# Effekte einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung auf luftfahrtspezifische Beschichtungsstrukturen

vorgelegt von Diplom-Ingenieur Daniel Lahidjanian aus Hamburg

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler Berichter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume Berichterin: Prof. Dr. rer. nat. Sabine Enders

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. Januar 2011

Berlin 2011 D83 Für meine Eltern

### Danksagung

Hiermit danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Kraume, Leiter des *Fachgebietes Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin*, für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit. Er gab mir die Möglichkeit, vollkommen frei und selbstständig an dieser Dissertation zu arbeiten, wobei er mich jederzeit bei der Lösung von Problemstellungen unterstützt hat. Außerdem gilt mein Dank Frau Professor Dr. rer. nat. Sabine Enders für die Übernahme des Zweitgutachtens. Weiterhin möchte ich dem Vorsitzenden des Promotionsausschusses, Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler, für die Übernahme der mit der Durchführung des Promotionsverfahrens verbundenen Tätigkeiten danken.

An die *Airbus Operations GmbH* ist selbstverständlich ebenfalls ein herzlicher Dank gerichtet. Ohne die Unterstützung meiner Arbeitskollegen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Dazu gehören vor allem Herr Holger Hafner, Herr Karl Hausmann, Herr Ralph Maurer, Herr Dirk Bausen, Herr Frank Fahrendorf, Frau Birgit Kuhlenschmidt, Herrn Rolf Bense, Frau Rebecca Siewert, Frau Dr.-Ing. Bettina Kröger-Kallies, Herrn Andreas Lakner und Frau Kerstin Alpers.

Den Firmen und Instituten AKZO Nobel, Mankiewicz, PPG, Nanocraft, EADS Innovation Works und insbesondere dem Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung danke ich für die Bereitstellung von Versuchsmaterialien und die Durchführung zahlreicher Untersuchungen. Vom Fraunhofer-Institut möchte ich speziell Herrn Dr. rer. nat. Jörg Ihde für die enge Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen danken, die fundamental und sehr inspirierend für meine gesamte Arbeit waren.

Nicht zu vergessen sind meine Freunde, denen ich für den Rückhalt herzlichst danken möchte. Mein Dank gilt dabei Sanaz Bahari Javan, Christopher Graf und Wolfgang Wienecke. Insbesondere möchte ich Mirja Bracker hervorheben und ihr sehr für die Unterstützung danken.

#### Vorwort

Ein innovationsorientiertes Industrieunternehmen wie der europäische Flugzeughersteller *Airbus* muss frühzeitig Entwicklungen und Anwendungen neuer Technologien erkennen und analysieren. Die Spezialisten aus Forschung, Entwicklung und Fertigungstechnik sind aufgefordert, miteinander Wege und Lösungen zur Einführung ökologisch und ökonomisch vorteilhafter Materialien und Methoden in die Produktion zu schaffen. Auf der Grundlage dieses Leitgedankens wurde das Anwendungspotential der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit Düsen zur Vorbehandlung vorbeschichteter Werkstoffoberflächen im Flugzeugneubau untersucht und diskutiert. Die interdisziplinäre Zusammenarbeit war ein Grundbaustein für das Entstehen der vorliegenden Arbeit, die während meiner beruflichen Tätigkeit bei *Airbus* in den Lackierhallen der *Single Aisle* Endmontagelinie Hamburg entstanden ist.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsv	/erzeichnis	3
Abkürz	ungen, Symbole und Einheiten	5
1	Einleitung	8
1.1	Motivation	8
1.2	Zielsetzungen der Arbeit	14
2	Grundlagen	16
2.1	Stand der Plasmaoberflächentechnik	16
2.1.1	Das Plasma und seine Eigenschaften	16
2.1.2	Atmosphärendruck-Plasmabehandlungsverfahren	21
2.1.3	Wirkung von Plasmen an Polymeroberflächen	24
2.2	Oberflächenbeschichtungssysteme im Flugzeugbau	29
2.2.1	Epoxid- und Polyurethanbeschichtungen	29
2.2.2	Struktur und Beschichtungsaufbau des Seitenleitwerks	31
2.3	Oberflächenenergie und Randwinkel	33
2.3.1	Young-Gleichung	35
2.3.2	Modelle zur Berechnung der Oberflächenenergie	37
2.4	Haftung	42
2.4.1	Haft- und Verbundfestigkeit	43
2.4.2	Adhäsionstheorien	45
2.4.2.1	Mechanisches Adhäsionsmodell	47
2.4.2.2	Thermodynamisches Adhäsionsmodell	48
2.4.2.3	Diffusionstheorie	49
2.4.2.4	Polarisationstheorie	50
2.4.2.5	Chemische Adhäsionstheorie	50
2.4.2.6	Weak Boundary Layer-Theorie	50
2.5	Verlauf und Welligkeitsstrukturen beschichteter Oberflächen	51
3	Plasmabehandlung und Probenmaterial	53
3.1	Plasmaanlage und Behandlungsparameter	53
3.2	Materialaufbau und Messoberflächen der Proben	55
4	Mess- und Untersuchungsmethoden	60
4.1	Untersuchung der Substratoberflächen	60
4.1.1	Randwinkelmessung	60
4.1.2	Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie	62
4.1.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	63
4.1.4	Chemische Rasterkraftmikroskopie	65

4.1.5	Messung der Oberflächentemperatur	. 67
4.2	Untersuchung der flüssigen Außenbeschichtungsstoffe	. 67
4.2.1	Messung der Oberflächenspannung	. 67
4.2.2	Messung der Viskosität	. 69
4.3	Methoden zur Haftungsuntersuchung	. 70
4.3.1	Gitterschnitttest	. 70
4.3.2	Stirnabzugstest	. 72
4.3.3	Hochdruckwasserstrahltest	. 73
4.4	Wave Scan-Messung	. 75
5	Ergebnisse und Diskussion	. 76
5.1	Untersuchungen zur Oberflächenenergie des Substrats	. 76
5.1.1	Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse	. 76
5.1.2	Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat	. 81
5.1.3	Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen	. 82
5.1.4	Variation der Lagerungszeit nach der Plasmabehandlung	. 86
5.2	Untersuchungen zur Oberflächenchemie und Topografie an einem ausgewählten Substrat.	. 88
5.2.1	Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse	. 88
5.2.2	Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat	. 99
5.2.3	Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen	101
5.3	Untersuchungen zur Oberflächentemperatur des Substrats	106
5.4	Untersuchungen zur Behandlungsbreite und -homogenität der Plasmabehandlungsspur	108
5.4.1	Simulation der zykloiden Bahnbewegung des Plasmastrahls	108
5.4.2	Rasterkraftmikroskopische Analyse von Plasmabehandlungsspuren	112
5.5	Untersuchungen zur Haftung der Außenbeschichtung an einem ausgewählten Substrat	117
5.5.1	Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse	117
5.5.2	Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat	127
5.5.3	Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen	127
5.5.4	Berechnung der Adhäsionsarbeit	128
5.6	Plasmabehandlung verschiedenartiger Substrate mit definierten Prozessparametern	130
5.6.1	Untersuchungen zur Oberflächenchemie	130
5.6.2	Untersuchungen zur Haftung der Außenbeschichtung	132
5.7	Einfluss der Vorbehandlung auf die Welligkeitsstrukturen der Außenbeschichtung	134
5.8	Reduzierung von Welligkeitsstrukturen durch Veränderung der Beschichtungsparameter	138
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	143
7	Literaturverzeichnis	146

# Abkürzungen, Symbole und Einheiten

а	Konstante aus der Newman-Gleichung	
А	Oberfläche	$\mathrm{mm}^2$
<b>a</b> <sub>0</sub>	Amplitude der Beschichtung zu Verlaufsbeginn	μm
a <sub>t</sub>	Amplitude der Beschichtung zum Zeitpunkt t	μm
$A_G$	geometrische Oberfläche	$\mathrm{mm}^2$
$A_{W}$	wahre Oberfläche	$\mathrm{mm}^2$
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl.: Atomic Force Microscopy	
AD	Atmosphärendruck	
AG	Außengrundanstrich	
Al	Aluminium	
Ar	Argon	
b	Abstand zwischen den Plasmabehandlungsspuren (Spurabstand)	mm
c	Konstante aus der Newman-Gleichung	1/s
С	Kohlenstoff	
CAA	chromsäureanodisiert, engl.: Chromic Acid Anodized	
CFM	chemische(s) Rasterkraftmikroskop(ie), engl.: Chemical Force Microscopy	
С-Н	aliphatische Gruppe	
CH <sub>3</sub>	Methyl	
C-O-R	Hydroxyl- oder Ethergruppe	
C=OOR	Carboxyl- oder Estergruppe	
C=ORR	Aldehyd- oder Ketogruppe	
d	Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat	mm
$d_{\text{Elektrode}}$	Elektrodenabstand	mm
D	Durchmesser des Wave Scan-Laserstrahls	μm
DL	Decklack	
e	Elementarladung	С
E <sub>kin</sub>	kinetische Energie	J
f	Frequenz	1/min
$F_{adh}$	Adhäsionskraft zwischen chemische Rasterkraftmikroskopiemesssonde und Probe	nN
$F_i$	innere Kraft	Ν
$\mathbf{f}_{\mathrm{Korr}}$	Korrekturfaktor bei der Du Noüy-Ring-Messung	
F <sub>max</sub>	maximale gemessene Kraft bei der Du Noüy-Ring-Messung	Ν
$F_Z$	Zugkraft	Ν
G	Freie Enthalpie	J
h	Planck-Wirkungsquantum	Js
Н	Wasserstoff	
Не	Helium	
k	Boltzmann-Konstante	J/K
L	Umfang der <i>Wilhelmy</i> -Platte	mm

LMWOM	niedermolekulare oxidierte Substanzen, engl.: Low Molecular Weight of Oxydized Molecules	
Mg	Magnesium	
n	Teilchendichte pro Volumen	cm <sup>-3</sup> oder m <sup>-3</sup>
n <sub>0</sub>	Neutralgasdichte	cm <sup>-3</sup> oder m <sup>-3</sup>
n <sub>e</sub>	Elektronendichte	cm <sup>-3</sup> oder m <sup>-3</sup>
n <sub>i</sub>	Ionendichte	cm <sup>-3</sup> oder m <sup>-3</sup>
n <sub>j</sub>	Stoffmenge	mol
Ν	Stickstoff	
Na	Natrium	
ND	Niederdruck	
0	Sauerstoff	
р	Druck	Pa, bar oder Torr
r	Rotationsradius der Plasmadüse	mm
R	Radius des Du Noüy-Rings	mm
R <sub>a</sub>	Mittenrauwert	μm
$R_{\rm f}$	Rauheitsfaktor	
S	mittlere Dicke der Beschichtung nach dem Verlaufsmodell	μm
SEM	Rasterelektronenmikroskop(ie), engl.: Scanning Electron Microscopy	
Si	Silizium	
SLW	Seitenleitwerk	
t	Zeit, Zeitpunkt	ns, ms, s, h oder d
Т	Temperatur	°C oder K
T <sub>0</sub>	Temperatur der Neutralgasteilchen	К
T <sub>e</sub>	Temperatur der Elektronen	К
T <sub>G</sub>	Temperatur der Schwerteilchen (Neutralgasteilchen und Ionen)	К
T <sub>i</sub>	Temperatur der Ionen	К
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, engl.: X-ray Photo Electron Spectrosco	ру
U	Spannung	V
U	Umdrehung	
UV	ultraviolett	
v <sub>rot</sub>	Rotationsgeschwindigkeit der Plasmadüse	m/min
V <sub>tang</sub>	Tangentialgeschwindigkeit der Plasmadüse	m/min
v <sub>T</sub>	Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse	m/min
VZ	Verarbeitungszeit	min
W	Energie der Plasmaspezies oder -strahlung	eV, kJ oder J
W <sub>A</sub>	thermodynamische Adhäsionsarbeit	mN/m
W <sub>ionis</sub>	Ionisationsenergie	eV, kJ oder J
x <sub>T</sub>	Eindringtiefe der Beschichtung in eine zylinderförmige Pore des Substrats	μm
Z	Anzahl der Plasmabehandlungen	•

γ	Scherrate	1/s
η	Viskosität der Beschichtung	mPas
θ	Randwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche	0
$\theta_r$	Randwinkel auf einer rauen Oberfläche	0
$\theta_{\infty}$	(statischer) Randwinkel nach t = $\infty$	0
λ	Wellenlänge der Verlaufsstruktur	mm
ν	Frequenz der emittierten elektromagnetischen Strahlung	1/s
π	Spreitdruck	mN/m
σ	Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma^{d}$	disperser Teil der Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma^{\rm h}$	Wasserstoffbrückenwechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma^{i}$	Induktionswechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma_{krit}$	kritische Oberflächenspannung	mN/m
$\sigma_{l}$	Oberflächenspannung gegenüber Vakuum	mN/m
$\sigma_{lv}$	Oberflächenspannung gegenüber Gasphase	mN/m
$\sigma_l{}^d$	disperser Anteil der Oberflächenspannung	mN/m
$\sigma_l{}^p$	polarer Anteil der Oberflächenspannung	mN/m
$\sigma^{\mathrm{p}}$	polarer Anteil der Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma^{p^{\ast}}$	Dipolwechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/-spannung	mN/m
$\sigma_{\rm s}$	Oberflächenenergie gegenüber Vakuum	mN/m
$\sigma_{sv}$	Oberflächenenergie gegenüber Gasphase	mN/m
$\sigma_{\!s}{}^d$	disperser Anteil der Oberflächenenergie	mN/m
$\sigma_{s}^{\ p}$	polarer Anteil der Oberflächenenergie	mN/m
$\sigma_{\rm sl}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Substrat	mN/m
$\sigma_{\rm H}$	Haftfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_{\rm v}$	Verbundfestigkeit	MPa
τ	Schubspannung	N/mm <sup>2</sup>
ω	Rotationsfrequenz der Plasmadüse	U/min

### 1 Einleitung

### **1.1 Motivation**

Die Außenbeschichtung von zivilen Verkehrsflugzeugen gewinnt aufgrund des wachsenden Luftfahrtmarktes und des starken Konkurrenzdrucks unter den Fluggesellschaften als Identifikationsmerkmal immer mehr an Bedeutung. Dabei gelten für das optische Erscheinungsbild der Beschichtung – in der vorliegenden Arbeit auch als Lack oder Anstrichstoff bezeichnet – hohe Qualitätsansprüche. Das Erscheinungsbild einer lackierten Oberfläche, im anglo-amerikanischen Sprachgebrauch oft als *appearance* bezeichnet, wird durch verschiedene Oberflächeneigenschaften wie Farbe, Glanz und Verlauf beeinflusst. Die aus dem Verlauf der Beschichtung hervorgehenden Welligkeitsstrukturen wirken sich auf das optische Erscheinungsbild der Oberfläche entscheidend aus.

Primär in ihrer Funktion soll die Beschichtung die Flugzeugoberfläche vor physikalischen und chemischen Beanspruchungen schützen. Dazu muss die organische Beschichtung eine hohe Stabilität gegenüber aggressiven Umwelteinflüssen aufweisen. Diese können extreme Temperaturschwankungen, korrosive Belastungen durch hohe Luftfeuchtigkeit, chemische Einwirkungen durch Kerosin, synthetische Hydraulikflüssigkeiten, Enteisungsmittel, Erosion und intensive ultraviolette Strahlung sein. Soll die Beschichtung ihre dekorative und schützende Funktion erfüllen, ist eine hohe Haftung auf dem Substrat die Voraussetzung. Die Haftung und das optische Erscheinungsbild sind die beiden entscheidenden qualitativen Kenngrößen für die Außenbeschichtung eines Flugzeugs. Beide Größen werden bei der Verarbeitung der Lacke von einer Reihe unterschiedlicher technischer und umweltabhängiger Parameter beeinflusst.

Die Parameter sind:

- das Applikationsgerät
- die Trocknung
- das Beschichtungsmaterial
- die Prozessabfolge
- das Substrat.

In Abbildung 1.1-1 ist ein Ursache-Wirkungs-Diagramm dargestellt, das eine Aufgliederung der genannten Parameter in weitere untergeordnete Faktoren mit Einfluss auf die Qualität der Beschichtung der Flugzeugbauteiloberfläche zeigt.



Abbildung 1.1-1: Einflussfaktoren auf die Haftung und das optische Erscheinungsbild der Beschichtung

Die meisten Einflussfaktoren werden hauptsächlich durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials und durch die Vorbehandlung des Substrats festgelegt. Für die Beschichtung muss eine geeignete Vorbehandlung gewährleisten, dass Bereiche lackierbar werden, die sich aufgrund von Inhomogenitäten an der Oberfläche partiell negativ auf die Lackhaftung oder auch auf die Benetzbarkeit auswirken (Hansmann/1993). Zur Vorbehandlung liegen in der industriellen Beschichtungstechnik verschiedene Verfahren vor, die nach unterschiedlichen Gesichtpunkten klassifiziert werden können. Eine Möglichkeit zur Differenzierung der Verfahren ist die aus den Behandlungen resultierende Veränderung des Oberflächenzustandes, nach der sich beispielsweise folgenden Hauptgruppen für die Verfahren ergeben können (Hofmann und Spindler/2004):

- Reinigen
- Verändern des Oberflächenreliefs
- Reaktionen in der Randzone.

Die konventionelle Oberflächenvorbehandlung besteht im Bereich der Außenlackierung von Flugzeuggroßbauteilen üblicherweise aus einer mechanischen Behandlung der Bauteiloberfläche (Veränderung des Oberflächenreliefs) mit einer vor- und nachgeschalteten nasschemischen Reinigung. Anzumerken ist hierbei, dass beim europäischen Flugzeughersteller *Airbus* die vorzubehandelnden Flächen vor der Applikation der Außenbeschichtung bereits mit diversen Beschichtungen, meist Grundanstrichen und funktionalen Vorbeschichtungen auf Polymerbasis, versehen sind. Sämtliche Prozessschritte der Vorbehandlung erfolgen manuell. Alle dabei verwendeten Reinigungsmittel für die Vor- und Nachreinigung sind lösemittelhaltig. Die Vorreinigung ist erforderlich, um zu verhindern, dass bei der mechanischen Behandlung Rückstände aus vorherigen Fertigungsprozessen in die Oberfläche eingearbeitet werden. Zur Entfernung der Staubrückstände dient die auf die mechanische Behandlung folgende Nachreinigung. Typische Verunreinigungen, die auf Flugzeugbauteiloberflächen auftreten können, sind (Rohr/2007):

- Staub, Späne
- Öle, Fette
- Aufdrucke, Beschriftungen
- Rückstände von Klebebändern
- Formtrennmittel
- Fingerabdrücke
- Hydrauliköl
- temporärer Korrosionsschutz
- Kühlschmierstoffe, Walzfette
- Rückstände von Dichtmassen, Beschichtungs- und Klebstoffen.

Für die mechanische Behandlung der Oberfläche werden pressluftbetriebene Schleifgeräte und Nylonschleifkissen verwendet.

Zweck der Schleifbehandlung ist

- die Entfernung von Fremd- und Deckschichten
- die Beseitigung von Oberflächendefekten
- die Erzeugung einer hohen Haftung der Beschichtung auf dem Substrat.

Außerdem zeigen Erfahrungswerte aus der industriellen Praxis, dass die Schleifbehandlung die Entstehung eines positiven Erscheinungsbilds der darauf aufgetragenen Außenbeschichtung begünstigt. Möglicherweise beruht dieser Effekt auf einer Nivellierung der Oberflächenstruktur des Substrats durch die Schleifbehandlung. Die Übersicht aus Abbildung 1.1-2 legt die Abfolge der einzelnen Prozessschritte zur Oberflächenvorbehandlung und zur Applikation der Außenbeschichtung auf Flugzeugbauteile dar.



Abbildung 1.1-2: Übersicht zu den einzelnen Prozessschritten der Oberflächenvorbehandlung und der Außenbeschichtung

Die konventionelle Oberflächenvorbehandlung weist sowohl ökonomische als auch ökologische Nachteile auf. Es entstehen hohe Materialkosten wegen des hohen Verbrauchs an Schleifmedien, Reinigungstüchern, Schutzbekleidung und Reinigungsmitteln. Beispielsweise werden pro Airbus A320-Flugzeug für alle Reinigungsvorgänge ca. 200 l Reinigungsmittel verbraucht (Fangmeier et al./ 2002). Zu den Materialkosten kommen noch hohe Kosten für die Materiallagerung, den Energieverbrauch, das Personal und die Prozesszeiten hinzu. Außerdem werden die lösemittelhaltigen Komponenten der Reinigungsmittel bei ihrer Verdunstung zum Teil als Abluft über Schornsteine an die Umwelt emittiert. Lösemittel sind wichtige Vorläuferstoffe für die Bildung von Ozon in den unteren Schichten der Atmosphäre (Mahrwald/2001). Ein weiterer Nachteil der konventionellen Vorbehandlung sind die Risiken, die der Schleifprozess für die Qualität des Substrats und der Beschichtung beinhaltet. Zum einen kann ein zu hoher manueller Anpressdruck der Schleifgeräte zur Schädigung des Substrats führen, zum anderen kann aufgewirbelter Reststaub, der beim Schleifprozess entsteht und sich teilweise in den Beschichtungsanlagen ablagert, die lackierte Oberfläche kontaminieren. Um die Belastung der Beschichtungsanlagen durch Schleifstaubpartikel zu reduzieren, werden derzeitig kostenintensive Vorkehrungen getroffen, z.B. befinden sich direkt an den Schleifgeräten Vorrichtungen zum Absaugen des Schleifstaubes, ferner werden nach jeder Vorbehandlung die Lackiervorrichtungen mit hohem Aufwand gereinigt.

Die genannten Kritikpunkte waren der Anlass dafür, nach Möglichkeiten zu suchen, die konventionelle Vorbehandlung partiell oder komplett durch ein umweltfreundlicheres und betriebswirtschaftlich vorteilhafteres Verfahren zu ersetzen. Vor allem steht dabei im Vordergrund, ein emissionsarmes und automatisierbares Verfahren in den Flugzeugproduktionsprozess zu implementieren. Mit einer Automatisierung wird bezweckt, die Vorbehandlung in ihrem Ablauf weitgehend zu standardisieren, zu beschleunigen und zu rationalisieren. Eine ökologisch und ökonomisch interessante Alternative zur nasschemischen und mechanischen Vorbehandlung von polymeren Werkstoffen ist die Plasmabehandlung. Plasmen sind heute die meistverwendeten Medien zur Oberflächenmodifikation von Polymeren. Sie erlauben einstufige, schnelle Prozesse und sind anwendbar auf große Substrate (Ignatkov/2006). So werden vor allem Niederdruck-Plasmabehandlungsverfahren seit Jahrzehnten zur Vorbehandlung von Polymeren in der Industrie verwendet. Nachteilig an den Verfahren ist, dass diese unter Niederdruckbedingungen betrieben werden müssen.

Eine Lösung bieten Atmosphärendruck-Plasmabehandlungsverfahren, die einfacher in bestehende Produktionsprozesse integriert werden können. Bei einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung wird im Gegensatz zur Niederdruck-Plasmabehandlung kein Aufwand zur Erzeugung von Vakuumbedingungen benötigt. Sowohl Scott et al. (2004) als auch Vetter und Fangmeier (2003) zeigten in ihren Studien das Potential von Atmosphärendruck-Plasmen für luftfahrtrelevante Materialien und Anwendungen auf. Basierend auf einer durchgeführten Studie im Vorfelde dieser Arbeit, wurde die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit Plasmadüsen (Plasmajet-Verfahren) als ein besonders geeignetes Verfahren für die Anwendung in der Flugzeugaußenlackierung evaluiert. Hierbei handelt es sich um Düsen, in denen ein Plasma elektrisch erzeugt wird und dann als aktivierendes Medium auf die vorzubehandelnde Werkstoffoberfläche gestrahlt wird. Das technische Interesse an diesem Behandlungsverfahren resultiert daraus, dass es leicht in Inline-Prozesse zu integrieren ist, durch Roboter geführt werden kann und nur geringe Anforderungen an die Arbeitssicherheit stellt (Lommatzsch/2005). Durch eine Plasmabehandlung können Oberflächen sowohl gereinigt als auch chemisch und topografisch modifiziert werden. Grobe organische und anorganische Verunreinigungen können mit einer Plasmabehandlung jedoch nicht entfernt werden. Beispielsweise eignet sich die Niederdruck-Plasmareinigung mit einem Sauerstoffplasma nur für die Entfernung dünnster Oberflächenkontaminationen mit Schichtdicken im Nanometerbereich (Eisenlohr und Feßmann/2000). Im Falle dicker Kontaminationsschichten oder anorganischer Verunreinigungen wie durch metallischen Abrieb, Späne und Salze muss eine Vorreinigung der Oberfläche erfolgen (Grünwald/1999; Grünwald/2009). Da bei Anlieferung der Flugzeuggroßbauteile hohe Kontaminationsschichtdicken mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf den zu beschichtenden Oberflächen vorliegen können, wird unter den aktuellen produktionstechnischen Rahmenbedingungen auf eine Reinigung der Bauteiloberfläche vor einer Plasmabehandlung nicht verzichtet werden können.

Bevor eine Anwendung der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung an geometrisch komplexen Flugzeuggroßbauteilen industriell realisiert werden kann, ist eine vorherige Erprobung des Verfahrens mit einer Pilotanlage an einem einfach strukturierten Bauteil unter realen Produktionsbedingungen zwingend notwendig. Das Seitenleitwerk des Flugzeugs ist ein Bauteil, das sich wegen seiner geringen Zahl an Störkonturen und der vielfältigen Werkstoff- und Beschichtungszusammensetzung als industrieller Versuchsträger dafür sehr gut eignet. Abbildung 1.1-3 zeigt ein mögliches Szenario einer robotisierten Plasmabehandlung an einem Seitenleitwerk.



Abbildung 1.1-3: Szenario einer automatisierten Vorbehandlung mit Robotern an einem Seitenleitwerk

Die Struktur von *Airbus*-Seitenleitwerken besteht zum größten Teil aus faserverstärkten Kunststoffen, auf deren Oberfläche sich vor der Applikation der Außenbeschichtung unterschiedliche polymere Beschichtungssysteme befinden. Die vorliegende Arbeit wird sich auf die Untersuchung der Vorbehandlungseffekte der Plasmabehandlung auf diese verschiedenen Vorbeschichtungen des Seitenleitwerks konzentrieren. Generell ist die Untersuchung der Wechselwirkung neuartiger Vorbehandlungsverfahren mit Bauteilen aus faserverstärkten Kunststoffen und darauf befindlichen Beschichtungsstoffen von besonderem Interesse im Flugzeugbau, da faserverstärkte Kunststoffe als Werkstoffe zunehmend in der Luftfahrtindustrie an Bedeutung gewinnen. Folgendes Beispiel verdeutlicht dies: Beim aktuellen Langstreckenflugzeugtyp *Airbus A330* beträgt der Anteil von faserverstärkten Kunststoffen am Gesamtstrukturgewicht 17%, beim Nachfolgermodell *Airbus A350* soll der Anteil auf 52% steigen (Rohr/2007).

### 1.2 Zielsetzungen der Arbeit

Bevor ein Verfahren wie die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit Düsen in die Prozesskette der Flugzeuggroßbauteillackierung implementiert werden kann, bedarf es einer sorgfältigen Analyse der Effekte des Verfahrens auf das zu behandelnde Substrat und das darauf aufgetragene Außenbeschichtungsmaterial. Für einen optimierten Einsatz einer Plasmabehandlung müssen die Prozessparameter für jede Anwendung und jedes zu behandelnde Material individuell bestimmt werden, da die Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberfläche stark von den Substrateigenschaften abhängen (Lommatzsch et al./2007). Selbst Polymere gleichen Typs, aber verschiedener Hersteller können deutlich unterschiedliche Prozessparameter zur Oberflächenvorbehandlung erfordern. Aber auch Modifikationen des polymeren Substrats wie Zuschläge von Füll- und Verstärkungsstoffen und anderer Additive können die Anforderungen an die Oberflächenvorbehandlung beeinflussen (Hansmann/1993). Mit der vorliegenden Arbeit soll ein grundlegendes Verständnis von den Effekten einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit Luft als Prozessgas auf eine Auswahl von Beschichtungssystemen aus der Luftfahrtindustrie entwickelt werden. Die Arbeit hat zwei Zielsetzungen.

Die erste Zielsetzung der Arbeit besteht darin, die Effekte einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung auf

- die Benetzbarkeit und Oberflächenenergie,
- die Topografie,
- die Oberflächentemperatur,
- die chemische Oberflächenzusammensetzung und
- die Adhäsionseigenschaften

der Substrate zu analysieren und mit denen einer konventionellen Vorbehandlung aus dem Bereich des Flugzeugneubaus (Schleifbehandlung mit Vor- und Nachreinigung) zu vergleichen. Bei den untersuchten Substraten handelt es sich um drei verschiedene, gealterte funktionale Vorbeschichtungen auf Polyurethanbasis, die auf Bauteilkomponenten der Seitenleitwerke von *Airbus*-Flugzeugen eingesetzt werden. Diese sind:

- ein Grundanstrich
- ein Antistatiklack
- ein Antierosionslack.

Folgende Prozessparameter der Plasmabehandlung mit einer rotierenden Plasmadüse werden variiert:

- der Behandlungsabstand
- die Verfahrgeschwindigkeit
- die Anzahl der Plasmabehandlungen.

Bei den Untersuchungen wird auch der Einfluss der Lagerungszeiten und der Umgebungsatmosphäre auf die Lagerstabilität plasmabehandelter Substratoberflächen betrachtet.

Zur Analyse der Substratoberflächen werden diverse Messmethoden verwendet. Diese sind die Randwinkelmessung, die Rasterelektronenmikroskopie, die chemische Rasterkraftmikroskopie, die Infrarot-Thermografie und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Es erfolgt auch eine detaillierte Betrachtung einzelner Plasmabehandlungsspuren mittels des Einsatzes eines chemischen Rasterkraftmikroskops, um die Breite und die Homogenität der Behandlungsspuren zu analysieren. Zur Untersuchung der Adhäsionseigenschaften werden die unterschiedlich vorbehandelten Substrate mit luftfahrtspezifischen Außenbeschichtungsstoffen auf Epoxid- oder Polyurethanbasis beschichtet. Weil die Ergebnisse von Haftungstests stark methodenabhängig sein können, werden mehrere Haftungstestmethoden mit unterschiedlichem Wirkprinzip verwendet. Als Haftungstestmethoden werden in dieser Arbeit der Gitterschnitttest, der Stirnabzugtest und der Hochdruckwasserstrahltest eingesetzt. Um den zusätzlichen Einfluss von Wasser auf die Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung zu untersuchen, wird ein Teil der Proben vor den Haftungstests einer Auslagerung in Wasser unterzogen.

Die zweite Zielsetzung dieser Arbeit beinhaltet die Klärung der Fragestellung, wie sich ein Austausch der konventionellen Vorbehandlung (per Schleifbehandlung) durch eine Plasmabehandlung auf die Welligkeitsstrukturen der Außenbeschichtung auswirkt. Diese aus dem Verlauf resultierenden Strukturen, die auch als *Orangenhaut* oder *Orange Peel* bezeichnet werden, haben einen starken Einfluss auf das optische Erscheinungsbild einer Beschichtung. Für die Untersuchungen werden plasmabehandelte und konventionell vorbehandelte Substrate mit luftfahrtspezifischen Außenbeschichtungssystemen lackiert. Nach der Trocknung der Außenbeschichtungen werden die Welligkeitsstrukturen mit einer sogenannten *Wave Scan*-Apparatur gemessen. Die Messergebnisse der unterschiedlich vorbehandelten Proben werden miteinander verglichen, diskutiert und bewertet. Im Rahmen einer anschließenden Untersuchungsreihe werden praktische Lösungsansätze für die industrielle Verarbeitung der Außenbeschichtung auf das optische Erscheinungsbild durch die Veränderung lackiertechnischer Parameter (Schichtdicke und Verarbeitungszeitpunkt der Beschichtung) bei der Lackapplikation zu reduzieren oder sogar auszugleichen.

Auf der Basis der Untersuchungen dieser Arbeit soll erreicht werden, Prozessparameter zur Atmosphärendruck-Plasmabehandlung der Beschichtungen an einem Seitenleitwerk zu bestimmen und damit gleichzeitig aufzuzeigen, dass eine Plasmabehandlung luftfahrspezifischer Beschichtungssysteme für industrielle Anwendungen prinzipiell möglich ist.

### 2 Grundlagen

### 2.1 Stand der Plasmaoberflächentechnik

### 2.1.1 Das Plasma und seine Eigenschaften

Plasma ist ein vierter Zustand der Materie im Vergleich zum festen, flüssigen und gasförmigen Zustand. In der Natur begegnen uns täglich Plasmaerscheinungen als Sonne, Nordlicht oder Blitze bei Gewittern (Reichel/2000). Der Begriff "Plasma" (auf Griechisch "das Gebildete, das Geformte") geht auf *Langmuir* (1920) zurück, der diesen Materiezustand bei einer Quecksilberentladung untersucht hat. Plasmen sind definiert als quasineutrale Vielteilchensysteme in Form gasartiger bzw. fluider Mischungen freier Elektronen und Ionen sowie eventuell neutraler Teilchen (Atome, Moleküle, Radikale) mit einer hohen mittleren kinetischen Energie der Elektronen oder aller Plasmakomponenten (W  $\approx$  1 eV bis 2 MeV je Teilchen) und einer wesentlichen Einflussnahme der Ladungsträger und ihrer elektromagnetischen Wechselwirkung auf die Systemeigenschaften (Rutscher und Deutsch/1984).



Abbildung 2.1.1-1: Modell eines Plasmas (Mühlhahn/2002)

Zur Erzeugung eines Plasmas ist Energie notwendig, um Neutralteilchen innerhalb des Gases zu ionisieren. Diese Energie kann durch Teilchenstöße (kinetische Energie), Strahlung verschiedener Art (harte Strahlung, UV-Licht, sichtbares Licht, Wärme, Hochfrequenz) oder starke elektrische Felder freigesetzt werden. Zur Ionisierung eines Neutralteilchens ist dabei ein ganz bestimmter Mindestenergiebetrag erforderlich, der Ionisierungsenergie W<sub>ionis</sub> genannt wird. Diese Energie kann als Bindungsenergie des Elektrons an das Atom aufgefasst werden. Die Werte für einfache Ionisierung liegen zwischen 3,9 eV und 24,6 eV. Für mehrfache Ionisierung können sie wesentlich höher liegen (Janzen/1992).

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Plasmen ist der Ionisierungsgrad x. Er gibt an, wie viele der vorhandenen Neutralteilchen ionisiert sind. Für einfach positiv geladene Ionen gilt:

$$x = \frac{n_e}{n_0 + n_e}$$
(2.1.1-1)

mit

n<sub>e</sub> Elektronendichte oder Elektronenkonzentration

 $n_0$  Neutralgasdichte oder Neutralgaskonzentration.

Für die Elektronenkonzentration gilt die Quasineutralitätsbedingung, die besagt, dass die Summe der positiven Ladungen gleich der Summe der negativen Ladungen der Elektronen (und eventueller negativer Ionen) sein muss (Janzen/1992). Bei einfach ionisierten Plasmen folgt daraus:

$$n_e = n_i \tag{2.1.1-2}$$

mit

### *n<sub>i</sub>* Ionendichte oder Ionenkonzentration.

Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften eines Plasmas sind seine energetischen Verhältnisse (Rutscher und Deutsch/1984). Die Energie eines Plasmas lässt sich durch eine Temperatur T, durch eine elektrische Spannung U, durch eine Frequenz f oder durch eine Geschwindigkeit v beschreiben. Durch Gleichsetzen der jeweiligen Energie-Berechnungsformeln lassen sich "Äquivalenzen" gewinnen (Janzen/1992):

$$W = k \cdot T = e \cdot U = h \cdot f = m \cdot v^2 / 2$$
(2.1.1-3)

mit

- k Boltzmann Konstante
- e Elementarladung
- h Planck Wirkungsquantum.

Aus  $k \cdot T = e \cdot U$  folgt, dass 1 eV ungefähr 16000 K entspricht.

In der Natur vorkommende Plasmen variieren in ihrer Dichte um mehr als zehn Größenordnungen. Extrem hohe Dichte besitzt das Plasma im Sonneninneren, extrem niedrige Dichte herrscht in interstellaren Gasnebeln der Ionosphäre. Abbildung 2.1.1-2 zeigt in einem Diagramm unterschiedliche natürliche und technische Plasmen, die nach den Kriterien Elektronentemperatur und Elektronendichte eingeordnet sind. Derzeit technisch genutzte Plasmen liegen im Elektronendichtebereich von etwa  $n_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$  (Flammenplasmen) bis  $n_e = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (Hochdruckbögen).



Abbildung 2.1.1-2: Kategorisierung von Plasmen nach Elektronentemperatur und -dichte (in Anlehnung an Boulous et al. [1994])

Plasmen lassen sich auch danach einteilen, ob sich die einzelnen Elektronen, Ionen und Atome/ Moleküle untereinander in einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befinden oder nicht:

### Plasmen im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht

#### (thermische oder isotherme Plasmen)

Im Zustand des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts werden die energetischen Verhältnisse durch die thermodynamische Zustandsgröße Temperatur T bestimmt. Obwohl dieser Zustand selten realisiert ist, stellt er als Grenzfall ein wichtiges Modell dar. In ihm steht nach dem *Prinzip des detaillierten Gleichgewichts* jeder Elementarprozess mit seiner Umkehrung (z.B. Ionisation und Rekombination, Anregung und Abregung) im Gleichgewicht, d.h. die Häufigkeit beider Prozesse ist gleich (Rutscher und Deutsch/1984). Die Temperatur eines thermischen Plasmas liegt typischerweise im Bereich von  $10^3 \circ$ C bis  $10^8 \circ$ C (Gerdinand/2005).

### • Plasmen im unvollständigen Gleichgewicht (nichtthermische oder nichtisotherme Plasmen)

Als Plasma im unvollständigen Gleichgewicht wird im Unterschied zum thermischen ein Plasma bezeichnet, in welchem durch Energiezufuhr von außen her eine hohe Energie der Elektronen aufrecht erhalten wird, ohne dass es zu einem thermischen Gleichgewicht zwischen den Elektronen und Atomen kommt (Hertz und Rompe/1965). Die Temperatur der Schwerteilchen Tg (Neutralgas, Ionen) ist unabhängig von der Elektronentemperatur Te. Jedes Teilsystem weist eine eigene Temperatur auf (Hohn/2002). Die Elektronen können Temperaturen zwischen 10<sup>5</sup> K bis 10<sup>6</sup> K annehmen. Demgegenüber erreichen die Ionen und Neutralteilchen nur Temperaturen zwischen 10<sup>2</sup> K bis 10<sup>3</sup> K (Mühlhahn/2002). Eine Beschreibung des Plasmas durch einheitliche thermodynamische Zustandsgrößen für alle Spezies wie im thermischen Plasma ist folglich nicht möglich. Dies ändert sich jedoch, wenn der Druck p steigt, da mit erhöhter Teilchendichte ein starker Energietransfer durch Stöße stattfindet. Die hohen Stoßraten führen dazu, dass ein beträchtlicher Teil der Elektronenenergie auf die schweren Teilchen übergeht (Hohn/2002). Die zunehmende Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Schwerteilchen geht besonders deutlich aus Abbildung 2.1.1-3 hervor: Hier sind die Temperaturen der Elektronen Te und der Schwerteilchen Tg eines elektrisch erzeugten Plasmas als Funktion des Gasdrucks p aufgetragen. Bis zu einem Druck von 1 Torr bis 10 Torr (133 Pa bis 1,33 kPa) sind die beiden Temperaturen deutlich unterschiedlich, das heißt, das Plasma ist nichtisotherm, ab etwa 30 Torr (4 kPa) laufen die Temperaturen T<sub>e</sub> und T<sub>g</sub> ineinander, und das Plasma ist isotherm (Janzen/1992).



Abbildung 2.1.1-3: Abhängigkeit der Teilchentemperaturen Te und Tg vom Druck p (Boulos et al./1994)

In der Industrie ist das meistverwendete Verfahren zur künstlichen Erzeugung von Plasmen die elektrische Gasentladung. Dazu wird ein Strom zwischen einer Anode und einer Kathode in einem Gas angelegt. Voraussetzung für einen allerersten Stromfluss im Gas ist das Vorhandensein einiger geladener Teilchen, an denen die elektrischen Felder angreifen können. Diese Initialladungsträger sind durch Licht, kosmische Strahlung oder natürliche radioaktive Strahlung stets vorhanden. In normaler Luft kann man mit etwa zweitausend Ladungspaaren je Kubikzentimeter rechnen. Bei genügender Feldstärke und ausreichend langen Beschleunigungswegen im Gas findet eine lawinenartige Vermehrung der ersten Ladungsträger statt, d.h. die "Zündung" erfolgt. Von *Paschen* (1889) ist die Abhängigkeit der minimalen Zündspannung in Abhängigkeit vom Druck p und vom Elektrodenabstand d<sub>Elektrode</sub> untersucht und festgestellt worden, dass für das Produkt p · d das Zündminimum in Luft bei Werten um 1 Torr cm auftritt (siehe Abbildung 2.1.1-4). Die *Paschen*-Kurven mit ansteigenden Zündspannungen links und rechts vom dargestellten Minimum lassen sich zu kleinen Drücken hin mit fehlenden Stoßpartnern, zu höheren Drücken hin mit nicht ausreichend großen freien Weglängen und dadurch behinderter Energieaufnahme erklären (Janzen/1992).



Abbildung 2.1.1-4: Abhängigkeit der Zündspannung vom Produkt p · d aus Gasdruck und Elektrodenabstand (Raizer/1991)

Elektrisch erzeugte Plasmen werden aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Energie als technische Plasmen industriell genutzt, um Werkstoffe zu bearbeiten. Insbesondere erweisen sich Plasmen im unvollständigen Gleichgewicht wegen ihrer relativ geringen Temperatur im Bereich der Oberflächentechnik als interessant. Nichtisotherme Plasmen bieten die Möglichkeit, die Oberfläche von Werkstoffen vor einer Beschichtung oder Verklebung chemisch wie auch topographisch zu modifizieren, ohne dabei das Substrat thermisch zu beschädigen.

### 2.1.2 Atmosphärendruck-Plasmabehandlungsverfahren

Plasmen lassen sich nicht nur hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften kategorisieren, sondern auch bezüglich ihres technischen Einsatzdruckbereiches. So lassen sich diese in Niederdruck-Plasmen (ND-Plasmen) und Atmosphärendruck-Plasmen (AD-Plasmen) einteilen. ND-Plasmen arbeiten typischerweise in einem Druckbereich von 10<sup>-2</sup> bar bis 10<sup>-6</sup> bar und können mit einer Vielzahl elektrischer Anregungsvarianten erzeugt werden (Lommatzsch/2005). Bei der Behandlung mit einem ND-Plasma entstehen allerdings hohe Kosten für vakuumtechnische Vorrichtungen, wie z.B. Pumpen, Vakuumkammern und Gasschleusen. Daher sind Behandlungsprozesse bei atmosphärischem Druck von großem Interesse (Ignatkov/2006). *Tendero* et al. (2006), *Selwyn* et al. (1999-2000) und *Schütze* et al. (1998) bieten in ihren Veröffentlichungen umfassende Übersichten und Beschreibungen über industriell angewendete und in der Forschung und Entwicklung untersuchte Atmosphärendruck-Plasmabehandlungsverfahren. Demnach können technische Atmosphärendruck-Plasmen auf unterschiedliche Art und Weise erzeugt und eingesetzt werden. Eine Auswahl davon ist in Abbildung 2.1.2-1 dargestellt und wird im Folgenden kurz beschrieben.



Abbildung 2.1.2-1: Schematische Darstellung der Erzeugung technischer AD-Plasmen (in Anlehnung an Selwyn [1999-2000])

### Dielektrische Barriereentladung

Die dielektrische Barriereentladung, auch stille Entladung oder Barriereentladung genannt (Eliasson et al./1994; Kogelschatz et al./1997), zeichnet sich durch eine Vielzahl von unabhängigen Mikroentladungen im Volumen aus. Es gibt verschiedene Ausführungsformen der dielektrischen Barriereentladung, die sich hinsichtlich der Elektroden- und Dielektrikumsanordnung unterscheiden. Der klassische Aufbau beinhaltet zwei parallel angeordneten Plattenelektroden im Abstand von 100 µm bis zu einigen Millimetern, von denen mindestens eine mit einem Dielektrikum bedeckt ist. Das Dielektrikum zwischen den Elektroden verhindert die Ausbildung einer Bogenentladung. Die Dauer der Mikroentladungen liegt im Bereich von 1 ns bis 100 ns, so dass es nur zu einer geringen Erwärmung des Gases kommt (Hohn/2002).

Die mittlere Elektronenenergie liegt zwischen 1 eV und 10 eV (Eliasson und Kogelschatz/1991; Kogelschatz et al./1997). Die mittlere Energie ist der Wert, bei der genau eine Hälfte der Elektronen im Plasma einen höheren Energiewert hat und die andere Hälfte eine geringeren (Janzen/1992). Die Elektronendichte liegt im Plasma zwischen  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup> und  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> (Schütze et al./1998). Umfassende Darstellungen zur Barriereentladung geben die Veröffentlichungen von *Kogelschatz* et al. (1997), *Conrads* und *Schmidt* (2000) sowie *Gibalov* und *Pietsch* (2000).

### • Koronaentladung

Ein weiterer Entladungstyp ist die Koronaentladung, die sich im Bereich starker inhomogener elektrischer Felder an spitzen Elektroden ausbildet. Eine typische Anordnung zur Erzeugung von Koronaentladungen besteht aus einer spitzen Nadelelektrode, die senkrecht zu einer zweiten flächigen Elektrode positioniert ist. In einer anderen Ausführungsvariante wird ein dünner Draht axial in einer Zylinderelektrode mit großem Durchmesser angeordnet. Je nach Polung des Drahtes wird zwischen positiver und negativer Korona unterschieden (Hohn/2002). Die mittlere Elektronenenergie in dem Plasma liegt zwischen 4 eV und 6 eV. Die Elektronendichte liegt zwischen 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> und 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup> (Schütze et al./1998). Die Haupteinsatzgebiete der Koronaentladung liegen im Bereich der Staubabscheidung aus Abgasen. Des Weiteren wird die Koronaentladung auch zur Ozon-Synthese verwendet (Hohn/2002).

#### Plasmabrenner

Der Plasmabrenner wird oft mit der Plasmadüse verwechselt, die als Behandlungsvorrichtung im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Im Gegensatz zu den anderen Atmosphärendruck-Plasmaquellen wird beim Plasmabrenner ein thermisches Plasma erzeugt und technisch genutzt. Das Gasentladungsprinzip des Plasmabrenners beruht auf einer Bogenentladung, bei der hohe Wärmemengen freigesetzt werden. Wegen seiner sehr hohen Temperaturen eignet sich der Plasmabrenner nicht zur Vorbehandlung von Polymeren, da der extreme Wärmeeintrag das zu behandelnde Polymer vollständig zerstören würde. Die Temperatur des Plasmas beträgt über 8000 K. Die Elektronendichte im Plasma liegt zwischen  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> und  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (Schütze et al./1998). Plasmabrenner werden industriell z.B. zur Verbrennung chemischer Abfälle, zur Abscheidung keramischer Beschichtungen, zum Schneiden von Materialien und zum Sintern eingesetzt. Detaillierte Darstellungen zur Funktionsweise von Plasmabrennern sowie zu den technischen Anwendungsmöglichkeiten thermischer Plasmen geben die Veröffentlichungen von *Smith* et al. (1989), *Rae* et al. (1989), *Ramakrishnan* und *Rogozinski* (1997), *Boulos* et al. (1994) sowie *Fauchais* und *Vardelle* (1997).

#### • Plasmadüsen

Plasmadüsen stellen eine eigene Klasse von Atmosphärendruck-Plasmaverfahren dar. Sie erzeugen potentialfreie Plasmen ohne Stromfäden, die zeitlich und räumlich homogen sind. Zur industriellen Anwendung gibt es unterschiedliche Typen von Plasmadüsen, die äußerlich ähnlich aussehen, aber ihre Plasmen auf verschiedenen Wegen erzeugen und unterschiedlich wirken. Ihnen allen gemeinsam ist eine Austrittsdüse, aus der Plasmen mit unterschiedlichen Temperaturen austreten (Gerstenberg/2009). Zu den industriell eingesetzten Plasmadüsenverfahren gehört mitunter das *Openair*-System der Firma *Plasmatreat*, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Vorbehandlungsquelle verwendet wird. Bei dem *Openair*-System wird das Plasma innerhalb einer Düse durch eine gepulste Lichtbogenentladung erzeugt und mit hoher Geschwindigkeit aus einer nichtrotierenden (*stehenden*) oder rotierenden Düse auf die zu behandelnde Oberfläche gestrahlt.

Die Abbildung 2.1.2-2 zeigt sowohl in einer schematischen Darstellung als auch in fotografischen Aufnahmen die von einer Elektrode ausgelöste Lichtbogenentladung in einer *Openair*-Plasmadüse. Sie ist durch ein eingebautes Fenster an der Düse zu sehen.



relaxierendes Plasma

Abbildung 2.1.2-2: Aktives und relaxierendes Plasma an einer Plasmadüse (in Anlehnung an Pasedag et al. [2003])

Das Plasma einer *Openair*-Plasmadüse kann hinsichtlich seiner Teilchendichte und Temperatur in zwei Bereiche eingeteilt werden. Ein Bereich befindet sich direkt an der Elektrode. Das Plasma ist dort sehr energiereich und weist hohe Temperaturen auf. Das Plasma in dieser Zone wird als *aktives Plasma* bezeichnet. Bei dem zweiten Bereich handelt es sich um das aus der Düse austretende Plasma, das zum Teil mit der Umgebungsatmosphäre chemisch und thermisch reagiert hat und folglich energieärmer ist als das aktive Plasma. Es handelt sich um ein relaxierendes, nichtthermisches Plasma. Dessen Temperatur beträgt zwischen 600 K und 1200 K (Noeske et al./2004).

### 2.1.3 Wirkung von Plasmen an Polymeroberflächen

Zahlreiche Polymeroberflächen sind in diversen Studien hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften nach einer Niederdruck- oder Atmosphärendruckplasmabehandlung untersucht worden. Zu den untersuchten Materialien gehören beispielsweise Polybutylenterephtalat (Amesöder et al./2003; Gleich/2004), Polyethylenterephtalat (Geschewski/2005; Ito et al./1997; Noeske et al./2004), Polyethylen (Decker et al./2000; Deshmukh et al./2002; Lommatzsch/2007; Mann/1994; Meyer/2005; Noeske et al./2004; Rieß/2001), Verbundfaserwerkstoffe (Scott et al./2003; Wachinger et al./2007), Polypropylen (Geschewski/2005; Gleich/2004; Harwardt/2006; Ito et al./1997; Klein/2002; Mann/1994; Noeske et al./2004; Süzer et al./1999), Polyetheretherketon (Ha et al./1997), Polytetrafluorethylen (Inagaki et al./1989; Ishikawa et al./2000), Polyimid (Jeong et al./1999), Polymethylmethacrylat (Kaless/2006), Polyvinylidenfluorid (Noeske et al./2004; Lommatzsch/2005), Polyamid 6 (Lommatzsch/2005; Mann/1994; Noeske et al./2004), Polybutadien (Meyer/2005), Polyvinylchlorid (Mann/1994), Polycarbonat (Mann/1994) und Polyacrylnitril (Meyer/2005).

In Abhängigkeit vom Substratmaterial, der Gaschemie, dem Reaktordesign und der Wahl der Prozessparameter der Plasmabehandlung sind unterschiedliche Effekte mit Einfluss auf den Chemismus und die Morphologie der behandelten Polymeroberfläche beobachtet worden. Die Effekte treten nicht einzeln, sondern bei einer Behandlung alle gleichzeitig auf. Doch kann ein Effekt gegenüber den anderen begünstigt werden (Liston et al./1993). Besonders entscheidend ist die Auswahl des Prozessgases für die generierten Effekte. In Tabelle 2.1.3-1 sind in Abhängigkeit vom verwendeten Prozessgas die unterschiedlichen Plasmaeffekte dargestellt. Häufig sind die Effekte an einem plasmabehandelten Polymer visuell nicht zu erkennen.

Plasmaeffekte auf Polymeroberflächen	Prozessgas
Funktionalisieren	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Luft u.a.
Generierung von Radikalstellen	alle
Vernetzen	Edelgase, H <sub>2</sub> u.a.
Abbauen, Ätzen	O <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar u.a.
Plasmapolymerschicht-Abscheidung	organisch, metallorganisch

Tabelle 2.1.3-1: Plasmaeffekte unterschiedlicher Prozessgase auf Polymeroberflächen (in Anlehnung an *Ellinghorst* [2007])

Die grundlegende Voraussetzung für die Modifikation einer Polymeroberfläche ist, dass die an der Oberfläche befindlichen Bindungen durch reaktive Plasmaspezies aufgebrochen werden müssen. Die Elektronenenergieverteilungsfunktion von Plasmen kann zur Erklärung der Ursachen für die Modifikationen von Oberflächen herangezogen werden, wenn diese in Wechselwirkung mit einem Plasma treten. Bei der Energieverteilungsfunktion werden sämtliche Elektronen des Plasmas im gesamten vorkommenden Energiebereich erfasst und über der Energie bzw. dem Geschwindigkeitsquadrat der Elektronen aufgetragen. Die Wahrscheinlichkeiten zu den Elektronenenergien werden in der Ordinate angegeben. In Abbildung 2.1.3-1 sind exemplarisch mehrere Elektronenenergieverteilungsfunktionen elektrisch erzeugter Sauerstoffplasmen dargestellt. Die Elektronenenergieverteilungsfunktionen beziehen sich dabei jeweils auf Plasmen mit unterschiedlicher mittlerer Elektronenenergie. Die auf die Polymeroberfläche auftreffenden Elektronen oder Photonen des Plasmas müssen eine kinetische Mindestenergie haben, um die in Polymeren am häufigsten anzutreffenden C-C- und C-H-Bindungen spalten zu können. Für C-C und C-H-Bindungen beträgt diese zwischen 348 kJ/mol und 436 kJ/mol (Atkins und De Paula/2006). Diese Werte entsprechen ca. 3,4 eV bzw. 4,4 eV pro Teilchen. Abbildung 2.1.3-1 veranschaulicht, dass umso mehr energiereiche Elektronen zur Modifizierung einer organischen Oberfläche vorhanden sind, je höher die mittlere Energie der Elektronen in einem Plasma ist.



Abbildung 2.1.3-1: Elektronenenergieverteilungsfunktionen elektrisch erzeugter Sauerstoffplasmen mit jeweils unterschiedlicher mittlerer Elektronenenergie (in Anlehnung an *Boenig* [1982])

Der stärkste und auch der am häufigsten erwähnte Effekt des Plasmas ist der Einbau funktioneller Gruppen in die Polymeroberfläche (Funktionalisierung). Die Reaktionstiefe beträgt z.B. bei einer Niederdruck-Plasmabehandlung zwischen 5 nm und 50 nm (Wu/1982). Je nach Wahl des Plasmagases können spezifische funktionelle Gruppen erzeugt werden. Die unterschiedliche Wirkung verschiedener Plasmagase auf die Polymeroberfläche veranschaulicht die Abbildung 2.1.3-2.



Abbildung 2.1.3-2: Übersicht über die Funktionalisierungseffekte verschiedener Prozessgase (in Anlehnung an Ellinghorst [2007])

Hinsichtlich der Oberflächenenergie eines Polymers gilt, dass eine Funktionalisierung durch sauerstoffhaltige Plasmen zu einer Erhöhung seiner Oberflächenenergie und zu einer verbesserten Benetzbarkeit seiner Oberfläche mit polaren Flüssigkeiten, z.B. Wasser, führt. In Abbildung 2.1.3-3 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus für eine Funktionalisierung einer organischen Verbindung mit Sauerstoff dargestellt (Ellinghorst/2007). Die Abbildung zeigt, dass die Funktionalisierung mit einem gleichzeitigen Kettenabbruch eines Polymers verbunden sein kann. Das dabei entstandene radikalische Fragment kann wiederum in Folgereaktionen entweder mit weiteren Fragmenten oder mit Sauerstoff reagieren.



Abbildung 2.1.3-3: Reaktionsmechanismus zur Funktionalisierung eines Polymers durch Sauerstoff (Ellinghorst/2007)

Auch nach einer Plasmabehandlung können durch die nachträgliche Reaktion langlebiger Radikale mit der Umgebungsluft funktionelle Gruppen an der Polymeroberfläche entstehen. Es handelt sich um so genannte *Post Plasma Reaktionen bzw. Oxidationen* (Liston et al./1993; Holländer/2003).

Die durch ein Sauerstoffplasma hervorgerufenen chemischen Oberflächenveränderungen sind jedoch nicht alterungsbeständig, was sich beispielsweise in einer mit zunehmender Lagerzeit verminderten Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser äußert (Süzer et al./1999; Tsuchiya et al./1998). Dieses als Alterung bezeichnete Phänomen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Eine Ursache kann die Reaktion der plasmabehandelten Oberfläche mit Bestandteilen der Atmosphäre sein, die zu einer Absättigung vorhandener freier Bindungen führen kann (Mann/1994). Auch eine thermodynamisch gesteuerte Reorientierung, bei der sich die polaren Gruppen von der Oberfläche weg in den oberflächennahen Bereich drehen, kann für die Alterung verantwortlich sein (Manenq et al./1999). Ebenfalls können polare Oligomerfragmente, die bei der Plasmabehandlung entstehen und aus der Oberfläche in den Bulkbereich migrieren, eine Ursache sein (Rabel/1971).

Die Reorientierung und die Migration von funktionellen Gruppen lassen sich mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen erklären: Das Einbringen polarer Gruppen in die Polymeroberfläche führt zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie. Zwischen der Oberfläche und dem Bulkbereich entsteht ein Energiegefälle, das dann durch die Reorientierung bzw. Wanderung der polaren funktionellen Gruppen ausgeglichen werden kann (Geschewski/2005). Ein weiterer beobachteter Effekt, der bevorzugt bei der Verwendung inerter Prozessgase wie Argon und Helium auftritt, ist die Vernetzung von Molekülen an der behandlten Polymeroberfläche. Durch das Einwirken von UV-Strahlung des Plasmas und der metastabilen Edelgasatome entstehen an der behandelten Polymeroberfläche Radikale, die sich miteinander vernetzen. Die Dicke der vernetzten Schicht an der Oberfläche beträgt im Allgemeinen zwischen 5 nm und 50 nm (d' Agostino et al./2008). *Hansen* und *Schonhorn* (1966) erkannten die Wirkung der UV-Strahlung von Niederdruckplasmen auf die Vernetzung von Molekülen und entwickelten ein Vernetzungsverfahren für Polyolefine, das als *CASING (Crosslinking by Activated Species of Inert Gases)* bezeichnet wird.

Neben der Funktionalisierung und der Vernetzung der Oberfläche kann auch eine topografische Modifikation der Polymeroberfläche erfolgen. Die Ursache hierfür können plasmachemische Ätzeffekte, Sputtereffekte (Herausschießen von Molekülen und Atomen an der Polymeroberfläche) oder auch thermische Effekte sein. Beispielsweise stellten Tsai et al. (1997) eine Veränderung der Oberflächenrauheit durch Mikroätzprozesse an plasmabehandelten Polypropylenfasern fest. Sputtereffekte treten bevorzugt bei Anwendung von Edelgasen auf, da diese als Inertgase nicht mit der Polymeroberfläche chemisch reagieren. Bevorzugt werden amorphe Bereiche abgetragen (Garton et al./1978). Abbildung 2.1.3-4 veranschaulicht den selektierten Abbau amorpher Strukturen. Beim Abtrag können Polymerketten gespalten und oxidative Oligomerfragmente (engl.: Low Molecular Weight of Oxydized Molecules, LMWOM) an der Oberfläche erzeugt werden. Sie bilden entweder eine schwach gebundene Grenzschicht (Weak Boundary Layer, engl.: WBL) an der Oberfläche oder migrieren in die Polymermatrix. An Polypropylen fanden Strobel und Lyons (2003) heraus, dass LMOWM sich negativ auf die Eigenschaften des Polymers als Substrat auswirken können. Als Abbauprodukte entstehen neben den Ablagerungen auch flüchtige Stoffe wie CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, wie beispielsweise bei der Behandlung von Polyethylen mit einem sauerstoffreichen Plasma festgestellt wurde (Clouet und Shi/1992).

#### unbehandelt



Abbildung 2.1.3-4: Schematische Darstellung des Abbaus amorpher Strukturen an einem semikristallinen Polymer (in Anlehnung an *d'Agostino* et al. [2008])

Jeong et al. (1999) stellten bei der Plasmabehandlung von Polyimiden fest, dass mit einem Helium-Sauerstoff-Gemisch die Abtragsraten an dem Polymer bis zu 8 µm/min betragen können. Nach den Studien von *Taylor* und *Wolf* (1980) reduzieren Seitenketten, aromatische und polare Gruppen an den Polymerenoberflächen die Abtragsraten. Der Abtragseffekt von Plasmen wird technisch genutzt, um Oberflächen chemisch oder physikalisch von dünnen organischen Kontaminationen zu befreien. Bei zu hohen organischen Schichtdicken kann es jedoch zu Konkurrenzreaktionen zwischen Abtragsreaktionen und Vernetzungsreaktionen kommen, wodurch die Abtragsrate stark abnimmt (Grünwald/1999). An Polyethylen wurde eine Glättung der Polymeroberfläche nach einer *Openair*-Plasmabehandlung beobachtet. Vermutlich wurde die Veränderung der Topografie an der Polyethylenoberfläche zum Teil durch thermische Effekte hervorgerufen (Lommatzsch/2005; Lommatzsch und Ihde/2007). Ein weiterer Effekt, der bei Verwendung organischer oder metallorganischer Prozessgase auftritt, ist die Polymerschichtabscheidung. Ihr liegt das Prinzip der Plasmapolymerisation zugrunde, das in Abbildung 2.1.3-5 veranschaulicht wird.



Abbildung 2.1.3-5: Schematische Darstellung des Prinzips der Plasmapolymerisation am Beispiel des Prozessgases Methan (in Anlehnung an *Ihde* et al. [2007])

Im Falle der Plasmapolymerisation erfolgt die plasmainduzierte Abscheidung einer Polymerisatschicht auf der eingesetzten Substratoberfläche. Auf diese Weise lassen sich auf der Oberfläche dünne Nanoschichten generieren. Die dabei zur Beschichtung eingesetzte Verbindung wird durch im Plasma ablaufende Redoxprozesse sowie Ionisations- und Radikalbildungsreaktionen in eine sehr reaktive Form überführt und bindet sich an die zu beschichtende Polymeroberfläche. Durch diese Form der plasmatechnischen Oberflächenbeschichtung kann eine dauerhafte Funktionalisierung der Polymeroberfläche erreicht werden (Wildberger et al./2007). Neben den Aufbauprozessen erfolgen während der Plasmapolymerisation auch Abbauprozesse. Der Abbau der Schicht wird durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen oder starker elektromagnetischer Strahlung aus dem Plasma bewirkt. Dabei entstehen zum Teil gasförmige, niedermolekulare Fragmente (wie z.B. H<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>).

### 2.2 Oberflächenbeschichtungssysteme im Flugzeugbau

Ein flüssiger oder pastenförmiger Beschichtungsstoff, der, auf einem Untergrund aufgebracht, eine deckende Beschichtung mit schützenden, dekorativen oder spezifischen Eigenschaften ergibt, wird nach *DIN EN 971-1* (1996) als Lack bezeichnet. Im Allgemeinen lassen sich die Bestandteile von Lacken entsprechend ihrer Funktion vier Gruppen zuordnen: Filmbildnern, Pigmenten und Füllstoffen, Lösemitteln und Hilfsstoffen. Durch den Filmbildner werden die meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Beschichtungsstoffes festgelegt. Die Aufgabe des Filmbildners ist es, einen zusammenhängenden und auf dem jeweiligen Untergrund haftenden Lack- bzw. Farbfilm zu bilden und dabei die übrigen nicht flüchtigen Lackbestandteile, vor allem die Pigmente und Füllstoffe, zusammenzuhalten bzw. einzubetten (Brock et al./2000).

In der amerikanischen und europäischen Luftfahrtindustrie werden für die Beschichtung der einzelnen Großbauteile überwiegend mehrkomponentige (reaktive) Epoxid- und Polyurethansysteme verwendet, die kurz vor ihrer Verarbeitung aus bis zu drei Komponenten (Basis, Härter und Aktivator bzw. Verdünner) angemischt werden. Epoxid- und Polyurethansysteme zeichnen sich dadurch aus, dass sie die hohen mechanisch-physikalischen und chemischen Beständigkeitsanforderungen der Luftfahrtindustrie erfüllen. Epoxidsysteme werden ausschließlich als Grundierungsschichten, Polyurethansysteme als Grundierungsschichten, Funktionalbeschichtungen (z.B. Antistatiklack oder Antierosionslack) oder als Decklacke eingesetzt. Beim europäischen Flugzeughersteller *Airbus* wird bei den Grundanstrichen zwischen Basis-Grundanstrichen (engl.: Basic Primer) – im Folgenden vereinfacht nur als Grundanstriche bezeichnet – und Außengrundanstrichen (engl.: External Primer) differenziert. Die Außengrundanstriche sind auf Epoxidbasis. Optional wird zwischen der Außengrundierungsschicht und dem Decklack eine zusätzliche Zwischenschicht auf Basis eines Polyamidfilmbildners aufgetragen. Diese Schicht vereinfacht bei der Wartung und Instandhaltung die Entlackung der Flugzeuge mit benzylalkoholhaltigen Abbeizmitteln. In der Regel wird ein Flugzeug alle sechs bis acht Jahre entlackt und wieder neu lackiert.

### 2.2.1 Epoxid- und Polyurethanbeschichtungen

Epoxid-Beschichtungen verdanken ihre Bezeichnung der endständigen, sehr reaktionsfreudigen Epoxid-Gruppe. Sie ist ein aus zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom gebildeter Dreierring. Aus der Valenzwinkelspannung und der Polarität der Epoxid-Gruppe folgt ihre starke Tendenz, sowohl mit Nukleophilen als auch mit Elektrophilen unter Ringöffnung zu reagieren (Brock et al./2000). Epoxidharze sind Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Sie sind zum Teil harzartig fest, können aber auch niedermolekular und damit mehr oder weniger flüssig sein. Den bei weitem wichtigsten Epoxidharztyp stellen die aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin synthetisierten Bisphenol-A-Epichlorhydrinharze dar. Je nach Anzahl n der reagierten Bisphenol-A-Einheiten spricht man auch von "Diepoxid n" (siehe Abbildung 2.2.1-1). Da die technischen Epoxidharze polydispers sind, ergeben sich als Mittelwerte für n gebrochene Zahlen (Brock et al./2000).



Abbildung 2.2.1-1: Darstellung eines "Diepoxid n"- Moleküls mit reaktiven Epoxidgruppen an den Molekülenden

Die Epoxid-Gruppen an den Molekülenden des Diepoxids können in einer Additionsreaktion mit amin-, carboxyl- oder hydroxylhaltigen Verbindungen reagieren (siehe Abbildung 2.2.1-2). Ist der Reaktionspartner mehr als bifunktionell, entstehen vernetzte Strukturen.



Abbildung 2.2.1-2: Reaktionen der Epoxidgruppe mit Amin-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen

Die Vernetzungsreaktionen (Härtung) des in dieser Arbeit verwendeten luftfahrtspezifischen Epoxid-Außengrundanstrichs beruhen auf Reaktionen zwischen Bisphenol-A-Epichlorhydrinharzeinheiten (ANAC CF Primer 37124-SDB/2004) und verschiedenen Aminen (ANAC Härter 92245-SDB/2004). Die Bisphenol-A-Epichlorhydrinharzverbindungen sind in der so genannten Basiskomponente enthalten, das Amingemisch in der so genannten Härterkomponente. Die Basis und der Härter werden zur Einleitung der Reaktion des Beschichtungsstoffes vor seiner Verarbeitung angemischt.

Polyurethanlacke zeichnen sich generell durch sehr gute Adhäsionseigenschaften aus. Beim Aufbau der Ketten müssen für die Polyurethansysteme zwei Komponenten vorhanden sein. Dies sind zum einen die Polyisocyanate mit ihren reaktionsfreudigen Isocyanat-Gruppen (R-N=C=O) und zum anderen hydroxylhaltige Verbindungen wie z.B. hydroxylfunktionelle Polyester. Grundsätzlich werden Polyisocyanate in aromatische und aliphatische Polyisocyanate eingeteilt (Nannetti/2004).

Geht man vereinfacht von Diisocyanat- und Diolverbindungen aus, werden durch Kettenaufbaureaktionen Polyurethane mit einem ähnlichen Aufbau wie in Abbildung 2.2.1-3 erzeugt. Isocyanatgruppen können auch mit Aminen, carboxylhaltigen Verbindungen oder Wasser bei Ausbildung völlig verschiedener Molekularstrukturen reagieren (Brock et al./2000).



Abbildung 2.2.1-3: Verkettungsreaktion zwischen einem Diisocyanat und einem Diol

Die Vernetzungsreaktionen (Härtung) der in dieser Arbeit verwendeten luftfahrtspezifischen Polyurethanbeschichtungen basieren auf Reaktionen zwischen Polyolen, die sich in der Basis des Lackes befinden, und Polyisocyanaten (z.B. Hexan-1,6-diisocyanat [PPG 07099000-SDB/2005]), die in der Härterkomponente des Lackes enthalten sind. Beim Polyurethan-Decklack fungiert zusätzlich der so genannte Aktivator oder Verdünner als eine dritte Komponente. Er enthält je nach gewünschter Trocknungszeit der Beschichtung Katalysatoren in unterschiedlicher Konzentration. Die Basis, der Härter und der gegebenenfalls erforderliche Verdünner werden vor der Verarbeitung des Beschichtungstoffs angemischt.

#### 2.2.2 Struktur und Beschichtungsaufbau des Seitenleitwerks

In der vorliegenden Arbeit werden sich die Untersuchungen der Plasmaeffekte auf die Vor- und Außenbeschichtungssysteme konzentrieren, die am Seitenleitwerk von *Airbus-A320*-Flugzeugen verwendet werden. Die Struktur und der Beschichtungsaufbau der Lacke dieses Bauteils werden im Folgenden kurz beschrieben.

Das Seitenleitwerk ist die senkrechte Leitwerkfläche an einem Flugzeug (Engmann/2006). Es befindet sich im Heckbereich des Flugzeugs (siehe Abbildung 2.2.2-1). Der Grundaufbau sowie die eingesetzten Materialien des Seitenleitwerks sind bei den *Airbus*-Flugzeugtypen *A318*, *A319*, *A320* und *A321* weitgehend gleich. Als Materialien werden an einem *Airbus*-Seitenleitwerk Bauteile aus Aluminium, Titan und faserverstärkten Kunststoffen aus Kohle- und Glasfaser eingesetzt. Die eingesetzten Werkstoffe und Materialien sind für eine Temperaturbelastung von bis zu 80 °C am Seitenleitwerk freigegeben und ausgelegt. Folglich ist bei der Vorbehandlung der Materialien zu beachten, dass wärmeeintragende Verfahren das Substrat nicht auf mehr als 80 °C erwärmen. Auf dem Seitenleitwerk befinden sich vor der Applikation der Außenbeschichtung diverse organische Vorbeschichtungssysteme mit unterschiedlicher Farbe und Funktion. In Abbildung 2.2.2-1 ist ein Seitenleitwerk in unterschiedlichen Ansichten dargestellt.



Abbildung 2.2.2-1: Vorbeschichtungen an einem Airbus-Seitenleitwerk: Seitenansicht (a) und Vorderansicht (b)

Grundbeschichtet ist das Seitenleitwerk mit einem wasserbasierenden Polyurethan-Grundanstrich. Auf dem Polyurethan-Grundanstrich befinden sich je nach Materialtyp und Bereich auch Antistatiklack oder Antierosionslack. Beim Antistatik- und Antierosionslack handelt es sich wie beim Grundanstrich ebenfalls um Polyurethanlacke. Die Antistatiklacke dienen zur Abführung elektrostatischer Ladungen. Der Antierosionslack ist dafür ausgelegt, in erosionsbehafteten Bereichen kinetische Energie in elastische Verformung umzuwandeln, d.h. die stark beanspruchte Vorderkante des Seitenleitwerks wird widerstandsfähiger gegen Erosion. Zur Außenbeschichtung des Seitenleitwerks werden alle Flächen, die nicht mit Antierosionslack beschichtet sind, mit einem Epoxid-Außengrundanstrich versehen, der eine ausreichende Haftung des Decklack auf den zuvor beschriebenen gewährleisten soll. Die Applikation des Polyurethan-Decklacks erfolgt auf den Außengrundanstrich und auf den Antierosionslack. Außengrundanstrich und Decklack werden per Spritzverfahren auf das vorbeschichtetes Seitenleitwerk aufgetragen. Die Scherraten betragen dabei 10<sup>3</sup> 1/s bis 10<sup>6</sup> 1/s.

Der Polyurethan-Decklack gewährleistet neben seinen dekorativen Eigenschaften einen Schutz gegen UV-Licht sowie weitere Umwelteinflüsse, chemische und mechanische Belastungen. Auf den Decklack werden zum Abschluss optional Dekorlacke für Firmenlogos, Schriftzüge oder sonstige Dekorelemente aufgetragen.

Der Beschichtungsaufbau des Seitenleitwerks mit den im Flugzeugneubau üblichen Schichtdicken der einzelnen Vorbeschichtungen und Außenbeschichtungen ist schematisch in Abbildung 2.2.2-2 dargestellt.



Abbildung 2.2.2-2: Schematische Darstellung des Beschichtungsaufbaus an einem Airbus-Seitenleitwerk

### 2.3 Oberflächenenergie und Randwinkel

Die freie Oberflächenenergie – im Folgenden vereinfacht als Oberflächenenergie bezeichnet – und der Randwinkel werden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um die Veränderung der Benetzbarkeit der Substrate mit Flüssigkeiten sowie die chemische Funktionalisierung der Oberfläche nach einer Plasmabehandlung qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Die Plasmabehandlung führt nämlich zu einer messbaren Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften der Substratoberfläche und ihrer Wechselwirkung mit benetzenden Flüssigkeiten.

Die Oberflächenenergie ist die partielle Ableitung der freien Enthalpie G nach der Oberfläche A bei konstanter Temperatur T, Druck p und Stoffmenge  $n_i$ :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,n_j}$$
(2.3-1).

Die Oberflächenenergie eines Festkörpers gegenüber der umgebenden Gasphase wird als  $\sigma_{sv}$  bezeichnet und ist niedriger als  $\sigma_s$ , die Oberflächenenergie des Festkörpers gegenüber einem Vakuum.

Diese Verringerung ist durch den Spreitdruck  $\pi$  des Dampfes auf der Festkörperoberfläche definiert ( $\pi = \sigma_s - \sigma_{sv}$ ). In den meisten Fällen, besonders in Verbindung mit Polymermaterialien, kann der Spreitdruck  $\pi$  vernachlässigt und  $\sigma_s$  an Stelle von  $\sigma_{sv}$  verwendet werden. Dies gilt insbesondere für Systeme, in denen der Randwinkel von Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche größer als 10° ist (Wu/1982). Die Bedeutung des Randwinkels wird in Abschnitt 2.3.1 erklärt. Ebenso wie bei den Festkörperoberflächen kann mit der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten  $\sigma_{1v}$  verfahren und an ihrer Stelle  $\sigma_1$  benutzt werden.  $\sigma_1$  wird auch Oberflächenspannung genannt. Der Begriff der Oberflächenspannung wird in der vorliegenden Arbeit für  $\sigma_1$  zur deutlicheren Unterscheidung von der Oberflächenenergie des Festkörpers  $\sigma_s$  verwendet. An der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer benetzenden Flüssigkeit wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit von der Grenzflächenspannung  $\sigma_{sl}$ gesprochen. Der Spreitdruck wird als vernachlässigbar betrachtet.

Die Oberflächenenergie bzw. die Oberflächenspannung lässt sich in Terme aufspalten, die sich aus verschiedenen molekularen Wechselwirkungsmöglichkeiten ergeben:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \tag{2.3-2}$$

mit

 $\sigma$  Oberflächenenergie/-spannung

 $\sigma^d$  disperser Teil der Oberflächenenergie/ - spannung

 $\sigma^{p}$  polarer Teil der Oberflächenenergie/-spannung.

Der polare Teil der Oberflächenenergie beinhaltet Dipol-, Induktions- und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen (Wu/1973):

$$\sigma^p = \sigma^{p^*} + \sigma^i + \sigma^h \tag{2.3-3}$$

mit

 $\sigma^{p^*}$  Dipolwechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/ - spannung

 $\sigma^i$  Induktionswechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/ - spannung

 $\sigma^h$  Wasserstoffbrückenwechselwirkungen des polaren Teils der Oberflächenenergie/- spannung.

Die Behandlung einer Polymeroberfläche mit sauerstoffhaltigen Plasmen führt, wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erwähnt, durch den Einbau polarer funktioneller Gruppen zu einer Erhöhung des polaren Teils der Oberflächenenergie  $\sigma_s^p$ , die wiederum zu einer Erhöhung der gesamten Oberflächenenergie  $\sigma_s$  des Polymers führt.

Die Bestimmung des polaren Teils der Oberflächenenergie  $\sigma_s^p$  wird bei oberflächenanalytischen Untersuchungen dazu verwendet, die chemischen Veränderungen an einer organischen Oberfläche nach einer Plasmabehandlung zu beschreiben. Die Oberflächenenergie von Festkörpern  $\sigma_s$  ist keine experimentell direkt zugängliche Größe. Zu ihrer Bestimmung wird der Umstand genutzt, dass ein Festkörper durch eine Flüssigkeit je nach Oberflächenenergie des Festkörpers und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_1$  unterschiedlich benetzt wird und sich dabei ein bestimmter Randwinkel  $\theta$  ausbildet.

### 2.3.1 Young-Gleichung

Bringt man einen Flüssigkeitstropfen auf einen ebenen Festkörper auf, so wird nach der Benetzung durch die Vektoren der Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der Grenzflächenenergie im Tripelpunkt der Grenzflächen ein Randwinkel gebildet. Die *Young*-Gleichung liefert die mathematische Verknüpfung dieser Größen für ein System im Gleichgewicht.

$$\sigma_{sl} - \sigma_s + \sigma_l \cdot \cos\theta = 0 \tag{2.3.1-1}$$

mit

 $\sigma_{sl}$  Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

- $\sigma_s$  Oberflächen<br/>energie des Festkörpers
- $\sigma_l$  Oberflächenspannung der Flüssigkeit

 $\theta$  Randwinkel.



Abbildung 2.3.1-1: Ausbildung des Randwinkels θ eines Tropfens auf einer Festkörperoberfläche

Je größer die Differenz zwischen der Oberflächenenergie des Substrats  $\sigma_s$  und der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  ist, desto größer ist der Randwinkel  $\theta$  bzw. schlechter die Benetzung. Je kleiner die Differenz zwischen der Oberflächenenergie des Substrats  $\sigma_s$  und der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  ist, desto kleiner ist der Randwinkel  $\theta$  bzw. besser die Benetzung. Wird der Randwinkel zu null, breitet sich die benetzende Substanz auf der Festkörperoberfläche so weit wie möglich aus. Es liegt eine vollständige Benetzung vor (Krüger/1980). Der Randwinkel lässt sich mit Randwinkelmessgeräten optisch bestimmen. Er kann entweder mit konstantem oder veränderlichem Tropfenvolumen bestimmt werden. Im ersten Fall spricht man von statischen Randwinkeln, im zweiten Fall von dynamischen Randwinkeln, wobei zwischen Fortschreitwinkeln (bei anwachsendem Tropfenvolumen) und Rückzugswinkeln (bei abnehmendem Tropfenvolumen) unterschieden wird (Thomsen und Bilke-Krause/2007).
An praxisnahen Oberflächen erfolgt bevorzugt eine dynamische Messung mit dem Fortschreitwinkel, da diese Messmethode gegenüber rauen Oberflächen weniger sensibel ist als eine statische Messung. Außerdem wird bei der dynamischen Messung das Risiko einer chemischen Wechselwirkung zwischen der Testflüssigkeit und der Festkörperoberfläche reduziert. Viele Anwender nutzen den dynamischen Kontaktwinkel wegen seiner geringeren Streuanfälligkeit (Thomsen und Bilke-Krause/2007).

Für die Young-Gleichung gelten bestimmte Voraussetzungen (Meichsner et al./2003):

- Die benetzte Festkörperoberfläche ist glatt und ihre Rauheit geht gegen null.
- Der Festkörper wird während der Messung nicht von der Testflüssigkeit angequollen.
- Die Festkörperoberfläche ist homogen.

*Wenzel* (1949) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Randwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche  $\theta$  und dem auf einer rauen Oberfläche gemessenen Randwinkel  $\theta_r$  durch folgende Gleichung:

$$\cos\theta_r = R_f \cdot \cos\theta \tag{2.3.1-2}.$$

R<sub>f</sub> ist der Rauheitsfaktor, der Quotient aus der wahren Oberfläche A<sub>w</sub> und der geometrischen Oberfläche A<sub>G</sub>. Die geometrische Oberfläche ergibt sich aus den makroskopischen Abmessungen der betrachteten Festkörperoberfläche. In die wahre Oberfläche Aw gehen die mikroskopischen Unregelmäßigkeiten der Oberfläche ein. Die Bestimmung der wahren Oberfläche Aw ist mit einem hohen analytischen Aufwand verbunden. Zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit werden daher in der Praxis bevorzugt der Mittenrauwert Ra nach DIN EN ISO 4287 (2009) oder ähnlich bestimmbare Rauheitskenngrößen verwendet. Im Allgemeinen wird akzeptiert, dass der Einfluss der Rauheit auf den Randwinkel von Oberflächen mit einer Rauheit von Ra  $< 0.5 \,\mu m$  vernachlässigt werden kann (Wu/1982; Rudawska und Jacniacka/2009). Profilometrische Untersuchungen an den in dieser Arbeit verwendeten Substraten haben gezeigt, dass die Rauheiten Ra der Substrate zwischen 0,5 µm und 0,6 µm liegen. Aufgrund der Einflüsse der Rauheit, Heterogenität und des Penetrationsvermögens praxisnaher Oberflächen ist häufig die Aussagekraft von Randwinkelmessungen umstritten. Trotzdem gilt der Randwinkel in der Industrie als eine oft angewandte und allgemein akzeptierte Kenngröße zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen (Mayer et al./2006). Beispielsweise eignet sich die Randwinkelmessung sehr gut für den Vergleich von Oberflächen, die mit unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren modifiziert worden sind. So hatte Hose (2008) die aus Randwinkelmesswerten berechneten Oberflächenenergien benutzt, um die unterschiedlichen Effekte einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung, Niederdruck-Plasmabehandlung, Laserbehandlung und Strahlbehandlung auf den Werkstoff Aluminium miteinander zu vergleichen.

#### 2.3.2 Modelle zur Berechnung der Oberflächenenergie

Es existieren verschiedene Ansätze zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern aus Randwinkelmessungen. Sie unterscheiden sich in der Überlegung unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Festkörperoberfläche und benetzender Flüssigkeit. Die in der Literatur am häufigsten angewendeten Methoden werden im Folgenden beschrieben.

### • Verfahren nach Zisman (1963)

Nach Zisman (1963) werden Tropfen verschiedener Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung  $\sigma_1$ auf das Substrat gebracht und der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper gemessen. In einem Diagramm werden die  $\theta$ -Werte über den entsprechenden Flüssigkeitsoberflächenspannungen  $\sigma_1$ aufgetragen. Durch Extrapolation des so erhaltenen Kurvenzugs auf cos  $\theta = 1$  ( $\theta = 0^\circ$ ) kann die Oberflächenspannung derjenigen Flüssigkeit festgestellt werden, die auf dem Festkörper gerade spreitet. Der auf diese Weise erhaltene Wert wird als kritische Oberflächenspannung  $\sigma_{krit}$  bezeichnet. Die Bedeutung von  $\sigma_{krit}$  liegt darin, dass auf dem Festkörper alle Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung, die kleiner als  $\sigma_{krit}$  ist, spreiten (Krüger/1980).

#### • Verfahren nach Driedger et al. (1965)

Nach *Driedger* et al. (1965) gilt zwischen der Grenzflächenspannung  $\sigma_{sl}$  und der Oberflächenenergie  $\sigma_s$  bzw. der Oberflächenspannung  $\sigma_l$  folgende Beziehung:

$$\sigma_{sl} = \frac{\left(\sqrt{\sigma_s} - \sqrt{\sigma_l}\right)^2}{1 - 0,0015 \cdot \sqrt{\sigma_l \sigma_s}}$$
(2.3.2-1)

Die Verknüpfung der Gleichung 2.3.2-1 mit der *Young*-Gleichung führt zu einer Gleichung, mit der aus einem einzigen Wert einer Flüssigkeitsoberflächenspannung und einem gemessenen Randwinkel auf einem Festkörper dessen Oberflächenenergie  $\sigma_s$  berechnet werden kann:

$$\cos\theta = \frac{(0,015 \cdot \sigma_s - 2) \cdot \sqrt{\sigma_l \cdot \sigma_s} + \sigma_l}{\sigma_l \cdot (0,015 \cdot \sqrt{\sigma_l \sigma_s} - 1)}$$
(2.3-2-2).

### • Verfahren nach Owens und Wendt (1969)

Nach *Owens* und *Wendt* (1969) berechnet sich die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper, wie folgt:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}$$
(2.3.2-3)

Die Verknüpfung der Gleichung 2.3.2-3 mit der Young-Gleichung führt zu einer Geradengleichung:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}$$
(2.3.2-4).

Durch Randwinkelmessungen mit mindestens zwei Testflüssigkeiten, deren disperser und polarer Teil bekannt sind, lassen sich aus der Geradengleichung die Steigung  $\sqrt{\sigma_s^p}$  und der Schnittpunkt mit der Ordinate  $\sqrt{\sigma_s^d}$  bestimmen. Abbildung 2.3.2-1 zeigt das Prinzip zur Bestimmung der jeweiligen polaren und dispersen Teile der Oberflächenenergie mit mehreren Testflüssigkeiten.



Abbildung 2.3.2-1: Prinzip zur Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie

#### • Verfahren nach Wu (1973)

Nach Wu (1973) lässt sich die Grenzflächenenergie nach folgender Gleichung berechnen:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \frac{4\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d}}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} - \frac{4\sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}}{\sigma_s^p + \sigma_l^p}$$
(2.3.2-5).

Die Verknüpfung der Gleichung 2.3.2-5 mit der Young-Gleichung führt zu folgender Gleichung:

$$\sigma_l(\cos\theta+1) - \frac{4\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d}}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} + \frac{4\sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}}{\sigma_s^p + \sigma_l^p} = 0$$
(2.3.2-6).

Die Verwendung zweier Testflüssigkeiten für die Randwinkelmessungen führt zu zwei quadratischen Gleichungen für den polaren Teil  $\sigma_s^p$  und dispersen Teil  $\sigma_s^d$  der Oberflächenenergie $\sigma_s$ . Bei der Lösung der Gleichung gilt zu beachten, dass sich beim Lösungsgang der quadratischen Gleichungen jeweils zwei Lösungen ergeben, von denen jedoch nur eine die "richtige" Oberflächenenergie beschreibt. Oft kommt es vor, dass beide Lösungen physikalisch sinnvoll sind. Hier wird die Entscheidung dadurch erleichtert, wenn herausgefunden wird, welche der beiden Lösungen in der Nähe von Ergebnissen nach dem Modell von *Owens* und *Wendt* (1969) liegt.

Zur Bewertung der chemischen Veränderungen plasmabehandelter Oberflächen sind das Modell von *Owens* und *Wendt* (1969) sowie das von *Wu* (1973) besser geeignet als das Modell von *Driedger* et al. (1965) oder das Modell von *Zisman* (1963). Das Modell von *Owens* und *Wendt* und das von *Wu* liefern Daten zur Polarität der Oberfläche, die bei einer Plasmabehandlung verändert wird. Dagegen liefern das Modell nach *Zisman* (1963) und das nach *Driedger* et al. (1965) lediglich Informationen zu den Gesamtoberflächenenergien. Eine differenzierte Betrachtung der chemischen Veränderungen an der Oberfläche ist mit den beiden zuletzt genannten Methoden nicht möglich. Im Rahmen von Vorversuchen zu dieser Arbeit wurden nach Wu (1973) sowie nach *Owens* und *Wendt* (1969) jeweils die Oberflächenenergien von Grundanstrichoberflächen berechnet, die mit drei unterschiedlichen Prozessparametersätzen (A, B und C) plasmabehandelt worden waren. Für die Randwinkelmessung kamen drei verschiedene Testflüssigkeiten zum Einsatz. Für die Berechnung nach *Wu* (1973) wurden die gleichen Randwinkelmesswerte wie für die Auswertung nach *Owens* und *Wendt* (1969) verwendet. Die Auswertung nach *Wu* (1973) erfolgte aus den unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten der Randwinkelmesswerte von zwei Flüssigkeiten und führte zu drei Oberflächenenergiewerten. Aus den drei Werten wurde dann das arithmetische Mittel gebildet.

Die Abbildung 2.3.2-2 zeigt, dass sich die Ergebnisse nach *Wu* (1973) und die nach *Owens* und *Wendt* (1969) nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die Werte der polaren und dispersen Teile sind für beide Modelle annähernd gleich. Da nicht die Bestimmung absoluter Energiebeträge und damit die Bestimmung wahrer Oberflächenenergiewerte im Vordergrund dieser Arbeit steht, sondern der Vergleich der Wirkung unterschiedlicher Vorbehandlungsparameter auf die Oberflächenenergie, ist die Fragestellung, welches der beiden Modelle in dieser Arbeit benutzt wird, nicht relevant. In der vorliegenden Arbeit wird das Modell nach *Owens* und *Wendt* (1969) als Berechnungsmodell gewählt.



Abbildung 2.3.2-2: Vergleich der Ergebnisse nach dem Modell von Wu und nach dem Modell von Owens und Wendt

Die Abbildung 2.3.2-3 zeigt in einem Diagramm eine Auswahl berechneter Oberflächenenergien mit den Fehlerbalken für die verschiedenen Substrate des SLW, die mit verschiedenen Plasmaprozessparametersätzen (A, B und C) behandelt worden sind. Insgesamt ist das Ergebnis von neun Probenoberflächen dargestellt. Zur Berechnung der Oberflächenenergie und der Fehler wurde folgenderweise vorgegangen: Nach dem Verfahren von *Owens* und *Wendt* (1969) wurde aus gemittelten Randwinkeln der polare und disperse Teil der Oberflächenenergie sowie die Oberflächenenergie durch eine gewichtete lineare Regression bestimmt. Dies wurde an drei verschiedenen Proben durchgeführt. Aus den drei berechneten Werten der Oberflächenenergie wurden dann die Mittelwerte und die Fehler zu den Mittelwerten gebildet.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die relativen Fehler der aus den Randwinkeln berechneten Oberflächenenergien bis zu 8% betragen können. Beim Vergleich der Ergebnisse der Oberflächenenergiewerte der untersuchten Probenoberflächen sollte dieser Aspekt grundsätzlich berücksichtigt werden, um besser bewerten zu können, ob Variationen der Oberflächenenergie durch Messfehler bzw. die heterogene Beschaffenheit der Proben an sich bedingt sind oder auf die Vorbehandlung zurückgeführt werden können.



Abbildung 2.3.2-3: Fehlerbetrachtung an den nach Owens und Wendt berechneten Oberflächenenergien verschiedener Substrate

# 2.4 Haftung

Zwei wichtige Voraussetzungen bilden die Grundlage für die Haftung einer Beschichtung auf der Oberfläche eines Substrats. Zum einen darf der Verbund der Teilchen sowohl innerhalb des Substrats als auch innerhalb des Beschichtungsstoffes nicht zerfallen, zum anderen muss der Verbund zwischen dem Substrat und dem Beschichtungsstoff halten. Die physikalischen Begriffe Kohäsion und Adhäsion beschreiben diese beiden Anforderungen. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit bei der Interpretation der unterschiedlichen Haftungsergebnisse eine wesentliche Rolle spielen. Unter der Kohäsion oder auch der "inneren Festigkeit" versteht man das Wirken von Anziehungskräften zwischen Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffes, welche den Zusammenhalt eines Stoffes, z.B. in einer Schicht verursachen (Nanetti/2004). Bei der Adhäsion werden Anziehungskräfte zwischen verschiedenen Stoffen wirksam (Habenicht/2006). Diese Kräfte sind verantwortlich für die Haftung von Lacken auf Untergründen (Nanetti/2004). In Anlehnung an die verwendeten Begriffe bei der Adsorption werden die Kontaktpartner bei der Adhäsion als *Adhärens* (Substrat) und *Adhäsiv* (Beschichtungsmaterial) bezeichnet (Bischof und Possart/1982).

Der Bruch eines Lacks auf einer Oberfläche kann infolge mangelnder Kohäsion oder Adhäsion entstehen. Weist bei einem Verbund aus Beschichtung und Substrat die Grenzschicht die geringste Festigkeit auf, so kommt es bei entsprechend hoher Belastung zum Adhäsionsversagen, d.h. die Beschichtung löst sich vom Substrat. Ist jedoch die Festigkeit der Beschichtungsphase geringer als die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat, kommt es zum Bruch innerhalb der Beschichtung, und man spricht dann vom Kohäsionsversagen der Schicht (Meichsner et al./2003). In der Praxis gibt es kaum klare Adhäsionsbrüche, sondern eher Mischbrüche, die Adhäsions- und Kohäsionsbrüche zu unterschiedlichen Anteilen beinhalten. Abbildung 2.4-1 veranschaulicht die möglichen unterschiedlichen Brucharten an einem beschichteten Substrat.



Abbildung 2.4-1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Brucharten an beschichteten Substraten

*Lewis* und *Saxon* (1973) beschreiben einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Haftung innerhalb eines Verbundsystems und der nach einer mechanischen Belastung folgenden Bruchart. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.4-2 dargestellt. Mechanische Belastungen können gezielt durch zerstörerische Haftungstests an Verbundsystemen erfolgen oder ergeben sich in der Praxis durch chemischphysikalische Einflüsse aus der Umwelt.



Abbildung 2.4-2: Zusammenhang zwischen Bruchart und Höhe der Haftung (in Anlehnung an Lewis und Saxon [1973])

Je größer der Anteil des Kohäsionsbruches am Gesamtbruchbild ist, desto größer sind die Haftkräfte zwischen dem Adhäsiv und dem Adhärens. Ein Kohäsionsbruch tritt dann auf, wenn die adhäsiven Wechselwirkungen stärker sind als die Wechselwirkungen im Innern einer der beiden Phasen.

## 2.4.1 Haft- und Verbundfestigkeit

Zur Beschreibung von Haftkräften werden in der Oberflächentechnik häufig zwei Kenngrößen verwendet. Diese sind

- die Haftfestigkeit  $\vec{\sigma_{H}}$  und
- die Verbundfestigkeit  $\sigma_{\rm V}$ .

Beide Begriffe werden häufig als Synonyme füreinander verwendet, haben jedoch nach *Bischof* und *Possart* (1982) unterschiedliche Bedeutung. Die Haftfestigkeit, die zwei Stoffe durch Adhäsion zusammenhält, lässt sich formal durch folgende Gleichung berechnen:

$$\vec{\sigma}_{H} = \frac{\sum_{i} \vec{F}_{i}}{A_{W}}$$
(2.4.1-1)

Die Haftfestigkeit  $\vec{\sigma}_{H}$  ist die vektorielle Summe aller Kraftvektoren  $\vec{F}_{i}$ , jeweils dividiert durch die wahre Oberfläche  $A_{w}$  (Bischof und Possart/1982). Die Gleichung 2.4.1-1 ist praktisch nicht berechenbar und gilt eher als theoretische Definition.

Die Verbundfestigkeit  $\sigma_V$  ist technisch bedeutsamer als die Haftfestigkeit  $\sigma_H$  und für den Ingenieur interessanter, weil sie die letztendlich entscheidende makroskopische Festigkeit charakterisiert (Poggel/2001). Sie ist der Quotient aus der äußeren Zugkraft zur Zerstörung eines Verbundes F<sub>z</sub> (Bischof und Possart/1982) und der geometrischen Fläche A<sub>G</sub>, der Projektion der Regressionsebene der Bruchfläche (Poggel/2001). Die Verbundfestigkeit wird auch als Bruchfestigkeit bezeichnet und berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\sigma_V = \frac{F_Z}{A_G} \tag{2.4.1-2}$$

Bei einer theoretischen Berechnung von Haftfestigkeiten kommt man beispielsweise für molekulare Dipolbindungen zu einer Größenordnung von 20 MPa, für chemische Bindungen zu einer Größenordnung von 500 MPa (Walter/1968). Erfahrungen aus Haftungsuntersuchungen zeigen, dass die theoretischen Haftfestigkeiten bedeutend höher liegen als die experimentell ermittelten Bruchfestigkeitswerte. Bei sehr guten Beschichtungsstoffen und geeigneten Substraten liegen die Bruchfestigkeiten bei etwa 1,5 MPa bis 2,5 MPa. Wahrscheinlich senken störende Einflüsse die theoretischen Werte herab. Die Bruchfestigkeit eines homogenen Materials ist keine spezifische Materialkonstante, sondern hängt in hohem Maße von sekundären Faktoren wie Kristallinität, Amorphinität, Orientierung und Homogenität, aber auch von der Größe des Testkörpers und den Prüfbedingungen zu ihrer Bestimmung ab (Walter/1968).

# 2.4.2 Adhäsionstheorien

In diesem Abschnitt werden mehrere Adhäsionstheorien vorgestellt. Die einzelnen Theorien stehen dabei nicht im Gegensatz zueinander, sondern ergänzen sich; das Potential der Theorien leidet jedoch zum Teil daran, dass die Theorien nur für speziell herausgesuchte Faktoren eine Deutung zulassen und die Vorgänge in ihrer Gesamtheit nicht gleichzeitig zu beschreiben vermögen. Dieses liegt im Wesentlichen darin begründet, dass ihnen mehr oder weniger idealisierte Bedingungen zugrunde liegen (Habenicht/1986). Für eine einwandfreie Haftung müssen auf jeden Fall zwei Bedingungen erfüllt sein (Brock et al./2000):

- Die Oberfläche des Substrats muss fest genug sein, um eine brauchbare Basis für die Beschichtung zu bilden. Auf losem Untergrund ist keine gute Verankerung der Beschichtung möglich.
- Der Beschichtungsstoff muss so nah an die Oberfläche des Substrats gelangen, dass er dort durch die an der Grenzfläche wirkenden Anziehungskräfte auf dem Untergrund gehalten werden kann.

Die zwei wichtigsten Arten der Adhäsion, die mechanische Adhäsion und die spezifische Adhäsion, sind mit ihren unterschiedlichen Wirkmechanismen schematisch in Abbildung 2.4.2-1 beschrieben.



Abbildung 2.4.2-1: Einteilung der Adhäsion in mechanische und spezifische Adhäsion

Unter den Begriff der mechanischen Adhäsion fallen alle Haftmechanismen, die auf Verklammerungseffekten, Verzahnungen und Verankerungen zwischen dem Beschichtungsmaterial und dem Substrat beruhen. Unter den Begriff der spezifischen Adhäsion fallen alle chemischen und physikalischen auf Haupt- und Nebenvalenzkräften beruhenden Haftmechanismen. Die Kräfte besitzen dabei eine Reichweite von maximal 0,3 nm bis 0,5 nm (Haufe/2002).

Das spezifische Adhäsionsmodell umfasst eine Reihe verschiedener Theorien. Die Abbildung 2.4.2-2 gibt eine Gesamtübersicht über die verschiedenen Adhäsionstheorien. Die einzelnen Modelle werden in den Abschnitten 2.4.2.1 bis 2.4.2.7 näher beschrieben.



Abbildung 2.4.2-2: Übersicht über die verschiedenen Adhäsionstheorien

#### 2.4.2.1 Mechanisches Adhäsionsmodell

Das Modell der mechanischen Adhäsion stellt die älteste und einfachste Interpretation der Haftung dar. Der Grundgedanke besteht in der Annahme der Verklammerung des gehärteten Beschichtungsstoffes mit der Oberfläche, in deren Poren bzw. Kapillaren der flüssige Beschichtungsstoff eingedrungen ist. Zusätzlich führen die Poren zu einer Vergrößerung der Oberfläche und somit zu einer Steigerung der einzelnen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Beschichtungsstoff (Weiß/2002). Eine mikroskopisch raue Oberfläche weist bei gleicher makroskopischer Ausdehnung eine viel größere Grenzschicht zur Beschichtung auf als eine glatte. Wenn man davon ausgeht, dass die Anzahl der Bindungspunkte proportional zur Grenzfläche zwischen dem Untergrund und der Beschichtung ist, so vergrößert sich dadurch entsprechend die Haftfestigkeit (Brock et al./2000). Nicht intermolekulare Kräfte bewirken hier die Haftung, sondern mechanische Kräfte. Das Eindringen des Lackes in die Oberflächenporen ist von der Gestalt der Oberflächenvertiefungen, von der Oberflächenspannung sowie dem Fließverhalten des Beschichtungsstoffes abhängig (Mayer et al./2006). Durch *Newman* (1968) wird das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in zylindrische Poren nach folgender Gleichung beschrieben:

$$x_t^{2}(t) = \frac{r \cdot \sigma_l \cdot \cos\theta_{\infty}}{2 \cdot \eta} \left[ t - \frac{a}{c} + \frac{a \cdot e^{-ct}}{c} \right]$$
(2.4.2.1-1)

mit

x<sub>t</sub> Eindringtiefe der Beschichtung in die zylinderförmige Pore des Substrats

t Zeit

- r Radius der Pore im Substrat
- η Viskosität der Beschichtung
- $\Theta_{\infty}$  Randwinkel nach  $t = \infty$

a Konstante

c Konstante.

Aus der Gleichung ist zu entnehmen, dass die wesentlichen Größen des Beschichtungsstoffes, die Einfluss auf die Eindringtiefe in ein Substrat haben, die Viskosität  $\eta$  und die Oberflächenspannung  $\sigma_1$  sind. Wird also eine aufgeraute Oberfläche des Substrates nicht vollständig benetzt, z.B. weil der Beschichtungsstoff zu hochviskos ist, um in die Poren eindringen zu können, bleibt die vorteilhafte Verzahnung aus (Brock et al./2000).

#### 2.4.2.2 Thermodynamisches Adhäsionsmodell

Die thermodynamische Adhäsionstheorie ist die am weitesten entwickelte Theorie zur Deutung der Adhäsion (Gleich/2004). Auf Basis der thermodynamischen Theorie wird die Adhäsion als Benetzungsvorgang betrachtet. Mittels der Oberflächenenergie $\sigma_s$ , der Grenzflächenspannung  $\sigma_{sl}$  und der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  lässt sich nach der Gleichung von *Dupré* die thermodynamische Adhäsionsarbeit W<sub>A</sub> bestimmen:

$$W_A = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \tag{2.4.2.2-1}.$$

Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  ist die Arbeit, die benötigt wird, um eine Flüssigkeit von einem Festkörper zu trennen (Meichsner et al./2000). Sie ist im Rahmen der thermodynamischen Adhäsionstheorie die maßgebende Größe, die die Stärke einer Haftung zwischen einem Adhäsiv und einem Adhärens kennzeichnet. Durch Elimination von  $\sigma_{sl}$  mittels der *Young*-Gleichung erhält man die *Young*- *Dupré*-Gleichung (Pocius/2002). Mittels des Kontaktwinkels  $\theta$  und der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  kann mit der erhaltenen Gleichung die Adhäsionsarbeit  $W_A$  berechnet werden:

$$W_A = \sigma_l \cdot (1 + \cos\theta) \tag{2.4.2.2-2}.$$

Basierend auf der *Young-Dupré*-Gleichung wird eine hohe Adhäsion immer dann erwartet, wenn der Benetzungswinkel klein oder die Oberflächenenergie des Festkörpers  $\sigma_s$  groß ist. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit W<sub>A</sub> basiert auf einem Ansatz nach *Owens* und *Wendt* (1969), wo für die Grenzflächenspannung in der Gleichung 2.4.2.2-1 die Gleichung 2.3.2-3 und für die Oberflächenenergie  $\sigma_s$  und für die Oberflächenspannung  $\sigma_1$  ihre einzelnen polaren und dispersen Terme nach Gleichung 2.3-2 eingesetzt werden. Dies führt zu:

$$W_A = 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} + \sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d}\right)$$
(2.4.2.2-3).

Aus der Adhäsionsarbeit  $W_A$  auf die Festigkeit des adhäsiven Verbundes zurückzuschließen, ist eigentlich nur unter folgenden Bedingungen zulässig: Beim Benetzen der Oberfläche darf weder eine Vermischung der Kontaktpartnerstoffe stattfinden, noch dürfen chemische Bindungen ausgebildet werden. Der Benetzungsprozess muss folglich reversibel sein. Im Falle der Reversibilität gilt, dass zum Trennen der Stoffe nach dem Benetzen die gleiche Arbeit aufgewendet wird, die beim Benetzen frei geworden ist. Derartige Energiebilanzen zur Entstehung und zur Wiederherstellung von Grenzflächen existieren jedoch in der Realität nicht (Brockmann et al./2005). Obwohl chemische Reaktionen und eine Diffusion von Molekülen zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Substraten und Beschichtungen nicht auszuschließen sind, wird die nach *Young-Dupré* berechnete thermodynamische Adhäsionsarbeit  $W_A$  (siehe Gleichung 2.4.2.2-2) trotzdem genutzt, um Hinweise zu den Veränderungen der Haftkräfte zwischen der Beschichtung und dem Substrat nach einer Plasmabehandlung zu bekommen. Eine solche Vorgehensweise ist deshalb zu vertreten, weil die berechneten Adhäsionsarbeiten für die einzelnen Verbundsysteme nicht als absolute Beträge betrachtet werden, sondern für den Vergleich der Energiebeträge der unterschiedlich vorbehandelten Substrate benutzt werden. Die Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist, dass zur Ermittlung des Randwinkels jeweils die gleiche Messtechnik, Messweise und Proben mit einer gleichartigen Oberflächenbeschaffenheit innerhalb einer Versuchsreihe verwendet werden. Der Vergleich der berechneten Adhäsionsarbeiten bietet so zumindest Hinweise auf die Änderung der Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Substrat nach der Vorbehandlung. Einen Anwendungsfall für die Nutzung eines thermodynamischen Adhäsionsmodells an praxisnahen Oberflächen enthält eine Studie zur Haftungsuntersuchung von Thermoplasten auf plasmabehandeltem Polybutylenterephthalat (Amesöder et al./2003).

## 2.4.2.3 Diffusionstheorie

Die Diffusionstheorie erklärt die Adhäsion als Folge einer Wanderung von Molekülen oder Molekülgruppen zwischen zwei stofflichen Kontaktpartnern. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Theorie ist, dass beide Substanzen miteinander kombinierbar sind und eine hohe Affinität zueinander haben. Für die Praxis gilt außerdem, dass eine Möglichkeit für molekulare Bewegungen – also eine gegenseitige Diffusion der Materialien – gegeben sein muss. Damit begrenzt sich diese Theorie meist auf organische, insbesondere hochmolekulare Substanzen. Die Schwierigkeit einer quantitativen Deutung des Inhaltes der Theorie besteht vor allem in der wertgemäßen Erfassung der Begriffe "Kombinierbarkeit" und "Affinität". Hier ist nicht nur die chemische Verwandtschaft von Bedeutung, sondern auch andere Parameter, wie z.B. die Molekülgröße und -struktur haben entscheidenden Einfluss. Experimentelle Untersuchungen haben die Gültigkeit der Theorie grundsätzlich bestätigt. Unter anderem konnte man die Diffusionsgeschwindigkeit mit etwa 10<sup>-11</sup> cm/s bis 10<sup>-10</sup> cm/s bestimmen. Folgende Beziehungen gelten zwischen der Festigkeit einer Adhäsionsverbindung und der Kontaktzeit, der Beweglichkeit der Moleküle, dem Kontaktdruck und der Temperatur (Walter/1968):

- Die Adhäsionskraft steigt mit der Kontaktzeit.
- Eine Druckerhöhung vergrößert die Kontaktfläche und damit auch die Menge diffundierender Moleküle.
- Eine Temperaturerhöhung steigert die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auch die Festigkeit.
- Kleine Moleküle und Molekülagglomerate diffundieren schneller als große Moleküle, ergeben jedoch eine geringe Endfestigkeit.
- Molekülverzweigungen, Kristallinität oder vernetzte Molekülgruppen bilden sterische Hindernisse für die Diffusion und vermindern die Haftkraft.

### 2.4.2.4 Polarisationstheorie

Die Grundlage der Theorie besteht in dem Postulat, dass feste adhäsive Bindungen nur entstehen, wenn beide Kontaktpartner über polare Atomgruppen verfügen und davon Dipolkräfte ausgehen, die die Adhäsion eines Verbundes bewirken (Nikolova/2005). Dafür ist es notwendig, dass sich die Moleküle der beiden Kontaktpartner auf einen Abstand von weniger als  $5 \cdot 10^{-8}$  cm nähern. Besitzen die Moleküle eine elektrische Polarität, so entsteht eine Kraftwirkung, die umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes der Moleküle voneinander ist. Die Polarisationstheorie hat die bedeutungsvolle Begrenzung, dass sie das Adhäsionsphänomen unpolarer Substanzen nicht erklären kann. Trotz verschiedener Einschränkungen hat der Grundgedanke der Theorie – nämlich dass die Polarität einen wesentlichen Einfluss auf die Adhäsion hat – seine Gültigkeit behalten. Die grundsätzliche Richtigkeit dieser Theorie wird durch zahlreiche Beispiele bestätigt. So sei in diesem Zusammenhang der haftverbessernde Effekt durch Zusatz von Maleinatharzen zu Lackbindemitteln genannt. (Walter/1968).

#### 2.4.2.5 Chemische Adhäsionstheorie

Im Vergleich zu anderen Theorien, die nur auf physikalischen Bindungen zwischen dem Adhäsiv und dem Adhärens beruhen, setzt das chemische Adhäsionsmodell voraus, dass nicht nur zwischenmolekulare Kräfte, sondern auch chemische Bindungen auftreten (Achereiner/2009). Die chemische Bindung, auch als kovalente Bindung bezeichnet, unterscheidet sich gegenüber anderen Bindungsarten durch ihre geringe Reichweite von 0,1 nm bis 0,2 nm (Bischof und Possart/1982) und hohe Bindungsenergien. Die Bindungsenergien können zwischen 60 J/mol und 700 J/mol betragen. Zum Vergleich: die Bindungsenergien bei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen betragen weniger als 20 J/mol (Brock et al./2000).

## 2.4.2.6 Weak Boundary Layer-Theorie

*Bikerman* (1967) postulierte, dass zwischen zwei miteinander in Kontakt befindlichen Phasen immer eine schwache Grenzschicht (engl.: Weak Boundary Layer) existiert. Wenn es zur Zerstörung des Verbundes kommt, dann verläuft die Trennung der Komponenten nie direkt an einer Grenzfläche. Diese Theorie kann aber keinen Aufschluss über die Mechanismen der Adhäsionsbindung geben. Drei verschiedene Ursachen werden für die Ausbildung schwacher Grenzschichten aufgelistet:

- Lufteinschlüsse zwischen den beiden Phasen
- antiadhäsive Reaktionsprodukte
- Verunreinigungen oder an die Polymeroberfläche migrierende niedermolekulare Substanzen.

#### 2.4.2.7 Elektrostatische Theorie

Berühren zwei feste Körper einander, so strebt das neu entstandene System nach dem thermodynamischen Gleichgewicht, welches schließlich in der Gleichheit der Potentiale in den beiden Phasen zum Ausdruck kommt. Die vor dem Kontakt zwischen den beiden verschiedenartigen Körpern vorhandene thermodynamische Potentialdifferenz wird auf dem Weg zum Gleichgewicht durch Energie- und Stofftransport abgebaut. Hieran beteiligen sich auch bewegliche Ladungsträger, falls sie in den Phasen existieren. Durch ihre Diffusion in einem der beiden Körper stören sie die lokale elektrische Neutralität des Systems und bilden eine elektrische Doppelschicht am Kontakt, welche aus einer positiven und negativen Raumladung besteht, die sich jeweils in einer der beiden Phasen befindet (Bischof und Possart/1982). Die Verbindung zwischen beiden Phasen, dem Adhäsiv und dem Adhärens, kann als Kondensator betrachtet werden. Die Stärke der Haftung zwischen den beiden Phasen entspricht der Energie, die zur Trennung von Kondensatorplatten erforderlich ist (Petrie/2007).

# 2.5 Verlauf und Welligkeitsstrukturen beschichteter Oberflächen

Als Verlauf wird die Eigenschaft von Lacken bezeichnet, im Nasszustand so zu zerfließen, dass Unregelmäßigkeiten der Oberfläche ausgeglichen werden (Meichsner et al./2003). In der Regel soll sich ein Nassfilm einer Beschichtung selbstständig einebnen, um nach dem Trocknen eine plane Beschichtungsoberfläche zu ergeben. Als Beispiel für diesen Einebnungsprozess sei das nach dem Spritzen anfänglich vorliegende Tröpfchengebirge betrachtet. Zunächst müssen die Tröpfchen miteinander verfließen. Danach liegt immer noch eine stark unebene Oberfläche mit "Bergen" und "Tälern" vor, und der eigentliche Verlauf beginnt (Mischke/2007). Unter der Annahme, dass zu Verlaufsbeginn eine beschichtete Oberfläche sinusförmig strukturiert sei, gilt nach *Smith* et al. (1961) folgende Gleichung für den Verlauf des Beschichtungsstoffes:

$$\ln\frac{a_0}{a_t} = \frac{16\cdot\pi^4\cdot\sigma_l\cdot s^3}{3\cdot\lambda^4}\cdot\int_0^t \frac{1}{\eta(t)}dt$$
(2.5-1)

mit

- *a*<sub>0</sub> Amplitude zu Verlaufsbeginn
- *a<sub>t</sub>* Amplitude nach der Zeit t
- λ Wellenlänge der Verlaufsstruktur
- $\sigma_l$  Oberflächenspannung
- η Viskosität
- t Zeitdauer
- s mittlere Dicke der Beschichtung.

Die Abbildung 2.5-1 veranschaulicht die Oberflächenstruktur einer Beschichtung, die sich nach einer Spritzapplikation auf die Substratoberfläche zu Beginn ihres Verlaufs ergibt.



Abbildung 2.5-1: Schematische Seitenansichtsdarstellung der Welligkeitsstruktur einer Beschichtung nach einer Spritzapplikation (in Anlehnung an *Mischke* [2007])

Gleichung 2.5-1 zeigt, dass der Verlauf einer Beschichtung von der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Schichtdicke des Beschichtungsstoffes beeinflusst wird. Dabei ist die Viskosität eine Funktion der Zeit t. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten reaktiven, luftfahrtspezifischen Beschichtungsstoffe bedeutet dies, dass der Verlauf der Beschichtung indirekt vom Verarbeitungszeitpunkt der Beschichtung nach deren Anmischung abhängen kann.

Zur Beschreibung des Verlaufes einer Beschichtung dienen die Informationen zu ihren Welligkeitsstrukturen, die auf *Fourier*-Analysen des Oberflächenprofils beruhen (Osterhold und Armbruster/1997). Die Welligkeitsstrukturen sind visuell als welliges Muster heller und dunkler Flecken zu erkennen. Sie werden als *Orange Peel* bezeichnet. Erfahrungswerte aus der Flugzeugindustrie zeigen, dass eine Schleifbehandlung die Entstehung von Oberflächen mit schwach ausgeprägten Welligkeitsstrukturen bzw. geringem *Orange Peel* begünstigt.

# **3** Plasmabehandlung und Probenmaterial

# 3.1 Plasmaanlage und Behandlungsparameter

Zur Plasmabehandlung wird eine kommerzielle *Openair*-Atmosphärendruck-Plasmadüsenanlage der Firma *Plasmatreat* (siehe Abbildung 3.1-1, a) verwendet. Die Plasmabehandlungen der verwendeten Proben erfolgen beim *Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung* in Bremen und mit dem gleichen Anlagentyp bei der *Airbus Operations GmbH* in Hamburg. Die Plasmadüse der Anlage kann entweder im nichtrotierenden (siehe Abbildung 3.1-1, c) oder im rotierenden (siehe Abbildung 3.1-1, d) Betriebsmodus verfahren werden.

Die technischen Daten der Anlagenkomponenten sind:

• Generator:

FG 3002S

• Düse:

Rotationsdüse RD 1004

- Düsendurchmesser (siehe Abbildung 3.1-1, b) : 20 mm
- Austrittsdurchmesser (siehe Abbildung 3.1-1, b): 4 mm.

Die Gas- und elektrischen Anlagenparameter sind bei allen Versuchsreihen konstant gehalten. Als Prozessgas wird Luft mit einem Volumenstrom von 33 l/min verwendet. Im Falle der rotierenden Plasmabehandlung der Proben beträgt die Rotationsgeschwindigkeit der Düse grundsätzlich 2890 U/min.



Abbildung 3.1-1: Düse *RD 1004* (a) mit Angaben zur Düsengeometrie (b), Düse im nichtrotierenden Zustand (c) und im rotierenden Zustand (d)

Für die Haftungstests und Welligkeitsstruktur-Untersuchungen erfolgt eine Komplettbehandlung der Proben bei rotierendem Betrieb der Plasmadüse. Abbildung 3.1-2 stellt schematisch die Behandlung der Probe dar. Dabei werden mehrere Behandlungsspuren auf der Probe abgefahren. Der Abstand zwischen den Spuren bzw. Behandlungsbahnen (Spurabstand b) beträgt 20 mm. Für die Randwinkeluntersuchungen werden die Proben nur mit einer Behandlungsspur der Düse abgefahren.



Abbildung 3.1-2: Schematische Darstellung der Behandlungsstrecken bei einer flächigen Probenbehandlung

Variiert werden im Rahmen der Analysen zur Benetzbarkeit, Topografie, Oberflächenchemie und Haftung die folgenden Behandlungsparameter der rotierenden Düse:

- die Verfahrgeschwindigkeit der Düse entlang des Substrats v<sub>T</sub> (von 1 m/min bis 80 m/min)
- der Abstand der Düse vom Substrat d (von 2 mm bis 20 mm)
- die Anzahl der Behandlungen Z (von 1-fach bis 40-fach).

Bei den thermografischen Untersuchungen werden nur die Verfahrgeschwindigkeit und der Abstand der Düse variiert. Die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse entlang der Probe wird über eine automatische Bewegungseinheit eingestellt, an dem die Plasmadüse befestigt ist, oder dadurch dass die Probe auf einem Verfahrtisch an der Plasmadüse vorbei gefahren wird. Der Abstand der Düse zur Probe wird vor jeder Behandlung über Normdistanzstücke eingestellt. Eine aktive Abstandsregelung zwischen der Plasmadüse und dem Substrat gibt es nicht. Gekrümmte Proben können daher zu Änderung des Abstandes während der Behandlung führen. Bei den verwendeten Proben sind die Krümmung und der sich daraus ergebende Fehler aber als nicht relevant einzustufen.

Bei den Untersuchungen zur Messung der Behandlungsbreite des Plasmastrahls wird die Düse im nichtrotierenden Betrieb mit einer Geschwindigkeit von 120 m/s (auf Polypropylen) verfahren. Diese Geschwindigkeit entspricht ungefähr der Tangentialgeschwindigkeit eines Plasmastrahls mit einer rotierenden Plasmadüse mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min und einer Rotationsfrequenz von 2890 U/min.

# 3.2 Materialaufbau und Messoberflächen der Proben

Für die topografischen, chemischen und mikroskopischen Analysen der Beschichtungsoberflächen sowie für die Haftungstests werden chromsäureanodisierte (CAA, engl. Chromic Acid Anodized) Probeplatten aus Aluminium mit den Abmessungen 80 mm x 150 mm verwendet. Diese sind mit unterschiedlichen Vorbeschichtungsstoffen des Seitenleitwerks beschichtet. Die Vorbeschichtungsstoffe sind ein Grundanstrich, ein Antistatiklack oder ein Antierosionslack. Die Haftungstests erfolgen an den Proben, nachdem sie mit dem Außengrundanstrich bzw. dem Decklack beschichtet worden sind. Für die Haftungstests wird nicht der komplette Beschichtungsaufbau des Seitenleitwerks (SLW) auf die Aluminium-Probeplatten aufgetragen. Der Grund hierfür ist, die Anzahl zusätzlicher potentieller Bruchstellen im Beschichtungsverbund zu reduzieren. Proben, die bei den Haftungsuntersuchungen nicht einer vorherigen Wasserauslagerung (Stirnabzugstest und Gitterschnitttest) unterzogen werden, haben den in Abbildung 3.2-1 (links) dargestellten Beschichtungsaufbau. Die Applikation des Außengrundanstrichs bzw. des Decklacks erfolgt nach der Vorbehandlung der Proben. Diese ist entweder eine Schleifbehandlung mit vor- und nachgeschalteter Isopropanol-Reinigung – die Proben nach solch einer Vorbehandlung werden im Rahmen dieser Arbeit vereinfacht als geschliffene Proben bezeichnet - oder eine Plasmabehandlung mit vorgeschalteter Isopropanol-Reinigung - die Proben nach solch einer Vorbehandlung werden vereinfacht als plasmabehandelte Proben bezeichnet. Die Referenzmessungen erfolgen an Proben, die vor ihrer Beschichtung nur mit Isopropanol gereinigt werden und in dieser Arbeit auch als unbehandelte Proben bezeichnet werden. Zum Schleifen der Oberflächen werden Scotch Brite-Nylonschleifkissen der Firma 3M verwendet. Die Lagerungszeit für die plasmabehandelten Proben beträgt vor der Applikation des Außengrundanstrichs bzw. Decklacks höchstens 5 h, was der maximalen Lagerzeit innerhalb des industriellen Ablaufs zwischen der Vorbehandlung und der Beschichtung entspricht. Nur bei den Untersuchungen zur Stabilität der Plasmabehandlungseffekte am Substrat werden die Lagerzeiten zwischen 0 h und 720 h (30 d) variiert. Innerhalb einer Versuchsreihe werden stets Proben verwendet, die mit identischen Beschichtungsstoffen vom selben Lackierer unter möglichst gleichen Umwelt- und Trocknungsbedingungen lackiert worden sind. Proben, die bei den Haftungsuntersuchungen vorher in Wasser gelagert werden, sind zwischen der CAA-Schicht und der SLW-Vorbeschichtung mit einem zusätzlichen chromathaltigen Epoxid-Grundanstrich (für die spezielle Anwendung auf Metallen) beschichtet. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2-1 (rechts) dargestellt. Bei Vorversuchen hat sich nämlich herausgestellt, dass es nach der Auslagerung der Proben in Wasser ohne solch eine Zwischenschicht zu einer Ablösung der Vorbeschichtungen von der CAA-Schicht kommen kann. Der Epoxid-Grundanstrich gewährleistet einen starken, wasserbeständigen Verbund zwischen der SLW-Vorbeschichtung und der CAA-Schicht. So wird bei den Haftungsuntersuchungen verhindert, dass Brüche unterhalb der im Vordergrund stehenden Grenzschicht zwischen der SLW-Vorbeschichtung und dem Epoxid-Außengrundanstrich bzw. dem Polyurethan-Decklack entstehen und dadurch eine Bewertung der Haftung an dieser Grenzschicht erschweren oder gar unmöglich machen.





xxxxxxxxxxx Vorbehandlung durch

Haftungstest ohne Wasserauslagerung

Isopropanol-Reinigung oder

Isopropanol-Reinigung + Schleifbehandlung + Isopropanol-Reinigung oder
 Isopropanol-Reinigung + Plasmabehandlung

Für die Untersuchungen der Welligkeitsstrukturen (*Orange Peel*) werden Probeplatten in *DIN A3*-Größe benutzt, die mit einem Epoxid-Grundanstrich vorbeschichtet sind. Bei Vergleichsmessungen von Probenoberflächen mit unterschiedlichem Beschichtungsaufbaus und von Seitenleitwerksoberflächen hat sich nämlich gezeigt, dass mit einem zusätzlichen Epoxid-Grundanstrich als Vorbeschichtung die Welligkeitsstrukturen der vorbeschichteten Seitenleitwerksoberfläche im Anlieferungszustand besser simuliert werden als ohne diese.

Zur Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlungsverfahren auf den *Orange Peel* wird jeweils ein Prüfblech pro Oberflächenvorbehandlung im sichtbaren Beschichtungsaufbau des Seitenleitwerks erstellt. Bei den Untersuchungen werden die Welligkeitsstrukturen aller messbaren Einzelschichten betrachtet. Messungen des *Orange Peels* auf der Antistatiklackoberfläche sind nicht möglich.

Abbildung 3.2-1: Beschichtungsaufbau und Messoberflächen der Proben für Haftungsuntersuchungen ohne und mit vorheriger Wasserauslagerung

In der Abbildung 3.2-2 sind jeweils der Beschichtungsaufbau und die Messoberflächen der einzelnen Proben schematisch dargestellt, die für die Analysen des Effekts der Vorbehandlung auf den *Orange Peel* verwendet werden. Die Abbildung 3.2-3 zeigt zusätzlich zur besseren Veranschaulichung eine fotografische Draufsichtaufnahme einer Probe, die den Aufbau 3 aus Abbildung 3.2-2 hat.



Abbildung 3.2-2: Beschichtungsaufbau und Messoberflächen der Proben für Orange Peel-Untersuchungen



Abbildung 3.2-3: Draufsicht auf eine Probe für Welligkeitsstrukturuntersuchungen (Aufbau 3)

Zur Untersuchung des Einflusses der Variation lackiertechnischer Parameter auf den *Orange Peel* der Beschichtung werden keine einzelnen Segmente auf den Probeblechen abgeklebt. Es wird bei der *Orange Peel*-Analyse nur die Oberfläche des Decklacks auf Antistatiklack-Proben betrachtet. Das Alter der Beschichtungen beträgt zum Zeitpunkt der *Orange Peel*-Analyse mindestens 1 d, die Beschichtungen innerhalb einer Versuchsreihe befinden sich im gleichen Alterungszustand.

Für die thermografischen Untersuchungen werden Platten aus kohlenfaserverstärktem Kunststoff mit einer Dicke von ca. 7 mm verwendet, auf denen sich der Grundanstrich des Seitenleitwerks (SLW) befindet und die mit metallischen Verbindungselementen des SLW versetzt sind. Der Aufbau soll möglichst realitätsnahe die Struktur des SLW simulieren.

Folgende industrielle Beschichtungsstoffe werden zur Herstellung der Proben verwendet:

# • Vorbeschichtungsstoffe

# Epoxid-Grundanstrich: Seevenax-Grundanstrich 113-22

Der *Seevenax-Grundanstrich 113-22* ist eine chromathaltige Drei-Komponenten-Grundierung auf Epoxidharzbasis für die Anwendung auf Metallen. Das Produkt zeichnet sich durch seine korrosions-schützende Wirkung sowie durch seine Beständigkeit gegen luftfahrtspezifische Chemikalien aus. Die Trockenschichtdicke der Beschichtung beträgt zwischen 20 µm und 25 µm (Mankiewicz 113-82-TDB/2008).

# Epoxid-Grundanstrich: Epoxy Primer 37035A

Der *Grundanstrich 37035A* ist eine aminhärtende Zwei- oder Dreikomponentengrundierung auf Epoxidharzbasis für den Einsatz im Innen- und Außenbereich. Der Anstrich haftet auf entfetteten, verdichteten oder nicht verdichteten anodisierten Oberflächen. Der Grundanstrich ist beständig gegen Hydrauliköle und Chemikalien, wie sie für Flugzeuge eingesetzt werden. Die Trockenschichtdicke der Beschichtung beträgt zwischen 15  $\mu$ m und 20  $\mu$ m (ANAC 37035A-TDB/2007). Der Epoxid-Grundanstrich wird als Haftvermittler an Proben verwendet, die einer vorherigen Auslagerung in Wasser unterzogen werden.

# Polyurethan-Grundanstrich: Alexit-Grundbeschichtung 343-21

Die *Alexit-Grundbeschichtung 343-21* ist ein wasserverdünnbarer, chromatfreier Zwei-Komponenten-Grundanstrich auf Polyurethanbasis für Faserverbund-Kunststoffe und metallische Untergründe im Flugzeugbau innen und außen. Die Trockenschichtdicke der Beschichtung beträgt zwischen 30 µm und 40 µm (Mankiewicz 343-21-TDB/2008).

# Polyurethan-Antistatiklack: Antistatic 5420/2620

Dieser elektrisch leitfähige Polyurethan-Beschichtungsstoff wird zur Vermeidung statischer Aufladung auf Radomen und SLW-Nasenteilen eingesetzt. Die Trockenschichtdicke beträgt zwischen 25 µm und 50 µm (PPG Antistatic-TDB/2002).

# Polyurethan-Antierosionslack: Celoflex 95 5478/0000

Dieser hochelastische Polyurethan-Beschichtungsstoff wird auf Radomen und SLW-Nasenteilen eingesetzt. Durch den Einsatz von *Celoflex 95* lassen sich erosionsbeständige Lackaufbauten erzeugen. Die Trockenschichtdicke beträgt zwischen 80 µm und 100 µm (PPG Celoflex 95-TDB/2000).

# • Außenbeschichtungsstoffe

# Epoxid-Außengrundanstrich: Aviox chromatfreier Primer 37124

Der *Aviox chromatfreie Primer 37124* ist ein chromatfreier, lösemittelarmer Zwei-Komponenten Amino-Epoxid-Grundanstrich für den Gebrauch der Flugzeugaußenlackierung. Das Produkt zeichnet sich durch seine Haftfestigkeit auf Verbindungselementen, Beständigkeit gegen luftfahrtspezifische Hydraulikflüssigkeiten und Chemikalien, korrosionsinhibierende Wirkung und seine Kompatibilität zu Polyurethan- und Epoxid-Beschichtungen aus. Die Verarbeitungszeit des Außengrundanstrichs dauert bis zu 2 h, die Trockenschichtdicke beträgt zwischen 15 µm und 30 µm (ANAC 37124-TDB/2007).

## Polyurethan-Decklack: Aviox Finish 77702

*Aviox Finish* 77702 ist ein hochglänzender, lösemittelarmer Drei-Komponenten-Decklack auf Polyurethanbasis. Das Produkt zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen UV-Belastungen sowie die Beständigkeit gegen luftfahrtspezifische Hydraulikflüssigkeiten und Chemikalien aus. Die Verarbeitungszeit des Grundanstrichs dauert bis zu 2 h, die Trockenschichtdicke beträgt zwischen 50 μm und 150 μm (ANAC 77702-TDB/2007).

Die genannten Beschichtungsstoffe erfüllen die Spezifikationen des Flugzeugherstellers *Airbus* und werden gemäß den Angaben der technischen Datenblätter der Hersteller der Beschichtungsstoffe auf die Proben aufgetragen. Die Trocknung der Beschichtungen erfolgt bei Raumtemperatur. Die Einhaltung der vorgegebenen Schichtdicken wird in dieser Arbeit grundsätzlich durch die Messung von Trockenschichtdicken überprüft. Eingesetzt werden dazu Wirbelstrom-Schichtdickenmessgeräte.

# 4 Mess- und Untersuchungsmethoden

# 4.1 Untersuchung der Substratoberflächen

## 4.1.1 Randwinkelmessung

Mit Hilfe der Randwinkelmessung wird der Effekt einer Vorbehandlung auf die Benetzbarkeit der Substratoberfläche und der Änderung ihrer Oberflächenenergie untersucht. Die Änderung des polaren Anteils der Oberflächenenergie ist dabei ein Maß für den Umfang, in dem mit einer Plasmabehandlung an der Oberfläche neue polare Gruppen gebildet werden (Hild/1993). In dieser Arbeit erfolgt grundsätzlich eine dynamische Randwinkelmessung mit dem Fortschreitwinkel an den Proben. Die plasmabehandelten Proben werden für die Randwinkeluntersuchungen fast alle nur mit einer Spur behandelt, gemessen wird an der Spurmitte. Als Randwinkelmessgerät wird das Gerät G2 der Firma Krüss verwendet. Die Zufuhr der Testflüssigkeit erfolgt automatisch über eine Kanüle auf die Probe. Der Volumenstrom beträgt dabei 12 µl/min. An dem wachsenden Tropfen werden über eine Digitalkamera die Tröpfchenkontur erfasst und die einzelnen Fortschreitwinkel an dem zunehmenden Tropfen gemessen. Pro Sekunde erfolgt eine Messung. Die Messzeit beträgt 25 s, so dass insgesamt 25 Fortschreitwinkel erfasst werden. Der Randwinkel wird aus dem Mittelwert der einzelnen Messungen mit der Standardabweichung bestimmt. Das Prinzip der dynamischen Messung ist schematisch in Abbildung 4.1.1-1 an einem Tropfen dargestellt. Zu sehen sind in der Abbildung exemplarisch vier einzelne Fortschreitwinkel ( $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  und  $\theta_4$ ). Der theoretische Durchmesser eines 6 µl Randwinkeltropfens mit einem Randwinkel von 90° beträgt 2 mm bei Annahme einer Halbkugel. Da der Randwinkel bei gut benetzbaren Oberflächen deutlich kleiner ist, ist die benetzte Oberfläche (bzw. der Durchmesser des Randwinkeltropfens) auf den vorbehandelten Proben deutlich größer als 2 mm. Auch auf schlecht benetzenden Bereichen, die an gut benetzende Bereiche grenzen, kann der Tropfen deutlich deformiert werden. So kann der Tropfen vom schlecht benetzenden Bereich in den gut benetzenden Bereich gezogen werden, und einen höhere Oberflächenenergie an der Stelle vortäuschen. Ein Beispiel in dieser Arbeit, wo dieses Phänomen auftreten kann, sind die durchgeführten Messungen an den Randbereichen der Plasmabehandlungsspur.

#### Zufuhr der Testflüssigkeit oder des Beschichtungsstoffes



Abbildung 4.1.1-1: Prinzip der Bestimmung des Randwinkels per Fortschreitwinkelmessung (Ehrenstein/2003)

Grundsätzlich werden drei verschiedene Testflüssigkeiten für die Randwinkelmessungen zur Berechnung der Oberflächenenergie verwendet. Sie wurden nach den Kriterien ausgewählt, dass die polaren und dispersen Teile der Oberflächenspannungen einen möglichst breiten Bereich abdecken und nicht mit der Probenoberfläche chemisch reagieren. Außerdem sollte die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeiten nicht niedrig sein, damit sich der Tropfen während der Messung nicht verändert (De Bruyne und Houwink/1957). Tabelle 4.1.1-1 zeigt in einer Übersicht die polaren und dispersen Teile der Oberflächenspannungen der verwendeten Testflüssigkeiten Wasser, Dijodomethan und Ethylenglykol.

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung [mN/m]	disperser Teil der Oberflächenspannung [mN/m]	polarer Teil der Oberflächenspannung [mN/m]
Wasser	72,8	21,8	51,0
Dijodomethan	50,8	50,8	0
Ethylenglykol	47,7	30,9	16,8

Tabelle 4.1.1-1: Zusammensetzung der Oberflächenspannung der verwendeten Testflüssigkeiten (Fowkes/1964; Ström et al./1987)

In Hinblick darauf, die Adhäsionsarbeit nach der *Young-Dupré*-Gleichung (siehe Gleichung 2.4.2.2-2) zu bestimmen, werden auch der Außengrundanstrich und der Decklack als benetzende Flüssigkeiten verwendet. Hierzu erfolgt eine Zehnfachmessung der Randwinkel von Lacktropfen auf großflächig vorbehandelten Grundanstrich- und Antierosionslack-Proben.

### 4.1.2 Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Eletronic Microscopy, SEM) wird in dieser Arbeit benutzt, um anhand von Draufsichtaufnahmen die Topografie der Substratoberfläche vor und nach einer Vorbehandlung der Substratoberfläche zu analysieren. Bei der SEM wird die Probenoberfläche mittels eines gebündelten Elektronenstrahls rasterförmig abgetastet, mit der elektronenoptische Oberflächenbilder erzeugt werden. Das Rasterelektronenmikroskop zeichnet sich im Vergleich zum Lichtmikroskop durch ein vielfach höheres Auflösungsvermögen aus. Die hohe Schärfentiefe des Rasterelektronenmikroskops gegenüber dem Optikmikroskop beruht im Wesentlichen auf den geringen Ablenkwinkeln der Elektronen an der Probe. Durch den Elektronenstrahl werden auf der Oberfläche Rückstreuelektronen sowie Röntgenstrahlen und vor allem Sekundärelektronen erzeugt. Die aus der Probenoberfläche herausgelösten Rückstreu- und Sekundärelektronen werden mittels Szintillator und Photomultiplier verstärkt und zur Abbildung genutzt. Rückstreuelektronen sind elastisch gestreute Primärelektronen mit unveränderter Energie. Ihre Häufigkeit nimmt mit der Ordnungszahl der streuenden Elemente zu, und sie liefern das Signal zur Hell-Dunkel-Kontraststeuerung einer synchron gesteuerten Bildröhre. Die Austrittswahrscheinlichkeit von Sekundärelektronen, die innerhalb der Probe durch Stoßionisation erzeugt werden, korreliert mit der Oberflächenmorphologie und wird wegen ihrer besseren Ortsauflösung zur Abbildung benutzt. Eine elektrische Aufladung der Proben durch Elektronenabsorption aus dem Primärstrahl muss unterdrückt werden, um eine Abbildung zu ermöglichen (Goodhew et al./2000). Dazu werden Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit wie die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen in einer Sputteranlage mit einer Platinschicht im Nanometerbereich versehen, so dass eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gegeben ist.

Die mikroskopischen Aufnahmen werden an einem Labor der *Airbus Operations GmbH* und an einem Labor des *Fraunhofer-Instituts* in Bremen durchgeführt. Für die SEM-Aufnahmen kommen bei *Airbus* ein *Smart SEM TM SUPRA 35VP*-Gerät der Firma *Zeiss* und am *Fraunhofer-Institut* ein *438 VP* der Firma *LEO* in Bremen zum Einsatz. Mit dem Elektronenstrahl können Strukturen bis zu 0,001 mm aufgelöst werden. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls auf die Probe kann bei den Geräten zwischen 300 V und 30 kV eingestellt werden. Ergänzt werden die SEM-Draufsichtaufnahmen durch Querschnittsaufnahmen von den Proben mit einem Auflichtmikroskop *Axiophot* der Firma *Zeiss*, um gegebenenfalls strukturelle Veränderungen innerhalb der Beschichtung nach einer Vorbehandlung festzustellen. Die Querschnitte der Proben werden mit SiC - und Diamanttrennscheiben hergestellt. Die Proben werden dann in einem kalt-polymerisierenden Kunststoff eingebettet, bevor sie per Lichtmikroskopie gemessen werden.

### 4.1.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) dient der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomlagen der Substratoberflächen. Das Prinzip der XPS besteht in der Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlen bekannter Quantenenergie  $h \cdot v$  und in der Messung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. Infolge des Auftreffens und Eindringens der Röntgenstrahlung findet neben anderen Prozessen der innere photoelektrische Effekt statt. Aus kernnahen Orbitalen und aus Valenzorbitalen werden Elektronen herausgeschlagen. Da die Primärenergie der Röntgenstrahlung höher als die Bindungsenergie der Elektronen im Atom ist, erhalten die Photoelektronen eine kinetische Energie E<sub>kin</sub>, die das Verlassen der Photoelektronen aus dem Atomverband und gegebenenfalls der Probenoberfläche ermöglicht. Aus der Differenz aus bekannter Quantenenergie und gemessener kinetischer Energie der Photoelektronen ergeben sich die Bindungsenergien der Elektronen, die für jedes Orbital eines Elementes charakteristisch sind. Somit kann anhand der berechneten Bindungsenergien auf die Herkunft der Photoelektronen geschlossen und die Art der in der Probe vorhandenen Elemente bestimmt werden. Das gilt jedoch nur für Photoelektronen von Atomen, die sich nahe der Oberfläche befinden. Photoelektronen, die von Atomen aus der Volumenphase der Probe stammen, dissipieren ihre kinetische Energie mit hoher Wahrscheinlichkeit ganz oder partiell an den Elektronenhüllen anderer Atome und können nur Beiträge zum Spektrenhintergrund liefern. Unterschiedliche Bindungspartner beeinflussen die Elektronendichteverteilung um ein Atom in unterschiedlicher Weise. Die Ablösearbeit eines Elektrons als Funktion der Elektronendichteverteilung wird somit durch die chemische Umgebung des Atoms beeinflusst. Resultierende chemische Verschiebungen der Bindungsenergie um einige Zehntel bis einige Elektronenvolt gestatten Rückschlüsse auf die chemische Struktur, insbesondere auf die Art funktioneller Gruppen und den Oxidationszustand bestimmter Elemente (Kabir/2004). Im Prinzip können mit der XPS-Analyse alle Elemente nachgewiesen werden, lediglich Wasserstoff und Helium sind auf Grund des sehr kleinen Wirkungsquerschnittes für die Ionisation (bei den verwendeten Anregungsenergien) nicht nachweisbar. XPS-Messungen müssen unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden. Die Druckreduzierung dient zum einen dazu, die bereits auf der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküle zu entfernen und somit die eigentliche Oberfläche des Festkörpers freizulegen. Zum anderen wird die Anlagerung weiterer bzw. neuer Atomlagen auf der Probenoberfläche verhindert, die bei höheren Drücken durch Adsorption von Gasen im System möglich ist.

Die Abbildung 4.1.3-1 zeigt das Prinzip der XPS-Messung.



Abbildung 4.1.3-1: Prinzip der XPS-Messung (Lukowski /2009)

In der vorliegenden Arbeit kommt überwiegend das Röntgen-Photoelektronenspektrometer Ultra-System der Firma Kratos Analytical am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung in Bremen zum Einsatz. Die Nachweisgrenze des Geräts liegt bei ca. 0,1 Atomprozent. Zur Bestrahlung der Proben wird eine monochromatische Al Ka Strahlungsquelle verwendet. Die Analysenfläche der Proben beträgt bei den Messungen höchstens ca. 0,7 mm x 0,7 mm. Die Passenergie (Maß für die Energieauflösung) hat in den Übersichtsspektren einen Wert von 160 eV und in hochaufgelösten Linienspektren einen Wert von 20 eV. Mit der Messung kann eine Informationstiefe von bis zu 10 nm erreicht werden. Die Messungen auf den plasmabehandelten Proben erfolgen, wenn nicht anders bei der Auswertung der Ergebnisse angegeben wird, auf der Spurmitte von Plasmabehandlungsspuren. Die XPS-Analyse wird in dieser Arbeit auch in Kombination mit einem Sputterverfahren genutzt, um ein chemisches Tiefenprofil vom Substrat zu erstellen. Indirekt soll so durch den Vergleich mit plasmabehandelten Proben auf mögliche abrasive Effekte durch das Plasma zurückgeschlossen werden. Dies geschieht auf folgende Weise: Durch sukzessives Absputtern der Oberfläche mit Argon-Ionen und einer anschließenden XPS-Analyse wird ein chemisches Tiefenprofil vom unbehandelten Substrat erstellt. Werden nun bei der XPS-Analyse des plasmabehandelten Substrats charakteristische Elemente festgestellt, die beim Absputtern des unbehandelten Substrats in tieferen Bereichen bestimmt worden sind, weist dies möglicherweise auf abrasive Effekte des Plasmas hin. Das Tiefenprofil wird an einem Labor der EADS Innovations Works in Ottobrunn erstellt. Als XPS-Gerät wird dazu das Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe der Firma Physical *Electronics* eingesetzt. Zur Bestrahlung der Proben wird wie bei den Messungen am *Fraunhofer Institut* eine monochromatische Al K<sub> $\alpha$ </sub> Strahlungsquelle verwendet. Der Messfleckdurchmesser beträgt ca. 100 µm. Die Passenergie für die Übersichtspektren beträgt 117,40 eV, für die hochaufgelösten Linienspektren 11,75 eV.

Die Auswertung der Spektren erfolgt an den beiden Instituten vor Ort.Die berechneten Relativkonzentrationen der funktionellen Gruppen ergeben sich aus dem Anteil der funktionellen Gruppen am Kohlenstoff.

## 4.1.4 Chemische Rasterkraftmikroskopie

Die chemische Kraftmikroskopie (engl.: Chemical Force Microscopy, CFM) ermöglicht die nanometergenaue topographische und spezifische chemische Abbildung beliebiger Oberflächen. Interessante Einsatzgebiete für die CFM finden sich in der lackverarbeitenden Industrie, wo es darauf ankommt, Oberflächen für eine gute Haftung von Lack, z.B. durch eine Plasmabehandlung, vorzubereiten. So lassen sich mit der CFM gut die Homogenität und Behandlungsbreite von Plasmabehandlungen bestimmen (Akari et al./2005).

Der chemischen Rasterkraftmikroskopie liegt das Messprinzip der klassischen Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy; AFM) zugrunde, die von Binnig et al. (1986) entwickelt wurde. Bei der AFM tritt eine sehr feine Messsonde, welche die Spitze eines etwa 100 µm bis 200 µm langen Federbalkens (engl.: Cantilever) bildet, mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung und wird in xy-Richtung über diese gerastert. Die Verbiegung des Cantilevers wird durch die Ablenkungen eines auf die Spitze gerichteten Laserstrahls detektiert und zusammen mit den Rasterinformationen zur Abbildung genutzt. Für die Detektion des abgelenkten Laserstrahls wird eine positionsempfindliche Vier-Quadranten-Photodiode verwendet (siehe Abbildung 4.1.4-1). AFM und CFM unterscheiden sich dadurch, dass bei der CFM ausschließlich chemisch einheitlich modifizierte Sondenspitzen genutzt werden und die Messungen in flüssigen Abbildungsmedien erfolgen. Zur Modifikation der Sondenspitze werden meist niedermolekulare, sich selbst organisierende Moleküle verwendet. Die auf diese Weise erzeugten Monoschichten weisen eine definierte kristalline Struktur auf und erlauben die Terminierung der Sondenspitze mit definierten funktionellen Gruppen (Schneider/2002). Die Stärke der an einem Ort der Oberfläche gemessenen spezifischen Wechselwirkung zwischen der Messsonde und der Probenoberfläche erlaubt Rückschlüsse über die Dichte der spezifisch detektierten chemischen Endgruppen der Probenoberfläche. Beim Abtasten der Oberfläche wird die chemische Messsonde an jedem Messpunkt mit der Oberfläche in Kontakt gebracht und wieder getrennt (Akari/2006). Beim Trennen wird an jedem Messpunkt eine Adhäsionskraft F<sub>adh</sub> zwischen der CFM-Messsonde und der Probe gemessen. Es existiert eine Reihe von Daten zu unterschiedlichen Adhäsionskräften F<sub>adh</sub> zwischen CFM-Messsonden und chemisch definierten Probenoberflächen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen (Luft, organischen Lösemitteln und Wasser). Hierzu sei auf die Übersicht von Noy et al. (1997) verwiesen.

Die Abbildung 4.1.4-1 zeigt in einer schematischen Darstellung das Messprinzip der CFM mit einer CH<sub>3</sub>-funktionalisierten Messsonde.



Abbildung 4.1.4-1: Darstellung des Messprinzips der CFM mit einer CH<sub>3</sub>-funktionalisierten Messsonde, die sich in adhäsiver Wechselwirkung mit einer hydrophoben Spezies befindet (in Anlehnung an Akari [2006] und an Schieferdecker [2005])

Messpunkte, mit denen eine CH3-funktionalisierte Messsonde in starke adhäsive Wechselwirkung tritt, werden als hydrophob eingeordnet; Messpunkte, mit denen eine CH3-funktionalisierte Messsonde in schwache Wechselwirkung tritt, sind als hydrophil einzuordnen. Die erfassten Daten einer CFM-Messung können bildgebend oder spektral ausgewertet werden; beide Evaluationsverfahren werden in dieser Arbeit angewendet. Ferner ist es möglich, mit der Rasterkraftmikroskopiemesssonde spektroskopische Messungen an definierten Messwegen quer zur Plasmabehandlungsspur oder auf ihr entlang durchzuführen. Dieses Messverfahren kann angewendet werden, um die Breite, die Homogenität und die chemische Beschaffenheit von Plasmabehandlungsspuren zu messen und zu beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wird für die CFM-Analyse ein MultiMode- AFM-Gerät der Fima Veeco mit dem Controller 3A an einem Labor der Firma Nanocraft eingesetzt. Die Plasmabehandlung der Proben wird am Fraunhofer-Institut in Bremen durchgeführt, danach werden die behandelten Proben in einem mit Argongas gefüllten Behälter für die CFM-Analyse zur Firma Nanocraft in Enningen überführt. Zur Herstellung der CFM-Messsonden werden handelsübliche AFM-Spitzen eingesetzt, die mit einer 70 nm Goldschicht bedampft und anschließend mit CH<sub>3</sub>-Gruppen hydrophobiziert sind. Der Krümmungsradius der Messsonde beträgt ca. 20 nm. Die Messungen werden in einem wässrigen Umgebungsmedium durchgeführt.

# 4.1.5 Messung der Oberflächentemperatur

Die Messung der Oberflächentemperatur soll dazu dienen, mögliche Effekte einer thermischen Degradation der Substratoberfläche durch die Plasmabehandlung zu bewerten und die Prozessparameter Verfahrgeschwindigkeit und Düsenabstand anhand der am industriellen Bauteil maximal zulässigen Temperatur von 80 °C für eine Anwendung einzugrenzen. Zur Untersuchung der Oberflächentemperatur des Substrats wird eine *Taurus 110k SM Pro*-Infrarotkamera benutzt. Bei der Infrarotkamera handelt es sich um eine 168 Hz Vollbildfrequenz-kamera. Die Anlage verfügt über einen Cadmium-Quecksilber-Tellurid-Detektor. Die Integrationszeit der Kamera beträgt 1 ms bei einer Bildrate von 140 Bilder /s. Das Bildformat beträgt 384 x 288 Pixel. Vor der Durchführung der Temperaturmessungen ist eine Kalibrierung der Kamera an der Messoberfläche erforderlich, da die Infrarotemissionen materialabhängig sind. Dazu wird das Substrat in einem Ofen bei einer definierten Temperatur von 80° ± 1° C erhitzt. Nach der Kalibrierung kann eine Genauigkeit von bis zu 1 K bei den Messungen erreicht werden.

# 4.2 Untersuchung der flüssigen Außenbeschichtungsstoffe

## 4.2.1 Messung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungen des flüssigen Außengrundanstrichs und des Decklacks werden bestimmt, um zum einen die Adhäsionsarbeit zu berechnen und zum anderen den Einfluss der Oberflächenspannung auf den Verlauf der Außenbeschichtung in Abhängigkeit von der Verarbeitungszeit der Beschichtungsstoffe zu bewerten. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung werden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet.

#### • Wilhelmy-Platten-Messung

Bei der *Wilhelmy*-Platten-Messung wird die Oberflächenspannung  $\sigma_1$  bestimmt, indem eine Kraft gemessen wird, mit der eine aufgeraute Platinplatte in die Flüssigkeit hineingezogen wird. Zwischen der um das Gewicht der Platte bereinigten *Wilhelmy*-Kraft F<sub>w</sub>, der benetzten Länge L der Platte , dem an der Platte gemessenen Randwinkel  $\theta$  und der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  gilt folgende Gleichung:

$$\sigma_l = \frac{F_W}{L \cdot \cos \theta} \tag{4.2.1-1}.$$

Um den Schwierigkeiten der Randwinkelbestimmung aus dem Weg zu gehen, ist die Oberfläche aufgerauht. Diese Oberflächenbehandlung gewährleistet, dass der Randwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Platte nahezu 0° ist. Die benetzte Länge L entspricht dem Umfang der Platte. Der Umfang beträgt bei den durchgeführten Messungen 40 mm. Das Prinzip der *Wilhelmy*-Platten-Messung wird in der Abbildung 4.2.1-1 veranschaulicht.



Abbildung 4.2.1-1: Darstellung des Messprinzips der Wilhelmy-Platten-Messung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung  $\sigma_1$  basiert auf Dreifachmessungen. Die Messung wird 15 min nach der Anmischung des Beschichtungsstoffs durchgeführt. Für die Messung wird eine *DCAT 11*-Anlage der Firma *Dataphysics* verwendet.

### • Du Noüy-Ring-Messung

Alternativ zur *Wilhelmy*-Platten-Messung wird die Oberflächenspannung des Außengrundanstrichs und des Decklacks über die *Du Noüy*-Ring-Messung bestimmt. Die Messung erfolgt mit einem Tensiometer der Firma *Krüss*. Dabei wird ein horizontaler Platinring mit bekanntem Radius R in die Flüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen. Gemessen wird die Kraft  $F_{max}$ , die erforderlich ist, um den Ring mit dem benetzten Umfang durch die Grenzfläche zu ziehen. Die Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung lautet:

$$\sigma_l = \frac{F_{\max}}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot f_{Korr}$$
(4.2.1-2).

Bei dem Ausdruck  $f_{Korr}$  handelt es sich um einen Korrekturfaktor. Durch diesen wird das Gewicht der am Ring anhaftenden Flüssigkeit und der Fehler berücksichtigt, der durch den Radius des Ringdrahtes entsteht (Meichsner et al./2003).

Das Prinzip der Du Noüy-Ring-Messung wird in der Abbildung 4.2.1-2 veranschaulicht.



Abbildung 4.2.1-2: Du Noüy-Ring-Messung zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung mit der Ring-Messung geschieht zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anmischung der Beschichtungsstoffe, um die Veränderungen der Oberflächenspannung zu unterschiedlichen Verarbeitungszeiten der Beschichtungsstoffe zu beschreiben. Nach *Smith* et al. (1961) ist die Oberflächenspannung neben der Viskosität und der Schichtdicke einer der Beschichtungsstoffparameter mit Einfluss auf den Verlauf der Beschichtungsstoffe.

#### 4.2.2 Messung der Viskosität

Nach der Gleichung 2.5-1 ist die Viskosität eine der Größen, die den Verlauf einer Beschichtung auf dem Substrat beeinflussen. Um zu bewerten, inwieweit verschiedene Verarbeitungszeitpunkte der Außenbeschichtung nach ihrer Anmischung die Viskosität und folglich den Verlauf der Beschichtung auf den unterschiedlich vorbehandelten Substraten beeinflussen, werden in Abhängigkeit vom Verarbeitungszeitpunkt Viskositätsmessungen in Kombination mit *Orange Peel*-Messungen an gealterten Beschichtungen durchgeführt. Die Viskosität des flüssigen Außengrundanstrichs und des flüssigen Decklacks wird über ein koaxiales Zylinder-Messsystem bestimmt. Hierbei befindet sich ein Scherspalt zwischen einem rotierenden Innenzylinder und einem dazu koaxialen Becher, in dem sich der flüssige Beschichtungsstoff befindet (siehe Abbildung 4.2.2-1). Die Viskosität η der Beschichtung ist der Quotient aus der Schubspannung  $\tau$  und der Scherrate  $\dot{\gamma}$ :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \tag{4.2.2-1}.$$

Verwendet wird für die Messungen ein *Anton Paar Physica MCR 300*-Gerät. Die Temperatur beträgt während der Viskositätsmessungen ca. 23 °C.

Die Messungen werden zu unterschiedlichen Zeiten nach Anmischung der Beschichtungsstoffe bei unterschiedlichen Scherraten durchgeführt, um einerseits den Einfluss der verschiedenen Verarbeitungszeitpunkte der industriellen Lackierung und andererseits den Einfluss unterschiedlich starker mechanischer Einwirkungen auf die Viskosität des Beschichtungsstoffs (bei einer Lackapplikation) zu simulieren.



Abbildung 4.2.2-1: Koaxiales Zylinder-Messsystem zur Bestimmung der Viskosität flüssiger Beschichtungsstoffe

# 4.3 Methoden zur Haftungsuntersuchung

Verschiedene Haftungsuntersuchungsmethoden werden angewendet, mit denen die Stärke der Haftung der Außenbeschichtung (Außengrundanstrich oder Decklack) auf den als Substraten fungierenden Vorbeschichtungen gemessen wird.

## 4.3.1 Gitterschnitttest

Der Gitterschnitttest ist eine einfache empirische Prüfung zur Beurteilung des Verbundes von ein- und mehrschichtigen Lackierungen mit dem Untergrund und den einzelnen Schichten untereinander. Dieser Test wird in der Industrie zur einfachen qualitativen Bewertung der Haftung von Beschichtungen auf Substraten sehr häufig eingesetzt. Als Prüfgerät schreibt die *ISO 2409* (2007) Schneidemesser bestimmter Form und Abmessungen vor. Die Auswahl des Schneidegerätes beim Gitterschnitttest hängt von der Schichtdicke und von der Art der Beschichtung ab. Bei den Gitterschnitttests werden in die Probe im rechten Winkel Schnitte eingeritzt, so dass ein Gitter mit mindestens 25 Quadraten entsteht, ein so genannter Gitterschnitt. Zur Auswertung wird ein Klebeband mit definierter Haftkraft auf die belastete Stelle gedrückt und anschließend bei möglichst gleicher Abzugsgeschwindigkeit von der Oberfläche gezogen. Durch Vergleich mit den Standardbildern werden Gitterschnittkennwerte (Gt) von 0 bis 5 vergeben (Goldschmidt und Streitberger/2002).

Zur Einordnung der Gitterschnittergebnisse sei auf die Tabelle 4.3.1-1 verwiesen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Gitterschnitttests maschinell, zum Teil auch manuell mit einem Skalpell durchgeführt. Jede Messung nach dem Gitterschnitttestverfahren wird in der vorliegenden Arbeit dreifach durchgeführt.

Die Substrate (Vorbeschichtungen) haben innerhalb einer Versuchsreihe den gleichen Alterungszustand. Die Außenbeschichtungen auf den Substraten sind zum Zeitpunkt der Gitterschnitttests sieben Tage alt. Die Gitterschnittergebnisse werden nach *ISO 2409* bewertet. Hierzu sei auf Tabelle 4.3.1-1 verwiesen. Um auch den Einfluss von Wasser auf die Haftung der Beschichtung auf das Substrat zu überprüfen, wird ein Teil der gealterten Gitterschnitttestproben zusätzlich einer 14 d Lagerung in Wasser unterzogen. Im Anschluss an die Auslagerung wird dann nach einer definierten Konditionierungszeit die Gitterschnittprüfung an der Probe durchgeführt. Durch die Auslagerung der Proben in Wasser wird die Widerstandsfähigkeit des Verbunds zwischen der Beschichtung und dem Substrat gegenüber Wasser untersucht. Wasser kann in Beschichtungssysteme hineindiffundieren und durch eine Anlagerung an der Grenzschicht zu einer Reduzierung der Haftung des Beschichtungsstoffes auf dem Substrat führen. Dies tritt vor allem dann auf, wenn die Bindungsaffinität des eindiffundierenden Wassers zum Substrat höher ist als die des Beschichtungsstoffes zum Substrat (Brasholz/1978). Die Folge kann eine Delamination des Beschichtungsstoffes sein. Wasser ist die Substanz, mit der Beschichtungen unter realen Betriebsbedingungen in der Luftfahrt am häufigsten in Kontakt kommen.

Gitterschnitt- Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzung aufgetreten ist
		(Beispiel für sechs parallele Schnitte)
0	Die Schnittränder sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	-
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt.	<b>++++</b>
	Abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	+++++
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt.	
	Abgeplatzte Fläche größer als 5 %, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	<b>+††††</b>
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt.	
	Abgeplatzte Fläche größer als 15 %, aber nicht größer als 35 % der Gitterschnittfläche.	+####
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt.	
	Abgeplatzte Fläche größer als 35 %, aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	—

Tabelle 4.3.1-1: Bewertungsschema für Gitterschnittergebnisse nach ISO 2409 (2007)
#### 4.3.2 Stirnabzugstest

Beim Stirnabzug wird ein definierter Prüfstempel auf die Oberfläche der Beschichtung geklebt und die maximale Kraft gemessen, die notwendig ist, um diesen zusammen mit der Schicht wieder abzuziehen. Es ist wichtig, dass die Haftung der Klebstoffe besser ist als die der zu prüfenden Beschichtung. Außerdem dürfen die Klebstoffe keine Quellungen in der zu prüfenden Lackierung hervorrufen. Die Messung wird mit Hilfe einer Zugprüfmaschine durchgeführt. Ermittelt wird die Bruchfestigkeit aus der Kraft F<sub>z</sub>, die bis zur Enthaftung aufzubringen ist, bezogen auf die Messfläche A<sub>G</sub>. Die Analyse des Bruchbildes, d.h. Lage und Größe der Trennfläche, führt zu weiteren Informationen über das Haftungsverhalten der Lackierung (Goldschmidt und Streitberger/2002).

Abbildung 4.3.2-1 zeigt in einer schematischen Darstellung das Messprinzip des Stirnabzugstest anhand des in dieser Arbeit getesteten Verbundsystems.



Abbildung 4.3.2-1: Schematische Darstellung der Stirnabzugsprüfung

Die durch den Stirnabzug ermittelten Haftwerte dürfen nicht mit der Haftfestigkeit gleichgesetzt werden, da die Messungen durch folgende Faktoren beeinflusst werden (Bischof und Possart/1982):

- Aufgrund der Kohäsionsfestigkeit der Beschichtung werden beim Verkleben des Stempels mit der Beschichtung Kräfte auf die Umgebung des Prüfstempels übertragen, wodurch die beanspruchte Fläche in undefinierbarer Weise vergrößert wird. Diese Fehlerquelle kann z. T. vermieden werden, wenn die Beschichtung um den Stempel herum durchgetrennt wird.
- Infolge einer möglichen Biegung des Substrats während der Beanspruchung treten in der Grenzschicht zwischen dem Substrat und der Beschichtung Biegespannungen auf. Der Einfluss der Biegespannungen wird umso größer, je geringer die Substratdicke ist.
- Ungleichmäßige Spannungsverteilungen werden durch eine ungleichmäßige Dicke der Beschichtung hervorgerufen.

Eine Forderung an die Versuchsanordnung besteht in der konzentrischen Verklebung der Prüfstempel, da sonst beim Abziehen ein zusätzliches Moment in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat wirkt. Die Haftungsprüfung wird mit einer Anlage der Firma *Zwick* durchgeführt. Die Anlage verfügt über einen 20 kN Kraftaufnehmer, die Abzugsgeschwindigkeit des Stempels beträgt 0,7 mm/min. Die Prüfstempelfläche hat eine Fläche von 312,6 mm<sup>2</sup>. Als Klebstoff wird ein Zwei-Komponenten-Epoxid-Klebstoff, der *Araldit 2011*, verwendet. Die Trocknung des Klebstoffs zwischen dem Stempel und der Beschichtung erfolgt bei Raumtemperatur. Sie beträgt mindestens 48 h. Da der Klebstoff bei der Applikation des Stempels auf die Probenoberfläche überquillt, ist die Klebfläche größer als die Stempelfläche. Aus diesem Grund werden vor der Durchführung des Stirnabzugstests (sechs) Tangentialschnitte mit einem Skalpell um den Stempel herum durchgeführt, um die undefinierte Fläche besser zu definieren. Nach der Stirnabzugsprüfung werden mit einer Schieblehre die Klebflächen nachvermessen und die sich daraus ergebenden Abweichungen zur idealen Kreisfläche von 312,6 mm<sup>2</sup> addiert. Jede Messung mit dem Stirnabzug wird in der vorliegenden Arbeit dreifach durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Durchführung der Stirnabzugstest sind die Beschichtungen auf den Substraten sieben Tage alt, die Substrate (Vorbeschichtungen) haben innerhalb einer Versuchsreihe den gleichen Alterungszustand.

## 4.3.3 Hochdruckwasserstrahltest

Bei dieser Haftungstestmethode wird Wasser unter Hochdruck auf das beschichtete Substrat gestrahlt, um wie beim Gitterschnitttest und dem Stirnabzugstest aus dem Bruchverhalten der Beschichtung Rückschlüsse zur Höhe der Haftung der Beschichtung auf dem Substrat ziehen zu können. Das Testverfahren wird bei der Firma *AKZO Nobel* in Sassenheim an beschichteten Probenoberflächen durchgeführt. Die Substrate (Vorbeschichtungen) haben innerhalb einer Versuchsreihe zum Zeitpunkt des Hochdruckwasserstrahltests den gleichen Alterungszustand. Die Beschichtung auf den Substraten muss vor dem Haftungstest mindestens 7 Tage bei Raumtemperatur gealtert sein. Ferner müssen die Proben vor der Durchführung des Tests für 24 h einer Auslagerung in demineralisiertem Wasser unterzogen werden. Vor der Auslagerung in Wasser werden mit einem Skalpell zwei tiefe Schnitte in die Proben eingeritzt. Die Skalpellschnitte auf den Proben haben zueinander einen Winkel von 30°. Die Proben werden mit einem maximalen Druck von 150 bar an der angeschnittenen Stelle der Probe für maximal 4 min senkrecht angestrahlt. Das Prinzip des Hochdruckwasserstrahltests ist in Abbildung 4.3.3-1 schematisch dargestellt. Jede Messung mit dem Hochdruckwasserstrahltest wird in der vorliegenden Arbeit mindestens zweifach durchgeführt.



Abbildung 4.3.3-1: Prinzip des Hochdruckwasserstrahltests

Die Bewertung der erhaltenen Ergebnisse wird entsprechend einem in der Firma *AKZO Nobel* verwendeten Bewertungsprinzip vorgenommen (siehe Abbildung 4.3.3-2). Je größer der flächenmäßige Anteil der Enthaftung der Beschichtung auf dem Substrat ist, desto geringer ist die Stärke der Haftung der Beschichtung auf dem Substrat zu bewerten. Der größte Kennwert, der einer sehr schwachen Haftung der Beschichtung auf dem Substrat entspricht, ist der Kennwert 5.



Abbildung 4.3.3-2: Bewertungsschema zur Einordnung von Hochdruckwasserstrahltestergebnissen (te Riet/2009)

# 4.4 Wave Scan-Messung

Zur Bewertung der Welligkeitsstrukturen bzw. des *Orange Peels* der Beschichtungsstoffoberflächen wird ein optisches Messgerät, das *Wave Scan-Dual*-Gerät der Firma *byk-Gardner*, benutzt. Ein Laserlicht beleuchtet dabei die Probe unter einem Einfallswinkel von 60°, ein Detektor auf der Gegenseite empfängt die reflektierte Strahlung. Wird das Messgerät über eine Strecke von 100 mm Länge bewegt, so erhält man das Profil der reflektierten Lichtintensität und damit das optische Profil der Oberfläche (Weckerle/2003). Durch mathematisches Filtern wird das gemessene Helligkeitsprofil in langwellige (1,2 mm bis 12 mm) und kurzwellige (0,3 mm bis 1,2 mm) Strukturen aufgeteilt, um das Auflösungsvermögen des Auges bei ferner und naher Betrachtungsweise nachzubilden. Das Prinzip der *Wave Scan*-Messung ist schematisch in Abbildung 4.1.6-1 dargestellt.



Kurzwellige Strukturen Langwellige Strukturen

#### Abbildung 4.4-1: Darstellung zum Prinzip der Wave Scan-Messung (Fensterseifer/2004)

Die erfassten Wellenlängen für die kurzwelligen und langwelligen Welligkeitsstrukturen können in einer optischen, dimensionslosen Kenngröße, dem T-Wert (*Tension Value*), zusammengefasst werden. Die Messwertskala des T-Werts läuft von 0 bis 24. Ein T-Wert von 24 entspricht einer spiegelglatten Oberfläche. Der T-Wert 0 entspricht einer Oberfläche mit einem hohen Anteil an langwelligen Strukturen. Visuell werden solche Oberflächen, wie bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben, als welliges Muster heller und dunkler Flecken wahrgenommen. Die Abstände zwischen den einzelnen T-Werten beruhen auf Strukturverteilungen, die der physiologischen Wahrnehmung zugeordnet sind. Die Beurteilung des optischen Erscheinungsbildes durch die T-Wert-Analyse ist derzeit ein etabliertes Verfahren in der lackverarbeitenden Industrie.

Der T-Wert wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzt, um zum einen den Einfluss der Plasmabehandlung und zum anderen den Einfluss lackiertechnischer Parameter auf den *Orange Peel* der Außenbeschichtung zu bewerten. Für den ersten Untersuchungszweck werden Proben verwendet, die die in Abbildung 3.2-3 dargestellten Beschichtungsaufbauten haben. Die Messungen erfolgen hierzu dreifach an den einzelnen Schichtebenen. Die plasmabehandelten Proben müssen keiner Vorreinigung mit Isopropanol unterzogen werden, da die Präparation, Lagerung und Plasmabehandlung der Proben innerhalb kurzer Zeit unter kontaminationsfreien Bedingungen erfolgen.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

# 5.1 Untersuchungen zur Oberflächenenergie des Substrats

In diesem Abschnitt werden der Einfluss unterschiedlicher Plasmabehandlungsparameter (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse, Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat und Anzahl der Plasmabehandlungen) sowie der Einfluss der Lagerungszeit und der Umweltbedingungen auf die Oberflächenenergie des Substrats dargestellt.

#### 5.1.1 Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse

Die Anzahl der an der Substratoberfläche ablaufenden Reaktionen wird durch die Zeitdauer der Plasmabehandlung bestimmt. Je langsamer die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse ist, desto länger ist die Einwirkzeit des Luftplasmas auf die bestrahlte Teilfläche der Behandlungsspur und desto mehr polare funktionelle Gruppen entstehen an der Substratoberfläche. Prinzipiell folgt daraus, dass mit abnehmender Verfahrgeschwindigkeit der Düse, eine Zunahme des polaren Teils der Oberflächenenergie festzustellen sein sollte. Die polaren und dispersen Teile der Oberflächenenergie werden aus der Auswertung der Ergebnisse von drei Randwinkelmessungen auf einer Probe berechnet. Exemplarisch sind in Abbildung 5.1.1-1 die Ergebnisse einer Randwinkelmessung zu unterschiedlich vorbehandelten Grundanstrichoberflächen dargestellt. Die Abbildungen 5.1.1-2 bis 5.1.1-4 zeigen die Ergebnisse der Auswertung der Randwinkel in Form von Balkendiagrammen. Sie stellen die Abhängigkeit der Oberflächenenergie des Grundanstrichs, des Antistatiklacks und des Antierosionslacks von der Verfahrgeschwindigkeit der Düse bei einem konstanten Behandlungsabstand von 8 mm dar. Die Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse zwischen 1 m/min und 20 m/min sind auf der Abszisse aufgetragen. Auf der Ordinate ist die Oberflächenenergie angegeben. Die Oberflächenenergie ist gegliedert in einen polaren und einen dispersen Teil. Außerdem enthält das Diagramm zum Vergleich Oberflächenenergiewerte einer nur mit Isopropanol gereinigten Probe (Referenzprobe) und einer geschliffenen Probe. Zum Grundanstrich und Antierosionslack sind zwei Messreihen (A und B) erfolgt, zum Antistatiklack eine. Am Grundanstrich sind im Rahmen dieser Versuchsreihe unter Berücksichtigung des relativen Messfehlers keine signifikanten Veränderungen der Oberflächenenergie bei Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse zwischen 5 m /min und 20 m/min zu erkennen. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie ist erst bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 2 m/min festzustellen. Beim Antistatiklack ist zu sehen, dass dessen Oberflächenenergie bei abnehmenden Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse zwischen 1 m/min und 20 m/min steigt. Am Antierosionslack sind keine signifikanten Veränderungen für diesen Geschwindigkeitsbereich zu erkennen. Insgesamt ist festzustellen, dass die Oberflächenenergie aller drei Substratoberflächen bzw. deren polarer Teil signifikant nach einer Plasmabehandlung zunimmt. Vermutlich lässt sich die Erhöhung des polaren Teils der Oberflächenenergie nach einer Plasmabehandlung dadurch erklären, dass durch das Plasma eingebaute polare funktionelle Gruppen zu einer Hydrophilisierung der Oberfläche und somit zu einer verbesserten Benetzbarkeit mit der (polaren) Testflüssigkeit Wasser führen. Dies spiegelt sich bei der Berechnung der Oberflächenenergie in einer Zunahme des polaren Teils der Oberflächenenergie wider. Hierzu sei nochmal auf die Abbildung 5.1.1-1 hingewiesen, die den Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf den Randwinkel zeigt. In den Abbildungen 5.1.1-2 bis 5.1.1-4 ist außerdem zu sehen, dass die Oberflächenenergie der Referenzprobe vor der Plasmabehandlung bereits einen geringen polaren Teil enthält. Dieser polare Teil kann durch (nicht reagierte) polare funktionelle Gruppen der Beschichtungskomponenten erklärt werden. Zusätzlich fällt beim Grundanstrich und am Antierosionslack auf, dass das Schleifen zu einer Erhöhung sowohl des dispersen als auch des polaren Teils der Oberflächenenergie führt. Mögliche Erklärungen für die Zunahme des polaren Teils sind, dass durch das Schleifen entweder Reaktionen mit der Umgebungsluft angeregt werden, die zu einer Anreicherung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen führen, oder dass durch das Schleifen hydrophobe Adsorbatschichten abgetragen werden. Durch den Abtrag werden möglicherweise polare funktionelle Gruppen (z.B. Isocyanatgruppen bzw. Polyurethangruppen) freigelegt, die in höherer Konzentration unterhalb der Adsorbatschicht bzw. im Bulk des Polymers vorliegen als direkt an der Oberfläche. Erfahrungsgemäß werden bei einer Schleifbehandlung ca. 10 µm Material von der Oberfläche abgetragen. Die Zunahme des dispersen Teils der Oberflächenenergie nach der Schleifbehandlung kann dadurch erklärt werden, dass durch die Anrauung der Oberfläche Vertiefungen entstehen. Die Vertiefungen führen vermutlich durch Kapillareffekte vor allem bei den unpolaren Testflüssigkeiten zu einer Verringerung der gemessenen Randwinkel, was sich bei der Berechnung der Oberflächenenergie nach Owens und Wendt in einer Erhöhung des dispersen Teils der Oberflächenenergie des Substrats widerspiegelt. Generell sind die Schwankungen des dispersen Teils der Oberflächenenergie sämtlicher Proben wahrscheinlich auf Rauheitsunterschiede zwischen den unterschiedlich beschaffenen Probenoberflächen zurückzuführen.



Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse am Grundanstrich [m/min]

Abbildung 5.1.1-1: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf den Randwinkel des Grundanstrichs (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)



Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse am Grundanstrich [m/min]

Abbildung 5.1.1-2: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Oberflächenenergie des Grundanstrichs (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)



Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse am Antistatiklack [m/min]

Abbildung 5.1.1-3: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Oberflächenenergie des Antistatiklacks (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)



Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse am Antierosionslack [m/min]

Abbildung 5.1.1-4: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Oberflächenenergie des Antierosionslacks (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)

In der fertigungstechnischen Praxis ist zu berücksichtigen, dass die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse nicht zu gering sein darf, da eine zu geringe Behandlungsgeschwindigkeit zu hohen Prozesszeiten führt und damit vom betriebswirtschaftlichen Standpunkt her für eine industrielle Anwendung nicht mehr interessant wäre. Weiterhin kann eine zu langsame Verfahrgeschwindigkeit der Düse wegen einer zu langen Einwirkdauer des Plasmas zu einer thermischen Schädigung des Substrats und des Bauteilwerkstoffes oder zu einer prozesstechnisch nicht zulässigen Temperaturentwicklung auf dem Bauteil führen. Eine zu hohe Verfahrgeschwindigkeit der Düse kann wiederum dazu führen, dass die Einwirkdauer des Plasmas auf das Substrat nicht genügt, um eine ausreichende Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat zu erzeugen.

Bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min liegen am Grundanstrich Oberflächenenergiewerte in der gleichen Größenordnung wie nach einer Schleifbehandlung vor (siehe Abbildung 5.1.1-2). Die Oberflächenenergiewerte des Antistatik- und Antierosionslacks sind nach ihrer Plasmabehandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min sogar wesentlich höher als die der geschliffenen Probe. Folglich könnte ein mögliches Prozessfenster für die Plasmabehandlung aller drei Substratoberflächen in diesem Verfahrgeschwindigkeitsbereich der Düse liegen. Nähere Aussagen sind auschließlich auf dieser Datenbasis ohne die Betrachtung von Ergebnissen aus Haftungstests nicht möglich.

Grundsätzlich wurde versucht, die Messungen des Randwinkels auf der Spurmitte der Behandlungsspur vorzunehmen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es bei den Randwinkelmessungen zu Positionierungenauigkeiten der Messtropfen kommt, die sich dann auf das Ergebnis der Oberflächenenergiewerte auswirken. Um den Einfluss der Position des Messpunktes auf das Ergebnis der berechneten Oberflächenenergien bewerten zu können, wurde die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Position des Messpunktes der Randwinkels untersucht.Mit der Untersuchung wird gleichzeitig die Gelegenheit wahrgenommen, die Breite der Plasmabehandlungsspur grob einzugrenzen. In Abbildung 5.1.1-5 sind die berechneten Oberflächenenergien zu Messpunkten mit verschiedenen Abständen (0 mm, 10 mm, 20 mm) von der Mitte der Behandlungsspur bei verschiedenen Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse dargestellt. Aufgrund des Rotationsdurchmessers von ca. 20 mm ist zu erwarten, dass außerhalb eines Bereiches von 10 mm von der Spurmitte eine Abnahme der Oberflächenergie zu erkennen sein sollte.

Die Oberflächenenergien der Messpunkte, die sich 10 mm von der Spurmitte befinden (ergo am vermuteten Randbereich der Behandlungsspur), zeigen geringfügige Abweichungen von den Oberflächenenergien der Spurmitten. Die Oberflächenenergiewerte weichen weniger als 8% voneinander ab und befinden sich im Bereich des relativen Messfehlers. Eine deutliche Abnahme der Oberflächenenergie ist, wie erwartet, bei einem Abstand des Messpunktes von 20 mm von der Spurmitte festzustellen, die bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 5 m/min sogar fast 50% beträgt. Die Werte der Messpunkte bei einem Abstand von 20 mm von der Spurmitte liegen alle ungefähr in der Größenordnung des Oberflächenenergiewertes der Referenzprobe. Dies zeigt, dass bei einem Abstand von 20 mm von der Mitte der Behandlungsspur keine feststellbaren Plasmabehandlungseffekte vorliegen.



Abbildung 5.1.1-5: Abhängigkeit der Oberflächenergie von der Position des Messpunktes auf der Plasmabehandlungsspur

#### 5.1.2 Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat

In dieser Versuchsreihe soll am Grundanstrich untersucht werden, welchen Einfluss der Abstand zwischen der Probe und der Düse auf die Oberflächenenergie des Substrats hat und bei welchem Abstand der Düse keine Effekte auf die Oberflächenenergie vorliegen. Für die Beantwortung der zweiten Fragestellung ist ein Vergleich der Oberflächenenergiewerte der plasmabehandelten Proben mit dem Oberflächenenergiewert einer ausschließlich mit Isopropanol vorgereinigten Probe (Referenzprobe) erforderlich. Von den Ergebnissen der Messungen wird erwartet, dass mit zunehmendem Abstand der Düse zum Substrat die Oberflächenenergie des Substrats abnimmt. Denn mit zunehmendem Abstand stand nimmt vermutlich die Anzahl energiereicher und reaktiver Plasmaspezies, die auf die Substrat-oberfläche treffen, ab, da die Teilchen vor einem Aufprall bereits größtenteils mit der Umgebungsluft reagiert haben. Demnach steigt die Behandlungsintensität mit abnehmendem Düsenabstand.



Abbildung 5.1.2-1: Einfluss der Variation des Abstandes der Plasmadüse auf die Oberflächenenergie des Grundanstrichs (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

Die Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 5.1.2-1 bestätigt die Erwartungen. Auf der Abszisse sind die variierten Behandlungsabstände (bei konstanter Verfahrgeschwindigkeit der Düse von 20 m/min) dargestellt, auf der Ordinate die Werte zu den Oberflächenenergien. Die Ergebnisse zeigen, dass der polare Teil der Oberflächenenergie mit abnehmendem Abstand der Düse zum Substrat tendenziell zunimmt. Der disperse Teil der Oberflächenenergie bleibt dabei weitgehend konstant. Folglich erhöht sich insgesamt die Oberflächenenergie. Aus der Interpretation der Ergebnisse folgt, dass die Intensität der Plasmabehandlung mit verringertem Abstand der Düse zum Substrat steigt.

Da der Oberflächenenergiewert bei einem Abstand von 15 mm geringfügig über dem der Referenzprobe liegt, ist anzunehmen, dass bei diesem Abstand kaum ein Behandlungseffekt des Plasmas auf das Substrat vorliegt. Unterhalb von 10 mm ist eine signifikante Zunahme der Oberflächenenergie zu erkennen. Der Oberflächenenergiewert der Probe, die mit einem Abstand der Düse von 10 mm plasmabehandelt worden ist, ist ca. 12% höher als der der Probe, die mit einem Abstand von 15 mm behandelt worden ist. Für eine Behandlung in der industriellen Praxis bedeutet dies, dass der Behandlungsabstand unterhalb von 10 mm liegen sollte, da sich erst bei diesem Abstand deutliche Effekte der Plasmabehandlung auf die Oberflächenenergie zeigen. Bei einem Vergleich der Oberflächenenergie der plasmabehandelten Proben mit der der geschliffenen Probe ist zu erkennen, dass sich bei einem Abstand zwischen 6 mm und 10 mm die Oberflächenenergiewerte der plasmabehandelten Proben nicht signifikant voneinander unterscheiden, sie liegen in der gleichen Größenordnung wie nach einer Schleifbehandlung. Der Anteil des polaren Teils der Oberflächenenergie ist deutlich höher als der der geschliffenen Probe. Er beträgt ungefähr das Doppelte. Bei einem Abstand von 4 mm führt die starke Erhöhung des polaren Teils sogar dazu, dass die Oberflächenenergie des plasmabehandelten Substrats die Oberflächenenergie der geschliffenen Probe übersteigt. In der industriellen Praxis sind jedoch Abstände bis zu 4 mm aufgrund des Kollisionsrisikos der Plasmadüse mit gewölbten Flugzeugbauteiloberflächen auszuschließen. Der Behandlungsabstand sollte daher bei einer automatisierten Plasmabehandlung mindestens 6 mm betragen. Ob ein Behandlungsabstand zwischen 6 mm und 10 mm für eine hohe Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat ausreicht, wird im Rahmen von Haftungstests untersucht (siehe Abschnitt 5.5.2). Bei den folgenden Untersuchungen (Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen und Variation der Lagerungszeit), deren Ergebnisse in den Abschnitten 5.1.3 und 5.1.4 dargestellt werden, wird ein konstanter Abstand der Plasmadüse von 8 mm gewählt.

# 5.1.3 Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Behandlungsintensität ist neben der Reduzierung der Verfahrgeschwindigkeit und des Behandlungsabstands der Plasmadüse die Erhöhung der Anzahl an Plasmabehandlungen. Diese Methode ist besonders interessant, da sie ein geringeres Risiko hinsichtlich einer möglichen Schädigung des Substrats durch einen zu hohen Wärmeeintrag aufweist als bei einer Behandlung mit langsamer Verfahrgeschwindigkeit oder geringem Behandlungsabstand. Industriell kann solch ein Behandlungsprinzip durch mehrere hintereinander geschaltete Plasmadüsen oder durch mehrfach hintereinander durchgeführte Plasmabehandlungen realisiert werden.

In diesem Abschnitt wird dargestellt, inwieweit die Erhöhung der Oberflächenenergie bei einer Plasmabehandlung begrenzt ist bzw. wann eine Sättigung mit (polaren) funktionellen Gruppen an der Oberfläche bei einer Mehrfachbehandlung eintritt. In der Praxis bedeutet dies, dass nach Erreichen eines eventuell vorliegenden Sättigungspunktes keine Weiterbehandlung erfolgen sollte, da dies hinsichtlich einer weiteren Anreicherung mit funktionellen Gruppen nicht mehr effektiv wäre. Zur Beschreibung des Gehalts polarer Gruppen wird auch der Anteil des polaren Teils der Oberflächenenergie an der Gesamtoberflächenenergie genutzt. Er wird auch als Polarität bezeichnet (Wu/1982). Die Diagramme in den Abbildungen 5.1.3-1 bis 5.1.3-3 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen, die mit einer variierten Anzahl an Plasmabehandlungen erfolgt sind. Die Behandlungszahl beträgt zwischen 0 und 40 Zyklen. Die Verfahrgeschwindigkeit der Düse beträgt 20 m/min, der Behandlungsabstand 8 mm. Zwei Messreihen (A und B) sind dazu am Grundanstrich, jeweils eine am Antistatiklack und am Antierosionslack erfolgt. Die Messung der Referenzprobe beim Grundanstrich erfolgte separiert von den Messreihen A und B, im Diagramm ist das Messergebnis dazu gesondert gekennzeichnet.



Anzahl der Plasmabehandlungen am Grundanstrich [-]

Abbildung 5.1.3-1: Einfluss der Variation der Anzahl der Plasmabehandlungen auf die Oberflächenenergie des Grundanstrichs



Abbildung 5.1.3-2: Einfluss der Variation der Anzahl der Plasmabehandlungen auf die Oberflächenenergie des Antistatiklacks



Abbildung 5.1.3-3: Einfluss der Variation der Anzahl der Plasmabehandlungen auf die Oberflächenenergie des Antierosionslacks

Die Ergebnisse der Untersuchungen an allen drei Substratoberflächen zeigen, dass der polare Teil der Oberflächenenergie mit steigender Anzahl an Plasmabehandlungen zunimmt. Jedoch ist diese Zunahme begrenzt, wie besonders am Entwicklungsverlauf der Polarität deutlich wird. Die Entwicklung der Polarität der getesteten Substratoberflächen in Abhängigkeit von der Behandlungszahl ist in Abbildung 5.1.3-4 dargestellt.

Beim Grundanstrich ist eine Zunahme der Polarität bis zu einer Anzahl von 25 Behandlungen zu erkennen, beim Antistatiklack eine Zunahme bis zu einer Anzahl von 15 Behandlungen. Die Polarität beträgt beim Grundanstrich nach 25 Behandlungen fast 50%, beim Antistatiklack nach 15 Behandlungen fast 40%. Die Polaritäten beider Oberflächen nehmen nach einer Weiterbehandlung nicht mehr zu. Möglicherweise sind bei dieser Anzahl an Plasmabehandlungen die Oberflächen des Grundanstrichs und des Antistatiklacks mit polaren funktionellen Gruppen gesättigt. Bei der Oberflächenenergie des Antierosionslacks fällt auf, dass die Oberflächenenergie der Vorbeschichtung bereits nach der ersten Plasmabehandlung einen relativ hohen polaren Teil hat. So beträgt die Polarität des Antierosionslacks nach der ersten Behandlung ca. 50% und ändert sich kaum noch nach einer Weiterbehandlung. Zum Vergleich: Die Polarität des Grundanstrichs beträgt nach der ersten Behandlung erst ca. 35%, die des Antistatiklacks beträgt nur ca. 20%. Womöglich befindet sich die Oberfläche des Antierosionslacks bereits nach der einer Behandlung an der Grenze der maximalen Aufnahmekapazität für (polare) funktionelle Gruppen, so dass eine Weiterbehandlung nach der ersten Behandlung zu keinen signifikanten Veränderungen der Konzentration polarer funktioneller Gruppen und damit der Polarität führt. Für den Grundanstrich und den Antistatiklack scheint dies, wie bereits gesagt, nicht der Fall zu sein.



Abbildung 5.1.3-4: Einfluss der Anzahl an Plasmabehandlungen auf die Polarität unterschiedlicher Substratoberflächen

#### 5.1.4 Variation der Lagerungszeit nach der Plasmabehandlung

Im Vordergrund dieser Untersuchungen steht die Beantwortung der Fragestellung, wie lange der Behandlungseffekt der Plasmabehandlung an einer Vorbeschichtung anhält. Dazu werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Plasmabehandlung die Oberflächenenergiewerte des Grundanstrichs im Rahmen von drei Messreihen (A, B und C) bestimmt. Die Proben werden sowohl in einer gewöhnlichen Luftatmosphäre als auch in einer Atmosphäre, die mit dem organischen Lösemittel Isopropanol stark angereichert ist, gelagert. Isopropanol ist ein häufig verwendetes Lösemittel in der Lackierverarbeitungsindustrie. Die erzeugte Lösemittelatmosphäre stellt zwar eine Situation dar, die in der industriellen Praxis nicht eintritt, soll aber dazu dienen, die Stabilität der plasmaaktivierten Oberfläche gegenüber Extrembedingungen zu testen. Der Zeitraum zwischen der Behandlung und der Messung des Randwinkels soll der industriellen Lagerungszeit des zu lackierenden Bauteils entsprechen. Es wird erwartet, dass in beiden Atmosphären mit zunehmender Lagerungszeit der polare Teil der Oberflächenenergie infolge der Umorientierung der eingebauten (polaren) funktionellen Gruppen abnimmt.

Die Abbildung 5.1.4-1 zeigt die Ergebnisse zu den Proben, die nach der Plasmabehandlung in Luftatmosphäre gelagert worden sind. Zu sehen ist, dass die polaren Teile der Oberflächenenergiewerte bis zu einer Lagerungszeit von 24 h stabil sind. Nach 120 h sinkt der polare Teil der Oberflächenenergie deutlich und verändert sich kaum noch. Die dispersen Teile der Oberflächenenergie bleiben zu allen Zeitpunkten nahezu konstant. Die starke Abnahme des polaren Teils der Oberflächenenergie nach 120 h kann darauf hinweisen, dass die Haftung einer Beschichtung, die zu diesem Zeitpunkt auf einer plasmabehandelten Probe aufgetragen wird, geringer ist als die einer Beschichtung nach 24 h. Haftungsuntersuchungen mit dem Gitterschnitttest bestätigen diese Vermutung (siehe Anhang A3).



Lagerungszeit des plasmabehandelten Grundanstrichs in einer Luftatmosphäre [h]

Abbildung 5.1.4-1: Abhängigkeit der Oberflächenenergie des Grundanstrichs von der Lagerungszeit in einer Luftatmosphäre

Die Abbildung 5.1.4-2 zeigt in einem Diagramm die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Proben, die nach der Plasmabehandlung in lösemittelhaltiger Atmosphäre gelagert wurden. Insgesamt ist zu erkennen, dass die Werte der polaren Teile der Oberflächenenergien während der Lagerung tendenziell abnehmen, während die dispersen Teile zunehmen. Bereits nach 24 h ist der Wert des polaren Teils der Probe im Vergleich zu dem Wert der Probe zum Anfangszustand bzw. nach 2 h deutlich gesunken. Vermutlich nimmt gleichzeitig wie bei dem Versuch an der Luftatmosphäre die Konzentration sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen mit zunehmender Lagerungszeit infolge der Reorientierung der Moleküle an der Substratoberfläche ab, die zu erhöhten Randwinkeln der Testflüssigkeit Wasser und kleinen Randwinkeln der unpolaren Testflüssigkeiten auf der Substratoberfläche führt. Der disperse Teil der Oberflächenenergie nimmt tendenziell mit der Zeit zu. Vermutlich wird durch die lösemittelhaltige Umgebungsatmosphäre die Substratoberfläche mit der Zeit angequellt und dadurch rauer. Folglich werden aufgrund von Kapillareffekten an der rauen Substratoberfläche niedrigere Randwinkel für die unpolare Testflüssigkeit Dijodomethan und die schwach polare Testflüssigkeit Ethylenglykol gemessen, die sich dann bei der Auswertung nach Owens und Wendt (1969) als erhöhter disperser Teil der Oberflächenenergie widerspiegeln. Die Veränderung der Randwinkel der Testflüssigkeiten in Abhängigkeit von der Lagerungszeit der Proben in der Lösemittelatmosphäre ist im Anhang dieser Arbeit dargestellt (siehe Anhang A2).



Lagerungszeit des plasmabehandelten Grundanstrichs in einer Lösemittelatmosphäre [h]

Abbildung 5.1.4-2: Abhängigkeit der Oberflächenenergie des Grundanstrichs von der Lagerungszeit in einer lösemittelhaltigen Atmosphäre

# 5.2 Untersuchungen zur Oberflächenchemie und Topografie an einem ausgewählten Substrat

Der Einfluss der unterschiedlichen Plasmabehandlungsparameter (Verfahrgeschwindigkeit der Düse, Abstand zwischen Düse und Substrat und Anzahl der Plasmabehandlungen) auf die chemische Zusammensetzung und die Topografie der Substratoberfläche soll in diesem Abschnitt betrachtet werden. Hierzu wird die Modifikation der Grundanstrichoberfläche per Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (engl. Scanning Electronic Microscopy, SEM) und chemischer Rasterkraftmikroskopie (engl.: Chemical Force Microscopy, CFM) analysiert. Mit der SEM werden Draufsichtaufnahmen von der Oberfläche erstellt, die auch durch lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen ergänzt werden. Von den durchgeführten Untersuchungsmethoden stellen die XPS, SEM und CFM deutlich aufwändigere Verfahren als die Randwinkelmessung dar. Daher wird der Einfluss der Plasmabehandlung mit diesen Messverfahren nicht an allen, sondern an einer ausgewählten Substratoberfläche mit definierten Behandlungsparametern aus Abschnitt 5.1 untersucht.

#### 5.2.1 Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse

#### Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur Untersuchung des Einflusses der Verfahrgeschwindigkeit der Düse auf die Oberflächenenergie des Substrats wurde herausgefunden, dass mit abnehmender Verfahrgeschwindigkeit der polare Teil der Oberflächenenergie zunimmt. Welche chemischen Veränderungen genau zu dem Anstieg des polaren Teils geführt haben, konnte mit der Randwinkelmessung bzw. der Bestimmung der Oberflächenenergie nicht detailliert ermittelt werden. Näheren Aufschluss dazu sollen die Untersuchungsergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefern. Die Abbildung 5.2.1-1 zeigt in einem Balkendiagramm die Auswertung der Analyse. Die Oberflächenkonzentration der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Silizium und Magnesium plasmabehandelter Proben (Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse von 2 m/min und 20 m/min) sowie einer Referenzprobe und einer geschliffenen Probe sind im Diagramm angegeben. Der per XPS-Analyse detektierte Kohlenstoff ist grundlegender Bestandteil der Polymerkomponenten einer organischen Beschichtung. Der detektierte Sauerstoff ist hauptsächlich Bestandteil der Polyurethangruppen der Beschichtung, ebenfalls gilt dies für den Stickstoff. Das ermittelte Silizium kann vermutlich teilweise auf den Füllstoff Talkum zurückgeführt werden. Talkum hat die chemische Formel Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Da bei der XPS-Analyse auch Magnesium detektiert wurde, wird diese Vermutung zusätzlich bestärkt. Das Verhältnis der Konzentration zwischen Magnesium und Silizium entspricht jedoch nicht dem stöchiometrischen Verhältnis von 1,3, sondern liegt bei 2,3. D. h., dass weitere siliziumhaltige Verbindungen neben Talkum in der Beschichtung enthalten sind. Dabei handelt es sich wahrscheinlich unter anderem um organische Siliziumverbindungen. Das hochaufgelöste XPS-Spektrum von Silizium weist nämlich auch auf das Vorhandensein siliziumorganischer Verbindungen hin (siehe Anhang B8).



Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse am Grundanstrich [m/min]

Abbildung 5.2.1-1: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Elementkonzentration der Grundanstrichoberfläche (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)

Wahrscheinlich liegen Stickstoff und Silizium in geringerer Konzentration an der Substratoberfläche als in der Polymermatrix vor, wie das Ergebnis einer chemischen Tiefenprofilanalyse eines Messbereichs einer unbehandelten Probe vermuten lässt (siehe Abbildung 5.2.1-2). Erklärungen hierfür können die Anlagerung von Adsorbatschichten auf der Probenoberfläche und das Herabsetzen (schwerer) siliziumhaltiger Stoffe (z.B. Füllstoffe) in die unteren Bereiche der Polymermatrix des Beschichtungsstoffes während seines Aushärtungsprozesses sein.



Abbildung 5.2.1-2: Chemisches Tiefenprofil der Elemente Silizium und Stickstoff des Grundanstrichs (Referenzprobe)

Bei den plasmabehandelten Proben ist zu sehen, dass die Sauerstoffkonzentration mit abnehmender Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse zunimmt. Die Konzentration an Kohlenstoff bleibt nach der Plasmabehandlung mit 20 m/min weitgehend konstant, bei einer Behandlung mit 2 m/min ist eine deutliche Abnahme der Konzentration des Kohlenstoffs zu erkennen. Der Anstieg der Sauerstoff-konzentration lässt sich durch den Einbau von Sauerstoffspezies in die Polymeroberfläche erklären. Der eingebaute Sauerstoff kann einerseits aus dem Luftplasma oder aus der Umgebungsluft stammen, deren Sauerstoff nach der Plasmabehandlung mit 2 m/min als auch nach einer Schleifbehandlung erhöht sich die Konzentration silizium- und stickstoffhaltiger Verbindungen. Signifikant ist der Anstieg der Siliziumkonzentration, der insbesondere bei einem Vergleich der XPS-Analyseergebnisse mit denen weiterer Referenzproben des Grundanstrichs auffällt. Gewöhnlicherweise ist die gemessene Konzentration des Siliziums an den (unbehandelten) Referenzmesspunkten nicht höher als 2,8%, wie die Ergebnisse aus weiteren Versuchsreihen an neun verschiedenen Referenzmesspunkten zeigen (siehe Abschnitte 5.2.2 und 5.2.3).

Der Anstieg der Silizium- und Stickstoffkonzentration nach der Plasmabehandlung kann durch verschiedene Effekte des Plasmas erklärt werden. Hinsichtlich der Erhöhung der Stickstoffkonzentration besteht z.B. die Möglichkeit, dass aus dem Luftplasma Stickstoff in die Substratoberfläche eingebaut worden ist. Ferner kann nach einer Plasmabehandlung mit einer niedrigen Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse ein geringfügiger Abtrag oberer Moleküllagen und Polymerfragmente an der Substratoberfläche dazu geführt haben, dass Stickstoff (als Bestandteil der Polyurethangruppen) und ferner Silizium freigelegt werden, die in höherer Konzentration in den tieferen Bereichen der Beschichtung vorliegen als an der Oberfläche. Der Materialabtrag beruht jedoch nicht wie bei einer Schleifbehandlung auf einem mechanischen Abtragsprozess, sondern auf plasmaoxidativen und vermutlich auch auf thermischen Degradationsprozessen. Er ist vermutlich deutlich geringer als bei einer Schleifbehandlung, bei der Materialabtrag erfahrungsgemäß ca. 10 µm beträgt. Durch den thermischen Eintrag des Plasmas werden möglicherweise auch Adsorbatschichten an der Substratoberfläche entfernt, so dass darunter liegende silizium- und stickstoffhaltige Verbindungen nach der Plasmabehandlung eher im XPS detektiert werden. Ebenfalls kann es sein, dass Transportprozesse innerhalb des Substrats zum Anstieg der Siliziumkonzentration nach der Plasmabehandlung beigetragen haben. Durch einen erhöhten Wärmeeintrag können beispielsweise organische Siliziumverbindungen angeregt worden sein, verstärkt aus dem Bulk des Substrats an die Oberfläche zu migrieren. Nähere Details zu den Oberflächentemperaturen während der Plasmabehandlung enthält der Abschnitt 5.3 in dieser Arbeit. Zusammengefasst kann davon ausgegangen werden, dass eine Synergie unterschiedlicher Effekte des Plasmas auf das Substrat vorliegt, die zum Anstieg der Silizium- und Stickstoffkonzentration nach einer Plasmabehandlung mit niedriger Verfahrgeschwindigkeit führt. Die Abbildung 5.2.1-3 zeigt die Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppen der Referenzprobe, der geschliffenen Probe und der Proben nach unterschiedlichen Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse. Angegeben sind auf der Ordinate die Konzentration von aliphatischen Gruppen (C-H), Hydroxyl- und Ethergruppen (C-O-R), Keto- und Aldehydgruppen (C=ORR) sowie Carboxyl- und Estergruppen (C=OOR). Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Plasmabehandlung der Substrate mit einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 20 m/min die Konzentration der C-O-R-, C=ORR- und C=OOR-Gruppen zunimmt. Die Konzentration der C-H-Gruppen nimmt dagegen ab. Bei den C=ORR-Gruppen ist bei der mit 2 m/min plasmabehandelten Probe im Vergleich zu der Probe, die mit 20 m/min behandelt worden ist, eine geringfügige Abnahme der Konzentration festzustellen. Ob der Konzentrationsunterschied auf eine Wechselwirkung der Grundanstrichoberfläche mit dem Plasma zurückzuführen ist oder auf die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Probenoberflächen, kann nicht gesagt werden. Sollte die Abnahme der Konzentration der Aldehydgruppen auf einen Effekt des Plasmas zurückzuführen sein, kann eine mögliche Erklärung dafür sein, dass ein Teil an der Oberfläche bestehender Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen oxidiert worden ist. Die Konzentration der C=ORR-Gruppen nimmt dabei folglich ab und die Konzentration der C=OOR-Gruppen zu. Die Zunahme der C=OOR-Gruppen kann aber auch zum Teil darauf beruhen, dass durch einen Abtrag Polyurethangruppen aus der Polymermatrix, die bei der Auswertung der XPS-Analyse als C=OOR-Gruppen erfasst werden, freigelegt werden. Dieser Effekt liegt vermutlich insbesondere an der geschliffenen Probe vor. Zu erwarten ist, dass die eingebauten funktionellen Gruppen zu einer erhöhten Wechselwirkung des Substrats mit einem darauf aufgetragenen Epoxid-Außengrundanstrich führen. Studien an Polyethylen haben beispielsweise gezeigt, dass der Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Polymeroberfläche die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen einer Epoxid-Schicht und einer modifizierten Polyethylenoberfläche erhöht (Chew et al./1984). So kann es zu Reaktionen von Epoxid-Gruppen der Beschichtung mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen des Substrats kommen.



Abbildung 5.2.1-3: Einfluss der Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Konzentration funktioneller Gruppen der Grundanstrichoberfläche

#### • Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

Die Abbildungen 5.2.1-4 bis 5.2.1-6 zeigen eine Auswahl von Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie, die an einem Labor der *Airbus* Operations GmbH am Grundanstrich durchgeführt worden ist. Die Abbildungen beinhalten Draufsichtaufnahmen von einem Messbereich einer Referenzprobe und von Probenmessbereichen, die mit 2 m/min und 20 m/min plasmabehandelt worden sind.

Generell weisen sowohl die Messbereiche der plasmabehandelten Proben als auch der Referenzprobe geöffnete Poren unterschiedlicher Größe auf. Visuell sind keine besonderen Auffälligkeiten festzustellen, die zu der Vermutung führen können, dass eine topografische Veränderung der Substratoberfläche durch eine Plasmabehandlung mit einer Behandlungsgeschwindigkeit von 20 m/min oder mit 2 m/min herbeigeführt worden ist. Für die Verfahrgeschwindigkeit von 2 m/min wurde aufgrund der Ergebnisse der XPS-Analyse eigentlich erwartet, einen Abtragseffekt des Plasmas an dem untersuchten Messbereich der Substratoberfläche anhand der SEM-Aufnahmen visuell erkennen zu können. Dass dies nicht möglich ist, kann mehrere Gründe haben. Ein Grund hierfür kann das nicht ausreichende Auflösungsvermögen des SEM-Verfahrens sein oder die Beeinflussung der Substratoberfläche bei der Probenpräparation. Das Besputtern der plasmabehandelten Oberfläche kann dazu geführt haben, dass topografische Veränderungen nach einer Plasmabehandlung, die im Nanometer-Bereich liegen, durch die aufgetragene Sputterschicht überdeckt werden. Um Veränderungen der Topografie nach einer Plasmabehandlung der Oberfläche zu erfassen, ist daher möglicherweise ein sensibleres Messverfahren erforderlich, aber auch ein Verfahren, das im Rahmen seiner Probenpräparation nicht zu relevanten Veränderungen der Topografie der Probenoberfläche führt. Dazu wird in einer weiteren Untersuchungsreihe ein chemisches Rasterkraftmikroskop verwendet, das ein höheres Auflösungsvermögen als die SEM hat und dem ein anderweitiges Messprinzip zugrunde liegt. Die dargestellten Ergebnisse der SEM konnten durch Messungen am Fraunhofer-Institut reproduziert werden.



Abbildung 5.2.1-4: SEM-Draufsichtaufnahme vom Grundanstrich (Referenzprobe)



Abbildung 5.2.1-5: SEM-Draufsichtaufnahme vom plasmabehandelten Grundanstrich (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)



Abbildung 5.2.1-6: SEM-Draufsichtaufnahme vom plasmabehandelten Grundanstrich (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 2 m/min)

Zusätzlich werden die rasterelektronischen Mikroskopieuntersuchungen durch lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen ergänzt, die in der Abbildung 5.2.1-7 dargestellt sind. Die Ergebnisse dieser Messmethode liefern wie die SEM keine Hinweise auf eine topografische Veränderung der Oberflächenstruktur nach einer Plasmabehandlung. Ferner ist keine Veränderung der Polymerstruktur innerhalb des Substrats durch einen zu hohen Wärmeeintrag des Plasmas festzustellen.



Abbildung 5.2.1-7: Querschnittsaufnahmen von der Referenzprobe und von plasmabehandelten Proben (Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse: 20 m/min und 2m/min)

# Chemische Rasterkraftmikroskopie

Die Abbildung 5.2.1-8 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen der chemischen Rasterkraftmikroskopie an unterschiedlich vorbehandelten Grundanstrichoberflächen, die als Topografie- und Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen visualisiert sind. Ein Messbereich liegt innerhalb eines Flächenbereiches einer Probe, der mit 2 m/min plasmabehandelt worden ist, ein anderer Messbereich liegt in einem Flächenbereich einer zweiten Probe, der mit 20 m/min plasmabehandelt worden ist. Bei der zweiten Probe liegt außerhalb der plasmabehandelten Flächenbereichs zusätzlich ein (unbehandelter) Referenzmessbereich vor. In den Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen entsprechen die dunklen Zonen hydrophilen Bereichen, die helle Zonen hydrophoben Bereichen.

In der 2D-Topografiemikroskopiebildaufnahme des Referenzmessbereichs sind Krater und Erhebungen an der Oberfläche zu sehen. Die Erhebungen sind hügelartige Strukturen und aderförmige Verläufe. Die hügelartigen und aderförmigen Strukturen werden in der Adhäsionsmikroskopiebildaufnahme als hydrophile Bereiche detektiert, die sich in einer hydrophoberen Umgebung befinden. Bei der hydrophoben Umgebung der Strukturen handelt es sich vermutlich um die Polymermatrix der Polyurethanbeschichtung. Bei den aderförmigen Verläufen kann es sich beispielsweise um nicht reagierte Bereiche der Beschichtung oder Weichmachersubstanzen handeln. Teilweise werden die hydrophilen hügelartigen und aderförmigen Strukturen – im Folgenden vereinfacht als Adern bezeichnet – von hydrophoben Schichten überlagert. In der 2D-Topografiemikroskopiebildaufnahme des mit 20 m/min plasmabehandelten Messbereichs sind wie im unbehandelten Bereich Krater und hügelartige Strukturen zu sehen. Es liegen aber keine hervortretenden Adern vor. Stattdessen befinden sich schmale, längliche Vertiefungen an der Oberfläche, die wie Rillen aussehen. Bei der mit 2 m/min plasmabehandelten Probe sind die strukturellen Veränderungen an der Oberfläche deutlich stärker ausgeprägt als bei der mit 20 m/min plasmabehandelten Probe. Folglich unterliegt die Probe bei einer Plasmabehandlung mit 2 m/min viel stärkeren Abtragseffekten als bei einer Behandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min. In den Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen beider plasmabehandelter Messbereiche werden die Rillen als hydrophile Verläufe mit Seitenverzweigungen detektiert. Die Verläufe ähneln in ihrem Muster den Verläufen der detektierten Adern des Referenzmessbereichs, mit dem Unterschied, dass die Verläufe hier homogener verteilt sind und eine deutlich höhere Dichte aufweisen. Die Rillen erscheinen in den Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen breiter als in der Topografiemikroskopiebildaufnahmen.

Womöglich befinden sich am Randbereich der Rillen Abbauprodukte abgetragener Adern, die sich nach der Plasmabehandlung als LMWOM (niedermolekulare oxidierte Substanzen, innerhalb dieser Arbeit in Anlehnung an Friedrich und Gähde [1980] auch einfach als "Molekularschutt" oder "molekulares Schuttmaterial" bezeichnet) abgelagert haben. An der mit 2 m/min plasmabehandelten Probe sind außerdem noch hydrophile Ablagerungen zu erkennen, die über den gesamten Messbereich fein verteilt sind und auch auf Molekularschutt hinweisen, der sich infolge des intensiven Plasmaeintrags vermutlich als Abtragsrückstand an der Oberfläche abgelagert hat. Bereits bei der Interpretation der Ergebnisse der XPS-Analyse wurde ein Abtrags- bzw. Erosionseffekt bei einer Behandlung mit dieser Verfahrgeschwindigkeit vermutet. Inwieweit sich die dabei entstandenen Abtragsrückstände negativ auf die Haftung einer Beschichtung auf der plasmabehandelten Probe auswirken, wird durch Haftungsuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit überprüft (siehe Abschnitt 5.5). Bezüglich der Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen in Abbildung 5.2.1-8 ist anzumerken, dass der Referenzmessbereich und die plasmabehandelten Messbereiche in ihren Helligkeitsabstufungen nicht gleichskaliert sind. Die Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen der plasmabehandelten Messbereiche sind stark aufgehellt. Das heißt, dass die plasmabehandelten Bereiche deutlich hydrophiler sind, als sie in den Aufnahmen dargestellt sind.



Abbildung 5.2.1-8: CFM-Aufnahmen zur Topografie und zur Oberflächenhydrophobie des Referenzmessbereichs und plasmabehandelter Messbereiche (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 2m/min und 20 m/min)

Topografische Nahaufnahmen in Abbildung 5.2.1-9 zeigen die dreidimensionale Beschaffenheit einer Ader und einer Rille. Die Höhenprofile beziehen sich auf die entlang der Strukturen eingezeichneten gestrichelten Messwege. In der Abbildung ist zu sehen, dass die Höhe der betrachteten Ader ca. 50 nm, ihre Breite ca. 450 nm beträgt. Die Breite der betrachteten Rille beträgt ca. 100 nm, ihre Tiefe ca. 30 nm. In Abbildung 5.2.1-10 sind Adhäsionsmikroskopiebildaufnahmen zum Referenzmessbereich und zu einem mit 20 m/min plasmabehandelten Messbereich dargestellt, die in ihren Helligkeitsabstufungen gleichskaliert sind. Bei Betrachtung der Aufnahmen ist zu sehen, dass die vermutete Polymermatrix des plasmabehandelten Messbereichs deutlich dunkler als die des unbehandelten Messbereichs ist. Dies verdeutlicht, dass die gesamte Oberfläche des Messbereichs durch die Plasmabehandlung stark hydrophilisiert worden ist. Eine spektrale Auswertung der Adhäsionsergebnisse zu den dargestellten Messbereichen ist den Histogrammen rechts daneben zu entnehmen. Sie legen die Verteilung der gemessenen Adhäsionskräfte zwischen der CFM-Messsonde und den erfassten Messpunkten der Flächenausschnitte daneben dar. Auf der Abszisse der Histogramme sind die gemessenen Adhäsionskräfte dargestellt, auf der Ordinate ist in einer linearen Skalierung die Anzahl der gemessenen Adhäsionskräfte angegeben. Je hydrophober ein Messpunkt ist, desto weiter rechts liegt der dazu gemessene Wert der Adhäsionskraft auf der Abszisse. Der Verteilung liegen ungefähr 37000 Messwerte zugrunde. Das Histogramm zum unbehandelten Messbereich zeigt eine relativ breite Streuung der Adhäsionskräfte, die auf eine heterogene chemische Oberflächenbeschaffenheit schließen lässt. Die Breite der Streuung beträgt ca. 0,86 nN. Die Mitte der Verteilung befindet sich bei ca. 1,65 nN. Für den plasmabehandelten Messbereich beträgt die Breite der Streuung ca. 0,13 nN. Sie ist ungefähr 85% schmaler als für den unbehandelten Messbereich, was auf eine Homogenisierung der chemischen Oberflächenbeschaffenheit durch die Plasmabehandlung schließen lässt. Die Verteilungsmitte liegt bei ca. 0,73 nN. Sie ist auf der Abszisse ungefähr um 0,92 nN von der Verteilungsmitte des unbehandelten Messbereichs in Richtung einer Hydrophobieabnahme verschoben. Dies entspricht einer Verschiebung der Verteilungsmitte um ca. 55%. Die Abnahme der Hydrophobie weist auf eine deutliche Hydrophilisierung der Oberfläche durch den Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen infolge der Plasmabehandlung hin. Die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses wird durch das Resulat einer Messung an einem zweiten Messbereich derselben plasmabehandelten Probenoberfläche bestätigt (Lahidjanian et al./2009).

Zusammengefasst lässt sich aus den Untersuchungen entnehmen, dass die Oberfläche des Grundanstrichs nach einer Plasmabehandlung stark hydrophilisiert wird. Mehrere Effekte des Atmosphärendruck-Plasmas kommen dafür in Frage. Ein maßgebender Effekt ist der Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Oberfläche, der über die XPS-Analyse festgestellt wurde. Ein weiterer möglicher Effekt ist die Entfernung hydrophober Schichten und dadurch die Freilegung verdeckter hydrophiler Adern an der Oberfläche. Inwieweit die dabei entstehenden Rückstände an der Substratoberfläche nach einer Plasmabehandlung einen haftungsvermindernden Effekt in Bezug auf die folgenden Lackschichten haben, muss durch Haftungstests untersucht werden.



Abbildung 5.2.1-9: 3D-Topografie-Aufnahme des Referenzmessbereichs und eines plasmabehandelten Messbereichs (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min; Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)



Abbildung 5.2.1-10: Spektrale Auswertung der CFM-Ergebnisse des Referenzmessbereichs und eines plasmabehandelten Messbereichs (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min; Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)

#### 5.2.2 Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat

#### Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Abbildungen 5.2.2-1 und 5.2.2-2 zeigen in Diagrammen die Ergebnisse der XPS-Analyse der Probenoberflächen für unterschiedliche Abstände der Plasmadüse zum Substrat (2 mm bis 20 mm). Die Messungen zum Abstand von 20 mm sind zweifach erfolgt (Messreihen A und B). Ferner sind Messungen an vier Referenzmessproben (Messreihen C, D, E und F) und an einer geschliffenen Probe durchgeführt worden. Die Abbildung 5.2.2-1 zeigt auf der Ordinate die Konzentration der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silizium, auf der Abszisse sind die variierten Behandlungsabstände zum Substrat dargestellt.

Bei den plasmabehandelten Proben ist zu sehen, dass die Kohlenstoffkonzentration bis zu einem Düsenabstand von 8 mm abnimmt, gleichzeitig ist ein Anstieg bei Sauerstoff festzustellen. Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration lässt sich, wie bereits beschrieben, durch den Einbau von Sauerstoffspezies aus dem Luftplasma oder durch die nachträgliche Reaktion der Umgebungsluft mit der plasmabehandelten Oberfläche erklären. Wird der Einfluss des Abstands mit dem der Verfahrgeschwindigkeit auf die chemische Oberflächenzusammensetzung verglichen, so ist festzustellen, dass der Einfluss der Verfahr-geschwindigkeit wesentlich stärker ist als der des Behandlungsabstands. Hinsichtlich der Stickstoffkonzentration und der Siliziumkonzentration sind mit abnehmendem Abstand der Düse zum Substrat keine signifikanten Veränderungen zu erkennen, die möglicherweise indirekt auf einen Abtrag bzw. Materialerosion durch einen zu intensiven Plasmaeintrag wie bei einer Plasmabehandlung mit niedriger Verfahrgeschwindigkeit (2 m/min) hinweisen könnten. Die Siliziumkonzentrationen aller plasmabehandelten Bereiche und Referenzbereiche liegen maximal bei 2,8%. Nur die Siliziumkonzentration der geschliffenen Probe ist höher als 4%.



Abtand zwischen Plasmadüse und Grundanstrich [mm]

Abbildung 5.2.2-1: Einfluss der Variation des Abstandes der Plasmadüse auf die Elementkonzentration an der Grundanstrichoberfläche (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

Wird die Entwicklung der Konzentration der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit des Abstandes der Plasmadüse vom Substrat betrachtet, so sind ein tendenzieller Anstieg der Konzentration von C=OOR-Gruppen und eine gleichzeitige Abnahme der Konzentration der C-O-R- und C=ORR-Gruppen mit abnehmendem Behandlungsabstand festzustellen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, wie bereits bei der Auswertung der Ergebnisse zur Variation der Verfahrgeschwindigkeit vermutet wurde, dass der Anstieg der Konzentration der C=OOR-Gruppen zum Teil auf eine Oxidation an der Oberfläche vorhandener C-O-R- und C=ORR-Gruppen zurückzuführen ist.



Abstand zwischen Plasmadüse und Grundanstrich [mm]

Abbildung 5.2.2-2: Einfluss der Variation des Abstandes der Plasmadüse auf die Konzentration funktioneller Gruppen an der Grundanstrichoberfläche (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die Ergebnisse zeigen, dass anhand der Rasterelektronenmikroskopie-Draufsichtaufnahmen visuell keine auffälligen topografischen Unterschiede zwischen der Referenzprobe und der Probe nach einer Plasmabehandlung mit einem Behandlungsabstand von 2 mm detektiert werden können (siehe Abbildung 5.2.2-3 und 5.2.2-4). Die möglichen Gründe hierfür wurden bereits in Abschnitt 5.2.1 erörtert. Da auch nach einer Plasmabehandlung mit geringem Behandlungsabstand visuell keine topografischen Veränderungen mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) festzustellen sind, ist wie nach einer Plasmabehandlung mit langsamer Verfahrgeschwindigkeit davon auszugehen, dass hier eventuelle Modifikationen der Oberflächenstruktur als sehr gering einzuschätzen sind und möglicherweise in der Größenordnung von wenigen Nanometern (unterhalb des Auflösungsvermögens der SEM) liegen.



Abbildung 5.2.2-3: SEM-Draufsichtaufnahme von der Referenzprobe des Grundanstrichs



Abbildung 5.2.2-4: SEM-Draufsichtaufnahme vom plasmabehandelten Grundanstrich (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 2 mm)

# 5.2.3 Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen

# Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Abbildung 5.2.3-1 zeigt in einem Balkendiagramm die Konzentration der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium an der Oberfläche von Proben, die einer Mehrfachplasmabehandlung unterzogen worden sind. Die Anzahl der Plasmabehandlungen sind: 0 (Referenzmessung), 10 und 35. Die Referenzmessungen sind an fünf verschiedenen Punkten auf einer Grundanstrich-Probe erfolgt (Messpunkte A-E). Die Referenzmesspunkte liegen auf einer Messachse. Der Abstand der Messpunkte beträgt auf den Proben zwischen 8 mm und 10 mm. Der maximale Abstand zwischen den beiden äußeren Messpunkten beträgt demnach höchstens 50 mm. Die Messpunkte C-E sind nach einer großflächigen, 10-fachen Plasmabehandlung noch mal an der gleichen Position gemessen worden. Dies ist ein Unterschied zu den vorherig dargestellten Versuchen, (Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit und der Einfluss des Abstandes der Plasmadüse). Bei jenen Versuchen erfolgten die Messungen an Messpunkten, die auf unterschiedlichen Probenoberflächen gelegen waren. Wahrscheinlich war bei den Messungen zuvor ein größerer Einfluss der unterschiedlichen chemischen Oberflächenbeschaffenheit der Proben auf die Messergebnisse gegeben. Das Ergebnis des Messpunktes aus dem 35-fach plasmabehandelten Bereich stammt nicht von derselben Probe und ist in der Ergebnisdarstellung der Abbildung 5.2.3-1 gesondert gekennzeichnet. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.2.3-1 zeigen, dass nach einer 10-fachen Behandlung der Grundanstrichoberfläche ein Anstieg der Sauerstoffkonzentration vorliegt. Die Kohlenstoffkonzentration hat dabei stark abgenommen. Bei einer 35-fachen Behandlung ist bei beiden Elementen keine wesentliche Veränderung ihrer Konzentrationen mehr festzustellen. Ferner ist bei Silizium und Stickstoff nach einer 10-fachen Behandlung ein tendenziell geringfügiger Konzentrationsanstieg zu erkennen. Die geringe Zunahme der Silizium- und Stickstoffkonzentration nach einer Mehrfachbehandlung kann wie nach einer Plasmabehandlung mit geringer Verfahrgeschwindigkeit (2 m/min) auf einen minimalen Abtrag oder einen thermisch induzierten Transportprozess von Siliziumverbindungen innerhalb des Substrats zur Oberfläche hinweisen (siehe Abschnitt 5.2.1). Der Anstieg der Siliziumkonzentration ist nach einer Mehrfachbehandlung aber deutlich geringer als bei einer Plasmabehandlung der Probe mit einer geringen Verfahrgeschwindigkeit (2 m/min). Bei einer geringen Verfahrgeschwindigkeit war fast eine Verdopplung der Silziumkonzentration festzustellen gewesen.



Anzahl der Plasmabehandlungen am Grundanstrich [-]



Um näher zu untersuchen, inwieweit neben plasmaerosiven Effekten auch der Wärmeeintrag des Plasmas für den Siliziumkonzentrationsanstieg in Frage kommt, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Messpunkte A und B vor der Behandlung mit einer Aluminumfolie verdeckt worden waren. Die Plasmadüse wurde bei der Behandlung möglichst nicht über den verdeckten Bereich gefahren. Dadurch wird ein direkter Einfluss des Plasmas auf die Oberfläche ausgeschlossen. Nach der Behandlung werden die Punkte A und B noch mal gemessen.

Abbildung 5.2.3-2 zeigt die Messergebnisse in einem Diagramm. An allen Messpunkten ist eine Zunahme der Siliziumkonzentration nach der Plasmabehandlung zu erkennen, auch an den abgedeckten Messpunkten A und B, wogegen bei Sauerstoff und Stickstoff keine signifikanten Veränderungen der Konzentration festzustellen sind. Da die Messpunkte A und B keiner direkten Plasmabehandlung ausgesetzt worden sind, aber trotzdem nach der Plasmabehandlung ein Siliziumkonzentrationsanstieg an diesen Punkten zu erkennen ist, können an diesen Messpunkten keine plasmaerosiven Effekte die Ursache sein. Eine mögliche Erklärung ist, dass Wärme durch die Aluminiumfolie, die teilweise vom warmen Plasmastrahl erfasst worden ist, zu den Messpunkten A und B geleitet worden sein ist und dann in der Polymermatrix einen Transportprozess von Siliziumverbindungen angeregt hat. Folglich kann der Anstieg der Siliziumkonzentration bei einer Plasmabehandlung also zum Teil auch auf thermischen induszierten Effekten beruhen. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass eine mögliche Materialerosion der Substratoberfläche bei einer Mehrfachbehandlung deutlich geringer ist als eine nach einer Behandlung mit niedriger Verfahrgeschwindigkeit. Exemplarisch ist eine detaillierte Darstellung zu den XPS-Spektren des Messpunktes D dem Anhang dieser Arbeit beigefügt (siehe Anhang B1-B8).



Abbildung 5.2.3-2: Elementkonzentration des abgedeckten und plasmabehandelten Bereichs im Vergleich

Die Abbildung 5.2.3-3 zeigt die Konzentration der funktionellen Gruppen vor und nach der Mehrfachplasmabehandlung der Grundanstrichoberfläche. Bei einem Vergleich der Konzentration der funktionellen Gruppen der Referenzmesspunkte A-E mit den Konzentrationen an den Messpunkten nach einer 10-fach Behandlung ist festzustellen, dass nach der Plasmabehandlung eine Zunahme der C=OOR- und C=ORR-Konzentration und eine Abnahme der C-O-R-Konzentration vorliegen. Die Abnahme der C-O-R-Konzentration kann z.B. durch die Oxidation von an der Oberfläche bestehenden Hydroxylgruppen zu Aldehyd- und Carboxylgruppen erklärt werden. Nach einer 35-fachen Behandlung nimmt die Konzentration der C=OOR-Konzentration dann weiterhin zu, während sich die Konzentration der C-O-R-Gruppen kaum ändert und die der C=ORR-Gruppen abnimmt.

Der dargestellte Entwicklungsverlauf der Konzentration der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Plasmabehandlungen deutet an, dass die Funktionalisierung der Oberfläche mit zunehmender Behandlungszahl in mehreren oxidativen Stufen hintereinander erfolgt. Die letzte Stufe dieser mehrstufigen Oxidationsreaktionen beinhaltet die Bildung von C=OOR-Gruppen, die möglichweise aus der Oxidation von C=ORR-Gruppen hervorgehen.



Anzahl der Plasmabehandlungen am Grundanstrich [-]

Abbildung 5.2.3-3: Einfluss der Variation der Anzahl der Plasmabehandlungen auf die Konzentration funktioneller Gruppen

## • Rasterelektronenmikroskopie

Die Abbildungen 5.2.3-4 und 5.2.3-5 zeigen rasterelektronenmikroskopische Draufsichtaufnahmen von dem Messbereich einer Referenzprobe (unbehandelten Probe) und von dem Messbereich einer Probe, die 40-fach plasmabehandelt worden ist. Die Ergebnisse zeigen, dass visuell anhand der SEM-Draufsichtaufnahmen keine auffälligen topografischen Unterschiede zwischen dem Messbereich der Referenzprobe und dem der plasmabehandelten Probe festzustellen sind. Die möglichen Gründe hierfür wurden bereits in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 erörtert.



Abbildung 5.2.3-4: SEM-Draufsichtaufnahme von der Referenzprobe des Grundanstrichs



Abbildung 5.2.3-5: SEM-Draufsichtaufnahme vom plasmabehandelten Grundanstrich (40-fache Plasmabehandlung)

# 5.3 Untersuchungen zur Oberflächentemperatur des Substrats

Mittels einer Wärmebildkamera sind die Temperaturen der Substratoberfläche während der Plasmabehandlung an Grundanstrich-Proben gemessen worden. Die Temperaturen sind entlang eines Messweges A gemessen worden, der quer zur Verfahrrichtung der Düse an ihrem Rand gelegen ist. Der Messweg ist schematisch in einer in Abbildung 5.3-1 dargestellten Wärmebildkameraaufnahme eingezeichnet.



Abbildung 5.3-1: Wärmekamerabildaufnahme der Probe bei der Plasmabehandlung mit einem eingezeichneten Messweg A

Die Abbildungen 5.3-2 und 5.3-3 zeigen eine Auswahl von Temperaturmessdiagrammen. Auf der Abszisse der Temperaturmessdiagramme ist die Messstrecke des Messweges A angegeben, auf der Ordinate die Oberflächentemperatur entlang des Messweges. Die Tabelle 5.3-1 führt die Ergebnisse zum Einfluss der untersuchten Abstände und Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse auf die Oberflächentemperatur des Substrats in einer Übersicht auf. In dieser ist zu sehen, dass mit abnehmendem Abstand der Plasmadüse die Oberflächentemperatur der Probe steigt. Die gemessene Höchstemperatur beträgt bei einem Behandlungsabstand von 2 mm und einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min ungefähr 70 °C. Diese Temperatur überschreitet nicht die im Rahmen eines industriellen Fertigungsprozesses an Verbundfaserwerkstoffen zugelassene maximale Temperatur von 80 °C. Noch höhere Temperaturen entstehen bei einer langsamen Verfahrgeschwindigkeit der Düse. Bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 2 m/min und einem Behandlungsabstand von 8 mm werden Temperaturen bis zu 85 °C erreicht. Hier wird die industriell zulässige Temperatur überschritten. Bei dieser Verfahrgeschwindigkeit tritt aber keine sichtbare Zerstörung der Polymerstruktur der plasmabehandelten Beschichtung ein, wie die lichtmikroskopischen Querschnittaufnahmen zuvor gezeigt haben (siehe Abschnitt 5.2.1). Die Zersetzungstemperatur von Polyurethanpolymeren auf Polyester-Polyol-Basis liegt bei ca. 200 °C (Salinas/2001).

Zwar liegt die Temperatur an der Oberfläche bei einer Plasmabehandlung mit 2 m/min deutlich unter 200 °C, trotzdem kann ein Temperaturanstieg an der Substratoberfläche auf bis zu 85 °C möglicherweise ausreichen, um zu einer leichten thermischen Degradation, zu einer selektiven Entfernung flüchtiger Spezies an der Oberfläche oder zu thermisch induzierten Transportprozessen von beispielsweise siliziumhaltigen Verbindungen innerhalb des Substrats an die Oberfläche zu führen. Es ist somit nicht auszuschließen, dass die per XPS- und CFM-Analysen festgestellten Veränderungen der oberflächenchemischen Zusammensetzung (z.B. die deutliche Erhöhung der Siliziumkonzentration) und der Oberflächenstruktur auch auf thermische Einflüsse zurückzuführen sind.



Abbildung 5.3-2: Temperaturkurve zum Messweg A (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)



Abbildung 5.3-3: Temperaturkurve zum Messweg A (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 2 mm)

Tabelle 5.3-1: Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit und des Abstands der Plasmadüse auf die Oberflächentemperatur der Probe

Variation der Verfahrgeschwindigkeit [m/min] (Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat:8 mm)	Oberflächentemperatur [°C]	Variation des Abstands [mm] (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)	Oberflächentemperatur [°C]
2	85	2	70
4	75	4	61
20	42	8	42
# 5.4 Untersuchungen zur Behandlungsbreite und -homogenität der Plasmabehandlungsspur

## 5.4.1 Simulation der zykloiden Bahnbewegung des Plasmastrahls

Aus der Überlagerung der Rotations- und Translationsbewegung der Plasmadüse resultiert für die Bahnbewegung des an der Oberfläche eintreffenden Plasmastrahls eine verlängerte Zykloide. Die Gleichung für die Bewegung des rotierenden Plasmastrahls in x-Richtung als Funktion der Zeit t ist:

$$x(t) = r \cdot \cos(\omega \cdot t) + v_T \cdot t \tag{5.4.1-1}$$

mit

- r Rotationsradius des Plasmastrahls
- ω Kreisfrequenz der Düsenrotation
- t Zeitpunkt
- $v_T$  Translationsgeschwindigkeit des Plasmastrahls.

Die Translationsgeschwindigkeit  $v_T$  der Plasmadüse entspricht der Verfahrgeschwindigkeit der Düse. Die Bewegungsgleichung des Plasmastrahls in y-Richtung als Funktion der Zeit t ist:

$$y(t) = r \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{5.4.1-2}$$

Die Behandlungsbreite des (linearen, nichtrotierenden) Plasmastrahls an der Oberfläche ist größer als der Austrittsdurchmesser der Plasmadüse von 4 mm. Der Grund hierfür ist, dass sich der Plasmastrahl zum einen durch den geneigten Austrittswinkel des Plasmastrahls aus der Düse und zum anderen durch den Staudruck auf der Substratoberfläche nach außen hin verbreitert. Zur Geometrie der Plasmadüse sei auf Abschnitt 3.1 dieser Arbeit hingewiesen. Um möglichst realitätsnahe Simulationen der Behandlungsspuren erzeugen zu können, ist es vorher erforderlich, die Breite eines linearen Behandlungsstrahles auf einer Probe zu messen. Dazu erfolgt einer CFM-Messung quer zur Verfahrrichtung der linearen Behandlungsspur an einer Probenoberfläche.

Abbildung 5.4-1-1 zeigt in einer schematischen Darstellung das Prinzip zur Messung der Breite der linearen Behandlungsspur per spektroskopisches Messverfahren mit einer CH<sub>3</sub>-terminierten Rasterkraftmikroskopiemesssonde (CFM-Messsonde). Um die Spur deutlich zu markieren, wurde diese vierfach auf der Probe mit der Plasmadüse abgefahren. Entlang des Messweges, der in der schematischen Darstellung rot als Pfeil in Richtung der Messrichtung gekennzeichnet ist und quer zur Verfahrrichtung der Behandlungsspur liegt, werden die Adhäsionskräfte zwischen der hydrophoben CFM-Messsonde und der Probenoberfläche gemessen. Der Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten (Schrittweite der Messsonde) beträgt ca. 250 µm. Hohe gemessene Adhäsionskräfte weisen auf einen hydrophoben bzw. schwach plasmabehandelten Bereich hin, geringe Adhäsionskräfte weisen auf einen hydrophilen bzw. plasmabehandelten Bereich in der Behandlungsspur hin.



Abbildung 5.4.1-1: Schematische Darstellung des CFM-Spektroskopiemessweges quer zum Verfahrweg der Behandlungsspur der nichtrotierenden Plasmadüse

Die Ergebnisse der Untersuchung auf der Behandlungsspur zeigen, dass die Breite eines nichtrotierenden Plasmastrahls zwischen 8 mm und 10 mm an der behandelten Polypropylenoberfläche beträgt. Innerhalb dieser Breite sind die gemessenen Adhäsionskräfte zwischen der CFM-Messonde und der Probenoberfläche geringer als im umliegenden Bereich gewesen (siehe Abbildung 5.4.1-2). Innerhalb des gekennzeichneten Bereichs liegen alle gemessenen adhäsiven Wechselwirkungskräfte der Messpunkte unterhalb von durchschnittlich 1,2 nN, außerhalb dieses Bereichs sind zum Teil sprunghafte Anstiege der Kräfte auf fast durchschnittlich 2 nN festzustellen. Auffällig ist, dass innerhalb der gekennzeichneten Behandlungsspur keine symmetrische bzw. homogene Verteilung der adhäsiven Wechselwirkungskräfte der Messpunkte mit der Messsonde vorliegt. Dies bedeutet, dass keine gleichmäßige Behandlung mit der Düse an der Probenoberfläche erfolgt ist. Die Intensität der Plasmabehandlung nimmt in Richtung des Messweges der CFM-Messsonde zu. Der Grund für die ungleichmäßige Behandlung ist höchstwahrscheinlich der geneigte Austrittswinkel des Plasmastrahls aus der Düse, der zu einer Behandlungsasymmetrie an der Spur führt.



Abbildung 5.4.1-2: CFM-Spektroskopiemessergebnisse zu einem Messweg quer zur Verfahrweg der nichtrotierenden Plasmadüse

Unter der Annahme, dass die Behandlungsbreite 8 mm beträgt, ergeben sich in Abhängigkeit von der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse die in Abbildung 5.4.1-3 dargestellten Behandlungsspuren, die auf den Gleichungen 5.4.1-1 und 5.4.1-2 basieren. Die Rotationszahl der Düse beträgt hier 2890 Umdrehungen pro Minute. Der zykloiden Bewegungsbahn des Plasmastrahls liegt entsprechend der Düsengeometrie ein innerer Rotationsradius von 6,5 mm zugrunde. Die Ergebnisse der mathematischen Simulation der Bewegungsbahn des Plasmastrahls zeigen, dass innerhalb einer Behandlungsspur Bereiche vorliegen, die mit unterschiedlicher Häufigkeit vom Plasmastrahl erfasst werden. Je langsamer die Verfahrgeschwindigkeit der rotierenden Plasmadüse ist, desto höher ist die Häufigkeit der Behandlungspur. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass ab einer Translationsgeschwindigkeit v<sub>T</sub> bzw. einer Verfahrgeschwindigkeit vom Plasmastrahl erfasst werden. Für die Anwendung in der industriellen Praxis bedeutet dies, dass die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse unterhalb von 40 m/min sein sollte, da vermutlich höhere Behandlungsgeschwindigkeiten zu einer Reduzierung der Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat führen. Inwieweit diese Vermutung zutrifft, wird durch verschiedene Haftungsuntersuchungsmethoden in Abschnitt 5.5 dargestellt.



Abbildung 5.4.1-3: Einfluss unterschiedlicher Verfahrgeschwindigkeiten auf die Behandlungshomogenität der Verfahrspur

## 5.4.2 Rasterkraftmikroskopische Analyse von Plasmabehandlungsspuren

Spektroskopische CFM-Messungen sind entlang und quer zu der Verfahrrichtung von Behandlungsspuren der Plasmadüse an Probenoberflächen erfolgt, um die Breite und die Homogenität der Düsenbehandlung bzw. Behandlungsspur detailliert zu beschreiben. Die Abbildung 5.4.2-1 enthält schematische Darstellungen zum Verfahrensprinzip der Messung mit Angabe der Messwege der CFM-Messung an den untersuchten Proben. Die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse betrug bei der Behandlung 20 m/min.



Abbildung 5.4.2-1: Schematische Darstellung der CFM-Spektroskopiemesswege A und B entlang und quer zum Verfahrweg der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

In den Abbildungen 5.4.2-2 und 5.4.2-3 sind die Ergebnisse der CFM-Messungen entlang und quer zu der Verfahrrichtung bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min dargestellt. Die Messung entlang der Verfahrrichtung der Plasmadüse erfolgte auf einer Grundanstrichoberfläche (Messweg A), die Messung quer zur Verfahrrichtung wurde an Polypropylen durchgeführt (Messweg B). Auf der Abszisse ist die Bewegungsrichtung der CH<sub>3</sub>-terminierten CFM-Messsonde, auf der Ordinate sind die gemessenen hydrophoben Wechselwirkungskräfte zwischen der Messsonde und der Probenoberfläche angegeben. Der Abstand der Messpunkte (Schrittweite der Messsonde) beträgt 250 µm bzw. 500 µm. Je höher die Behandlungsintensität der Plasmabehandlung an dem jeweiligen Messpunkt gewesen ist, desto niedriger ist die gemessene hydrophobe Wechselwirkungskraft.

Das Ergebnis in Abbildung 5.4.2-2 zeigt, dass entlang des Verfahrweges der rotierenden Plasmadüse ein homogener Behandlungseffekt vorliegt. Die gemessenen adhäsiven Wechselwirkungskräfte zwischen der Messsonde und den Messpunkten der Probenoberfläche liegen überwiegend unterhalb von 0,5 nN. Zu sehen sind quasiperiodische Bereiche mit leicht schwächerer Behandlung, die durch höhere Wechselwirkungskräfte gekennzeichnet sind. Sie liegen oberhalb von 0,5 nN. Zum Vergleich dazu ist im Diagramm auch die Adhäsionskraft zwischen der CFM-Messsonde und einem Messpunkt aus einem unbehandelten Bereich (Referenzmessbereich) mit dem Fehlerbalken eingezeichnet. Die gemessenen adhäsiven Wechselwirkungskräfte der Probe mit der Messsonde betragen ca. 6 nN. Der Vergleich verdeutlicht, dass nach einer Plasmabehandlung die Oberflächenhydrophobie entlang des gesamten Verfahrwegs der Plasmadüse deutlich herabgesetzt wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der CFM-Spektroskopie prinzipiell mit denen der simulierten Behandlungsspur übereinstimmen. Bei der simulierten Behandlungsspur wurden ebenfalls quasiperiodisch auftretende Bereiche mit schwächerer Behandlung wie bei der CFM-Messung festgestellt, wie der Vergleich in Abbildung 5.4.2-2 zeigt.



Abbildung 5.4.2-2: Ausschnitt aus einer simulierten Behandlungsspur und CFM-Spektroskopiemessergebnisse zum Messweg A entlang des Verfahrwegs der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

Auch quer zur Verfahrrichtung der Plasmadüse ist die Plasmabehandlung weitgehend homogen. Die Breite der Behandlungsspur beträgt ca. 22 mm (siehe Abbildung 5.4.2-3). Die gemessenen adhäsiven Wechselwirkungskräfte liegen innerhalb des gekennzeichneten Bereichs der Behandlungsspur unterhalb von 1 nN. Tendenziell ist innerhalb der Behandlungsspur eine sehr leichte Behandlungsasymmetrie zu erkennen, die auf geringfügig inhomogene Behandlungseffekte der Plasmadüse an der Probenoberfläche hinweisen kann. Eine Seite der Behandlungsspur (mit den höheren Adhäsionskräften) scheint geringfügig stärker behandelt worden zu sein als die andere Seite. Außerhalb des 22 mm breiten Bereichs liegen die gemessenen Wechselwirkungskräfte zum Teil bei 6 nN und weisen sehr hohe Streuungen auf. Bereiche mit hohen Messkräften und hohen Streuungen der Messwerte zeigen, dass kaum Behandlungseffekte des Plasmas an diesen Stellen vorliegen.

Das Ergebnis zur Untersuchung einer einzelnen Behandlungsspur bedeutet in Hinblick auf eine flächige Behandlung, dass ein Spurabstand von 20 mm zwischen den Behandlungsspuren völlig ausreichend ist, um eine vollständig flächendeckende Plasmabehandlung von Substratoberflächen vorzunehmen. Ein Versatz der Düse von 20 mm führt bei einer flächigen Behandlung der Substratoberfläche zu keinen unbehandelten Bereichen. Bei einem Spurabstand von 20 mm würde sogar eine Überlappung von mindestens 2 mm erfolgen, die in der industriellen Praxis eine zusätzliche Prozesssicherheit bietet.



Abbildung 5.4.2-3: CFM-Spektroskopiemessergebnisse zum Messweg B quer zum Verfahrweg der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

Abbildung 5.4.2-4 stellt schematisch die Versuchsdurchführung der CFM-Spektroskopie an einer Probe dar, die mit einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 80 m/min behandelt worden ist.



Abbildung 5.4.2-4: Schematische Darstellung der CFM-Spektroskopiemesswege C und D entlang und quer zum Verfahrweg der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 80 m/min)

Abbildung 5.4.2-5 zeigt die Ergebnisse der CFM-Spektroskopie entlang des Verfahrweges der Plasmadüse (Messweg C). Zwischen den beiden plasmabehandelten Bereichen auf der Behandlungsspur ist eindeutig ein schwach behandelter mit einer Breite von ca. 15 mm zu erkennen. Vermutlich handelt es sich um einen schwach behandelte Zone, die bereits bei der Simulation der Behandlungsspuren als quasiperiodisch auftretender Bereich festgestellt worden war. Solch ein schwach behandelter Bereich nach einer Behandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 80 m/min ist viel deutlicher ausgeprägt als nach einer Behandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min.



Abbildung 5.4.2-5: CFM-Spektroskopiemessergebnisse zum Messweg C entlang des Verfahrwegs der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 80 m/min; Abstand der Plasmadüse: 8 mm)

Eine stark ausgeprägte Behandlungsasymmetrie ist entlang des Messweges D zu erkennen, der quer zum Verfahrweg der Plasmadüse liegt. Das CFM-Messergebnis bestätigt das Ergebnis der mathematischen Simulation. Wie bei der simulierten Behandlungsspur sind drei unterschiedlich stark plasmabehandelte Bereiche bei den CFM-Spektoskopiemessergebnissen zu erkennen (siehe Abbildung 5.4.2-6).



Abbildung 5.4.2-6: Ausschnitt aus einer simulierten Behandlungsspur und CFM-Spektroskopiemessergebnisse zum Messweg D quer zum Verfahrweg der Plasmadüse (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 80 m/min; Abstand der Plasmadüse: 8 mm)

Die CFM-Spektroskopiemessergebnisse beider Behandlungsspuren (20 m/min und 80 m/min) geben die Ergebnisse der Simulationen der Behandlungsspuren aus Abbildung 5.4.1-3 gut wieder. Insgesamt wurde mit den Ergebnissen der CFM-Spektroskopie aufgezeigt, dass bei einer Behandlungsgeschwindigkeit von 20 m/min und einem Spurabstand von 20 mm eine flächendeckende Behandlung der Substratoberfläche möglich ist. Für die folgenden Haftungsuntersuchungen werden daher die Proben mit einem Spurabstand von 20 mm flächig plasmabehandelt.

# 5.5 Untersuchungen zur Haftung der Außenbeschichtung an einem ausgewählten Substrat

Im Mittelpunkt dieses Abschnitts wird die Fragestellung betrachtet, welchen Effekt die jeweiligen Behandlungsparameter (Verfahrgeschwindigkeit der Düse, Abstand zwischen Düse und Substrat sowie Anzahl der Plasmabehandlungen) auf die Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat haben. Der Spurabstand beträgt bei allen Behandlungen 20 mm. Die Haftung des Außengrundanstrichs auf dem Grundanstrich wird mittels verschiedener Haftungstestmethoden untersucht. Diese Testmethoden sind der Gitterschnitttest, der Stirnabzugstest und der Hochdruckwasserstrahltest.

### 5.5.1 Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse

Generell wird erwartet, dass die Haftung der Außenbeschichtung auf den plasmabehandelten Substraten höher ist als auf der Referenzprobe, die vor der Applikation der Beschichtung lediglich mit Isopropanol gereinigt wurde. Die chemische Veränderung der Grundanstrichoberfläche infolge einer Plasmabehandlung führt, wie in Abschnitt 5.2 dargestellt wurde, zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie und kann in einer verbesserten Benetzung der Außenbeschichtung auf dem Substrat resultieren. Eine verbesserte Benetzung kann wiederum zu einem erhöhten Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Substrat und damit zu einem Anstieg der Wechselwirkungen zwischen beiden Phasen führen. Inwieweit sich das Benetzungsverhalten der Außenbeschichtung auf dem Substrat verändert, wird in Abschnitt 5.5.4 näher betrachtet. Außerdem können durch den Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen an der Substratoberfläche Bindungspartner geschaffen werden, die dann in chemische Wechselwirkung mit reaktiven funktionellen Gruppen des Außengrundanstrichs treten können.

In Bezug auf den Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse wird vom Prinzip her erwartet, dass mit abnehmender Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse die Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat steigt. Die Zunahme der Stärke der Haftung wird wahrscheinlich begrenzt sein, da unterhalb einer bestimmten Behandlungsgeschwindigkeit infolge einer zu intensiven Behandlung überwiegend Degradationsprozesse an der Substratoberfläche erfolgen. Dabei können Molekülfragemente entstehen, die als Weak Boundary Layer die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Substrat und Beschichtung negativ beeinträchtigen können. Auch eine zu hohe Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse sollte zu einer Abnahme der Haftung der Außenbeschichtung auf dem Substrat führen, da die Einwirkdauer des Plasmas auf das Substrat nicht genügt, um die Oberfläche effektiv zu funktionalisieren. Ferner werden nicht alle Bereiche innerhalb der Behandlungsspur vom Plasma erfasst, wie in Abschnitt 5.4.1 anhand der Simulation der Behandlungsspuren gezeigt wurde. Daher wird erwartet, dass es im Rahmen der Haftungstest an den Proben, die mit Verfahrgeschwindigkeiten ab 40 m/min behandelt worden sind, zu Enthaftungen der Beschichtung auf dem Substrat kommt.

### • Ergebnisse der Gitterschnitttests

Die Tabelle 5.5.1-1 beinhaltet in einer Übersicht die Ergebnisse der Gitterschnitttests der Proben, die keiner vorherigen 14 d Wasserauslagerung unterzogen worden sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die Haftung der Beschichtung auf den plasmabehandelten Substraten stärker ist als auf der Referenzprobe. Für die Referenzprobe wurden Gitterschnittkennwerte zwischen Gt 3 und Gt 5 bestimmt. Hier lagen nach dem Haftungstest eindeutig großflächige Adhäsionsbruchzonen auf der Probe vor. Mit den genannten Kennwerten werden die industriellen Anforderungen in Hinblick auf eine hohe Haftung nicht erreicht. Damit wird aufgezeigt, dass eine Vorbehandlung auf eine einfache Reinigung der Oberflächen nicht reduziert werden darf. Für Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse von 2 m/min und 20 m/min wurden Gitterschnittkennwerte gemessen, die dem Gitterschnittergebnis der geschliffenen Probe entsprechen. Die Gitterschnittwerte betragen bei der geschliffenen Probe und für die Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmadüse von 2 m/min und 20 m/min zwischen Gt 1 und Gt 2. Erst bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 40 m/min ist eine deutliche Abnahme der Haftung zu erkennen. Hier liegen überwiegend Kennwerte von Gt 3 vor. Dass die Haftung bei einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 40 m/min abnimmt, kann durch die Ergebnisse der Simulation der Plasmabehandlungsspuren erklärt werden. Ab einer Verfahrgeschwindigkeit von 40 m/min wurden unbehandelte Bereiche innerhalb der simulierten Behandlungsspur festgestellt. An solchen unbehandelten Stellen kann es daher folglich nach einer Plasmabehandlung von Oberflächen mit einer Verfahrgeschwindigkeit, die größer als 40 m/min ist, zu einer lokalen Reduzierung der Haftung der Beschichtung auf dem Substrat kommen. Dies führt bei einer mechanischen Belastung der beschichteten Oberfläche, wie z.B. durch den Gitterschnitttest, zu einer Delamination. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Haftung der Außenbeschichtung auf den vorbehandelten Proben stärker ist als auf den Referenzproben und dass bei einer Plasmabehandlung mit 20 m/min ähnliche Gitterschnittergebnisse erreicht werden wie nach einer Schleifbehandlung.

Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse [m/min]	Ergebnis [Gt]
	1-2
2	1
	1-2
	2
20	1-2
	1
	3
40	3
	2-3
	5
Referenzprobe	5
	3
	1-2
geschliffene Probe	1-2
	1-2

Tabelle 5.5.1-1: Gitterschnittergebnisse zum Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Haftung (Abstand der Plasmadüse zum Substrat: 8mm)

Die Abbildungen 5.5.1-1 bis 5.5.1-4 zeigen eine Auswahl von Proben nach dem Gitterschnitttest.



Abbildung 5.5.1-1: Referenzprobe nach dem Gitterschnitttest



Abbildung 5.5.1-2: Geschliffene Probe nach dem Gitterschnitttest



Abbildung 5.5.1-3: Plasmabehandelte Probe nach dem Gitterschnitttest (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)



Abbildung 5.5.1-4: Plasmabehandelte Probe nach dem Gitterschnitttest (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 40 m/min)

Die Tabelle 5.5.1-2 beinhaltet die Ergebnisse von Gitterschnitttests beschichteter Proben nach einer 14 d Wasserauslagerung. Zu sehen ist, dass die Haftung der Beschichtung auf den mit 2 m/min plasmabehandelten Proben geringer ist als auf einer geschliffenen oder den mit 20 m/min plasmabehandelten Probe. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich bei einer Plasmabehandlung mit 2 m/min infolge starker thermischer und erosiver Effekte des Plasmas molekulares Schuttmaterial gebildet hat, das die Haftung beeinträchtigt. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von CFM- und XPS-Messungen, die Hinweise auf einen Materialabtrag liefern, bestärkt. Nach der Wasserauslagerung der beschichteten Probe können sich Wassermoleküle an dem molekularen Schuttmaterial an der Grenzschicht zwischen dem Grundanstrich und dem Außengrundanstrich angelagert und dadurch die Grenzschicht angelöst haben. Die Haftkräfte zwischen dem Substrat und der Beschichtung werden dadurch geschwächt und eine Lackdelamination beim Abziehen des Klebebands von der beschichteten Probe begünstigt. Werden zusätzlich die Ergebnisse der Oberflächenenergien aus Abschnitt 5.1.1 berücksichtigt, so wird deutlich, dass eine hoher polarer Teil der Oberflächenenergie des Substrats nach einer intensiven Plasmabehandlung (mit 2 m/min) nicht unbedingt mit einer hohen Haftung des Beschichtungsstoffs auf dem Substrat korrelieren muss. Denn nicht nur die Funktionalisierung der Substratoberfläche mit polaren Gruppen, sondern auch deren Anreicherung mit haftungsverminderndem, hydropilen Molekularschutt führt zu hohen Oberflächenenergien.

Tabelle 5.5.1-2: Gitterschnittergebnisse zum Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Haftung nach 14 d Wasserauslagerung (Abstand der Plasmadüse zum Substrat: 8mm)

Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse [m/min]	Ergebnis [Gt]
	3
2	3
	1
	1
20	1
	1
	5
Referenzprobe	5
	5
	1
geschliffene Probe	1
	1

Die Abbildung 5.5.1-5 zeigt eine wasserausgelagerte Probe nach dem Gitterschnitttest.



Adhäsionsbruch zwischen Grundanstrich und Außengrundanstrich

Abbildung 5.5.1-5: Wasserausgelagerte plasmabehandelte Probe nach dem Gitterschnitttest (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 2 m/min)

### Ergebnisse der Stirnabzugstests

Die Ergebnisse der Messungen der Stirnabzugstests zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Verbundfestigkeitswerten und den Verfahrgeschwindigkeiten der Plasmabehandlung, weil zum Teil hohe Streuungen bei den Messwerten innerhalb der Versuchsreihe vorliegen (siehe Abbildung 5.5.1-6). Bei allen plasmabehandelten Proben sind visuell Kohäsionsbrüche innerhalb des Grundanstrichs (Substrats) festzustellen. Die geschliffenen Proben zeigen wie die plasmabehandelten Proben ebenfalls einen kohäsiven Bruch im Grundanstrich nach dem Test auf. Dagegen weist die Referenzprobe, die nur mit Isopropanol gereinigt wurde, einen Adhäsionsbruch an der Grenzschicht zwischen Außengrundanstrich und Grundanstrich auf. Die gemessene Verbundfestigkeit der Referenzprobe ist deutlich geringer als die der plasmabehandelten und der geschliffenen Proben. Folglich zeigt sich hier eine Erhöhung der Haftung sowohl nach einer Plasmabehandlung als auch nach einer Schleifbehandlung. Der geringste Verbundfestigkeitswert für eine plasmabehandelte Probe beträgt nach einem Kohäsionsbruch durchschnittlich 0,82 MPa, für die (unbehandelte) Referenzprobe beträgt er nach einem nahezu reinen Adhäsionsbruch durchschnittlich 0.41 MPa. Da der Bruch im Verbund an der schwächsten Stelle erfolgt, ist davon auszugehen, dass bei den plasmabehandelten Proben die adhäsiven Kräfte pro Flächeneinheit an der Grenzschicht zwischen Beschichtung und plasmabehandeltem Substrat mindestens 0,82 MPa betragen. So kann davon ausgegangen werden, dass die Adhäsionskräfte (unter Vernachlässigung der in Abschnitt 4.3.2 genannten Einflussfaktoren auf die Messergebnisse des Stirnabzugstests bzw. unter der Annahme, dass die einzelnen Proben den gleichen Ausgangszustand haben sowie die Messungen an diesen unter identischen Bedingungen abgelaufen sind) nach einer Schleif- oder Plasmabehandlung um mindestens 100% zunehmen.



Abbildung 5.5.1-6: Stirnabzugstestergebnisse zum Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse auf die Haftung

Die Abbildungen 5.5.1-7 bis 5.5.1-10 zeigen eine Auswahl von Prüfstempelunterseiten und beschichteten Proben nach der Durchführung der Stirnabzugstests.



Abbildung 5.5.1-7: Stempelunterseite (links) und Probe (rechts) nach Stirnabzugstest an der Referenzprobe



Abbildung 5.5.1-8: Stempelunterseite (links) und Probe (rechts) nach Stirnabzugstest an der geschliffenen Probe



Abbildung 5.5.1-9: Stempelunterseite (links) und Probe (rechts) nach Stirnabzugstest an einer plasmabehandelten Probe (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)



Abbildung 5.5.1-10: Stempelunterseite (links) und Probe (rechts) nach Stirnabzugstest an einer plasmabehandelten Probe (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 60 m/min)

Eine detaillierte Darstellung zu den Messkurven der Stirnabzugstests ist dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen (siehe Anhang D1-D6).

## • Ergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests

Die Ergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests in Tabelle 5.5.1-3 zeigen, dass die Haftung der Beschichtung auf den plasmabehandelten Substraten stärker ist als auf der Referenzprobe. Für die Referenzprobe wird nach einer Testdauer von weniger als 30 s ein Kennwert von 5 nach einer Wasserbestrahlung mit 50 bar bestimmt. Es liegt eindeutig ein Adhäsionsbruch zwischen dem Außengrundanstrich und dem Grundanstrich vor (siehe Abbildung 5.5.1-11). Die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat ist in diesem Fall sehr gering. Für eine Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 20 m/min liegt wie bei der geschliffenen Probe ein Kennwert von 0-1 vor (siehe Abbildung 5.5.1-12 und 5.5.1-13), was einer hohen Haftung entspricht. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Messungen mit dem Gitterschnitttest und dem Stirnabzugstest.

Eine Abnahme der Haftung ist teilweise an den Proben zu erkennen, die mit 2 m/min plasmabehandelt worden sind. Dieses Ergebnis wurde im Prinzip durch Gitterschnitttests mit vorheriger Wasserlagerung bestätigt. Jedoch ist bei den Stirnabzugstest und den Gitterschnitttests ohne vorherige Wasserlagerung keine Abnahme der Haftung für diese Verfahrgeschwindigkeit festzustellen, was die Vermutung bestärkt, dass die Abnahme der Haftung auf eine Wechselwirkung der Grenzschicht im Verbund mit Wasser zurückzuführen ist. Infolge einer zu intensiven Plasmabehandlung mit 2 m/min haben sich möglicherweise relativ hohe Mengen an Molekularschutt gebildet. Während der Wasserauslagerung der beschichteten Probe können sich Wassermoleküle an dem Molekularschutt an der Grenzschicht zwischen Grundanstrich und Außengrundanstrich angelagert und dadurch die Grenzschicht angelöst haben. Die Haftkräfte zwischen dem Substrat und der Beschichtung werden dadurch geschwächt und eine Lackdelamination der Beschichtung bei der Wasserbestrahlung begünstigt. Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests, dass die Haftung ab einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 40 m/min abnimmt (siehe Tabelle 5.5.1-3 und Abbildung 5.5.1-14). Dies stimmt mit der Deutung der Ergebnisse der Simulation der Plasmabehandlungsspur aus Abschnitt 5.4.1 und dem Ergebnis des Gitterschnitttests überein. Die Simulationen zeigten, dass keine flächendeckende Behandlung der Probenoberflächen bei 40 m/min und 80 m/min vorliegt.

Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse [m/min]	Wasserstrahldruck [bar]	Abstand zwischen der Wasserstrahldüse und der Probe [mm]	Testdauer [min]	Ergebnis [-]
	125	50	4	4
2	125	50	4	2
	125	50	4	0
20	125	50	4	0-1
20	125	50	4	0-1
	125	50	4	2-3
40	125	50	4	1
	125	50	4	1
80	125	50	4	3
80	125	50	4	3
Referenzprobe	50	100	< 0,01	5
geschliffene Probe	125	50	4	0-1
geschiller Flobe	150	50	4	0-1

Tabelle 5.5.1-3: Hochdruckwasserstrahltestergebnisse zum Einfluss der Verfahrgeschwindigkeit auf die Haftung (Abstand der Plasmadüse zum Substrat: 8 mm)

Die Abbildungen 5.5.1-11 bis 5.5.1-14 zeigen eine Auswahl von Proben nach dem Hochdruckwasserstrahltest.



großflächiger Adhäsionsbruch zwischen Außengrundanstrich und Grundanstrich



Abbildung 5.5.1-11: Referenzprobe nach dem Hochdruckwasserstrahltest

Abbildung 5.5.1-12: Geschliffene Probe nach dem Hochdruckwasserstrahltest



Abbildung 5.5.1-13: Plasmabehandelte Probe nach dem Hochdruckwasserstrahltest (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)



Abbildung 5.5.1-14: Plasmabehandelte Probe nach dem Hochdruckwasserstrahltest (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 40 m/min)

Die Tabelle 5.5.1-4 enthält eine Übersicht mit einer Auswahl von Ergebnissen der unterschiedlichen verwendeten Haftungsuntersuchungsmethoden. Die Tabelle stellt die Haftungsergebnisse beschichteter, plasmabehandelter Grundanstrich-Proben und die Haftungsergebnisse beschichteter, geschliffener Grundanstrich-Proben in einem Vergleich gegenüber dar. Zu den Stirnabzugstestergebnissen ist aufgrund der hohen Streuung der Ergebnisse keine fundierte Aussage möglich. Die Tabelle zeigt bei allen Testmethoden (bis auf die Stirnabzugstests), dass nach einer Plasmabehandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 20 m/min gleiche Haftungsergebnisse erreicht werden wie nach einer Schleifbehandlung. Bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 40 m/min gilt dies nicht. Hier liegt wahrscheinlich eine zu schnelle Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse vor. Diese Behandlungsgeschwindigkeit führt zu keiner ausreichenden flächendeckenden Vorbehandlung und Modifikation der Substratoberfläche, um eine starke Haftung der Beschichtung auf der vorbehandelten Probe zu erreichen. Bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 2 m/min sind in Abhängigkeit von der verwendeten Testmethode Unterschiede in den Ergebnissen festzustellen. Testverfahren, die mit einer Lagerung der Proben in Wasser verbunden sind, zeigen an den mit 2 m/min plasmabehandelten Proben eine geringere Haftung der Beschichtung auf als auf den geschliffenen Proben. Dagegen ist unter trockenen Bedingungen kein Unterschied zwischen den mit 2 m/min behandelten Proben und den geschliffenen Proben festzustellen. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 2 m/min eine Überbehandlung der Probenoberfläche erfolgt, die vermutlich zur Entstehung von hydrophilem Molekularschutt führt. Das Schuttmaterial wirkt sich aber bei Haftungsuntersuchungen erst dann negativ auf das Verbundsystem aus, wenn das System durch Wasser belastet wird. Vermutlich lagert sich Wasser bei der Wasserauslagerung an der mit hydrophilem Schuttmaterial angereicherten Grenzschicht an und löst dadurch den Verbund zwischen der Beschichtung und dem Substrat auf. Um die Prozessparameter zu ermitteln, mit denen eine hohe Haftung der Beschichtung erreicht werden kann, sollte das Testverfahren gewählt werden, das am härtesten ist. Der Hochdruckwasserstrahltest und der Gitterschnitttest mit Wasserauslagerung sind aufgrund der erzeugten Lackenthaftungen gegenüber dem Gitterschnitttest ohne Wasserauslagerung oder dem Stirnabzugstest als härtere Methoden einzustufen. Der Hochdruckwasserstrahltest zeichnet sich gegenüber dem Gitterschnitttest mit Wasserauslagerung durch seinen geringeren Zeitaufwand und einfache Durchführbarkeit aus. Deshalb wird das Testverfahren in den folgenden Versuchen verwendet. Bei Vorliegen nicht eindeutiger Ergebnisse wird das Testverfahren durch den Gitterschnitttest mit Wasserauslagerung ergänzt.

Haftungstestverfahren	Haftungsergebnis: Plasmabehandlung mit 40 m/min verglichen mit Schleifbehandlung	Haftungsergebnis: Plasmabehandlung mit 20 m/min verglichen mit Schleifbehandlung	Haftungsergebnis: Plasmabehandlung mit 2 m/min verglichen mit Schleifbehandlung
Gitterschnitttest (ohne Wasserauslagerung)	Haftung geringer	Haftung gleich	Haftung gleich
Gitterschnitttest (mit Wasserauslagerung)	nicht gemessen	Haftung gleich	Haftung geringer
Stirnabzugstest (ohne Wasserauslagerung)	keine Aussage möglich (hohe Streuung der Messwerte)	keine Aussage möglich (hohe Streuung der Messwerte)	keine Aussage möglich (hohe Streuung der Messwerte)
Hochdruckwasserstrahltest (mit Wasserauslagerung)	Haftung geringer	Haftung gleich	Haftung geringer

Tabelle 5.5.1-4: Übersicht über die Ergebnisse der Haftungstestverfahren an den vorbehandelten Grundanstrich-Proben

## 5.5.2 Variation des Abstandes zwischen Plasmadüse und Substrat

## • Ergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests

In Tabelle 5.5.2-1 zeigen die Ergebnisse zum Einfluss des Abstands der Plasmadüse auf die Haftung, dass die Haftung erst ab einem Abstand von 12 mm stark abnimmt. Das Haftungsergebnis bestätigt das Ergebnis der Oberflächenenergiemessungen, bei denen eine signifikante Abnahme der Oberflächenenergie des Substrats bei einer Plasmabehandlung mit 12 mm Abstand festgestellt wurde. Zwischen 2 mm und 10 mm werden ähnliche Haftungsergebnisse wie nach einer Schleifbehandlung erreicht. Die gemessenen Haftkennwerte liegen zwischen 0 und 1. Für eine industrielle Anwendung bedeutet dies, dass der Abstand der Plasmadüse vom Substrat nicht mehr als 10 mm betragen darf.

Tabelle 5.5.2-1: Hochdruckwasserstrahltestergebnisse zum Einfluss des Abstands der Plasmadüse auf die Haftung (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min)

Abstand zwischen der Plasmadüse und dem Substrat [mm]	Wasserstrahldruck [bar]	Abstand zwischen der Wasserstrahldüse und der Probe [mm]	Testdauer [min]	Ergebnis [-]
<b>0</b>	125	50	4	0-1
2	125	50	4	0
0	125	50	4	0-1
0	125	50	4	0-1
10	125	50	4	0
10	125	50	4	0
10	125	50	4	4-5
12	125	50	4	1-2
Referenzprobe	125	100	< 0,5	5
geschliffene Probe	125	50	4	0-1
geschiller Flube	150	50	4	0-1

## 5.5.3 Variation der Anzahl an Plasmabehandlungen

## • Ergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests

Die Ergebnisse in Tabelle 5.5.3-1 zeigen, dass nach einer 35-fachen Plasmabehandlung kein negativer Einfluss auf die Haftung des Außengrundanstrichs auf dem Substrat festzustellen ist. Das Ergebnis des Hochdruckwasserstahltests einer 35-fach plasmabehandelten Probe ist ähnlich wie das einer einfach plasmabehandelten Probe bzw. geschliffenen Probe. Das Ergebnis ist im Einklang mit den Ergebnissen der XPS-Analyse, bei der keine auffällig hohe Siliziumkonzentration festgestellt worden war, die wiederum indirekt auf die Entstehung haftungsvermindernder Degradationsprodukte hingewiesen hätte.

Tabelle 5.5.3-1: Hochdruckwasserstrahltestergebnisse zum Einfluss der Anzahl an Plasmabehandlungen auf die Haftung

Anzahl der Plasmabehandlungen	Wasserstrahldruck [bar]	Abstand zwischen der Wasserstrahldüse und der Probe [mm]	Testdauer [min]	Ergebnis [-]
1	125	50	4	0-1
1	125	50	4	0-1
35	125	50	4	0-1
35	125	50	4	0
0 (Referenzprobe)	125	50	< 0,5	5
goschliffong Proba	125	50	4	0-1
geschillene Frobe	150	50	4	0-1

## 5.5.4 Berechnung der Adhäsionsarbeit

In den Abbildungen 5.5.4-1 bis 5.5.4-3 ist das unterschiedliche Benetzungsverhalten von Tropfen des Außengrundanstrichs auf verschiedenartig vorbehandelten Grundanstrichoberflächen dargestellt. Der Randwinkel der Tropfen ist in den Abbildungen angegeben. Zu sehen ist, dass der Randwinkel des Lacktropfens nach einer Schleif- oder Plasmabehandlung abnimmt, d.h., die Benetzbarkeit des Substrats nimmt nach einer Vorbehandlung zu. Der relative Fehler der Messwerte beträgt weniger als 3% und ist hinsichtlich seines Einflusses auf die Messergebnisse als gering zu bewerten.



Abbildung 5.5.4-1: Randwinkel eines Beschichtungstropfens auf der Grundanstrich-Referenzprobe



Abbildung 5.5.4-2: Randwinkel eines Beschichtungstropfens auf einer geschliffenen Grundanstrich-Probe



Abbildung 5.5.4-3: Randwinkel eines Beschichtungstropfens auf einer plasmabehandelten Grundanstrich-Probe

Mittels der gemessenen Randwinkel und der Oberflächenspannung des flüssigen Außengrundanstrichs werden nach Gleichung 2.4.2.2-2 die Adhäsionsarbeiten mit den Standardabweichungen berechnet. Die Oberflächenspannung wurde mit dem Wilhelmy-Verfahren bestimmt. Sie beträgt durchschnittlich 32,3 mN/m. Die Ergebnisse in Abbildung 5.5.4-4 zeigen hier, dass die Adhäsionsarbeit des Außengrundanstrichs auf dem vorbehandelten Grundanstrich höher ist als auf dem unbehandelten Grundanstrich (Referenzprobe). Der Wert der Adhäsionsarbeit der plasmabehandelten Probe ist geringfügig höher als der der geschliffenen Probe, nämlich ca. 2%. Dies kann möglicherweise darauf hinweisen, dass die Haftung der Außenbeschichtung auf einem plasmabehandelten Substrat höher ist als auf einer geschliffenen Probe. Der prozentuale Anstieg der Adhäsionsarbeit nach einer Vorbehandlung ist deutlich geringer als der prozentuale Anstieg der experimentell ermittelten Verbundfestigkeiten. Ferner unterscheiden sich die in mN/m umgerechneten Verbundfestigkeitswerte der Stirnabzugstests sehr stark von den berechneten Adhäsionsarbeiten – mindestens um den Faktor 2000. Es zeigt sich, dass das Benetzungsmodell nach Young-Dupré nur bedingt die Realität an den untersuchten reaktiven Lacksystemen beschreibt. Diese Diskrepanz zwischen dem thermodynamischen Adhäsionsmodell und den Ergebnissen der Haftungsuntersuchungen verdeutlicht, dass die erhöhte Haftung nicht nur auf eine verbesserte Benetzbarkeit der Substratoberfläche, sondern auch auf weitere Adhäsionseffekte zurückzuführen ist. Insbesondere sind hierbei die Diffusion und die chemische Bindung als Einflussfaktoren zu nennen. Eine Anlösung der Substratoberfläche durch die im Außengrundanstrich enthaltenen Lösemittel kann eine Diffusion der Polymermoleküle des Adhäsivs in das Substrat begünstigen und so die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass es zur Entstehung chemischer Bindungen und damit hoher Haftung kommt. Vermutlich treten Diffusionsphänomene insbesondere zwischen Beschichtungen und Substraten auf, die sich in ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung sehr ähneln.



Abbildung 5.5.4-4: Berechnete Adhäsionsarbeiten nach *Young-Dupré* auf unterschiedlich vorbehandelten Grundanstrichoberflächen Untersuchungen zum Benetzungsverhalten des Decklacktropfens auf dem Antierosionslack haben gezeigt, dass auch der Randwinkel des Decklacktropfens auf dem Substrat nach einer Plasmabehandlung stark abnimmt und geringer als auf einer geschliffenen Probe ist (siehe Anhang E).

# 5.6 Plasmabehandlung verschiedenartiger Substrate mit definierten Prozessparametern

Im Rahmen dieses Abschnitts wird erörtert, ob die am Grundanstrich festgestellten Effekte einer Plasmabehandlung auf die oberflächenchemische Zusammensetzung und die Haftung ebenfalls am Antistatiklack und am Antierosionslack eintreten. Dazu werden der Antistatik- und Antierosionslack des Seitenleitwerks mit definierten Prozessparametern behandelt. Als Behandlungsparameter werden eine Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min und ein Abstand der Plasmadüse zum Substrat von 8 mm gewählt, da auf dem Grundanstrich mit diesen Behandlungsparametern ähnliche Resultate für die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat erreicht wurden wie nach einer Schleifbehandlung. Ferner haben die Simulation der Behandlungsspuren und die Spektroskopieergebnisse gezeigt, dass bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min keine unbehandelten Bereiche innerhalb der Behandlungsspur vorliegen. Erwartet wird, dass beim Antistatiklack und beim Antierosionslack ähnliche chemische Effekte an der Oberfläche auftreten wie beim Grundanstrich, da der Antistatiklack und der Antierosionslack nämlich ebenfalls wie der Grundanstrich auf Polyurethanbasis sind.

## 5.6.1 Untersuchungen zur Oberflächenchemie

Wie beim Grundanstrich ist auch beim Antistatiklack und Antierosionslack nach einer Plasmabehandlung eine Veränderung der oberflächenchemischen Zusammensetzung festzustellen. Insgesamt führt die Plasmabehandlung bei beiden Substratoberflächen zu einer Erhöhung des Sauerstoffanteils und einer Abnahme des Kohlenstoffanteils (siehe Abbildung 5.6.1-1). Beim Antistatiklack steigt nach der Plasmabehandlung nur die Konzentration der C=ORR-Gruppen. Die Konzentration der C-O-R-Gruppen nimmt dagegen ab, was zum Teil auf eine Oxidation dieser Gruppen zu C=ORR-Gruppen hinweisen kann. Beim Antierosionslack nimmt die Konzentration der C-O-R- und C=ORR-Gruppen zu (siehe Abbildung 5.6.1-2). In Abschnitt 5.1 wurde dargestellt, dass nach einer Plasmabehandlung des Grundanstrichs, Antistatiklacks und Antierosionslacks eine Erhöhung des polaren Teils der Oberflächenenergie vorliegt. Als Grund hierfür wurde die Anreicherung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen durch die Plasmabehandlung vermutet. Die Ergebnisse der XPS-Analyse bestätigen diese Vermutung. Nach der Schleifbehandlung des Antistatiklacks ist ähnlich wie beim Grundanstrich eine deutliche Zunahme der Konzentration der C=OOR-Gruppen festzustellen, die darauf zurückgeführt werden kann, dass durch den mechanischen Abtrag Polyurethangruppen innerhalb des Polymerbulks freigelegt und bei der XPS-Analyse als C=OOR-Gruppen detektiert werden. Bestärkt wird diese Vermutung dadurch, dass auf der geschliffenen Antistatiklack-Probe ein signifikanter Anstieg der Stickstoffkonzentration festzustellen ist. Stickstoff ist charakteristischer Bestandteil der Polyurethangruppe. Im Gegensatz zum Grundanstrich und Antistatiklack ist beim Antierosionslack jedoch kein signifikanter Anstieg der Konzentration des Stickstoffs und der C=OOR-Gruppen festzustellen. Dies kann vor allem durch die schlechte Schleifbarkeit des gummielastischen Antierosionslacks begründet sein.



Abbildung 5.6.1-1: Elementkonzentration an der Oberfläche der unterschiedlichen Substrate



Abbildung 5.6.1-2: Konzentration der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der unterschiedlichen Substrate

Für die Haftung einer Epoxid- oder Polyurethanbeschichtung auf den plasmabehandelten Substraten bedeuten die Ergebnisse aus Abbildung 5.6.1-1 und 5.6.1-2, dass die chemische Modifikation der Oberfläche vermutlich eine Erhöhung der Haftung der darauf aufgetragenen Beschichtung zur Folge hat. Durch die Erhöhung der Konzentration funktioneller Gruppen wie Hydroxyl- und Carboxyl- gruppen stehen nämlich mehr chemische Bindungspartner für reaktive Gruppen der Außenbeschichtung zur Verfügung, die entsprechend den in Abbildung 2.2.1-2 dargestellten Reaktionsmechanismen chemisch reagieren können und damit zu einer hohen Haftung führen.

Inwieweit es zu einer Erhöhung der Haftung der Beschichtung auf dem Antistatiklack und dem Antierosionslack nach der Plasmabehandlung kommt, wird in Abschnitt 5.6.2 dargestellt.

## 5.6.2 Untersuchungen zur Haftung der Außenbeschichtung

Die Ergebnisse zur Haftungsuntersuchung mit dem Hochdruckwasserstrahltest am beschichteten Antistatiklack und am Antierosionslack zeigen, dass bei einer Plasmabehandlung mit den definierten Prozessparametern ähnliche Ergebnisse wie nach einer Schleifbehandlung erreicht werden.

## • Haftung des Außengrundanstrichs auf dem Antistatiklack

Abbildung 5.6.2-1 zeigt eine Auswahl beschichteter Antistatiklack-Proben nach dem Hochdruckwasserstrahltest.



Abbildung 5.6.2-1: Antistatiklack-Proben nach dem Hochdruckwasserstrahltest

Die Referenzprobe zeigt deutliche Lackdelaminationen, nachdem sie nur 2 s lang mit geringem Wasserdruck bestrahlt wurde. Die Haftung des Außengrundanstrichs auf dem unbehandelten Antistatiklack ist folglich sehr schwach. Die geschliffene und die plasmabehandelte Probe weisen beide dagegen eine ähnlich hohe Beständigkeit gegenüber dem hohen Druck des Wasserstrahls auf. Es kam bei diesen Proben zu keinen signifikanten Lackdelaminationen. Beide Vorbehandlungsverfahren führen zu einer deutlich verstärkten Haftung des Außengrundanstrichs auf dem Antistatiklack. Die Tabelle 5.6.2-1 enthält eine Übersicht über die ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 5.6.2-1: Hochdruckwasserstrahltestergebnisse zur Haftung des Außengrundanstrichs auf dem Antistatiklack (Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min; Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat: 8 mm)

Probentyp	Wasserstrahldruck [bar]	Abstand zwischen der Wasserstrahldüse und der Probe [mm]	Testdauer [min]	Ergebnis [-]
Referenzprobe	maximal 50	50	0,03	5
googhliffeng Drohe	125	50	4	0-1
geschillterie Probe	125	50	4	1
plaamababapdalta Braba	125	50	4	0-1
plasmabenandelle Probe	125	50	4	0-1

### • Haftung des Decklacks auf dem Antierosionslack

Die Bewertung der Haftungsergebnisse der Hochdruckwasserstrahltests am beschichteten Antierosionslack erweist sich deutlich schwieriger als beim Antistatiklack, da sich die Bruchstelle der Probe unterhalb der Vorbeschichtung befindet. Bei allen Proben hat sich die Vorbeschichtung vom chromathaltigen Haftvermittler gelöst (siehe Abbildung 5.6.2-2). Folglich ist hieraus zu deuten, dass die Haftung der Außenbeschichtung auf dem Antierosionslack stärker ist als die Haftung des Antierosionslacks auf dem Haftvermittler. Eine Erhöhung der Haftung nach einer Vorbehandlung ist aus dem Vergleich der Hochdruckwasserstrahlergebnisse der Referenzprobe mit denen der vorbehandelten Proben aber daraus nicht zu erkennen. Daher wurde zusätzlich zum Hochdruckwasserstrahltest noch eine Haftungsuntersuchung mit der Gitterschnitttestmethode mit vorheriger 14 d Wasserauslagerung durchgeführt, um möglicherweise mit dieser Testmethode einen Unterschied in der Stärke der Haftung von Außenbeschichtungen auf vorbehandelten und unvorbehandelten Proben (Referenzprobe) aufzeigen zu können. Ferner kann im Zuge der Gitterschnitttests nochmals gleichzeitig überprüft werden, ob die industriell geforderten Gitterschnittkennwerte erreicht werden.



Adhäsionsbruch zwischen Haftvermittler und Antierosionslack

Referenzprobe

geschliffene Probe

plasmabehandelte Probe

Abbildung 5.6.2-2: Antierosionslack-Proben nach dem Hochdruckwasserstrahltest

Die Ergebnisse des Gitterschnitttests mit vorheriger Wasserauslagerung in Tabelle 5.6.2-2 zeigen, dass sowohl bei der Referenzprobe als auch an den vorbehandelten Proben hohe Verbundfestigkeiten zwischen der Beschichtung und dem Substrat vorliegen. Die Gitterschnittkennwerte aller Proben betragen Gt 0 und erfüllen damit die industriellen Anforderungen aus der Luftfahrt. Jedoch ist wie bei den Ergebnissen des Hochdruckwasserstrahltests nicht zu erkennen, wie stark die Erhöhung der Haftung der Beschichtung auf dem Substrat nach einer Vorbehandlung des Antierosionslacks ist.

Tabelle 5.6.2-2: Gitterschnitttestergebnisse zur	r Haftung des Decklacks auf dem A	Antierosionslack nach 14 d Wasserauslagerung
--	-----------------------------------	--

Probentyp	Ergebnis [Gt]
	0
Referenzprobe	0
	0
	0
geschliffene Probe	0
	0
	0
plasmabehandelte Probe	0
	0

Dass auch an den Referenzproben eine hohe Haftung der Beschichtung auf dem Substrat vorliegt, kann darauf zurückzuführen sein, dass das Adhäsiv und das Adhärens die gleiche chemische Filmbildnerbasis haben. Sowohl die Beschichtung als auch das Substrat sind nämlich auf Polyurethanfilmbildnerbasis. Bei den Verbundsystemen Grundanstrich/Außengrundanstrich und Antistatiklack/Außengrundanstrich war dies nicht gegeben. Dort waren der Grundanstrich und der Antistatiklack auf Polyurethanbasis, der Außengrundanstrich jedoch auf Epoxidbasis. Vermutlich wird der Antierosionslack, der wahrscheinlich das gleiche Löslichkeitsverhalten wie der Decklack aufweist, durch die Lösemittel der darauf aufgetragenen Polyurethan-Decklackschicht angelöst. Diffusionsprozesse werden folglich begünstigt und damit die Wahrscheinlichkeit einer verstärkten Wechselwirkung zwischen Polymermolekülen des Substrats und der Beschichtung erhöht. Dies hat dann wiederum eine hohe Haftung zur Folge. Möglicherweise bedeutet das Ergebnis für die Anwendung in der industriellen Praxis, dass für das System Decklack/Antierosionslack keine mechanische oder chemische Vorbehandlung an Flugzeugbauteiloberflächen mit Antierosionslack erforderlich ist, sondern eine einfache Reinigung zum Erreichen hoher Haftung ausreichen kann. Eine notwendige Voraussetzung ist hierfür wahrscheinlich, dass der Antierosionslack nicht vollständig durchgehärtet ist. Insgesamt zeigen die Haftungstestergebnisse, dass nach einer Plasmabehandlung mit den gewählten Behandlungsparametern mindestens eine genauso starke Haftung der Beschichtung auf den untersuchten Substraten (Grundanstrich, Antistatiklack und Antierosionslack) erreicht wird wie nach einer konventionellen Vorbehandlung.

# 5.7 Einfluss der Vorbehandlung auf die Welligkeitsstrukturen der Außenbeschichtung

Die Untersuchungen der Grundanstrichoberfläche mit dem chemischen Rasterkraftmikroskop haben gezeigt, dass die Topografie nach einer Plasmabehandlung im Nanometerbereich verändert wird. Nach einer Plasmabehandlung tritt keine so starke Veränderung der Oberflächenstruktur des Substrats wie nach einer Schleifbehandlung ein. Im Rahmen dieses Abschnitts wird gezeigt, wie die Welligkeitsstrukturen der über dem Substrat liegenden Lackschichten infolge der Substitution einer Schleifbehandlung beeinflusst werden. Die Oberflächenbeschaffenheit des SLW wird dabei an den Proben simuliert. Die Untersuchungen erfolgen an drei verschiedenen Substratober-

flächen: Grundanstrich, Antistatiklack und Antierosionslack. Die Proben innerhalb einer Versuchsreihe werden mit denselben Applikations- und Beschichtungsstoffparametern lackiert.

Die Plasmabehandlung erfolgt mit den in Abschnitt 5.6 genannten Prozessparametern. Die Beschichtungsstoffe werden innerhalb von 15 min nach ihrer Anmischung auf die Proben aufgetragen.

## • T-Wert-Messung an Grundanstrich-Probenoberflächen

Die Abbildung 5.7-1 zeigt den Einfluss der Plasma- und der Schleifbehandlung auf die Welligkeitsstrukturen beschichteter Grundanstrich-Proben.

Auf allen Proben ist keine wesentliche Veränderung der T-Werte nach der Applikation des Außengrundanstrichs festzustellen. Nach dem Auftrag des darauffolgenden Decklacks steigen die T-Werte bei allen Proben deutlich an. Die T-Werte der decklackbeschichteten, plasmabehandelten Probe und der T-Wert der Referenzprobe liegen in der gleichen Größenordnung (bei ca. 13 Einheiten). Es liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den T-Werten beider Oberflächen vor, was zu der Vermutung führt, dass die Plasmabehandlung der Substratoberflächen kaum einen Effekt auf die Ausprägungsstärke der an der Decklackoberfläche gebildeten Welligkeitsstrukturen hat.

Die T-Werte der decklackbeschichteten, geschliffenen Probe sind ca. drei Einheiten höher als die der decklackbeschichteten, plasmabehandelten Proben, was einem prozentualen Unterschied von ca. 20% entspricht. Dies bedeutet, dass die Schleifbehandlung des Grundanstrichs einen deutlich orangenhautreduzierenden Effekt auf die Oberflächenbeschaffenheit des Decklacks hat.



Abbildung 5.7-1: T-Wert-Messergebnisse der Grundanstrich-Probe (siehe Aufbau 1 aus Abschnitt 3.2)

### • T-Wert-Messung an Antistatiklack-Proben

Die Abbildung 5.7-2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Plasma- und der Schleifbehandlung auf die Welligkeitsstrukturen beschichteter Antistatiklack-Proben.

Bereits nach der Applikation des Außengrundanstrichs ist ein deutlicher Unterschied zwischen der geschliffenen Probe und der Referenzprobe bzw. der plasmabehandelten Probe zu sehen. Die T-Werte der geschliffenen Probe sind ca. vier Einheiten höher als die der Referenzprobe. Zwischen der Referenzprobe und der plasmabehandelten Probe liegt kein signifikanter Unterschied der T-Werte vor. Die T-Werte beider Proben betragen ca. sechs Einheiten. Nach der Applikation des Decklacks steigen die T-Werte für alle Proben. Zwischen der decklackbeschichteten, plasmabehandelten Probe und der decklackbeschichteten Referenzprobe liegt überraschenderweise ein T-Wert-Unterschied von ca. zwei Einheiten vor. Eigentlich wurde erwartet, dass kaum ein Unterschied zwischen beiden Proben festzustellen sein sollte, da zum einen beim Grundanstrich kein Unterschied vorgelegen hatte und zum anderen beide Proben sich vor der Applikation des Außengrundanstrichs im gleichen Ausgangzustand befunden hatten. Eine Erklärung ist, dass anderweitige Einflussfaktoren zu dieser Divergenz geführt haben. Beispielsweise kann es Unterschiede bei der manuellen Applikation der Beschichtung oder bei der Lagerung der Proben während der Trocknungsphase gegeben haben.



Abbildung 5.7-2: T-Wert-Messergebnisse der Antistatiklack-Probe (siehe Aufbau 2 aus Abschnitt 3.2)

### • T-Wert-Messung an Antierosionslack-Proben

Die Abbildung 5.7-3 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Plasma- und der Schleifbehandlung auf die Welligkeitsstrukturen beschichteter Antierosionslack-Proben.

Die T-Werte der beschichteten Referenzproben, der decklackbeschichteten, geschliffenen Proben und der decklackbeschichteten, plasmabehandelten Proben liegen in der gleichen Größenordnung. Auffallend ist, dass sich die T-Werte des Antierosionslacks nach einer Schleifbehandlung nicht erhöhen. Dieses kann auf die hohe Elastizität und die daraus resultierende geringe Schleifbarkeit des Antierosionslacks zurückzuführen sein. Beim Anschleifen des Antierosionslackes tritt nämlich keine Einebnung, sondern lediglich ein Verkratzen der Oberfläche auf.



Abbildung 5.7-3: T-Wert-Messergebnisse der Antierosionslack-Probe (siehe Aufbau 3 aus Abschnitt 3.2)

Bezug nehmend auf die Zieldefinition dieses Abschnitts lässt sich feststellen, dass sich der Ersatz des Schleifprozesses durch eine Plasmabehandlung signifikant auf die T-Werte der beschichteten Grundanstrich- und Antistatiklackoberflächen auswirkt. Die Welligkeitsstrukturen der Decklackschicht sind auf den plasmabehandelten Grundanstrich- und Antistatiklackproben stärker ausgeprägt als auf den geschliffenen Proben. Auf dem Antierosionslack ist kein signifikanter Effekt der Schleifbehandlung festzustellen. Für das Seitenleitwerk bedeutet dieses Ergebnis insgesamt, dass aufgrund des großen Flächenanteils, den der Grundanstrich und der Antistatiklack an dem Bauteil haben, eine Abnahme der Qualität des optischen Erscheinungsbildes zu erwarten ist. Jedoch sei angemerkt, dass trotz der Qualitätsabnahme die Qualitätskriterien nachwievor erfüllt werden.

# 5.8 Reduzierung von Welligkeitsstrukturen durch Veränderung der Beschichtungsparameter

Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.7 haben gezeigt, dass die Schleifbehandlung einen starken Einfluss auf den *Orange Peel* decklackbeschichteter Oberflächen hat und ein Austausch der Schleifbehandlung durch eine Plasmabehandlung zu einem Qualitätsverlust des optischen Erscheinungsbildes auf beschichteten Grundanstrich- und Antistatiklackoberflächen führt. Inwieweit es möglich ist, diesen Qualitätsverlust durch eine fertigungstechnisch einfach realisierbare Veränderung der Verarbeitungsparameter der Außenbeschichtung zu reduzieren, soll in diesem Abschnitt näher untersucht werden. Nach *Smith* et al. (1961) sind die Viskosität, die Oberflächenspannung und die Dicke einer Beschichtung die maßgebenden Einflussgrößen auf den Verlauf und damit den *Orange Peel* einer Beschichtung. Je niedriger die Viskosität des Beschichtungsstoffes ist, desto schwächer sollten nach *Smith* et al. (1961) die Welligkeitsstrukturen des Beschichtung ist, desto schwächer sind die Welligkeitsstrukturen an der beschichteten Oberfläche ausgeprägt.

Da die Viskosität und die Oberflächenspannung keine fertigungstechnisch direkt beeinflussbaren Größen sind, soll zuerst untersucht werden, inwieweit eine Abhängigkeit der beiden genannten Größen von dem Verarbeitungszeitpunkt des Beschichtungsstoffes (Zeitpunkt der Applikation des Beschichtungsstoffes nach dessen Anmischung) vorliegt und dadurch eine Einflussnahme auf den Verlauf der Beschichtung möglich ist. Denn der Verarbeitungszeitpunkt ist eine industriell einfach zu steuernde Größe. Sollte sich bei den Untersuchungen herausstellen, dass die Viskosität der Beschichtung zu einem späteren Verarbeitungszeitpunkt steigt – was in folge der Verlängerung der Polymerketten mit zunehmender Reaktionszeit zu erwarten ist – dann kann in der industriellen Praxis durch eine frühzeitige Applikation des Beschichtungsstoffes nach seiner Anmischung dessen Verlauf verbessert und vermutlich dadurch der optische Qualitätsverlust auf einem plasmabehandelten Substrat reduziert werden. Ferner ist es interessant herauszufinden, ob der Außengrundanstrich oder der Decklack selbst das optische Erscheinungsbild der Endschicht stärker beinflusst.

Die Tabellen 5.8-1 und 5.8-2 beschreiben die Entwicklung der Viskositäten und der Oberflächenspannungen des flüssigen Außengrundanstrichs und des Decklacks in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Tabellen enthalten Messergebnisse zu folgenden Zeitpunkten nach der Anmischung der Beschichtungsstoffe: 0 min bis 15 min (Anfang der Verarbeitungszeit), 60 min und 120 min (Ende der Verarbeitungszeit). Die Oberflächenspannungen wurden nach der *Du Noüy*-Ring-Messmethode bestimmt. Die Ergebnisse in Tabelle 5.8-1 zeigen, dass die Viskositäten des Außengrundanstrichs und des Decklacks sowohl bei niedriger als auch bei hoher mechanischer Einwirkung mit zunehmender Zeit nach ihrer Anmischung steigen. Am Außengrundanstrich ist nach 2 h bei niedriger mechanischer Einwirkung (Scherrate  $\gamma = 10/s$ ) eine Zunahme der Viskosität um ca. 40%, am Decklack eine Zunahme um ca. 20% im Vergleich zum Anfangszustand festzustellen. Bei hoher mechanischer Einwirkung (Scherrate  $\gamma = 1000/s$ ) ist am Außengrundanstrich eine Zunahme um ca. 80%, am Decklack eine Zunahme um ca. 20% zu erkennen. Insgesamt zeigt das Ergebnis der Viskositätsuntersuchung, dass die Viskosität des Außengrundanstrichs in Abhängigkeit von dem Verarbeitungszeitpunkt einer stärkeren Veränderung unterliegt als die Viskosität des Decklacks.

Tabelle 5.8-1: Viskosität der Außenbeschichtungsstoffe zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach ihrer Anmischung

Messzeitpunkt nach Anmischung der Beschichtung [min]		60	120
Außengrundanstrich: Viskosität η [mPas] bei einer Scherrate von 10/s	134	157	188
Außengrundanstrich: Viskosität η [mPas] bei einer Scherrate von 1000 1/s	57	76	103
Decklack: Viskosität η [mPas] bei einer Scherrate von 10/s	29	31	34
Decklack: Viskosität η [mPas] bei einer Scherrate von 1000/s	27	29	32

Bei der Messung der Oberflächenspannung sind keine signifikanten Veränderungen der Oberflächenspannungswerte zu den unterschiedlichen Messzeitpunkten festzustellen, wie Tabelle 5.8-2 zeigt. Die gemessenen Werte der Oberflächenspannungen sowohl vom Außengrundanstrich als auch vom Decklack bleiben nach 2 h nahezu gleich. Die Oberflächenspannungen betragen vom Außengrundanstrich ca. 30 mN/m und vom Decklack ca. 27 mN/m. Angemerkt sei, dass die Ergebnisse der Messungen nach der *Du Noüy*-Ring-Methode durch die Ergebnisse der Messungen nach der *Wilhelmy*-Plattenmethode bestätigt werden.

Tabelle 5.8-2: Oberflächenspannung der Außenbeschichtungsstoffe zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach ihrer Anmischung

Messzeitpunkt nach Anmischung der Beschichtung [min]		60	120
Außengrundanstrich: Oberflächenspannung σ <sub>ι</sub> [mN/m]	30,1	30,5	30,6
Decklack: Oberflächenspannung σ <sub>l</sub> [mN/m]	26,9	26,2	27,0

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass die Viskosität beider Außenbeschichtungsstoffe in Abhängigkeit vom Verarbeitungszeitpunkt wesentlich stärkeren Veränderungen unterliegt als die Oberflächenspannung. Unter der Voraussetzung, dass die Gleichung 2.5-1 im Prinzip auch für die untersuchten Lacksysteme dieser Arbeit gilt, bedeuten die Ergebnisse für den Verlauf der Beschichtung, dass ein später Verarbeitungszeitpunkt der Beschichtung nach ihrer Anmischung einen verschlechterten Verlauf und damit niedrige T-Werte zur Folge haben sollte. Die Abbildung 5.8-1 zeigt die Schichtdicken des Außengrundanstrichs (links) und des Decklacks (rechts), die für die Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke beider Lacke auf die Oberflächenwelligkeit der Endschicht des Beschichtungsaufbaus, der Decklackschicht, aufgetragen wurden. Für den Außengrundanstrich wurden Schichtdicken von durchschnittlich 29  $\mu$ m (A) und 54  $\mu$ m (B) aufgetragen. Die 29  $\mu$ m liegen innerhalb des vom Lackerhersteller vorgegebenen Schichtdickenbereichs für den Außengrundanstrich (von 15  $\mu$ m bis 30  $\mu$ m). Die Schichtdicke von durchschnittlich 54  $\mu$ m lag außerhalb dieses Bereichs und diente in der Untersuchung nur dazu, den Effekt einer hohen Schichtdicke des Außengrundanstrichs auf die Orangenhaut zu erfassen. Um auch den Einfluss der Schichtdicke des Decklacks auf die Welligkeitsstrukturen der Endschicht zu untersuchen, wurden in einer weiteren Versuchsreihe eine Decklackschichtdicke von durchschnittlich 53  $\mu$ m (C) und in einer anderen eine höhere von durchschnittlich 81  $\mu$ m (D) aufgetragen. Die beiden Schichtdicken C und D liegen innerhalb des vom Lackhersteller empfohlenen Decklackschichtdickenbereichs (von 50  $\mu$ m bis 150  $\mu$ m). In der Praxis werden Decklackschichtdicken von ca. 50  $\mu$ m bei stark deckenden (dunklen) Farben aufgetragen, bei hellen Farben kann die Schichtdicke oberhalb von 100  $\mu$ m liegen.



Abbildung 5.8-1: Schichtdickenvariation am Außengrundanstrich und am Decklack

Die Abbildung 5.8-2 stellt in einem Diagramm die Ergebnisse zu den Untersuchungen des Einflusses des Verarbeitungszeitpunkts und der Schichtdicke des Beschichtungsstoffes auf die Welligkeitsstrukturen beschichteter Antistatiklack-Proben dar. Auf der Abszisse des Diagramms sind die variierten Beschichtungsparameter dargestellt. Bei der Variation der Verarbeitungszeitpunkte werden zwei Zeitpunkte betrachtet: der Anfang der Verarbeitungszeit (maximal 15 min nach Anmischung des Lacks) und das Ende der Verarbeitungszeit (ca. 120 min nach Anmischung des Lacks). Anderweitige Verarbeitungsparameter (z.B. der Lackvolumenstrom, Spritzdüsentyp) werden bei der Variation der Verarbeitungszeitpunkte nicht verändert. Bei der Variation der Schichtdicken gilt dasselbe Prinzip, dass die restlichen Parameter nicht verändert werden. Als Referenzsystem wird in der Untersuchung eine Probe verwendet, die geschliffen und am Anfang der Verarbeitungszeit mit industriell durchschnittlichen Schichtdicken (A+C) beschichtet worden ist.

Die Ergebnisse der Untersuchung an den Decklackoberflächen zeigen, dass auf geschliffenen Proben, die am Anfang der Verarbeitungszeit mit den Schichtdicken A+B lackiert worden sind, höhere T-Werte erzielt werden als auf plasmabehandelten Proben – unabhängig davon, welcher Einflussfaktor der Lackverarbeitung an der plasmabehandelten Probe verändert wird.



Abbildung 5.8-2: Einfluss des Verarbeitungszeitpunkts und der Schichtdicke der Außenbeschichtungsstoffe auf den T-Wert

Der T-Wert der zum Anfang der Verarbeitungszeit des Außengrundanstrichs beschichteten, geschliffenen Probe beträgt im Durchschnitt 15,3 Einheiten. Der T-Wert der zum Ende der Verarbeitungszeit beschichteten, plasmabehandelten Probe beträgt im Durchschnitt 9,7 Einheiten. Der T-Wert-Unterschied zwischen beiden Oberflächen beträgt somit ca. 40%. Jedoch beträgt der Unterschied des T-Werts zwischen einer plasmabehandelten und einer geschliffenen Probe, die beide gleichzeitig am Anfang der Verarbeitungszeit des Beschichtungsstoffes lackiert worden sind, nur 20% (siehe Abbildung 5.7-2). Der Vergleich des T-Wert-Unterschieds verdeutlicht den Einfluss des Verarbeitungszeitpunkts des Beschichtungsstoffes auf die Stärke der Ausprägung der Welligkeitsstrukturen an der beschichteten Oberfläche und bestätigt die Erwartungen, die aus den Viskositätsmessungen der Beschichtungsstoffe hervorgegangen sind. Die Messungen zeigten nämlich, dass mit zunehmender Verarbeitungszeit der Beschichtungsstoffe die Viskosität zunimmt. So zeigen, wie erwartet, die Versuchsergebnisse im Einklang mit der Gleichung 2.5-1: Je später der Beschichtungsstoff nach dessen Anmischung aufgetragen wird, desto stärker sind die Welligkeitsstrukturen an der lackierten Oberfläche ausgeprägt, was sich dann in Form niedriger T-Werte widerspiegelt. Desweiteren weisen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe darauf hin, dass der Verarbeitungszeitpunkt des Außengrundanstrichs einen stärkeren Einfluss auf die Ausprägung der Welligkeitsstrukturen der Decklackschicht hat als der der Verarbeitungszeitpunkt des Decklacks. Die T-Werte auf der Probe, die zum Ende der Verarbeitungszeit des Außengrundanstrichs beschichtet worden ist, betragen ca. 10 Einheiten, die auf der Probe zum Ende der Verarbeitungszeit des Decklacks liegen höher und betragen ca. 11 Einheiten. Der Unterschied kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass der Außengrundanstrich in Abhängigkeit vom Verarbeitungszeitpunkt größeren Viskositätsunterschieden unterliegt als der Decklack, wie in Tabelle 5.8-1 dargestellt ist. Stark ausgeprägte Welligkeitsstrukturen der Außengrundanstrichoberfläche bewirken wiederum, dass es an der darauffolgenden Decklackschicht ebenfalls zur Ausbildung starker Welligkeiten des Decklacks auf dem welligen Außengrundanstrich kommt. Ferner zeigen die Ergebnisse aus Abbildung 5.8-2, dass die Erhöhung der Schichtdicke des Außengrundanstrichs oder des Decklacks zu solch einer Erhöhung der T-Werte führt, dass sogar annähernd die T-Werte der geschliffenen, zum Anfang der Verarbeitungszeit beschichteten Probe erreicht werden. So werden beispielsweise auch hier T-Werte erreicht, die in der Größenordnung von 14 Einheiten liegen. Da in der Praxis Decklackschichtdicken bis zu 150 µm aufgetragen werden können, ist davon auszugehen, dass bei noch höheren Schichtdicken als die getesteten noch höhere T-Werte auf den plasmabehandelten Proben erreicht werden. Werden die Viskosität bzw. der Verarbeitungszeitpunkt und die Schichtdicke der Außenbeschichtungsstoffe miteinander als Einflussgrößen verglichen, so ist festzustellen, dass die Welligkeitsstrukturen der Decklackschicht stärker durch die Schichtdicke beeinflusst werden als durch die Viskosität, was im Prinzip auch mit der Gleichung 2.5-1 übereinstimmt. Denn nach dieser Gleichung geht die Schichtdicke als dritte Potenz in die Funktion ein, die den Verlauf bzw. die Welligkeitsstrukturen der Beschichtung beschreibt. Die Viskosität, die mit dem Verarbeitungszeitpunkt der Beschichtung korreliert, geht dagegen lediglich linear in die Funktion ein.

Um den optischen Qualitätsverlust auf einem plasmabehandelten Substrat annähernd auszugleichen, ist eine industriell einfache und praktikable Vorgehensweise, möglichst frühzeitig den Beschichtungsstoff, und dies gilt insbesondere für den Außengrundanstrich, nach seiner Anmischung auf das Lackierobjekt zu applizieren und vor allem höhere Schichtdicken an Außengrundanstrich oder Decklack darauf aufzutragen. Hierfür müssen die industriell zugelassenen Schichtdicken nicht überschritten werden. Anzumerken sei hier nochmals, dass die industriellen Qualitätsanforderungen hinsichtlich des optischen Erscheingsbildes, auch ohne eine Schichtdickenerhöhung bzw. Veränderung der Verarbeitungsparameter der Beschichtung erfüllt werden.

# 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Plasmabehandlung von Polymeren zeichnet sich durch eine hohe Prozessgeschwindigkeit und eine gute Umweltverträglichkeit aus. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss industriell relevanter Prozessgrößen der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit einer rotierenden Plasmadüse auf diverse luftfahrtspezifische Vorbeschichtungssysteme (Grundanstrich, Antistatiklack und Antierosionslack) auf Polyurethanbasis, die bei der Applikation des Außenbeschichtungssystems (Außengrundanstrich oder Decklack) als Substratoberflächen an Bauteilwerkstoffen des Flugzeugherstellers *Airbus* fungieren. Die betrachteten Prozessgrößen der Plasmabehandlung sind die Verfahrgeschwindigkeit, der Behandlungsabstand der Plasmadüse, die Anzahl der Plasmabehandlung und die Lagerungszeit der Substrate zwischen einer Plasmabehandlung und dem Auftrag der Außenbeschichtung. Der Einfluss dieser Prozessgrößen auf die strukturelle und chemische Beschaffenheit der Substratoberflächen wurde untersucht, um die Prozessparameter für eine industrielle Behandlung ausgewählter Vorbeschichtungen zu ermitteln. Die Art der Modifikation der Substratoberflächen wurde dabei mittels diverser Analyseverfahren charakterisiert und deren Einfluss auf die Haftung und die Welligkeitsstrukturen nachfolgend aufgebrachter Lackschichten (Außengrundanstrich und Decklack) dargestellt.

Randwinkelmessungen an unterschiedlichen Substratoberflächen haben gezeigt, dass eine Plasmabehandlung zu einer Erhöhung des polaren Teils der Oberflächenenergie und damit zu einer Erhöhung der gesamten Oberflächenenergie führt. Ferner konnte durch chemische Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen an einer ausgewählten Substratoberfläche eine signifikante Hydrophilisierung der Oberfläche nach einer Plasmabehandlung aufgezeigt werden. Die Erhöhung des polaren Teils der Oberflächenenergie und die Oberflächenhydrophilisierung konnten durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Analysen anhand des Anstiegs der Konzentration sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Oberfläche erklärt werden. Die funktionellen Gruppen können C-O-R- (Hydroxyl- oder Ether-), C=ORR- (Carbonyl-) oder C=OOR- (Ester- oder Carboxyl-) Gruppen sein. Weiterhin konnte durch Randwinkelmessungen an einem ausgewählten Substrat gezeigt werden, dass dessen Oberflächenenergie in einer gewöhnlichen Luftatmosphäre bis zu 24 h, in einer stark lösemittelhaltigen Umgebungsatmosphäre bis zu 2 h unverändert bleibt.

Als ein möglicher geeigneter Prozessparametersatz für eine industrielle Vorbehandlung der untersuchten Substratoberflächen wurden mit einer rotierenden Plasmadüse der Firma *Plasmatreat* (Typ *RD 1004,* Durchmesser 20 mm) eine Rotationsgeschwindigkeit der Plasmadüse von 2890 U/min, ein Spurabstand von 20 mm, ein Behandlungsabstand von 8 mm und eine Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 20 m/min ermittelt. Verschiedene Haftungstestmethoden an beschichteten Substraten haben gezeigt, dass die Wahl der genannten Plasmaprozessparameter bei einer Vorbehandlung zu Haftungsergebnissen führt, die denen beschichteter Substrate nach einer konventionellen Vorbehandlung per Schleifen entsprechen und somit den industriellen Qualitätsanforderungen genügen.
Mittels einer mathematischen Simulation und spektroskopischer Oberflächenuntersuchungen mit einer chemischen Rasterkraftmikroskopiemesssonde konnte dargestellt werden, dass eine Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 20 m/min zu einer durchgehend flächendeckenden Behandlungsspur an der Oberfläche führt. Die Behandlungsbreite einer einzelnen Behandlungsspur beträgt ca. 22 mm. Des Weiteren wurde anhand einer Simulation der zykloiden Bewegungsbahn des Plasmastrahls herausgefunden, dass ab einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 40 m/min keine flächendeckende Behandlung mehr erfolgt, da nicht alle Bereiche innerhalb der Behandlungsspur vom rotierenden Plasmastrahl erfasst werden. Dieses Ergebnis wurde durch Haftungsuntersuchungen per Hochdruckwasserstrahltests an flächig behandelten Proben bestätigt. Denn nach einer Behandlung mit dieser Verfahrgeschwindigkeit wurden bei den Haftungstests Delaminationen an der Außenbeschichtung festgestellt. Je höher die Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse ist, desto größer sind die schwachbehandelten Bereiche innerhalb der Behandlungsspur ausgeprägt. Mittels spektroskopischer Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen entlang der Verfahrspur einer mit 80 m/min behandelten Probe konnten eindeutig schwach behandelte bzw. unbehandelte Bereiche aufgezeigt werden, die bei Hochdruckwasserstrahltests die festgestellten Delaminationen der Beschichtung auf einem mit 80 m/min plasmabehandelten Substrat erklären können. Auch bei einer geringen Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse (2 m/min) wurden nach einer Wasserauslagerung der Proben Delaminationen der darauf applizierten Lackschicht im Rahmen der Haftungstests festgestellt, obwohl keine unbehandelten Bereiche innerhalb der Plasmabehandlungsspur vorliegen. Vermutlich entstehen infolge eines zu hohen thermischen Eintrags in das Substrat – Temperaturen von über 85 °C wurden durch thermografische Analysen an der Oberfläche gemessen – und plasmaerosiver Effekte oxidative Degradationsprodukte, die die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der aufgetragenen Beschichtung beeinflussen können. Bei den Haftungsuntersuchungen, die mit einer vorherigen Auslagerung der Proben unter wässrigen Umgebungsbedingungen verbunden waren, wird möglicherweise die mit hydrophilen Molekülfragmenten angereicherte Grenzschicht durch in das Verbundsystem hineindiffundiertes Wasser angelöst, was dann zu einer Delamination der auf das Substrat applizierten Schicht bei einer mechanischen Belastung führt. Durch rasterkraftmikroskopische Aufnahmen plasmabehandelter Substratoberflächen wurden sowohl nach einer Behandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 2 m/min als auch nach einer Behandlung mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 20 m/min leichte Oberflächenabtragseffekte festgestellt. Die Veränderungen der Topografie waren nach einer Behandlung mit 2 m/min wesentlich deutlicher ausgeprägt als bei einer Behandlung mit 20 m/min. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche zeigen für 2 m/min einen eindeutig stärkeren Abtrag der Oberfläche als für 20 m/min, was zu der Annahme der Entstehung größerer Mengen von Degradationsprodukten bei einer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse von 2m/min führt und somit den negativen Einfluss des Molekularschutts bei den Haftungstests unter Wassereinwirkung erklären kann.

Die aus den Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie hervorgehende Vermutung eines Materialabtrags wird im Zusammenhang mit den Untersuchungsergebnissen von XPS-Analysen bestärkt. Nach einer Plasmabehandlung der Oberfläche mit einer geringen Verfahrgeschwindigkeit (2 m/min) wurde ein starker Anstieg der Siliziumkonzentration ähnlich wie nach einer Schleifbehandlung festgestellt. Über ein chemisches Tiefenprofil an einem Messbereich einer unbehandelten Probe wurde herausgefunden, dass Silizium unterhalb der Substratgrenzschicht in höherer Konzentration vorliegt als an der Oberfläche. Die Zunahme der Siliziumkonzentration bestärkt daher die Annahme, dass obere Moleküllagen infolge einer intensiven Plasmabehandlung entfernt werden und dadurch tiefer gelegene Bereiche mit höherer Siliziumkonzentration als an der Substratoberfläche freigelegt werden.

Im Vergleich zur Behandlungsgeschwindigkeit ist der Einfluss des Behandlungsabstands der Plasmadüse auf die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat als weniger kritisch einzustufen. Auch nach einer Behandlung mit sehr geringem Abstand der Düse zum Substrat konnte bei Haftungstests keine Enthaftung der Beschichtung auf dem Substrat infolge einer möglicherweise zu intensiven Plasmabehandlung der Oberfläche festgestellt werden. Nach einer Behandlung mit einem Abstand der Plasmadüse von 2 mm kam es zu keinem signifikanten Anstieg der Siliziumkonzentration, der vermutlich auf einen Materialabtrag hinweisen kann, und auch nicht zu solch hohen Oberflächentemperaturen, wie sie bei einer Plasmabehandlung mit geringer Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse gemessen wurden. Des Weiteren wurde bei den Untersuchungen der Einfluss einer hohen Anzahl an Plasmabehandlungen auf die Haftung betrachtet. Hierbei wurde bis zu einer 40-fachen Plasmabehandlung kein negativer Effekt auf die Haftung festgestellt. Die Haftungstests haben keine Enthaftung der Außenbeschichtung auf dem mehrfach plasmabehandelten Substrat aufgezeigt. Ferner waren auch hier bei der XPS-Analyse keine signifikanten Veränderungen der Siliziumkonzentration festzustellen gewesen, die wie nach einer Behandlung mit einer langsamen Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Hinweise auf entstandene Degradationsprodukte liefern konnten.

Untersuchungen zum Einfluss der Plasmabehandlung von Substratoberflächen auf das optische Erscheinungsbild nachfolgender Decklackschichten haben gezeigt, dass bei geringen Lackschichtdicken die Welligkeitsstrukturen der Decklackschicht auf geschliffenen Substratoberflächen überwiegend schwächer ausgeprägt sind als auf unbehandelten oder plasmabehandelten Oberflächen. Durch die Applikation höherer Decklackschichtdicken, die immer noch deutlich innerhalb des vom Lackhersteller empfohlenen industriellen Schichtdickenbereichs liegen, kann aber dieser Effekt ausgeglichen werden. Anzumerken sei hier, dass auch ohne solch eine Maßnahme die industriell geforderten Qualitätswerte hinsichtlich des optischen Erscheinungsbildes erreicht werden würden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben sich auf die Plasmabehandlung einer Auswahl luftfahrtspezifischer Vorbeschichtungssysteme auf Polyurethanbasis konzentriert. Insgesamt konnte mit den durchgeführten Untersuchungen aufgezeigt werden, dass eine Atmosphärendruck-Plasmabehandlung zur industriellen Vorbehandlung der getesteten luftfahrtspezifischen Lacksysteme prinzipiell möglich ist.

# 7 Literaturverzeichnis

Achereiner, F. (2009): Verbesserung von Adhäsionseigenschaften verschiedener Polymerwerkstoffe durch Gasphasenfluorierung. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg.

Akari, S.; Kühn, H.; Korte, M. (2005): Oberflächenanalytik mit der chemisch-sensitiven Kraftmikroskopie. Mikroskopie-Special. Nanocraft. Engen.

Akari, S.; Korte, M.; Kühn, H. A. (2006): The Colours of Molecules. The Chemical Force Microscopy Enables a New Look on Surfaces. G.I.T. Imaging & Microscopy 1.

Amesöder, S.; Kopczynska, A.; Ehrenstein, G. W. (2003): Plasma sorgt für festen Verbund. Kunststoffe 9.

ANAC CF Primer 37124-SDB (2004): Sicherheitsdatenblatt. AKZO Nobel.

ANAC Härter 92245-SDB (2004): Sicherheitsdatenblatt. AKZO Nobel.

ANAC 37035A-TDB (2007): Technisches Datenblatt. AKZO Nobel.

ANAC 37124-TDB (2007): Technisches Datenblatt. AKZO Nobel.

ANAC 77702-TDB (2007): Technisches Datenblatt. AKZO Nobel.

Atkins, P. W.; De Paula, J.: Physikalische Chemie. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.

Bikerman, J. J. (1967): Causes of Poor Adhesion: Weak Boundary Layers. Industrial and Engineering Chemistry 59, 9, 40–44.

Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C. (1986): Atomic Force Microscope. Physical Review Letters 56, 9, 930-933.

Bischof, C.; Possart, W. (1982): Adhäsion. Akademie Verlag. Berlin.

Boenig, H. V. (1982): Plasma Science and Technology. Carl Hanser Verlag. München, Wien.

Boulos, M. I.; Fauchais, P.; Pfender, E. (1994): Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications. Volume 1. New York.

Brasholz, A. (1978): Handbuch der Anstrich- und Beschichtungstechnik: Untergründe, Applikationsmethoden, Beschichtungsaufbau und Eigenschaften von Beschichtungsstoffen. 1. Auflage. Bauverlag. Wiesbaden, Berlin.

Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P. (2000): Lehrbuch der Lacktechnologie. 2. Auflage. Vincentz Verlag. Hannover.

Brockmann, W.; Geiß, P. L.; Klingen, J.; Schröder, B. (2005): Klebtechnik. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.

Chan, C.-M.; Ko, T.; Hiraoka, H. (1996): Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. Surface Science Report 24, 1-54.

Chew, A.; Brewis, D. M.; Briggs, D.; Dahm, R. H. (1984): The Effect of Single Functional Groups on the Adhesion Characteristics of Polyethylene. School of Chemistry. Leicester.

Clouet F.; Shi, M. K. (1992): Interactions of Polymer Model Surfaces with Cold Plasmas: Hexatriacontane as a Model Molecule of High Density Polyethylene and Octadecyl Octadecanoate as a Model of Polyester. I. Degradation Rate versus Time and Power. Journal of Applied Polymer Science 46, 1955-1966.

Conrads, H.; Schmidt, M. (2000): Plasma generation and plasma sources. Plasma sources Science and Technology 9, 441-454.

d'Agostino, R.; Favia, P.; Kawai, Y.; Ikegami, H.; Sato, N.; Arefi-Khonsari, F. (2008): Advanced Plasma Technology. Wiley-VCH Verlag. Weinheim.

De Bruyne, N. A; Houwink, R. (1957): Klebtechnik. Die Adhäsion in Theorie und Praxis. Berliner Union Verlag. Stuttgart.

Decker, W.; Pirzada, S.; Michael, M.; Yializis, A. (2000): Long Lasting Surface Activation of Polymer Webs. Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, 1-6.

Deshmukh, R. R.; Bhat, N. V. (2003): The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. Materials Research Innovations 7, 283–290.

DIN EN 971-1(1996): Lacke und Anstrichstoffe – Fachausdrücke und Definitionen für Beschichtungsstoffe – Teil 1: Allgemeine Begriffe. Beuth Verlag.

DIN EN ISO 4287 (2009): Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Driedger, O.; Neumann, A.W.; Sell, P.-J. (1965): Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion. II. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 204, 101-105.

Ehrenstein, G. W. (2003): Oberflächenspannungen von Kunststoffen – Messmethoden am LKT. Lehrstuhl für Kunststofftechnik. Universität Erlangen Nürnberg.

Eisenlohr, J.; Feßmann J.: Plasmabehandlung und Ionenätzen (2000). In: Kerspe, J.H.; Eisenlohr, J.; Feßmann, J.; Gräfen, W.; Lerche, W.; Leyendecker, F.; Pflüger, E.; Savan, A.; Schröer, A. (2000): Aufgaben und Verfahren der Oberflächenbehandlung. Neuere Entwicklungen in der Oberflächentechnik. Expert Verlag. Renningen.

Eliasson, B.; Egli, W.; Kogelschatz, U. (1994): Modelling of dielectric barrier discharge chemistry. Pure and Applied Chemistry 66, 6, 1275-1286.

Eliasson, B; Kogelschatz, U. (1991): Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. IEEE Transactions on Plasma Science 19, 6, 1063-1077.

Ellinghorst, G. (19./20.11.2007): Einführung: Plasmen und Plasmatechnik. Präsentation. Otti-Fachtagung – Reinigen, Aktivieren und Beschichten mit Atmosphärendruck (AD)-Plasma. Regensburg.

Ellinghorst; G. (19./20.11.2007): AD-Plasmadüsentechnik. Präsentation. Otti-Fachtagung – Reinigen, Aktivieren und Beschichten mit Atmosphärendruck (AD)-Plasma. Regensburg.

Engmann, K. (2006): Technologie des Flugzeuges. 3. Auflage. Vogel Buchverlag. Würzburg.

Fangmeier, A.; Kuhlenschmidt, B.; Meyer-Antholz, W.; Ptaschinski, K.-H. (2002): Airbus Deutschland GmbH. Persönliche Mitteilungen. Aus: Peters, N.; Nunge, S.; Geldermann, J.; Rentz, O. (2002): Bericht über Beste Vefügbare Techniken (BVT) im Bereich der Lack- und Klebstoffverarbeitung in Deutschland. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (DFIU). Karlsruhe.

Fauchais, P.; Vardelle, A. (1997): Thermal Plasmas. IEEE Transactions on Plasma Science 25, 6, 1258-1280.

Fensterseifer, F. (2004): Innovation of distinction. APCJ – Asia Pacific Coating Journal 17, 4, 9-10.

Fowkes, F. M. (1964): Attractive forces at interfaces. Industrial and Engineering Chemistry 56, 40-52.

Friedrich, J.; Gähde, J. (1980): Untersuchung zur Plasmaätzung von Polymeren – Teil II. Acta Polymerica 31, 1, 52-58.

Garton, A.; Sturgeon, P. Z.; Carlsson, D. J.; Wiles, D. M. (1978): Plasma etching of polypropylene films and fibres. Journal of Materials Science 13, 2205-2210.

Gerdinand, F. (2005): Verbundoptimierung mineralisch gefüllter Epoxyharzformstoffe mittels Plasmaaktivierung. Dissertation. Cuvillier Verlag. Göttingen.

Geschewski, A. (2005): Untersuchung der Tiefenwirkung von Normal- und Niederdruck-Plasmabehandlungen zur Hydrophilierung von Vliesstoffen aus Polypropylen und Polyethylenterephthalat. Dissertation. Universität Aachen.

Gibalov, V. I.; Pietsch, G. (2000): The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. Journal of Physics D: Applied Physics 33, 2618-2636.

Gleich, H. (2004): Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie. Dissertation. Universität Duisburg-Essen.

Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J. (2002): BASF-Handbuch Lackiertechnik. Vincentz Verlag. Hannover.

Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R. (2000): Electron Microscopy and Analysis. 3. Auflage. Taylor & Francis. London, New York.

Grünwald, H. (1999): Industrial Applications of Low Temperature Plasma Cleaning and Surface Modification. 14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry Volume V.

Grünwald, H. (13./14.05.2009): Plasmareinigen – Möglichkeiten und Grenzen. Otti-Fachtagung – Reinigen und Vorbehandeln vor der Beschichtung. Neu-Ulm.

Ha, S.-W.; Kirch, M.; Birchler, F.; Eckert, K.-L.; Mayer, J.; Wintermantel, E.; Sittig, C.; Pfund-Klingenfuss, I.; Textor, M.; Spencer, N.D.; Guecheva, M.; Vonmont, H. (1997): Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 8, 683-690.

Habenicht, G. (1986): Kleben. Springer Verlag. 1. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Hansen, R.H.; Schonhorn, H. (1966): Technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. Journal of Polymer Science, Polymer Letters 4, 203-209.

Hansmann, H. (1993): Plasmavorbehandlung problematischer Kunststoff-Oberflächen für die Lackierung. Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 24, 49-56.

Harwardt, H. (2006): Behandlung von PP- und PET-Substraten im Argon- und Methan/Argon-Plasma. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.

Haufe, M. (2002): Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen. Dissertation. Universität Bielefeld.

Hertz, G.; Rompe, R. (1965): Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung. Akademie Verlag. Berlin.

Hild, S. (1993): Die Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polypropylen durch Coronabehandlung. Dissertation. Technische Universität Clausthal.

Hohn, O. (2002): Hochdruckmikroentladungen mit hohem Gasfluss. Dissertation. Johann Wolfgang Goethe-Universität. Frankfurt.

Hofmann, H.; Spindler, J. (2004): Verfahren der Oberflächentechnik: Grundlagen – Vorbehandlung – Beschichtung – Oberflächenreaktion-Prüfung. Carl Hanser Verlag. München, Wien.

Holländer, A.; Kröpke, S. (2003): Bildung und Reaktion von Radikalen bei der Plasmabehandlung von Polymeren. Präsentation. Fraunhofer Institut Angewandte Polymerforschung.

Hose, R. (2008): Laseroberflächenvorbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion und Alterungsbeständigkeit von Aluminiumklebungen. Dissertation. Technische Universität Carolo-Wilhelmina Braunschweig.

Ignatkov, A. (2006): Kapazativ gekoppelte Hochfrequenz-Entladungen bei atmosphärischem Druck. Physik und Anwendungen für nichtthermische Plasmabehandlung von Polymeroberflächen. Dissertation. Bergische Universität Wuppertal.

Ihde, J.; Lommatzsch, U.; Baalmann, A. (28.06.2007): Korrosionsschutz durch polymere Beschichtungen mit Niederdruck- und Atmosphärendruck-Plasmen. Präsentation. Otti-Fachtagung – Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen. Linz.

Inagaki, N.; Tasaka, S.; Kawai, H. (1989): Improved adhesion of poly(tetrafluoethylene) by NH<sub>3</sub>-plasma treatment. Journal of Adhesion Science and Technology 3, 8, 637-649.

Ishikawa, S.; Yukimura, K.; Matsunaga, K.; Maruyama, T. (2000): Surface Modification of Poly(tetrafluoethylene) Film Using Dielectric Barrier Discharge of Intermittent Pulse Voltage. Japanese Journal of Applied Physics 39, 5223-5228.

Ito, M.; Ro, K.; Tomikawa, N.; Uyama, H. (1997): Plasma Treatment of Polymer Films by Several Techniques. Journal of Photopolymer Science and Technology 10, 1, 129-134.

ISO 2409 (2007): Paints and varnishes – Cross-cut test. 3. Ausgabe. International Organization for Standardization.

Janzen, G. (1992): Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen und Diagnostik. Hüthig Buch Verlag. Heidelberg.

Jeong, J. Y.; Babayan, S. E.; Tu, V. J.; Park, J.; Henins, I.; Hicks, R. F.; Selwyn, G. S. (1999): Etching polyimide with a nonequilibrium atmospheric-pressure plasma jet. Journal of Vacuum Science & Technology A 17 (5), 9/10, 2581-2585.

Kabir, H. (2004): Beeinflussung und Charakterisierung von Schichteigenschaften metallisierter Textilien. Dissertation. Technische Universität Dresden.

Kaless, A. (2006): Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Klein, C. (2002): Plasmagestützte Oberflächenmodifizierung von Polypropen. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.

Kogelschatz, U.; Eliasson, B.; Egli, W. (1997): Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. Journal de physique IV France 7, 47-66.

Krüger, R. (1980): Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.

Lahidjanian, D.; Kraume, M.; Hausmann, K.; Bausen, D.; Kuhlenschmidt, B. (2009): Untersuchung einer plasmabehandelten luftfahrtspezifischen Polyurethanbeschichtung mittels der chemischen Rasterkraftmikroskopie. Galvanotechnik 05, 1059-1068.

Langmuir, I. (1928): Oscillation in Ionized Gases. Proceedings of the National Academy of Sciences 14, 627-637.

Lewis, A. F.; Saxon, R. (1973): Epoxy Resin Adhesives. In: May, C.A.; Tanaka, Y.: Epoxy Resins Chemistry and Technology. Chapter 6. Marcel Dekker. New York.

Liston, E. M.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R. (1993): Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. Journal of Adhesion Science and Technology 7, 10, 1091-1127.

Lommatzsch, U. (2005): Erfolgreicher Einsatz von Plasma-Jets in der Produktion. Adhäsion 9, 46-50.

Lommatzsch, U.; Pasedag, D.; Baalmann, A.; Ellinghorst, G.; Wagner, H.-E. (2007): Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement. Plasma Processes and Polymers 4, 1041-1045.

Lommatzsch, U.; Ihde, J. (2007): Mechanisms of adhesion promotion of polyolefins and aluminiumepoxy joints by atmospheric plasma jet treatment. Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung. Abteilung Klebtechnik und Oberflächen. Bremen. Lukowski, G. (2009): Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Moderne Pharmazeutische Technologie.

Mahrwald, B. (2001): Lösemittelverordnung in Kraft. Metalloberfläche 55, 10.

Manenq, F.; Carlotti, S.; Mas, A. (1999): Some plasma treatment of PET fibres and adhesion testing to rubber. Die Angewandte Makromolekulare Chemie 271, 4698, 11-17.

Mankiewicz 113-82-TDB (2008): Technisches Datenblatt.

Mankiewicz 343-21-TDB (2008): Technisches Datenblatt.

Mann, A. (1994): Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg.

Mayer, G.; Stöckelhuber, K. W.; Pristavok, R.; Terfloth, C.; Pollex, I. (2006): Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen. Forschungsbericht. Heidenau.

Meichsner, G.; Mezger, T. G.; Schröder, J. (2003): Lackeigenschaften messen und steuern. Vincentz Verlag. Hannover.

Meyer, T. (2005): Charakterisierung plasmamodifizierter Oberflächen. Dissertation. Universität Osnabrück.

Mischke, P. (2007): Filmbildung in modernen Lacksystemen. Vincentz Verlag. Hannover.

Mühlhan, C. (2002): Plasmaaktivierung von Polypropylenoberflächen zur Optimierung von Klebverbunden mit Cyanacrylat Klebstoffen im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften. Dissertation. Universität Duisburg.

Nanetti, P. (2004): Lack von A bis Z. Vincentz Verlag. Hannover.

Newman, S. (1968): Kinetics of Wetting by Polymers. Capillary Flow. Journal of Colloid and Interface Science 26, 209-213. Nikolova, D. (2005): Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund. Dissertation. Universität Halle.

Noeske, M.; Degenhardt, J.; Strudthoff, S.; Lommatzsch, U. (2004): Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. International Journal of Adhesion and Adhesives 24, 2, 171-177.

Noy, A.; Vezenov, D. M.; Lieber, C. M. (1997): Chemical Force Microscopy. Annual Review of Materials Science 27, 381–421.

Osterhold, M.; Armbruster, K. (1997): Moderne Oberflächenmessverfahren für beschichtete Kunststoffteile-Oberflächenstruktur. Materialwissenschaften und Werkstofftechnik 28, 176-179.

Owens, D. K.; Wendt, R. C. (1969): Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. Journal of Applied Polymer Science 13, 1741-1747.

Paschen, F. (1889): Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. Annalen der Physik 273, 5, 69–75.

Pasedag, D.; Wagner, H.-E.; Brandenburg, R.; Kozlov, K.; Michel, P. (02.03.2003): Räumlich und zeitlich aufgelöste Spektroskopie an reaktiven Strahlplasmen bei Atmosphärendruck. Präsentation. E.-M.-Arndt-Universität Greifswald. Institut für Physik. Mühlleithen.

Petrie, E. M. (2007): Handbook of adhesives and sealants. 2. Auflage. McGraw-Hill. New York.

Pocius A. V. (2002): Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction. 2. Auflage. Carl Hanser Verlag. München.

Poggel, H. (2001): Untersuchungen zur mechanischen Haftung im Verbundsystem. Dissertation. Universität Siegen.

PPG 07099000-SDB (2005): Sicherheitsdatenblatt.

PPG Antistatic-TDB (2002): Technisches Datenblatt.

PPG Celoflex 95-TDB (2000): Technisches Datenblatt.

Rabel, W. (1971): Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. Farbe und Lack 77, 10, 997-1006.

Rae, D. R. M. (1989): Plasma Arc Process Systems, Reactors, and Applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing 9, 1, 85-118.

Ramakrishnan, S.; Rogozinski, M. W. (1997): Properties of electric arc plasma for metal cutting. Journal of Physics D: Applied Physics 30, 636-644.

Raizer, Y. P. (1991): Gas Discharge Physics. Springer Verlag. New York.

Reichel, K. (2000): Plasma – das universelle Werkzeug. VDI Technologie-Zentrum Düsseldorf. 2000. In: Tagungsband Workshop Plasmatechnik. Technische Universität Ilmenau.

Rieß, K. (2001): Plasmamodifizierung von Polyethylen. Dissertation. Universität Halle.

Rohr, O.; Gammel, F. J. (18/19.06.2007): Reinigen und Vorbehandeln in der Luftfahrt. Präsentation. Otti-Fachtagung – Reinigen und Vorbehandeln von Kunststoff und Metall für die Beschichtung. Würzburg.

Rohr, O.; Gammel, F. J. (18/19.06.2007): Reinigen und Vorbehandeln in der Luftfahrt. Skriptum zur Präsentation. Otti-Fachtagung – Reinigen und Vorbehandeln von Kunststoff und Metall für die Beschichtung. Würzburg.

Rudawska, A.; Jacniacska, E. (2009): Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. International Journal of Adhesion 29, 451-457.

Rutscher, A.; Deutsch, H. (1984): Plasmatechnik. Fachbuchverlag Leipzig. Leipzig.

Schneider, M. (2002): Untersuchung von Wechselwirkungskräften und dem Adsorptionsverhalten von Polyelektrolytmolekülen auf Nanometerskala. Dissertation. Universität Potsdam.

Schütze, A.; Jeong, J. Y.; Babayan, S. E.; Park, J.; Selwyn, G. S.; Hicks, R. F. (1998): A Review and Comparison to Other Plasma Sources. IEEE Transactions on Plasma Science 26, 6, 1685-1694.

Scott, S. J.; Figgures, C. C.; Dixon, D. G. (2004): Dielectric barrier discharge processing of aerospace materials. Plasma Sources Science and Technology 13, 1–5.

Selwyn, G. S.; Herrmann, H. W.; Park, J.; Henins, I. (1999–2000): Materials Processing Using an Atmospheric-Pressure Plasma Jet. Los Alamos National Laboratory. Physics Division Progress Report.

Smith, N.D.P.; Orchard, S.E.; Rhind-Tutt, A.J. (1961): The Physics of Brushmarks. Journal of the Oil and Colour Chemist's Association 44, 618-633.

Smith, R. W.; Wei, D.; Apelian, D. (1989): Thermal Plasma Materials Processing – Applications and Opportunities. Plasma Chemistry and Plasma Processing 9, 1, 135-165.

Strobel, M.; Lyons, C. S. (2003): The role of low molecular-weight oxidized materials in the adhesion properties of corona-treated polypropylene film. Journal of Adhesion Science and Technology 17, 1, 15-23.

Ström, G.; Fredrikkson, M.; Stenius, P. (1987): Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. Journal of Colloid and Interface Science 119, 2, 352-370.

Süzer, S.; Argun, A.; Vatansever, O.; Aral, O. (1999): XPS and Water Contact Angle Measurements on Aged and Corona-Treated PP. Journal of Applied Polymer Science 74, 1846-1850.

Taylor, G. N; Wolf, T. M. (1980): Oxygen Plasma Removal of Thin Polymer Films. Polymer Engineering and Science 20, 16, 1087-1092.

te Riet, M. (2009): Akzo Nobel Aerospace Coatings method 3.45: High Pressure Water Jet Test. Version 1. Akzo Nobel Aerospace Coatings. Sassenheim.

Tendero, C.; Tixier, C.; Tristant, P.; Desmaison, J.; Leprince, P. (2006): Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. Spectrochimica Acta Part B 61, 2-30.

Thomsen, F.; Bilke-Krause, C. (2007): Practical contact angle measurement (2): Measurement with nicely deposited drops. Krüss Application Technical Notes, TN312, 1-4.

Tsai, P. P.; Wadsworth, L. C.; Roth, J. R. (1997): Surface Modification of Fabrics Using a One-Atmosphere Glow Discharge Plasma to Improve Fabric Wettability. Textile Research Journal 67, 5, 359-369.

Vetter, S.; Fangmeier, A. (2003): Erforschung neuer homogener Plasmen und ausgewählter Anwendungen (Teilvorhaben: grundlegende Untersuchungen zum Einsatz homogener Barriereentladungen). Schlussbericht des Verbundprojekts. Airbus Deutschland GmbH.

Wachinger, G. (2007): Alternative CFRP surface treatments: for adhesive bonding replace manual grinding. JEC Composites Magazine 7/8, 34, 62-63.

Walter, A. (1968): Die Grundlagen der Adhäsionstheorien. Adhäsion 12, 542-548.

Weckerle, G. (2003): Beschichtung hochwertiger Karosserieoberflächen mit Pulver-Slurry. Dissertation. Universität Stuttgart.

Weiß, C. (2002): Metallisierung von Folien auf der Basis von Polyetheretherketon (PEEK) für flexible Schaltungsträger. Dissertation. Universität Erlangen.

Wenzel, R. N. (1949): Surface Roughness and Contact Angle. Journal of Physical Chemistry 53, 9, 1466-1467.

Wildberger, A.; Geisler, H.; Schuster, R. H. (2007): Atmosphärendruckplasmaverfahren. Modifizierung der Elastomeroberflächeneigenschaften. Kautschuk – Gummi – Kunststoffe 1/2, 24-31.

Wu, S. (1973): Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. Adhesion 5, 39-55.

Wu, S. (1982): Polymer interface and adhesion. Marcel Dekker. New York.

Zisman, W. A. (1963): Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. U.S. Naval Research Laboratory. Washington, D.C.

# Anhang



A1: Randwinkeluntersuchungsergebnisse: Variation der Lagerungszeit in einer Luftatmosphäre (Messreihe A)





ohne Wasserauslagerung (7 d Luft)					
Zeit [h]	Luftatmosphäre	Lösemittelatmosphäre	Schichtdicke [µm]		
	1	$>\!\!\!>\!\!\!<$	65,2		
0	1-2	>>	75,0		
	1	>>	68,2		
	1	2	64,8		
2	0	1	67,7		
	0-1	1-2	62,9		
	2	0-1	66,1		
24	2	1	65,8		
	2	1	63,6		
	4	3-4	68,9		
120	3-4	3-4	69,7		
	4	3-4	70,7		
	2	2-3	58,0		
240	2	2-3	52,6		
	2	2-3	56,8		
	2	2	55,8		
480	2-3	2	66,7		
	2-3	2-3	65,8		
	1-2	2-3	64,1		
720	2	2	62,7		
	2	2	63,6		

A3: Gitterschnitttestergebnisse: Variation der Lagerungszeit in einer Luft-/Lösemittelatmosphäre

#### **B1: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: vor 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D)** Übersichtspektrum



#### B2: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: vor 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Sauerstoff O1s-Umgebung



#### B3: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: vor 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Kohlenstoff C1s-Umgebung



#### B4: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: vor 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Silizium Si 2p-Umgebung



#### B5: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: nach 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Übersichtsspektrum



#### B6: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: nach 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Sauerstoff O1s-Umgebung



#### B7: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: nach 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Kohlenstoff C1s-Umgebung



#### B8: Röntgenphotoelektronenspektroskopie: nach 10-fach-Plasmabehandlung (Messpunkt D) Hochaufgelöste Silizium Si 2p-Umgebung



C: Gitterschnitttest nach 14 d Wasserauslagerung Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 2 m/min Abstand der Plasmadüse: 8 mm







D1: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Referenzprobe

### Parameter:

Prüfer : wue Kraftaufnehmer : 20KN Material : lackiertes CAA-Blech Prüfgeschwindigkeit: 0,7 mm/min

## Ergebnisse:

		Proben Nr.	Fmax	S0	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		N	mm <sup>2</sup>	MPa	S
	1	AP1-IPA-1	184,69	452,4	0,41	20,98
	2	AP1-IPA-2	150,97	452,4	0,33	19,43
	3	AP1-IPA-3	216,27	452,4	0,48	25,21

## Seriengrafik:



lackiertes CAA-Blech	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	Ν	MPa	S
x	452,4	183,98	0,41	21,87
S	0,000	32,66	0,07	2,99
ν	0,00	17,75	17,75	13,68

D2: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse geschliffene Probe

### Parameter:

Prüfer	: RED
Kraftaufnehmer	: 20KN
Material	: Ap1 - SC
Prüfgeschwindigkeit	: 0,7 mm/min

## Ergebnisse:

		Proben Nr.	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		mm²	Ν	MPa	S
	1	1	314,2	343,42	1,09	25,98
	2	2	311	306,47	0,99	10,26
	3	3	311	621,57	2,00	23,22

## Seriengrafik:



Ap1 - SC	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	Ν	MPa	S
x	312,1	423,82	1,36	19,82
S	1,809	172,25	0,56	8,39
ν	0,58	40,64	40,94	42,35

D3: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 2 m/min Abstand der Plasmadüse: 8 mm

#### Parameter:

Prüfer	: RED	
Kraftaufnehmer	: 20KN	
Material	: Ap1 - 2,0m/	min
Prüfgeschwindigkei	t: 0,7 mm/min	

### Ergebnisse:

		Proben Nr.	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		mm <sup>2</sup>	Ν	MPa	S
	1	1	311	720,66	2,32	26,72
	2	2	311	415,24	1,34	28,58
	3	3	311	342,57	1,10	24,04

### Seriengrafik:



Ap1 - 2,0m/min	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	N	MPa	S
x	311	492,82	1,58	26,45
s	0,000	200,63	0,65	2,28
ν	0,00	40,71	40,71	8,63

D4: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 20 m/min Abstand der Plasmadüse: 8 mm

### Parameter:

Prüfer	: RED
Kraftaufnehmer	: 20KN
Material	: Ap1 - 20,0m/min
Prüfgeschwindigke	eit: 0,7 mm/min

### Ergebnisse:

		Proben Nr.	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		mm²	Ν	MPa	S
	1	1	314,2	342,84	1,09	18,88
	2	2	311	391,78	1,26	18,92
	3	3	314,2	423,64	1,35	26,76

## Seriengrafik:



Ap1 - 20,0m/min	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	Ν	MPa	S
x	313,1	386,09	1,23	21,52
S	1,809	40,70	0,13	4,54
ν	0,58	10,54	10,59	21,09

D5: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 40 m/min Abstand der Plasmadüse: 8 mm

### Parameter:

Prüfer	: RED
Kraftaufnehmer	: 20KN
Material	: Ap1 - 40,0m/min
Prüfgeschwindigke	it: 0,7 mm/min

## Ergebnisse:

		Proben Nr.	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		mm <sup>2</sup>	N	MPa	S
	1	1	311	421,77	1,36	21,54
	2	2	304,8	413,77	1,36	43,30
	3	3	314,2	206,65	0,66	19,80

## Seriengrafik:



Ap1 - 40,0m/min	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	N	MPa	S
x	310	347,40	1,12	28,21
s	4,761	121,96	0,40	13,09
ν	1,54	35,11	35,91	46,41

D6: Stirnabzugstestergebnisse: Variation der Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse Verfahrgeschwindigkeit der Plasmadüse: 60 m/min Abstand der Plasmadüse: 8 mm

### Parameter:

Prüfer	: RED
Kraftaufnehmer	: 20KN
Material	: Ap1-60m/min
Prüfgeschwindigkei	t: 0,7 mm/min

## Ergebnisse:

		Proben Nr.	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
Legende	Nr		mm <sup>2</sup>	N	MPa	S
	1	1	314,2	257,99	0,82	32,02
	2	2	314,2	233,17	0,74	29,38
	3	3	314,2	278,32	0,89	25,88

## Seriengrafik:



Ap1-60m/min	S0	Fmax	Rm	Prüfzeit-Kraft-Rm
n = 3	mm <sup>2</sup>	Ν	MPa	S
x	314,2	256,49	0,82	29,09
s	0,000	22,61	0,07	3,08
ν	0,00	8,82	8,82	10,59

E: Messung des Randwinkel des Decklackstropfens auf dem Antierosionslack



Referenzprobe: Decklacktropfen auf Antierosionslack

geschliffene Probe: Decklacktropfen auf Antierosionslack



plasmabehandelte Probe: Decklacktropfen auf Antierosionslack

