

Abschlussbericht

Laser-Plasma-Hybridabtrag von Aluminiumoxid-Schichten

gefördert unter dem Az: 33343/01-21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektpartner:
Plasmatreat GmbH, Steinhagen
Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst, Göttingen
Laser-Mikrotechnologie Dr. Kieburg GmbH, Berlin

Steinhagen, Januar 2018

Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az: 33343/01-21/2

Referat

Fördersumme

98.618 €
Antragstitel **Laser-Plasma-Hybridabtrag von Aluminiumoxid-Schichten**
Stichworte Laser, Plasma, Oxid, Aluminium, Kombinationsverfahren, Reinigung, Aktivierung

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

18 Monate**04.05.2016****03.11.2017**

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger
 Plasmatreat GmbH,
 Queller Str. 76 - 80
 33803 Steinhagen

Tel 05204 9960-1013

Fax

 Projektleitung
 Dr. Salman Asad

Bearbeiter

Kooperationspartner
 HAWK Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst
 Fakultät für Wissenschaften und Technik
 Labor für Laser- und Plasmatechnologie
 Von-Ossietzky-Straße 99
 37085 Göttingen

 Laser-Mikrotechnologie Dr. Kieburg GmbH
 James-Franck-Str. 21
 12489 Berlin

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Laser-Plasma-Hybridabtrag von Aluminiumoxid-Schichten

Das umweltrelevante Ziel des Vorhabens bestand in der Verringerung bzw. Substituierung derzeit in der Aluminiumvorbehandlung verwendeter Chemikalien. Hierzu sollte ein kombiniertes Laser-Plasmaverfahren zur Reinigung oxidierten Aluminiumoberflächen untersucht werden. Dies umfasst die Identifizierung des jeweiligen Einflusses von Laserstrahlung und Plasmen auf derartige Oxidschichten sowie die Untersuchung einer Kopplung beider Medien. Bis Projektbeginn wurde die Laser-Plasmaentfernung von Aluminiumoxid von technischen Oberflächen und Restoxidschichten sowie die Eigenschaften solcher Oberflächen für eine anschließende Verklebung, Beschichtung oder andere Weiterverarbeitung noch nicht untersucht. Erste Erkenntnisse legten jedoch nahe, dass ein laser-, bzw. plasmagestützter Abtrag solcher Oxidschichten möglich ist.

Basis des beantragten Vorhabens ist die gekoppelte Nutzung von chemisch reduzierend wirkenden Plasmen bei Atmosphärendruck mit Laserstrahlung zum Entfernen von Oxidschichten und Reinigen von technischen Aluminiumoberflächen. Solche Schichten weisen eine hohe Bindungsenergie (Standardenthalpie ΔH_f^0 (Al_2O_3) ≈ 1633 kJ/mol) auf und sind daher nur unter erheblichem Aufwand und dem Einsatz von Chemikalien effizient zu entfernen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Aluminiumdruckgussflächen wurden mittels Plasma-, Laser- und der simultanen Laser-Plasma-Hybrid-Behandlung topographisch, energetisch und chemisch verändert und im Anschluss untersucht.

Für die im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten wurde als Plasmaquelle ein System der Firma Plasmatreat verwendet, das unter dem Namen Openair-Plasma[®] industriell vertrieben wird.

Das bereitgestellte Gesamtsystem bestand aus einem Generator, einem Hochspannungstransformator und einem statischen Plasmaerzeuger. Zum Betrieb der Anlage war zusätzlich eine Stromversorgung mit 230 V Netzspannung, eine Versorgung mit Prozessgas sowie eine Absaugung der Emissionen des Plasmajets erforderlich. Um emittierte Prozessgase und gebildete Reaktionsprodukte zu entfernen, wurde eine Versuchskammer realisiert in der eine Absaugvorrichtung einen leichten Unterdruck erzeugte.

Bei der Festlegung des eingesetzten Plasmasystems wurde besondere Sorgfalt auf eine Standardisierung gelegt. Bei künftigen Industrieinsätzen ist somit die Generierung eines Plasmas mit gleicher Leistung und Charakteristik gewährleistet. Um Leitungsverluste konstant zu halten, wurden Standardlängen für die Primär/Sekundärleitung der Hochspannungskabel festgelegt. Der Plasmaerzeuger ist statisch aufgebaut und ermöglicht so, das Plasma ortsselektiv in Wechselwirkung mit dem Laser auf die zu behandelnde Oberfläche aufzubringen.

Als Laserstrahlquelle wurde ein Pikosekundenpuls laser mit einer Laserwellenlänge $\lambda = 1030 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer $\tau = 8 \text{ ps}$ eingesetzt. Ein optisches Strahlführungssystem fokussiert den Laserstrahl auf eine Strahltaile $\omega_0 \approx 25 \mu\text{m}$. Dabei wird nicht im Fokus der Laserstrahlung gearbeitet, sondern die Aluminiumguss oberfläche befindet sich in einem Abstand d_{lok} vom Fokus entfernt. Dadurch lässt sich die Laserfluenz F (= Energie/Fläche) weiter anpassen und die Bestrahlung der Oberfläche deutlich stetiger gestalten.

Beide Systeme wurden in der HAWK in einem Winkel von 20° miteinander kombiniert und in ein Gehäuse mit Absaugung integriert. Für die Versuche wurde die Oberfläche des zu behandelnden Materials mit definierter Geschwindigkeit zu den beiden Vorbehandlungssystemen bewegt.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

Die EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) Untersuchungen der Aluminiumdruckgußproben zeigten eine starke Reduktion des Kohlenstoffanteils von 4,9 %, gemessen auf den Referenzmaterialien, über 3,2 %, gemessen auf den nur mit Laser behandelten Proben und 1 %, gemessen auf den nur mit Plasma behandelten Proben, bis zu 0,1 % bei den mit dem Laser-Plasma Kombinationsverfahren behandelten Proben (mit Fluenz $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$);

Möglicherweise verhindert das Plasma hier auch eine Redeposition der vom Laser (und auch vom Plasma) in die Gasphase überführten Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstofffragmente. Auch Carbonate, die sich immer auf einer natürlich gealterten Aluminiumoberfläche befinden, können an dem Ergebnis beteiligt sein.

Die Messungen der Oberflächenenergie (OE) zeigten insbesondere beim Laserverfahren wie erwartet keine aktivierende Wirkung. Der polare Anteil der OE nahm nach der Laserbehandlung ab und der disperse Anteil zu. Bei der Behandlung von Aluminiumoberflächen mittels Plasma nehmen hingegen erfahrungsgemäß der polare Anteil der OE stark zu und der disperse Anteil der OE stark ab.

Die Bestimmung der Flächenrauheitswerte erfolgte unter anderem mittels AFM (Atomic Force Microscope).

Zu erkennen war, dass lediglich für hohe Fluenzen Flächenrauheitswerte oberhalb des Referenzwertes messbar sind. Für die reine Laserbehandlung wird die Oberfläche ab einer Fluenz $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ strukturiert und erfährt damit eine Aufrauung. Für die Kombination von Laserstrahlung und Plasma zeigt sich eine Verminderung der Aufrauung. Dies könnte an den höheren Temperaturen während der Behandlung liegen, wodurch die Oberfläche vermutlich teilweise geschmolzen wurde.

Als ergänzende Methode zur Bestimmung der Flächenrauheitswerte wurde die LaserScanning Mikroskopie angewendet. Es zeigte sich hier, dass der Laser allein nur zu einer Strukturierung der Oberfläche führte. In Kombination mit dem Plasma kam es zu einem größeren Gesamteintrag von Wärmeenergie, was zumindest teilweise zum Schmelzen der oberflächennahen Strukturen und damit zu einer Verringerung der Rauigkeitswerte führte. Eine Vergrößerung des Abstandes der Plasmaquelle zur Oberfläche von 15 mm auf 20 mm führte nicht zu einer signifikanten Änderung dieses Effektes.

Ergänzend wurde auch der Farbeindruck der Oberflächen ermittelt.

Ab einer Laserfluenz von $F = 1,47 \text{ J/cm}^2$ schlägt der Farbeindruck um und die Fläche wird schwarz. Dies liegt an der Strukturierung der Oberfläche, da diese Fluenz F größer ist, als die Ablationsschwelle des Aluminiumgusses. Ein weiterer Faktor für die Schwärzung könnte eine Verkohlung des eventuell kohlenstoffhaltigen Trennmittels sein.

Abschließend fand eine Verklebung der behandelten Proben statt.

Die Verklebung von Aluminiumdruckgußproben unter Verwendung eines 2-Komponenten Epoxidklebstoffes

zeigte eine deutliche Erhöhung der Haftzugwerte im Vergleich zur Referenz. Laser und Plasmabehandlung zeigen jeweils eine etwa 3fach höhere Haftzugfestigkeit als die Referenz, wobei die Plasmabehandlung tendenziell etwas bessere Resultate zeigt. Vermutlich weil hier zusätzlich zum Feinstreinigungseffekt auch noch eine Aktivierung der Oberfläche stattfindet. **Die Laser Plasma-Kombination zeigte jedoch eine bis zu 5mal höhere Haftzugfestigkeit als die Referenz. Besonders gut waren die Ergebnisse dann, wenn der Abstand der Plasmabehandlung von 15 mm auf 20 mm erhöht wurde.** Dies ist ein Hinweis darauf, dass möglicherweise eine Redeposition der vom Laser verursachten organischen Fragmente durch das Plasma verhindert wird. Überraschenderweise verringert sich die Haftfestigkeit insgesamt nicht nach einer Auslagerung der Verklebungen im Salzsprühtest nach DIN EN 9227. Hier zeigen jedoch die Laser-Plasma Behandlungen mit 15 mm Abstand tendenziell die besseren Haftwerte.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Bisher wurden die Projektergebnisse nicht veröffentlicht.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination von Laserstrahlung und Plasma die Oxidschicht einer Aluminiumdruckoberfläche signifikant beeinflusst werden kann. Die Haftzugfestigkeit von Aluminiumdruckguss, das mittels 2K- Epoxidklebstoff verklebt wurde, konnte um den Faktor fünf im Vergleich zur nicht vorbehandelten Referenz erhöht werden. Dabei veränderte sich die Haftfestigkeit selbst nach Auslagerung im Salzsprühtest nach DIN EN 9227 nur marginal. Eine Veränderung der Oberflächentopographie durch Laserbehandlung, Plasmabehandlung und Laser-Plasmabehandlung konnte nachgewiesen werden. Um einen Einsatz der Kombination von Plasma- und Laserstrahlung als Vorbehandlung von Aluminiumdruckgussoberflächen im industriellen Umfeld zu ermöglichen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Hierfür ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche zwingend erforderlich. Im Projekt konnten die Grundlagen zur ortsselektiven Vorbehandlung von Aluminiumdruckgussoberflächen mittels Laser-Plasma-Hybrid Verfahren ermittelt werden, die eine Anwendung des Verfahrens als Alternative zu nasschemischen Reinigungsverfahren wahrscheinlicher werden lassen.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt	2
Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	6
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	8
Zusammenfassung	9
Einleitung	10
Hauptteil	13
1.1 Ausgangssituation der Aluminiumdruckgussplatten	13
1.2 Versuchsaufbau und -durchführung	13
1.3 Oberflächenzusammensetzung	17
1.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	18
1.4 Oberflächenenergie	20
1.5 Oberflächentopographie	22
1.5.1 Atomkraftmikroskopie (AFM)	22
1.5.2 Laser Scanning Mikroskop (LSM)	25
1.6 Farbeindruck (RGB)	28
1.7 Abzugstest	29
1.7.1 Korrosionstest	31
Fazit	33
Literaturverzeichnis	34

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

- Abbildung 1: unbehandelte Aluminiumgussoberfläche mit Kratzern, Trennmittel und anderen Verunreinigungen. 13
- Abbildung 2: Plasmasystem mit links Generator, rechts Transformator, unten statischer Plasmaerzeuger 14
- Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines statischen Plasmaerzeugers 14
- Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Behandlungsstation mit einer Laserquelle, Kammer inklusive Absaugung (p (Innendruck) $< p_0$ (Atmosphärendruck)), optischen Strahlführungssystem und einer Plasmaquelle zur Untersuchung des Einflusses einer Plasma-, Laser- und simultanen Laser-Plasma-Hybridbehandlung von Aluminiumgussoberflächen. 16
- Abbildung 5: Darstellung einer Auswahl behandelter Flächen ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) auf der Aluminiumdruckgussoberfläche; a) reine Laserbehandlung; b) Laser-Plasma-Hybridbehandlung mit aufsteigender Laserenergie E_{Laser} ; $d_{\text{fok}} = 10 \text{ mm}$; $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$ 17
- Abbildung 6: Anteile von Aluminium, Sauerstoff und Silizium auf der Aluminiumgussoberfläche; oben: reine Laserbehandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$; Mitte: kombinierte Laser-Plasma-Behandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ und $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$; unten: reine Plasmabehandlung mit $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$ 19
- Abbildung 7: schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes mit Dosiereinheit, Probenstisch, Lichtquelle mit Diffusor, Kamera und Computer; schematische Darstellung des Kontaktwinkels δ . 20
- Abbildung 8: Veranschaulichung der Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen mit gleichen/ähnlichen (oben) bzw. unterschiedlichen (unten) dispersen σ_d und polaren Oberflächenenergieanteilen σ_p , ähnlich eines Klettverschlusses [DAT16]. 21
- Abbildung 9: Darstellung von Gesamtoberflächenenergie σ , dispersen σ_d und polaren Oberflächenenergieanteil σ_p in mJ/m^2 für die unbehandelte Referenzoberfläche und die mit einer Laserfluenz $F = 0,34 \text{ J/cm}^2$ bestrahlten Aluminiumgussoberfläche. 22
- Abbildung 10: Schematischer Aufbau des AFMs mit Cantilever, Messspitze, 4-Quadranten Photodiode, PID-Regelung und Messlaser. 23
- Abbildung 11: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a ermittelt mit AFM in nm über der Laserfluenz F in J/cm^2 , schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich); blau: reine Laserbestrahlung; grün: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{\text{Plasma}} = 20 \text{ mm}$; rot: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$ 24
- Abbildung 12: Oberflächentopographie zweier behandelter Oberflächen mit polynomial Fit; links: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$ und einer Laserfluenz $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$; rechts: reine Laserbehandlung mit einer Laserfluenz $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$. 24
- Abbildung 13: schematische Darstellung des konfokalen Prinzips eines LSMs; gelb: aus dem Fokus befindliche Informationen treffen auf den Detektor; rot und blau gestrichelte Linien: außerhalb des Fokus befindliche Informationen, treffen auf Blende. [CAR17] 25

Abbildung 14: Aufnahmen der unterschiedlich behandelten Aluminiumgussoberflächen; a) Referenzoberfläche; b) Oberfläche nach einer reinen Laserbehandlung mit einer Laserfluenz $F = 1,47 \text{ J/cm}^2$; c) Oberfläche nach kombinierter Laser-Plasma Behandlung mit einer Fluenz $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$ und einen Plasmaabstand $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$; d) Oberfläche nach kombinierter Laser-Plasma Behandlung mit einer Fluenz $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$ und einem Plasmaabstand $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$. 26

Abbildung 15: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a ermittelt mit LSM in μm über der Laserfluenz F in J/cm^2 , schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich); blau: reine Laserbestrahlung; grün: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$; rot: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$ 27

Abbildung 16: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a der Oberflächen nach der Plasmabehandlung ermittelt mit LSM in μm über den Plasmaabstand d_{plasma} in μm ; schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich) 27

Abbildung 17: Darstellung der RGB-Werte über der Laserfluenz F in J/cm^2 ; blau: nur Laser, grün: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$, rot: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert mit Fehlerintervall; oberhalb der Säulen befindet sich der Farbeindruck des jeweiligen RGB-Wertes. 28

Abbildung 18: Darstellung der RGB-Werte nach der Plasmabehandlung über den Plasmaabstand d_{plasma} in mm , schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert mit Fehlerintervall; oberhalb der Säulen befindet sich der Farbeindruck des jeweiligen RGB-Wertes. 29

Abbildung 19: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Laserfluenz F in J/cm^2 ; blau: nur mit Laserstrahlung behandelt, grün: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$, rot: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert der unbehandelten Oberfläche mit Fehlerintervall 30

Abbildung 20: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Plasmaabstand d_{plasma} in mm , schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert der unbehandelten Oberfläche mit Fehlerintervall 31

Abbildung 21: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Laserfluenz F in J/cm^2 ; orange: Laser-Plasma-Behandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$ korrodiert, grün: Laser-Plasma-Behandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$ nicht korrodiert. 32

Tabelle 1: verwendete, berechnete Laserfluenzen F in J/cm^2 abhängig von Fokusabstand d_{fok} in mm und Laserenergie E_{laser} in μJ . 17

Tabelle 2: Kohlenstoffanteil auf der Aluminiumoberfläche nach der jeweiligen Behandlung; reine Laserbehandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$; reine Plasmabehandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$; kombinierte Laser-Plasma-Behandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ und $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$; 18

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Abkürzung	Formelzeichen	Einheit	Definition
	p	mbar	Druck
	p_0	mbar	Atmosphärendruck
	α	°	Winkel zwischen optischer Achse des Lasers und Achse der Plasmadüse
	d_{plasma}	mm	Abstand Plasmadüsenausgang zu Oberfläche
	d_{fok}	mm	Abstand Fokusslage des Laser zu Oberfläche
	λ	nm	Laserwellenlänge
	τ	ps	Pulsdauer
	ω_0	μm	Strahltaile
	v	mm/s	Tischverfahrensgeschwindigkeit
	E_{laser}	μJ	Laserenergie
	F	J/cm^2	Laserfluenz
	σ	mJ/m	freie Oberflächenenergie
	δ	°	Kontaktwinkel
	σ_d	mJ/m^2	dispersen Anteil der Oberflächenenergie
	σ_p	mJ/m^2	polaren Anteil der Oberflächenenergie
	S_a	nm	arithmetischer Flächenrauheitswert
	φ	MPa	Haftzugfestigkeit
	E_{kin}	J	kinetische Energie
	h	$\text{J}\cdot\text{s}$	plancksches Wirkungsquantum
	f	1/s	Frequenz der Röntgenstrahlung
	$E_{Bindung}$	J	Bindungsenergie
	θ	J	Austrittsarbeit des Materials
XPS			Röntgenphotoelektronenspektroskopie
REM			Rasterelektronenmikroskopie
EDX			energiedispersive Röntgenspektroskopie
AFM			Rasterkraftmikroskopie
ATR-IR			abgeschwächte Totalreflexionsinfrarotspektroskopie
IR			Infrarotspektroskopie
LSM			Laser-Scanning-Mikroskopie
RGB-Test			Rot-Gelb-Blau-Test, Farbeindrucktest

Zusammenfassung

Aktuell werden nasschemische Verfahren eingesetzt, um Aluminiumdruckgussoberflächen zu reinigen. Diese Reinigung ist notwendig, um weitere Prozessschritte wie z. B. Fügen zu ermöglichen. Die Ausgangssituation des Projektes sind inhomogene Aluminiumdruckgussplatten, die mittels der Kombination von Laserstrahlung und Plasma sowie den nicht kombinierten Technologien vorbehandelt werden, um weitere Prozessschritte wie das Fügen ohne Nasschemie zu ermöglichen. Bei Erfolg ist eine Substitution von nasschemischen Verfahren möglich.

Zu diesem Zweck werden die inhomogenen Aluminiumdruckgussoberflächen mittels unterschiedlicher Parameter und Technologien behandelt. Verwendet werden sollen Laser- und Plasmabehandlung ebenso wie eine Kombination der beiden Behandlungsmethoden. Zur Analyse werden unterschiedliche Messverfahren auf die behandelten Oberflächen angewandt. Die EDX-Analyse zeigte, dass der Sauerstoffanteil durch die Behandlungen zunahm und der Kohlenstoffanteil abnahm. Durch bildgebende Verfahren, wie LSM und AFM, konnte eine Aufrauung, bzw. Strukturierung der Oberfläche durch die verschiedenen Behandlungen nachgewiesen werden. Auch die Farbveränderung an der Aluminiumoberfläche konnte mittels eines RGB-Tests analysiert werden. Dieser zeigt, dass bei hohen Laserfluenzen eine starke Schwärzung der Oberfläche erzeugt wird.

Da die chemischen Analysen und die durchgeführten Tests keine Aussage über industrieseitige Problemlösungen lieferten, wurden Untersuchungen zur Haftzugsfestigkeit von Klebeverbindungen gemacht, wodurch eine bis zu 5-fach verstärkte Fügeverbindung durch die Kombination von Laser- und Plasmabehandlung gemessen werden konnte. Dies liegt einerseits an der Strukturierung der Oberfläche, wodurch es zu einer mikromechanischen Verklammerung des Klebstoffes kommt und andererseits an der Anpassung der Oberflächenenergie an die Oberflächenspannung des Klebstoffes. Der große Vorteil bei diesem Verfahren ist die ortsselektive Behandlung, wodurch nur der gefügte Bereich des Werkstücks behandelt wird. Die Fügeverbindungen wurden zum Ende des Projektes einem Korrosionstest in Salzwasser unterzogen. Dieser zeigte, dass die Fügungen nicht durch diese Art der Korrosion angegriffen werden.

Es sind weitere Parameterstudien und Optimierungen notwendig um das Verfahren im industriellen Umfeld nutzen zu können. Dazu sind insbesondere Kenntnisse zur chemischen Veränderung der Oberfläche durch die Behandlungen notwendig.

Einleitung

Aluminium stellt eines der wichtigsten Materialien für energieeffiziente Leichtbaulösungen in Massenmärkten wie etwa in der Automobilindustrie dar. In der Herstellung von Aluminiumbauteilen kommt es jedoch zur Bildung von Druckgusshäuten und Oxidschichten, die eine weitere Bearbeitung solcher Elemente z. B. Verklebung, Beschichtung oder Lackierung verhindern oder signifikant erschweren. Bei der Verklebung von Aluminium gibt es unter anderem Probleme bei der Langzeitbeständigkeit solcher Verbindungen unter besonderen korrosiven Bedingungen. Insbesondere beim Aluminium-Druckguss werden häufig sehr günstige Legierungen eingesetzt, wobei sich Aluminiumoxidschichten und Druckgusshäute ausbilden, die ein anschließendes langzeitbeständiges Verkleben oder Beschichten verhindern. Aus diesem Grund wird die Druckgusshaut mittels Fräsen entfernt, um die blanke Aluminiumoberfläche freizulegen. Die daraufhin entstehende natürliche Aluminiumoxidschicht weist eine Dicke von ca. 2 nm auf. Eine Weiterverarbeitung ist somit zwar möglich, jedoch auch mit erheblichen Einbußen der Langzeitstabilität verbunden.

Diese Problematik kann derzeit unterschiedlich gelöst werden: Eine weit verbreitete Methode ist die chemische Passivierung der Oberfläche. Für diesen chemischen Prozess kommen u.a. Chrom III und Chrom VI zum Einsatz [KOU77]. Dabei stellt Chrom VI gemäß EU-Verordnung (EG) 1272/2008 (CLP) einen brandfördernden, ätzenden und gesundheits-/umweltgefährdenden Stoff dar. Darauf basierende Passivierungsmethoden weisen somit ein hohes Risiko für Mensch und Umwelt auf. So stellt Chrom VI beispielsweise einen Lungenkrebs und Allergien verursachenden Stoff dar [BER07]. Darüber hinaus muss dieser Stoff unter hohem Sicherheitsaufwand gelagert, behandelt sowie die anfallenden Abfallprodukte aufwändig entsorgt werden, da Chrom VI zur Wassergefährdungsklasse 3 zählt.

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenvergütung ist das Eloxalverfahren, welches auf der Verwendung von Säuren basiert. Obwohl dieses Verfahren im großen Maßstab eingesetzt wird, birgt es aufgrund der verwendeten Salpeter- und Flusssäure eine Fülle potentieller Gesundheits- und Umweltrisiken und macht aufwändige Entsorgungs- und Recyclingvorgänge unumgänglich. Zudem handelt es sich beim Eloxalverfahren um ein vergleichsweise teures und ineffizientes Verfahren, da hierbei prozessbedingt stets das gesamte Bauteil behandelt wird. Ein wirtschaftlicher ortsselektiver Abtrag bzw. Auftrag der Aluminiumoxidschicht an signifikanten Ankerpunkten und Klebestellen ist somit nicht möglich.

Das Problem der Haftung an Aluminiumoxidschichten tritt neben mittels Druckguss hergestellten Bauteilen auch an tiefgezogenen oder gewalzten Blechen auf, die etwa im Automobil- oder Flugzeugbau eingesetzt werden. Besonders in letztgenannter Anwendung gelten hohe Anforderungen, so muss eine Verklebung eine Langzeitstabilität von 30 Jahren aufweisen. Hierzu wurde in der Vergangenheit mittels Chrom VI eine definierte Oxidschicht aufgebracht [VOL10].

Zuvor musste die natürlich gewachsene Oxidschicht mit Natronlauge abtragen und mit Wasser gespült werden. Anschließend erfolgten ein Beizen mit Chromschwefelsäure und ein weiterer Spülprozess. Somit ergibt sich eine sehr definierte Oxidschicht, die gut verklebt werden kann. Die Verwendung von Chrom VI in der Elektro-, Elektronik- und Automobilindustrie ist jedoch gemäß den EU-Richtlinien ELV und EEAG seit einigen Jahren verboten. Hier wird derzeit nach Alternativverfahren gesucht [VOL10]. In diesen Branchen gibt es große Probleme bei der Vorreinigung der Oberflächen. Die Bleche sind häufig mit Fingerabdrücken, Pollen und Kohlenwasserstoffen verunreinigt und müssen daher vor der Verklebung mit einem Lösungsmittel gereinigt werden. Anschließend wird ein Primer aufgetragen, um die Haftung auch langzeitbeständig zu gewährleisten. Der Auftrag von Primern, in der Regel mit getränkten Filzen, führt zur Freisetzung von Lösungsmitteln und ist nicht immer reproduzierbar durchzuführen. Zwar können durch einen reinen Plasmaeinsatz geringe organische Kontaminationen von den Blechen entfernt werden, stärkere Kontaminationen werden aber eher vernetzt. Insbesondere gilt dies für lokal hohe Kontaminationen, wie z. B. Fingerabdrücke. Auch eine reine Laserbehandlung kann hierbei unzureichend sein, da der entstehende Schmauch in vielen Fällen im Anschluss händisch von der Oberfläche entfernt werden muss.

Die gezielte Entfernung und Beeinflussung von Aluminiumoxidschichten stellt daher ein Feld mit einer Vielzahl von Anwendungen in Massenmärkten dar. Dementsprechend hoch ist der Verbrauch an den eingesetzten Chemikalien. So beträgt beispielsweise der weltweite Gesamtjahresbedarf an reinem Chrom etwa 7 Mio. t, zudem gelangen allein in der BRD und Frankreich jährlich ca. 700 t industrielles Chrom in die Luft und etwa 1000 t in Gewässer [DAU06]. Die Zielsetzung des Vorhabens ist es, die oben aufgeführten Gefahrstoffe weitestgehend zu substituieren. Dabei könnte die Kopplung von Laserstrahlung und Atmosphärendruckplasma zur Reinigung bzw. Bearbeitung von technisch relevanten Aluminiumgussoberflächen vorteilhaft sein. Auf diese Weise ließen sich Gesundheits- und Umweltrisiken, die mit der Verwendung dieser Chemikalien verbunden sind, verringern. Die Laserquelle (Festkörperlaser), die hierbei eingesetzt wird, benötigt im Gegensatz zu anderen Laserquellen keinerlei Arbeitsgase (zum Vergleich: Excimer-Gaslaser benötigen z. T. gesundheits- und umweltschädliche Gase wie Fluor oder Chlor). Die verwendeten Plasmen werden mit Luft betrieben. Durch die Möglichkeit einer ortsselektiven Bearbeitung, die sich aus der Verwendung von Lasern ergibt, können bei der Entfernung von Gusshäuten aufwändige Fräsprozesse und somit der Einsatz von Kühlschmiermitteln reduziert oder gar substituiert werden.

Im Projekt wurden Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Plasmen, Laserstrahlung und oxidierten Aluminiumgussoberflächen durchgeführt. Dabei wurden die jeweiligen Einflussfaktoren von Plasma und Laserstrahlung und deren Gewichtung während des Prozesses identifiziert. Hierbei wird der eigentliche Laserreinigungsprozess durch das Plasma unterstützt und somit in der Gesamtenergieeffizienz gesteigert. Das Plasma übernimmt im simultanen

Bearbeitungsprozess zudem die Funktion der Unterdrückung der Bildung von redeponiertem Material. [GER12] Der Einsatz eines Lasers erlaubt im Gegensatz zu nasschemischen Reinigungsprozessen eine ortsselektive Reinigung und ermöglicht somit eine Schonung von Ressourcen. Der Einfluss der eingesetzten Medien Laserstrahlung und Plasma sowie die Kombination auf Aluminiumoxidschichten wurde untersucht. Bei der sequentiellen Laser-Plasma-Bearbeitung verändert ein vorauslaufendes Plasma die Oberfläche wodurch die Laserstrahlung beispielsweise effizienter wirken kann. Die Analyse der Oberfläche und die Bestimmung des jeweiligen Reinigungserfolgs erfolgt mittels Bestimmung der Oberflächenenergie über Kontaktwinkelmessungen, sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Im weiteren Projektverlauf kamen ebenfalls die Rasterkraftmikroskopie (AFM), Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) und Farbeindruckstest (RGB-Test) zur Feststellung des Behandlungserfolgs zum Einsatz. Zu Beginn des Projektes wurde der Versuchsaufbau realisiert. Dazu wurden die Laserstrahlführung, Plasmaquelle sowie eine Kammer mit Absaugung aufgebaut. Im Anschluss wurden verschiedene Parameterstudien durchgeführt und die Aluminiumgussoberflächen topographisch, chemisch und energetisch untersucht.

Hauptteil

1.1 Ausgangssituation der Aluminiumdruckgussplatten

Die im Projekt verwendeten planen Aluminiumdruckgussoberflächen (Abbildung 1) sind durch Fingerabdrücke, Kratzer, Pollen, Trennmittel, Kohlenwasserstoffe, sowie einer Passivierungsschicht sehr inhomogen. Zum einen ist dies interessant, da das Probenmaterial sehr realitätsnah ist, zum anderen war dies über die komplette Projektlaufzeit problematisch, da die Ergebnisse großen Schwankungen unterworfen sind. In der Industrie wird diese Problematik unter anderem durch Reinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln gelöst.



Abbildung 1: unbehandelte Aluminiumgussoberfläche mit Kratzern, Trennmittel und anderen Verunreinigungen.

1.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Aluminiumdruckgussoberflächen wurden mittels Plasma-, Laser- und der simultanen Laser-Plasma-Hybrid-Behandlung topographisch, energetisch und chemisch verändert und im Anschluss untersucht. Der hierfür verwendete Aufbau an der HAWK Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst ist schematisch in Abbildung 4 auf Seite 16 dargestellt.

Für die Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten wurde als Plasmaquelle ein System der Firma Plasmatreteat verwendet, das unter dem Markennamen Openair-Plasma[®] industriell vertrieben wird.

Das bereitgestellte Gesamtsystem bestand aus einem Generator vom Typ FG 5001, einem Hochspannungstransformator vom Typ HTR12 L133 und einem Plasmaerzeuger vom Typ PFW10. Zum Betrieb der Anlage war zusätzlich eine Stromversorgung mit 230 V Netzspannung, eine

Versorgung mit Prozessgas sowie eine Absaugung der Emissionen des Plasmajets erforderlich. Um emittierte Prozessgase und gebildete Reaktionsprodukte zu entfernen, wurde eine Versuchskammer realisiert in der eine Absaugungsvorrichtung einen leichten Unterdruck erzeugte.

Der Aufbau des Plasmasystems ist in folgender Abbildung dargestellt:

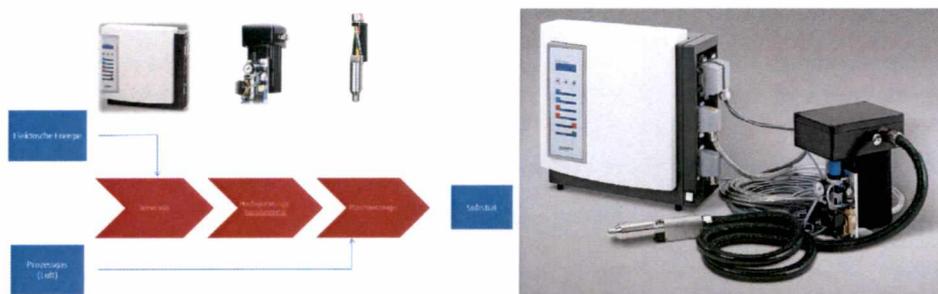


Abbildung 2: Plasmasystem mit links Generator, rechts Transformator, unten statischer Plasmaerzeuger

Das Atmosphärendruckplasma wird dabei durch eine gepulste Hochspannung generiert. Mittels des Generators wird dabei ein spezieller Wechselspannungspuls erzeugt, der durch den Transformator auf eine Hochspannung im kV- Bereich transformiert wird. Im Plasmaerzeuger wird diese transformierte Wechselspannung zwischen dem äußeren geerdeten Stator aus Edelstahl und einer zentral angeordneten Elektrode angelegt. Innerhalb der Düse kommt es so zur Bildung einer lichtbogenartigen Entladung, die aufgrund der speziellen Wechselspannung periodisch gezündet wird.

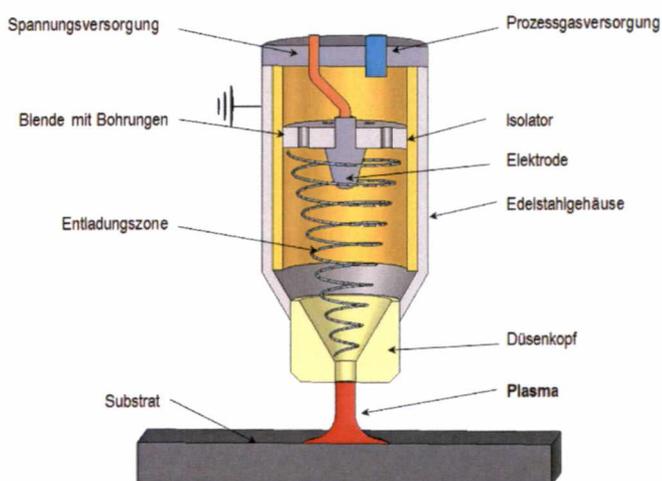


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines statischen Plasmaerzeugers

Zur Bildung des Plasmas wird im oberen Bereich der Düse ein Prozessgas eingeleitet und innerhalb des Entladungsbereichs verwirbelt. Durch die elektrische Entladung wird das Prozessgas

in ein Plasma überführt, welches sich aus Elektronen, Ionen, Molekülfragmenten, angeregten Spezies sowie Photonen bis in den UV-Bereich zusammensetzt. Durch die Strömung des Prozessgases wird das gepulste Plasma aus der Düse ausgetrieben. Es entsteht ein homogener Plasmastrahl, der aus einer 4 mm breiten Öffnung im Düsenkopf austritt. Die gebildeten reaktiven Komponenten dieses Plasmastrahls können mit einer zu behandelnden Oberfläche in Wechselwirkung treten. In Abhängigkeit der Menge und Art des verwendeten Prozessgases und der Plasmaparameter kann eine chemische Modifizierung der Oberfläche in Form einer Oxidation oder Reduktion erzielt werden.

Bei der Verwendung von Druckluft führt die Wechselwirkung zwischen lichtbogenartiger Entladung und Prozessgas zur Bildung reaktiver, geladener oder neutraler, elektronisch angeregter Sauerstoff- und Stickstoffspezies und entsprechender Radikale, die unter anderem oxidierend auf die Oberfläche, sowie auf der Oberfläche befindlicher organischer Kontaminationen wirken. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe im optimalen Falle vollständig zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer Feinstreinigung. Bei Verwendung von Formiergas (Mischung aus Wasserstoff und Stickstoff) kommt es aufgrund des unkritischen und nicht explosiven Wasserstoffanteils (nicht größer als 5 %) zur Bildung von elementarem Wasserstoff, der reduzierend auf die Oberfläche wirkt.

Da aus plasma-physikalischen und plasma-chemischen Aspekten die Wahl des verwendeten Prozessgases einen großen Einfluss auf die Vorbehandlung ausübt, wurde die für diese Anlage zur Verfügung gestellte Openair®-Plasmaanlage speziell auf diese Anforderung hin gefertigt. Mittels Einbau eines speziellen Durchflussreglers konnten für die Vorbehandlung und Reinigung der projektrelevanten Oberflächen unterschiedliche Prozessgase wie Druckluft, Stickstoff sowie Formiergas eingesetzt werden. Zusätzlich konnte auch die Durchflussmenge des Prozessgases überwacht, sowie manuell eingestellt werden.

Die Anlage wurde seitens des HAWK mit Druckluft nach DIN ISO 8573-1:2010 Klasse 1 betrieben. Der Generator wurde mit einer Frequenz von 21 kHz, einem Puls-Pause-Verhältnis von 100 % und einer Spannung von 280 V betrieben.

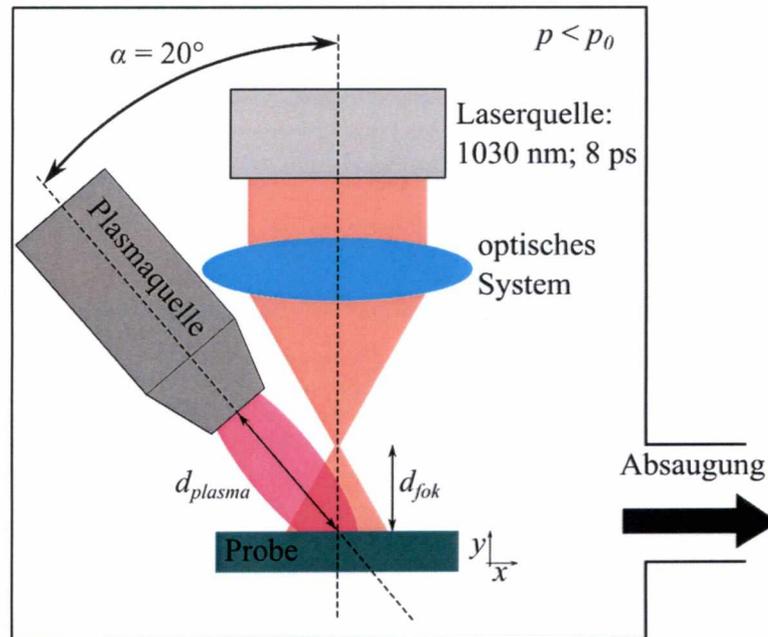


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Behandlungsstation mit einer Laserquelle, Kammer inklusive Absaugung (p (Innendruck) $< p_0$ (Atmosphärendruck)), optischen Strahlführungssystem und einer Plasmaquelle zur Untersuchung des Einflusses einer Plasma-, Laser- und simultanen Laser-Plasma-Hybridbehandlung von Aluminiumgussoberflächen.

Als Laserstrahlquelle wird ein Pikosekundenpulslaser vom Typ TruMicro 5025 der TRUMPF GMBH + Co. KG mit einer Laserwellenlänge $\lambda = 1030 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer $\tau = 8 \text{ ps}$ eingesetzt. Ein optisches Strahlführungssystem fokussiert den Laserstrahl auf eine Strahltaile $\omega_0 \approx 25 \text{ }\mu\text{m}$. Dabei wird nicht im Fokus der Laserstrahlung gearbeitet, sondern die Aluminiumgussoberfläche befindet sich in einem Abstand d_{fok} vom Fokus entfernt. Dadurch lässt sich die Laserfluenz F (= Energie/Fläche) weiter anpassen und die Bestrahlung der Oberfläche deutlich stetiger gestalten. Weiter wird die Probe durch einen x-y-Verfahrtisch verschoben. Auf diese Weise wird der Laserstrahl meanderförmig mit einem Linienversatz von $50 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Verfahrgeschwindigkeit $v = 10 \text{ mm/s}$ über die Aluminiumgussoberfläche geführt, woraus eine flächige Behandlung resultiert. Für die Versuche mit dem Laser werden Laserenergie E_{Laser} und der Abstand zwischen Fokus und Aluminiumgussoberfläche d_{fok} variiert. Beim Einsatz eines Plasmas ist der Plasmadüsenabstand zur Oberfläche d_{plasma} ein weiterer Behandlungsparameter. Dieser wird von $d_{plasma} = 15 \text{ mm}$ auf 20 mm variiert. In Abbildung 5 sind beispielhaft behandelte Flächen mit einer Größe von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ sowohl für reine Laserbehandlung, als auch Laser-Plasma-Hybridbehandlung dargestellt. Auffällig ist vor allem die Färbung der Probenoberflächen durch die Behandlung auf die genauer im Abschnitt 1.6 eingegangen wird. Für die reine Plasmabehandlung wird die Düse genauso wie bei der kombinierten Behandlung über die Oberfläche geführt.

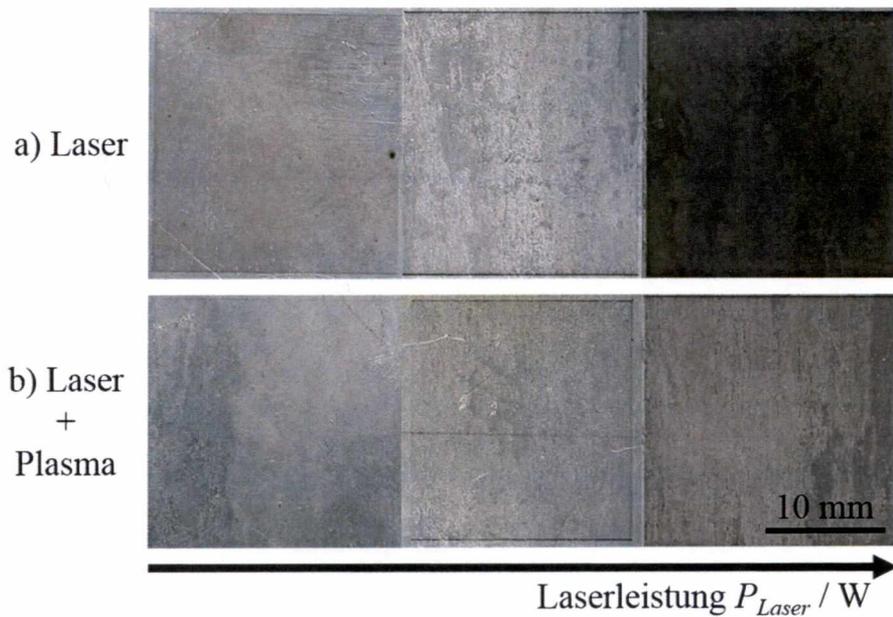


Abbildung 5: Darstellung einer Auswahl behandelter Flächen ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) auf der Aluminiumdruckguss Oberfläche; a) reine Laserbehandlung; b) Laser-Plasma-Hybridbehandlung mit aufsteigender Laserenergie E_{Laser} ; $d_{\text{fok}} = 10 \text{ mm}$; $d_{\text{Plasma}} = 15 \text{ mm}$

Durch Voruntersuchungen zeigte sich, dass Laserenergie E_{Laser} im unteren Energiebereich des verwendeten Lasers bereits großen Einfluss auf die Aluminiumguss Oberfläche hat. So werden die Parameter so gewählt, dass jeweils die in Tabelle 1 verwendeten Laserfluenzen F in J/cm^2 verwendet werden. Die Laserfluenz F ist abhängig vom Fokusabstände d_{fok} und Laserleistung P_{Laser} .

Tabelle 1: verwendete, berechnete Laserfluenzen F in J/cm^2 abhängig von Fokusabstand d_{fok} in mm und Laserenergie E_{Laser} in μJ .

Laserfluenz F [J/cm^2]		Fokusabstand d_{fok} [mm]	
		10	15
Laserenergie E_{Laser} [μJ]	6	0,49	0,34
	12	0,98	0,69
	18	1,47	1,03

1.3 Oberflächenzusammensetzung

Da die chemische Zusammensetzung der Aluminiumguss Oberflächen von Beginn des Projektes nicht bekannt ist, soll mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die chemische Struktur der Oberfläche analysiert werden.

1.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Um einen ersten Anhaltspunkt für die chemische Zusammensetzung der Aluminiumgussoberfläche zu erhalten, werden die verschiedenen bearbeiteten Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Beim REM wird ein Elektronenstrahl über die Probenoberfläche geführt. Die Elektronen haben verschiedene Wechselwirkungen mit der Oberfläche, welche als Informationsquelle dienen können. Zur Analyse werden beispielweise zurückgestreute Elektronen detektiert. Hierbei streuen schwere Elemente stärker den Elektronenstrahl, da sie eine größere Elektronendichte besitzen. Beim EDX wird hingegen stoffspezifische Röntgenstrahlung detektiert. Der Elektronenstrahl schlägt bei dieser Analysemethode ein kernnahes Elektron aus einem Atom. Diese Freistelle wird umgehend von freien Elektronen mit Emission eines Röntgenquants aufgefüllt. Diese Röntgenstrahlung ist stoffcharakteristisch. Auf den Aluminiumgussoberflächen sind Aluminium, Sauerstoff, Silizium (möglicherweise aus dem Trennmittel) und Kohlenstoff detektierbar. Bei der Messung von Kohlenstoff musste die Probenoberfläche stark angewinkelt werden, da die Sensitivität für dieses Element sehr gering ist. Es wurden einige Stoffzusammensetzungen für Aluminium, Sauerstoff und Silizium für die Referenzoberfläche, mit einer Laserfluenz $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ bestrahlten Oberfläche, mit Plasma behandelte Oberfläche und mit kombinierter Laser-Plasma behandelten Oberflächen detektiert und in Abbildung 6 dargestellt. Die Stoffanteile dieser drei Elemente werden zum Vergleich auf eins normiert und der relative Fehler vom EDX wird auf 20 % des Messwertes abgeschätzt. Das Verhalten des Kohlenstoffes auf die verschiedenen Behandlungen ist in Tabelle 2 zu erkennen. Alle Behandlungen führen zur Erhöhung des Sauerstoffanteils. Der stärkste Anstieg ist bei reiner Laserbehandlung und größter Laserfluenz zu finden. Der Siliziumanteil, der Rückschlüsse auf das Trennmittel geben könnte, verändert sich durch die Behandlungen nicht. Der Kohlenstoffanteil nimmt durch die Kombination von Laser und Plasma auf ungefähr 2 % ab.

Tabelle 2: Kohlenstoffanteil auf der Aluminiumoberfläche nach der jeweiligen Behandlung; reine Laserbehandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$; reine Plasmabehandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$; kombinierte Laser-Plasma-Behandlung mit $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ und $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$;

Behandlung	Kohlenstoffanteil
Referenz	4,9
Laser	3,2
Plasma	1
Laser-Plasma	0,1

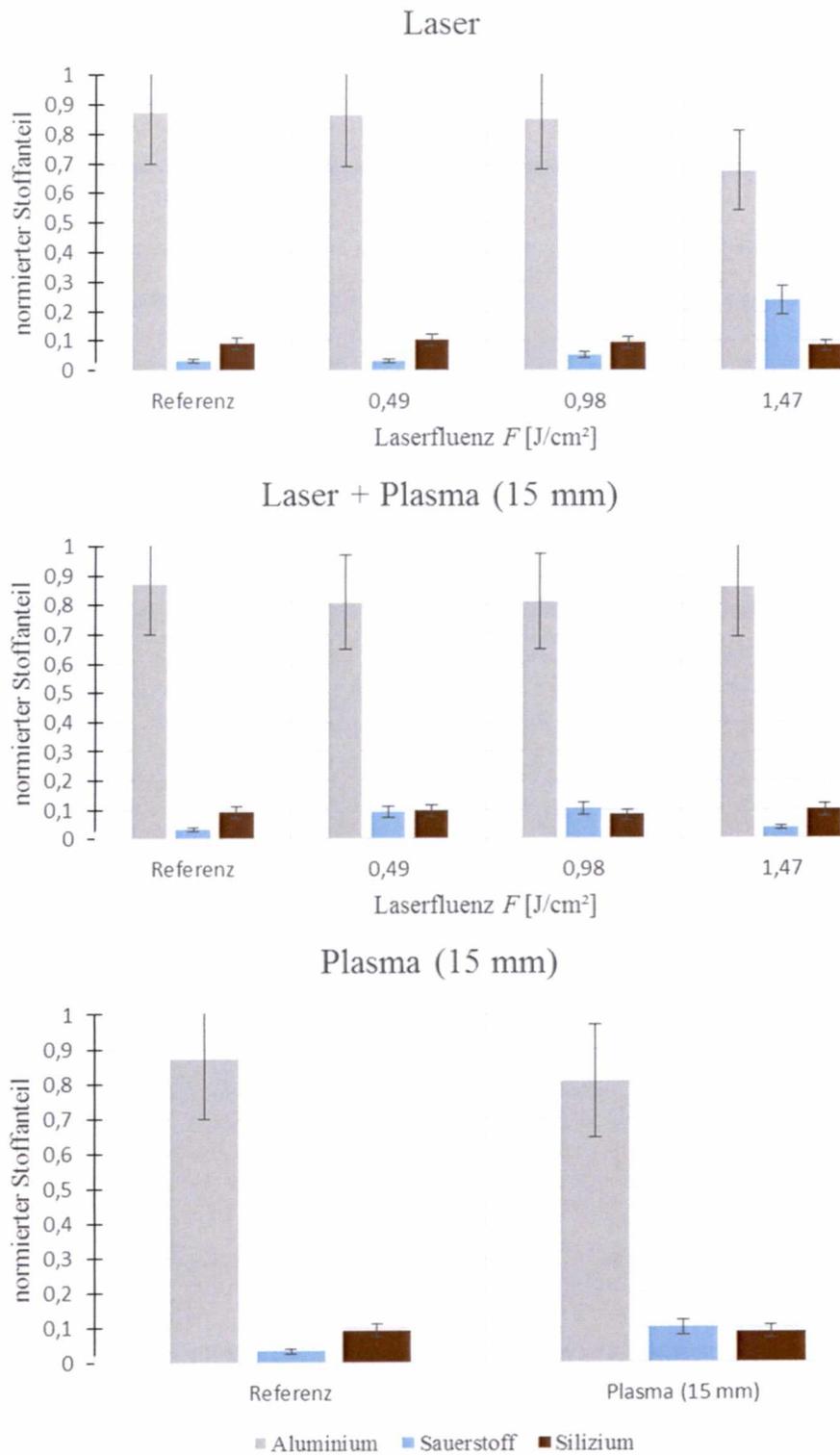


Abbildung 6: Anteile von Aluminium, Sauerstoff und Silizium auf der Aluminiumgussoberfläche; oben: reine Laserbehandlung mit $F = 0,98 \text{ J}/\text{cm}^2$; Mitte: kombinierte Laser-Plasma-Behandlung mit $F = 0,98 \text{ J}/\text{cm}^2$ und $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$; unten: reine Plasmabehandlung mit $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$

1.4 Oberflächenenergie

Die freie Oberflächenenergie σ einer Grenzschicht wird indirekt über den Kontaktwinkel δ der dispersen Flüssigkeit Diiodmethan und der polaren Flüssigkeit deionisiertes Wasser bestimmt. Dazu wird aus einer Dosiereinheit ein definiertes Volumen der jeweiligen Testflüssigkeit auf die zu untersuchende Oberfläche aufgebracht. Der Messaufbau ist in Abbildung 6 dargestellt. Mit Hilfe des Kamerabildes und einem Kontrastverfahren wird der Kontaktwinkel δ zwischen Flüssigkeit und Festkörper gemessen. Nach Herstellerangaben führen nur Kontaktwinkel $\delta > 10^\circ$ zu verlässlichen Messergebnissen. Anschließend wird aus den Kontaktwinkeln über die Software „Drop Shape Analysis DSA 1“ der Firma KRÜSS GMBH die freie Oberflächenenergie σ ermittelt. Die Oberflächenenergie σ setzt sich aus dispersem σ_d und polarem Anteil σ_p zusammen. Diese Anteile geben Auskunft über die Wechselwirkung der Oberfläche mit der benachbarten Phase. In Abbildung 8 erkennt man, je stärker die polaren σ_p und dispersen Anteile σ_d von Phase 1 (Lack, Klebstoff usw.) und Phase 2 (Oberfläche) übereinstimmen, desto größer ist die Wechselwirkung beider Phasen. Man erwartet bei hoher Übereinstimmung eine größere Haftung. [DAT16] [KRÜ16]

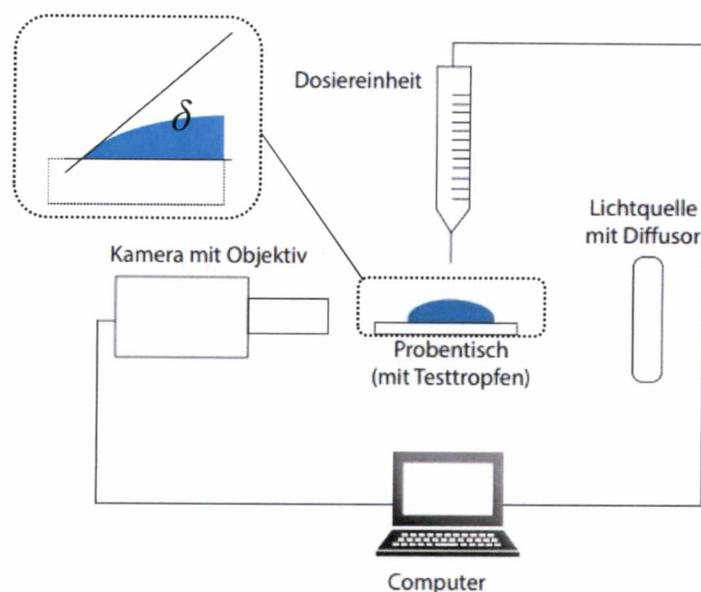


Abbildung 7: schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes mit Dosiereinheit, Probentisch, Lichtquelle mit Diffusor, Kamera und Computer; schematische Darstellung des Kontaktwinkels δ .

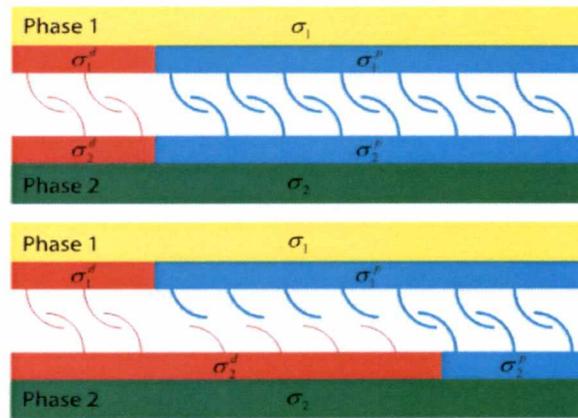


Abbildung 8: Veranschaulichung der Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen mit gleichen/ähnlichen (oben) bzw. unterschiedlichen (unten) dispersen σ_d und polaren Oberflächenenergieanteilen σ_p , ähnlich eines Klettverschlusses [DAT16].

Diese Methodik zur Bestimmung der Oberflächenenergien σ kommt bei den verwendeten Oberflächen und der Behandlung schnell an seine Grenzen, da der Kontaktwinkel δ bereits ab einer Laserfluenz von $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$ kleiner als 10° wird. So konnte lediglich bei der kleinsten verwendeten Laserfluenz von $F = 0,34 \text{ J/cm}^2$ eine Oberflächenenergie σ bestimmt werden. Beim Zuschalten des Plasmas konnte keine auswertbare Messung durchgeführt werden. Dies liegt hauptsächlich an der Strukturierung bzw. Veränderung der Oberfläche. Die Oberflächenenergie σ der Referenz sowie die mit einer Fluenz von $F = 0,34 \text{ J/cm}^2$ bestrahlten Aluminiumgussoberfläche sind in Abbildung 9 dargestellt. So sinkt bei nahezu gleichbleibender Gesamtoberflächenenergie σ der polare Anteil der Oberflächenenergie σ_p durch die Laserbestrahlung gegenüber den Referenzwerten von $13,8 \text{ mJ/m}^2$ auf $5,4 \text{ mJ/m}^2$. Der disperse Anteil σ_d nimmt hingegen von $17,8 \text{ mJ/m}^2$ auf $23,7 \text{ mJ/m}^2$ zu. Dadurch nähert sich die Oberflächenenergie der Oberflächenspannung des Klebstoffes an, wobei dadurch eine bessere Haftung resultieren kann. Die Streuung der Messwerte nimmt durch die Laserbestrahlung etwas ab, was für eine Homogenisierung der Oberfläche spricht.

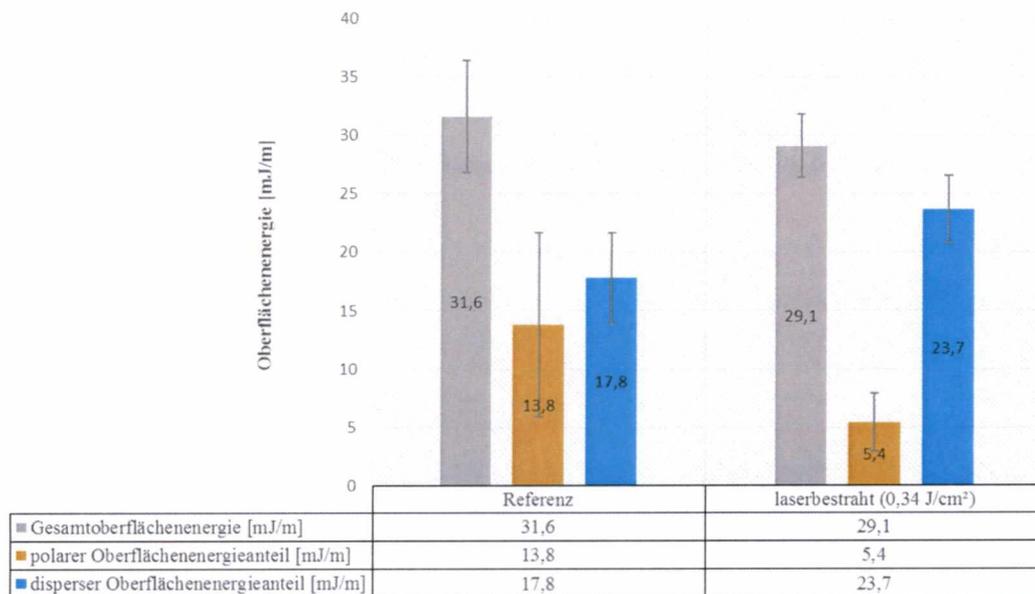


Abbildung 9: Darstellung von Gesamtoberflächenenergie σ , dispersen σ_d und polaren Oberflächenenergieanteil σ_p in mJ/m^2 für die unbehandelte Referenzoberfläche und die mit einer Laserfluenz $F = 0,34 \text{ J}/\text{cm}^2$ bestrahlten Aluminiumgussoberfläche.

1.5 Oberflächentopographie

1.5.1 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Atomkraftmikroskopie (AFM) stellt eine wichtige Messmethode zur Untersuchung von Oberflächentopographien auf Nanometerskala dar. Somit können Nanostrukturen gemessen, sowie visualisiert werden. Außerdem kann mit dieser Methode ein Wert für die Rauheit der Oberfläche ermittelt werden [SAL15, VOI15]. Als Messgerät wird ein EASYSCAN 2 AFM der Firma NANOSURF AG mit einem $70 \mu\text{m}$ -Scankopf verwendet, dieser ermöglicht eine quadratische Messfläche von ungefähr $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Aufnahmen der Oberfläche werden im nicht-Kontakt-Modus erstellt. Die Messergebnisse werden mit einer polynomischen Regression mittels der Software EASYSCAN 2 in der Version 3.0.0.2 von der NANOSURF AG bearbeitet und ausgewertet. Die Messungen werden mit Cantilevern des Typs ACLA der Firma APPNANO durchgeführt. In dieser Konstellation ergibt sich laut Hersteller eine gerätebedingte Höhenauflösungsgrenze von $0,21 \text{ nm}$.

Das Messprinzip der Atomkraftmikroskopie beruht auf schwachen, atomaren Wechselwirkungen, wie den Van-der-Waals-Kräften. Die Oberflächentopographie der zu vermessenden Probe wird mit einer extrem feinen Spitze in Rastern vermessen. Diese Spitze ist an einem Hebelarm, dem sogenannten Cantilever, befestigt. Mit Hilfe von Piezosteurelementen kann die Spitze auf Nanometerskala bewegt werden. In Abbildung 10 ist der Aufbau eines Atomkraftmikroskops schematisch dargestellt. Je nach Oberflächentopographie ist die Spitze des Cantilevers, während

der Rastermessung der Probenoberfläche, unterschiedlich starken Wechselwirkungen durch die Oberflächenanome ausgesetzt und wird ausgelenkt. Auf der Oberseite des Cantilevers wird ein Laserstrahl auf einer Photodiode reflektiert. Die Photodiode ist in 4 Segmente aufgeteilt und durch die Auswertung der Signale der einzelnen Segmente kann auf die Auslenkung des Cantilevers geschlossen werden. Das verrechnete Signal der Photodioden wird anschließend in den Regelkreis übermittelt, welcher über einen PID-Regler die z-Position (Höhe) der Cantileverspitze reguliert. Aus den so gewonnenen Daten wird die Topographie der Oberfläche dargestellt.

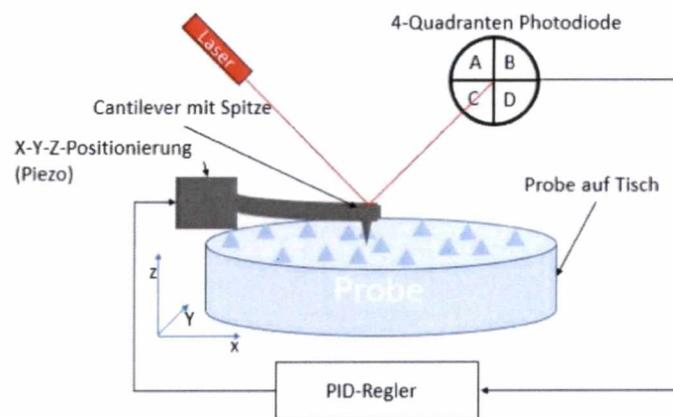


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des AFMs mit Cantilever, Messspitze, 4-Quadranten Photodiode, PID-Regelung und Messlaser.

Die mittels AFM bestimmten arithmetischen Flächenrauheitswerte S_a sind in Abbildung 11 dargestellt. Zu erkennen ist, dass lediglich für hohe Fluenzen Flächenrauheitswerte oberhalb des Referenzwertes messbar sind. Für die reine Laserbehandlung wird die Oberfläche ab einer Fluenz $F = 0,98 \text{ J/cm}^2$ strukturiert und erfährt damit eine Aufrauung. Für die Kombination von Laserstrahlung und Plasma zeigt sich eine Verminderung der Aufrauung. Dies könnte an den höheren Temperaturen während der Behandlung liegen, wodurch die Oberfläche eher angeschmolzen wird.

Eine Schwierigkeit bei dem Einsatz vom AFM ist die sehr kleine Untersuchungsfläche und die Positionierung der Cantileverspitze. Die untersuchte Fläche hat eine Größe von $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$ und damit in einer Raumrichtung maximal die Größe des Liniensatzes ($= 50 \text{ }\mu\text{m}$) bei der Laserbehandlung. Aus diesem Grund ist die Positionierung der Messspitze kompliziert und wenig reproduzierbar, da nicht immer davon ausgegangen werden kann, dass gleichartig behandelte Bereiche vermessen werden. In Abbildung 12 sind beispielhaft die Topographien zweier unterschiedlich behandelter Oberflächen dargestellt. Man erkennt in der linken Darstellung, welche Topographie durch Kombination von Laserstrahlung und Plasma erzeugt wurde, eine

Grabenstruktur die möglicherweise Schmelzbereiche aufweist. In dem rechten Bild sind tiefere Strukturen zu erkennen, die durch reine Laserbestrahlung hervorgerufen werden.

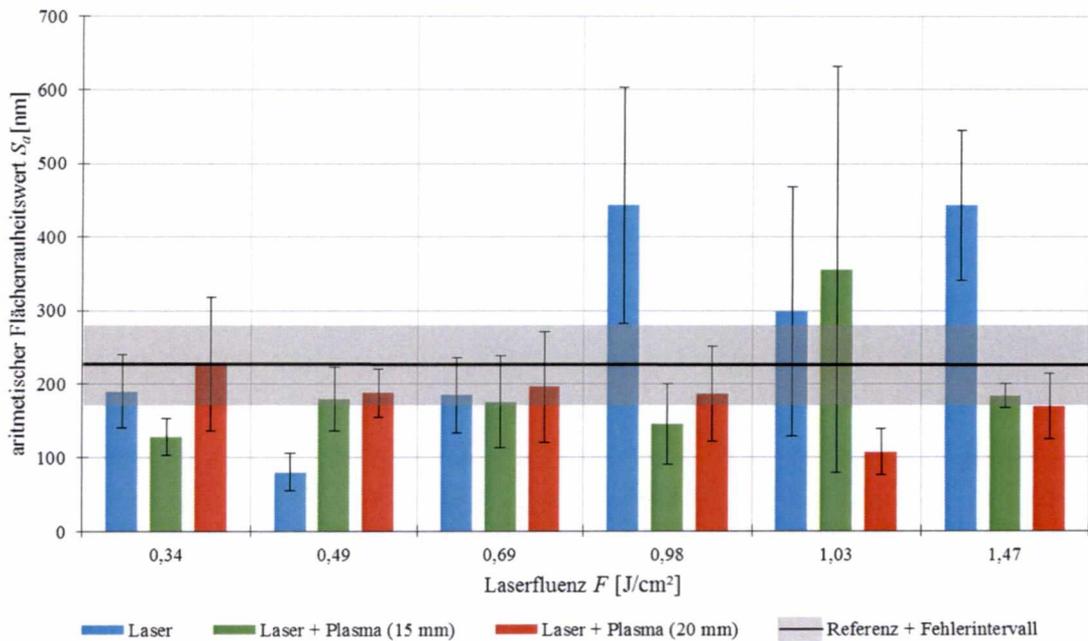


Abbildung 11: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a ermittelt mit AFM in nm über der Laserfluenz F in J/cm^2 , schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich); blau: reine Laserbestrahlung; grün: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{Plasma} = 20$ mm; rot: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{Plasma} = 15$ mm

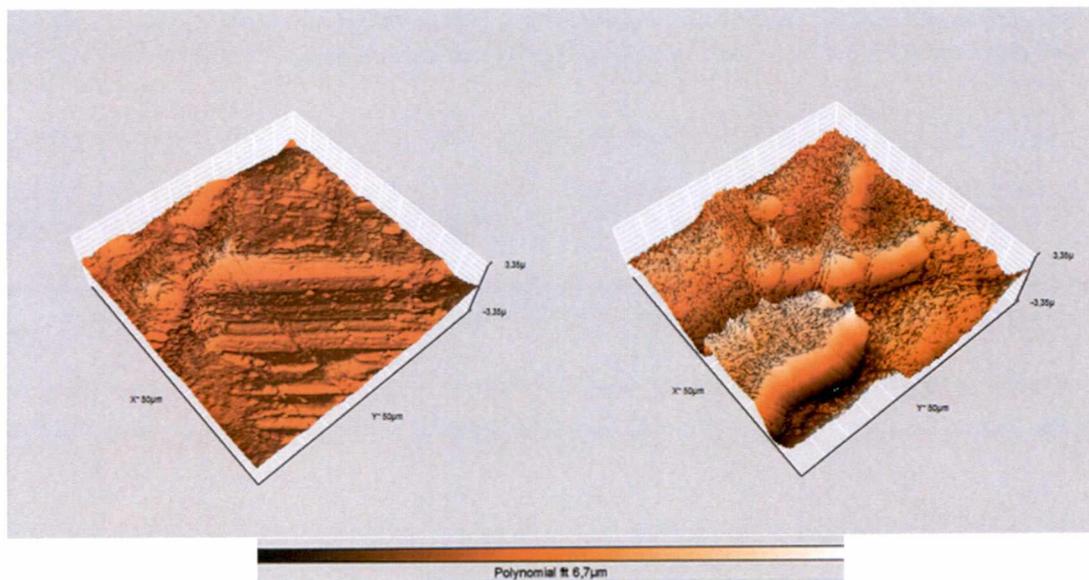


Abbildung 12: Oberflächentopographie zweier behandelter Oberflächen mit polynomial Fit; links: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{Plasma} = 15$ mm und einer Laserfluenz $F = 0,49 J/cm^2$; rechts: reine Laserbehandlung mit einer Laserfluenz $F = 0,98 J/cm^2$.

1.5.2 Laser Scanning Mikroskop (LSM)

Das Laser Scanning Mikroskop (LSM) ist ein Lichtmikroskop, bei dem die Oberfläche der Probe durch einen fokussierten Laserstrahl in Rastern vermessen wird. Abbildung 13 zeigt den schematischen Aufbau des konfokalen Prinzips eines LSM-Gerätes. Der Laserstrahl wird über den Scan-Spiegel und eine Objektiv-Linse auf die Probenoberfläche fokussiert und geführt. Nun wird die Probe in z-Richtung bewegt, um die einzelnen Ebenen der Probe zu vermessen. Durch eine Blende wird nur Laserstrahlung aus der Schärfebene des Objektivs vom Detektor erfasst. Die restliche reflektierte Strahlung wird durch die Blende abgeschirmt. Dadurch lassen sich Flächenrauheitswerte ermitteln. [PAW06] [CAR17]

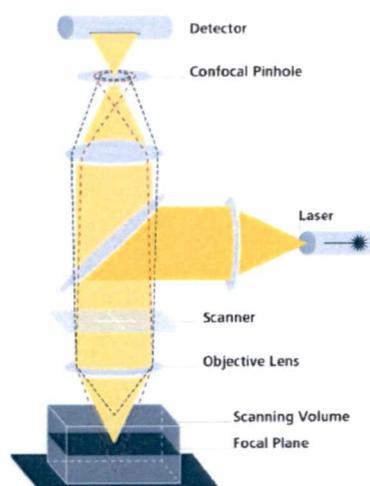


Abbildung 13: schematische Darstellung des konfokalen Prinzips eines LSMs; gelb: aus dem Fokus befindliche Informationen treffen auf den Detektor; rot und blau gestrichelte Linien: außerhalb des Fokus befindliche Informationen, treffen auf Blende. [CAR17]

In diesem Projekt wird das LSM 700 von der CARL ZEISS AG verwendet. Der arithmetische Flächenrauheitswert S_a wird mit einem Bandpassfilter (2 - 80 μm) in der Software ZEN BLACK ermittelt. Die Parameter der Auswertung wurden so gewählt, dass sie einer taktilen Messung einer Messspitze mit der Breite von 2 μm entsprechen. Zweidimensionale Beispielaufnahmen von verschiedenen behandelten Oberflächen sind in Abbildung 14 zu erkennen. Abbildung 14 a) zeigt die unbehandelte Aluminiumgussoberfläche. In Abbildung 14 b) sieht man die mit reiner Laserbestrahlung und der größten Laserfluenz von $F = 1,47 \text{ J}/\text{cm}^2$ bestrahlte Oberfläche, woraus eine Strukturierung folgt. Und in Abbildung 14 c) und d) sieht man die Oberfläche nach der kombinierten Laser-Plasmabestrahlung mit einer Laserfluenz von $F = 0,49 \text{ J}/\text{cm}^2$ behandelten Oberfläche. Abbildung 14 c) zeigt das Resultat bei einem Plasmaabstand von $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$ und Abbildung 14 d) bei einem Plasmaabstand von $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$. Man erkennt, dass die Oberflächenbestandteile durch die Plasmabehandlung mit einem kleinen Plasmaabstand d_{plasma}

eher schmelzen und die Oberfläche durch den geringeren Abstand wärmer wird. Auch scheint es, dass durch die Schmelze die in Abbildung 14 c) erkennbaren Linienstrukturen verschwinden. Die reine Laserbehandlung (Abbildung 14 a) mit großer Laserfluenz F zeigt eine starke Strukturierung mit einem kompletten Abtrag der Referenzoberflächenstruktur. Dabei zeigt sich eine starke Schwarzfärbung der Oberfläche. Die mittels LSM bestimmten arithmetischen Flächenrauheitswerte S_a sind in Abbildung 15 dargestellt. Hierbei befindet sich ein Großteil der Flächenrauheitswerte S_a im Bereich der Referenzoberfläche. Lediglich durch die reine Laserbehandlung wird eine Aufrauung erzeugt, da bei hohen Laserfluenzen F ein Anschmelzen der Oberfläche vermieden wird. Die hybride Behandlung führt zu geringeren Rauheitswerten als die reine Laserbehandlung. Für die reine Plasmabehandlung ist keine signifikante Abweichung der Flächenrauheitswerte S_a von der Referenz messbar, siehe Abbildung 16.

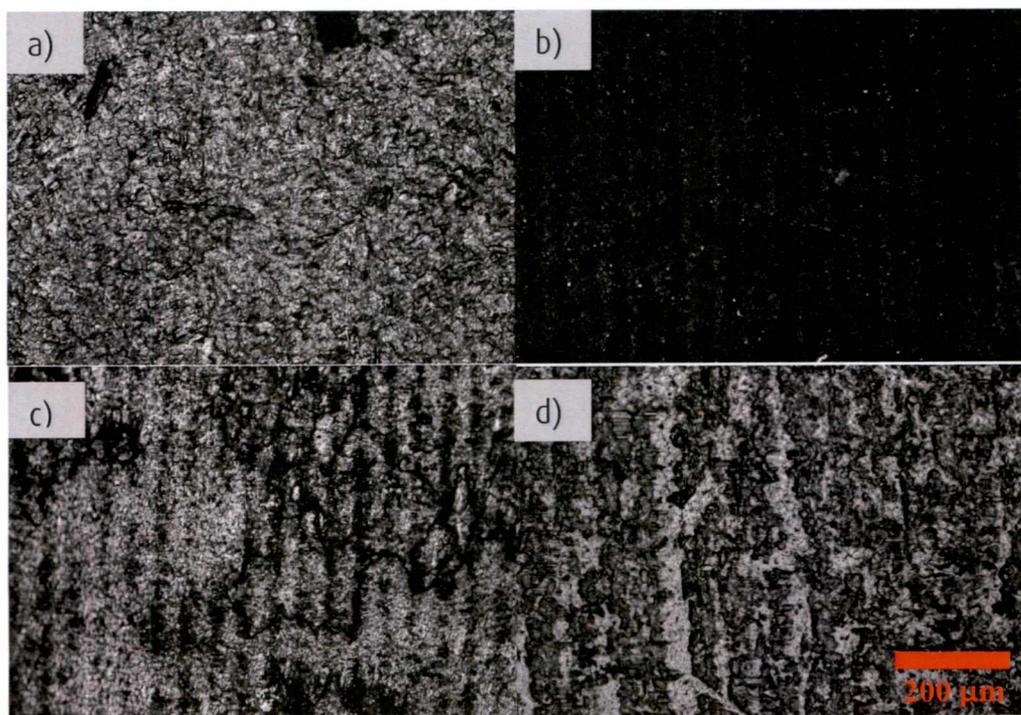


Abbildung 14: Aufnahmen der unterschiedlich behandelten Aluminiumguss-Oberflächen; a) Referenzoberfläche; b) Oberfläche nach einer reinen Laserbehandlung mit einer Laserfluenz $F = 1,47 \text{ J/cm}^2$; c) Oberfläche nach kombinierter Laser-Plasma-Behandlung mit einer Fluenz $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$ und einem Plasmaabstand $d_{\text{plasma}} = 20 \text{ mm}$; d) Oberfläche nach kombinierter Laser-Plasma-Behandlung mit einer Fluenz $F = 0,49 \text{ J/cm}^2$ und einem Plasmaabstand $d_{\text{plasma}} = 15 \text{ mm}$.

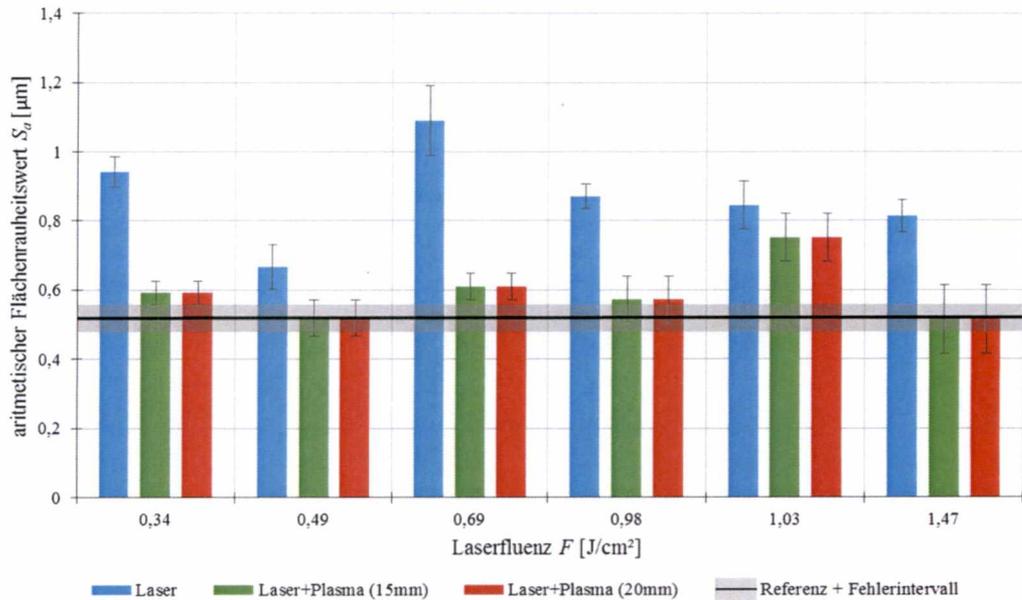


Abbildung 15: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a ermittelt mit LSM in μm über der Laserfluenz F in J/cm^2 , schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich); blau: reine Laserbestrahlung; grün: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{Plasma} = 20$ mm; rot: kombinierte Laser-Plasmabehandlung mit $d_{Plasma} = 15$ mm

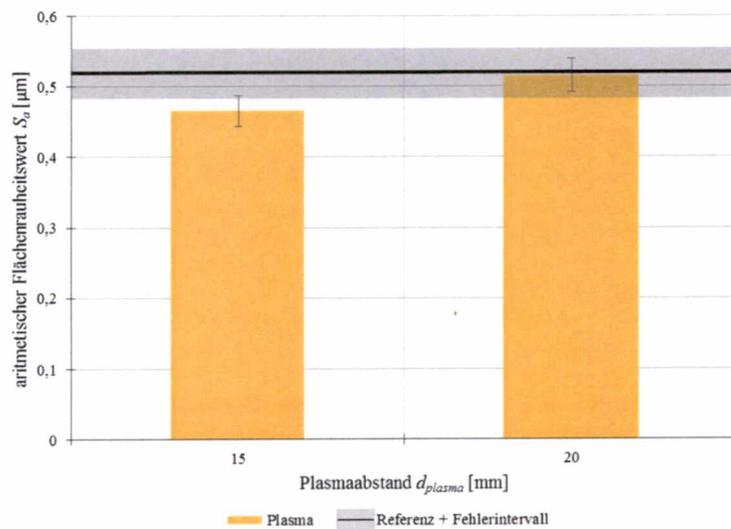


Abbildung 16: arithmetische Flächenrauheitswerte S_a der Oberflächen nach der Plasmabehandlung ermittelt mit LSM in μm über den Plasmaabstand d_{plasma} in μm ; schwarze Linie entspricht der Flächenrauheit S_a der unbehandelten Aluminiumgussoberfläche inklusive Fehlerintervall (grauer Bereich)

1.6 Farbeindruck (RGB)

Bei der Laserbestrahlung der Aluminiumgussoberflächen kommt es ab einer gewissen Laserfluenz F_{Laser} zu einer Farbveränderung (siehe Abbildung 5). Um den Farbeindruck möglichst objektiv zu bestimmen, wird die subjektive Farbwahrnehmung, die von vielen Faktoren beeinflusst wird, in eine Farbmaßzahl überführt. Dazu werden Photographien mit einer digitalen Spiegelreflexkamera unter homogener und immer gleicher Belichtung gemacht. Aus diesen Aufnahmen werden die Rot-Gelb-Blau (RGB)-Werte mit der Software ADOBE PHOTOSHOP bestimmt. Wichtig hierbei ist ein entsprechender Weißabgleich, sowie Festlegung der Farbtemperatur des Bildes. In Abbildung 17 sind die RGB-Werte über die Laserfluenz dargestellt. Der RGB-Wert befindet sich für die kleinen Laserfluenzen im Bereich der Referenz. Der Einsatz des Plasmas, gerade für $d_{\text{plasma}} = 20$ mm, führt zu einer leichten Aufhellung der Oberfläche. Ab einer Laserfluenz von $F = 1,47 \text{ J/cm}^2$ schlägt der Farbeindruck um und die Fläche wird schwarz. Dies liegt an der Strukturierung der Oberfläche, da diese Fluenz F größer ist, als die Ablationsschwelle des Aluminiumgusses. Ein weiterer Faktor für die Schwärzung könnte eine Verkohlung des eventuell kohlenstoffhaltigen Trennmittels sein. Denn je weiter die Plasmadüse von der Oberfläche entfernt ist, desto kälter ist die Oberfläche und desto weniger wird der RGB-Wert vermindert. Bei der reinen Plasmabehandlung kommt es zu einer leichten Aufhellung bzw. Steigerung des RGB-Wertes, siehe Abbildung 18.

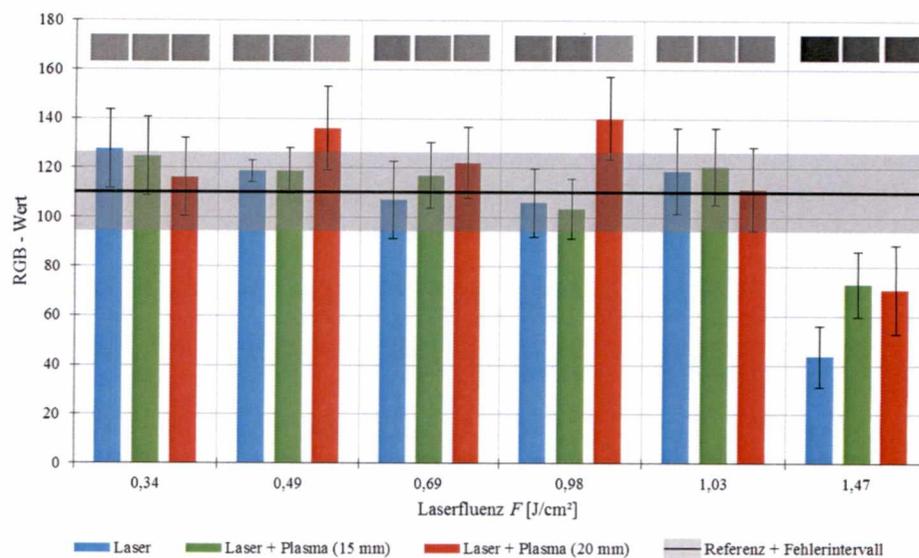


Abbildung 17: Darstellung der RGB-Werte über der Laserfluenz F in J/cm^2 ; blau: nur Laser, grün: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 15$ mm, rot: Laser + Plasma mit $d_{\text{plasma}} = 20$ mm, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert mit Fehlerintervall; oberhalb der Säulen befindet sich der Farbeindruck des jeweiligen RGB-Wertes.

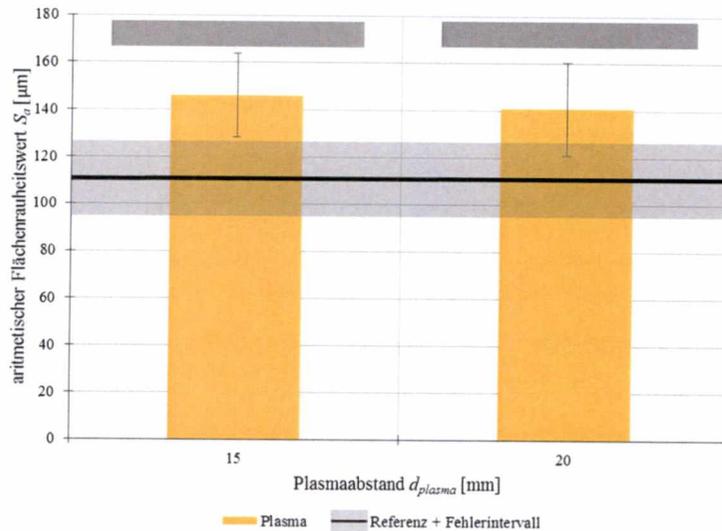


Abbildung 18: Darstellung der RGB-Werte nach der Plasmabehandlung über den Plasmaabstand d_{plasma} in mm, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert mit Fehlerintervall; oberhalb der Säulen befindet sich der Farbeindruck des jeweiligen RGB-Wertes.

1.7 Abzugstest

Der POSITEST® AT-AUTOMATIK Haftfestigkeitsprüfer der MTV MESSTECHNIK OHG misst mittels hydraulischen Drucks die Kraft, die benötigt wird, um von einem spezifizierten Testbereich z. B. eine Klebeverbindung vom Untergrund abziehen. Das Testverfahren entspricht den Normen ISO 4624, ISO 16276-1, ASTM D4541/D7234, AS/NZS 1580.408.5. Für die Prüfung einer Klebeverbindung auf den Aluminiumgussflächen bzw. der bestrahlten Flächen wird ein Stempel mit einem Durchmesser von 20 mm mittels 2-K-EPOXIDKLEBSTOFF UHU PLUS ENDfest auf die Prüfstellen geklebt, mehrere Stunden ausgehärtet und im Anschluss abgezogen. Das Testverfahren ist anwendungsnah und gibt Aufschluss über die Fügbarkeit des Materials. Aufgrund der Verwendung des Lasers muss das Werkstück nicht komplett mit nasschemischen Verfahren gesäubert werden, sondern könnte bei entsprechenden Ergebnissen sehr ortsgenau eine Verbesserung der Haftfestigkeit erzielen.

Die Haftzugfestigkeiten der Fügeverbindungen (Teststempel zu Aluminiumgussfläche) sind in Abbildung 19 für die reine Laserbehandlung, sowie kombinierte Laser-Plasma-Behandlung und in Abbildung 20 für die reine Plasmabehandlung dargestellt. Die Fügestellen, welche mit der Kombination von Laser und Plasma vorbehandelt werden, erfahren im Optimalfall eine um den Faktor fünf verstärkte Haftzugfestigkeit φ im Vergleich zur nicht vorbehandelten Referenz. Die reine Laservorbehandlung führt zu einer geringeren Erhöhung der Haftungseigenschaften des Klebstoffes. Die reine Plasmabehandlung hat einen etwas größeren Effekt auf die Haftung und

verdreifacht im Optimalfall die Haftzugfestigkeit φ . Für die reine Laserbehandlung kann lediglich von einer Oberflächenstrukturierung ausgegangen werden, wohingegen das Plasma die Oberfläche zusätzlich aktiviert. Diese Veränderung der Oberfläche kann mit den aktuellen Mitteln gegenwärtig nicht nachgewiesen werden. Die bessere Haftung kann einerseits durch die Oberflächenstrukturierung und damit einhergehender Verankerung des Klebstoffes, andererseits durch die Erhöhung der Oberflächenenergie erklärt werden. Die ortsselektive Verbesserung der Haftzugfestigkeit φ ist der erste Schritt zur Substitution der chemischen Reinigung und Vorbehandlung von Aluminiumgussoberflächen.

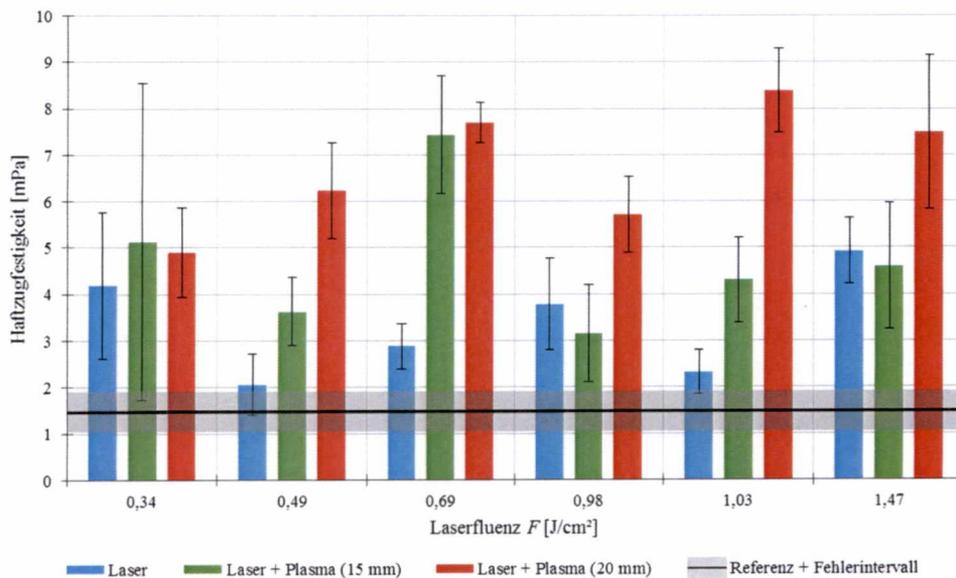


Abbildung 19: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Laserfluenz F in J/cm^2 ; blau: nur mit Laserstrahlung behandelt, grün: Laser + Plasma mit $d_{plasma} = 15mm$, rot: Laser + Plasma mit $d_{plasma} = 20 mm$, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert der unbehandelten Oberfläche mit Fehlerintervall

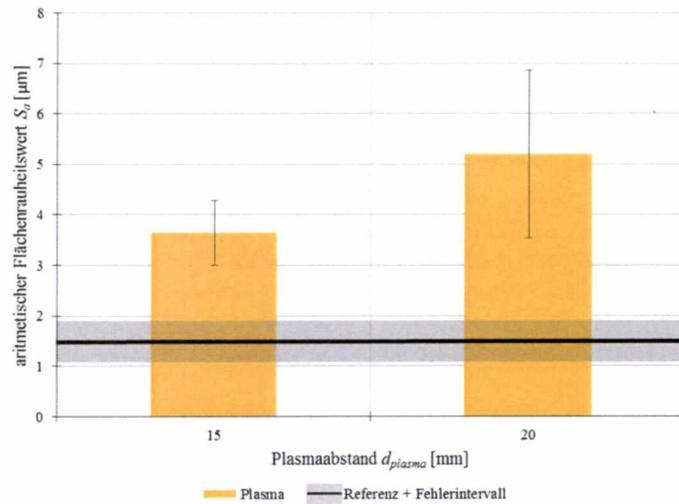


Abbildung 20: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Plasmaabstand d_{plasma} in mm, schwarzer Strich mit grauen Bereich: Referenzwert der unbehandelten Oberfläche mit Fehlerintervall

1.7.1 Korrosionstest

Um die Haftfestigkeitsprüfung weiter zu spezifizieren, werden die gefügten Verbindungen einem Korrosionstest unterzogen. Es werden lediglich Flächen mittels hybrider Laser-Plasmabehandlung mit einem Plasmaabstand von $d_{plasma} = 15$ mm erzeugt und anschließend gefügt.

Die gefügten Muster wurden bei Plasmabehandlung einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN 9227 unterzogen. Dafür wurden die Muster in einer speziellen Kammer für 100 Stunden mit Salzlösung besprüht. Im Anschluss an den Korrosionstest wurden die Stempel für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und dann gezogen, um die Haftzugfestigkeit zu bestimmen. Das Ergebnis inklusive des Vergleichs mit den nicht korrodierten Abzugsproben ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei wird kein nennenswerter Abfall der Haftzugfestigkeit durch die Korrosion festgestellt. Lediglich die Fläche, bestrahlt mit einer Laserfluenz von $F = 0,98 \text{ J}/\text{cm}^2$, zeigt eine deutlich höhere Haftung nach dem Korrosionstest, wobei hier die nicht korrodierte Probe auch etwas aus dem Trend herausfällt.

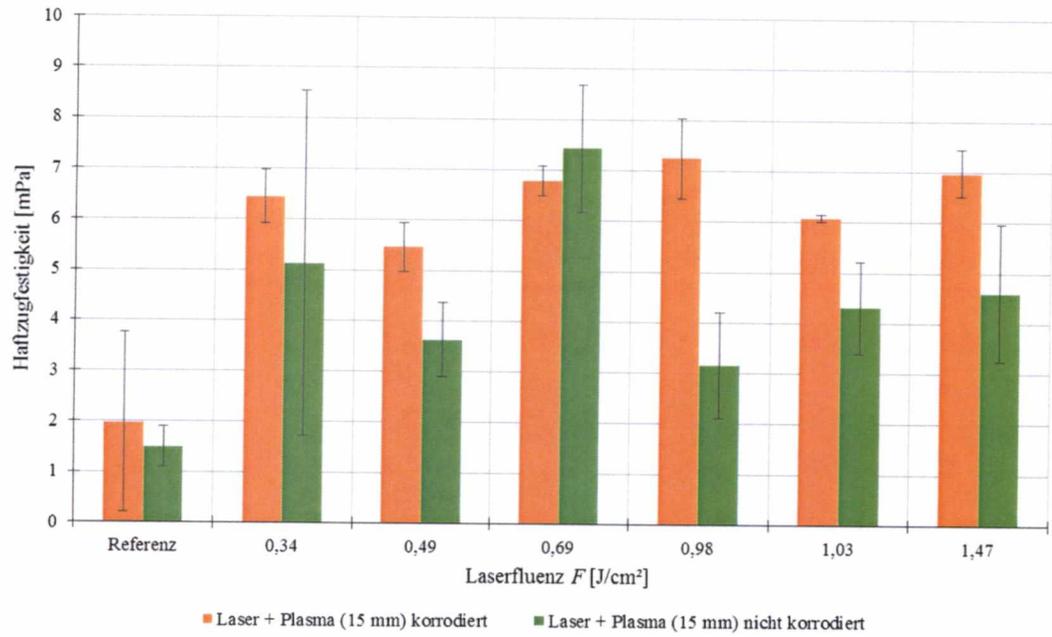


Abbildung 21: Darstellung der Haftzugfestigkeit in MPa über Laserfluenz F in J/cm^2 ; orange: Laser-Plasma-Behandlung mit $d_{plasma} = 15$ mm korrodiert, grün: Laser-Plasma-Behandlung mit $d_{plasma} = 15$ mm nicht korrodiert.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination von Laserstrahlung und Plasma die Oxidschicht einer Aluminiumdruckoberfläche signifikant beeinflusst werden kann. Die Haftzugfestigkeit von Aluminiumdruckguss, das mittels 2K- Epoxidklebstof verklebt wurde, konnte um den Faktor fünf im Vergleich zur nicht vorbehandelten Referenz erhöht werden. Eine Veränderung der Oberflächentopographie durch Laserbehandlung und Laser-Plasmabehandlung konnte nachgewiesen werden. Um einen Einsatz der Kombination von Plasma- und Laserstrahlung als Vorbehandlung von Aluminiumdruckgussoberflächen im industriellen Umfeld zu ermöglichen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Hierfür ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche zwingend erforderlich. Im Projekt konnten die Grundlagen zur ortsselektiven Vorbehandlung von Aluminiumdruckgussoberflächen mittels Laser-Plasma-Hybrid Verfahren ermittelt werden, die eine Anwendung des Verfahrens als Alternative zu nasschemischen Reinigungsverfahren wahrscheinlicher werden lassen.

Literaturverzeichnis

- [SAL08] SALAPAKA, S. M. und SALAPAKA, M. V.: Scanning Probe Microscopy. IEEE Control Systems Magazine, Vol. 28:65-83, 2008.
- [VOI15] VOIGTLÄNDER, B.: Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [KOU77] Koudelkova, M., Augustynski, J., Berthou, H.: On the composition of the passivating films formed on aluminum in chromate solutions. Journal of the Electrochemical Society 124, 1165-1168, 1977.
- [BER07] BERGER, R., BEXELL, U., GREHK, T. M., HÖRNSTRÖM, S.-E.: A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods. Surface & Coatings Technology 202, 391-397, 2007.
- [VOL10] VOLK, P.: Chrom(III)-haltige Passivierung von Zinkdruckguss. Gießerei 97, 20-27, 2010.
- [DAU06] DAUNDERER, M.: Handbuch der Umweltgifte. Verlagsgruppe Hüthig, Jehle Rehm GmbH, 2006.
- [DAT16] DATAPHYSICS INSTRUMENTS GMBH:
<http://www.dataphysics.de/startseite/wissen/grenzflaechen-verstehen/disperse-und-polare-anteile-der-oberflaechenenergie-spannung/>, 17.10.2016.
- [KRÜ16] KRÜSS GMBH: <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/freie-oberflaechenenergie/>, 13.10.2016.
- [SPE13] SPECAC: MKII Golden Gate Single Reflection ATR System User Manual.
- [PER13] PERKIN ELMER INC.: FT-IR-Spectrometer FRONTIER User Manual, 2013.
- [PAW06] PAWLEY, J.B.: Handbook of biological confocal microscopy. Springer science and Business Media, 2006.

[CAR17] CARL ZEISS AG: <https://www.zeiss.de/mikroskopie/produkte/confocal-microscopes/lsm-800-mat.html>, 10.03.2017.

[GER12] GERHARD, C., ROUX, S., BRÜCKNER, S., WIENEKE, S., VIÖL, W.: Atmospheric pressure argon plasma-assisted enhancement of laser ablation of aluminum. Applied Physics A Volume 108 Issue 1, 107-112, 2012

Plasmatreat GmbH
Queller Str. 76-80
33803 Steinhagen
Tel.: 05204/9960-0

i.V. 
22-03-18