

Funktionsschichten für industrielle Anwendungen

Energieeinsparung durch neue Glaskeramikkochsysteme
- Leichtmetallwerkstoffe im Fahrzeugbau - Schichtverbundstrukturen für Implantate





Das komplexe Anforderungsprofil moderner ingenieur- und werkstofftechnischer Aufgabenstellungen bedingt in zunehmendem Maße den Einsatz von Werkstoffkombinationen in Form von Verbundmaterialien und Verbundbauweisen. Ein Einzelwerkstoff kann in seiner Funktion den gestellten Anforderungen im Allgemeinen nicht mehr gerecht werden.

Die Erforschung und Weiterentwicklung von Verbundwerkstoffen nimmt daher in den Ingenieurwissenschaften an Bedeutung ständig zu. Neben der Entwicklung von massiven Verbundstrukturen wie zum Beispiel den faserverstärkten Werkstoffen (CMC Ceramic Matrix Composites und MMC Metal Matrix Composites) zur Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften (höhere Bruchzähigkeit, Steifigkeit und Thermowechselbeständigkeit) für Strukturbauteile hat die Entwicklung funktioneller Oberflächen durch Beschichtungen einen hohen Stellenwert erreicht. Ziel ist es, bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften an der Oberfläche eines Bauteils sicherzustellen, welche durch den Massivwerkstoff selbst nicht geleistet werden können. Durch die Trennung der Funktionen von Bauteilvolumen und Bauteiloberfläche ergeben sich eine hohe Flexibilität in der Gestaltung der Oberfläche bei gleichzeitiger Optimierung der Eigenschaften des Massivwerkstoffes, beispielsweise hinsichtlich seiner Festigkeit oder der Verringerung des Bauteilgewichtes durch den Einsatz von Leichtbauwerkstoffen.

Für den Einsatz von Schichttechnologien lassen sich vier typische Anwendungsfelder identifizieren:

- 1) Tribomechanische und chemische Schutzschichten (Schutz vor Verschleiß und / oder korrosivem Angriff des Substratmaterials)

- 2) Funktionsschichten mit komplexem physikalischen Anforderungsprofil, darunter:
 - tribologisch: Beispiel Verringerung des Reibbeiwertes;
 - chemisch: Beispiel Verringerung der Benetzbarkeit bezüglich eines bestimmten Mediums;
 - elektrophysikalisch: Beispiel elektrisch isolierend; halbleitend oder leitend;
 - optisch: Beispiel lichtbrechend, transparent usw.
- 3) Schichten aus Sonderwerkstoffen für hochspezialisierte Anwendungen, beispielsweise im Bereich Kerntechnik, Biomedizin etc.
- 4) Dekorative Schichten.

Selbstverständlich gibt es viele Aufgabenstellungen, in denen diese Anwendungsfelder überlappen: Moderne Autombillacke sind ein Beispiel dafür, wie Funktionalität (Korrosionsschutz) und Ästhetik in einem hochkomplexen Schichtwerkstoff vereint sind. Daher sind Schichten heute in vielen Fällen selbst Verbundwerkstoffe mit einer zum Teil komplexen inneren Struktur.

Andreas Killinger ■
Funktionsschichten für industrielle Anwendungen ■

thermischen Spritzens vorgestellt, welche am Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile zur Zeit bearbeitet werden. Der Fokus liegt hierbei auf der Entwicklung von Funktionsschichten und Schichtsystemen für hochspezialisierte Anwendungen.

Am ersten Beispiel wird demonstriert, dass ein thermisch gespritzter Keramik-Metall-Schichtverbund auch die komplette Funktion einer elektrischen Beheizung für ein Glaskeramik-Kochfeld übernehmen kann. Bisherige Glaskeramik-Kochfelder (zum Beispiel CERAN der Firma SCHOTT) werden durch eine Strahlungsheizung indirekt beheizt. Eine effizienter arbeitende, integrierte Heizung lässt sich realisieren, wenn man den Heizkörper in Form eines Heizleiters als Schicht direkt auf die Glaskeramik aufbringen kann. Zur elektrischen Isolation wird zusätzlich noch ein keramischer Isolator aufgetragen, so dass ein Glaskeramik-Oxidkeramik-Metall-Verbund entsteht.

Das zweite Beispiel behandelt tribologische Funktionsschichten für Zylinderlaufflächen in Leichtmetallkurbelgehäusen für moderne Pkw-Motoren. Die Beschichtung von Zylinderlaufflächen wird unter Automobilherstellern zur Zeit heftig diskutiert. Die Technik soll die derzeit aufwendigen technischen Lösungen wie das Eingießen von Lauffbuchsen oder die Verwendung teurer Aluminium-Legierungen ersetzen. Neben der Verringerung der Reibverluste im Motor stehen leichtere und kompaktere Motoren und die Senkung der Herstellkosten im Fokus der Automobilhersteller.

Im letzten Beispiel geht es um neuartige bioaktive Schichten auf bioresorbierbaren Stützimplantaten, wie sie für die Behandlung von Knochenfrakturen im Schädelbereich (beispielsweise Kieferfraktur) eingesetzt werden. Bisherige Implantate bestehen aus Titan und müssen nach Ausheilung der Knochenfraktur in einem zweiten Eingriff explantiert werden. Dies stellt eine zusätzliche Belastung für den Patienten dar, die man vermeiden könnte, falls es möglich ist, dass die Stützstrukturen vom Körper resorbiert werden, ohne den Heilungsprozess nachteilig zu beeinflussen. Hierbei spielen thermisch gespritzte Schichten aus Biokeramik eine wichtige Rolle. Da spritzfähige Pulver auf dem Markt nicht verfügbar sind, musste für dieses Projekt die komplette Pulverherstellungsrouten über Sprühgranulation entwickelt werden.

Die Verfahren des Thermischen Spritzens

Das thermische Spritzen ist ein Beschichtungsverfahren, in dem in einer Wärmequelle ein pulver- oder drahtförmiger Spritzzusatzwerkstoff an- oder aufgeschmolzen, zur Bauteiloberfläche beschleunigt wird, dort erstarrt und nach und nach eine Schicht ausbildet (DIN 32530). Die Verfahren umfassen die so genannten autogenen Verfahren (Flammspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen) und das Plasmaspritzen, bei dem sich die Wärmequelle aus einem Hochstromlichtbogen speist. Für metallische Werkstoffe haben sich in der Industrie auch das so genannte Lichtbogen-drahtspritzen und das Drahtflammspritzen als preisgünstige und technisch robuste Verfahren durchgesetzt.

Prinzipiell lassen sich alle Werkstoffe verarbeiten, welche unter den gegebenen Bedingungen (meistens unter Umgebungsbedingungen, zum Teil auch unter Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre) eine stabile schmelzflüssige Phase bilden, sich also nicht zersetzen oder chemisch mit der Umgebung reagieren. Dies sind in erster Linie oxidkeramische Werkstoffe wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Chromoxid oder Zirkonoxid, eine breite Palette metallischer Legierungen auf Fe-, Ni-, Cr- und Co-Basis sowie Werkstoffverbunde, bestehend aus einer metallischen Matrix, in welcher feine Carbidpartikel dispergiert sind (so genannte Cermets).

Neben diesen, im klassischen Maschinenbau vielfach für Verschleiß- und Korrosionsschutzanwendungen eingesetzten Schichtwerkstoffen, werden auch Sonderwerkstoffe (zum Beispiel Calciumphosphate) für biomedizinische Anwendungen unter anderem für Hüftgelenkprothesen verarbeitet. Hauptsächlich werden hochreines Titan (vakuumplasma-gespritzt) und Hydroxylapatit als Schichtwerkstoffe eingesetzt.

Zur Verarbeitung hochschmelzender keramischer Werkstoffe kommen überwiegend die Verfahren des Plasmaspritzens zum Einsatz, da im plasmahaltigen Gasstrahl ausreichend thermische Energie zu Verfügung steht, um diese Werkstoffe komplett aufzuschmelzen. In Einzelfällen ist es auch möglich, hochschmelzende, zum Beispiel keramische Werkstoffe, mit acetylenbetriebenen Hochgeschwindigkeitsflammspritz-Aggregaten

Neben den ständig wachsenden Ansprüchen an die Funktionalität eines Schichtwerkstoffes spielen für industrielle Anwendungen die Herstellungskosten eine weitere entscheidende Rolle. Vielen technologisch hervorragenden Entwicklungen bleibt eine kommerzielle Nutzung versagt, da sie nicht preiswert umzusetzen sind. So muss heute bei einer Neuentwicklung, neben einer Verbesserung der Produkteigenschaften, in vielen Fällen eine Kostenreduktion für das industrielle Produkt realisiert werden, zumindest sollten sich die Herstellungskosten nicht weiter erhöhen. Es ist daher eine der Kernaufgaben der Fertigungstechnologie, neue Werkstoffentwicklungen kostengünstig in industriell und kommerziell nutzbare Produkte umzusetzen.

Das thermische Spritzen wird am Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile seit 1997 eingesetzt. Es kann unter atmosphärischen Bedingungen betrieben werden und ist damit im Vergleich zu typischen Dünnschichtverfahren (zum Beispiel PVD und CVD Verfahren), welche nur unter Vakuumbedingungen arbeiten, deutlich wirtschaftlicher. So liegen die Schichtwachstumsraten während des Beschichtungsprozesses um Größenordnungen höher als bei den meisten Vakuumbeschichtungsverfahren. Im Einzelfall hängt es natürlich von der jeweiligen Aufgabenstellung ab, welches Verfahren zur Herstellung eines bestimmten Schichtsystems am Besten geeignet ist, da sich die Schichten verfahrensbedingt in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften erheblich unterscheiden.

Im vorliegenden Artikel werden drei aktuelle Projekte aus dem Bereich Schichtentwicklung mittels Verfahren des

zu verarbeiten. Abbildung 1 zeigt schematisch das Funktionsprinzip der Verfahren Plasmaspritzen, Lichtbogenspritzen und Hochgeschwindigkeitspulverflammspritzen.

Von großer Bedeutung ist die geringe thermische Belastung des Bauteils durch den Einsatz einer konvektiven Gasstrahlkühlung (Druckluft oder CO₂), die während des Beschichtungsprozesses zur Bauteilkühlung eingesetzt wird. Damit ist es möglich, neben metallischen Substraten auch Glas- beziehungsweise Glaskeramik und Kunststoffe zu beschichten, ohne die Substratoberfläche thermisch zu überlasten. Ein Aufschmelzen des Substrates findet entweder überhaupt nicht oder bei Substraten mit niedrigem Schmelzpunkt in einer nur wenige Mikrometer (µm) dicken Grenzschicht statt.

Moderne Anlagen zum thermischen Spritzen arbeiten heute im Allgemeinen robotergestützt. Das Brenneraggregat wird dabei durch einen Industrieroboter am Werkstück entlanggeführt (Abb. 2). Die Kinematik kann je nach Werkstückgeometrie auch komplexe Bewegungsabläufe beinhalten, um beispielsweise Freiformflächen zu beschichten. Die Bewegung des Brenners bestimmt auch maßgeblich den Wärmefluss in das Bauteil beziehungsweise dessen Temperaturverteilung und schlägt sich in den Schichteigenschaften (Eigenspannungsverteilung, Phasenzusammensetzung) nieder. Während des Spritzprozesses müssen eine große Anzahl von Prozessparametern überwacht und geregelt werden. Moderne Anlagen werden daher mit speicherprogrammierbaren Steuerungen sowie mit einer Online-Prozesskontrolle ausgerüstet.

Entwicklung neuartiger Heizsysteme auf Glaskeramiksubstraten

Glaskeramiken sind polykristalline Werkstoffe, die durch eine kontrollierte Kristallisation von Gläsern bestimmter Zusammensetzung hergestellt werden. Aufgrund der niedrigen Wärmeausdehnung und der ausgezeichneten Temperaturwechselbeständigkeit wird Glaskeramik für Kochfelder eingesetzt. Da Glaskeramik bei steigenden Temperaturen eine zunehmende elektrische Leitfähigkeit aufweist, werden herkömmliche Glaskeramikkochfelder nach dem Stand der Technik indirekt beheizt. Die Energieübertragung er-

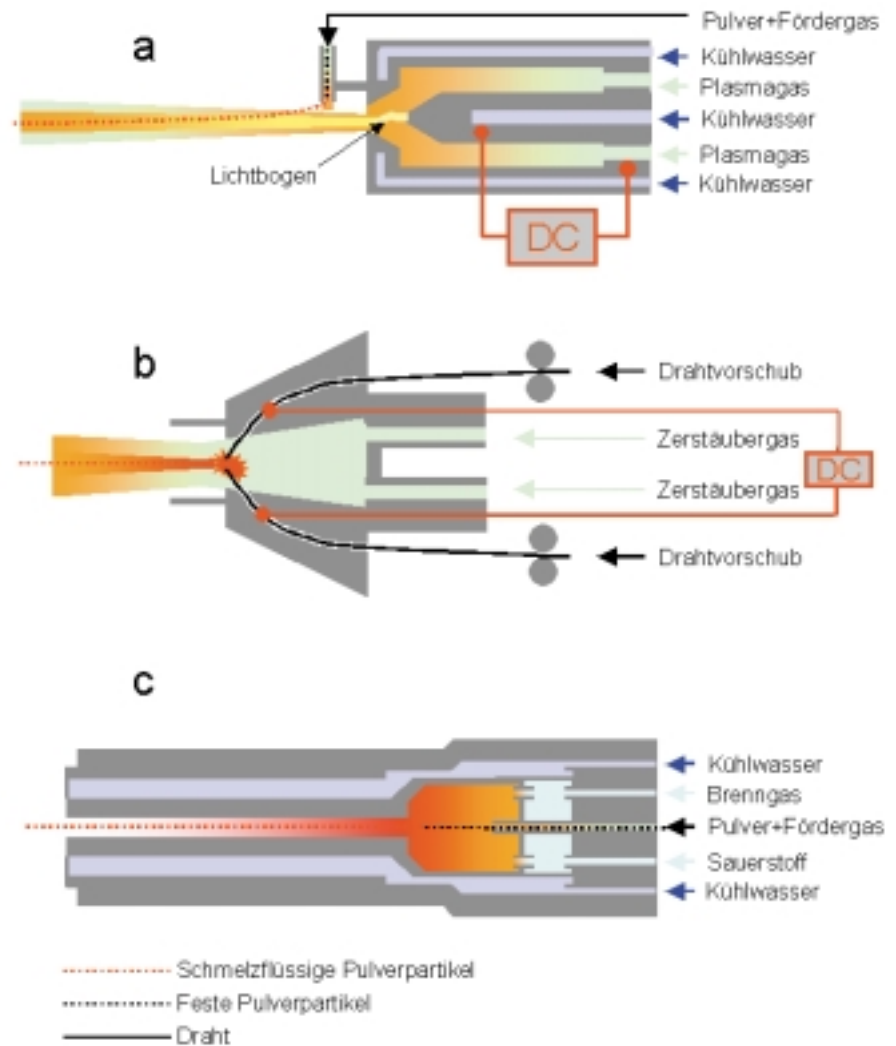


Abb. 1: Funktionsschema Beschichtungsaggregate für das thermische Spritzen: a) Plasmaspritzen, b) Lichtbogendrahtspritzen, c) Hochgeschwindigkeitspulverflammspritzen HVOF.

folgt dabei hauptsächlich durch Wärmestrahlung (Abb. 3a). Ständig steigende Anforderungen an die Kocheffizienz und Energieeinsparungen erfordern den Einsatz neuer, direkt beheizter Glaskeramikkochsysteme. Ein Konzept zur Realisierung eines solchen Heizsystems sieht vor, eine elektrische Isolationsschicht und eine leitfähige Schicht direkt auf der Unterseite der Kochplatte mittels thermischem Spritzen aufzubringen. Abbildung 3b zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Schichtverbundes. Auf der Unterseite der Glaskeramik wird zunächst eine oxidkeramische Isolatorschicht aufgetragen, deren Schichtdicke etwa 200 µm beträgt. Dann folgt ein mit Hilfe von Masken gespritzter Heizleiter aus metallischem oder metallkeramischem Verbundwerkstoff mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm.



Abb. 2: Robotergestützte Anlage zum Plasmaspritzen (Anlage IFKB).

Werkstoffeigenschaften

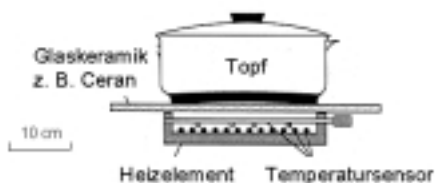
Bei einem Werkstoffverbund aus Glaskeramik, Oxidkeramik und Metall werden drei Werkstoffe mit höchst unterschiedlichen thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften kombiniert. In Tabelle 1 sind die wichtigsten thermophysikalischen Werkstoffdaten zusammengefasst. Während die meisten Metalle Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich zwischen 10 und $20 \cdot 10^{-6} 1/K$ besitzen, liegt Aluminiumoxid bei 6 bis $7 \cdot 10^{-6} 1/K$ ($K = \text{Kelvin}$) und Glaskeramik praktisch bei Null, eine Eigenschaft, die diesen Werkstoff für den Einsatz als verzugfreier Spiegel in astronomischen Teleskopen prädestiniert. In einem Temperaturbereich zwischen 200 und 800 °C nimmt diese sogar negative Werte an; das CERAN-Kochfeld ist ein weiteres Produkt für den Haushaltsbereich, das sich speziell diese Werkstoffeigenschaften zu Nutze macht. Es wird von der Firma Schott seit Jahrzehnten mit großem kommerziellen Erfolg vertrieben.

Verbindet man Metall, Oxidkeramik und Glaskeramik in Form eines Schichtverbundes, so dehnen bei Temperaturbeanspruchung die verschiedenen Materialien unterschiedlich stark. Dies führt zur Ausbildung von Eigenspannungen, welche bei überschreiten einer kritischen Grenze zur Zerstörung des Bauteils führen. Dies muss bei der Herstellung des Schichtverbundes berücksichtigt werden. Eine Isolationsschicht aus Aluminiumoxid ist deswegen notwendig, weil die Glaskeramik,

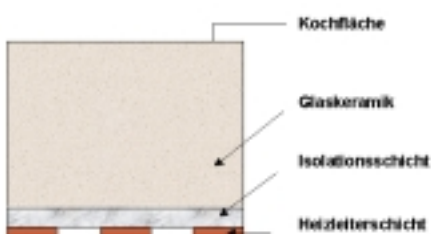
die bei Raumtemperatur ein guter elektrischer Isolator ist, bei höheren Temperaturen leitend wird und damit den Heizleiter kurzschließt; für den Einsatz als Kochfeld muss daher aus Sicherheitsgründen gewährleistet sein, dass die Kochfläche vollständig gegenüber der Spannungsversorgung des Heizleiters isoliert ist.

Herstellung des Schichtverbundes

Den schematischen Ablauf der Schichtherstellung zeigt Abbildung 4. Sie unterscheidet sich von der klassischen Beschichtung auf metallischen Substraten in der Art der Vorbehandlung der Substratoberfläche. Nach dem Reinigen, Entfetten und Vorwärmen der Glaskeramikoberfläche erfolgt zunächst die Herstellung der Isolationsschicht aus Aluminiumoxid. Die Beschichtung wird dabei in mehreren Lagen aufgetragen. Die erste Schichtlage wird heiß gespritzt, das heißt ohne Begleitkühlung. Die dabei entstehende Schicht verbindet sich chemisch mit der perfekt glatten glaskeramischen Oberfläche. Ein Aufrauhstrahlen zur Erzeugung einer mechanischen Verklammerung ist bei Glaswerkstoffen nicht sinnvoll. Durch das Aufrauhstrahlen würde der spröde Werkstoff im Bereich der Oberfläche geschädigt und in seiner Festigkeit stark herabgesetzt. Die Vorgänge an der Grenzfläche werden im nächsten Abschnitt noch etwas genauer beleuchtet. Nachdem die erste Lage erfolgreich aufgespritzt ist, können nun die Folgelagen



3a



3b

Abb. 3a-b: a) Glaskeramikkochfeld nach Stand der Technik; b) schematischer Aufbau der neuen Glaskeramik-Oxidkeramik-Metall Schichtverbundstruktur.

In dem am Institut zusammen mit der Firma SCHOTT in Mainz durchgeführten Projekt wurde zunächst eine systematische Untersuchung unterschiedlicher werkstoff- und fertigungstechnischer Lösungsansätze zur Realisierung eines direkt beheizten Glaskeramikkochsystems durchgeführt. Dazu wurden oxidkeramische elektrische Isolationsschichten und metallische beziehungsweise metallkeramische elektrische Heizleiterschichten auf Glaskeramik mit Hilfe des Plasmaspritzens aufgebracht. Dabei konnten die grundlegende Korrelationen zwischen mechanischen, thermophysikalischen und elektrophysikalischen Eigenschaften sowie den Beschichtungsparametern und den in Folge im Schichtverbund auftretenden Eigenspannungen herausgearbeitet werden. Die dabei geschaffene Basis für die Auswahl von Werkstoffen und Fertigungsparametern zur Herstellung des Glaskeramik-Oxidkeramik-Metall-Verbundes ermöglicht es, in einer späteren industriellen Serienbeschichtung Produkte in der geforderten hohen und gleichmäßigen Qualität zu schaffen.

Tabelle 1: Thermophysikalische Eigenschaften ausgewählter Schicht- und Substratmaterialien

	Schmelzpunkt [°C]	Wärmekapazität bei 300 K [J/kgK]	Wärmeleitfähigkeit λ bei 300 K [W/mK]	Wärmedehnung α 300-600 K [$10^{-6}/K$]
Oxidkeramik				
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2050	760	27	6-7
ZrO_2	2710	456	2	9-11
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Mullit	1900	760	4 - 5	4-5
Metalle				
AlSi 88/12	600	880	159	21
NiCrAlY	1453 (Ni) 1903 (Cr)	511.2 (Ni) 460.5 (Cr)	61 (Ni) 67 (Cr)	12
NiCr 80/20	1400	430	15	13.5
FeCrAlY	1536 (Fe)	452.2 (Fe)	73.3 (Fe)	10.8
NiAl 95/5	1453 (Ni)	511.2 (Ni)	61 (Ni)	14
Laborglas und Glaskeramik				
	Erweichungspunkt			
DURAN® Borosilikatglas	525	800	1.12	3.3
CERAN® Hightrans	-	800	1.6	± 0.15

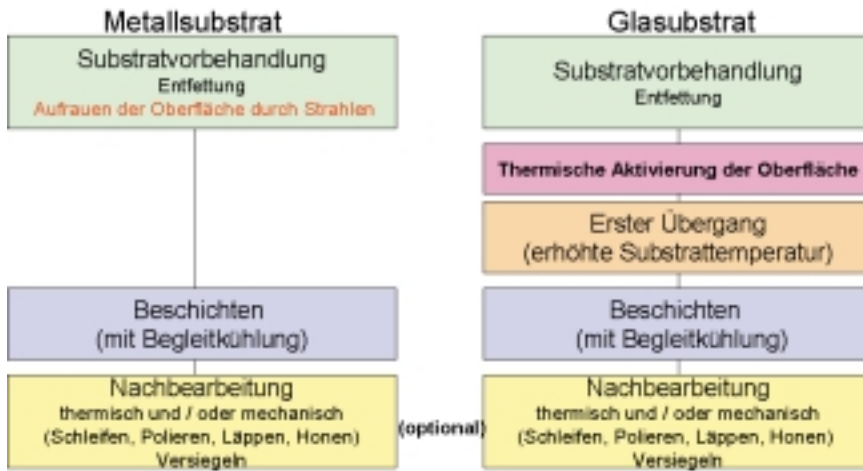


Abb. 4: Schematisierter Ablauf der Schichtherstellung beim thermischen Spritzen für metallische beziehungsweise Glas und Glaskeramiksubstrate.

gen mit höherem Materialdurchsatz und dem Einsatz einer Begleitkühlung gespritzt werden. Der Plasmabrenner wird standardmäßig mit Hilfe eines Industrieroboters geführt, um eine größtmögliche Flexibilität in der Ausgestaltung der Kinematik zu haben, da diese einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften ausübt.

Als nächstes folgt die Herstellung des Heizleiters. Dazu wird das Bauteil maskiert. In der Maske ist die Kontur des Heizleiters eingeprägt, ein Prototypenlayout zu Testzwecken zeigt Abbildung 5. Für die spätere Funktion des Heizleiters ist es von extremer Wichtigkeit, dass die

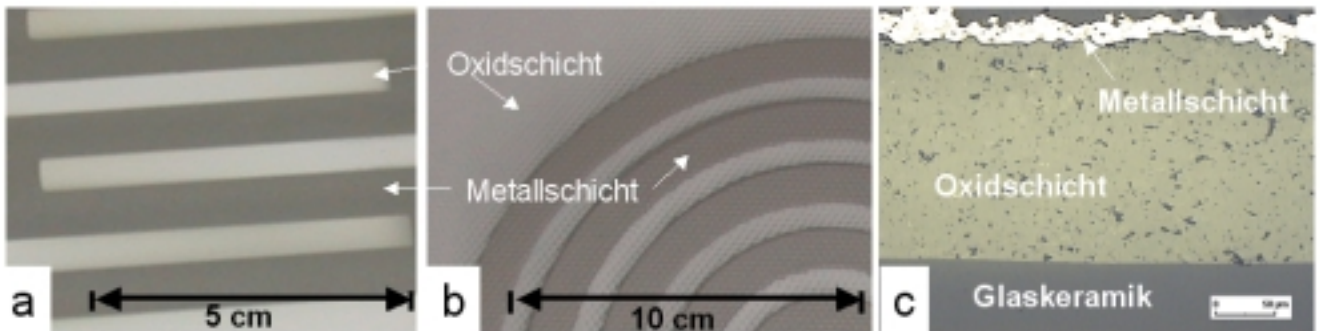


Abb. 5 a-c: a) und b) Layouts thermisch gespritzter Heizleiterschichten auf Glaskeramik für Testzwecke; c) mikroskopischer Querschliff des Keramik-Metall-Schichtverbundes auf Glaskeramiksubstrat.

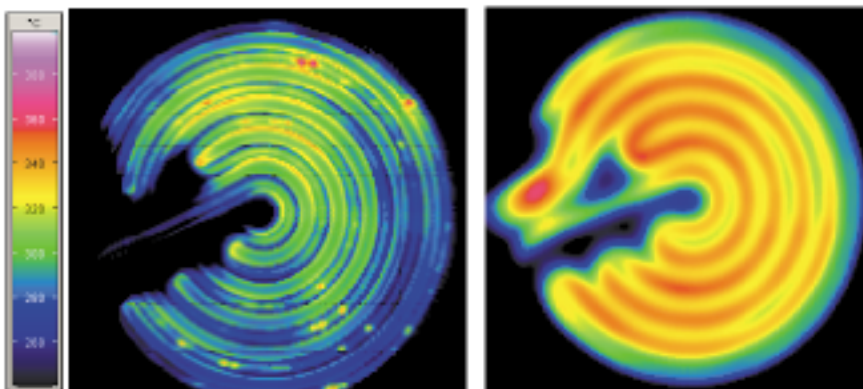


Abb. 6: Vergleichende Wärmebildaufnahmen thermisch gespritzter Heizleiter im Testbetrieb. Links: unzureichende Qualität, sichtbar durch Ausbildung von „Hotspots“, rechts: Gleichmäßige Wärmeverteilung nach Optimierung.

Schichtdicke und die Gefügeeigenschaften über den gesamten Heizleiter konstant bleiben. Eine unterschiedliche Porosität oder unterschiedliche Konzentrationen von Oxidphasen führen zu lokalen Veränderungen des Widerstandes und damit später zur Ausbildung von Temperaturspitzen im Betrieb (so genannte Hotspots). Diese können zum Ausfall des Heizleiters führen. Abbildung 6 zeigt Wärmebildaufnahmen zweier Heizleiter während des Betriebs. Auf dem linken Heizleiter haben sich deutlich Hotspots ausgebildet, der rechte Heizleiter ist bereits optimiert. Ein wichtiges Kriterium für die Optimierung ist die Kinematik des Brenners, das heißt seine Relativbewegung zum Bauteil während des Beschichtungsvorgangs. In Abbildung 7 sind zwei mögliche Bewegungspfade des Beschichtungsfokus über der Bauteiloberfläche gezeigt. Typ A ist ein einfacher Mäander, Typ B eine Überlagerung einzelner Mäander, die sich mit einem Offset

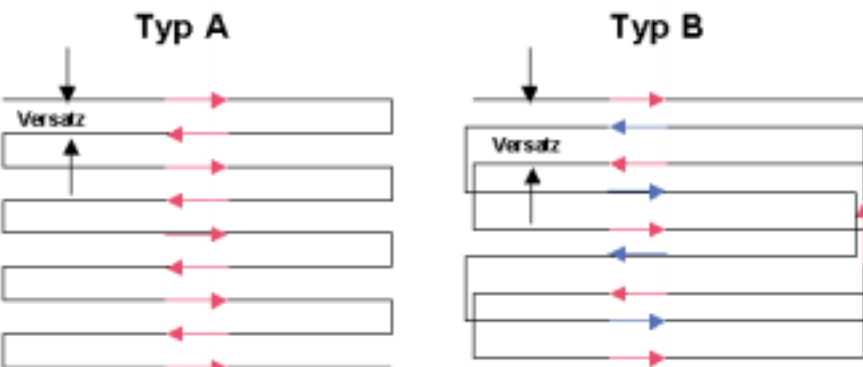


Abb. 7: Unterschiedliche Bewegungspfade des Plasmabrenners über der Substratoberfläche.

überlagern. Mit Typ B erzielt man eine wesentlich homogenere Temperaturverteilung und einen gleichmäßigeren Schichtauftrag. Welchen Einfluss der eingesetzte Heizleiterwerkstoff hat, wird später erläutert.

Haftmechanismus Oxidkeramik / Glaskeramik

Durch den niedrigen Erweichungspunkt der Glaskeramik (ca. 800 °C) schmilzt während der Beschichtung der Werkstoff in einem kleinen Bereich der Grenzfläche auf und verbindet sich dabei fest mit den auftreffenden schmelzflüssigen Partikeln, die ihre Wärme schlagartig in das Glaskeramiksubstrat abgeben. Da die Glaskeramik selbst eine relativ geringe Wärme-

leitfähigkeit besitzt, kann die Wärme nur langsam aus dem Bereich der Grenzfläche in das Bauteil abfließen. Ist die Auftragsrate zu hoch, kann es zu Schädigungen in der Glaskeramikoberfläche kommen, da sich starke Temperaturgradienten und damit hohe Eigenspannungen in der Grenzfläche aufbauen. Diese Eigenspannungen führen zu schollenartigen Ausbrüchen, wie sie in Abbildung 8 im mikroskopischen Querschliff zu erkennen sind. Erst eine Optimierung der Auftragsrate führt zu einer optimalen Anbindung der Aluminiumoxidschicht, ohne das Glaskeramik-Substrat zu beeinträchtigen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Vorwärmtemperatur des Glaskeramiksubstrates.

Um ein besseres Verständnis für die Ausbildung des Interfaces Glaskeramik/Oxidkeramikschiicht zu erlangen, können über eine spezielle Maske einzelne Partikel auf die Oberfläche gespritzt und mikroskopisch untersucht werden. Abbildung 9 zeigt Aufnahmen solcher Oxidkeramikpartikel auf der Glaskeramikoberfläche bei verschiedenen Vorwärmtemperaturen. Man erkennt, dass bei Raum-

temperatur nur eine unzureichende Benetzung auf der Oberfläche stattfindet. Erst bei ca. 300° C bildet sich eine gleichmäßige Partikelform aus. Jetzt ist der Wärmeübertrag in das Substrat optimal, das Partikel erstarrt so schnell, dass es nicht mehr zerplatzen kann und eine gleichmäßige Form ausbildet.

Eigenschaften der Heizleiterwerkstoffe

Als Heizleiterwerkstoff sind zunächst unterschiedliche Metalllegierungen denkbar. Voraussetzung ist aber eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit bis zur Einsatztemperatur im Bereich von ca. 500°C, insbesondere darf der Heizleiter im Betrieb seinen ohmschen Widerstand nicht verändern. Thermisch gespritzte Materialien verhalten sich dabei in vieler Hinsicht anders als der selbe Werkstoff in massiver Form (zum Beispiel als Draht oder Stab). Das kommt daher, dass das Gefüge einer thermischen Spritzschicht nicht dicht ist, sondern durch eine prozessbedingte Porosität innere Grenzflächen aufweist. Die oxidische Passivierung an der Oberfläche kann deshalb nicht so effektiv ablaufen wie in einem massiven Werkstoff. In Tabelle 2 sind die physikalischen Eigenschaften verschiedener kommerziell erhältlicher spritzfähiger Werkstoffe zusammengestellt, die als Heizleiter in Frage kommen können.

Als großes Problem hat sich dabei jedoch die hohe Wärmedehnung der metallischen Werkstoffe im Betrieb herausgestellt. Die meisten Heizleiter versagen nach einigen Temperaturzyklen durch Ausbildung von Rissen. Es findet dabei eine regelrechte Materialermüdung statt. Ein metallischer Heizleiter steht nach

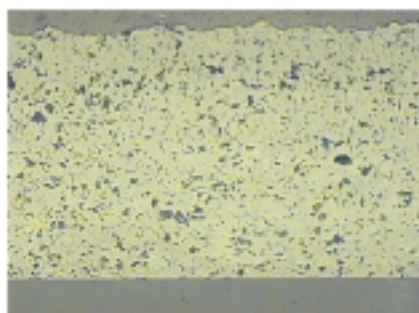
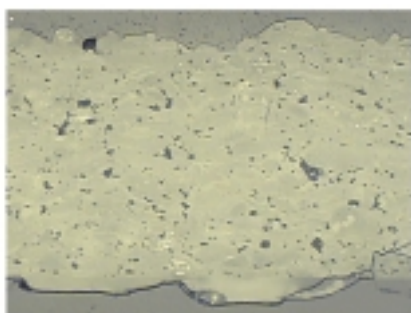


Abb. 8: Links: Plasmagespritzte Mullitschicht, Schädigung des Substrates auf Grund einer zu hohen thermischen Belastung. Rechts: Plasmagespritzte Aluminiumoxidschicht nach Optimierung.

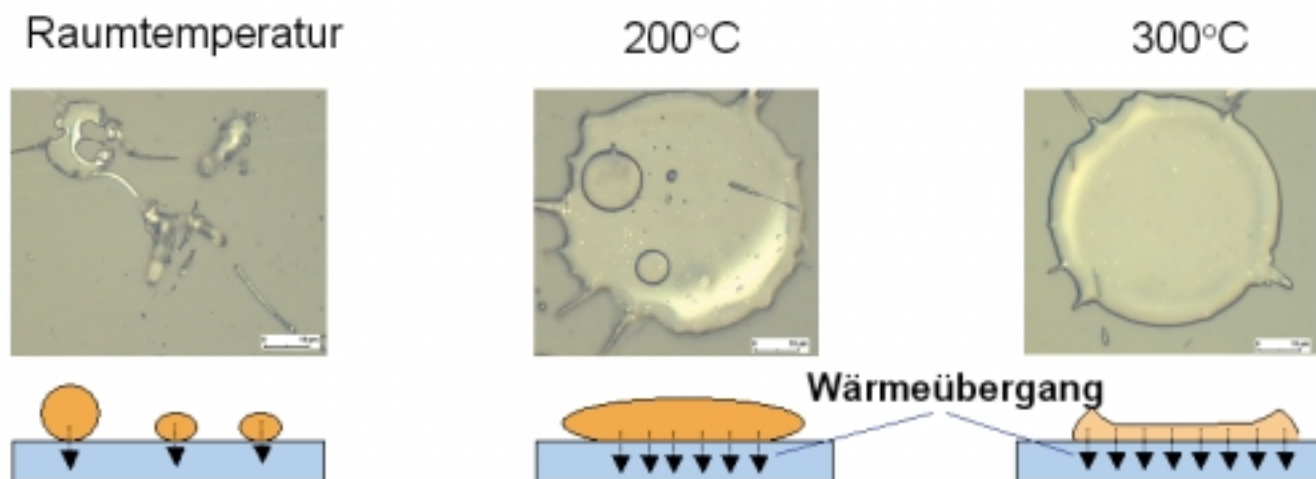


Abb. 9: Mikroskopische Aufnahmen einzelner erstarrter Spritzpartikel. Veränderung der Morphologie in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Tabelle 2: Elektrische Eigenschaften plasmagespritzter Metall- und Cermetschichten

Material	Vol. % Anteil Oxide	Vol. % Anteil Poren	Volumenwiderstand Spritzschicht [$\mu\Omega$ cm]	Volumenwiderstand Massivmaterial (Literatur) [$\mu\Omega$ cm]
Ni-5Al	15	8	102.4	45
Ni-20Cr	14.4	1.2	402	112
NiCrAlY	9	4	344.4	-
FeCrAlY	11	11	949.4	144 (Fe25Cr5Al)
WC-6Co8Cr	10	14	1031.4	-

dem Beschichten zunächst unter einer relativ hohen Zugspannung. Wird er erhitzt, dehnt sich das Material aus und die Zugspannung geht in eine Druckspannung über. Beim Abkühlen gerät der Heizleiter schließlich wieder unter Zugspannung.

Vor allem für metallische Werkstoffe kommt noch ein Phänomen erschwerend hinzu. Das Material zeigt Versinterungsercheinungen, das heißt es verdichtet sich bei der ersten thermischen Belastung. Diese irreversible Verdichtung führt beim Abkühlvorgang zu zusätzlichen Zugspannungen. Als Folge davon bilden sich Risse in der Leiterbahn, und der Heizleiter brennt durch. In Abbildung 10 sind Dilatometer-Messungen für einen metallischen und einen cermetischen Heizleiterwerkstoff (WC-Co) gezeigt. Die Verdichtung bei dem Ni-Basiswerkstoff ist deutlich erkennbar, hingegen ist dieses Ver-

dass die Wärmedehnung des Compositwerkstoffes herabgesetzt wird und außerdem ein Nachsintern nicht mehr stattfindet. Durch die hohe Flexibilität des thermischen Spritzverfahrens ist es möglich, diese Compositwerkstoffe im Beschichtungsprozess herzustellen; dabei werden die keramische beziehungsweise metallische Komponente getrennt in die Plasmaflamme eingedüst und bauen ein Schichtsystem auf, das, wie in Abbildung 11 zu sehen, aus zwei diskreten Phasen besteht, die eng miteinander verbunden sind. Gleichzeitig lässt sich durch das Mischungsverhältnis auch die Volumenleitfähigkeit des Heizleiterwerkstoffes einstellen.

Das Betriebsverhalten des auf diese Weise entwickelten Glaskeramikkochsystems in Bezug auf die thermische Gleichmäßigkeit, die mechanische Zuverlässig-

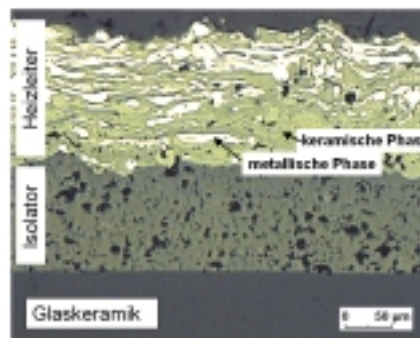


Abb. 11: Schliffbild eines Keramik-Metall-Composit-Schichtwerkstoffes mit optimierten thermophysikalischen Eigenschaften. Die Wärmedehnung konnte verringert werden, und es tritt bei zyklischem Heizen keine Nachverdichtung mehr auf.

Beschichtung von Zylinderlauf- flächen in Leichtmetallkurbel- gehäusen

Obwohl das Gesamtfahrzeuggewicht von Pkw im Laufe der letzten Jahrzehnte auf Grund der immer umfangreicheren (Innen-)Ausstattung kontinuierlich gestiegen ist, unternehmen Automobilhersteller große Anstrengungen, die Einzelkomponenten im Fahrzeug auf ein geringes Gewicht und Bauvolumen hin zu optimieren. Da das Motorgewicht in etwa 15 Prozent der Fahrzeugmasse im Leergewicht ausmacht, ist der Einsatz von Leichtbauwerkstoffen, beispielsweise Leichtmetalle wie Aluminiumlegierungen für das Kurbel-

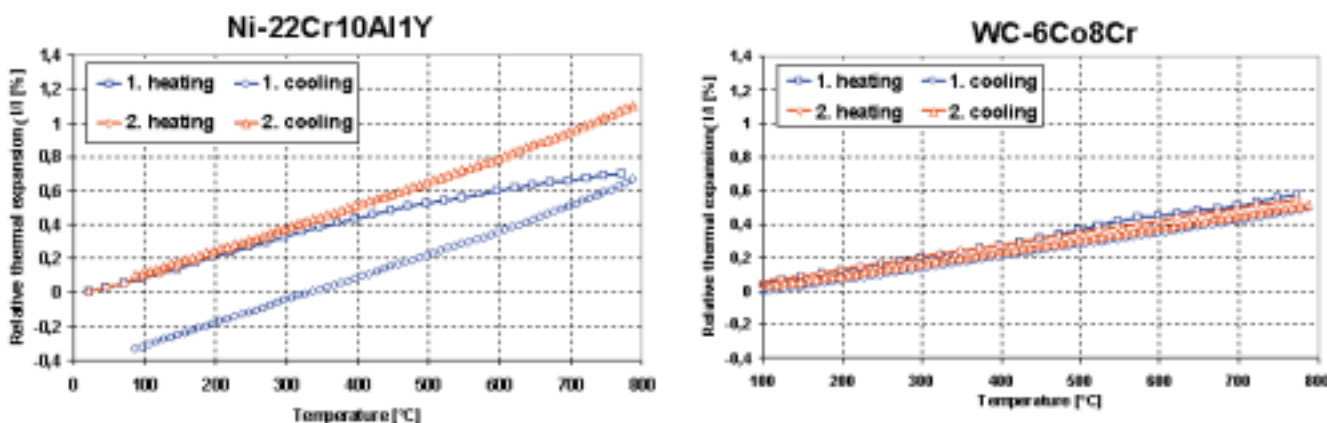


Abb. 10: Dilatometermessungen an plasmagespritzten Probekörpern. Es wurde über zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen gemessen. Die metallische Probe zeigt eine irreversible Verdichtung, die cermetische Probe nicht.

halten bei dem cermetischen Werkstoff signifikant geringer ausgeprägt.

Die beschriebenen Probleme haben die Entwicklung von Heizleitern aus metall-keramischen Compositwerkstoffen erforderlich gemacht. Dabei wird erreicht,

keit, die Betriebsstabilität und die Ankocheperformance wurde an Prototypen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass ein solches direkt beheiztes Glaskeramikkochsystem zur Vereinfachung der Bauweise beiträgt und den Wirkungsgrad gegenüber einem herkömmlichen Kochsystem erhöht.

Stand der Technik

Stand der Technik bei der Herstellung von Verbrennungsmotoren aus Leichtmetall sind Zylinderkurbelgehäuse aus Aluminiumdruckguss. Aufgrund des schlechten tribologischen Verhaltens von unbehandelten Aluminiumoberflächen in thermomechanisch hochbelasteten Systemen sind Schutzmaßnahmen an der Zylinderlauffläche zur Reduzierung von Verschleiß und Korrosion unvermeidlich. Die Komplexität aus kostengünstigem Herstellungsprozess einerseits und optimiertem Betriebsverhalten andererseits hat zu unterschiedlichen Lösungsansätzen bei der Gestaltung der Lauffläche geführt. Man unterscheidet dabei das so genannte monolithische, quasi-monolithische und heterogene Werkstoffkonzept (Abb. 12).

Das am häufigsten eingesetzte Werkstoffkonzept sind heterogene, aus verschiedenen Materialien zusammengesetzte Zylinderkurbelgehäuse. Bei dieser Lösung werden einzeln gefertigte Laufbuchsen per Formschluss in das Aluminiumkurbelgehäuse integriert (zum Beispiel eingeschrumpft oder eingegossen). Als Laufbuchsenwerkstoff wird Gusseisen oder eine hochsiliziumhaltige Aluminiumlegierung verwendet. Die Graugussbuchse ist nach wie vor die mit Abstand preiswerteste technische Lösung. Abbildung 13a zeigt das Gefüge einer AlSi Silitec® Buchse. Aufgrund der lamellaren Graphitverteilung im Gefüge besitzt sie unter geschmierten Bedingungen sehr gute tribologische Betriebseigenschaften. Von Nachteil sind neben dem hohen Gewicht

die häufig mangelhafte Anbindung zur Aluminiummatrix und damit eine schlechte Wärmeableitung aus dem Brennraum, die unterschiedlichen mechanischen und thermophysikalischen Materialeigenschaften im Verbund, die zu einem Verzug der Laufbuchse führen können, sowie eine sich ergebende größere Zylinderstegbreite.

Leichtmetallmotoren in monolithischer Bauweise werden aus der übereutektischen Legierung AlSi 17Cu4Mg, Alusil® hergestellt und sind in den unterschiedlichsten Motorbaureihen im Einsatz. Das gesamte Kurbelgehäuse wird im Niederdruck-Kokillengießprozess hergestellt. Durch den Herstellungsprozess bilden sich 20 bis 70 Mikrometer (μm) große, unregelmäßig angeordnete Siliziumprimärkristalle aus. Abbildung 13b zeigt das entsprechende Gefügebild.

Die dritte motorische Werkstoffgruppe stellen quasi-monolithische Materialkonzepte dar. Dabei wird die hochbeanspruchte Zylinderinnenoberfläche über ein lokales Werkstoffengineering tribologisch verbessert. Diese Modifikation kann durch verschiedene Verfahrenstechniken wie die Infiltration einer porösen Si-Preform mit einem Aluminiummatrixwerkstoff angewandt werden. Das Lokasil® Werkstoffkonzept beruht auf einer lokalen Anreicherung von Al₂O₃-Fasern oder Silizium im Bereich der Zylinderlauffläche. Dabei wird ein hochporöser Formkörper, die so genannte Preform, unter variablem Gießdruck im Squeeze-Casting Prozess mit einer preiswerteren Aluminiumlegierung infiltriert. Die Korngröße der

gehäuse, Magnesiumlegierungen im Bereich Getriebegehäuse, Titanlegierungen für Pleuel, Ventile etc., von großer Bedeutung.

Weitere vorrangige Ziele in der aktuellen Motorenentwicklung sind die Verbesserung der Treibstoffökonomie und die Verringerung von Umweltbelastungen durch Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs und der Schadstoffemissionen. Zusätzlich werden hohe Ansprüche an die technische Zuverlässigkeit und Lebensdauer der Einzelkomponenten sowie an die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses gestellt. Bei modernen Verbrennungsmotoren hat dies zu insgesamt kompakteren und leichteren Motorstrukturen geführt. Insbesondere beim Einsatz von Leichtmetallwerkstoffen im Verbrennungsmotor ist die Gestaltung des Zylinderkurbelgehäuses von zentraler Bedeutung. Bei der Substitution klassischer Gusseisenwerkstoffe durch moderne Aluminiumlegierungen ist die Laufflächentechnologie das entscheidende Kriterium. Folgende technologischen Anforderungen an das Werkstoffkonzept stehen dabei im Vordergrund:

- Leichtbau (geringe Dichte, geringe Stegbreite, kurzer beziehungsweise kompakter Bauraum)
- Formstabilität (Langzeitbeständigkeit, hohe Steifigkeit, verzugsarme Zylinder)
- Tribologisches Verhalten (Verschleiß, Reibung, Korrosion, Laufflächenstabilität)
- Betriebseigenschaften (niedrige und homogene Brennraumwandtemperatur, günstiges Ölbenetzungs- und Abstreifverhalten)
- Betriebssicherheit und -zuverlässigkeit
- Serientauglicher Fertigungsprozess (Umweltbelastung, Prozesszuverlässigkeit, hoher Automatisierungsgrad, Verfügbarkeit)
- Niedrige Herstellungskosten (niedrige Taktzeiten)
- Recycling-Fähigkeit.



Abb. 12: Überblick über die verschiedenen Werkstoffkonzepte bei der Herstellung moderner Leichtmetallkurbelgehäuse.

Siliziumkristalle liegt zwischen 30 - 70 µm bei einem lokalen Volumenanteil von etwa 25 Prozent (Abbildung 13c). Die fehlerfreie Anbindung verleiht dem „Lokasil“ Werkstoffkonzept einen quasi-monolithischen Charakter bei gleichzeitig sehr geringem Zylinderzug.

Ebenfalls zu den quasi-monolithischen Werkstoffkonzepten zählen auch beschichtete Zylinderlaufflächen. Bereits seit Jahrzehnten werden galvanische Schichtsysteme auf Leichtmetallzylindern erfolgreich im Bereich der Ein- und Zweitaktmotoren sowie in verschiedenen Rennsportmotoren eingesetzt. Die Hartchrom oder Nickeldispersionsschichten, Nikasil®, haben üblicherweise eine Schichtstärke zwischen 10 - 50 µm. Vor allem die Nickeldispersionsschichten besitzen sehr gute Reib- und Verschleißigenschaften, auch unter extremer Staubbelastung oder Mangelschmierungsbedingungen. Abbildung 13d zeigt als Beispiel eine Nikasil®-Schicht mit dispergierten SiC Partikeln.

Aktuelle Schichtentwicklungen konzentrieren sich momentan auf die Verfahren des thermischen Spritzens. Sie sind in den Fokus der Motorenbauer gerückt, da zukünftige Entwicklungsziele in der Motorenentwicklung die Reduzierung von Produktionskosten, die Verbesserung des Betriebsverhaltens und die Gewichtsersparnis zu einer technischen Weiterentwicklung zwingen.

Die ersten plasmagespritzten metallischen Schichtsysteme haben inzwischen die Serienreife erreicht. Neben dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) werden seit neuestem auch Lichtbogen-draht- und Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren (HVOF) eingesetzt, die aufgrund ihrer technischen Robustheit, der Materialvielfalt und der erzielbaren Schichtqualität eine große Perspektive für einen kostengünstigen Fertigungsprozess und ein optimiertes motorisches Betriebsverhalten aufzeigen

Herstellung von thermisch gespritzten Zylinderinnenbeschichtungen

Der Fertigungsablauf zur Zylinderinnenbeschichtung ist so konzipiert, dass sich der Beschichtungsprozess direkt an den Gießprozess beziehungsweise der mechanischen Vorbearbeitung der Zylinderbohrung anschließt. Auf der Seite des Gießprozesses muss gewährleistet wer-

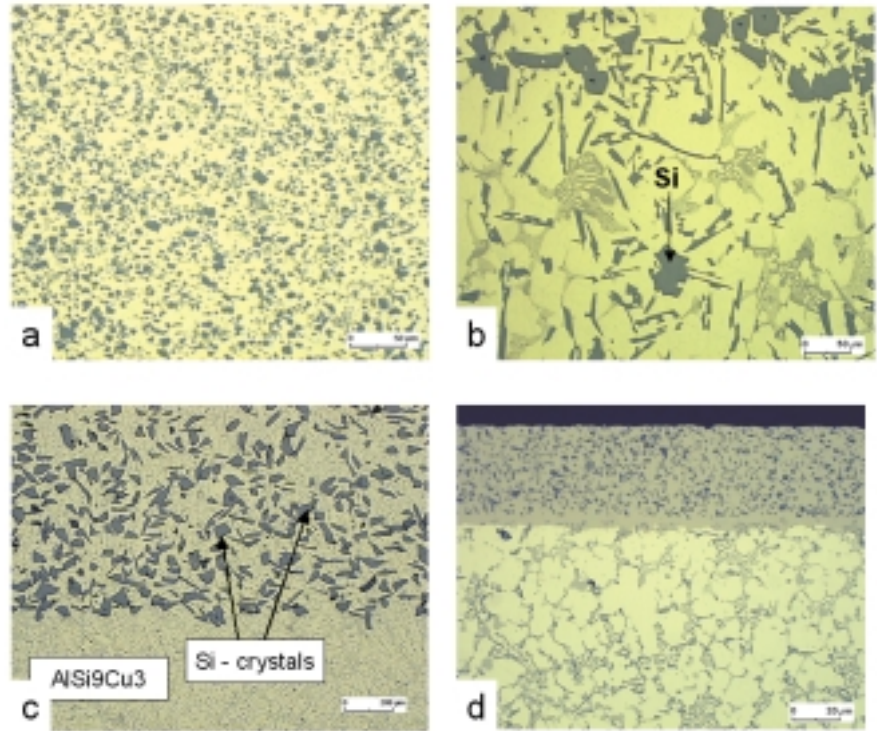


Abb. 13 a-d: Gefügebilder von Kurbelgehäusen im Bereich der Zylinderlauffläche. Vergleich der unterschiedlichen Werkstoffkonzepte: a) Silitec®-Buchse; b) Alusil®-Werkstoff; c) Lokasil II® Compositwerkstoff; d) Nicasil® Schichtwerkstoff mit SiC Partikeln.

den, dass die zu beschichtende Zylinderinnenoberfläche ohne Lunken und Verunreinigungen abgegossen wird. Aufgrund der relativ geringen Schichtdicke nach dem Thermischen Spritzen von etwa 100 - 200 µm müssen die Zylinderbohrungen, beispielsweise durch Spindeln, zur Erzielung der definierten Fertigungstoleranzen mechanisch vorbearbeitet werden. Der nun folgende Zylinderinnenbeschichtungsprozess unterteilt sich in drei Einzelprozesse: (1) Aktivierung der Zylinderinnenoberfläche, (2) Beschichten der Zylinderlauffläche und (3) Lauf-flächennachbearbeitung zur Erzielung der entsprechenden Oberflächengüte und Maßtoleranzen.

Der erste Fertigungsschritt beinhaltet die Aktivierung der zu beschichtenden Oberfläche. Der Aktivierungsprozess unterteilt sich in eine chemische Reinigung und ein mechanisches Aufrauen der Substratoberfläche. Zur chemischen Reinigung werden Lösungsmittel wie Aceton oder Ethanol verwendet. Zum mechanischen Aufrauen von Innenoberflächen eignen sich unterschiedliche Innenstrahl- (Strahlen mit Korund oder Stahlguss, Hochdruckwasserstrahlen) und Bürstverfahren. Nach dem Aufrauhsprozess sollte an der Aluminiumoberfläche eine Rauhtiefe von $R_z = 30 - 40 \mu m$ vorliegen. Ins-

besondere beim Aufrauhsstrahlen mit Korund oder Stahlguss ist es wichtig, die Kurbelgehäuse anschließend sorgfältig von Strahlgut zu reinigen, um eine Verschleppung von abrasiven Partikeln in nachfolgende Fertigungsprozesse zu vermeiden. In einer anschließenden optischen Qualitätskontrolle wird die Homogenität und Qualität der gestrahlten Oberfläche überprüft. Dabei muss insbesondere auf ein gleichmäßiges Aufrauen der Oberfläche und auf eventuell vorhandene, geöffnete Lunken geachtet werden, die durch den anschließenden Beschichtungsprozess nicht mehr geschlossen werden können.

Nach der Aktivierung der Leichtmetalloberfläche erfolgt der eigentliche Innenbeschichtungsprozess der Zylinderlauffläche. Als Beschichtungsverfahren eignen sich das atmosphärische Plasmaspritzen APS, das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen HVOF und Lichtbogen-drahtspritzen. Hinsichtlich des kinematischen Prozessablaufs können ebenfalls drei verschiedene Fertigungsverfahren (A, B, C) vorgesehen werden, vergleiche hierzu Abbildung 14. Bei der Fertigungsverfahren Variante A taucht ein rotierendes Beschichtungsaggregat (Rotaplasma® APS-Brenner, Lichtbogen-drahtbrenner) in die Zylinderbohrung ein. Der Motorblock wird in x, y - Richtung, beispielsweise auf einem Transportband oder durch einen Roboter, exakt fixiert. Durch eine zusätzliche vertikale Bewegung (z - Richtung) des Motorblocks oder des rotierenden Brenners wird die Zylinderlauffläche über der Bohrtiefe gleichmäßig beschichtet. Bei der Version B rotiert der Motorblock auf einer Drehvorrichtung. Der Motorblock wird mittels eines Handlingroboters auf den Drehteller positioniert, fixiert, ausgerichtet und in Rotation gesetzt. Die gewählte Rotationsgeschwindigkeit wird vom eingesetzten Beschichtungsverfahren bestimmt. Die jeweils zu beschichtende Zylinderbohrung wird unter Rotation des Motorblocks exakt in der Rotationsachse positioniert. Der gleichmäßige Schichtauftrag über der Bohrtiefe erfolgt durch ein vertikales Eintauchen (z - Richtung) des Beschichtungsaggregates (F1 APS-Brenner, Lichtbogen-drahtbrenner). Bei der Variante C rotiert ebenfalls der Motorblock, und die zu beschichtende Zylinderbohrung wird unter Rotation auf der Drehachse positioniert. Der Schichtauftrag erfolgt über ein externes Beschichtungsaggregat (HVOF-Brenner), das heißt der Brenner taucht nicht in die Zylinderbohrung ein. Der homogene Schichtauftrag wird über eine elliptische Vorschubbewegung des Brenners und einer Anpassung der Vorschubgeschwindigkeit an den Auftreffwinkel j realisiert, wie in Abbildung 15 dargestellt. Die am Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB) konzipierte und konstruierte Fertigungsstation mit Drehtisch, Roboter und Pulverfördereinheit zeigt Abbildung 16.

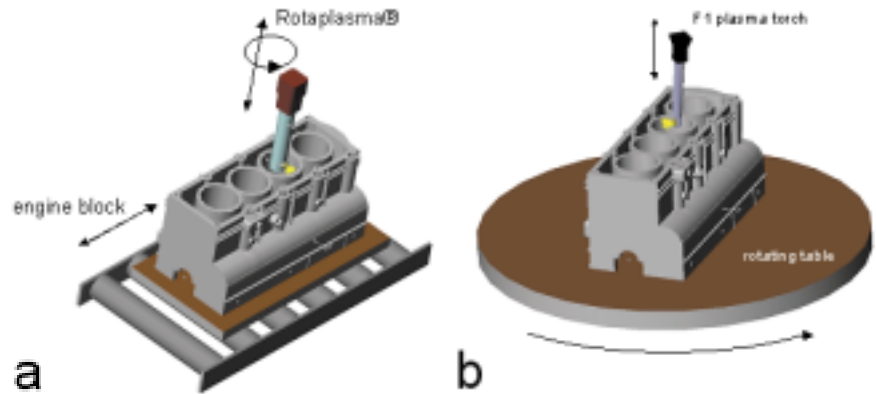


Abb. 14 a-c: Alternativen der Zylinderlaufflächenbeschichtung mittels thermischem Spritzen: a) Rotieren der Plasmabrenner, in die Buchse eintauchend; b) starrer Plasmabrenner, in die Buchse eintauchend, Motorblock rotiert; c) HVOF-Beschichtungsaggregat, extern geführt mit elliptischer Bewegung, Motorblock rotiert. Einzelheiten im Text.

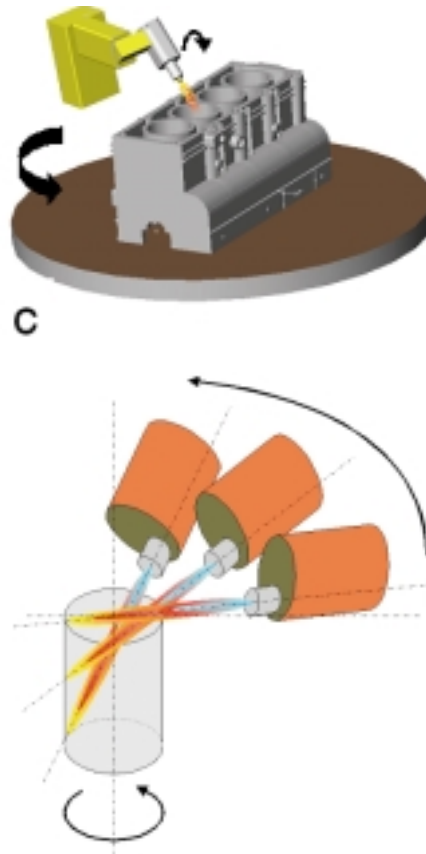


Abb. 15: Schema des elliptischen Bewegungsablaufs des Beschichtungsaggregats bei Variante aus Abbildung 14c.

Durch die Wahl des Beschichtungsverfahrens werden der zu verarbeitende Spritzzusatzwerkstoff, die Schichtqualität und -zuverlässigkeit, der Nachbearbeitungsaufwand, der kinematische Prozessablauf und nicht zuletzt die Fertigungskosten festgelegt. Das zur Zeit am serien nächsten entwickelte Innenbeschichtungsverfahren ist das APS Spritzen. Nahezu alle metallischen, cermetischen und keramischen Werkstoffsysteme, die in Pulverform vorliegen, können mit einer ausreichenden Schichtqualität bei akzeptablen Fertigungskosten auf der Innenoberfläche appliziert werden. Lichtbogen-drahtspritzen ist aufgrund der Prozesstechnik und der hohen Materialauftragsmenge das mit Abstand wirtschaftlichste Innenbeschichtungsverfahren. Es können aber nur



Abb. 16: Fertigungsstation zur Motorblockbeschichtung am IFKB. Zu erkennen sind der Drehtisch mit Maskiereinrichtungen, der Roboter und die Pulverfördereinheit.

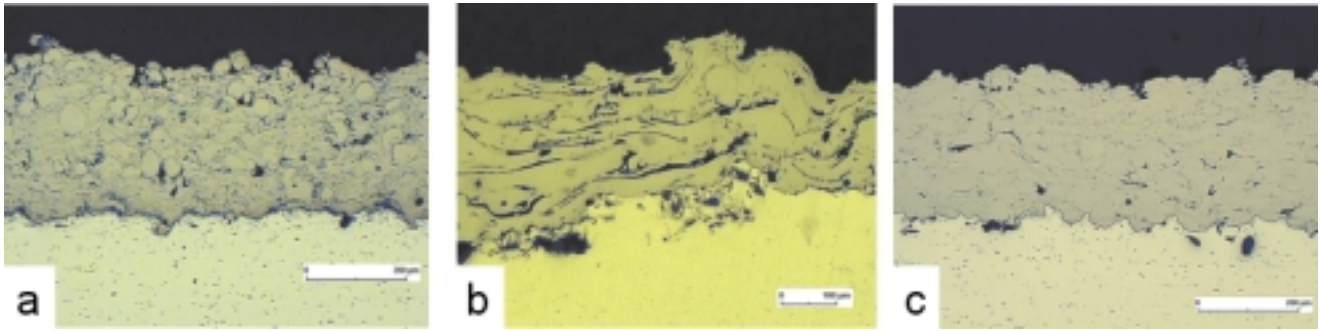


Abb. 17 a-c: Vergleich der Gefüge von thermisch gespritzten Eisen-Chrom-Schichten für unterschiedliche Verfahrensvarianten: a) Plasma; b) Lichtbogendraht; c) HVOF mit Flüssigbrennstoff.

drahtförmige, elektrisch leitfähige Spritzzusatzwerkstoffe verarbeitet werden. Verfahrensbedingt wird eine relativ schlechte Schichtqualität (hohe Porosität, Schichtinhomogenitäten und vor allem Oberflächenrauheiten) erzielt, die mit einem größeren Fertigungsaufwand endbearbeitet werden müssen. Das HVOF Spritzen ist das jüngste Fertigungsverfahren unter den vorgestellten Innenbeschichtungsverfahren. Es können ebenfalls fast alle metallischen, cermetischen und mit Einschränkung auch keramischen Spritzpulverwerkstoffe verarbeitet werden. Die mit HVOF erzielbaren Schichtqualitäten zeigen hinsichtlich Haftfestigkeit, Schichtgefüge und Eigenspannungsverteilung deutliche Vorteile. Bezüglich der Verfahrens- beziehungsweise Fertigungstechnik und den benötigten Pulverqualitäten muss jedoch mit geringfügig höheren Kosten als beim APS Spritzen gerechnet werden. Seitens der Fertigungszuverlässigkeit beziehungsweise -sicherheit und der Prozessüberwachung ist eine externe Anordnung des Beschichtungsaggregats generell als vorteilhaft anzusehen. In der Abbildung 17 sind Schliffbilder von APS, Lichtbogendraht und HVOF-Kerosin gespritzten FeCr Schichten zu sehen.

Nach dem Beschichtungsprozess wird die Zylinderinnenoberfläche rein mechanisch endbearbeitet. Die Endbearbeitung erfolgt über einen mehrstufigen Honprozess, der die exakten konstruktiven Maßtoleranzen und die erforderliche Oberflächentopographie einstellt. Metallische Schichtsysteme werden üblicherweise mit der für Grauguss typischen Oberflächenstruktur plateaugehont, während keramische und cermetische Schichtsysteme aufgrund ihrer Sprödeheit und hohen Härte glattgehont werden. Im Anschluss an den Honprozess wird innerhalb der Qualitätsüberprüfung die Topographie der Oberfläche gemessen und

die Formgenauigkeit (Rundheit, Zylinderform, Geradheit) ermittelt.

Schichtwerkstoffe

Die technische Anforderung an künftige Motorengenerationen beinhaltet Vorgaben wie beispielsweise eine Reduzierung der Schmierfilmdicke, den Einsatz von biologisch abbaubaren Motorölen, den Betrieb unter Mangelschmierung oder die Möglichkeit der Lebensdauerschmierung. Von besonderem Interesse sind deshalb Schichtsysteme mit geringem Reib- und Verschleißkoeffizienten unter Misch- beziehungsweise Trockenreibung. Wenn konventionelle flüssige Hochleistungsmotoröle nicht mehr verwendet oder reduziert werden müssen, muss die tribologische Betriebssicherheit von einer funktionellen Materialoberfläche mit Trockenlaufeigenschaften übernommen werden.

Industriell umgesetzt werden bislang Schichten auf Basis von Eisenlegierungen, zum Beispiel Eisen/Molybdän oder Eisen/Eisenoxid, da sich diese wirtschaftlich mittels Lichtbogendrahtspritzen und Plasmaspritzen verarbeiten lassen.

Am IFKB werden zur Zeit insbesondere keramische Schichten auf Basis von Titanoxiden auf ihre Eignung untersucht, da diese durch Sauerstoffdefekte im Kristallgitter vorteilhafte tribologische Eigenschaften aufweisen können. Bei einer bestimmten Konzentration und Anordnung der Sauerstoffdefekte im Gitter können diese Keramiken trocken-schmierfähige Eigenschaften aufweisen, ähnlich wie Molybdändisulfid (so genannte Magnéli-Phasen). In dieser Form könnten diese Werkstoffe den Einsatz von Additiven in Schmierölen in Zukunft überflüssig machen, da sie diesen selbst bereit stellen, das heißt in das Schmiermedium abge-

ben. Dadurch würde sich der Schmierstoff nicht mehr verbrauchen und man könnte im Idealfall sogar auf Ölwechsel verzichten.

In Abbildung 18 sind Elektronenrückstreuenaufnahmen von (APS und HVOF) thermisch gespritzten Schichten aus Titanoxid gezeigt. Erkennbar sind die Titan beziehungsweise Sauerstoffkonzentration in der Schicht. Sie zeigen eine breite Variation über der Schichtdicke, welche die Anwesenheit von unterstöchiometrischen Titanoxidspezies erkennen lassen. Wenn es gelingt, durch speziell gefertigte Pulver sowie einer optimierten Temperaturführung während der Schichtabscheidung die Stöchiometrie in der Schicht zu steuern, könnten gezielt Titanoxide mit einem hohen Gehalt an Magnéli-Phasen hergestellt werden.

Bioresorbierbare Schichtverbundstrukturen für Implantate

Für die Versorgung von Knochenfrakturen im Bereich des Kiefer- oder Schädelknochens (kraniofaziale Chirurgie) ist der Einsatz temporärer Implantate aus Titanwerkstoffen als Stützstruktur (Abb. 19) klinische Praxis. Im Gegensatz zu permanenten Implantaten wie beispielsweise Hüftgelenkprothesen werden diese Implantate nach Ausheilen der Knochenfraktur in einem zweiten operativen Eingriff wieder entfernt. Die Implantate dienen zur Fixierung der Knochenfragmente, um ein Zusammenwachsen des Knochens in seiner ursprünglichen Form sicherzustellen. Gleichzeitig soll eine eingeschränkte mechanische Belastung des auf diese Weise versorgten Knochens möglich sein, die den Heilungsprozess des Knochens in positiver Weise beeinflusst.

Der Einsatz bioresorbierbarer Implantatmaterialien eröffnet hierbei die Möglichkeit, auf den zweiten Eingriff zur Explantation zu verzichten. Ein solcher Werkstoff muss dabei eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen und die Biodegradation muss in einer mit dem Knochenheilungsprozess synchronisierten Abbaugeschwindigkeit erfolgen.

Synthetisch hergestellte, bioresorbierbare Materialien aus Poly-D,L-Lactid (PDLA) werden in jüngerer Zeit bereits als Al-

ternative zu Titan in der kraniofazialen Chirurgie eingesetzt. Auf Grund ihrer eingeschränkten mechanischen Stabilität werden sie aber bevorzugt zur Versorgung nicht lasttragender Knochensegmente verwendet. Zur Verbesserung der Bioverträglichkeit mit dem umliegenden Gewebe und zur Steuerung der Biodegradation im implantierten Zustand gibt es Überlegungen, die Implantate mit biokeramischen Materialien auf Calciumphosphatbasis zu beschichten. Hierzu ist das Verfahren des atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) besonders geeignet.

Zu den für biomedizinische Anwendungen relevanten Calciumphosphatverbindungen gehören Hydroxylapatit [HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] und Tricalciumphosphat [TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. Der Einsatz dieser Keramiken als Knochenersatzwerkstoff ist heute Stand der Technik. Im speziellen werden Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat für die Heilung von Knochendefekten im Dentalbereich sowie in der Orthopädie und in der maxillofazialen Chirurgie eingesetzt. Die Motivation für den klinischen Einsatz von HAP und TCP entstammt der Idee, einen Werkstoff mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung wie die mineralische Phase des Knochens und der Zähne einzusetzen. Hydroxylapatit kommt als natürliche Komponente im mineralischen Anteil der Knochen und Zähne vor: rund 60 bis 70 Prozent des Knochens und bis zu 98 Prozent des Zahnschmelzes bestehen aus HAP. HAP bezeichnet man auch als bioaktiven Werkstoff, der in der Lage ist, chemische Bindungen mit dem umliegenden Gewe-

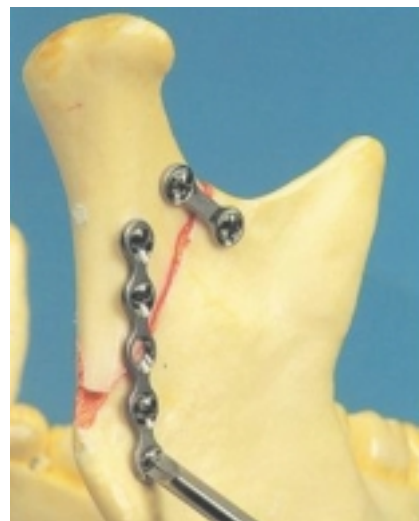


Abb. 19: Titan-Stützstrukturen zur Versorgung einer Kiefergelenkfraktur.

be einzugehen. Hingegen ist TCP ein bioresorbierbarer osteoinduktiver Werkstoff, wird also im menschlichen Körper abgebaut, resorbiert und von neuen generierten Knochen ersetzt.

TCP besitzt zwei unterschiedliche kristalline Phasen: eine α -Phase (monoklin) und eine β -Phase (rhomboedrisch). Bei Raumtemperatur und in Abwesenheit von Wasser ist die β -Phase die stabile Phase. Bei Temperaturen über 1 120 °C bildet sich die α -Phase, die durch eine rasche Abkühlung in einer thermodynamisch instabilen Form auch bei Raumtemperatur auftritt. Beide Phasen sind in wässrigen Medien komplett resorbierbar. Klinische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die α -Phase eine höhere Löslichkeit als β -TCP besitzt.

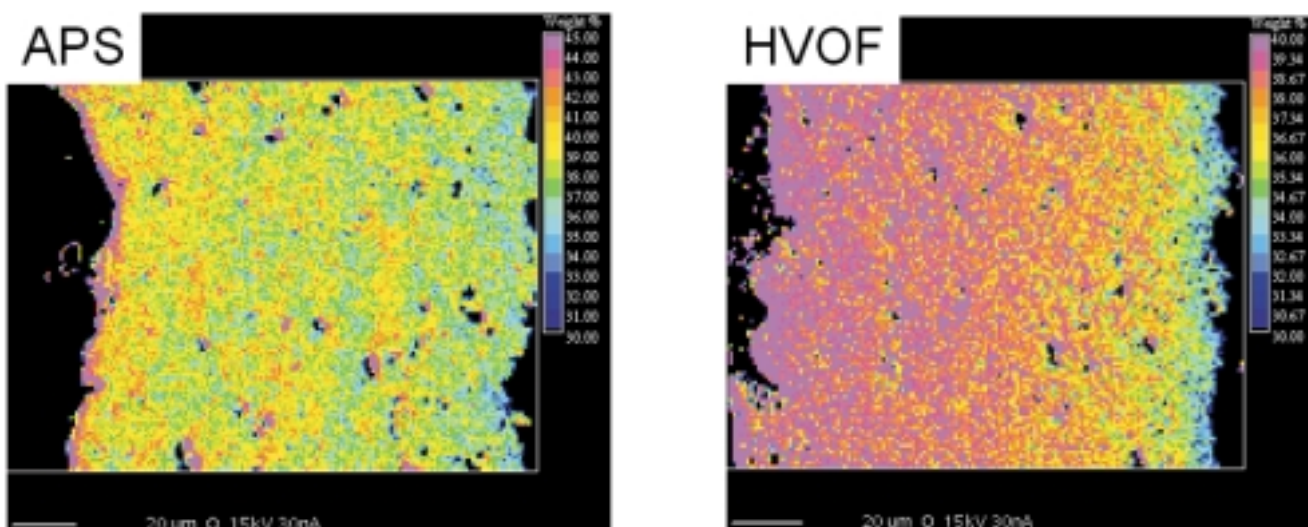


Abb. 18.: Elektronenrückstreubild (EBSE) von Titanoxidschichten im Querschliff mit der räumlichen Verteilung der Sauerstoffkonzentration. Die Farbskala erstreckt sich ca. zwischen 30 und 45 Gew.-Prozent. Das Substratinterface befindet sich jeweils links im Bild.

Aufgrund der mechanischen Eigenschaften (Tabelle 3) werden HAP und TCP als Massivwerkstoff nur in nicht lasttragenden Anwendungen wie beispielsweise Mittelohr-Implantate oder als Füllmaterial für Knochendefekte in Form von Pulvern eingesetzt. Thermisch gespritzte Schichten aus TCP sind bislang noch nicht verfügbar, unter anderem, weil entsprechend geeignete Pulver am Markt nicht vorhanden sind.

Verbundwerkstoff PDLLA/TCP als neuer Lösungsansatz

Polylactide finden neben anderen biodegradierbaren Polymeren medizintechnische Anwendungen im Bereich der Implantate für die Mund- und Kieferchirurgie, jedoch herrscht auf diesem Sektor noch ein großer Entwicklungsbedarf. Die klinische Anwendung von biodegradierbaren Polymeren als Osteosyntheseimplantat ist noch sehr begrenzt und nur auf wenige Indikationen eingeschränkt. Das Degradationsverhalten der Polymere im Zusammenhang mit seinen Nebenwirkungen erlaubt zur Zeit keinen Einsatz der Materialien bei lasttragenden Knochensegmenten im Kiefer- und Gesichtsbereich. Der Unterschied zwischen der Implantatsabbaurate und der Heilungsrate der Knochenfrakturen führt sehr oft zu einem nicht optimierten „stress transfer“ zwischen dem Implantat und den Knochen, was zum Versagen des Implantats führen kann (Abb. 20). Als Lösungsansatz kommt eine thermisch gespritzte biokompatible Tricalciumphosphat (TCP)-Beschichtung auf PDLLA zum Tragen. Der Oberflächenwerkstoff erfüllt die Anforderungen, welche die Reaktivität mit dem biologischen System, das heißt die Interaktion zwischen bioresorbierbaren Implantaten, Knochen und Weichgewebe, betreffen. Unerwünschte Reaktionen wie Entzündungen oder Thrombosen sollen durch die TCP-Beschichtung vermindert, erwünschte Körperreaktionen an der Grenzfläche von Implantaten und Biosystemen dagegen stimuliert werden. Zusätzlich ist zu erwarten, dass die TCP-Schicht zu einem beschleunigten Heilungsprozess führt und so die mechanischen Belastungen auf das Implantat schnell reduziert werden. Dazu soll die Abbaurate des Implantats durch die TCP-Beschichtung verlangsamt werden, so dass der Verlust der mechanischen Eigenschaften des Implantats während der Resorption langsamer erfolgt. Diese zwei

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften von HAP und TCP (Massivkörper)

Material	HAP $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (>99,2%)	β -TCP $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (>99,7%)
Dichte [g/cm ³]	3,16	3,07
Vickers Härte [HV]	600	-
Druckfestigkeit [MPa]	500-1000	460-687
Biegefestigkeit [MPa]	115-200	140-154
E Modul [GPa]	80-110	33-90

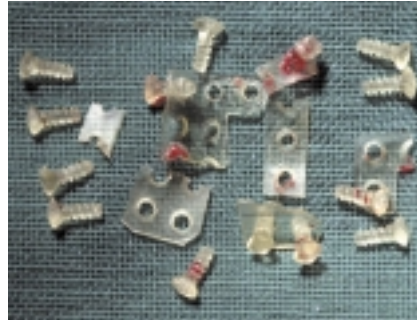


Abb. 20: Plattenbrüche resorbierbarer Osteosynthesematerialien, Materialversagen auf Grund beschleunigter Biodegradation.

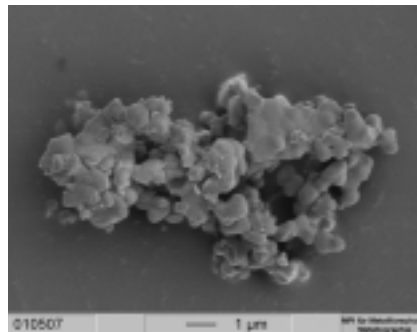


Abb. 21: REM Aufnahme eines β -TCP-Partikels aus einer kommerziellen Pulvercharge.

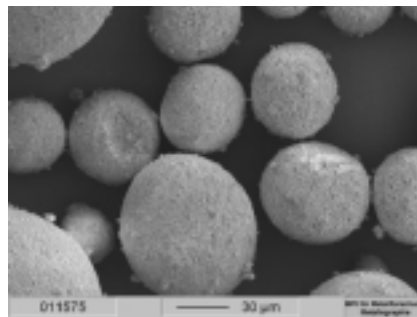


Abb. 22: REM Aufnahme von β -TCP-Partikeln aus einem mittels Sprühgranulation am IFKB hergestellten Pulver.

kombinierten Effekte würden zu einem rechtzeitigen „stress transfer“ zwischen Implantat und repariertem Knochen führen.

Diese neuen Strukturen sollen gleichzeitig die Möglichkeit einer thermoelastischen Umformung bei einer Temperatur von ca. 70°C bieten, ohne dass die Eigenschaften des Materialverbundes dadurch beeinträchtigt werden.

Herstellung von thermisch gespritzten TCP Schichten auf PDLLA

TCP ist in einer für das thermische Spritzen geeigneten Pulverform am Markt nicht verfügbar. Kommerziell erhältliche, hochreine β -TCP-Pulver für die Nahrungsmittelindustrie wurden daher mittels Sprühgranulation am IFKB aufbereitet, um mittels APS-Verfahren TCP-Schichten auf verschiedene Substraten aufzutragen. Erst als Granulate bestimmter Korngröße und Korngrößenverteilung kann der Schichtwerkstoff mittels Pulverförderern gefördert und dem Plasmabrenner zugeführt werden. Das β -TCP-Rohpulver (Abb. 21) weist eine splittige Kornform und eine ungleichmäßige Korngrößenverteilung auf. Diese Eigenschaften verhindern eine ausreichende Förderbarkeit mit konventionellen, mechanisch betriebenen Pulverförderern, wie sie beim thermischen Spritzen eingesetzt werden. Die Sprühgranulation erlaubt es, sphärische dichte und fließfähige Granulate (Abb. 22) mit einer engen Korngrößenverteilung herzustellen, die wesentlich besser in einem APS Prozess verarbeitet werden können.

Zu Beginn des Sprühprozesses wird das Ausgangspulver in Wasser dispergiert. Dabei werden organische Additive eingesetzt, um eine Durchmischung zu gewährleisten und um Agglomeration zu vermeiden. Eine solchermaßen stabile Suspension wird Schlicker genannt. Die Schlicker wird danach in einem Gleichstromsprühtrockner sprühtrocknet (Abb. 23). Mit Hilfe dieser Technik werden Granulate mit optimal runder Gestalt, was die Fließfähigkeit der Granulate in den Pulverförderern beim Plasmaspritzen verbessert. Das Granulat besteht aus einer homogenen und feinkörnigen Mischung der Rohpulver, die mit den zugesetzten Additiven zu Granulaten geformt sind. Die Granulate weisen genügend mechanische Stabilität für die folgenden Förder- und Transportprozesse auf. Diese Additive werden während des Spritzprozesses vollständig und rückstandsfrei abgebaut.

Die über das Sprühgranulationsverfahren hergestellten TCP-Pulver wurden im nächsten Schritt mittels Plasmaspritzen

auf PDLLA Platten aufgebracht. Abbildung 24 zeigt das Gefügebild einer solchen TCP-Schicht. Die Schichtstärke liegt im Bereich zwischen 100 und 200 µm. Die Schichten sind relativ rau, da die verwendeten Granulate für diese Versuche mit 70 µm Korndurchmesser verhältnismäßig grob waren. Bei Einsatz feinerer Kornfraktionen könnten bei Bedarf auch glattere Schichten realisiert werden.

Da das thermische Spritzen eine Erwärmung des Substrates mit sich bringt, ist die Beschichtung eines Polymersubstrates besonders kritisch. Durch eine optimierte Anpassung der Spritzparameter, der Konvektionskühlung mit Druckluft und flüssigem CO₂ sowie einer angepassten Brennerkinematik, ist es dennoch möglich, hochschmelzendes TCP auf thermisch hochempfindlichen Substraten wie PDLLA zu applizieren. Durch eine thermische Überwachung des Beschichtungsprozesses mittels Infrarot-Thermo-

graphie gelingt es, die Schichten reproduzierbar abzuscheiden, ohne die Substrate zu beschädigen. Abbildung 25 zeigt ein Wärmebild, das während des Beschichtungsprozesses aufgenommen wurde. Mit Hilfe dieser Technik lässt sich die Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche zeitaufgelöst überwachen und nachträglich auswerten. Die Thermographie ist insbesondere bei der Prozessoptimierung sehr hilfreich.

Der so hergestellte Verbundwerkstoff weist die Fähigkeit auf, eine thermoplastische Verformung bei ca. 70°C ohne Schädigungen weder der Schicht noch des Substrats zu ermöglichen. Eine derart verformte Platte zeigt Abbildung 26. Auf der Vorderseite ist die TCP Beschichtung zu erkennen. Diese Verformbarkeit bietet dem Chirurgen die Möglichkeit, die Geometrie des Implantates während der Operation den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen.

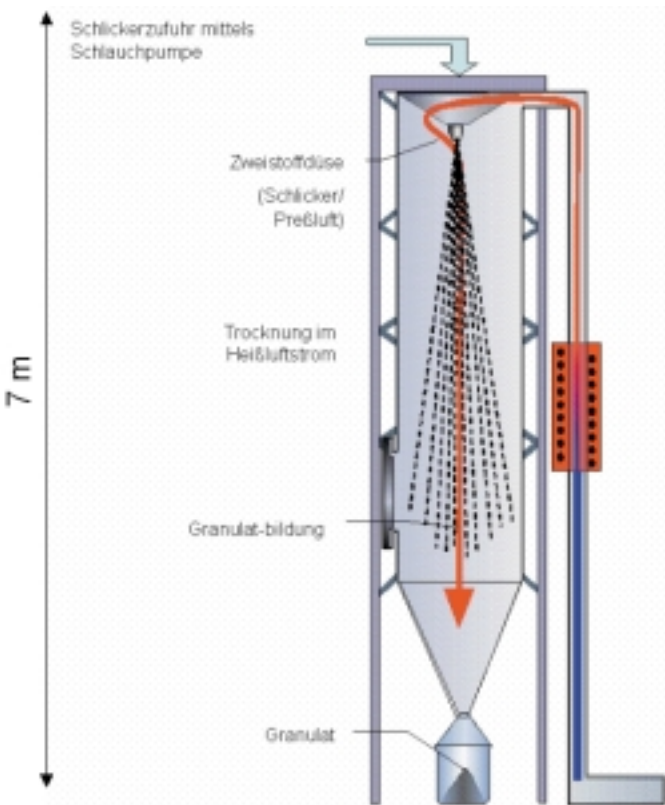


Abb. 23: Schematische Darstellung eines Gleichstromsprühtrockners.

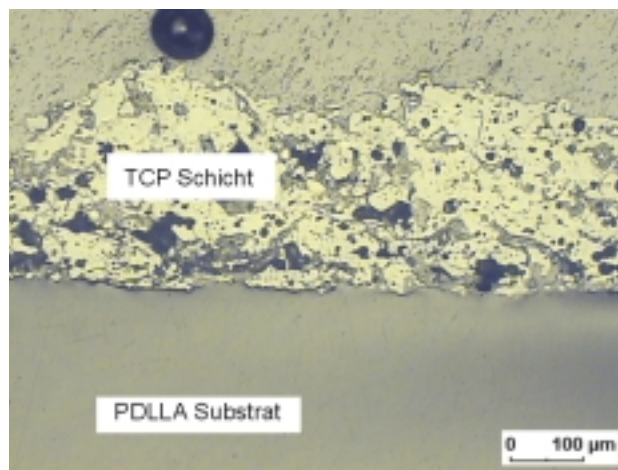


Abb. 24: Schliffbild einer plasmagespritzten TCP-Schicht auf PDLLA-Substrat.

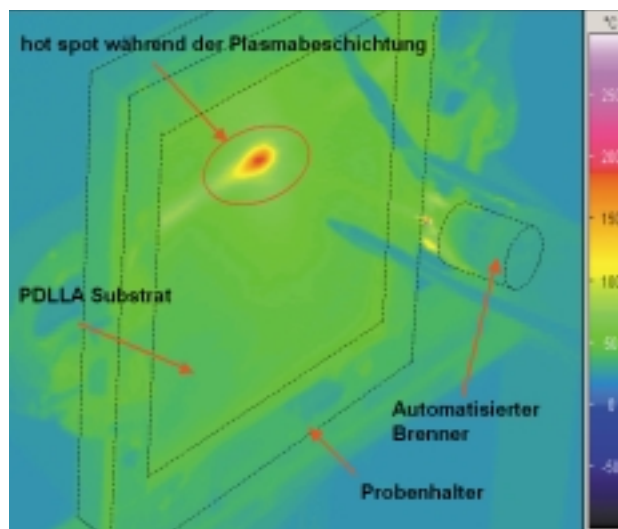


Abb. 25: Online Wärmebildüberwachung mittels IR-Thermographie während des Beschichtungsprozesses.



Abb. 26: TCP beschichtete PDLLA-Platte nach thermoplastischer Verformung bei 70°C, die Schicht wird durch die Verformung nicht beschädigt.

Die Porosität der Schichten ist für Anwendungen als Implantatwerkstoffe von großer Bedeutung, da sie eine Auswirkung auf das biologische Resorptionsverhalten von Gewebe in die Schichten haben kann. Höhere Porosität und Rauheit erlauben wegen der größeren aktiven Oberfläche ein intensiviertes Knochenwachstum und die beschleunigte Zersetzung der Schichten. Die Porosität sowie die Rauheit der Schichten werden durch die Enthalpie des Plasmagases und über die Korngröße der Partikel beeinflusst (Tabelle 4).

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die kristalline Phasenzusammensetzung der Spritzschicht, die sich in der Regel von der des Ausgangspulvers unterscheidet. Röntgenbeugungsmessungen (XRD) an TCP Plasmaspritzschichten ergaben, dass die Schichten entweder aus reinem α -TCP (Abb. 27) oder aus einer Mischungen aus α - und β -Phasen bestehen (Abb. 28). Die Phasenzusammensetzung wird dabei von der Plasmaenthalpie während des Spritzens und von der Korngröße und der Korngrößenverteilung des Pulvers beeinflusst. Ein höherer Wärmeinhalt des Plasmas führt zu einem kompletten Aufschmelzen der Pulverpartikel und daraus resultierend einer vollständigen Phasenumwandlung von β -TCP zu α -TCP. Die nachfolgende rasche Abkühlung (quenching) der Schichten erlaubt keine Rückumwandlung in die thermodynamisch stabile β -Phase, die Schichten bestehen daher aus α -TCP. Ein geringerer Wärmeinhalt des Plasmas oder kleinere Partikel führen hingegen zu einem geringeren Wärmeeintrag, das heißt lediglich die äußeren Bereiche der Partikels wer-

Tabelle 4: Porosität der Schichten in Abhängigkeit des eingesetzten Pulvers (mittlere Korngröße D_{50})

Pulver D_{50} [μm]	82	99	115	119
Schichtporosität [%]	12,6	27,9	31,6	41,7

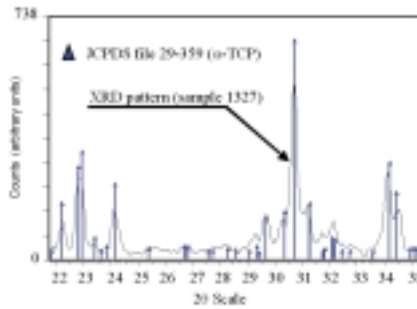


Abb. 27: Röntgendiffraktogramm einer reinen α -TCP Plasmaspritzschicht.

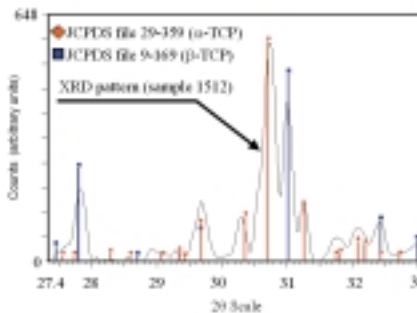


Abb. 28: Röntgendiffraktogramm einer Plasmaspritzschicht aus einem α/β -TCP Phasengemisch.

den aufgeschmolzen und nur in diesem Gebiet findet eine Phasenumwandlung von β -TCP zu α -TCP statt. Die Schichten bestehen daher aus einem α/β -Phasengemisch.

Die Untersuchungen am IFKB haben gezeigt, dass die Herstellung von TCP-Spritzpulvern und die Beschichtung von PDLLA-Körpern mittels thermischem Spritzen möglich sind. Zusammen mit der Universitätsklinik in Tübingen sollen nun in einem öffentlich geförderten Projekt weitere Untersuchungen zum klinischen Einsatz dieses neuen Verbundimplantates in Angriff genommen werden.



**Dr. rer. nat.
Andreas Killinger**

Geboren am 24. Juli 1960 in Stuttgart, studierte von 1983 bis 1989 Physik an der Universität Stuttgart. Nach der Promotion 1993 ging er als freier Mitarbeiter an die Abendakademie in Heidelberg und war anschließend im Produktbereich Beschichtungstechnik der Firma Balcke-Dürr Oberflächentechnik in Ratingen tätig. Seit Juni 1995 ist Andreas Killinger wissenschaftlicher Mitarbeiter am neugegründeten Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, leitet dort die Abteilung Oberflächentechnik und Schichtverbunde und ist stellvertretender Institutsleiter.