

1

Einführung in die Oberflächentechnik

Rund zwei Drittel aller technologischen Innovationen gehen auf Werkstoffentwicklungen zurück, da oft die herkömmlich eingesetzten Werkstoffe den steigenden Anforderungen nicht mehr gewachsen sind. Damit sind neue Werkstoffe mit erweiterter Funktionalität und Leistungsgrenze in zahlreichen Branchen die treibende Kraft für neue Produkte und Schlüssel für eine bessere Wettbewerbsfähigkeit. Die Möglichkeiten der Oberflächentechnik, Volumen- und Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen getrennt voneinander zu optimieren, hat sich in vielen Bereichen der Ingenieurwissenschaften als ebenso nützlich wie notwendig erwiesen, um den Anforderungen moderner Spitzentechnologie gerecht zu werden. Die Oberflächentechnik ist eine Querschnittstechnologie. Verfahren der Oberflächentechnik finden sich in allen Branchen des produzierenden Gewerbes. Bedeutende Industriezweige wie die Automobilindustrie, die Luftfahrt oder die Energietechnik sind heutzutage auf moderne Verfahren der Oberflächentechnik angewiesen. Ebenso hätten jüngere Industriezweige wie die Medizintechnik, Mikrosystemtechnik und Kommunikationstechnik ohne die Verfahren der Oberflächentechnik nicht so stark wachsen können.

Treibende Kraft bei der Verbreitung von Oberflächentechnologien ist die Ressourcenschonung, der Umweltschutz und steigende Anforderungen an die Sicherheit. Die Wertschöpfung durch die Oberflächen- und Beschichtungsindustrie allein in Deutschland wird jährlich auf 20 Mrd. € geschätzt [1], dennoch geht man davon aus, dass insgesamt lediglich 10–15 % des eigentlichen Potentials an beschichtbaren Produkten ausgeschöpft wird. Die Ansprüche, die an technische Oberflächen gestellt werden, sind vielfältig. In einer Umfrage der Forschungsagenda Oberfläche wurden die verschiedenen Forderungen aus Industrie und Forschung erfasst und ausgewertet. In Tabelle 1.1 sind die TOP 10 dieser Umfrage aufgeführt.

Alleine das Anforderungsspektrum, welches aus diesen zehn genannten Oberflächeneigenschaften resultiert, zeigt eine große und facettenreiche Varianz auf. Es wird auch deutlich, dass der Oberfläche in Zukunft mehr Funktionalität zugesprochen wird als jemals zuvor. Dieses Potential, welches in technischen Oberflächen steckt, ist der Grund für das stetig wachsende Interesse an Oberflächentechnologien und dem steigenden Marktschöpfungswert.

2 | 1 Einführung in die Oberflächentechnik

Tabelle 1.1 Die TOP 10 der Anforderungen an technische Oberflächen der Zukunft [1]

Eigenschaften	Nennung
Selbstreinigende Eigenschaften	100 %
Sensorik	71 %
Tribologische Eigenschaften	65 %
Kratzfestigkeit	63 %
Härte, Elastizität	62 %
Umweltverträglichkeit	57 %
Verarbeitbarkeit/ Applizierbarkeit	56 %
Langzeitstabilität	56 %
Chemische Beständigkeit	49 %
Optische Eigenschaften	48 %

1.1

Technische Oberflächen

Alles was wir sehen ist Oberfläche. Oberflächen reflektieren Licht- und Schallwellen, sie bilden die Grenze zwischen zwei Phasen. Wechselwirkungen zwischen den angrenzenden Phasen werden als Phasengrenzreaktionen bezeichnet. Bei Phasengrenzreaktionen zwischen Festkörpern und einer angrenzenden flüssigen oder gasförmigen Phase spricht man auch von Oberflächenreaktionen. Infolge von Phasengrenzreaktionen unterscheiden sich die Eigenschaften der Oberflächen aller fester und flüssiger Phasen von den Eigenschaften im Inneren des Volumens. Die Oberfläche ist im technischen Sinne nicht als 2-dimensionale Fläche zu verstehen. Insbesondere bei festen Phasen bestehen die Randbereiche häufig aus mehreren Zonen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften. Die Oberflächeneigenschaften können mit den Methoden der Oberflächentechnik verändert werden, um bestimmte Funktionen zu übernehmen.

Die chemischen und physikalischen Phasengrenzreaktionen an Oberflächen basieren auf atomaren Wechselwirkungen. Jede Phase, die fest, flüssig oder gasförmig sein kann, lässt sich durch ihre chemische Zusammensetzung, die wirkenden Bindungskräfte und ihre Struktur charakterisieren. Der Zusammenhalt der einzelnen Atome innerhalb einer Phase basiert auf chemischen Bindungen (Abb. 1.1). Man unterscheidet metallische Bindungen, Ionenbindungen und kovalente Bindungen (Elektronenpaarbindung) mit in dieser Reihenfolge steigender Bindungskraft. Viel schwächer als diese drei Bindungsarten sind die zwischenmolekularen Bindungen (*van-der-Waals*-Kräfte), die den Zusammenhalt zwischen Molekülen in einem Kristallgitter (z.B. festem Kohlendioxid) oder in einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) bewirken [2].

In Abhängigkeit der Zustandsgrößen Druck und Temperatur stellen sich die Aggregatzustände fest, flüssig oder gasförmig ein. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, dass jede Phase bestrebt ist, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Durch Materietransport, wie z.B. Diffusionsvorgän-

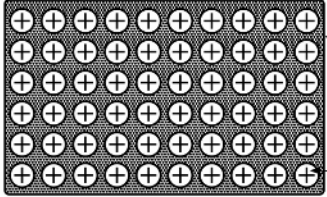
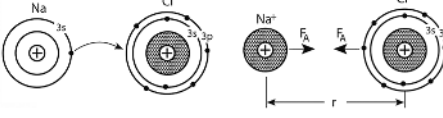
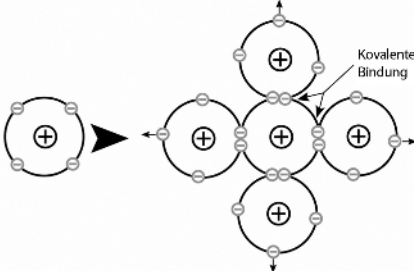
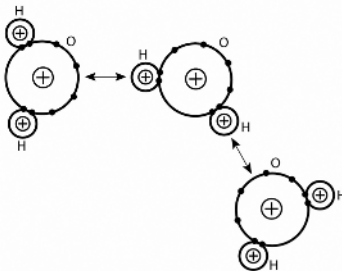
<p>Metallbindung</p> <p>Metallatome geben ihre Valenzelektronen an ein Elektronengas ab, das alle Metallionen gleichmäßig umgibt.</p> <p>Bsp.: alle Metalle und ihre Legierungen</p> <ul style="list-style-type: none"> hohe elektrische Leitfähigkeit hohe Wärmeleitfähigkeit gute plastische und elastische Verformbarkeit hoher Wärmeausdehnungskoeffizient  <p>delokalisierte Elektronen</p> <p>positiv geladene Metallionen</p>	<p>Ionenbindung (heteropolare Bindung)</p> <p>Ein Atom gibt ein Elektron an ein anderes Atom ab, dadurch erreichen beide Atome Edelgaskonfiguration. (F_A: Coulomb-Kraft)</p> <p>Bsp.: Oxidkeramiken, Sulfide, Halogenide</p> <ul style="list-style-type: none"> teilweise wasserlöslich (NaCl) <p>Oxidkeramiken (Al_2O_3, ZrO_2):</p> <ul style="list-style-type: none"> keine elektrische Leitfähigkeit schlechte Wärmeleitfähigkeit hart, spröde hohe chemische Stabilität 
<p>kovalente Bindung (Elektronenpaarbindung)</p> <p>Zwei Atome teilen sich Elektronen und erreichen dadurch Edelgaskonfiguration, daraus folgt eine geringe Beweglichkeit der Elektronen.</p> <p>Bsp.: Diamant, Silizium, Borkarbid</p> <ul style="list-style-type: none"> sehr hart, sehr spröde geringe elektrische Leitfähigkeit gutes Hochtemperaturverhalten  <p>Kovalente Bindung</p>	<p>van-der-Waals-Bindung</p> <p>Überlappung von Molekülorbitalen bzw. elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dauernden oder zeitweiligen Dipolmolekülen.</p> <p>Bsp.: Wasser, Polymere, Kohlendioxid</p> <ul style="list-style-type: none"> sehr niedriger Schmelzpunkt sehr weich und elastisch sehr schlechte elektrische Leiter 

Abb. 1.1 Aufbau und Eigenschaften atomarer Bindungen [3]

ge, wird innerhalb einer Phase das kleinstmögliche Energieniveau erreicht. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften im Inneren einer Phase unterscheiden sich von denen an der Phasengrenze. Die Phasengrenze erstreckt sich immer über eine Tiefe von mehreren Atom- oder Moleküldurchmessern. Die hier vorliegenden Teilchen unterliegen nicht einer allseitig gleichmäßigen Krafteinwirkung wie die Teilchen im Phaseninneren, was ein Minimum potentieller Wechselwirkungsenergie zur Folge hat (Abb. 1.2). Daraus folgt, dass Phasengrenzen

4 | 1 Einführung in die Oberflächentechnik

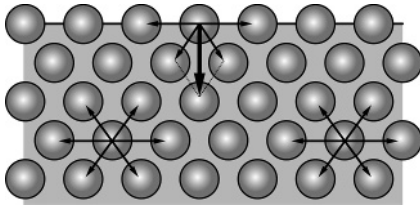


Abb. 1.2 Schematische Darstellung zwischenmolekularer Wechselwirkungen im Inneren und an der Oberfläche einer Phase [4]

immer energiereichere Gebiete sind. Sind die Teilchen einer kondensierten Phase wie bei Flüssigkeiten frei beweglich, werden sich immer Kugeln ausbilden: die geometrische Form mit der kleinsten Oberfläche.

Die Wechselwirkungen an der Phasengrenze zur Umgebung sind in der Praxis häufig nicht klar voneinander zu unterscheiden. Die Übergänge von physikalischer Adsorption, Chemisorption, chemischer oder elektrochemischer Reaktionen sind oft fließend. Bei Festkörpern mit hochenergetischen Oberflächen, vor allem bei Metallen und Ionenbindungen, bleibt der Adsorptionsvorgang häufig nicht auf der Stufe der physikalischen Adsorption stehen. Die Wirkung der starken Metallbindungs- oder *Coulomb*-Kräfte auf die Adsorbatteilchen führt vielmehr dazu, dass ihre intermolekularen Bindungen stark deformieren und teilweise gelöst werden [4]. Im chemisorbierten Zustand liegen die Teilchen des Adsorbats in einer Form vor, die einer Oberflächenverbindung nahekommt.

Der Übergang von Physisorption zur Chemisorption erfordert eine höhere Aktivierungsenergie E_A^{Chs} , wodurch der Vorgang bei niedrigen Temperaturen stark gehemmt werden kann. Die starken Bindungskräfte im Chemisorptionskomplex haben andererseits eine weitgehende Irreversibilität des Vorgangs zur Folge. Ein Chemisorptions-Desorptionsgleichgewicht stellt sich daher höchstens bei hohen Temperaturen ein. Die Energieverhältnisse beim Übergang eines Teilchens zunächst in den Physisorptionszustand und aus diesem in den Zustand der Chemisorption ist am Beispiel der Adsorption von Sauerstoff O_2 an einer Metalloberfläche (Abb. 1.3) schematisch dargestellt.

Die bei einer Chemisorption auftretenden Deformationen der Elektronenhülle der chemisorbierten Teilchen führen dazu, dass diese unter anderem leichter mit anderen Verbindungen reagieren können. Reine hochenergetische Festkörperoberflächen, besonders von Metallen, sind praktisch nur im Ultrahochvakuum und durch spezielle Verfahren, z.B. der Ionenstrahltechnologie, zu erhalten. Schon bei tiefen Temperaturen werden geringste Spuren gasförmiger Verbindungen einschließlich der permanenten Gase adsorbiert. Bereits bei normalen Temperaturen bilden sich fast immer aus den geschlossenen Chemisorptionsschichten echte Verbindungsschichten, wie z.B. Oxid- oder Nitridschichten.

Neben diesen atomaren Wechselwirkungen, die zu stofflichen Abweichungen an der Werkstoffoberfläche führen, weichen alle technischen Oberflächen herstellungsbedingt auch von der idealen geometrischen Gestalt ab. Nach DIN 4760 [14] werden

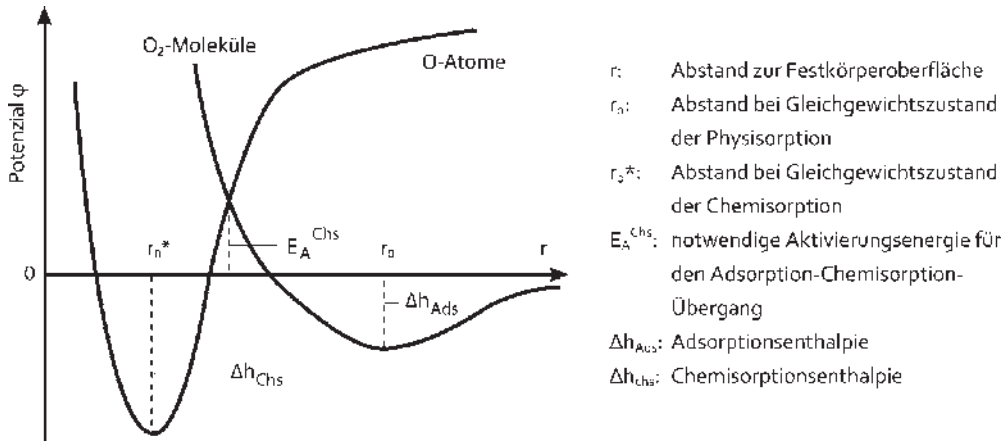


Abb. 1.3 Schematische Darstellung der Potenzialkurven der Physisorption und der Chemisorption von O_2 an einer Metalloberfläche [4]

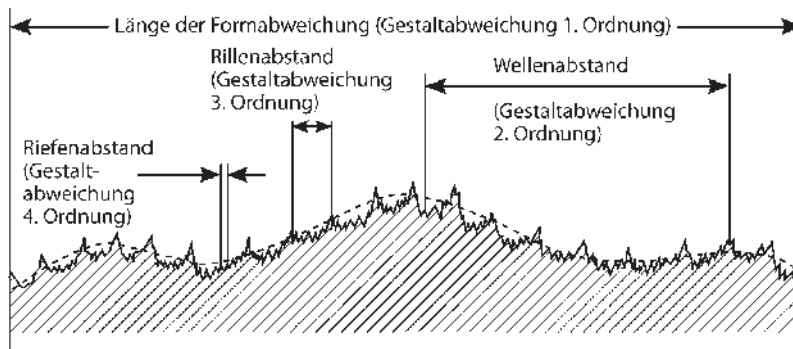


Abb. 1.4 Schematische Darstellung der Gestaltabweichung 1. bis 4. Ordnung nach DIN 4760 [14]

Gestaltabweichungen 1. bis 6. Ordnung unterschieden. Die Gestaltabweichungen 1. bis 4. Ordnung (Abb. 1.4) überlagern sich in der Regel zur Istoberfläche.

Die mikroskopischen Gestaltabweichungen 3. und 4. Ordnung werden üblicherweise mittels Tastschnittverfahren ermittelt und als Rauheitswerte angegeben. Die Messverfahren sind nach DIN EN ISO 4287 [13] genormt. Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Rauheitsangaben sind die gemittelte Rautiefe R_z (Abb. 1.5) und der Mittenrauwert R_a (Abb. 1.6). Sie werden üblicherweise in μm angegeben.

Die Gestaltabweichungen 5. und 6. Ordnung beziehen sich auf Abweichungen der Gefügestruktur und den Gitteraufbau von Werkstoffen. Insbesondere die Gefügestruktur von Werkstoffoberflächen unterscheidet sich herstellungsbedingt fast immer vom Innern des Werkstoffs. Bei schmelzmetallurgisch hergestellten Werkstoffen ist die Korngröße in der Bauteilrandzone häufig kleiner. Durch

6 | 1 Einführung in die Oberflächentechnik

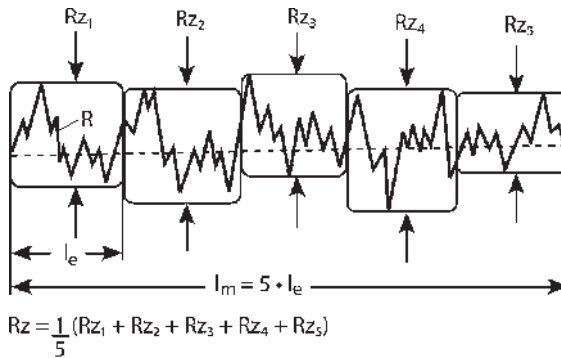


Abb. 1.5 Gemittelte Rautiefe Rz : Mittelwert aus den Einzelrautiefen ($Rz_1 \dots Rz_5$) fünf aufeinander folgender Einzelmessstrecken l_e (nach DIN 4760 [14])

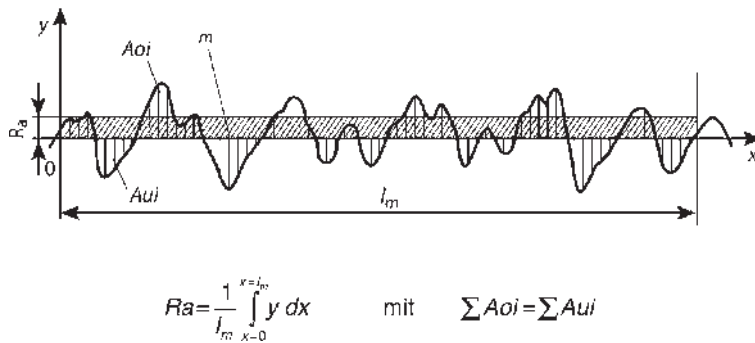


Abb. 1.6 Mittenrauwert Ra : arithmetischer Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils R von der mittleren Bezugslinie innerhalb der Messstrecke l_m (nach DIN 4760 [14])

mechanische Belastungen bei der Materialbearbeitung entstehen plastisch verformte Randzonen. Aufgrund von Kaltverfestigung besitzt die Randzone dann eine höhere Härte, Streckgrenze und Zugfestigkeit. Infolge thermischer Belastungen können Diffusionsvorgänge an der Randzone zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, Verfestigungen und/oder Rekristallisationseffekten führen. Der Eigenspannungszustand in der Randzone, vor allem bei metallischen Werkstoffen, kann teilweise erheblich vom Wert im Werkstoffinneren abweichen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Randzone technischer Oberflächen aus mehreren Grenzschichten aufgebaut ist (Abb. 1.7). Die Festigkeitseigenschaften, Eigenspannungszustände und die chemische Zusammensetzung dieser Grenzschichten haben maßgeblichen Einfluss auf die technischen Eigenschaften eines Festkörpers.

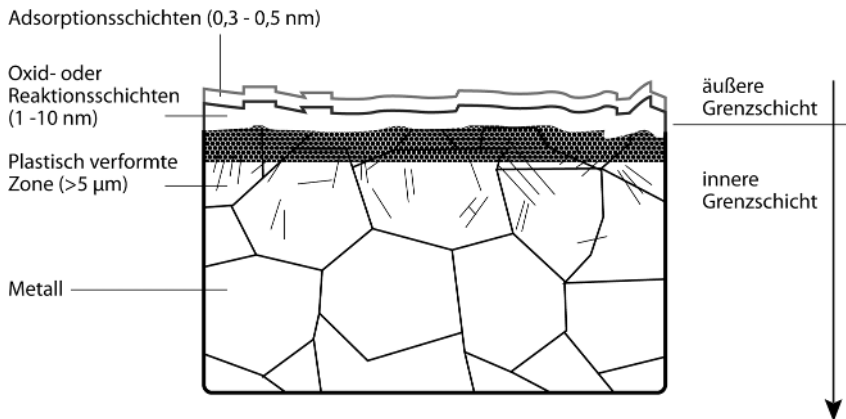


Abb. 1.7 Aufbau einer metallischen Oberfläche

1.1.1

Benetzung von Festkörperoberflächen durch Flüssigkeiten

Berühren sich zwei kondensierte Phasen, so bestimmen die in die Grenzschicht reichenden Wechselwirkungen beider Phasen die geometrische Form der Phasengrenze [5]. Besonders deutlich wird dies beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper. Dabei wird ein zunächst nur der äußeren Wirkung der Schwerkraft ausgesetzter Flüssigkeitstropfen deformiert in Abhängigkeit von den im Festkörper herrschenden zwischenmolekularen Adhäsionskräften (*van-der-Waals*-Kräften). Die Größe der Grenzfläche und die geometrische Form der Flüssigkeitsoberfläche werden durch die Gesetzmäßigkeit festgelegt, dass die freie Energie des Gesamtsystems ein Minimum annehmen muss. Aus der Form eines Flüssigkeitstropfens lassen sich umgekehrt Rückschlüsse auf Art und Größe der in der Grenzfläche wirkenden Adhäsionskräfte ziehen.

Die erste und bekannteste Beschreibung eines Benetzungszustandes machte *T. Young* im Jahre 1805 [6]. Die *Young'sche* Gleichung beschreibt das Kräftegleichgewicht zwischen den Grenzflächenspannungen σ_{ij} an der 3-Phasengrenze (Abb. 1.8). Damit wird der Kontaktwinkel β , als Maß für die Benetzung, von den Materialeigenschaften der beteiligten Phasen bestimmt [7].

$$\text{Young'sche Gleichung: } \sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \beta$$

β : Kontaktwinkel

σ_{sv} : Oberflächenspannung fest/gasförmig (solid/vapor)

σ_{sl} : Grenzflächenspannung fest/flüssig (solid/liquid)

σ_{lv} : Oberflächenspannung flüssig/gasförmig (liquid/vapor)

Während der Kontaktwinkel β und die Oberflächenenergie σ_{lv} messbare Größen sind, können σ_{sv} und σ_{sl} nur als Differenz ($\sigma_{sv} - \sigma_{sl}$) bestimmt werden. Der Term

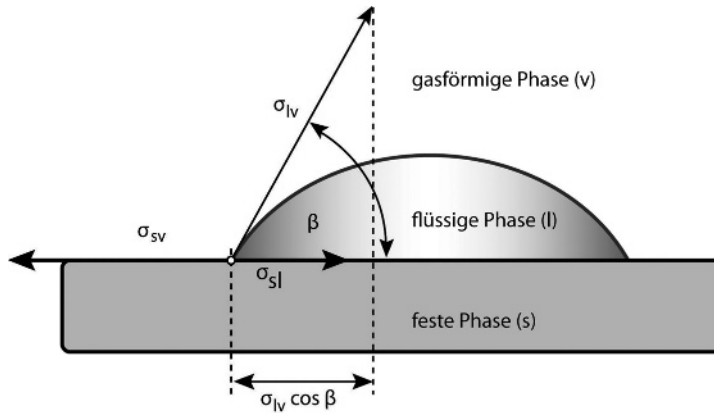


Abb. 1.8 Spannungsverhältnisse an der 3-Phasengrenze eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper (nach Young)

($\sigma_{sv} - \sigma_{sl}$) wird Haftspannung oder auch Benetzungsspannung genannt. 60 Jahre nach Young formulierte Dupré den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Adhäsionsenergie W_A als [8]:

$$\text{Adhäsionsenergie } W_A: W_A = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - \sigma_{sl}$$

Thermodynamisch lässt sich dieser Ausdruck anschaulich erklären: Trennt man eine Flüssigkeit reversibel von einer Festkörperoberfläche, verschwindet die gemeinsame Grenzfläche A_{sl} und die Grenzflächenspannung σ_{sl} verschwindet. Es entstehen jedoch zwei neue Grenzflächen A_{lv} und A_{sv} , für die die Oberflächenspannungen σ_{lv} und σ_{sv} nötig sind. Setzt man die Young'sche Gleichung ein, erhält man die

$$\text{Young-Dupré-Gleichung: } W_A = \sigma_{lv} + \sigma_{lv} \cdot \cos \beta = \sigma_{lv} \cdot (1 + \cos \beta)$$

Analog kann die Kohäsionsenergie W_K berechnet werden. In diesem Fall wird eine homogene Substanz auseinandergerissen.

$$\begin{aligned} \text{Kohäsionsenergie } W_K: W_K &= \sigma_{lv} + \sigma_{lv} - \sigma_{ll} = 2 \cdot \sigma_{lv} \\ &\text{da } \sigma_{ll} = 0 \end{aligned}$$

Sowohl die vollständige Nichtbenetzung ($W_A = 0$, d.h. $\beta = 180^\circ$) als auch die teilweise Benetzung ($W_A \leq W_K$, d.h. $0 < \beta < 180^\circ$) sind Gleichgewichtszustände. Der formale Grenzfall $W_A = 0$ tritt jedoch in der Natur nicht auf, da sonst über eine Grenzfläche hinweg keinerlei Wechselwirkung auftreten würde. Durch den Anteil der Dispersionskräfte in der van-der-Waals'schen Wechselwirkung spüren jedoch auch unterschiedliche Teilchen immer die Präsenz der anderen. Daher werden

selbst an Keramiken oder Gläsern, die von flüssigen Metallen berührt werden, Benetzungswinkel kleiner als 180° beobachtet [9]. Vollständige Benetzung ($W_A > W_K$) ist dagegen ein Nichtgleichgewichtszustand. Die Flüssigkeit fließt ohne Halt an einem teilweise eingetauchten Plättchen empor, sie „*spreitet*“. Kenngröße für die Spreitung ist die Spreitungsspannung S , die auch als Spreitungskoeffizient bezeichnet wird.

$$\begin{aligned} \text{Spreitungskoeffizient } S: \quad S &= W_A - W_K \\ S &= \sigma_{sv} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lv}) \end{aligned}$$

Nach der Spreitungsbedingung $S > 0$ ist ein Spreiten nur zu erwarten, wenn eine Flüssigkeit mit einer niedrigeren Oberflächenspannung auf einen Festkörper mit größerer Oberflächenspannung aufgebracht wird. Spreitung tritt dann ein, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Flüssigkeit und des Festkörpers (Adhäsionsenergie W_A) stärker sind als die Wechselwirkungen der Flüssigkeitsteilchen (Kohäsionsenergie W_K) untereinander. Während σ_{lv} und σ_{sv} stets positiv sind, kann σ_{sl} auch negativ sein, also genau dann, wenn die Wechselwirkung zwischen Atomen des Festkörpers und Molekülen der Flüssigkeit größer ist als die Wechselwirkung der Moleküle der Flüssigkeit untereinander. Im chemischen Gleichgewicht wird die Energie des Systems durch die Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Festkörper oder Flüssigkeit abgesenkt. Im chemischen Nichtgleichgewicht ist eine niedrige oder gar negative Grenzflächenspannung σ_{sl} ein Anzeichen dafür, dass zwischen Festkörper und Flüssigkeit nicht nur eine Vergrößerung der Kontaktfläche, sondern auch ein Stoffaustausch stattfindet. Bei der Wechselwirkung von Metallen mit Loten kann dies auf der Bildung intermetallischer Phasen, aber auch auf Löslichkeitsprozessen oder auf Diffusionsströmen von Lot- oder Metallkomponenten über die Grenzfläche beruhen, ohne dass chemische Reaktionen beteiligt sein müssen [9].

1.1.2

Haftungsmechanismen zwischen Schicht und Grundwerkstoff

Die Eigenschaften einer Oberfläche und ihr Aufbau hängen im Wesentlichen von der fertigungstechnischen Vergangenheit ab. Dieser Eigenschaftszustand der Oberfläche ist für eine nachfolgende oberflächentechnische Behandlung von elementarer Bedeutung. Denn diese Eigenschaften bestimmen die Haftungsmechanismen, die sich zwischen der Oberfläche des Grundwerkstoffs und der Schicht, dem so genannten Interface, ausbilden. Für jede Beschichtung ist das Anhaften der Schicht auf dem Grundwerkstoff von entscheidender Bedeutung. Ohne ausreichende Haftung entsteht kein funktionierender Verbund. Sogar nachteiliges Verhalten kann durch einen mangelhaften Verbund ausgelöst werden, sodass in solchen Fällen ein unbeschichteter Grundwerkstoff im direkten Funktionsvergleich besser abschneiden würde.

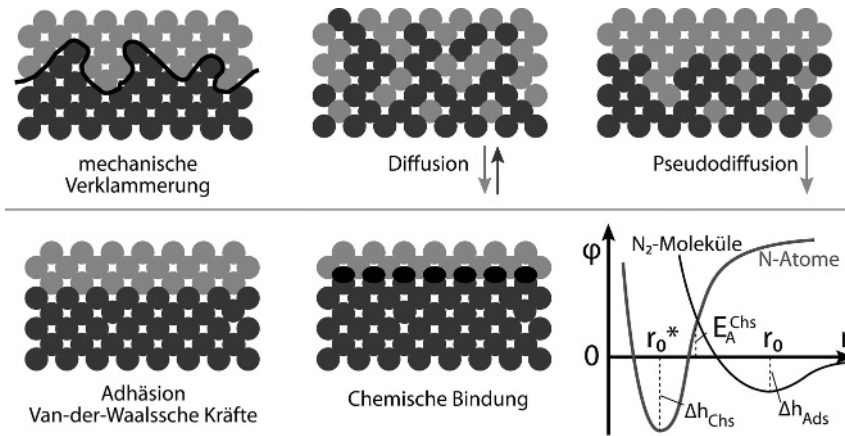


Abb. 1.9 Haftungsmechanismen zwischen Oberflächenwerkstoff und Grundwerkstoff

Ausschlaggebend für eine ausreichende Haftung sind Wechselwirkungen und Wechselwirkungskräfte in der Grenzschicht zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung. Ein möglichst geringer Abstand zwischen den obersten Atomlagen der Werkstoffe (ca. $s = 0,1\text{--}0,5\text{ nm}$) sowie chemische Reaktionen zwischen den Atomen begünstigen eine gute Haftung. Dabei kann auf den Abstand verfahrenstechnisch Einfluss genommen werden, während chemische Reaktionen vorwiegend durch die Wahl der Werkstoffe beeinflusst werden. Geringe intrinsische Spannungen in der Schicht sind ebenfalls für eine gute Haftfestigkeit von Vorteil. Des Weiteren wirkt sich auch das beaufschlagte Belastungskollektiv auf die Haftung aus. Prinzipiell unterscheidet man fünf verschiedene Modelle für das Interface (Abb. 1.9), die nachfolgend erklärt werden. Diese Haftungsmechanismen basieren auf der Annahme eines Idealfalls. In der Praxis wirkt selten ein Haftungsmodell alleine im Interface, sondern eine Kombination der Modelle.

a) Mechanische Verklammerung

Nach der Theorie der mechanischen Verankerung liegt eine Art formschlüssige Verbindung vor, die die Haftung bestimmt. Voraussetzung für einen derartigen Haftungsmechanismus sind Kavernen, Hohlräume und Hinterschneidungen, die beschichtet werden. Eine lückenlose Bedeckung angenommen, kann die Haftung durch Anzahl, Form und Größe der Kavernen und Hohlräume beeinflusst werden. Je höher die Anzahl der Kavernen ist, je größer die Hohlräume sind, desto besser wird die Haftung. Auch die Beschichtungsfläche spielt eine Rolle. Denn je größer diese Fläche ist, desto mehr Möglichkeiten für mechanische Verankerungen bestehen. Um die Oberfläche zu vergrößern, können mechanische und chemische Aufrautechniken angewendet werden.

b) Diffusion

Bei einem Diffusionsübergang liegt eine gegenseitige Löslichkeit von Grundwerkstoff und Schichtmaterial vor. Hierbei bildet sich eine Interdiffusionszone

aus. In diesem Bereich findet eine Angleichung der beiden Werkstoffe statt. Es erfolgt ein Ausgleich der chemischen Zusammensetzung. Die Gitterstrukturen der beiden Werkstoffe gleichen sich einander an, genauso wie der intrinsische Spannungszustand. Die Ausbildung der Interdiffusionszone wird im Wesentlichen durch die verschiedenen Diffusionsraten beeinflusst.

c) **Pseudodiffusion**

Von Pseudodiffusion wird dann gesprochen, wenn beim Auftragen eines Schichtwerkstoffs aufgrund von starker äußerer Energieeinbringung Schichtatome in das Gitter des Grundwerkstoffs eingebracht werden und dort verbleiben. Es besteht keine Löslichkeit zwischen den beiden Werkstoffen, sodass kein Diffusionsvorgang auftritt. Pseudodiffusion kann z.B. bei Ionenbeschuss beobachtet werden, wenn die Teilchenenergie der auftreffenden Ionen ausreichend groß ist, um in das Werkstoffgitter einzudringen (Zwischengitterdiffusion). Die Diffusion ist dann nicht Folge eines Konzentrationsausgleiches zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung.

d) **Adhäsion**

Ein derartiges Interface bildet sich immer dann aus, wenn die beteiligten Werkstoffe keine Löslichkeit ineinander zeigen. Es finden somit keine Diffusionsvorgänge oder chemische Reaktionen statt. Ausgehend davon, dass ein Feststoff durch innere Kohäsionskräfte zusammengehalten wird und die Oberfläche nur einen Querschnitt des Feststoffs darstellt, bilden sich die Adhäsionskräfte (Oberflächenenergie) durch die inneren Kohäsionskräfte aus und bewirken die Anhaftung einer anderen Phase. Die Bindung beruht auf *van-der-Waals*-Kräften, die auf Wechselwirkungen zwischen elektrischen Dipolen zurückzuführen sind. *Van-der-Waals*-Kräfte sind z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipolbindungen, Dipol-induzierter Dipol- und Dispersionskräfte. Die einzelnen Bindungskräfte wirken unterschiedlich stark und haben unterschiedliche Reichweiten. Von der Stärke dieser Wechselwirkungen hängt die Haftfestigkeit eines solchen Schichtsystems ab.

e) **Chemische Bindung**

Zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung führen chemische Reaktionen zur Ausbildung eines Verbindungsübergangs an der Grenzfläche. Dabei können sich intermetallische Verbindungen, Oxide oder andere Verbindungen bilden, die üblicherweise eine Dicke von einigen Atomlagen umfassen. Man unterscheidet zwischen metallischen Bindungen, ionischen Bindungen und kovalenten Bindungen, deren Bindungskräfte in dieser Reihenfolge ansteigen. Die Bindungskräfte liegen um Größenordnungen höher als bei den *van-der-Waals*-Bindungen. Metallische Bindungen findet man in Metallen und intermetallischen Legierungen. Ionische Bindungen überwiegen in vielen Oxiden (CaO), Metallchloriden (NaCl) und Metallhydroxiden (NaOH). Beispiele für bevorzugt kovalente Bindungen sind SiC oder B₄C. Keramische Werkstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass verschiedene Bindungsarten vorliegen. Der einzige Hartstoff mit nur einer Bindungsart ist Diamant, mit ausschließlich kovalenten Bindungen.

1.2

Funktionen von Oberflächen

Schon in der Natur gibt es unzählige Beispiele für Funktionen von Oberflächen (Abb. 1.10). Wie etwas aussieht oder sich anfühlt entscheidet seine Oberfläche. Natürliche Oberflächen tarnen, locken oder warnen. Andere Oberflächen schützen als Panzer, dienen zur Photosynthese, besitzen selbstreinigende Fähigkeiten oder besondere strömungstechnische Eigenschaften.

Auch wenn der Begriff „Bionik“ noch nicht besonders alt ist, hat der Mensch schon immer versucht die Natur nachzuahmen. Genauso versucht er, Eigenschaften von technischen Produkten durch Oberflächenbehandlungen zu verbessern. Zunächst ging es um den Schutz der eigenen Haut durch Kleidung oder Rüstungen. Mit der Nutzung von Holz und Eisen versuchte man die Werkstoffe zunehmend stärker vor Verfall oder Korrosion durch Lackieren und Anstreichen zu schützen. Diese Techniken wurden immer ausgereifter und man entwickelte zunehmend mehr Verfahren, um Oberflächen zu behandeln.

Auch heute noch lernen wir von der Natur. Zu den bekanntesten Beispielen gehört der „Lotus-Effekt“. Mitte der 1970er Jahre erforschte das Botanik-Institut der Universität Bonn das Phänomen der Selbstreinigung von Pflanzen (z.B. Lotus, Kohl, Schilf, Akelei, Tulpe) und Tieren (z.B. Libellen- und Schmetterlingsflügel). Die Untersuchungen zeigten, dass eine besondere Mikrostruktur von Wasser abstoßenden Waskristallen an der Oberfläche zu vollständig unbenetzbaren Oberflächen führt. Wässrige Flüssigkeiten bilden auf solchen Oberflächen Kugeln, die leicht abrollen und dabei Schmutzpartikel abtragen [10]. Diese Erkenntnisse

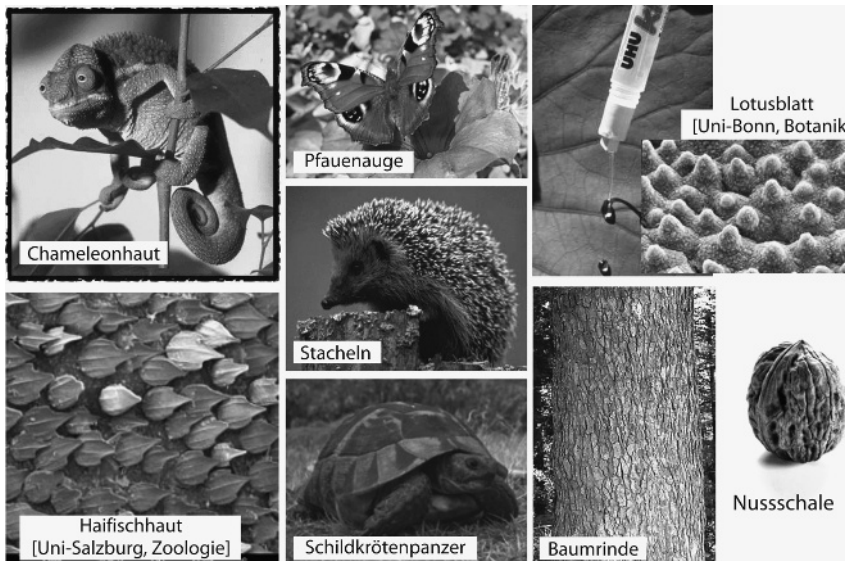


Abb. 1.10 Beispiele für funktionale Oberflächen aus der Natur

werden heutzutage genutzt, um selbstreinigende Oberflächen zu entwickeln, die für viele Anwendungen, wie z.B. Architektur- oder Autoglas, interessant sind.

Ein zweites, häufig genanntes Beispiel für Bionik in der Oberflächentechnik ist die Haifischhaut. Ein natürliches Hindernis für Körper, die sich schnell durch Wasser oder Luft bewegen, sind Verwirbelungen, die an der Außenfläche entstehen. Die Hautstrukturen von Delphinen und Haien sind in der Lage, diese Wirbel zu verringern. D. W. Bechert *et al.* von der Abteilung Turbulenzforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumforschung (DLR) an der TU Berlin erhielten 1992 den 1. Bionik-Preis (Gesellschaft für technische Biologie und Bionik, GTBB) für die Entwicklung strukturierter Folien, die der Haifischhaut nachempfunden sind. Als Folie auf einen Flugzeugrumpf aufgebracht, kann so die Reibung um bis zu 8 % reduziert werden. Dadurch verbraucht ein Flugzeug pro Langstreckenflug bis zu 3 % weniger Treibstoff.

Die Oberfläche von Werkstoffen kann eine ganze Reihe unterschiedlicher Funktionen übernehmen (Abb. 1.11). Zunächst lassen sich die Werkstoffeigenschaften anpassen. Als Beispiel sei hier der Rauchgaskanal eines Kraftwerkes in den Wäscherturm einer Rauchgasentschwefelungsanlage genannt. Neben Müllverbrennungsanlagen treten hier die schärfsten Korrosionsbeanspruchungen auf, die wir kennen. Um die Konstruktion zu schützen, werden die Wände des Wäschertums und der Gaskanäle mit sehr teuren, hochlegierten Stahlwerkstoffen bis hin



Abb. 1.11 Funktionen technischer Oberflächen a) ThyssenKrupp VDM GmbH; b) Norbert Wollweber, fantastic-dreams.de; c) UCY Energy; d) Wilhelm Barthlott)

zu Nickelbasislegierungen ausgekleidet. Die Konstruktionen vollständig aus diesen Materialien herzustellen, wäre weder bezahlbar noch herstellbar. Daher plattiert man preiswerte Baustähle mit mehreren Millimeter dicken Blechen.

Die wohl häufigste Funktion technischer Oberflächen ist ihre Barrierewirkung. Beschichtungen werden eingesetzt als Barriere gegen elektrischen Strom, Wärme, Diffusion und Licht. Hier sei als Beispiel eine Architekturverglasung genannt, mit der sich sowohl Wärmeeinbringung als auch Lichtverhältnisse manipulieren lassen. Beschichtungen schützen als Barriere vor Oberflächenschäden wie Verschleiß und Korrosion. Oberflächen können auch Funktionen übernehmen. Magnetische Eigenschaften dienen als Informationsspeicher, elektrische Eigenschaften zur Stromleitung oder Energiegewinnung, wie z.B. in der Photovoltaik. Mit den Verfahren der Oberflächentechnik lassen sich Oberflächeneigenschaften wie Benetzung oder Reibung beeinflussen. Dazu gehört auch der riesige Markt dekorativer Schichten. Die Haptik von Gegenständen ist ebenso ein Phänomen der Oberfläche und lässt sich gezielt auslegen.

In diesem Buch werden Oberflächenschutzschichten gegen betriebsbedingte Zerstörungsarten und zur Reibminderung in tribologischen Systemen behandelt. Bei betriebsbedingten Zerstörungsarten unterscheidet man zwischen Schäden, die im Volumen auftreten, und denen, die an der Oberfläche entstehen (Abb. 1.12) [11]. Zerstörungsarten, die den Wirkungsbereich Volumen betreffen, werden durch mechanische oder thermische Überlastung oder eine Kombination aus beiden verursacht. Nur in wenigen Fällen können Beschichtungen ausreichenden Schutz gewährleisten. Ein Beispiel sind Wärmedämmschichten in Verbrennungskraftmaschinen, die in Kombination mit ausgefeilten Kühlkonzepten höhere Betriebstemperaturen erlauben. Es ist auch möglich z.B. bei Gussformen, die Brandrissent-

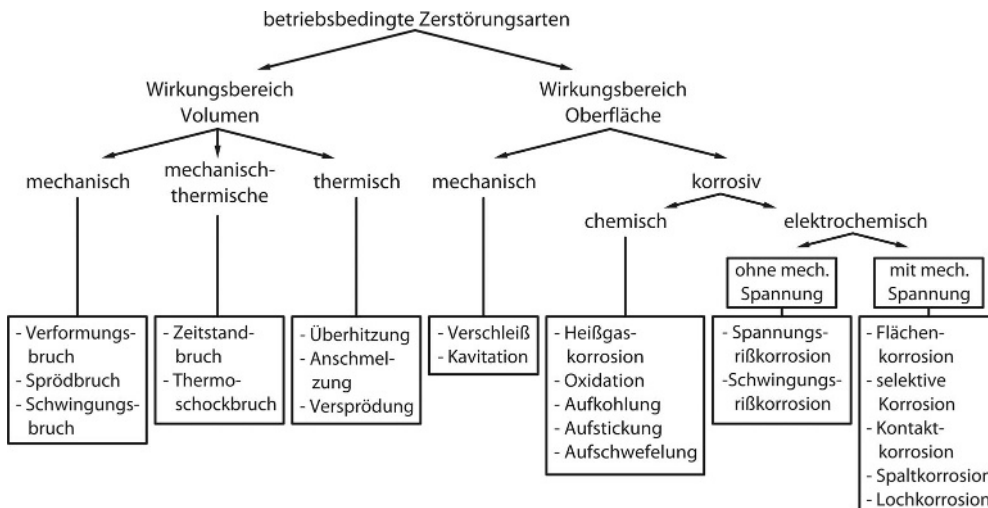


Abb. 1.12 Betriebsbedingte Zerstörungsarten technischer Werkstoffe (nach [11])

stehung an der Oberfläche des Werkzeugs durch Schichten zu verhindern. Gezielt eingebrachte Druckeigenspannungen in der Oberfläche steigern den Widerstand gegen Rissentstehung. Wesentlich bei beschichteten Bauteilen, die auf Verformung ausgelegt sind (Zug, Druck, Biegung, Torsion) oder mit extremen Temperaturen beansprucht werden, ist die Kompatibilität der Werkstoffpaarungen von Schicht- und Grundwerkstoff. Größere Unterschiede bei Elastizitätsmodul und/oder Wärmeausdehnung können zum frühzeitigen Bauteilversagen beitragen.

85 % aller Bauteilschäden sind auf Angriffe an der Oberfläche zurückzuführen. Dazu zählen neben mechanischen Angriffen wie Verschleiß vor allem korrosive Angriffe. Fast immer kommt es zu einer Überlagerung verschiedener Angriffsformen. Durch sinnvolle Oberflächentechnik können hier Lösungen angeboten werden. Ein Schutz durch Verfahren der Oberflächentechnik ist grundsätzlich möglich. Verschleiß wird durch Reibung infolge einer Relativbewegung zwischen zwei Körpern verursacht. Die Lehre zu Reibung und Verschleiß heißt „Tribologie“. Will man Oberflächen vor Verschleiß oder Korrosion schützen, muss man zunächst die Phänomene von Verschleiß und Korrosion verstehen. Die wichtigsten Grundlagen und Begriffe hinsichtlich Tribologie und Korrosion werden daher in den nachfolgenden Kapiteln 2 und 3 beschrieben.

1.3

Methodischer Ansatz zur Entwicklung beschichteter Produkte

Eine Schicht hat keinen Selbstzweck. Die Schichtentwicklung ist abhängig von einer Anwendung (Top-down-Methode, Abb. 1.13). Der Oberflächentechniker muss die Anwendung verstehen. Der „Kunde“ ist häufig nicht allein in der Lage,

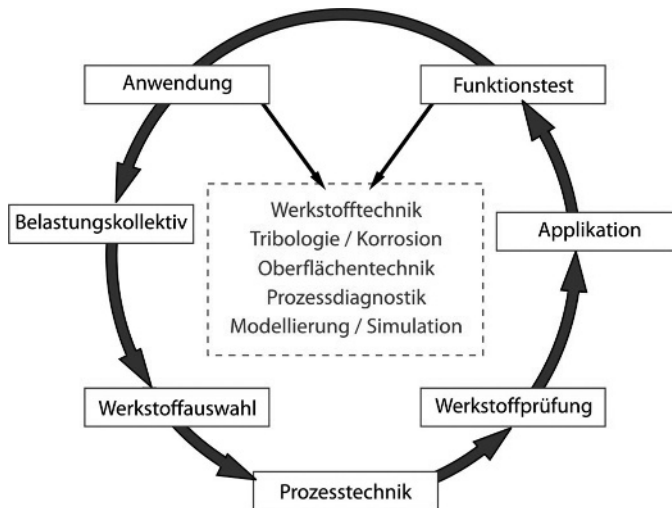


Abb. 1.13 Methodischer Entwicklungsansatz in der Oberflächentechnik

ein Anforderungsprofil aus Sicht des Oberflächentechnikers zu definieren. Daher muss sich der Beschichter in die Anwendung hineindenken können und das Belastungskollektiv gemeinsam mit dem Kunden möglichst vollständig beschreiben. Erst dann kann eine theoretische Werkstoffauswahl für die Oberfläche erfolgen. Der Kunde erwartet vom Oberflächentechniker das entsprechende Werkstoffwissen. Entsprechend der Anwendung, Konstruktion und Funktion kann die geeignete Prozesstechnik ausgewählt werden. Die Schichtentwicklung beinhaltet eine Prozessentwicklung und erste Werkstoffauswahl an einfachen Proben mithilfe der Werkstoffanalytik und Werkstoffprüfung. Ziel ist die Ermittlung geeigneter Prozessfenster für die Herstellung der Werkstoffverbunde unter Berücksichtigung des Anforderungsprofils der Anwendung. Im nächsten Schritt erfolgen die Bauteilapplikation mit möglichen Anpassungen der Bauteilgeometrie für eine beschichtungsgerechte Konstruktion und abschließend anwendungsnahe Funktionstests. Basis für einen guten Oberflächentechniker ist ein ausreichendes Grundlagenwissen hinsichtlich Werkstofftechnik, Tribologie, Korrosion und Oberflächentechnik. Prozessdiagnostik, Modellierung und Simulation sind unverzichtbar für ein tieferes Verständnis der eingesetzten Prozesse.

Die Entwicklung beschichteter Produkte beinhaltet die in Abbildung 1.14 dargestellte Bewertungsmatrix zur Analyse und Charakterisierung von:

- Schichteigenschaften
- Verbundeigenschaften
- Systemeigenschaften

Als „*Schichteigenschaften*“ werden diejenigen Werkstoffeigenschaften des Schichtwerkstoffes verstanden, die unabhängig vom Grundwerkstoff sind. Die Analyse der Schichteigenschaften dient dem Oberflächentechniker im Wesentlichen bei der Entwicklung geeigneter Prozessfenster für den Beschichtungsprozess. Bei allen Verfahren der Oberflächentechnik entstehen Werkstoffverbunde mit anderen „*Verbundeigenschaften*“ als die Schicht oder der Grundwerkstoff allein hat. Der Werkstoffverbund muss grundsätzlich als Einheit betrachtet werden und als Einheit funktionsfähig sein. Die Oberfläche ist immer Teil des beschichteten Produktes. Die Stoff- und Formeigenschaften des Grundwerkstoffs und der Schicht beeinflussen sich dabei gegenseitig und bilden als Einheit die Verbundeigenschaften. Z.B. können innere Spannungen im Oberflächenbereich das Festigkeitsverhalten des Bauteils beeinflussen. Entscheidend für die Einsatzfähigkeit von harten Verschleißschutzschichten ist unter anderem die Stützwirkung des Grundwerkstoffs. Grundvoraussetzung ist eine ausreichende Haftung zwischen Oberflächenwerkstoff und Grundwerkstoff. Die Entwicklung beschichteter Bauteile ist immer eine Verbundentwicklung, wobei sich der Verbund zusammensetzt aus Grundwerkstoff, Schichtwerkstoff und der Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff-Schicht (Interface) sowie der Bauteilgeometrie.

In der technischen Anwendung wird das beschichtete Bauteil äußeren Belastungen ausgesetzt, wodurch die Betrachtungsgrenze im dritten Schritt um die Umgebungsbedingungen, das Umgebungsmedium, das Belastungskollektiv und den

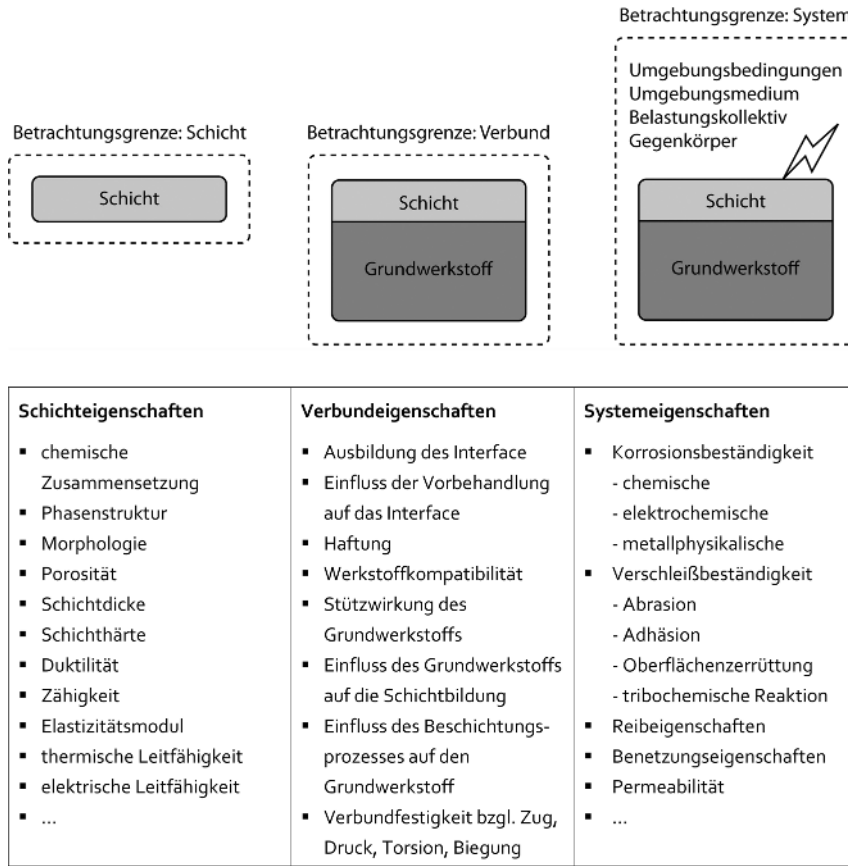


Abb. 1.14 Bewertungsmatrix zur Charakterisierung beschichteter Produkte unter Berücksichtigung der Stoff- und Formeigenschaften von Schicht, Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoffen sowie Umgebungsmedium und Belastungskollektiv

Gegenkörper erweitert werden muss. Zusammen definieren sie die „*Systemeigenschaften*“. Verschleißbeständigkeit oder Korrosionsbeständigkeit sind keine Werkstoffeigenschaften, sondern Systemeigenschaften. Genauso wie Permeabilität, Reibwert, oder Benetzung sind Verschleißbeständigkeit oder Korrosionsbeständigkeit Größen, die nur unter Berücksichtigung des jeweiligen tribologischen Systems bzw. Korrosionssystems o.ä. gelten.

1.4 Verfahren der Oberflächentechnik

Genauso vielfältig wie die Funktionen von Oberflächen sind die Verfahren der Oberflächentechnik. Ziel der Oberflächentechnik ist die Wertsteigerung von Werk-

stoffen. Bei der Gestaltung und Auslegung technischer Oberflächen ist das Verständnis für einen dreidimensionalen Oberflächenbereich wichtig. Herstellungsbedingt und durch Wechselwirkung mit der Umgebung bilden sich auf allen Werkstoffen mehrere Grenzschichten aus (Abb. 1.7). Allen Verfahren der Oberflächentechnik ist gemein, dass diese äußeren Grenzschichten zunächst durch geeignete Vorbehandlungen entfernt werden müssen. Auf der Oberfläche haftende Oxidschichten, Wasserfilme und Verunreinigungen wie Fette verschlechtern die Haftung von Beschichtungen. Geeigneten Vorbehandlungsmethoden muss daher ausreichend Rechnung getragen werden. In der Produktion sind die Vorbehandlungen kein unerheblicher Kostenfaktor und können häufig mehr Zeit beanspruchen als die eigentliche Beschichtung.

In der Oberflächentechnik unterscheidet man zwischen Verfahren zur Oberflächenmodifikation und Verfahren der Beschichtungstechnik (Abb. 1.15). Oberflächenmodifikationen sind Verfahren, die in den Werkstoff eindringen und dadurch die Oberflächeneigenschaften verändern. Das kann thermisch, z.B. durch Diffusion wie beim Nitrieren oder Einsatzhärten, chemisch, aber auch mechanisch, z.B. durch Kugelstrahlen zur Einbringung von Druckeigenspannungen, erfolgen. Bei den Verfahren der Beschichtungstechnik werden neue Werkstoffe aufgebracht. Schichten können als Einzelschichten aufgebracht werden, in der Regel werden aber Schichtsysteme, Legierungs-, Komposit- oder auch Gradientenschichten erzeugt. Die Grenzen zwischen Modifikation und Beschichtung sind nicht immer eindeutig. Bei thermischen Diffusionsverfahren wächst auch Material nach außen, genauso wie bei einigen Beschichtungsverfahren Schichtmaterial in den Grundwerkstoff eindringen kann. Hinzu kommt, dass viele Verfahren auch kombiniert angewendet werden.

Die Verfahren der Oberflächentechnik sind Fertigungstechnologien, die nach DIN 8580 [15] (Tab. 1.2) in 6 Hauptgruppen unterteilt werden. Je nachdem, ob auf eine Oberfläche eine Schicht aufgetragen wird (Beschichten) oder ob die Oberfläche im Randbereich des Werkstücks modifiziert wird, können die Verfahren der

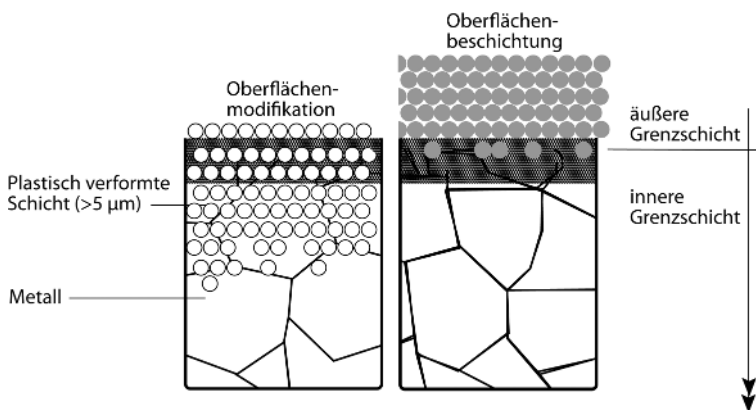


Abb. 1.15 Einteilung der Verfahren in Oberflächenmodifikation und Beschichtungstechnik

Tabelle 1.2 Einteilung der Fertigungsverfahren (nach DIN 8580 [15])

Gruppe	Merkmal	Verfahrensbeispiele aus der Oberflächentechnik
Urformen	Zusammenhalt schaffen	Gießplattieren, elektrolytische Abscheidung als Aufbautechnik
Umformen	Zusammenhalt beibehalten	Eindrücken, Walzen, Strahlen
Trennen	Zusammenhalt vermindern	Reiben, Drehen, Fräsen, Bohren, Läppen, Hobeln, Honen, Räumen, Schleifen, Polieren, Elektroerodieren
Fügen	Zusammenhalt vermehren	Kleben, Löten, Walzplattieren, Sprengplattieren
Beschichten	Zusammenhalt vermehren	Lackieren, elektrolytische Abscheidung, PVD, CVD, Thermisches Spritzen, Schmelztauchverfahren, Auftragschweißen, Auftragslöten
Stoffeigenschaften ändern		Wärmebehandeln, Randschichthärten, Glühen, thermochemische Diffusionsverfahren, Randschichtumschmelzen

Oberflächentechnik den Hauptgruppen zugeordnet werden. Häufig werden die Verfahren der Oberflächentechnik nach dem Aggregatzustand der Ausgangsstoffe zur (Rand-) Schichterzeugung eingeteilt (Abb. 1.16). Je nach Anforderungsprofil und Funktion erfolgt die Auswahl der geeigneten Oberflächentechnik hinsichtlich geeigneter Schichtwerkstoffe, der Schichtdicke, der Beschichtungstemperaturen und prozessbedingter Einschränkungen beschichtbarer Geometrien.

Zur Erzeugung der hier betrachteten Schutzschichten gegen Verschleiß und Korrosion sowie zur Reibminderung oder Wärmedämmung eignen sich die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Verfahren:

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • (Elektro-) chemischen Metallabscheidung • Konversionsverfahren • Thermochemische Diffusionsverfahren • Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) • Chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) • Sol-Gel-Verfahren | <ul style="list-style-type: none"> • Schmelztauchverfahren • Emaillieren • Thermisches Spritzen • Auftragslöten • Auftragschweißen • Plattieren |
|---|---|

Abbildung 1.17 zeigt eine Übersicht zu Marktanteilen wichtiger Verfahren der Oberflächentechnik in Deutschland aus dem Jahr 2005. Den weitaus größten Marktanteil nehmen dabei die galvanischen Verfahren ein. Zu den Wärmebehandlungen zählen unter anderem thermochemische Diffusionsverfahren wie das Nitrieren und Einsatzhärten. Einen bedeutenden Anteil findet man auch in der mechanischen Bearbeitung. Hierzu gehören neben Strahlverfahren vor allem spanende Verfahren wie das Polieren, Schleifen, Honen.

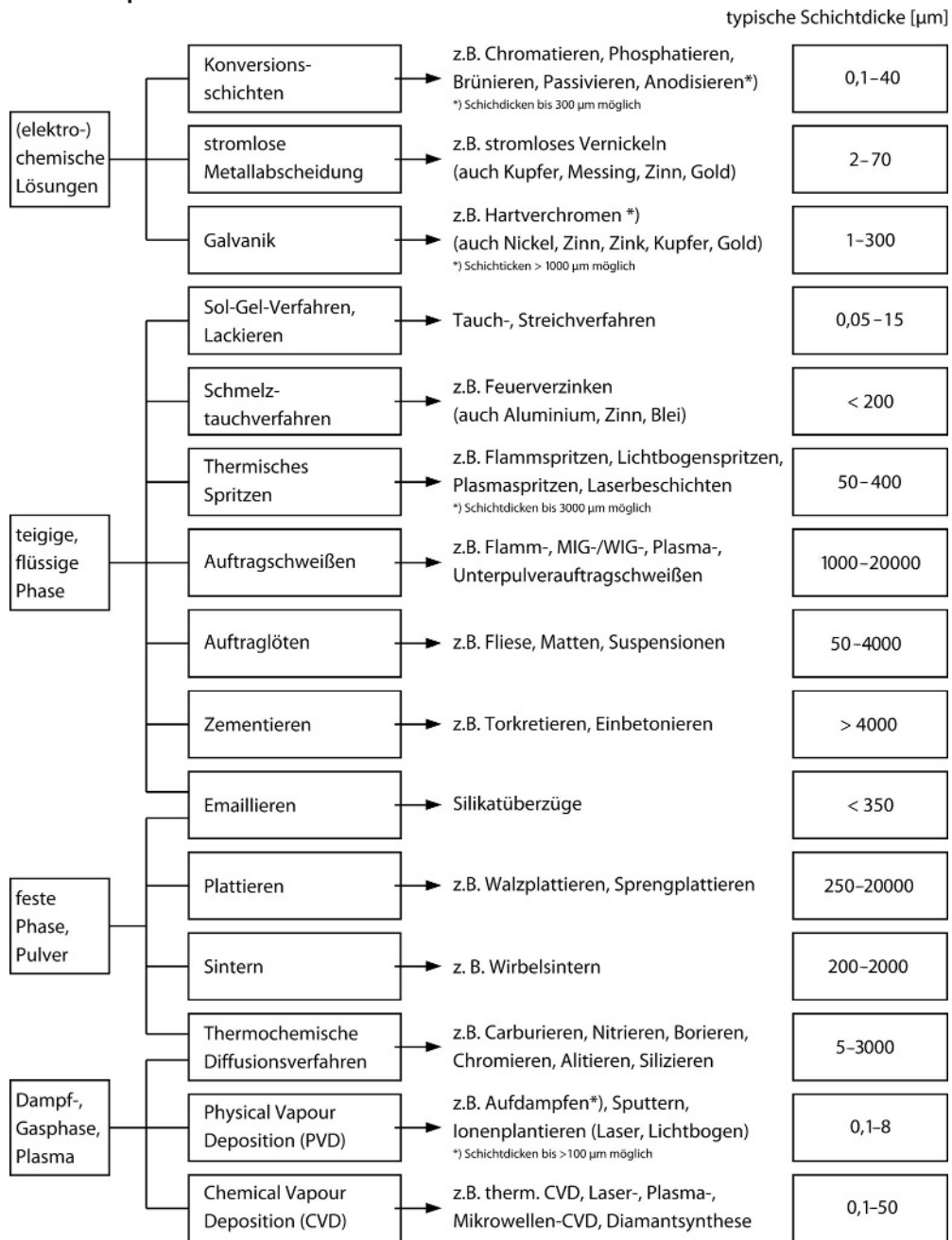


Abb. 1.16 Einteilung der Verfahren der Oberflächentechnik nach Aggregatzuständen der Ausgangsstoffe mit Näherungswerten typischer Schichtdicken (ohne organische Beschichtungen wie z.B. Lackierungen oder Gummierungen) (in Anlehnung an [11])

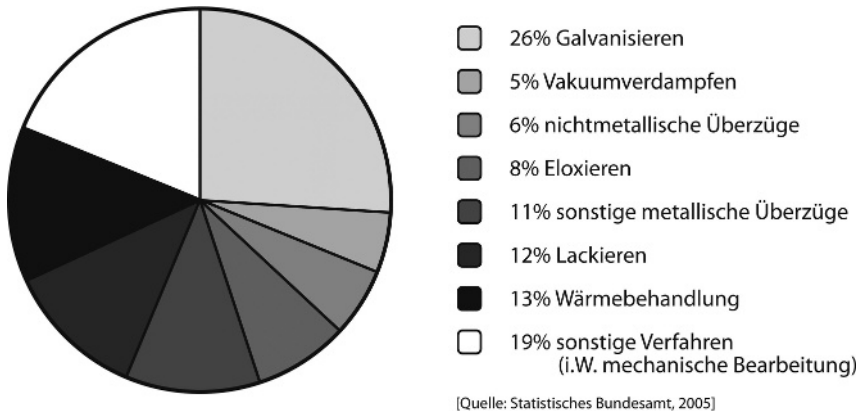


Abb. 1.17 Marktanteile der Oberflächentechnologien in Deutschland [12]

Literatur

- 1 Roth K., Gochermann J. (2007) Forschungsagenda Oberflächentechnik. DFO Service GmbH, Neuss, ISBN-Nr. 3-89943-068-9.
- 2 Schröter W., Latenschläger K.-H., Bibrack H. (1995) Taschenbuch der Chemie. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main.
- 3 Wilk, P. (2006) Vorlesung „Korrosion“. Leibniz Universität Hannover.
- 4 Weißmantel Ch., Lenk R., Forker W., Linke D. (1982) Kleine Enzyklopädie Struktur der Materie. VEB Bibliographisches Institut, Leipzig.
- 5 Rabel W. (1971) Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack*, 77 (10), S. 997–1005.
- 6 Young T. (1805) *Phil. Trans. Roy. Soc.* 9, S. 255, London.
- 7 Frederikson M., Ström G., Stenius P. (1987) Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *Journal of Colloid and Interface Science* 119 (2), S. 352–361.
- 8 Dupré A. (1869) *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, S. 369.
- 9 Reiss H. (1992) Warum gibt es Benetzung? *Physik in unserer Zeit* 23 (5), S. 204–212.
- 10 Barthlott W., Neinhuis C. (1997) Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* 202, S. 1–8.
- 11 van Oeteren K.-A. (1980) Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe, Band 1. Carl Hanser Verlag, München, Wien, ISBN 3-446-12547-7.
- 12 Statistisches Bundesamt (2005).
- 13 DIN EN ISO 4287. (2010) Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1:2009, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- 14 DIN 4760. (1982) Gestaltabweichungen; Begriffe, Ordnungssystem, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- 15 DIN 8580. (2003) Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin; Beuth Verlag GmbH, Berlin.

