

## Feinentfettung: Verfahren und Messung

Bei nachfolgenden Bearbeitungsschritten, wie z.B. beim Beschichten, Lackieren und Kleben, stören sowohl dünne Adsorbatschichten als auch dicke Korrosionsschutzfilme, so dass eine dem Prozess der Weiterverarbeitung und der Verunreinigung angepasste Reinigungsprozedur benötigt wird. Aufgrund der Vielfalt der Verunreinigungen findet eine Reinigung im Allgemeinen in aufeinander nachfolgenden, aufeinander abgestimmten Stufen statt. Als Fein- oder Feinentfettungsstufe steht die Behandlung mit elektrischen Entladungen am Ende dieser Reinigungskette, da sie zu äußerst sauberen Oberflächen führt. Im Unterschied zu anderen Reinigungsverfahren werden hier als Medium Gase eingesetzt, die mit elektrischen Entladungen angeregt werden und in der Entladungszone ein Plasma bilden. Für unterschiedliche Substrate werden unterschiedliche Methoden der Plasma-Entfettung vorteilhaft eingesetzt, zu denen jeweils eine spezifische Meßmethode zur Überwachung der Entfettungswirkung gehört.

Die ideale Oberfläche einer Klebfläche ist nicht mit Fremdschichten belegt, hat eine hohe Oberflächenenergie und ist chemisch zum Kleber kompatibel. Kunststoffe zeigen häufig fertigungsbedingte Fremdschichten an der Oberfläche. Am bekanntesten sind hier die Gleitmittelschichten bei Folien und Reste von Entformmitteln bei gespritzten Teilen. Auch wenn der Kleber mit diesen Schichten eine feste Bindung eingeht, kann eine Klebung nicht zuverlässig halten, da diese Schichten aufgrund mangelhafter Kohäsion in sich nicht stark genug gebunden sind und bei Belastung aufreißen können. Eine hohe Oberflächenenergie der Klebfläche ist notwendig, damit der flüssige Kleber auch in die kleinsten Vertiefungen der Oberfläche gelangen kann und somit eine mechanische Verankerung stattfindet.

Das Bild 1 zeigt schematisch den Aufbau einer metallischen Oberfläche. Auf der obersten Lage mit einer Dicke von einigen nm befinden sich zusätzlich noch Partikel der Größenordnung 10 bis 100 µm, die im wesentlichen aus Staub und Metallabrieb oder Salz-Partikeln bestehen, die aus den vorhergehenden Bearbeitungs-Schritten stammen. Zur Weiterverarbeitung müssen in der Regel alle Schichten bis zu den Reaktionsschichten beseitigt werden.

Bild 1: Metaloberfläche

Verunreinigungen Staub, Fett, Öl	ca. 3 nm
Adsorbierte Schichten KW, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	ca. 0,3 - 0,5 nm
Reaktionsschichten Me-O, Me-O-H, Me-N	ca. 1 - 10 nm
Grundwerkstoff mit verändertem Gefüge	bis zu 5000 nm
Grundwerkstoff mit unverändertem Gefüge	

Die Verhältnisse des Bildes 1 sind stark idealisiert dargestellt. An realen Werkstücken können an der Oberfläche Poren auftreten, aus denen sich Öle und Fette besonders schwierig entfernen lassen, und Reaktionsschichten müssen nicht immer hinreichend fest auf dem Grundwerkstoff haften.

Zur Messung der Verunreinigungen steht eine Reihe von Meßmethoden zur Verfügung, so dass die Oberflächen - für die jeweiligen Anwendungen hinreichend genau - charakterisiert werden können. Da genaue Aussagen nur mit - aufwändigen - Labormethoden erhalten

## Feinentfettung: Verfahren und Messung

werden können, werden in der Praxis häufig Fertigteilprüfungen vorgenommen und dann im nachhinein ggf. die Schadensursachen ermittelt. Eine Vorwegbestimmung des erforderlichen Reinheitsgrades gestaltet sich sehr schwierig.

Bild 2: Meßmethoden zur Oberflächencharakterisierung (Auswahl)

Optische Beurteilung	Glanz, Farbe, Rauheit
- Auge	
- Mikroskop	
- REM	
Sensorische Prüfung	Gleit- und Haftverhalten
- Reibung mit dem Finger(nagel)	
- Ritz- oder Kratzprobe	
Messungen	
- Ablaufverhalten von Flüssigkeiten (Wasser)	Gleichmäßigkeit / Schlieren
- Randwinkel von Flüssigkeiten	Oberflächenspannung
- Tensiometermessungen	Oberflächenspannung
- Gravimetrische Bestimmungen	Masse abgelöst. Materials
Analysen, Spektroskopie	
- Fourier-Multiple-Infrarot FMIR	Chemische Bindungen
- Röntgenfluoreszenzanalyse RFA	Elementaranalyse
- Elektronenstrahlspektroskopie ESCA	Chemische Bindungen
- Sekundär-Ionen-Massen-Spktr. SIMS	Massen abgetrag. Atome + Moleküle
- Elektrochemische Polarisation CT100	Nachweis von Ionen (Salze)
- Ellipsometrie	Schichtdicke, Materialgruppe

sowie

Fertigteilprüfung unter den Bedingungen des Einsatzes

Im vorliegenden Beitrag werden anhand zweier unterschiedlicher Substratklassen Methoden zur elektrischen Feinentfettung zusammen mit den zugehörigen Meßmethoden vorgestellt.

### 1. Kontinuierliche laufende, bandförmige Substrate

Beispiele:

Laufende Bahnen aus Stahl, Messing und Aluminium; Drähte

#### 1.1. Entfettung mit (direkten) atmosphärischen Korona-Entladungen

Die Reinigung mit elektrischen Verfahren erfordert eine wässrige oder organische Vorreinigung, mit der anorganische Verschmutzungen wie Metallabrieb, Späne, Pigmente, Salze und Korrosionsprodukte entfernt werden. Verbleibender organischer Restschmutz, der in dünnen,

gleichmäßigen Schichten aufliegt, wird mit den elektrischen Entladungen verbrannt und somit entfernt. Je nach Art des Öls können Schichten mit einer Dicke von vielleicht 100 bis 500 mg/m<sup>2</sup> beseitigt werden. Mit dem Niederdruckplasma-Verfahren (s. 2.3.) und mit der Korona-Behandlung lassen sich derzeit die größtmöglichen Reinheitsgrade erzielen.

Korona-Entladungen sind weitgehend verwandt mit den Plasma-Entladungen. Während Plasma-Entladungen einen Arbeitsdruck von einigen mbar benötigen, finden die Korona-Entladungen bei Atmosphärendruck meistens an der umgebenden Atmosphäre statt. Die Korona-Verfahren stellen somit "offene" Entladungen zur Verfügung, die leicht in kontinuierliche Produktionslinien integriert werden können. Das Hauptanwendungsgebiet der Korona-Technologie ist die Behandlung kontinuierlich laufender Bahnen aus Kunststoff und Metall. Daneben gibt es aber auch zahlreiche Anwendungen im Bereich extrudierter Produkte wie Kabel, Schläuche und Profile und auch Stückgüter. Während Plasma-Anwendungen im Bereich der kontinuierlich laufenden Produkte ausgesprochen selten sind, existieren im Bereich der Stückgüter beide Anwendungen, je nachdem welche der spezifischen verfahrenstechnischen Eigenschaften beider Verfahren für die jeweilige Anwendung vorteilhaft sind.

Von der Wirkung sind beide Verfahren weitgehend vergleichbar: In beiden Fällen wird ein (aktiviertes) Gas als Arbeitsmedium eingesetzt, das sich immer wieder erneuert, so dass keine Verunreinigung des Arbeitsmittels eintritt. In der Entladung werden Verunreinigungen wie Fette und Öle mit Hilfe der in der Entladung erzeugten Sauerstoff-Radikale in gasförmige Substanzen umgewandelt und abgesaugt. Es fallen keine Kosten für chemische Reinigungsmittel und für die Entsorgung an, die Zuverlässigkeit ist hoch, so dass sich beide Verfahren bzgl. Betriebskosten, Umweltschutz und Arbeitsschutz ähnlich verhalten. Aufgrund der geringen Einwirkzeit ist die Wärmebelastung der Teile gering.

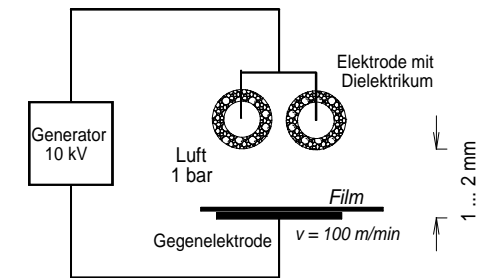
Da bei der Korona-Behandlung eine Druckreduzierung durch Abpumpen nicht notwendig ist, sind hier in Produktionslinien Behandlungszeit und Prozesszeit identisch. Weiterhin führt der Verzicht auf Vakuum-Pumpen und aufwändiger Prozesssteuerung zu einem wesentlich geringeren Investitionsvolumen. Verfahrenstechnisch ist die Reinigung unmittelbar vor der Weiterverarbeitung von Vorteil, da die Möglichkeiten der nachfolgenden Verschmutzung verringert sind. Während mit einem Plasma aufgrund seiner Spaltgängigkeit jedes Formteil unabhängig von seiner Geometrie außen wie innen gleich benetzbar wird, kann mit der Korona partiell vorbehandelt werden.

#### **Klassische Korona-Anwendung: Behandlung von Bahnen**

Die offenen Korona-Entladungen werden von vielen einzelnen Entladungsfunken gebildet, die sehr schnell nach ihrer Entstehung wieder gelöscht werden. Diese notwendige Begrenzung der Einzelentladung verhindert lokale Überhitzungen, die zu Beschädigungen des Substrates führen könnten und ermöglicht die gleichmäßige Verteilung der Entladung, so dass z.B. für Bahnen homogene Entladungszonen bis ca. 10 m Breite realisiert werden können. Die Behandlung laufender Bahnen ist das „klassische“ Anwendungsgebiet der Korona-Technik, da sich Substratzufuhr und Gestaltung des Entladungsspalt hervorrangend ergänzen. In einer

Behandlungsstation bilden Korona-Elektrode und eine bahnführende Walze den Entladungsspalt. Versorgt wird die Entladung mit einem passenden Versorgungsgerät, das typischerweise bei einer Spannung von 12-15 kV und einer Frequenz von 20-50 kHz eine Entladungsleistung bis 50 kW liefert. Als dritte Komponente gehört zu jeder Korona-Station eine Absaugung zum Entfernen des Ozons und zur Elektrodenkühlung. Die Behandlung findet an der Umgebungsluft und bei Umgebungsdruck offen, für die Substrate frei zugänglich statt. Der Aufbau der Station verhindert die zufällige menschliche Berührung der hochspannungsführenden Teile und den Austritt der ozonhaltigen Korona-Abgase.

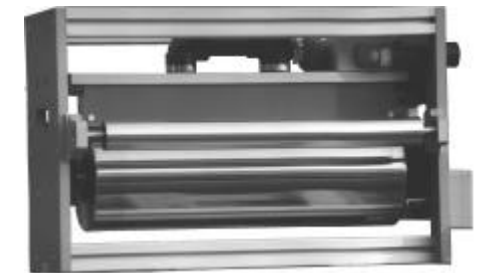
Bild 3: Korona-Station für Bahnen



Bei einer Anlage zur Reinigung von Metallbändern wird eine elektrisch leitfähige Walze in Kombination mit einer dielektrischen, keramischen Elektrode eingesetzt. Die Walze kann hierbei aus rostfreiem Edelstahl oder aus Aluminium bestehen, das mit einer Verschleißschutzschicht versehen ist. Die Elektrode befindet sich 1,5 - 2,0 mm über der Walze, welche die Bahn führt und besteht aus mehreren Keramikstäben. Zum Schutz der Keramikelektroden vor mechanischen Beschädigungen ist die Elektrode verschwenkbar, um im Falle einer Dickstelle oder des Bahnendes die Elektroden schnell aus dem Gefahrenbereich zu bringen.

Erfahrungsgemäß ist zur Reinigung einer Seite einer Aluminiumbahn eine Korona-Dosis  $D = 25 \text{ Wmin/m}^2$  erforderlich. Bei einer Bahnbreite von 2 m und einer nominellen Bahngeschwindigkeit von 100 m/min werden 5 kW benötigt um diese Korona-Dosis zu realisieren. Hierzu ist eine Elektrode mit 3 Keramik-Elektrodenstäben notwendig. Für größere Bahnbreiten und größere Geschwindigkeiten ist eine proportional größere Leistung erforderlich.

Bild 4: Korona-Werkzeug für Metallbahnen



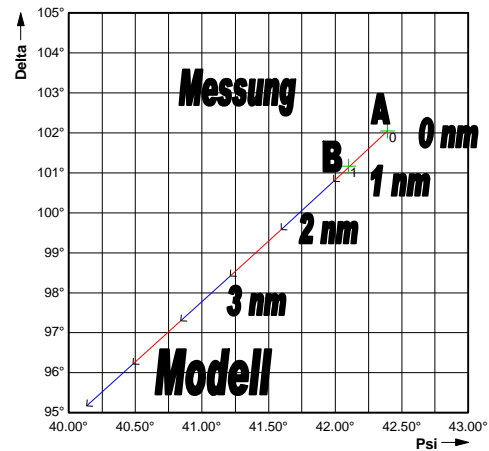
Die Korona-Stationen sind in Bahnaufrichtung mit 400 - 600 mm Länge recht klein, so dass ein Nachrüsten einer bestehenden Anlage im allgemeinen recht einfach möglich ist. Eingesetzt wird die "in-line"-Behandlung zum Entfetten von laufenden Bändern beim Bedrucken von Aluminium oder auch bei der Beschichtung von Stahlbändern. Die Korona kann aber auch als Zwischenschritt in Reinigungsstraßen aufzogener Tenseide, die ggf. jegliche Folgereaktionen an der Oberfläche blockieren können, beseitigen.

## 1.2. Inline-Messung mit Hilfe der Ellipsometrie

Bei ellipsometrischen Messungen werden die Änderung des Polarisationsgrades und die Drehung der Polarisationssebene des am Messobjekt reflektierten Lichtes mit hoher Präzision vermessen. Durch Verwendung hochpräziser Schrittmotoren mit einer virtuellen Auflösung von  $0.0001^\circ$ , sowie des Einsatzes schneller Auswertungs-algorithmen sind Schichtdickenmessungen von Schichten im Sub-nm-Bereich innerhalb von Sekundenbruchteilen möglich.

Das Bild 5 zeigt die Rohdaten zweier ellipsometrischer Messungen einer ölbeschichteten Probe zusammen mit den berechneten Daten einer Modellschicht. Der Vergleich zeigt eine Schichtdicke von etwa 0,8 nm. A bezeichnet die gereinigte, B die ungereinigte Probe.

Bild 5: Ellipsometrie-Messung



## 2. Stückgüter

### Beispiele:

Galvanisierter Wasserhahn vor dem Bedrucken  
Ringträger (Stahl) vor dem Beschichten  
Trägerplatten aus Stahl oder Aluminium vor dem Verkleben

### 2.1. Entfettung mit angepassten Elektroden

Bild 6: Behandlung eines Wasserhahns

Die für eine elektrische Entladung notwendigen geometrischen Bedingungen schränken die Form der Korona-behandelbaren metallischen Werkstücke ein wenig ein. In allen Fällen bildet das Teil selbst die Gegenelektrode. Die zur Ausbildung einer Korona notwendigen dielektrischen Barriere befindet sich auf den Behandlungselektroden, die mit der Gegenelektrode einen Spalt



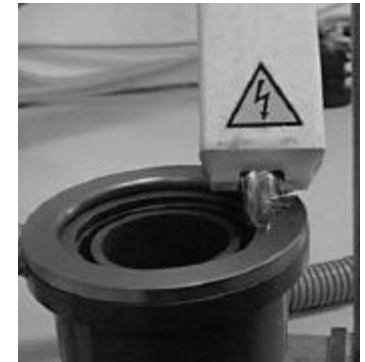
von etwa 1,5 bis 2 mm bilden. Die Behandlung kann bei stehender oder auch bei bewegter Behandlungselektrode stattfinden.

Bei dieser Anordnung ist das zu behandelnde Teil die Gegenelektrode; es ist der Korona-Entladung direkt ausgesetzt. Die direkten Anordnungen sind hoch effizient und sind anderen Lösungen vorzuziehen, auch wenn der Einsatz angepasster Elektroden aufwändig erscheint. Der Nachteil eines möglichen Elektrodenwechsels bei Wechsel des zu behandelnden Teils wird durch die hohe Wirksamkeit, die kleine Vorrichtungen auch bei hohen Taktzeiten ermöglicht, bei weitem kompensiert. Eine etwa 50 mm breite Elektrode mit zwei Entladungsstäben vermag dünne Fettschichten bis zu Geschwindigkeiten von etwa 50 m/min zu entfetten. Eine selektive Entfettung ausschließlich an den benötigten Stellen ist möglich.

### 2.2. Entfettung mit indirekter Korona-Behandlung

Bild 7: Korona-GUN<sup>®</sup>

Die Korona-GUN<sup>®</sup> CKG von TIGRES ist eine Korona-Elektrode CKG zur Behandlung mit *indirekten* Korona-Entladungen, bei der eine Gegenelektrode nicht benötigt wird. Die Entladung brennt zwischen einem Elektrodenpaar, das sich innerhalb der Behandlungselektrode befindet. Die Entladungsfunken werden mit einem geringen laminaren Luftstrom auf das Substrat ausgelenkt. Der Arbeitsabstand beträgt ca. 10 - 20 mm. Die Standardelektrode CKG-20 besitzt ein Elektrodenpaar und behandelt auf einem etwa 20 mm breiten Streifen. Sind größere Behandlungsbreiten notwendig, kann auch eine größere Anzahl von Elektrodenpaaren kombiniert werden.



Die Korona-GUN<sup>®</sup> CKG ist eine Standardelektrode, die für die kostengünstige Behandlung kleinerer Teile und zur streifenförmigen Vorbehandlung vor einer Klebstoffraupe geeignet ist. Sie wird verwendet, wenn die Form der Oberfläche des zu behandelnden Teiles eine angepasste Elektrode nicht zulässt oder ein Führen der Elektrode in einem Abstand von 1,5 - 2,0 mm unmöglich ist. Leider ist die indirekte Korona-Behandlung nicht so effizient wie direkte Behandlungen, so dass mit der Korona-GUN<sup>®</sup> maximale Behandlungsgeschwindigkeiten von nur 5 bis 10 m/min realistisch sind.

Das Bild zeigt die Behandlung von Ringträgern aus Stahl. Die Ringträger werden "fettfrei" (in Brasilien) hergestellt und in Deutschland durch Tauchen in eine flüssige Aluminium-Legierung beschichtet. Eine 20-sekündige Korona-Behandlung entfernt letzte Fettreste und konditioniert die Oberfläche, so dass aufgrund der Verminderung der Netzungsprobleme die Ausschussrate drastisch sinkt.

### 2.3. Entfettung mit Niederdruck-Plasmaentladungen

#### Plasmaerzeugung durch elektrische Entladungen

Ein Plasma entsteht in einem Gasraum bei der Ionisierung eines Teils der Moleküle oder Atome, z.B. in elektrischen Entladungen. Die Herstellung eines Plasmas ist im Niederdruckbereich unterhalb 10 mbar besonders effizient. Gelangen die angeregten und ionisierten Gasteilchen eines Plasmas zu der Oberfläche eines Werkstückes, können sie dort chemisch reagieren oder ihre überschüssige Energie abgeben und so z.B. dünne Fettschichten abtragen. Eine Besonderheit der hier verwendeten Form von Plasmen ist es, dass die elektrische Anregung bzw. Ionisierung ohne signifikante Erwärmung der Gasatmosphäre stattfindet, da ein thermisches Ungleichgewicht herrscht.

#### Wirkung und Parameter

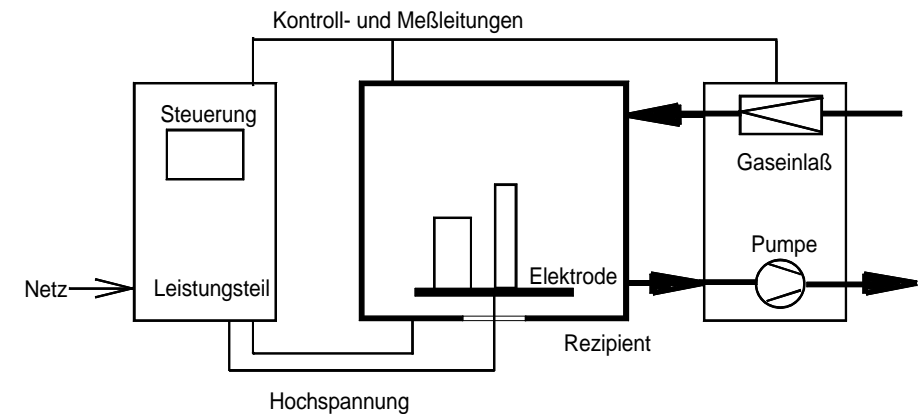
Das bei etwa 1 mbar erzeugte Plasma kann homogen ein Volumen bis zu einigen Kubikmetern ausfüllen. Das Plasma dringt hierbei auch in feine Spalten ein, so dass auch Teile mit komplizierter Geometrie allseitig entfettet werden können. Hinterschneidungen, enge Radien, Bohrungen, Schlitze, z.B. 0,1 mm breit, 10 mm lang bis 50 mm tief werden entfettet.

#### Beschreibung einer typischen Plasmaanlage

Für unterschiedliches Reinigungsgut gibt es verschiedene Bauformen von Plasma-Anlagen, deren Volumen einige Liter aber auch einige Kubikmeter betragen können. Stückgüter werden in „Barrel“-Reaktoren gestapelt. Schüttgüter werden während der Behandlung in Drehtrommelanlagen bewegt. Die Energieeinkopplung kann unterschiedlich erfolgen. Es sind Bauformen möglich, bei denen die Substrate selbst eine Entladungselektrode bilden. Es gibt auch Reaktoren in denen die Substrate von einem plasmaaktivierten Gas „down-stream“ überstrichen werden. Anhand von Versuchen muss die für die jeweilige Anwendung optimale Vorrichtung ausgewählt werden.

Die Plasma-Anlage wird zunächst von einer geschlossenen, vakuumfesten Arbeitskammer gebildet. Diese Arbeitskammer umschließt den Raum, in dem die chemischen Reaktionen stattfinden und schirmt auftretende Strahlungen ab. Der Arbeitsdruck (z.B. 1 mbar) wird mit einer Vakuumeinheit eingestellt. Das Arbeitsgas wird einer Vorratsflasche entnommen und mit einem kontrollierten Fluss in den Reaktor eingelassen. Da in einem Vakuumprozess die anfallenden Gasmengen naturgemäß gering sind, wird ein Abgasfilter nur in Sonderfällen benötigt. Die elektrische Entladung wird von einem Generator gespeist, der eine Arbeitsspannung bis etwa Tausend Volt bei der gewünschten Frequenz (z.B. 50 kHz) mit der benötigten Leistung (z.B. 1 kW pro m<sup>3</sup>) zur Verfügung stellt. Die elektrische Energie wird über ein geeignetes Elektrodensystem in den Entladungsraum eingekoppelt. Die Elektroden und das Reaktionsgefäß sind ggf. gekühlt oder werden temperiert. Darüber hinaus ist eine Plasmaanlage mit einer Prozesssteuereinheit ausgerüstet, in der die unterschiedlichen Entfettungsprogramme gespeichert sind, die den aktuellen Prozess steuert, den jeweiligen Stand anzeigt und dokumentiert.

Bild 8: Schematischer Aufbau einer Plasmaanlage



#### Ablauf der Plasma-Entfettung

Es empfiehlt sich, die Teile unmittelbar vor der Plasma-Entfettung vorzureinigen. Als allgemeiner Richtwert gilt, dass die Restölschichtdicke auch in Tropfen oder Laufspuren 1 µm nicht übersteigen darf. Stärkere Verölungen und Einfettungen, sowie mechanische und anorganische Verunreinigungen müssen mit der Vorreinigung beseitigt werden. Als Vorreinigungsstufe kommen bekannte Lösungsmittel (z.B. modifizierte Alkohole wie Alkoxypropanol) oder wässrige Tauchbäder, ggf. zusammen mit einer Ultraschallbehandlung in Frage. Auch anorganische Verschmutzungen wie Metallabrieb, Späne, Pigmente, Salze und Korrosionsprodukte müssen vollständig entfernt werden. Nach der Vorreinigung werden die Teile getrocknet.

Die Beschickung der Plasma-Anlage mit den trockenen Teilen ist mit Hand, in Körben oder auch mit automatischen Zuführeinrichtungen möglich. Nach Schließen der Kammer läuft das Entfettungsprogramm vollautomatisch ab. Ein manuelles Eingreifen ist in der Regel nicht notwendig.

Wenn in der Arbeitskammer ein Vakuum, das deutlich unter dem Arbeitsdruck liegt, erreicht wurde, wird das Arbeitsgas eingelassen und der Arbeitsdruck eingestellt. Dann wird die Entladung mit vorgewählter Leistung für die Prozessdauer gezündet. Während der Prozessdauer wird die Atmosphäre kontinuierlich abgepumpt und frisches Arbeitsgas eingelassen. Da der Prozess etwa bei einem Tausendstel Atmosphärendruck stattfindet, sind die verbrauchten Gasmengen und die entstehende Abgasmenge außerordentlich gering. Eine aufwändige Abgasaufbereitung oder eine Entsorgung chemischer Abfallprodukte ist nur in wenigen Fällen notwendig. Mit dem Abschalten der Entladung wird die Aktivierung der Gase beendet und die chemischen Reaktionen klingen ab. Nach einigen Spülvorgängen mit Luft oder Schutzgas wird der Reaktor geöffnet und die Teile können gefahrlos entnommen werden. Rückstände finden sich nicht im Reaktor.

Bei der Entnahme sind die Teile trocken und chemisch aktiv. Einige Materialien können stark korrosionsgefährdet sein. Sie sollten möglichst bald weiterverarbeitet werden.

Bild 9: Plasmaanlage (Werkfoto Fa. plasma ionic)



#### Parameter der Plasmabehandlung

Das Behandlungsergebnis einer Niederdruck-Plasma-Behandlung wird neben der Art der Verunreinigung und Art des zu reinigenden Werkstoffes im wesentlichen von folgenden Parametern beeinflusst: Gasart, Behandlungszeit, Leistung, Prozeßdruck, Substrattemperatur, Erregerfrequenz, Einkopplung, Gasfluß und Strömungsverhältnisse. Die Parameter sind zum Teil miteinander verkoppelt und von der jeweiligen Apparatur abhängig, so dass eine Trennung des jeweiligen Einflusses auf das Behandlungsergebnis nicht immer möglich ist. Die große Parameterzahl erfordert eine Prozessoptimierung, um die Möglichkeiten dieser Technik voll auszuschöpfen.

#### 2.4. Messung der Entfettungswirkung mit Testtinten

Fette weisen Flüssigkeiten ab. Bekanntermaßen wird gerade diese wasserabweisende Wirkung zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an metallischen Werkstücken ausgenutzt, indem diese Bauteile eingeölt werden. Unabhängig von den jeweiligen Materialien, den Reinigungs- und Behandlungsmethoden, sowie der nachfolgenden Weiterverarbeitung kann mit Hilfe von geeigneten Prüfölschichten in der industriellen Praxis der Oberflächenzustand von Werkstücken charakterisiert werden. Aus der Messung ergeben sich Hinweise auf die chemische Natur der Fettschicht, jedoch nicht auf deren Dicke.

#### Netzung - YOUNG'sche Gleichung

Ob eine Flüssigkeit, z.B. ein Kleber, ein Werkstück benetzt oder nicht, hängt sowohl von der jeweiligen Flüssigkeit als auch von dem Material, mit dem die Flüssigkeit an der Oberfläche des Bauteils in Berührung kommt, ab. Beschrieben wird das Netzungsverhalten mit der YOUNG'schen Gleichung, die die Abhängigkeit des Benetzungswinkels von den Oberflächenenergien der drei beteiligten Oberflächen angibt.

$$\text{YOUNG'sche Gleichung:}$$

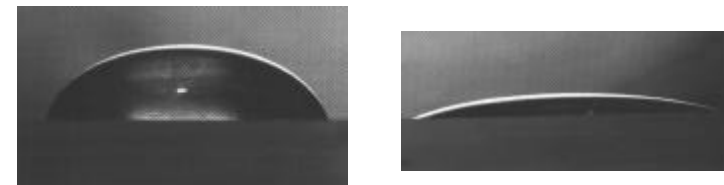
$$\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{sl}) / \sigma_l$$

hierbei sind

- $\theta$  = Kontaktwinkel
- $\sigma_s$  = Oberflächenenergie des Werkstückes
- $\sigma_{sl}$  = Grenzflächenenergie Werkstück - Flüssigkeit
- $\sigma_l$  = Oberflächenenergie der Flüssigkeit

Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen am Rand mit der Oberfläche des Werkstückes bildet. Ist der Kontaktwinkel größer als 90°, dann läuft der Tropfen von der Unterlage ab: die Unterlage ist fettig. Liegt der Winkel zwischen 90° und 0°, bleibt der Tropfen auf der Unterlage sitzen: die Unterlage wird benetzt. Bei einem Kontaktwinkel von 0° verläuft die Flüssigkeit auf der Oberfläche: die Flüssigkeit spreitet. Wasser spreitet z.B. auf sauberen Metalloberflächen. Das Spreiten von Wasser ist eine hohe Anforderung an die Vorbehandlung von polymeren Kunststoffen; allerdings ist sie häufig nicht notwendig, da die

Bild 10: Tropfen auf der Unterlage



Oberflächenspannung wässriger (Druck- oder Kleb-)Systeme nicht die Oberflächenspannung von Wasser erreicht. Die Benetzbarkeit eines Materials wird mit der Oberflächenenergie  $\sigma_s$  quantifiziert. Da bei einer Reinigung meistens Fettfilme von Metalloberflächen beseitigt werden sollen, gibt die Oberflächenenergie auch an, ob eine Oberfläche sauber ist.

Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung der YOUNG'schen Gleichung liegt darin, dass die Grenzflächenenergie  $\sigma_{s|}$  der direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist, so dass Messungen des Randwinkels nicht direkt ausgewertet werden können. Um eine Gleichung mit nur experimentell bestimmbar Größen zu bekommen, wird für praktische Untersuchungen eine "kritische Oberflächenenergie"  $\sigma_c$  des Bauteils bzw. des Bedruckstoffs eingeführt:

$$\sigma_s - \sigma_{s|} = \sigma_c$$

Diese kritische Oberflächenenergie  $\sigma_c$  kann nun experimentell bestimmt werden, indem ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung  $\sigma_l$  auf das Bauteil aufgebracht wird und der Randwinkel  $\theta$  mit einem Mikroskop oder mit einer Schattenwurfmethode gemessen wird. Der auf diese Weise ermittelte Wert der Oberflächenenergie gilt genau genommen allerdings nur für die verwendete und verwandte Flüssigkeiten, da  $\sigma_{s|}$  von der chemischen Natur der Flüssigkeiten abhängt.

Für die alltägliche Praxis ist die Randwinkelmessung einerseits zu aufwändig und andererseits können die Proben nur punktuell untersucht werden. Um neben dieser Labormessmethode eine sichere Methode für die Messung im Produktionsbereich zu haben, wurden für die folienverarbeitende Industrie einige einfachere und schnellere Meßmethoden entwickelt, die auch zur Qualitätskontrolle der Entfettung von Bauteilen eingesetzt werden können. Mit dem hier geschilderten Benetzungstest kann im allgemeinen keine Aussage über Art oder Herkunft einer Verschmutzung getroffen werden, dies bleibt intensiveren Untersuchungen vorbehalten. Benetzungstests geben aber sicher Auskunft, ob z.B. eine Reinigung oder Vorbehandlung von Metallen oder Kunststoffen sachgemäß ausgeführt wurde.

Wurde beispielsweise die Oberflächenenergie eines Druckgussteils zu 30 mN/m bestimmt, ist die Oberfläche mit Entformmittel verunreinigt. Entformmittel enthalten Polyethylen, das normalerweise eine Oberflächenenergie in dieser Größenordnung aufweist. Diese Reste führen beim Lackieren oder Anspritzen einer Dichtung zu Schäden. Oberflächenenergien unter ca. 25 mN/m deuten auf siliziumorganische Verschmutzungen hin. Sauber ist die Oberfläche bei Wassernetzung (72 mN/m).

#### **Genormte Testtintenreihen**

In der Praxis werden verschiedene Serien von Testtinten eingesetzt. Die Testtinten sind Chemikaliengemische, deren Herstellung besondere Sorgfalt erfordert. Personen, die mit den Testtinten messen, sollten aufgrund ihrer beruflichen Ausbildung oder Erfahrung den allgemein notwendigen vorsichtigen Umgang mit Chemikalien kennen. Das Gefahrenpotential der Testtinten ist bei sachgemäßem Umgang gering, zumal zum Messen nur kleine Mengen verwendet werden. Um eine Gefährdung der Gesundheit zu vermeiden, müssen auf alle Fälle

die speziellen Sicherheitshinweise des Etiketts und des Sicherheitsdatenblattes beachtet werden.

Die blauen Testtinten aus Formamid und Ethylenglykol werden am häufigsten verwendet. Sie werden sowohl von DIN 53 364 als auch von ASTM D 2578-84 vorgeschrieben. Mit der Mischung aus Ethylenglykol und Formamid ist eine Testtintenreihe zur Messung von Oberflächenenergien zwischen 30 und 58 mN/m in Abstufungen von 1 mN/m realisierbar, allerdings müssen die vorgeschriebenen Konzentrationen sehr genau eingehalten werden. Formamid und Ethylenglykol sind gesundheitsschädlich; Schwangere sollten nicht mit diesen Tinten arbeiten.

Die Testtintenreihe Wasser - Methanol (rot) wird von der DIN 53 364 für die Messung von PVC vorgeschrieben. Hiermit lässt sich eine Reihe von 23 bis 72 mN/m realisieren. Diese Tinten sind aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Methanols in der Handhabung besonders bei den niedrigen Werten etwas schwierig. Tinten dieser Reihe werden zunehmend als Ersatz für die blauen Formamid-Ethylenglykol-Tinten verwendet.

Neben den beiden Reihen nach DIN 53 364 existieren noch weitere Reihen, die allerdings nur in speziellen Fällen zur Anwendung kommen. Hier sollen genannt werden:

- \* Alkan-Reihe von 16 bis 45 mN/m (Polarität = 0),
- \* Formamid - Wasser von 58 bis 72 mN/m (zur Ergänzung der blauen Reihe) und
- \* Wasser - Kochsalz von 72 bis 82 mN/m (zur Messung hoher Oberflächenspannungen).

Die Testflüssigkeiten der Alkan-Reihe werden auch zur Beurteilung der Ölabweisung veredelter Textilien nach AATCC 118-1972 vorgeschrieben.

#### **Meßmethoden**

Die Messung der (kritischen) Oberflächenenergie mit Testtinten beruht auf der subjektiven Beurteilung der Netzung des zu untersuchenden Substrates durch eine Reihe von Testflüssigkeiten. Die Ergebnisse sind für sich reproduzierbar und werden für die Klassifizierung des Benetzungsverhaltens von Oberflächen herangezogen. Untereinander oder mit den Ergebnissen von Randwinkelmessungen können die Tests nur eingeschränkt verglichen werden. Es ist darauf zu achten, dass keine Reaktionen zwischen Testtinte, Kontaminationen und Substrat auftreten. Die Meßmethoden mit Testtinten sind nicht "zerstörungsfrei", da durch das Aufbringen der Testtinten die Oberfläche verunreinigt wird. Die Methode ist für eine "in-line"-Messung nicht geeignet.

#### *Strichförmiger Tintenauftrag: DIN 53 364*

Mit dem zu jeder Testtinte und am Flaschenverschluss montierten Pinsel wird quer zur Bahnrichtung der Folie ein mindestens 100 mm langer Flüssigkeitsstrich gezogen. Die Oberflächenenergie der Folie ergibt sich aus der Oberflächenspannung der Tinte, dessen Rand sich auf mindestens 90% der Strichlänge innerhalb von zwei Sekunden weder zusammenzieht noch verläuft. Mit dieser Methode wird ein mittlerer Wert der Oberflächenenergie gemessen. Kleinflächige Benetzungsstörungen können nicht erfasst werden, da der Tintenauftrag relativ dick ist und nur auf einer kleinen Fläche erfolgt. Mit ein wenig Übung kann eine

Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.5$  mN/m erreicht werden. Da für die meisten Anwendungsfälle eine Genauigkeit von  $\pm 1$  mN/m ausreicht, werden die entsprechenden Testtintensätze entsprechend der DIN 53 364 mit Oberflächenspannungen im 2 mN/m Abstand angeboten.

Die Hauptunsicherheitsquelle dieser Meßmethode rührt von der Reibung des Pinsels auf der zu untersuchenden Oberfläche her. Ein eventuell auftretender Abrieb führt zu einer Veränderung der Oberfläche und auch zu einer geringen Kontamination der Testflüssigkeit beim Wiedereintauchen des Pinsels in das Vorratsfläschchen. Um Störungen dieser Kontamination gering zu halten, wird empfohlen, höchstens ein Drittel der Testtinte aufzubrauchen bzw. die Tinte nach spätestens drei Monaten zu wechseln. Aufgrund der leichten und schnellen Handhabung ist der strichförmige Testtintenauftrag nach DIN 53 364 im Bereich der Druck- und Veredelungsindustrie die Standardmeßmethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie geworden. Bei kleineren Werkstücken wird in der Praxis die Strichlänge entsprechend verkürzt.

#### *Flächiger Testtintenauftrag: ASTM D 2578-84*

Die Testtinte wird mit einem Wattebausch oder - viel reproduzierbarer - mit einem kleinen Aufziehgerät auf eine ca. 50x50 mm<sup>2</sup> große Fläche aufgetragen. Die Oberflächenenergie ergibt sich aus der Oberflächenspannung der Tinte, deren Flüssigkeitsfilm mindestens zwei Sekunden auf der Unterlage geschlossen bleibt. Veränderungen an den Rändern werden nicht beachtet. Da auch kleine Inhomogenitäten erfasst werden, liefert diese Methode regelmäßig kleinere Werte als DIN 53 364.

Wird abweichend von der ASTM-Norm ein Aufziehgerät verwendet, ist ein gleichmäßigerer Tintenauftrag gewährleistet und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird deutlich verbessert. Durch den Auftrag mit dem Aufziehgerät werden auch Reibung auf dem Substrat und die Verschmutzung der Tinte durch die Watte, die natürlicherweise 5 - 8 % Feuchtigkeit enthält, vermieden. Die Entnahme der Tinte aus dem Reservoir erfolgt mit einer Pipette, so dass auch hier eine Kontamination ausgeschlossen ist. Der flächige Testtintenauftrag wird häufig von Folienherstellern verwendet und von Veredlern, bei denen ein Bedruckstoff ganzflächig bedruckt oder lackiert werden soll. Für kleine Werkstücke ist diese Methode nicht geeignet.

#### *Tropfenlaufmethode : AFCO-Empfehlung C*

Die Testmethoden DIN 53 364 und ASTM D 2578-84 haben den Nachteil, dass die Tinte lange Zeit mit dem zu messenden Substrat in Kontakt bleibt. In dieser Zeit können sich aus Kunststoffen ggf. Additive in der Tinte lösen, oder die Tinte kann die Kunststoffe aufquellen, so dass das Messergebnis verfälscht wird. Wichtige Bedruckstoffe, bei denen es mit den Formamid-Ethylenglykol-Tinten zu derartigen Reaktionen kommt, sind PVC, PU und Aluminium-Folien, falls sie mit Walzöl behaftet sind.

Bei der Tropfenlaufmethode werden Testtintentropfen mit einem konstanten Volumen und konstanter Fallhöhe auf das um 40 - 60° geneigte Substrat getropft. Ein Maß für die Benetzung ergibt sich aus der Tinte, die abläuft, ohne eine Spur nach sich zu ziehen. Ähnlich wie nach DIN 53 364 werden kleine Inhomogenitäten in der Folie nicht erfasst. Wegen der kurzen Kontaktzeit ist die Gefahr chemischer Reaktionen oder des gegenseitigen Lösens von Tinte

und Substrat stark eingeschränkt; auch tritt keine Reibung zu dem Substrat auf und die Testtinten werden nicht kontaminiert. Die AFCO-Empfehlung C wird relativ selten, vorwiegend in Aluminium-verarbeitenden Betrieben angewendet.

#### *Ganzflächiges Tauchen*

Ein Sonderfall ist der Test auf Wassernetzung durch Tauchen. Hierbei wird das Abfließen von Wasser nach vollständigem Tauchen beurteilt. Dieses Verfahren wird jedoch nur zum Testen der Wassernetzung angewendet, da hierfür eine große Menge an Testflüssigkeit benötigt wird. Mit dieser Methode können auch kleine Inhomogenitäten entdeckt werden. Die Beurteilung der Netzung in Bohrungen und Ecken des Bauteils ist jedoch schwierig.

#### **Kontakt:**

Dr. Gerstenberg, TIGRES GmbH, Mühlenstraße 12, D-25462 Rellingen *bei Hamburg*,  
T 04101 - 7778 - 88, gerstenberg@tigres.de, www.tigres.de