



**PFORZHEIMER
WERKSTOFFTAG**

Pforzheimer Werkstofftag 2014

TAGUNGSBAND

25. September 2014
CongressCentrum Pforzheim

www.pforzheimer-werkstofftag.de
www.hochform-pforzheim.de

Unterstützt durch:



HOCHSCHULE PFORZHEIM 



Impressum

Herausgeber: Prof. Dr. Ansgar Häfner, Prof. Dr. Norbert Jost, Prof. Dr. Karl-Heinz Rau, Prof. Dr. Roland Scherr,
Prof. Dr. Christa Wehner, Prof. Dr. Hanno Beck (geschäftsführend; hanno.beck@hs-pforzheim.de)

Ausgabe: September 2014

ISSN-Nr.: 0946-3755

**TAGUNGSBAND ZUM
PFORZHEIMER WERKSTOFFTAG 2014
Band 149**

**der Publikationsserie „Focus Werkstoffe“
Norbert Jost, Roman Klink (Hrsg.)**

INHALTSVERZEICHNIS

Prof. Dr.-Ing. Norbert Jost, Roman Klink

Vorwort der Herausgeber **6**

Dr. Ralf Kindervater – BIOPRO Baden-Württemberg GmbH

Biobasierte Kunststoffe als innovative Werkstoffe für die Medizintechnik **7**

Gerd Siekmeyer – ADMEDES SCHUESSLER GmbH

Nitinol Funktions-Werkstoffe – Schlüsseltechnologien, neue Potenziale
und Impulse für die Biomedizin und minimalinvasive Medizintechnik **11**

Honorarprof. Dr. Carlo Burkhardt –

Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG

Metallpulverspritzguss – Komplexe Bauteile in höchster Präzision **17**

Michael Ulbricht – GE Measurement & Control

Prüfung medizinischer Produkte mittels digitaler Röntgeninspektionen
und Computertomographie **29**

Dr.-Ing. Frank Wehrheim/Dr.-Ing. Siegfried Ginter –

Richard Wolf GmbH

Endoskopietechnik – eine werkstofftechnische Herausforderung **37**

Dr. Markus Wohlschlögel – ADMEDES SCHUESSLER GmbH

Nitinol – Biokompatibilität als Implantatmaterial **51**

Dr.-Ing. Giorgio Cattaneo – Acandis GmbH & Co. KG

Miniaturisierung in der neurovaskulären Intervention – die Rolle
moderner Werkstoffe **63**

Dr. Stefan Knoll – G.RAU GmbH & Co. KG

Stark wie Herkules – NiTi ein Aktormaterial mit ungenutzten Reserven.
Thermische Aktoren in der Automobil- und Gerätetechnik **75**

**Claudia Legner, U. E. Klotz und W.-A. Heiß – Forschungsinstitut
für Edelmetalle und Metallchemie (fem)**

Herstellung und Charakterisierung von zinkbasierten,
bioresorbierbaren Legierungen **85**

Arjan J. H. Stok – STOQ Managementservice	
<u>Materialien in der Medizintechnik – von der Idee zum CE</u>	95
Dr. Ekkehard Füglein – NETZSCH-Gerätebau GmbH	
<u>Materialcharakterisierung mit Hilfe der thermischen Analyse</u>	101
Dr. Rainer Menge – Ocdira-Tec GmbH	
<u>Neue Möglichkeiten zur Vorerwärmung beim Warmplattieren von Bändern</u>	113
M. Sc. T. Stöberl, Prof. Dr.-Ing. F. Mantwill, Dr. D. Welting – Robert Bosch GmbH	
<u>Untersuchung des Tribologischen Verhaltens von mit wässriger Harnstofflösung geschmierten Systemen zur Abgasnachbehandlung</u>	121
Hans-Peter Monzel – ATM GmbH	
<u>Polymere Faserverbundwerkstoffe – Die Werkstoffe und deren Präparation zur lichtmikroskopischen Beurteilung</u>	133
Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky – Hochschule Pforzheim und Fraunhofer-Institut für chemische Technologie	
<u>Neue Verfahren zur Verwertung von Verbundwerkstoffen</u>	151
Verzeichnis der bisher erschienenen Beiträge der Hochschule Pforzheim	166

Vorwort der Herausgeber

Der Pforzheimer Werkstofftag konnte sowohl 2012 als auch 2013 eine durchweg sehr positive Resonanz verzeichnen. Anlass genug für uns, den Pforzheimer Werkstofftag auch in diesem Jahr fortzuführen – und vor allem inhaltlich fortzuschreiben.

Die eintägige Veranstaltung wird vom Institut für Werkstoffe und Werkstofftechnologien (IWWT) der Hochschule Pforzheim sowie vom städtischen Eigenbetrieb Wirtschaft und Stadtmarketing Pforzheim (WSP) im Rahmen der Cluster-Initiative HOCHFORM organisiert.

Mit dem Pforzheimer Werkstofftag setzen die Initiative HOCHFORM und das IWWT eine Fachveranstaltung um, die inhaltlich aktuelle Themen aus Industrie, Forschung und Entwicklung aufgreift. In diesem Jahr stehen Werkstoffaspekte in der Medizintechnik im Fokus der Fachvorträge.

Auch zukünftig soll mit dem Pforzheimer Werkstofftag eine kontinuierliche Schnittstelle zwischen Forschung und Entwicklung, industrieller Anwendung und Lehre geschaffen werden. Wir hoffen, dem interessierten Leser des hier vorliegenden Tagungsbandes auch dieses Jahr wieder ein reizvolles Programm zusammengestellt zu haben, und wünschen bei der Lektüre viele und vielleicht hier und da auch ganz neue Einblicke in das innovative Gebiet der Werkstoffe.

Pforzheim, im September 2014

Prof. Dr.-Ing. Norbert Jost
Roman Klink

Biobasierte Kunststoffe als innovative Werkstoffe für die Medizintechnik

Dr. Ralf Kindervater,
BIOPRO Baden-Württemberg GmbH

Die Rolle der BIOPRO Baden-Württemberg im Innovationsprozess von Medizintechnikunternehmen

Die BIOPRO Baden-Württemberg GmbH ist die Innovationsagentur des Landes Baden-Württemberg für die Themenfelder Gesundheitsindustrie (Medizintechnik, Pharmazeutische Industrie und Biotechnologie) und Bioökonomie (Nachhaltige Wirtschaft auf Basis nachwachsender Rohstoffe, ohne weitere Nutzung fossiler Rohstoffe).

Im Rahmen der Aktivitäten im Bereich der Bioökonomie beschäftigt sich die BIOPRO seit 2006 mit dem Thema Biopolymere und biobasierte Werkstoffe und koordiniert eine Clusteraktivität zu diesem Thema. Industriepartner aus diesem Cluster bearbeiten/bearbeiten in vom BMBF geförderten Projektkonsortien biobasierte Werkstoffe wie biobasierte Polyamide, Polymilchsäure, Polybuttersäure, biotechnologisch hergestelltes Alginat, thermoplastische Werkstoffe auf Basis von Lignin, modifizierter Cellulose und Collagen.

Im Umfeld der Betreuung der Unternehmen der Gesundheitsindustrie verfügt die BIOPRO über eine weitreichende Übersicht über die in Baden-Württemberg tätigen Unternehmen der Medizintechnik, der Pharmazeutischen Industrie und der Biotechnologie-Branche, deren Produkte, Technologieansätze und Dienstleistungsangebote. Zusätzlich unterhält die BIOPRO Kontakte in die hochschulbezogene, universitäre und außeruniversitäre Forschung und ist Partner im Technologietransfer.

Aus der Schnittmenge dieser beiden Tätigkeitsfelder haben sich in den zurückliegenden Jahren eine Anzahl von Synergiemomenten ergeben, da im Bereich der Medizintechnik viele Spezialkunststoffe Anwendung finden bzw. bei vielen verwendeten Kunststoffen über Oberflächenmodifikationen neue bzw. zusätzliche Materialeigenschaften eingestellt werden.

Derzeitige Problemstellungen beim Einsatz von Kunststoffen in der Medizintechnik

Heutige Problemstellungen in der Verwendung von Kunststoffen in medizintechnischen Anwendungen sind die oft nur geringen Mengengerüste an Kunststoffen und die hohen regulatorischen Anforderungen an die Sicherung der Materialqualität bei medizintechnischer Kunststoffanwendung.

Bei den meisten, großtechnisch hergestellten Kunststoffen, die in der Medizintechnik Anwendung finden, ist der entsprechende Mengenanteil zur Gesamtmenge derart gering, dass Kunststoffhersteller gegenüber Anwendern in der Medizintechnik nur geringe Prioritäten setzen. Im Fall der Einstellung der Produktion eines Kunststoffes mit medizintechnischer Anwendung werden Medizintechnikunternehmen besonders hart getroffen, da in diesem Fall nicht einfach Ersatzwerkstoffe für das gleiche Produkt eingesetzt werden können. Bei Verwendung eines geänderten Werkstoffes erlischt die Zulassung des entsprechenden Produktes bzw. wird ein erneutes Durchlaufen des Zulassungsprozesses erforderlich.

Lösungsansätze aus der Biotechnologie mit biobasierten Kunststoffen

Auf der Basis dieser Erkenntnisse liegt es nahe, die Vorteile biobasierter Werkstoffe aus biotechnologisch hergestellten Monomeren zu nutzen, die in einem auch kleinteilig darstellbaren Produktionsvolumen besteht und ggf. in für die Herstellung von pharmazeutischen Substanzen ausgelegten, GMP zertifizierten Anlagen hergestellt werden könnten.

Zusätzlich ergeben sich aus dem Potenzial für neue, ungewöhnliche Monomere aus biotechnologischer Herstellung interessante Möglichkeiten für die Medizintechnikbranche, an auch in Kleinmengen verfügbare neuartige Werkstoffe zu gelangen. So konnte im Projekt biobasierte Polyamide des Clusters Biopolymere und Biowerkstoffe der BIOPRO gezeigt werden, dass die Auswahl an klassischen, aus petrochemischen Rohstoffen preisgünstig verfügbaren Polyamiden wie beispielsweise PA 6, PA 6.6 und PA 12 um neue, bisher nicht verfügbare Polymere wie beispielsweise PA 4.10 und PA 5.10 mit verbesserten Werkstoffeigenschaften

genschaften, wie niedrigere Wasseraufnahmerate, geringere Dichte, höhere Thermobeständigkeit und verbesserten Oberflächeneigenschaften erweitert werden konnte.

Im Projekt Albiotex des Clusters wird derzeit der Weg zu biotechnologisch hergestelltem Alginat erforscht, einem molekular hochdefiniertem, polymerchemisch standardisiertem Biopolymer mit Anwendungspotenzial in der Medizintechnik, z. B. in der Wundversorgung.

Auch im Bereich modifizierter Lignin-, Cellulose- und Collagenpolymere liegen Innovationspotenziale für die Medizintechnik, in Form von Thermoplasten ebenso wie im Bereich von Folien und Beschichtungsmaterialien für medizintechnische Anwendungen.

Mit Verfahrensintegration zu kleinteiligen Produktionsanlagen

Zusätzlich hierzu sind derzeit Trends im Bereich der kunststofftechnischen Anlagenintegration zu erkennen, die im Bereich der Spritzcompounder und der Reaktivextrusion interessante, inline-fähige Prozessführungsregime ermöglichen. Erweitert man diese anlagen- bzw. prozesstechnischen Konzeptansätze um eine kleinvolumige biotechnologische Monomer Herstellungs- und Aufarbeitungslinie, gelangt man über die Anwendung regional verfügbarer, nachwachsender Rohstoffe für die biotechnologische Monomerherstellung zu kleinen dezentralen Kunststoffproduktionslinien, die in einer GMP-konformen Auslegung Medizintechnikunternehmen zu Eigenproduzenten von neuartigen, proprietären Kunststoffen bzw. Kunststoffprodukten machen könnte.

Nitinol Funktions-Werkstoffe – Schlüsseltechnologien, neue Potenziale und Impulse für die Biomedizin und minimalinvasive Medizintechnik

Gerd Siekmeyer,
ADMEDES SCHUESSLER GmbH

Zusammenfassung

Präzisionsrohre, Drahthalbzeuge und Feinbleche aus dem Werkstoff Nitinol, einer equi-atomaren intermetallischen Legierung aus Nickel und Titan, sind eine der wichtigsten Ausgangsmaterialien in der Fertigung von minimalinvasiven Medizinprodukten der Klasse III. Globale qualitäts- und regulatorische Anforderungen für medizinische Dauer-Implantate erfordern dabei modernste Werkstoff-Prüfverfahren, auch in Verbindung mit Simulations-Tools, wie Finite-Elemente-Berechnungen (FEM).

Diese Arbeit gibt einen Überblick, wie und mit welchen Verfahren sich die Komplexitäten unterschiedlicher biomechanischer Belastungsfälle an klassischen Nitinol-Halbzeugen genau untersuchen und dann die Werkstoffreaktionen verstehen bzw. interpretieren lassen.

Neue und innovative Verfahren (z. B. in Kombination mit Polymeren, Ultrakurz-puls-Lasern und auf der Basis von PVD-Sputtern) ergänzen die Fertigung klassischer, aus Schmelzen gefertigter Halbzeuge, für innovative biomedizinische Produkte und Komponenten. Die verfahrensbedingten Unterschiede und die werkstofftechnischen Designmöglichkeiten, im Vergleich zu klassischem Nitinol, werden beschrieben. Es wird aufgezeigt, wie die Verbindung moderner Verfahren und Werkstofftechnik hier neue biomedizinische Potentiale für intelligente Implantate und weitere minimal-invasive Therapieformen eröffnen (z. B. für selbstexpandierende Elektroden, Implantate zur Neuromodulation oder in der regenerativen Medizin).

Einleitung

Nitinol ist der am weitesten verbreitete Formgedächtnis-Werkstoff. Aufgrund der thermischen oder stress-induzierten martensitischen Phasenumwandlung kann sich Nitinol, als einer der wenigen metallischen Legierungen und Werkstoffe, von Dehnungen bis zu max. 10 % reversibel erholen [1]. Das als Superelastizität bezeichneten Werkstoffverhalten der kraft-induzierten Transformation, wird besonders in der minimal-invasiven, modernen „Schlüssellochmedizin“ eingesetzt. In Verbindung mit ultra-präzisen Lasern, Wärmebehandlungs-Prozessen und elektrochemischen Fertigungsverfahren werden diese Materialien für implantierbare Medizin-Produkte, wie endovaskuläre Stents, Herzklappen-Rahmen, Vena-Cava Filtern oder Katheter-Instrumenten angewendet (**Bild 1**).

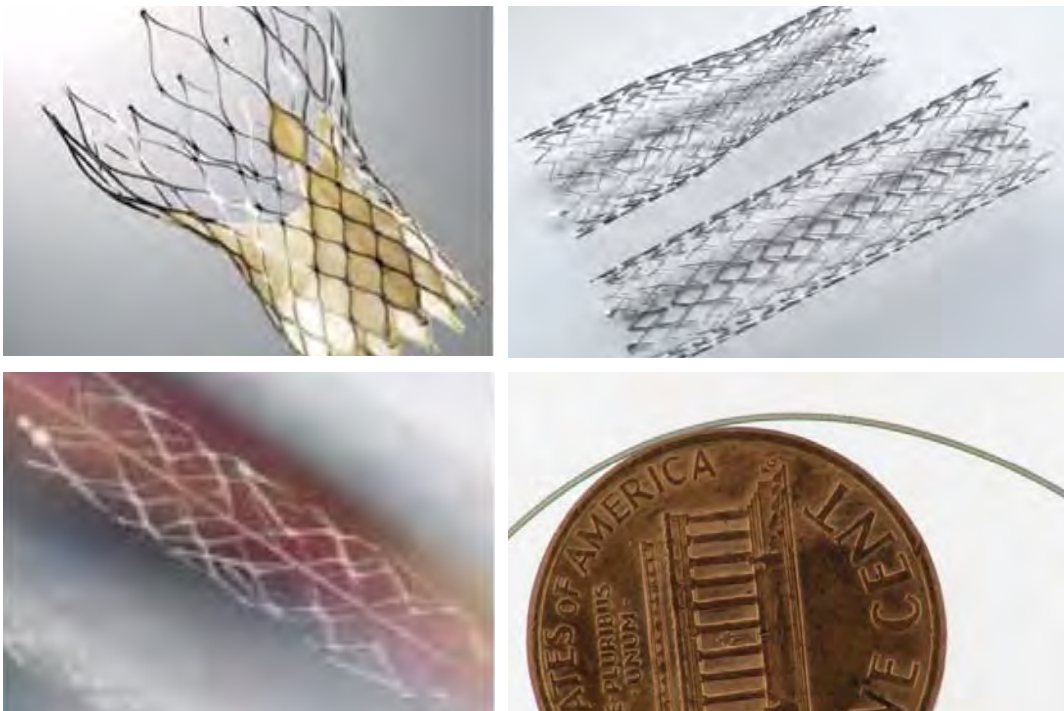


Bild 1: Beispiele für biomedizinische vaskuläre Produkte/Komponenten aus Nitinol Funktionswerkstoffen (Herzklappenrahmen – links-oben, Stents – rechts-oben, Neuro-Clot-Retriever – links-unten, hochflexible Mikro-Katheter – rechts-unten).

Aufgrund der meist zyklischen, biomechanischer Kräfte und Dehnungen bei – oft „life-critical“ – biomedizinischen Langzeit-Anwendungen, ist das volle Verständnis für das mechanische Werkstoffverhalten durch eine genaue Werkstoffcharakterisierung für eine Produkt-Zulassung notwendig (Tabelle 1.00). Besonders kritisch – bei medizintechnischen Produkten, wie z. B. vaskulären Implantaten – ist dabei

das Ermüdungsverhalten und die zugrunde liegenden Bruchmechanismen [2, 3, 4] (**Bild 2**).

Verfahren & Normen	Anwendung der Werkstofftechnik
Finite Element Methode (FEM/FEA)	Simulation des Werkstoffverhaltens
Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ASTM 2004	Thermische Analyse des funktionalen Werkstoffverhaltens
Mechanischer <i>A_f</i> -Test ASTM 2082	Funktionale <i>A_f</i> -Temperatur
Betriebsfestigkeit (Fatigue-to-Success, Fatigue-to-Fracture) ASTM F2477/ASTM F04.30.06	Kurzzeitfestigkeit, Zeit(schwing)-Festigkeit, Dauerfestigkeit
Radialkraftmessung (RFT) EN14299, EN12006, ISO25539	Messung der radialen Widerstands - und chronischen Öffnungs-Kraft
Zugprüfung ASTM E8, ASTM F2516, EN10002	Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Tabelle 1: Die wichtigsten Verfahren und Methoden zur mechanischen Charakterisierung des funktionalen Werkstoffverhaltens von Nitinol

Bei Funktions-Werkstoffen wird die materialtechnische Charakterisierung mit einer Reihe moderner Prüfverfahren durchgeführt, die nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Material und Methoden

Bild 2 zeigt das typische Studien-Design der werkstofftechnischen Prüfung, speziell der mechanischen Charakterisierung eines funktionalen Biowerkstoffes. Zu Beginn der werkstofftechnischen Untersuchungen steht ein repräsentatives Probandendesign bzw. die dimensionelle und funktionale Probendefinition. Als Proben haben sich Mikro-Zugproben bzw. Mikro-Diamonds (**Bild 3**) etabliert. Durch diese Probenform lassen sich neben Druck- und Zugbelastungen auch thermo-mechanische und funktionale Werkstoffeigenschaften (z. B. das werkstofftechnische Ermüdungsverhalten), unter möglichst realistischen biomechanischen Bedingungen, genauer und beschleunigt untersuchen.

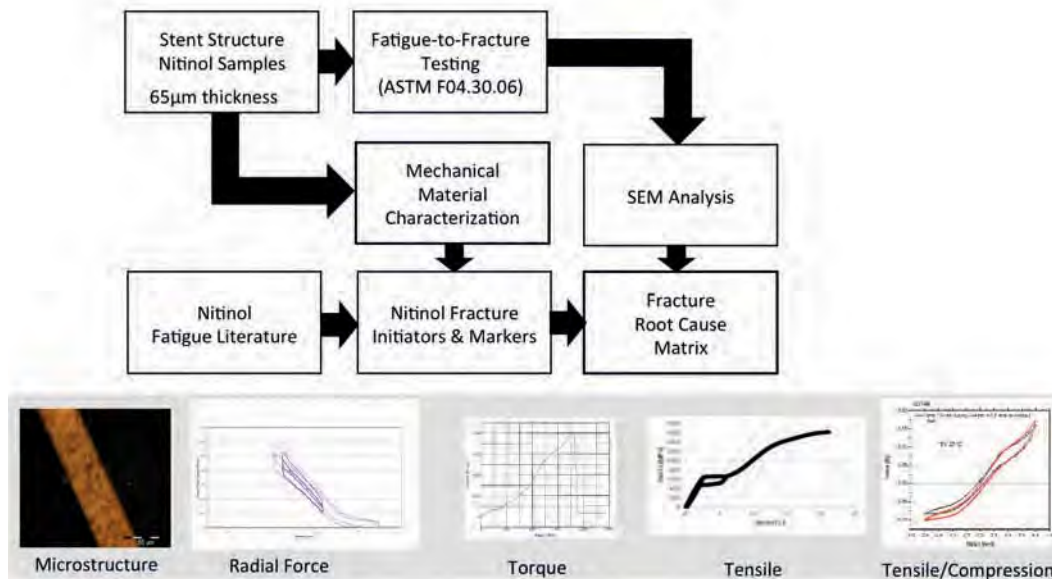


Bild 2: Design einer typischen werkstofftechnischen Untersuchungsstudie zur mechanischen Charakterisierung des funktionalen Biomaterials Nitinol.

Für die numerische Simulation der werkstofftechnischen Belastungen gibt es komplexe konstitutive Materialmodelle, die auf mechanischen Kennwerten der Zug-Dehnungsmessung aufbauen. Damit ist dann die weitere Parametrisierung von werkstofftechnischen Untersuchungen (z. B. für das thermo-mechanische Verhalten oder Ermüdungsverhalten) möglich (**Bild 4 und 5**). Wichtig ist immer, dass diese Modellberechnungen auch real verifiziert werden. In Abhängigkeit von der Probengeometrie kann das sehr schwierig sein (Mikrodimensionen, erforderliche Mess- und Einstell-Präzision, Handling etc.).

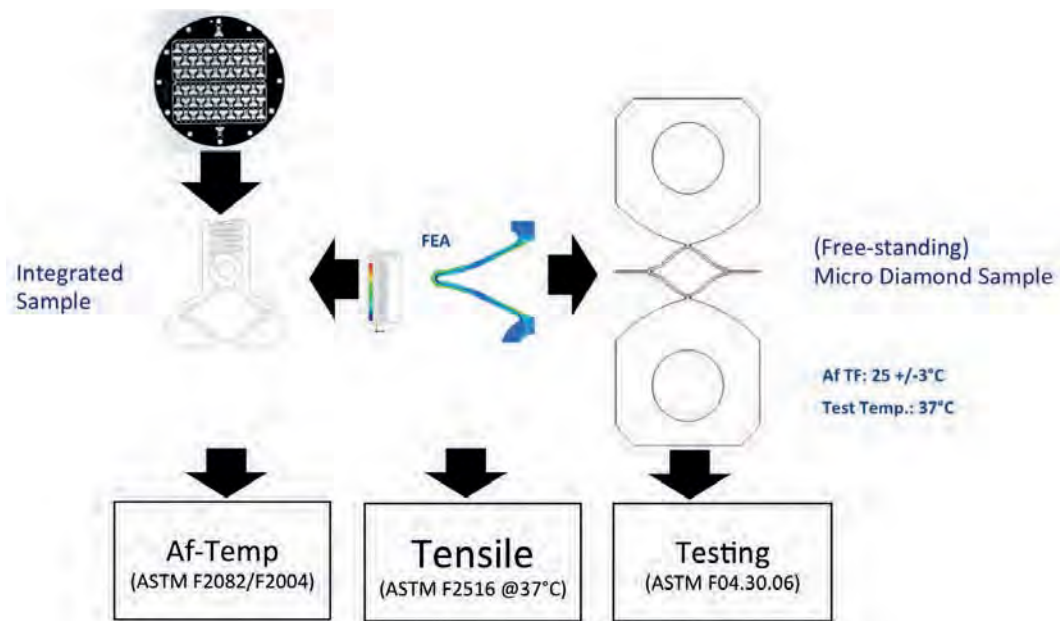


Bild 3: Probengeometrie und Bestimmung dynamischer und funktionaler werkstofftechnischer Kennwerte, mit Hilfe von FEM Berechnungen.

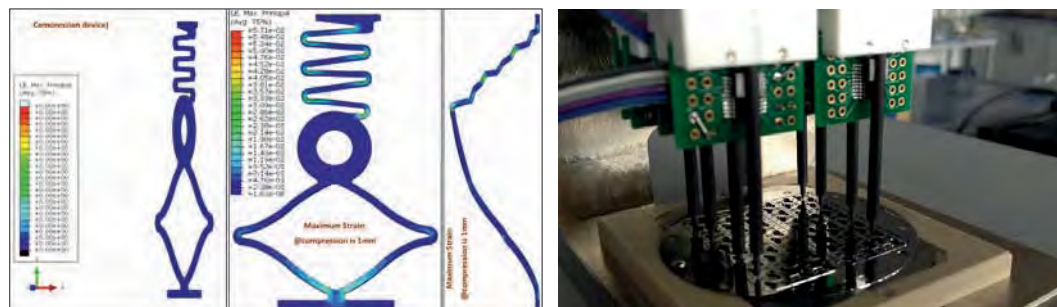


Bild 4: FEM Simulation (links) für die Parametrisierung einer thermo-mechanischen und werkstofftechnischen Vermessung der Af-Temperatur an einer Nitinol-Wafer-Probe (rechts).

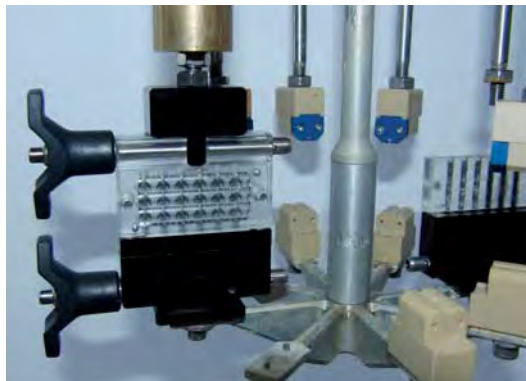
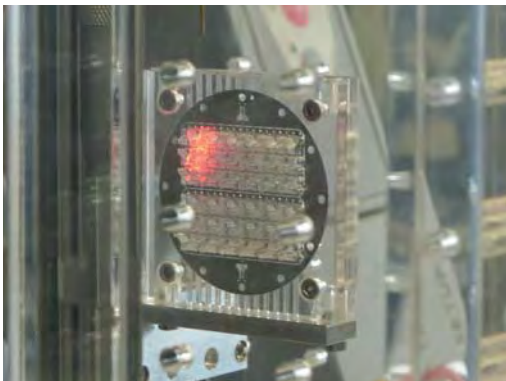


Bild 5: Elektrodynamischer Dauerprüfstand (Instron E1000) zur Bestimmung des Ermüdungsverhaltens (obere Reihe) bzw. Zugprüfung mit Laser-Extensometer (Zwicki 2020) zur kontaktlosen Dehnungsmessung (untere Reihe) an Mikro-Diamonds in Wafer-Proben.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 5 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für das Spannungs-Dehnungs-Verhalten in Nitinol über 25 konsekutive Zyklen. Der Vergleich findet hier an Proben aus Nitinol Schmelzen und gesputtertem Nitinol statt. Bei gesputtertem Nitinol tritt neben einer Variation der E-Module und einer größeren Bruchdehnung auch spannungsinduzierter Martensit auf, der zu einer bleibenden Dehnung führt. Unterschiede in den Plateauspannungen beruhen nur auf Unterschieden in der A_f -Temperatur (Clausius Clapeyron Beziehung [5]).

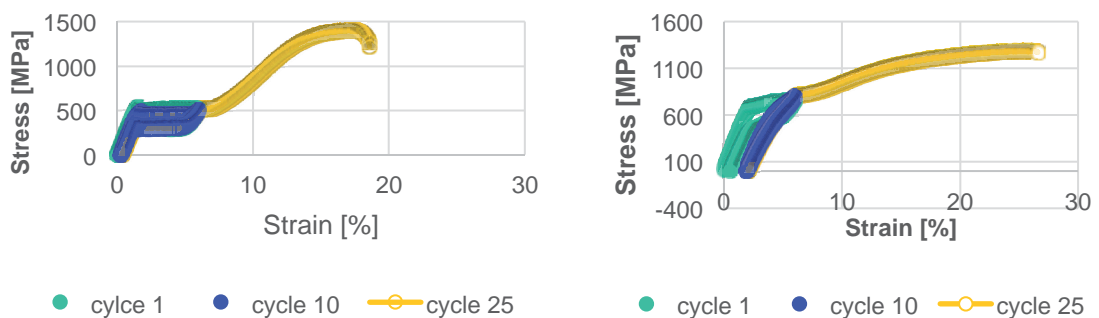


Bild 6: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens (über 25 Zyklen) von Proben aus geschmolzenem (links) zu gesputtertem (rechts) Nitinol.

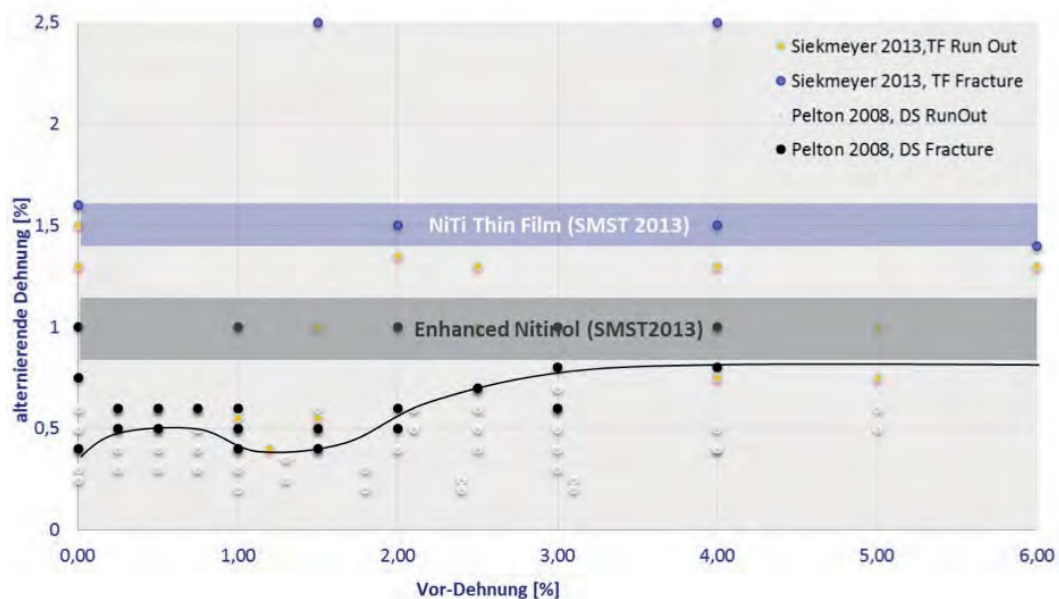
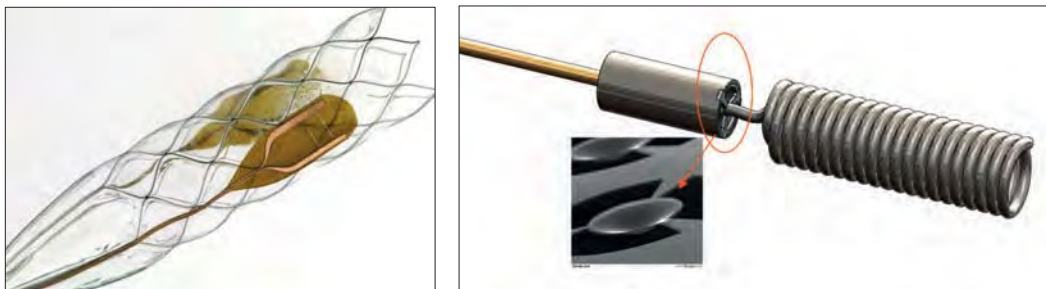


Bild 7: Dauerfestigkeit für unterschiedlich prozessierte Nitinol-Werkstoffe.

In **Bild 6** ist die Dauerfestigkeit für unterschiedlich prozessiertes Nitinol Material (über unterschiedliche Vor-Dehnungen) gezeigt. Proben aus geschmolzenem Nitinol zeigen hier die niedrigste Dauerschwingfestigkeit mit einer Belastungsgrenze von ca. 0.5 % $\frac{1}{2}$ alternierender Dehnung. Im Vergleich dazu liegt die Belastungsgrenze für Proben aus gesputtertem Nitinol bei ca. 1.5 % $\frac{1}{2}$ alternierender Dehnung [2, 6]. Aus der Bewertung des biomedizinischen Anwendungsfalles für ein Medizinprodukt, im Vergleich zu diesen Ergebnissen, wird dann die entsprechende Werkstoff- und Prozessauswahl vorgenommen bzw. ist die entwickelte Design- und Fertigungslösung zulassungsfähig.

Ausblick und Impulse

Seit der Entdeckung der Superlegierung Nitinol in den 1960er Jahren, findet dieser Funktions-Werkstoff technischen Einsatz in Aktuatoren, Federn oder minimal-invasiven biomedizinischen Komponenten, wie Stents und Herzklappenrahmen. In Kombination mit neuen technischen Fertigungs-Verfahren der Mikrotechnik [6], sind mit diesem Werkstoff neue Medizintechnik-Produkte für viele weitere minimal-invasive Therapien möglich.



*Bild 8: Beispiele für neue biomedizinische Produkte und Komponenten aus Nitinol.
Links ist ein polymerbeschichteter Stenträger mit flexiblen Mikroelektroden für die Neuromodulation gezeigt.
Rechts eine Aneurysm-Platinspirale (Durchmesser ca. 0.2 mm), die über einen Mikroaktuator (1 mm x 0.25 mm) aus gesputtertem Nitinol vom Katheter getrennt wird.*

Grundlage für innovative und sichere Medizintechnik-Anwendung und -Verfahren von Nitinol Funktionswerkstoffen sind immer moderne werkstofftechnische Verfahren.

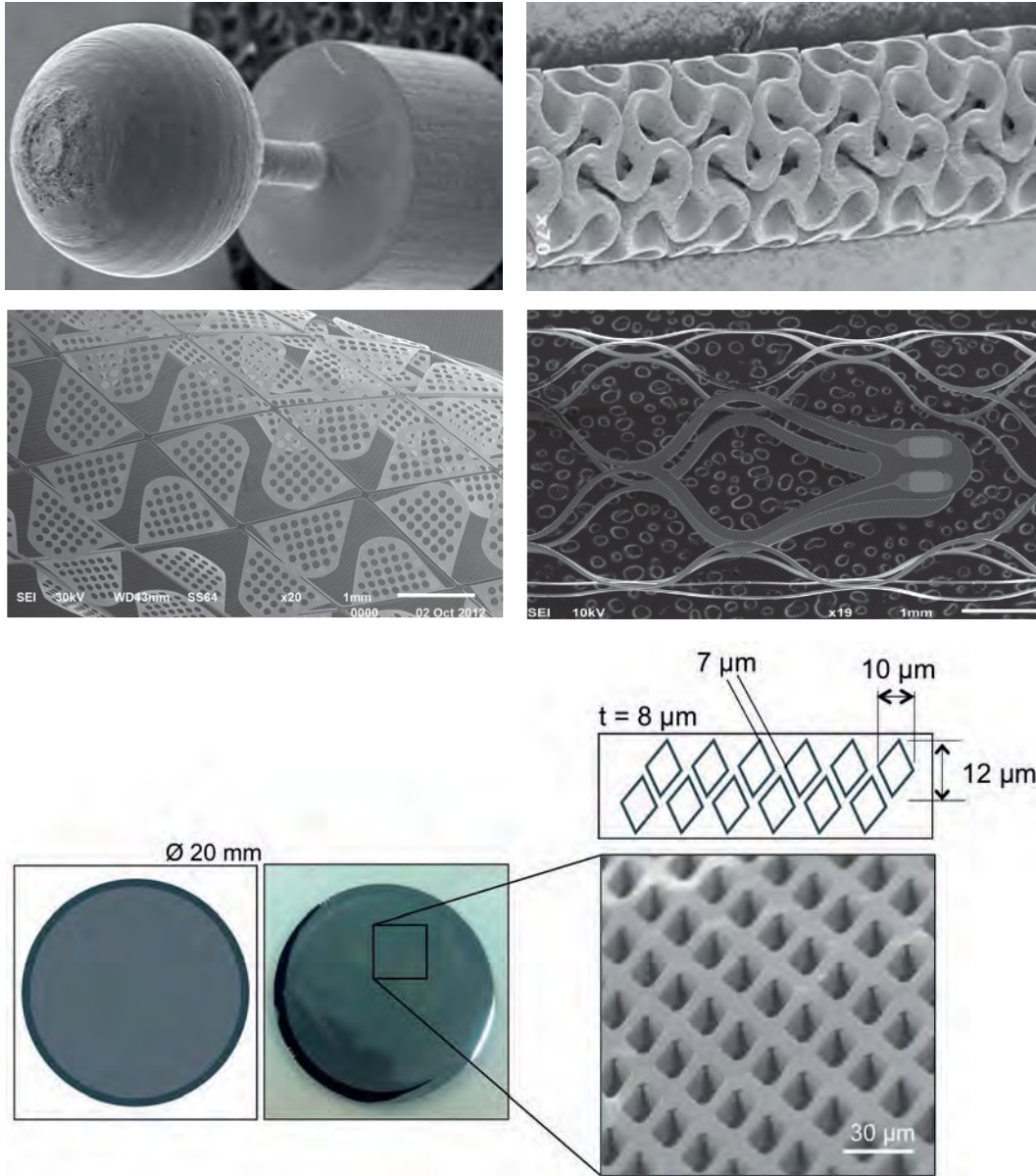


Bild 9: Beispiele neuer biomedizinischer Anwendungspotenziale von Nitinol (durch Ultrakurzpuls-Lasern (UKP) und PVD-Sputtern). Obere Reihe: hochflexible Wellen, für den Einsatz in Mikrokathetern.
Mittlere Reihe: Integrierte „Flaps“ und Elektroden auf Stentträgern für die Neuro-Medizintechnik.
Untere Reihe: Poröse Mikrosubstrate für den Einsatz in der regenerativen Medizin [8].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T.W. Duerig and A.R. Pelton, Ti-Ni Shape Memory Alloys, Material Properties Handbook Titanium Alloys, R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings, Ed., *ASM International, Materials Park, OH*, 1994, pp. 1035–1048
- [2] A.R. Pelton et.al., Nitinol Fatigue: A Review of Microstructures and Mechanisms, *SMST Proceedings SMST2010, JMEPEG*, vol. 20, 2011, pp. 613–617
- [3] S.W. Robertson, A.R. Pelton et al., Mechanical Fatigue and Fracture of Nitinol, *Int. Mater. Rev.*, 2012, 57(1), pp. 1–36
- [4] X.-Y. Gong, D. J. Chwirut et.al., An Informative, Fast, and Reliable Approach for Assessing Medical Implant Durability, 2009, JAI-ASTM
- [5] Pelton, A. et al., in *SMST-2000: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, eds. S.M. Russell and A.R. Pelton, Pacific Grove, California: International Organization on SMST, 2001, pp. 361–374
- [6] G. Siekmeyer, A. Schüßler et.al., Comparison of the Fatigue Performance of Commercially Produced Nitinol Samples versus Sputter-Deposited Nitinol, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2014, 23(7), pp. 2437–2445
- [7] R. Lima de Miranda, C. Zamponi, and E. Quandt, Micropatterned Freestanding Superelastic TiNi Films, *Adv. Eng. Mater.*, 2013, 15(1-2), pp. 66–69
- [8] Y. Onuma and P. Serruys, Bioresorbable Scaffold—The Advent of a New Era in Percutaneous Coronary and Peripheral Revascularization, *Circulation*, 2011, 123, p 779–797

Metallpulverspritzguss – Komplexe Bauteile in höchster Präzision

Honorarprof. Dr. Carlo Burkhardt,
Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG

Vom Pulver zum hochpräzisen Bauteil

Das Spritzgießen von Kunststoffen ist ein seit Jahrzehnten bekanntes und aus der modernen Technik nicht mehr wegzudenkendes Herstellungsverfahren. Unzählige Gebrauchs- und Dekorationsgegenstände aus „Plastik“ umgeben uns im Alltag – von einfachen Blisterverpackungen für Medikamente oder Lebensmittel bis hin zu komplexen, für höchste Beanspruchungen ausgelegten Funktionsbauteilen in Industriegütern oder Fahrzeugen (**Bild 1**).

Das Spritzgießen bietet eine nahezu unendliche Formenvielfalt bei geringen Fertigungskosten, weshalb dieses Verfahren bei Kunststoffen seit den 1960er-Jahren einen unvergleichlichen Siegeszug angetreten hat und man zur Beschreibung unserer Epoche neben dem Schlagwort „Informationszeitalter“ auch den Begriff „Kunststoffzeit“ als Analogie zu Eisen- oder Bronzezeit verwendet.

Spritzgegossene Kunststoffe eignen sich allerdings nicht für jedwede Anwendungen. Insbesondere bei hohen mechanischen und/oder thermischen Belastungen zeigen metallische und keramische Werkstoffe im Vergleich zu Kunststoffen ein deutlich überlegenes Verhalten: höhere Festigkeit, größere Steifigkeit, höhere Einsatztemperaturen und gegebenenfalls besondere elektrische, magnetische oder thermische Eigenschaften. Somit sind Metalle und Keramiken weiterhin unverzichtbare Konstruktionswerkstoffe für technisch anspruchsvolle Anwendungen.

Da sich Metalle und Keramiken in konventionellen Herstellungsverfahren wie z. B. dem Zerspanen oder Gießen deutlich schwerer verarbeiten lassen als Kunststoffe, insbesondere bei komplexen Geometrien, lag der Wunsch nahe, die Einfachheit der Formgebung beim Spritzgießen mit den besseren Materialeigenschaften der Metalle bzw. Keramiken zu verbinden: Die Idee des Pulverspritzgießens, kurz PIM (englisch für *Powder Injection Moulding*), war geboren. Beim Pulverspritzgießen wird feines Metall- oder Keramikpulver mit einem organischen Binder vermischt und dann auf einer Spritzgussmaschine in Form gebracht. Anschließend wird der Binder wieder entfernt und das Bauteil bei hoher Temperatur in einem Ofen gesintert. Als Ergebnis erhält man ein rein metallisches bzw. keramisches Enderzeugnis, das die mechanischen Vorteile gesintertter Bauteile mit der großen Formgebungsvielfalt des Spritzgießens verbindet. Bekannt ist das Pulverspritzgießen bereits seit etwa 1920, als erste keramische Gehäuse für Zündkerzen mit diesem Verfahren gefertigt wurden. Industriell konnte sich das Pulverspritzgießen aber erst seit etwa 1980 mit der Fertigung kleiner, hochpräziser metallischer Bauteile für Industriegüter und Handfeuerwaffen etablieren.



Bild 1: Kunststoffspritzgussteile

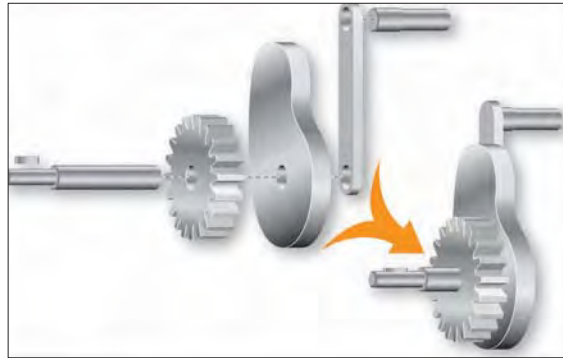


Bild 2: Ein Bauteil statt Montage vieler Einzelteile

Heute ist das pulvermetallurgische Spritzgießen ein wirtschaftliches Fertigungsverfahren für Großserienprodukte, das vor allem bei der Herstellung kleinerer bis mittelgroßer Bauteile mit eher komplexer Geometrie und einem Gewicht von 0,1 bis etwa 150 Gramm zur Anwendung kommt. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist beispielsweise, dass Bauteile mit anspruchsvoller Geometrie, die in konventionellen Verfahren nur mehrteilig zu fertigen sind, in einem einzigen Stück hergestellt werden können (**Bild 2**). Haupteinsatzgebiete sind der Automobil- und Maschinenbau, die Mess- und Steuerungstechnik, die Feinmechanik und der Waffenbau, die Schloss- und Beschlagindustrie, die Werkzeugtechnik sowie der Bereich der Haushaltsgeräte.

Das Pulverspritzgussverfahren

Das Pulverspritzgießen gehört nach DIN 8580 fertigungstechnisch zu den Urformverfahren und stellt eine Untergruppe des Spritzgießens dar. Ausgehend von den verarbeiteten Werkstoffgruppen unterteilt es sich in das Metallpulverspritzgießen (Metal Injection Moulding; MIM) und in das Keramikpulverspritzgießen (Ceramic Injection Moulding; CIM).

Die Prozessschritte des Pulverspritzgießens

Das Pulverspritzgießen besteht aus den vier aufeinanderfolgenden Prozessschritten Feedstockproduktion, Spritzgießen, Entbindern und Sintern, die schematisch in **Bild 3** dargestellt sind. Das fertige Bauteil kann anschließend noch einer Nachbehandlung unterzogen werden.

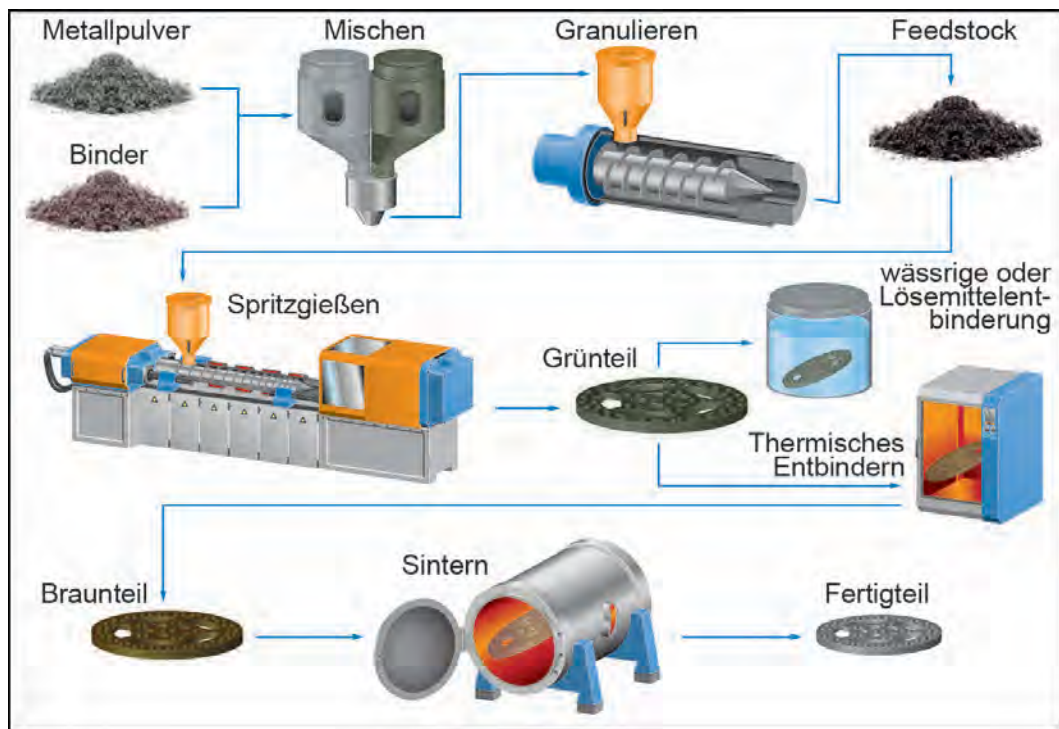


Bild 3: Der Metallpulverspritzgussprozess (schematisch)

Feedstockproduktion

Im ersten Prozessschritt wird ein feines Metall- oder Keramikpulver mit einem organischen Binder zu einer homogenen Masse vermischt, die analog zur Kunststoffverarbeitung in einem Spritzgussprozess verarbeitet werden kann. Diese Metall-/Kunststoffmischung nennt man Feedstock.

Spritzgießen

Dieser Feedstock wird in verflüssigter Form (üblicherweise bei erhöhter Temperatur) in ein geschlossenes Werkzeug eingespritzt, wo er durch gezielte Temperaturführung die Form (Kavität) erst komplett ausfüllt und anschließend plastifiziert. Der so entstandene Formkörper (Grünteil oder Grünling) weist schon alle typischen geometrischen Merkmale des fertigen Bauteils auf.

Entbindern

Nach Entnahme des Grünteils aus der Spritzgussmaschine wird der Binder im nächsten Prozessschritt, dem Entbindern, wieder entfernt. Es entsteht ein rein metallisches oder keramisches Bauteil.

Sintern

Der nach dem Entbindern zurückbleibende poröse Formkörper, nun Braunteil oder Bräunling genannt, wird durch Sintern bei hoher Temperatur zu einem Bauteil mit seinen endgültigen geometrischen und mechanischen Eigenschaften verdichtet.

Nachbearbeitung

Durch Pulverspritzgießen hergestellte Bauteile weisen eine sehr hohe Dichte auf (typischerweise >96 %) und können allen denkbaren Wärme- und Oberflächenbehandlungen unterzogen werden, die auch bei konventionell gefertigten metallischen oder keramischen Bauteilen anwendbar sind.

Abgrenzung zu anderen Herstellungsverfahren

Das Metallpulverspritzgießen (MIM-Verfahren) konkurriert mit der spanenden Herstellung, dem Presssintern und dem Feinguss. Im Vergleich zur spanenden Fertigung oder zum Presssintern von einfachen, rotationssymmetrischen Bauteilen ist es unter Kostenaspekten klar im Nachteil. Das MIM-Verfahren weist jedoch immer dort Vorteile auf, wo komplexe Geometrien, spezielle Werkstoffanforderungen, hohe Präzision und geringe Fehlerquoten gefordert sind oder teure Nacharbeit vermieden werden soll. Hinterschnitte, Bohrungen, Gewinde, Logos oder andere Beschriftungen können direkt in das Bauteil integriert oder ganze Baugruppen in einem Stück gefertigt werden, wie in **Bild 2** illustriert. Somit handelt es sich beim MIM-Verfahren um ein endkonturnahes Fertigungsverfahren.

Oft wird das MIM-Verfahren mit dem konventionellen Presssintern verwechselt, bei dem – bezogen auf den Querschnitt – vergleichsweise flache Bauteile durch Pulverkompaktieren in Matrizenwerkzeuge gepresst und anschließend gesintert werden. Damit lassen sich jedoch weitaus weniger komplexe Bauteilgeometrien fertigen. Aufgrund der meist uniaxialen Verdichtung kommt es beim Presssintern über dem Bauteilquerschnitt außerdem zu einem Dichtegradienten, während MIM-Bauteile eine sehr gleichmäßige Dichteverteilung aufweisen.

Da das MIM-Verfahren ein werkzeuggebundenes Verfahren ist, müssen sich die Werkzeugkosten über die Stückzahlen amortisieren. Diese können je nach Anwendungsfall zwischen einigen tausend bis hin zu mehreren Millionen Bauteilen pro Jahr liegen.

MIM-gerechtes Konstruieren

Die Möglichkeit, die gestalterische Freiheit des Kunststoffspritzgießens auf metallische Bauteile zu übertragen, ist für viele Entwicklungsingenieure von großem Interesse, insbesondere da die mechanischen Eigenschaften von MIM-Bauteilen mit denen konventionell hergestellter metallischer Bauteile durchaus vergleichbar sind.

Weitere Vorteile des MIM-Verfahrens sind seine Ressourceneffizienz, da durch die Wiederverwendbarkeit des Angusses nahezu das gesamte ursprünglich eingesetzte Material für die Endanwendung zur Verfügung steht, sowie die Verarbeitbarkeit von Werkstoffen und Werkstoffkombinationen, die konventionell nur schwer herzustellen bzw. zu bearbeiten sind., wie z. B. Hartmetalle (W-C), Titan (Ti), Nickel-Basislegierungen (Inconel) u. a.

Ein weiterer Vorteil des MIM-Prozesses ist die Möglichkeit, Hinterschneidungen, Querbohrungen, Außen- und Innengewinde, Verzahnungen, dekorative Oberflächenstrukturen sowie Personalisierungen wie z. B. ein Firmenlogo (**Bild 4**) oder sonstige Beschriftungen bereits im Werkzeug zu realisieren und so aufwändige Nachbearbeitungsschritte, wie sie bei konventionellen Bearbeitungsmethoden notwendig sind, zu minimieren bzw. ganz zu vermeiden.



Bild 4: MIM bietet hohe Abbildegenauigkeit, z. B. für Logos



Bild 5: Hochglänzende Oberfläche eines Luxuskopfhörers

Um allerdings nicht nur ein unter technischen, sondern auch unter ökonomischen Aspekten erfolgreiches MIM-Bauteil zu konstruieren, sind einige Auslegungskriterien zwingend zu beachten. Das MIM-Verfahren ist kein Low-cost-Fertigungsverfahren, da insbesondere die Konstruktions- und Herstellkosten des Spritzgusswerkzeugs eine hohe Einstiegshürde in ein mögliches Entwicklungsprojekt darstellen. Deshalb ist es ratsam, schon zu einem frühen Zeitpunkt eine sorgfältige Machbarkeitsanalyse durchzuführen, die folgende Kriterien betrachtet:

Bauteilkomplexität

Der MIM-Prozess kann seine Vorteile immer dann zur Geltung bringen, wenn möglichst viele komplexe Anforderungen (anspruchsvolle Geometrie ohne Symmetrieachse, hohe Maßhaltigkeit, zusätzliche Querbohrungen, spezielle Oberflächenstrukturen usw.) an das Bauteil gestellt werden, die konventionell nur durch die Abfolge mehrerer Bearbeitungsschritte realisiert werden können. Auch Geometrien, die durch ein hohes Zerspanungsvolumen gekennzeichnet sind, eignen sich gut für den MIM-Prozess.

Ein weiteres Entscheidungskriterium für den MIM-Prozess kann die zu erzielende Oberflächengüte des fertigen Bauteils sein. Wird eine matte Bauteiloberfläche mit einer Rauigkeit zwischen $0,2\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ gewünscht, ist bei MIM-Bauteilen eine nachfolgende Oberflächenbehandlung nicht erforderlich. Daraus kann im Vergleich zu konkurrierenden Verfahren ein erheblicher Kostenvorteil resultieren, der sich ganz besonders bei schwierig zu polierenden Hartmetallen zeigt. Auch für glänzende Oberflächen kann eine Fertigung als MIM-Bauteil von Vorteil sein, da während des Polierprozesses aufgrund der endkonturnahen Fertigung nur sehr wenig Material abgetragen werden muss und sich somit die Polierzeiten deutlich verringern. **Bild 5** zeigt einen im MIM-Verfahren hergestellten Luxus-Kopfhörer mit einer hochglänzenden Oberfläche.

Ein weiterer Aspekt in Hinblick auf eine Entscheidung, ob der Metallpulverspritzguss das für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Fertigungsverfahren darstellt, sind die angestrebte Bauteilgröße bzw. das Bauteilgewicht. Die meisten heute eingesetzten MIM-Bauteile haben eine Größe von weniger als 50 mm und ein Gewicht von weniger als 20 g, wobei die große Masse der produzierten MIM-Teile zwischen 10 und 25 mm und einem Gewicht von weniger als 10 g liegen. Vereinzelt MIM-Teile werden sogar als μ -Teile gefertigt (**Bild 6**). Die Bauteilgröße ist dabei nicht nur bezüglich der Materialkosten ein wirtschaftlicher Faktor, sondern ebenso bei Bauteilen mit geringem Werkstoffeinsatz, da die Bauteilgröße die Ofenfüllmenge beim äußerst fertigungskostenrelevanten Prozessschritt Sintern definiert. Das Bauteilgewicht wiederum geht ebenfalls nicht nur in die Werkstoffkosten ein, sondern steht in direktem Zusammenhang mit den eingesetzten Wandstärken, die üblicherweise bei MIM-Bauteilen kleiner als 3 mm sind. Geringe und möglichst gleichmäßig über das Bauteil verteilte Wandstärken ermöglichen ein rasches Entbindern und garantieren aufgrund der gleichmäßigen Durchwärmung und Abkühlung beim Sintern eine hohe Maßhaltigkeit.



Bild 6: μ -MIM-Bauteil (Funktionskomponente in einem Brillenscharnier)



Bild 7: MIM-Leichtbauvariante eines Flansches durch gezielte Materialeinsparung

Die für MIM-Bauteile gerade beschriebenen Notwendigkeiten geringer Wandstärke und gleichmäßiger Wanddickenverteilung bedeuten allerdings nicht nur eine Einschränkung bei der Herstellung von Bauteilen, sondern können auch sehr vorteilhaft genutzt werden. Da der MIM-Prozess dem Konstrukteur entsprechende Freiheiten bei der Festlegung der Bauteilgeometrie eröffnet, können beispielsweise durch gezielte Aussparungen an mechanisch geringer beanspruchten Stellen bzw. durch Verstrebungen anstelle von Vollmaterial Leichtbaukonzepte umgesetzt werden, die in konventioneller Fertigung nicht bzw. nur sehr aufwändig zu realisieren sind (**Bild 7**).

Werkstoffauswahl

Neben konstruktiven Anforderungen, welche bei technischen Bauteilen stets die Basis für die Werkstoffauswahl bilden, sind für eine rationelle Fertigung fertigungstechnische, wirtschaftliche und dispositive Aspekte ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Daher führt nur eine Gesamtbetrachtung aller Aspekte zu einem kostengünstigen und damit marktgängigen Produkt. Die Auswahl des optimalen Werkstoffs aus der Menge der geeigneten Werkstoffe gestaltet sich bei MIM-Bauteilen vergleichsweise komplex, da die durch die Werkstoffauswahl entstehenden Kosten bei MIM-Bauteilen nicht ausschließlich an den Kosten der Legierungselemente festgemacht werden können. Durch die Pulver- und Feedstockherstellung, die Lagerhaltung von Werkstoffvarianten sowie durch die während der Produktion entstehenden Umrüstkosten (z. B. Reinigung der Spritzgussmaschine, erforderliche Sortenreinheit beim Entbindern und Sintern) entstehen zusätzliche Kosten, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Deshalb kann es insbesondere bei kleineren Stückzahlen bzw. Fertigungslosen unter Umständen kostengünstiger sein, einen bezüglich des Ausgangsmaterials teureren, aber in der Produktion etablierten und mit anderen Bauteilen in großen Stückzahlen verarbeiteten Werkstoff zu verwenden.

Da das MIM-Verfahren bei entsprechender Wahl der Fertigungsparameter hohe Dichten von mehr als 96 % des jeweils theoretisch erzielbaren Werkstoffkennwerts und damit eine sehr geringe Restporosität ermöglicht, sind die Werkstoffeigenschaften von MIM-Bauteilen bei ähnlicher Gefügestruktur in vieler Hinsicht mit denen erschmolzener Legierungen vergleichbar.

Produktionsmenge/Stückzahlen

Das MIM-Verfahren ist besonders bei großen Stückzahlen wirtschaftlich interessant. Diese ziemlich unpräzise Pauschalaussage bezieht sich in erster Linie auf die hohen durch die Konstruktion und Fertigung des Spritzgusswerkzeugs anfallenden Investitionskosten, die beispielsweise bei nicht werkzeug-gebundenen Verfahren wie dem Zerspanen nicht erforderlich sind. Hinzu können erhebliche Projektierungskosten kommen, die stark von der Bauteilkomplexität und dem vorgesehenen Werkstoff abhängen.

Da die Investitions- und Folgekosten stark bauteilabhängig und darüber hinaus branchenspezifisch sind, ist es nicht möglich, genaue Stückzahlen für eine wirtschaftliche Fertigung anzugeben. So existieren MIM-Bauteile in der Medizintechnik oder Luxusgüterindustrie, die in wenigen tausend Stück pro Jahr hergestellt werden, während in der Automobilbranche MIM-Bauteile in Millionenstückzahlen gefertigt werden.

Anwendungsbeispiele

Medizintechnik

In der Medizintechnik kommen MIM-Bauteile als Implantate, wie z. B. Knochenschrauben, Klammern und künstliche Gelenke, zum Einsatz. Bei diesen Anwendungen spielen insbesondere Titanwerkstoffe und -legierungen eine immer größere Rolle. Ein weiteres Anwendungsfeld sind medizinische Instrumente und Bestecke, da die MIM-Technologie aufgrund ihrer gestalterischen Freiheit die Herstellung besonders ergonomischer und leichter Instrumente ermöglicht. Diese werden meist aus rostfreien Stählen hergestellt und können einfach sterilisiert und damit mehrfach wieder verwendet werden. Bei besonders anspruchsvollen Anwendungen werden jedoch auch Einwegbauteile eingesetzt, wie die in **Bild 8** dargestellte Positioniergabel für ein künstliches Bandscheibenimplantat für die Halswirbelsäule. Während der Operation wird das auf der sterilen Titangabel positionierte Bandscheibenimplantat mit höchster Präzision zwischen den betroffenen Wirbeln eingebracht und entsprechend fixiert. Danach wird die Positioniergabel abgezogen und entsorgt.



Bild 8: Positioniergabel für Bandscheibenoperationen



Bild 9: Gewichtsoptimierter Ventilschlepphebel eines PKW-Motors

Automobil

Die Möglichkeit, komplizierte, gewichtsoptimierte Geometrien aus hochtemperaturbeständigen Werkstoffen zu erzeugen, erlaubt in der Automobilindustrie die Herstellung von höchst leistungsfähigen Motorfunktionskomponenten wie beispielsweise im Einspritz-, Zündungs- und Ventilbereich.

Bild 9 zeigt einen Ventilschlepphebel, der als elementarer Bestandteil des Ventiltriebs für eine signifikante Leistungsverbesserung eines im Rennsport eingesetzten Hochdrehzahltriebwerks sorgt. Die Aufgabe des Schlepphebels ist dabei, die Drehbewegung der Nockenwelle in eine „Auf-/Abwärtsbewegung“ der Ventile zu übersetzen. Aufgrund seiner Gestaltung als MIM-Bauteil konnte nicht nur der Herstellungsprozess effizienter und damit wirtschaftlicher gemacht, sondern auch die bewegten Massen des Motors im Betrieb deutlich reduziert werden, was die zur Leistungsverbesserung des Rennsportmotors erforderliche Drehzahlerhöhung ermöglicht.

Ausblick

Seit den ersten US-amerikanischen Laboranwendungen in den 1980er Jahren hat sich die MIM-Technologie als ernstzunehmende Fertigungstechnologie kontinuierlich verbreitet. Ausgehend von ersten Anwendungen in der Industriegüter- und Waffentechnik hat sie sich viele neue Anwendungsfelder eröffnet und ist heute als wichtige Ergänzung zur spanenden Fertigung, zum Feinguss und zum Pressintern aus einer Vielzahl von Anwendungen in Industrie, Automobilbau, Luft- und Raumfahrt sowie der Medizintechnik nicht mehr wegzudenken.

Gleichwohl ist der Metallpulverspritzguss eine noch junge Technologie, deren vielfältige Einsatzmöglichkeiten vielen Ingenieuren und Konstrukteuren nicht bekannt sind. Hier verbirgt sich noch ein großes Potenzial weiterer neuer Anwendungsfelder, die heute noch gar nicht bekannt sind.

Die vielversprechendsten Einsatzgebiete finden sich neben der kontinuierlichen Erweiterung des Bauteilspektrums bekannter Anwendungen dabei im Leichtbau, also z. B. im Automobilbau, in der Luft- und Raumfahrt bzw. im Medizintechnikbereich, sowie im Werkstoffbereich. So ist nicht nur die Verwendung neuer oder heute im MIM-Bereich noch nicht eingesetzter Werkstoffe wie beispielsweise Kupfer- und Nickelbasislegierungen zu erwarten, sondern auch der Einsatz neuer Materialkombinationen sowie die Übertragung von Erkenntnissen der Pulvermetallurgie aus dem Presssinterbereich z. B. in Hinblick auf Implantatlegierungen oder Permanentmagnete vorstellbar. Darüber hinaus ist sicherlich auf Seite der Prozesstechnik, insbesondere beim Spritzgießen und Entbindern bzw. in der Weiterentwicklung der bekannten Feedstocksysteme, weiteres Potenzial für Kostensenkungen vorhanden.

Die konsequente Umsetzung von Fertigungsverfahrenverbesserungen sollte deshalb die Wettbewerbsfähigkeit der noch vergleichsweise jungen MIM-Technologie gegenüber den sehr viel reiferen konkurrierenden Verfahren Zerspanen, Feingießen bzw. Presssintern für heute noch nicht erschlossene Anwendungsfelder weiter erhöhen und kontinuierliches Wachstum und Verbreitung dieser Technologie fördern.

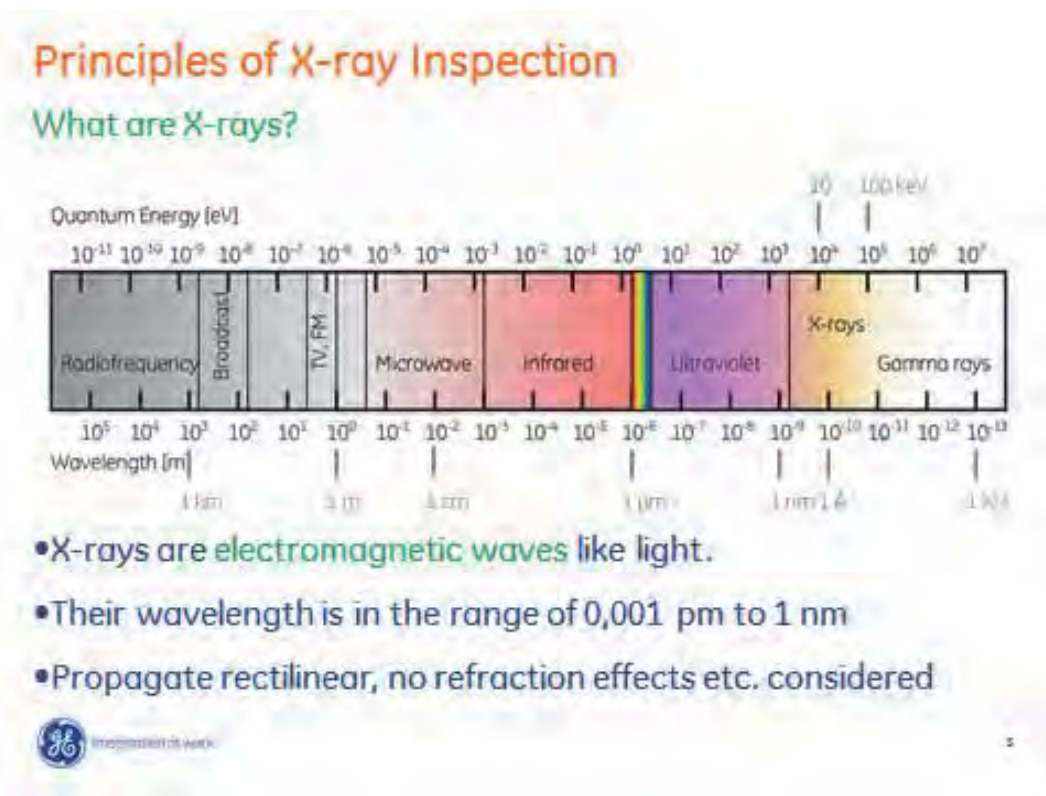
Prüfung medizinischer Produkte mittels digitaler Röntgeninspektionen und Computertomographie

Michael Ulbricht,
GE Measurement & Control

Prüfung medizinischer Produkte mittels digitaler Röntgeninspektion und Computertomographie

Durch die heutzutage sehr hohe Bildgüte in der digitalen Röntgeninspektion gepaart mit stetig präziser arbeitenden Computertomographen, gehören jene Systeme mittlerweile zum Standardequipment bei der Prüfung medizinischer Produkte.

Im Nachfolgenden werden die Prinzipien der 2D Röntgeninspektion sowie der industriellen Computertomographie erklärt. Anschließend werden einige Praxisbeispiele aufgeführt.

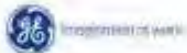


Principles of X-ray Inspection

Set-up of 2D X-ray system

For maximum **magnification** of inspection tasks, the tube is mounted on **top**, with active collision control.

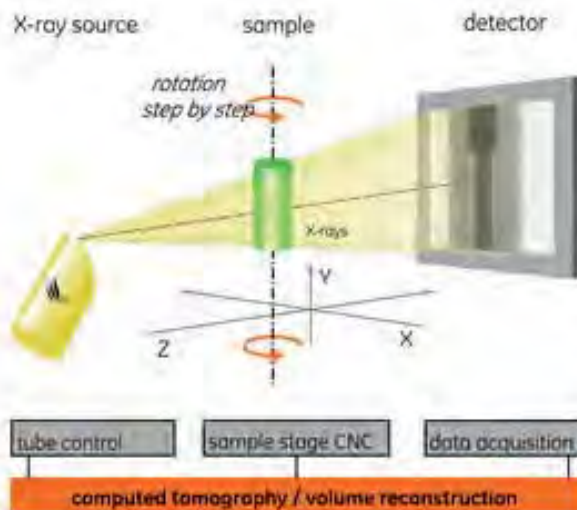
For **accuracy and repeatability** in automated inspection modes, the tube is **fixed**.



3

Volume-CT

Principle of operation



CT is based on a set of X-ray images taken whilst rotating the sample by 360°.



4

Resolution

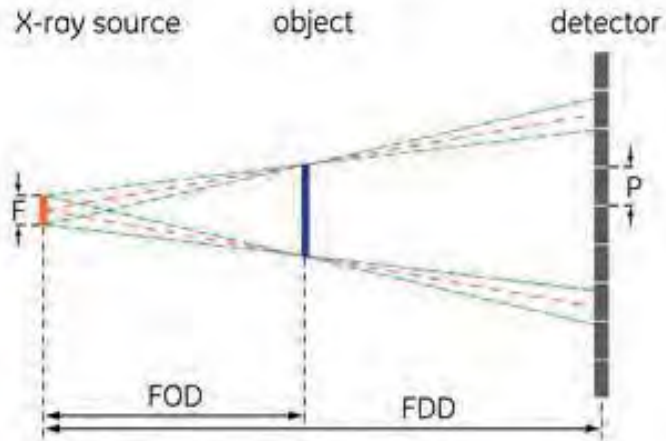
System

Three contributions from apparatus:

- voxel size V
- focal spot size F
- mechanics

$$U = (M-1)F$$

$$V = P/M$$



The focal spot size is the ultimate limit of resolution.



11

Computed Tomography

How to extract the 3D information?

Projections contain information on material distribution in the sample

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \int \mu(x, y, z, Z) ds$$

Radon (simplified): starting out from an unlimited number of 2D projections of a 3D object one can reconstruct completely this 3D object

$$\mu = \mu(x, y, z, Z)$$



12

Application examples: Electronics

QFN-A
embedded
chip module

photography



Manufactured by Fraunhofer IZM, Berlin



18

Application examples: Electronics

QFN-A
embedded
chip module

nanofocus
X-ray image

GE DXR250RT
1 μ m/pixel



Defective sample:

- Central voids and shift are visible.
- The vias are lifted from the pads.



19

Application examples: Electronics

QFN-A
embedded
chip module

nanofocus CT
3D visualisation

GE DXR250RT
1,2 $\mu\text{m}/\text{voxel}$

4h



Defective sample:
• Vias Lifted and not compressed



22

Application examples: Electronics

QFN-A
embedded
chip module

nanofocus
CT slice

GE DXR250RT
1,2 $\mu\text{m}/\text{voxel}$

4h



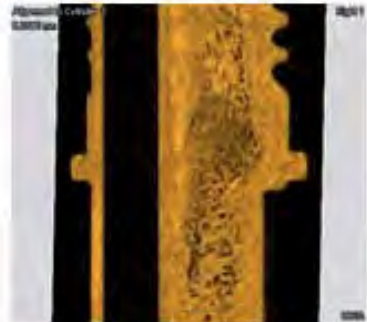
Comparison good - bad



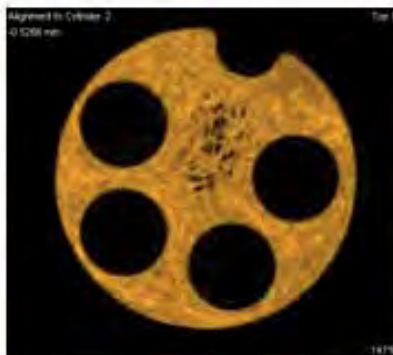
23

Application examples: Plastics

Plastic
connector



CT images



GE DXR250RT



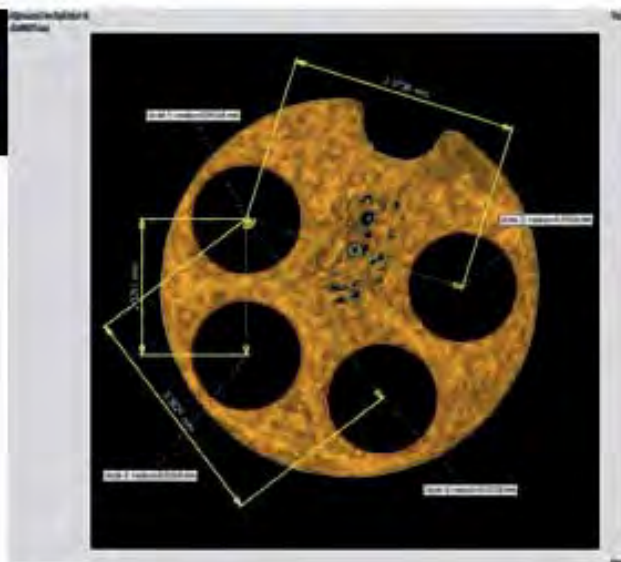
Imagination at work

Visualization of voids in slice images from
a CT scan

22

Application examples: Plastics

Plastic
connector



CT images

GE DXR250RT



Imagination at work

Metrology on cavities.

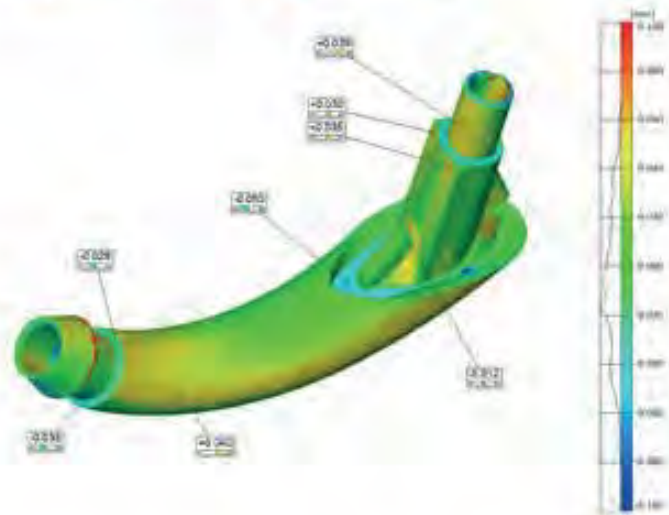
23

Application examples: Hearing Device

Hearing Device Hook

CT images

GE DXR250RT



Imagination at work

Nominal/Actual comparison of a moulded part from hearing device hook

22

Summary

- CT based on high resolution images, yields (sub-)micron detail detectability in three dimensions, depending on the size of the sample.
- High resolution X-ray inspection and CT partially can **substitute or complement** destructive testing methods.
- Using latest detector technology lead to better **signal to noise ratio** and improved again the effective image resolution
- CT can be applied in a wide variety of applications for **medical devices** ranging from moulds, electronics to complete assemblies.



Imagination at work

23

Endoskopiertechnik – eine werkstofftechnische Herausforderung

Dr.-Ing. Frank Wehrheim/Dr.-Ing. Siegfried Ginter,
Richard Wolf GmbH

Abstrakt

Die minimalinvasive „Schlüsselloch“ Chirurgie ist eine sehr patientenschonende Therapiemethode, die sich immer mehr als Standardverfahren in der Medizin etabliert. Nicht zuletzt weil sich die endoskopischen Systeme in den letzten zwei Jahrzehnten massiv weiterentwickelt haben. Das Endoskop selbst, das im Gesamtsystem für den minimalinvasiven Blick und Zugang ins Körperinnere sorgt, hat viele konkurrierende Anforderungen zu erfüllen. Neben dem Wunsch, immer schonendere, dünnere Endoskope einzusetzen, werden geringere Herstellkosten, eine bessere Bildqualität, hohe mechanische Stabilität bzw. Flexibilität und Funktionalität bei ausreichend hoher Lebensdauer gefordert. Speziell für Endoskope und in der Endoskopie angewendete Werkzeuge kommen Hygieneaspekte, die z. B. eine Dampfsterilisation erfordern, und Biokompatibilitätsfragen erschwerend hinzu. Diese Anforderungen zu einem hoch funktionellen zuverlässigen Endoskop zu vereinen ist mit großen werkstofftechnischen Herausforderungen verknüpft. Hier sollen genau dieses werkstofftechnischen Aspekte im Detail beleuchtet und anhand von konkreten Beispielen aus der Endoskopiertechnik nahegebracht werden. Es zeigt sich, dass es auch heute noch werkstofftechnisch bedingte Limitationen in der Endoskopiertechnik gibt, die für eine zukünftige Weiterentwicklung des Endoskops zu lösen sind.

Knittlingen, im August 2014

Dr.-Ing. Siegfried Ginter
Dr.-Ing. Frank Wehrheim
Richard Wolf GmbH

Einleitung

Die minimalinvasive Chirurgie (MIC) ist eine sehr patientenschonende Therapiemethode. Im Gegensatz zu einem offenen chirurgischen Eingriff, versucht man in der MIC über einen möglichst minimalen Zugang Operationen („Schlüsselloch OP“) und Therapien im Innern der Patienten durchzuführen. Hierfür werden Endoskope benötigt. Oft bieten sich natürliche Körperöffnungen und Hohlraumssysteme an, um ins Körperinnere zu gelangen. Wie in **Bild 1** dargestellt, gelangt man zum Beispiel über den Urogenitaltrakt – Harnröhre, Blase, Harnleiter bis in die Niere, oft mittels flexiblen aber auch starren Endoskopen.

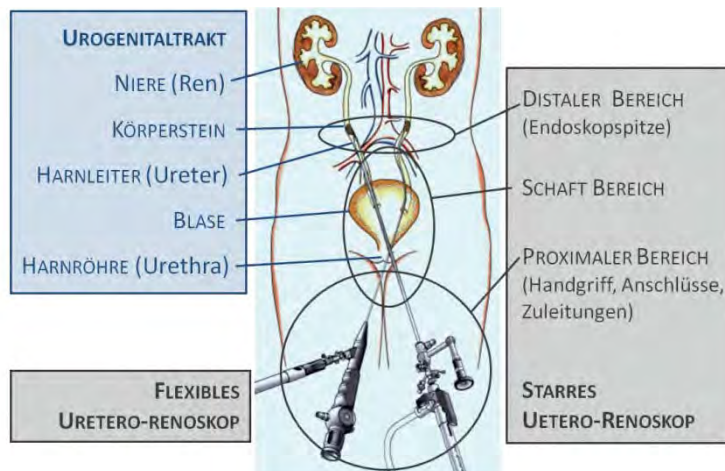


Bild 1: Anatomie des Urogenitaltrakts der Frau. Endoskopische Anwendungssituation im Harnleiter [1].

Im Gegensatz dazu werden auch Operationen über künstliche, perkutane Schnitzzugänge im Patienten durchgeführt. In der Laparoskopie zum Beispiel werden mittels Trokaren mehrere künstliche Körperzugänge geschaffen, über die dann der Arzt mittels starren Endoskopen und Instrumenten in einem mit Gas aufgeblähten Bauchraum die Behandlung durchführt [2]. Mit dem minimal invasiven Vorgehen sind eine ganze Reihe klinisch relevanter Vorteile für den Patienten und das Gesundheitssystem im Allgemeinen verknüpft. Die Minimierung des OP Zugangs ist direkt mit einer Reduktion von Trauma, Schmerzen und Blutverlust für den Patienten verbunden. Für den Patienten bedeutet dies neben einem zu erwartenden besseren kosmetischen OP Ergebnis vor allem ein geringeres Infektionsrisiko und somit weniger postoperative Komplikationen. Dies führt letztendlich zu einer Verkürzung der benötigten Rehabilitationszeit und einem kürzeren Krankenhausaufenthalt, beides wichtig mit Hinblick auf die globalen Gesundheitskosten. Ein inhärentes Grundproblem der MIC resultiert direkt aus dem minimal invasiven Vorgehen selbst: Es ist die räumliche Enge des Zugangs. Im

Gegensatz zum offenen Vorgehen hat der Operateur nur noch einen mittelbaren Zugang zur Behandlungsregion. Sowohl der haptische als auch der visuelle Eindruck muss über das endoskop-chirurgische Instrumentarium bzw. das Endoskop selbst, also mittels technischer Hilfsmittel, von der Behandlungsregion nach außen übertragen werden. Außerdem behindert ihn ein stark eingeschränktes Bewegungsfeld. Die Einstichstelle bzw. der Zugang und das endoskopische Instrumentarium stellen ihm, im Vergleich zur Hand, nur reduzierte Freiheitsgrade zur Verfügung. Diese Einschränkungen erschweren MIC Eingriffe und bedingen Fehler und Komplikationen. Die Umgehung dieser Einschränkungen benötigt spezielle, hoch funktionelle und somit komplexe und teure Systeme zur Endoskopie. Die Integration von neuen Technologien und werkstofftechnischen Fortschritten brachte hier insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten eine massive Weiterentwicklung mit sich. Diese Weiterentwicklung steht generell in einem Spannungsfeld oft konkurrierender Anforderungen aus Markt- und Gesundheitspolitik, dem Patienten auf der einen Seite, der immer schonendere Eingriffe möchte, und dem Anwender andererseits, der trotzdem optimal und sicher arbeiten können soll. Dass sich die MIC immer mehr als Standardverfahren in der Medizin durchsetzt, ist sicherlich auch ein Verdienst der auf die Entwicklung von Endoskopiesystemen spezialisierten Hersteller, wie z. B. der Richard Wolf GmbH mit Sitz in Knittlingen [2], die sich mit rund 1500 Mitarbeitern tagtäglich mit Anforderungen und werkstofftechnologischen Herausforderung rund um die Endoskopie beschäftigt.

In diesem Artikel soll auf die Vielfalt der oft konkurrierenden Anforderungen bei der Entwicklung und Herstellung von Endoskopen für die MIC aus der Sicht eines Herstellers eingegangen werden. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt insbesondere auf den werkstofftechnischen Anforderungen und Herausforderungen, die durch Beispiele verdeutlicht werden. In einem kurzen Ausblick wird auf zukünftige werkstofftechnische Herausforderung der Endoskopie eingegangen.

Anforderungen an Endoskope

Um im Endoskopiemarkt nachhaltig erfolgreich zu sein, müssen, wie in anderen Branchen auch, Produkte entwickelt werden, die die Kundenanforderungen, wie sie in **Bild 2** dargestellt sind, bestmöglich zufrieden stellen. In der Medizintechnik und speziell in der Endoskopie sind als „Kunde“ drei unterschiedliche Personengruppen: Krankenhaus, Anwender und Patient, mit jeweils unterschiedlichen Anforderungen zu betrachten.

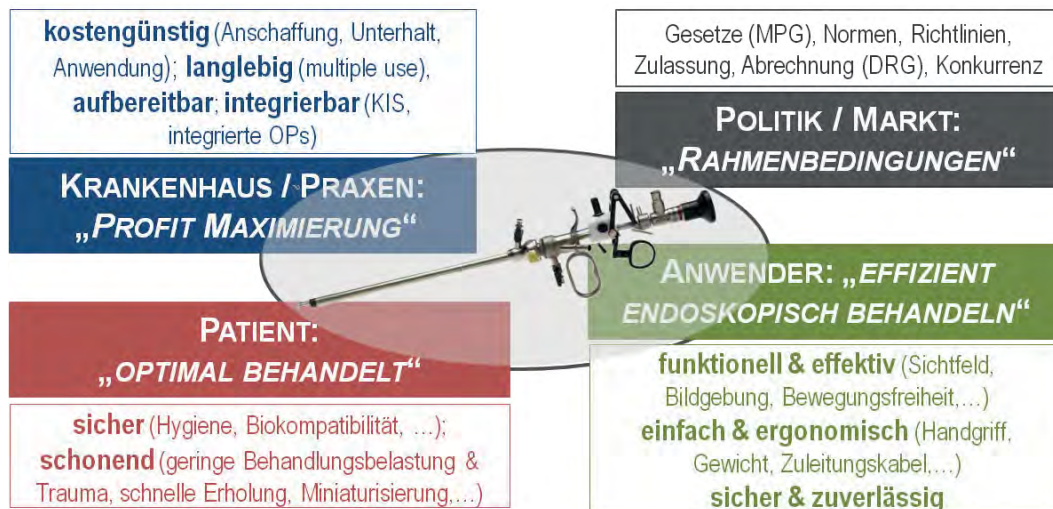


Bild 2: Rahmenbedingungen und Kundenanforderung an Endoskopiesysteme

Kunden im klassischen Sinne sind in der Endoskopiebranche zunächst die Krankenhäuser und Praxen der niedergelassenen Ärzte. Ihr Ziel der Profitmaximierung erreichen sie durch möglichst viele erfolgreiche endoskopische Behandlungen an Patienten mit möglichst geringem Aufwand an Personal, Anwendern und Gerätschaft. Ihre Anforderungen an die endoskopische Gerätschaft kann mit vier Worten beschrieben werden: kostengünstig, langlebig, aufbereitbar, integrierbar. Kostengünstig ist als Hauptanforderung zu sehen und bezieht sich nur zu einem Bruchteil auf die Anschaffungskosten. Wartungs-, Reparatur- und Unterhaltskosten sind für das Krankenhaus ebenso von Bedeutung. Die endoskopischen Systeme sind als mehrfach nutzbare Systeme („multiple-use“) ausgelegt und sollten deshalb möglichst langlebig sein. Nach jedem endoskopischen Eingriff müssen sie leicht und gut reinigbar, desinfizierbar und mit vor Ort verfügbaren und zugelassenen Aufbereitungsmethoden ordnungsgemäß sterilisierbar sein. Ein Großteil der Kosten ist mit der Anwendung der Endoskopiertechnik verbunden. Diese können durch „anwendungseffiziente“ Endoskope und Systeme drastisch gesenkt werden. Für Anwendungseffizienz steht z. B. auch die Integrierbarkeit der endoskopischen Systeme in eine vorhandene IT-Infrastruktur des Krankenhauses (KIS) und die Vernetzung der Medizingeräte untereinander, bis hin zu einem vollintegrierten endoskopischen OP.

Der endoskopisch arbeitende Anwender ist das Bindeglied und muss sowohl die an ihn gestellten Anforderungen aus Krankenhaus Sicht „kostengünstig“ zu arbeiten mit dem Wunsch des Patienten nach einer für ihn „optimalen Behandlung“ konkret praktisch umsetzen. Um seiner zentralen Rolle gerecht zu werden, benötigt der Arzt ein für die jeweilige Anwendung optimiertes endoskopisches Werkzeug, das die inhärenten Schwierigkeiten der MIC ausgleicht. Die Anforderungen an ein Endoskopsystem aus Anwendersicht können mit folgenden Worten cha-

rakterisiert werden: hoch funktionell und effektiv, einfach und ergonomisch, sicher und zuverlässig. Hoch funktionell und effektiv bezieht sich insbesondere auf die diagnostischen und therapeutischen Möglichkeiten des Endoskops und des eingesetzten Instrumentariums. Das Endoskop muss den Anwender mit einem hoch-qualitativen Blick ins Körperinnere versorgen. Konkret bedeutet dies ein großes Sichtfeld auf das Behandlungsareal, das zudem optimal ausgeleuchtet und über ein optisch hochwertiges Bildübertragungssystem fehlerfrei in Echtzeit nach außen übertragen wird. Die Zuverlässigkeit der Bildgebung ist klinisch von höchster Relevanz. Um Sichtbeeinträchtigungen durch Blut und Gewebereste zu vermeiden, ist oft eine Wasserspülung integriert. Störungen, z. B. durch Verschmutzung der Optik, ins Bildübertragungssystem eindringender Wasserdampf, EMV Einwirkung auf den Bildsensor oder Alterungserscheinungen im Licht- und Bildübertragungssystem, wirken sich auf die Effektivität der Behandlung aus oder führen direkt zu Komplikationen. MIC Eingriffe werden über kleinste mechanische Instrumente, wie Messer, Scheren und Zangen oder mittels Hochfrequenz-Chirurgie Instrumenten durchgeführt, die im endoskopischen Einsatz Durchmesser von nur wenigen Millimetern aufweisen dürfen. „Blutarmes Schneiden“ hat dabei oberste Priorität. Blut im Behandlungsgebiet beeinträchtigt sofort die endoskopische Sicht und kann im worst case dazu führen die Behandlung „offen chirurgisch“ weiterführen zu müssen. Für den minimalinvasiven „Hand-Skalpell“ Ersatz sind deshalb höchste Funktionalität und Effektivität gefordert: kraftloses gleichmäßiges Schneiden zur optimalen feinen Präparation ohne Gewebekleben. In diesem Zusammenhang ist auch die erforderliche Bewegungsfreiheit zur Behandlung wichtig. Insbesondere beim Einsatz von Endoskopen, die über natürliche Körperzugänge, wie z. B. der Harnröhre, in den Körper geführt werden, muss die Gewebereibung reduziert werden um die nötige Beweglichkeit zu erhalten. Außerdem muss der Anwender alle Bereiche endoskopisch erreichen können. Das flexible Endoskop verfügt hierfür über einen hoch beweglichen distalen Abwinklungsbereich, der von außen über den Handgriff so steuerbar sein muss, dass der Anwender seinen Eingriff erfolgreich durchführen kann. Alle im distalen Ende befindlichen Komponenten – Instrumente, Kabel, die Licht- und Bildübertragungssystem – müssen diese „Flexibilität“ unterstützen. Im Gegensatz zum „hoch funktionellen, effektiven“ distalen Bereich konzentriert sich der „proximale“ Bereich des Endoskops im Wesentlichen auf ergonomische Aspekte. Über den Handgriff muss der Anwender z. T. über mehrere Stunden die distale Funktionalität ermüdungs- und fehlerfrei bedienen können. Neben einem ergonomischen Handgriffdesign spielen haptische Aspekte, z. B. die Rückkopplung der Schneidkraft, eine wichtige Rolle. Eine weitere Forderung ist auch die Reduktion des Eigengewichts des Endoskops, insbesondere in Kombination der diversen proximalen Anschlüssen und Versorgungleitungen für Strom, Daten, Licht, Wasser, Gas und evtl. eingesetzter HF-Instrumente. Für eine gleichbleibend effiziente und

komplikationsarme Anwendung benötigt der Anwender ein zuverlässiges und langzeitstabiles Endoskop. Er muss sich auf sein Arbeitsgerät jederzeit, auch im fünfhundertsten Einsatz, voll verlassen können. Anwenderschutz z. B. vor elektrischen, mechanischen, thermischen oder biologisch-hygienischen Gefahren ist standardmäßig gefordert.

Aus Patientensicht sind die Anforderungen relativ einfach zu umreißen. Der Patient will optimal endoskopisch behandelt sein, in zwei Worte gefasst: „sicher und schonend“. Der Patientenschutz fordert ebenso Schutz vor elektrischen, mechanischen, thermischen Gefahren. Die Anforderungen sind jedoch im inneren Patientenbereich viel schwieriger umzusetzen als im äußeren Anwenderbereich. Die Gefahrendichte ist durch die Enge des distalen Bereichs sehr hoch. Schutz vor biologische Gefahren erfordert zum einen den Einsatz biokompatibler Materialien an allen Stellen des Endoskops, die im Kontakt zum Patienten stehen. Zum anderen ist dies mit der Forderung nach korrekter hygienischer Aufbereitung des Endoskops und der endoskopischen Instrumente verknüpft. Infektionen und die Verschleppung von resistenten Keimen sind neben Anwenderfehlern eine der häufigsten Ursachen für Komplikationen und Nebenwirkungen. Als schonend empfindet der Patient eine geringe Belastung während eines kurzen Eingriffs kombiniert mit einer raschen Erholung nach diesem. Die Operationswunden und die Zugangswunden bei MIC Eingriffen sollten möglichst saubere Schnittländer aufweisen, klein und keimfrei sein. Kleine Zugänge benötigen dünne Endoskope. Auch beim Einsatz von flexiblen Endoskopen z. B. im Harnleiter sinkt die Patientenbelastung bei Verwendung von Endoskopen mit reduziertem Außendurchmesser durch Reduzierung der Dilatation und Reibung im Harnleiter.

Neben den Kundenanforderungen gilt es die politisch geprägten und normativen Rahmenbedingungen einzuhalten. In der Medizintechnik regelt insbesondere das Medizinproduktegesetz (MPG), dass beim in Verkehr bringen von Medizinprodukten die Sicherheit, Leistungsfähigkeit der Medizinprodukte garantiert und für die Gesundheit und den Schutz von Patienten und Anwendern gesorgt ist. Das MPG verleiht den Patienten- und Anwenderforderungen, wie sie oben ausgeführt sind, einen gesetzlich verbindlichen Status.

Werkstofftechnische Herausforderung an Beispielen

Die Anforderungen an Endoskopiesysteme führen zu verschiedensten konkurrierenden werkstofftechnischen Herausforderungen, die es bei der Entwicklung und Herstellung von Endoskopen zu berücksichtigen gilt. Schon allein die Vielzahl der Materialien und Materialtypen, die zur Herstellung von starren und flexiblen Endoskopen eingesetzt und benötigt werden, sprechen für die werkstofftechnische Komplexität bei der Produktion von Endoskopen. Bei Richard Wolf werden z. B. mehr als 5000 Halbzeuge, ca. 70 verschiedene Metalle, 40 Kunststoffe, 40 Glassorten und mehr als 220 Klebstoffe und Vergussmassen eingesetzt. Für die Auswahl geeigneter Werkstoffkombinationen müssen neben den geforderten Materialeigenschaften ebenfalls anwendbare Verfahren und Technologien zur Werkstoffbearbeitung, zur Modifikation der Oberflächen sowie für Verbindungsaufgaben vorhanden sein. Bei den Verbindungstechniken wird die Relevanz der Klebtechnik deutlich. Hierbei werden überwiegend Epoxyd- und Cyanacrylat-Klebstoffe sowie verschiedene Silikonklebstoffe und -vergussmassen angewendet. Neben Klebstoffen kommen speziell bei metallischen Werkstoffen bevorzugt das Laserschweißen und das Lötens zur Anwendung. Eine besondere Herausforderung bei der Auswahl und Anwendung von Verbindungstechniken stellt das dampf- und druckdichte Verschließen autoklavierbarer Systeme dar, insbesondere im distalen Endoskopbereich.

Ein typischer Problembereich mit enormer Anforderungsdichte und somit werkstofftechnischer Komplexität stellt die distale Spitze eines Endoskops dar. Als Zugang zum Behandlungsgebiet müssen in der kleinen distalen Querschnittsfläche sämtliche Funktionen (hohe Funktionsintegration), wie Beleuchtung, Bildgebung, Arbeitskanal mit z. B. HF-Instrumenten, Spülkanäle innerhalb eines starren oder flexibel beweglichen Schafts parallel platziert werden (Montageproblem). Die unterschiedlichen Funktionen sind mit unterschiedlichen Materialien, wie z. B. Glas, Keramik, Metall, Kunststoff, verbunden. Dieser Materialmix bildet den distalen Abschluss des Endoskops (Material- und Verbindungsproblem). Grundsätzlich befindet sich die distale Spitze zentral im Behandlungsgebiet, kommt mit Körpergewebe, Blut und anderen Körperflüssigkeiten in Kontakt und muss deshalb steril aufbereitet werden können (Aufbereitungsproblem, Dichtigkeitsproblem). Alle eingesetzten Materialien müssen biokompatibel sein und während der Materialalterung auch bleiben.

Bild 3 zeigt eine in der Laparoskopie eingesetzte starre Optik. Innerhalb des metallischen Schaftröhres werden für eine hoch-qualitative Bildübertragung eine Stablinosenanordnung sowie zu Beleuchtungszwecken ein Lichtleitfaserbündel geführt. Zur Bildeinkopplung in die Stablinosenanordnung ist im distalen Endbereich des Endoskops ein Linsensystem (Objektiv) montiert.

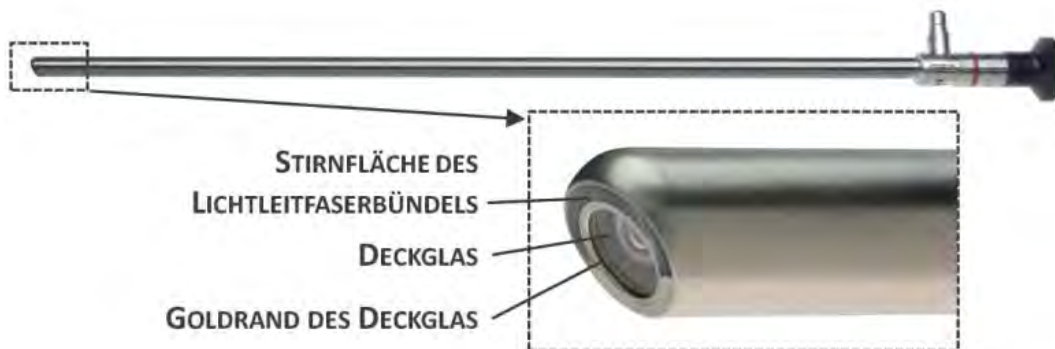


Bild 3: Laparoskop Optik der Richard Wolf GmbH.

Dieses Linsensystem muss mit einem Deckglas sicher und dauerhaft nach außen wasser-, wasserdampf- und druckdicht verschlossen sein. Undichtigkeit des Deckglases führt in der Praxis dazu, dass sich im System befindliche Feuchtigkeit auf das Objektiv und die Stablinse niederschlägt, was die Sicht des Anwenders während des Eingriffs plötzlich und dramatisch beeinträchtigt. Für laparoskopisch eingesetzte Endoskope ist zur Aufbereitung die Dampfsterilisation vorgeschrieben. Hierbei ist dieser Deckglasverschluss einer Temperaturdifferenz von 18°C (Raumtemperatur) bis 134°C (während der Dampfsterilisation) ausgesetzt. Aufgrund der Paarung aus unterschiedlichen Werkstoffgruppen Metall und Glas kommen den thermischen Materialausdehnungskoeffizienten eine besondere Bedeutung zu. Insbesondere benötigt man eine Verbindungstechnik, welche den hierbei auftretenden thermischen Spannungen standhält. Für die beschriebene Anordnung wurde deshalb ein Lötverfahren ausgewählt. Da Glas und Edelstahl nicht direkt miteinander verlötet werden können, ist es zunächst erforderlich eine metallische Schicht auf dem Deckglas aufzubringen. Hierzu werden vor dem Einsetzen des Glases mittels eines PVD-Verfahrens mehrere Goldschichten auf der Zylinderfläche des Deckglases abgeschieden. Anschließend kann das Deckglas mit dem umschließenden Edelstahlrohr verlötet werden.

Ein Feature der neuen Gerätegeneration von flexiblen Endoskopen ist das verbesserte Videobild. Standardmäßig übernimmt bei flexiblen Endoskopen ein geordnetes Glasfaserbündel die Bildübertragung vom distalen zum proximalen Bereich des Endoskops. Um die hierdurch verursachte störende „Pixelung“ des Bildes zu eliminieren, wurde in dem in **Bild 4** dargestellten LED-Video Urethrocystoskop (ein flexibles Endoskop zur Inspektion der Blase), der Bildsensor direkt in die distale Endoskopspitze integriert. Bei flexiblen Endoskopen wird ein möglichst geringer Schwenkradius im distalen Abwinkelbereich angestrebt. Der Bildsensor mitsamt dem Objektiv stellt innerhalb des gelenkig ausgebildeten Abwinkelbereichs eine unerwünschte Versteifung dar. Daher ist durch geschickte

Aufbau- und Montagetechnik in dem ohnehin schon sehr engen distalen Bereich die Minimierung der Baulänge erforderlich.

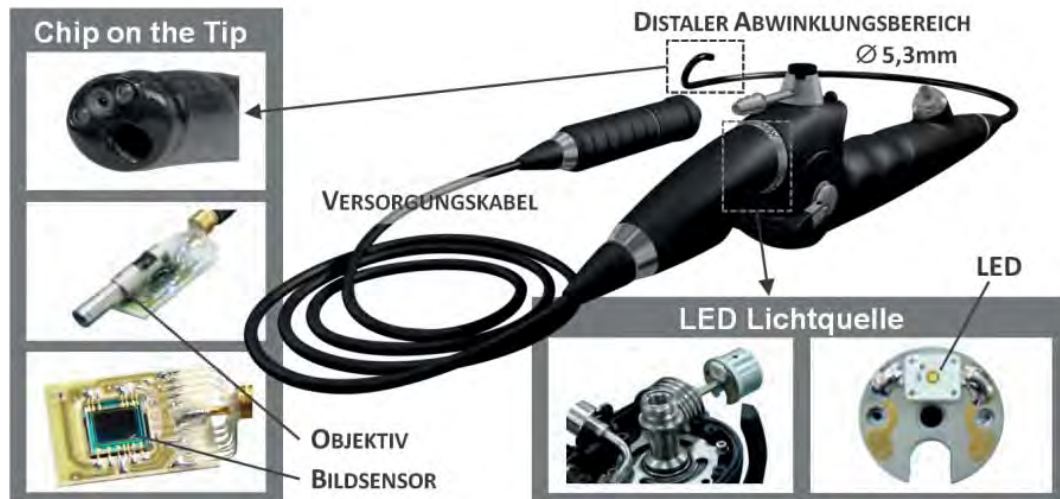


Bild 4: LED-Video Urethero-Cystoskop der Richard Wolf GmbH

Der Anwender möchte zudem eine gut wahrnehmbare Rückkopplung der an der Endoskopspitze angreifenden Kräfte während der Operation erfahren. Um diese Wahrnehmung nicht zu beeinträchtigen, muss das elektrische Anschlusskabel des Bildsensors möglichst flexibel gestaltet werden. Gleichzeitig wird für die ständigen Biegelastwechsel ausgesetzten elektrischen Leitungen eine möglichst lange Lebensdauer angestrebt. Ebenso stellen diese Biegelastwechsel hohe Anforderungen an die elektrische Anbindung der Leitungen an den Bildsensor. Insbesondere bei HF-chirurgischen Arbeiten, mit Stromstärken im Ampere und Frequenzen im kHz- bis MHz-Bereich, müssen der distal integrierte Bildsensor und die nach proximal führenden Videodatenleitung vor EMV Störungen abgeschirmt sein.

Der endoskopische Zugang über enge natürliche Zugänge, wie es z. B. der Urogenitaltrakt darstellt, bringt einen weiteren typischen Problembereich mit sich: die Reibung zwischen Endoskopschaft und Gewebe. Zum Schutz des Patienten vor Verletzungen der Harnröhre und des Harnleiter, ist es erforderlich die Reibung zwischen Schaft und Gewebe zu minimieren. Eine zu große Reibung schränkt zudem die Bewegungsfreiheit und das haptische Feedback des Anwenders, der das Endoskop rotatorisch und axial während der Behandlung bewegen muss, massiv ein. Kann der Außendurchmesser des Endoskops nicht weiter reduziert werden, wird das Reibungsproblem zu einem Oberflächen(gleit)problem zwischen Endoskopschaft und Gewebe mit zusätzlichen Biokompatibilitäts- und Aufbereitungsanforderungen.

Bild 5 zeigt ein typisches Resektoskop der Firma Richard Wolf, das z. B. zur HF-chirurgischen Geweberesektion der männlichen Prostata über die Harnröhre bis hin zur Prostata geführt wird.

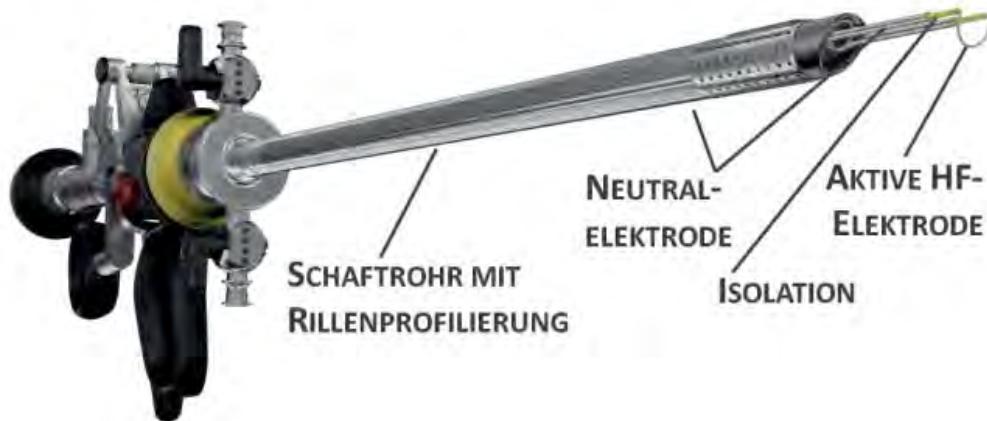


Bild 5: Resektoskop der Richard Wolf GmbH

Als naheliegende Lösung zur Verbesserung des Gleitverhaltens wird vor dem Einführen des Resektoskops ein Gleitmittel in die Harnröhre eingebracht [4]. Im Rahmen der Behandlung kann das Endoskop wiederholt eingeführt und wieder entnommen werden. Dies führt zum Abstreifen des Gleitmittels und damit zu einem fortschreitenden Anstieg der Reibung zwischen Endoskopschaft und Körpergewebe. Bei dem in **Bild 5** dargestellten Resektoskop wird dieses Abstreifen durch eine spezielle Rillenprofilierung auf dem Schaftrohr reduziert. Hierdurch ist ein längerer Erhalt der Gleiteigenschaften zwischen dem Schaftrohr und dem Körpergewebe im Bereich der Harnröhre möglich. Der mit Gleitmittel benetzte Endoskopschaft dieses Resektoskops fungiert zusätzlich noch als elektrischer Neutralleiter bei der HF-Resektion. Um hierbei lokale Harnröhrenverbrennungen zu verhindern, ist bei gleichzeitig gutem Gleitverhalten eine zuverlässige elektrische Kopplung durch den Rillenschaft zu gewährleisten.

Das in **Bild 6** dargestellte starre Fiber-Uretero-Renoskop wird als minimalinvasives Endoskop zur Inspektion und Therapie der Nieren eingesetzt.



Bild 6: Starres Fiber-Uretero-Renoskop der Firma Richard Wolf

Bei Anwendungen im Bereich der Niere ist das Verwenden eines Gleitmittels nur im Bereich der Harnröhre möglich. Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften im Bereich des Harnleiters wurden deshalb verschiedene Möglichkeiten zur Oberflächenbeschichtung (Titanoxid, CVD, PTFE,..) und -strukturierung für das Edelstahl Schaftrohr untersucht [5]. Hierbei müssen an eine Lösung sehr hohe Anforderungen gestellt werden: Sie muss biokompatibel, aufbereitbar, abriebfest, langlebig und möglichst leicht sein. Gleichzeitig sind hervorragende Gleiteigenschaften auf der Harnleiterschleimhaut unter Berücksichtigung einer kostengünstigen Herstellung zu gewährleisten. Bisher konnte noch keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden, die allen Anforderungen gerecht wird.

Betrachtet man das Endoskop aus ergonomischer Sicht erkennt man einen weiteren Problembereich in der Vielzahl der proximal vorhandenen Versorgungsleitungen. Ein Standardendoskop benötigt heute i. d. R. Versorgungsleitungen zur Lichteinkopplung, für Datentransport und elektrischer Versorgung des proximalen Videosensors und für Materialflüsse (Wasser, Gas). Versorgungsleitungen stören das ergonomische Arbeiten durch ihr Zusatzgewicht und das Gefühl des Angebundenseins. Ein erstes Ziel, die Reduzierung der Versorgungsleitungen, wurde im aktuellen LED-Video Urethro-Cystoskop, siehe **Bild 4**, durch einen distalen angebrachten Videosensor und eine proximale in den Handgriff integrierte LED erreicht. Das gemeinsame elektrische Anschlusskabel zur Signal- und Energieführung für diese beiden integrierten Funktionen soll für eine irritationsfreie und ergonomische Handhabung möglichst leicht, flexibel und geschmeidig sein. Für den Kabelmantel wurde aufgrund seiner hervorragenden elastischen Eigenschaften Silikon ausgewählt. Als problematisch hat sich jedoch die Oberfläche dieses Materials erwiesen. Da Silikon sehr schlecht auf sich selbst gleitet, neigt ein derartiges Kabel zum Verwickeln. Die naheliegende Lösung einer gleitfähigen Beschichtung wird zunächst durch die mechanische Belastung sowie die bei der Reinigung und Sterilisation eingesetzten Chemikalien erschwert. Als geeignete Beschichtung konnte abschließend Parylene erfolgreich getestet werden. Für zukünftige vergleichbare Anwendungen ist jedoch der Einsatz eines modifizierten Silikons ohne zusätzliche Beschichtung anzustreben.

Der vorgestellte kleine Auszug aus der Vielfalt an minimalinvasiven Endoskopen verdeutlicht, dass dieser Produktbereich stark durch werkstofftechnische Fragestellungen geprägt ist. Die Auswahl von Materialien, Oberflächen und deren Bearbeitungsverfahren ist eng mit den Anforderungen an das Endoskop in der jeweiligen Anwendung verbunden.

Ausblick

Die Endoskopie ist noch lange nicht am Ende ihrer Weiterentwicklung. Die Lösung bestehender technischer Probleme hat ihr in den letzten zwei Jahrzehnten einen enormen medizinischen Aufschwung beschert und dieser Trend wird sich auch in Zukunft fortsetzen. Der Patientenwunsch nach immer schonenderen Therapien führt heute schon zu einer sogenannten „Single Port“ Laparoskopie, bei der über nur einen zentralen Zugang am Bauchnabel, Operationen im Bauchraum durchgeführt werden. Ein genereller Trend ist auch die stetige Miniaturisierung der Endoskope in Richtung Mikrochirurgie. Beide Ansätze sind technisch mit einer erhöhten Funktionsintegration verbunden. Die wirtschaftliche Fertigung komplexer Komponenten mit einem hohen Grad an Funktionsintegration wird zukünftig wichtiger werden. Generative Fertigungstechnologien, sowie die Möglichkeiten zur Leiterbahngestaltung auf 3D-Bauteilen, haben das Potenzial, einen wesentlichen Beitrag hierzu zu leisten. Jedoch sind die Strukturauflösungen und die Verfügbarkeit geeigneter Werkstoffe für viele Anwendungen heute noch nicht ausreichend.

Endoskope für den mehrfachen Einsatz müssen langlebig und aufbereitbar sein, was zu massiven werkstofftechnischen Herausforderungen führt. „Single-use“ Endoskope, nur für den einmaligen Einsatz konzipiert, würden diese Einschränkung umgehen. Aus werkstofftechnischer Sicht verlagert sich dann die Problematik von metall- auf kunststoffbasierte Endoskope. An die Stelle von Aufbereitung und Langzeitstabilität rücken die Forderungen an sehr kostengünstige Herstellprozesse und nach Konzepten für Recycling und Entsorgung.

Auch in Zukunft bietet die Endoskopiertechnik genügend werkstofftechnische Herausforderungen. Es bleibt spannend.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] „Renoskopie (Bild)“, *Wikipedia*. 22-Mai-2014.
- [2] E. Wintermantel und S.-W. Ha, *Medizintechnik: Life Science Engineering*. Springer, 2009.
- [3] Richard Wolf GmbH, „Homepage der Richard Wolf GmbH“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.richard-wolf.com/>. [Zugegriffen: 07-Okt-2008].
- [4] P. Faul und K. Fastenmeier, „Die Rolle des Gleitmittels bei der transurethralen Elektroresektion“, *Urologe*, Bd. 47, Nr. 3, S. 326–330, März 2008.
- [5] S. Hügl, „Funktionelle Oberflächen zur Optimierung der Eigenschaften von starren Ureterorenokopen an der Grenzfläche zum Gewebe“, Bachelorarbeit, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, 2011.

Nitinol – Biokompatibilität als Implantatmaterial

Dr. Markus Wohlschlägel,
ADMEDES SCHUESSLER GmbH

Zusammenfassung

Die Biokompatibilität von selbstexpandierbaren Gefäßimplantaten aus Nitinol – eine intermetallische Verbindung aus Nickel und Titan mit einem Atommassenverhältnis von etwa 1:1 und ein typischer Vertreter der Formgedächtnismaterialien – wird durch das Vorhandensein einer dünnen TiO₂-Passivschicht an der Oberfläche des Implantats gewährleistet.

In dieser Arbeit werden die Effekte von Oberflächenbehandlungen wie Elektropolieren und Passivieren auf die Biokompatibilität von Nitinol-Stents anhand der Korrosionsbeständigkeit untersucht. Es zeigt sich, dass die Korrosionsbeständigkeit im kardiovaskulären System durch Elektropolieren deutlich erhöht wird. Passivieren kann als Alternative oder als zusätzliche Methode angewendet werden, um die Korrosionsbeständigkeit weiter zu verbessern. Weiterhin wird gezeigt, dass die Korrosionsbeständigkeit eines Implantats durch die physiologische Umgebung beeinflusst werden kann. Abschließend werden aktuelle Entwicklungen im Bereich der Oberflächentechnik von Nitinol-Implantaten am Beispiel einer modifizierten Oxidschicht diskutiert.

Einleitung

Die minimal-invasive Therapie von arteriellen Durchblutungsstörungen (Stenosen) und Herzklappenerkrankungen (Klappenstenose oder -insuffizienz) mittels Gefäßimplantaten wird aufgrund der schonenderen Behandlung und der geringeren Nachsorgeaufwände bei geeigneter Patientenkonstitution heutzutage gegenüber einer offenen Prozedur bevorzugt. Nitinol – eine intermetallische Verbindung aus Nickel und Titan mit einem Atommassenverhältnis von etwa 1:1 – ist ein typischer Vertreter der Formgedächtnismaterialien und zeichnet sich neben dem weitläufig bekannten Formgedächtniseffekt durch ein nichtlineares elastisches Verhalten – der sogenannten Pseudo- oder Superelastizität – aus, welche es zu einem attraktiven Material für selbstexpandierbare Gefäßimplantate macht (siehe z. B. [1], [2]).

Den interessanten mechanischen Eigenschaften von Nitinol steht die Tatsache gegenüber, dass das Material zu etwa 50 % aus Nickel besteht, welches im menschlichen Körper toxisch ist [3]. Um die Biokompatibilität von Nitinol zu gewährleisten, unterzieht man die Oberfläche eines Implantates aus Nitinol einem nickelverarmenden Prozess, wie z. B. Elektropolieren und/oder Passivieren. Dabei wird Nickel präferentiell aus der Oberfläche herausgelöst und es entsteht beim Kontakt mit Sauerstoff eine passive TiO_2 -Schicht, welche die Biokompatibilität gewährleistet.

In dieser Arbeit werden die Effekte von Oberflächenbehandlungen wie Elektropolieren und Passivieren auf die Biokompatibilität von Nitinol-Stents anhand der Korrosionsbeständigkeit untersucht. Es zeigt sich, dass die Korrosionsbeständigkeit im kardiovaskulären System durch Elektropolieren deutlich erhöht wird. Passivieren kann als Alternative oder als zusätzliche Methode angewendet werden, um die Korrosionsbeständigkeit weiter zu verbessern. Weiterhin wird gezeigt, dass die Korrosionsbeständigkeit eines Implantats durch die physiologische Umgebung beeinflusst werden kann. Abschließend werden aktuelle Entwicklungen im Bereich der Oberflächentechnik von Nitinol-Implantaten am Beispiel einer modifizierten Oxidschicht diskutiert.

Material und Methoden

Probenherstellung

Für diese Studie wurden sowohl aus Rohr hergestellte zylindrische Stents als auch Drähte verwendet. Alle Proben bestehen aus Nitinol, welches nach der Norm ASTM F2063 [4] spezifiziert ist. Die wesentlichen Prozessschritte bei der Herstellung eines Stents aus Nitinol-Rohr sind: *i)* Laserschneiden, *ii)* Entgraten, *iii)* Wärmebehandlung und Formgebung, *iv)* Strahlen und *v)* Elektropolieren.

Das Elektropolieren führt einerseits zur Reduzierung der Oberflächenrauigkeit sowie zur Erhöhung der Kantenverrundung – andererseits wird Nickel präferentiell aus der Oberfläche herausgelöst, so dass sich beim anschließenden Kontakt mit Luftsauerstoff eine geschlossene TiO_2 -Passivschicht an der Stentoberfläche ausbildet. **Bild 1** zeigt die typische Struktur eines Nitinol-Stents im elektropolierten Zustand.

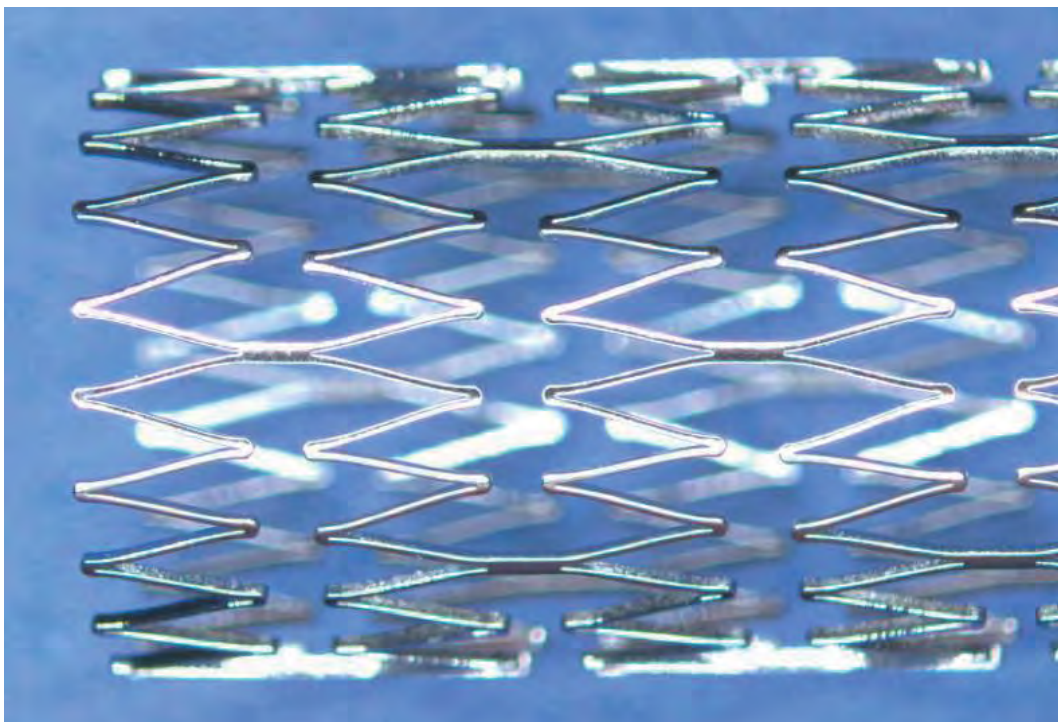


Bild 1: Typische Struktur eines elektropolierten Nitinol-Stents.

Passivieren stellt einen chemischen Alternativ- oder Zusatzprozess zum Elektropolieren dar. Dabei wird Nickel durch Behandlung des Stents mit einer

oxidierenden Säure chemisch aus der Oberfläche herausgelöst und es bildet sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff wiederum eine TiO_2 -Passivschicht aus.

Experimentelle Methoden

Die chemische Zusammensetzung der Stentoberfläche wurde mittels Augerelektronenspektroskopie (AES)-Tiefenprofilanalyse ermittelt. Dabei wird die Probe in einer Ultrahochvakuumanlage durch Beschuss mit Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 keV zur Emission von Auger-Elektronen angeregt, welche mit Hilfe eines Elektronenspektrometers registriert werden. Die dabei gemessenen Signale stammen aus dem Bereich der obersten ca. 5 nm der Probe. Mit Hilfe von Vergleichsspektren werden die gemessenen Signal-Peaks identifiziert. Anschließend wird das Spektrometer auf die interessierenden Element-Peaks eingestellt sowie Analysator und Ionenstrahl auf den gleichen Fokuspunkt justiert. Tiefenprofile werden durch alternierendes Messen der Peaks und Abtragen der Oberflächenatome mit 3keV- Ar^+ -Ionen (Strahlstrom $2\mu\text{A}$) erzeugt.

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit werden potentiodynamische Polarisations tests nach ASTM F2129 [5] durchgeführt. Dabei wird die Probe standardmäßig in einer mit phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) gefüllten elektrochemischen Zelle bei einer Temperatur von $37\pm 1^\circ\text{C}$ und einem pH-Wert von 7.4 als Arbeitselektrode geschaltet. Die chemische Zusammensetzung und der pH-Wert des verwendeten Elektrolyten entspricht den Verhältnissen in menschlichem Blut. Als Gegenelektrode wird Platinblech verwendet. Das elektrochemische Potential der Probe wird gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode gemessen. Mit Hilfe eines computergesteuerten Potentiostaten wird die Arbeitselektrode relativ zur Referenzelektrode anodisch polarisiert und dabei der Strom zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode gemessen. Aufgrund des passiven Verhaltens – insbesondere von eletropoliertem und/oder passiviertem Nitinol – ergibt sich bei dieser Messung eine relativ konstante Stromdichte über einen weiten Potentialbereich. Ab einem gewissen Potential beginnt letztendlich die Diffusion von Ladungsträgern durch die Passivschicht und die damit verbundene Lochkorrosion, was sich durch einen spontanen Anstieg der gemessenen Stromdichte äußert. Dieses Potential wird als Durchbruchpotential bezeichnet. Wird bei einer Probe das Durchbruchpotential erreicht, wird typischerweise Licht- oder Rasterelektronenmikroskopie zur Visualisierung des entsprechenden Korrosionseffekts verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Chemische Zusammensetzung der Oberfläche

Bild 2 zeigt AES-Tiefenprofile eines Nitinol-Stents mit einer durch die Wärmebehandlung erzeugten thermischen Oxidschicht und eines elektropolierten Nitinol-Stents.

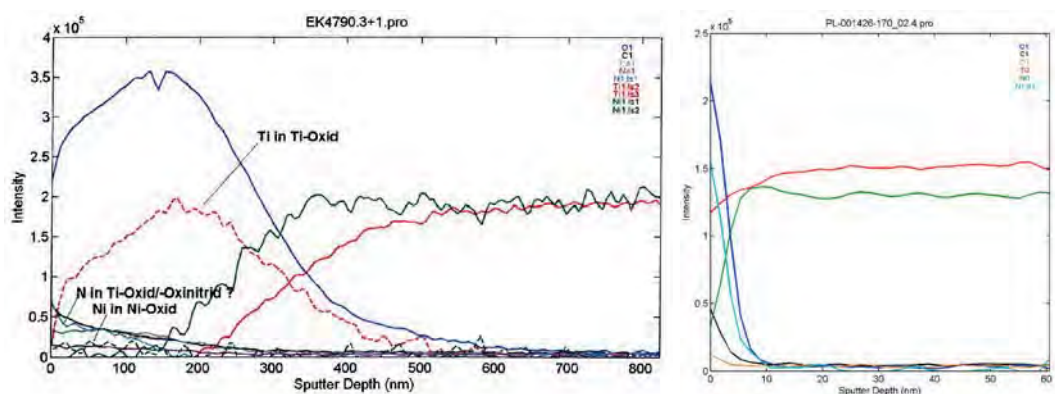


Bild 2: AES-Tiefenprofile einer thermischen (links) bzw. einer elektropolierten (rechts) Nitinol-Oxidschicht.

Die thermische Oxidschicht weist eine Dicke von ca. 300 nm auf und besteht im wesentlichen aus Nickel, Titan und Sauerstoff. Die durch Elektropolieren erzeugte Oxidschicht hat eine Dicke von ca. 5 nm. Wesentliche Bestandteile sind Titan, Sauerstoff und Stickstoff – die Konzentrationen von Nickel und Kohlenstoff sind auf Verunreinigungsniveau.

Korrosionsbeständigkeit

In **Bild 3** sind typische Kurven der potentiodynamischen Polarisationsmessung jeweils für einen Nitinol-Stent mit thermischer Oxidschicht bzw. mit elektropolierter Oxidschicht dargestellt. Für die Probe mit thermischer Oxidschicht liegt das Durchbruchpotential bei 450 mV(SCE). Dieser verhältnismäßig niedrige Wert kann durch die poröse Struktur der thermischen Oxidschicht, sowie durch das Vorhandensein von Nickel-reichen Zonen in der Oxidschicht erklärt werden (vgl. **Bild 2**).

Die Probe mit elektropolierter Oxidschicht zeigt keinen Durchbruch bis 1000 mV(SCE). Ein Großteil der elektropolierten Stents zeigt dieses Verhalten.

Durchbrüche unter 1000 mV(SCE) sind bei elektropolierten Implantaten aus Nitinol hauptsächlich auf im Ausgangsmaterial vorhandene nichtmetallische Einschlüsse, wie TiC oder $Ti_4Ni_2O_x$ zurückzuführen (siehe z. B. [6], [7], [8]). Bei Potentialen größer 1000 mV(SCE) tritt Sauerstoffentwicklung aufgrund von Elektrolyse des wässrigen Elektrolyten auf, weshalb man den Test typischerweise bei 1000 mV(SCE) abbricht, oder gegebenenfalls die Polarisationsrichtung umkehrt, um das Auftreten von lokaler Korrosion zusätzlich zu verifizieren. Die Passivstromdichte des elektropolierten Stents liegt im Bereich von $1 \mu A/cm^2$ - einem typischen Wert für elektropoliertes Nitinol [9].

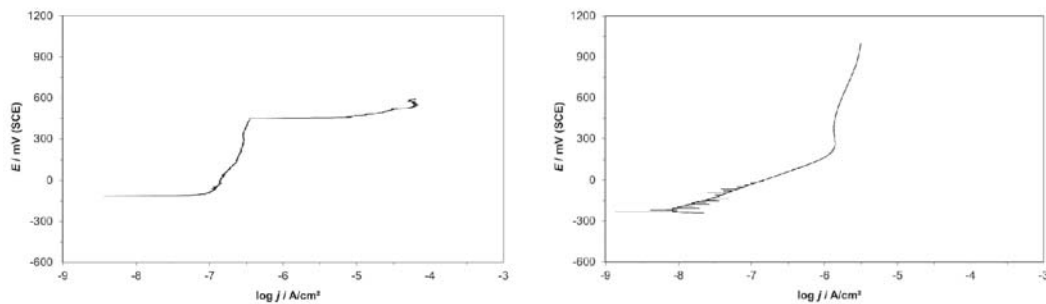


Bild 3: Typische Kurven der potentiodynamischen Polarisationsmessung für eine Probe mit thermischer Oxidschicht (links) bzw. mit elektropolierter Oxidschicht (rechts).

Der Effekt des Passivierens nach dem Elektropolieren ist in **Bild 4** dargestellt. Es zeigt sich, dass das zusätzliche Passivieren die ohnehin gute Korrosionsbeständigkeit von elektropolierten Stents noch weiter verbessert.

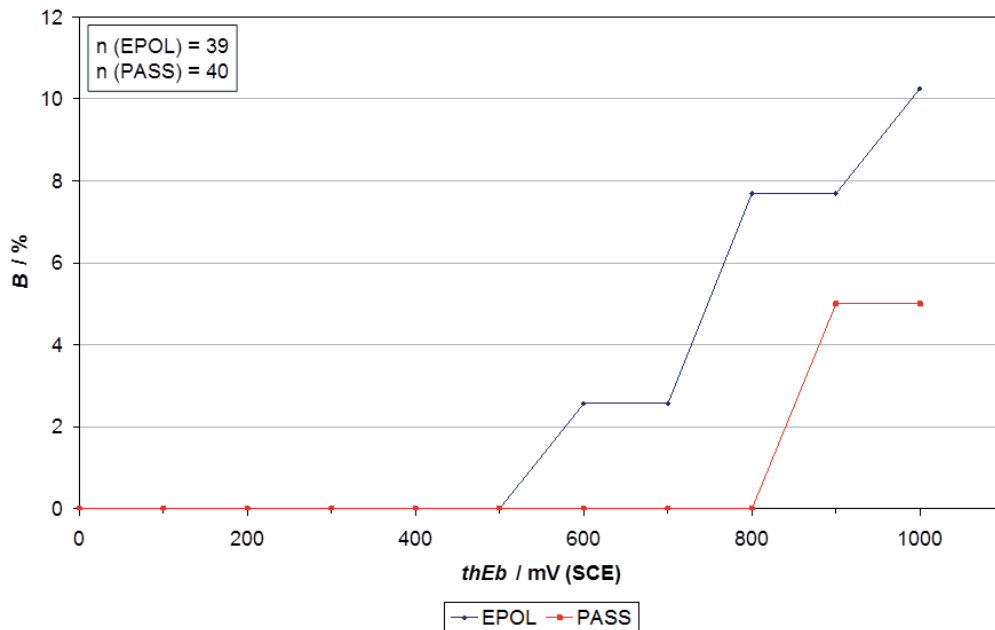


Bild 4: Anteil von Durchbrüchen B bei n = 39 gemessenen elektropolierten Stents (EPOL) bzw. bei n = 40 gemessenen zusätzlich passivierten Stents (PASS), aufgetragen gegen den Schwellwert des Durchbruchpotenzials $thEb$.

Bild 5 zeigt exemplarische Polarisationskurven für elektropolierte Nitinol-Drahtproben, welche in zwei weiteren simulierten physiologischen Elektrolyten – künstliche Gallenflüssigkeit (pH 8,5) bzw. künstliche Magensäure (pH 1,5) aufgenommen wurden.

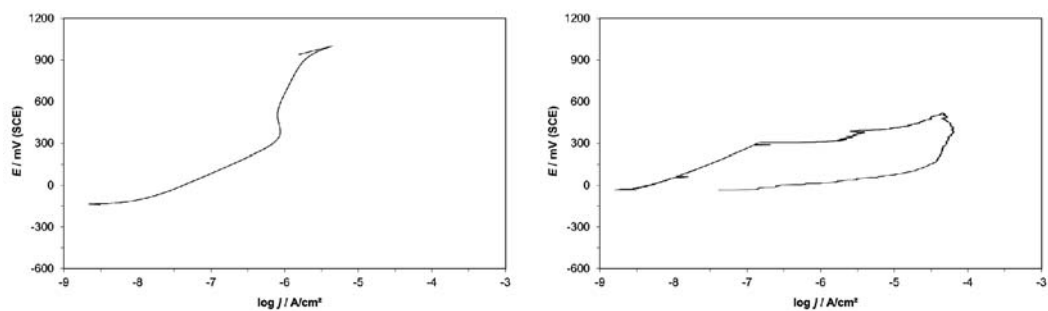


Bild 5: Exemplarische Polarisationskurven von elektropolierten Nitinol-Drahtproben, gemessen in künstlicher Gallenflüssigkeit (links) bzw. in künstlicher Magensäure (rechts).

Es wird deutlich, dass die Stabilität der Passivschicht durch den pH-Wert des Elektrolyten beeinflusst wird. Bei einem pH-Wert von 1,5 (Magensäure) ist die Stabilität der Passivschicht niedriger als bei pH-Werten von 7,4 (Blut) bzw. 8,5 (Gallenflüssigkeit) und man findet vermehrt niedrige Durchbruchpotentiale im Bereich von 300 mV(SCE) (siehe auch [10]).

Aus den bisher gezeigten Ergebnissen wird deutlich, dass die chemische und strukturelle Homogenität der Oxidschicht einerseits und die physiologische Umgebung andererseits die Biokompatibilität von Nitinol als Implantatmaterial wesentlich beeinflussen. Um die Korrosionsbeständigkeit von Nitinol noch weiter zu verbessern, wurde bei der ADMEDES Schuessler GmbH in Zusammenarbeit mit der Acandis GmbH & Co. KG eine modifizierte Oxidschicht („Blue Oxide“) entwickelt, welche es ermöglicht, den Anteil von Durchbrüchen unterhalb von 1000 mV(SCE) gegenüber dem elektropolierter Nitinol-Implantate weiter zu reduzieren. So konnte man bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung von 117 permanenten neurovaskulären Implantaten aus Nitinol mit der „Blue Oxide“-Passivschicht in PBS keinen einzigen Durchbruch unterhalb von 1000 mV(SCE) registrieren. **Bild 6** zeigt ein AES-Tiefenprofil eines Implantats mit der „Blue Oxide“-Passivschicht.

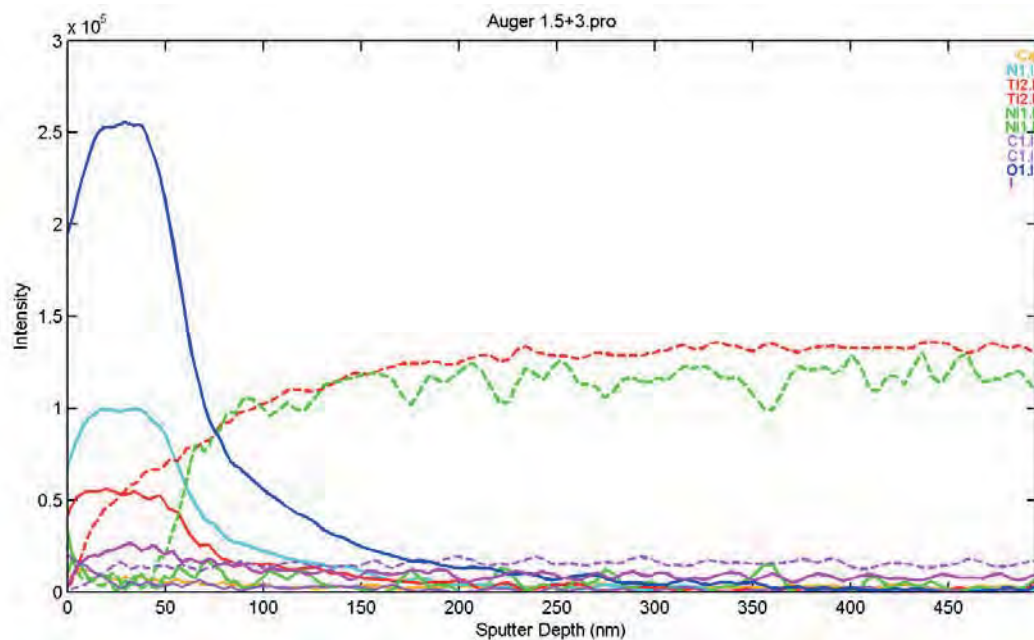


Bild 6: AES-Tiefenprofil eines Nitinol-Implantats mit der „Blue Oxide“-Passivschicht.

Im Allgemeinen muss der Entwickler eines Implantates die physiologischen Randbedingungen, denen das Implantat ausgesetzt sein wird, genau kennen. Die sehr gute Korrosionsbeständigkeit von Gefäßimplantaten aus Nitinol wird durch Oberflächenprozesse wie Elektropolieren und/oder Passivieren gewährleistet – dabei bildet sich eine TiO_2 -Passivschicht auf der Implantatoberfläche. Um die Korrosionsbeständigkeit von Nitinol in PBS noch weiter zu steigern, wurde eine modifizierte Oxidschicht („Blue Oxide“) entwickelt, die es ermöglicht den Anteil von Durchbrüchen unter 1000 mV(SCE) im potentiodynamischen Polarisationsstest weiter zu reduzieren. Damit wird deutlich, dass die chemische und strukturelle Homogenität der Passivschicht neben der physiologischen Umgebung ein Schlüsselfaktor ist, um die Biokompatibilität von Implantaten aus Nitinol zu gewährleisten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig (2003) *Europ. Radiol.*, 1.
- [2] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel (1999) *Mater. Sci. Eng. A* 273-275, 149.
- [3] E. Denkhaus, K. Salnikow (2002) *Cr. Rev. Oncol.-Hem.* 42, 35.
- [4] Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants, ASTM F2063-12, ASTM, 2012.
- [5] Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, ASTM F2129-08, ASTM, 2008.
- [6] L.E. Eiselstein, D. Steffey, A. Nissan, N. Corlett R. Dugnani, E. Kus, S.G. Stewart (2009) *J. Mater. Eng Perform.* 18(5-6), 768
- [7] M. Wohlschlägel, R. Steegmüller, A. Schüßler (2012) *J. Biomed. Mater. Res.* 100B, 2231.
- [8] M. Wohlschlägel, R. Steegmüller, A. Schüßler (2014) *J. Mater. Eng. Perform.* 23(7), 2635.
- [9] C. Trépanier, M. Tabrizian, L. Yahia, L. Bilodeau, D.L. Piron (1998) *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* 43, 433.
- [10] B. Clarke, W. Carroll, Y. Rochev, M. Hynes, D. Bradley, D. Plumley (2006) *J. Biomed. Mater. Res.* 79A, 61.

Miniaturisierung in der neurovaskulären Intervention – die Rolle moderner Werkstoffe

Dr.-Ing. Giorgio Cattaneo,
Arcadis GmbH GmbH & Co. KG

Zusammenfassung

Die interventionelle Behandlung und Vorbeugung von vaskulären Erkrankungen im Gehirn, insbesondere bei Schlaganfallpatienten, stellen erhebliche Herausforderungen an die Miniaturisierung und die Funktionalität von kathetergestützten Vorrichtungen und Implantaten. Netzartige, selbstexpandierbare Strukturen werden durch dünne Schlauchsysteme an die kranke Stelle geführt und ermöglichen hier das Wiederöffnen von verschlossenen Gefäßen oder die Vorbeugung von Blutungen.

Die kleinen, dünnwandigen und gewundenen Gefäße, die hohen Risiken einer Fehlprozedur im Hirnbereich und das meist kleine Zeitfenster für die Durchführung der Behandlung spiegeln sich in den Anforderungen an das Design und an die Materialien der Implantate und Vorrichtungen wider.

Das Biomaterial Nitinol spielt in diesem Behandlungsfeld eine zentrale Rolle. Die extreme Verformbarkeit der superelastischen Legierung ermöglichen die Zufuhr durch kleine Katheter und somit das Erreichen kleinster Gefäße mit Lumen unter 2 mm. Dem Selbstexpansionsverhalten des Materials ist die Anpassung an komplexe Gefäßanatomien zu verdanken. Die Kräfte zwischen Implantat und Gewebe werden selbst in gekrümmten Gefäßen homogen und somit schonend verteilt. Unterschiedliche Herstelltechnologien wie das Laser-Schneiden und das Flechten ermöglichen die Realisierung von Nitinol-Strukturen in einem breiten Spektrum an mechanischen und fluiddynamisch relevanten Eigenschaften.

Die Zufuhrsysteme stellen die zweite wesentliche Komponente des Behandlungssystems dar. Mikrokatheter mit Lumen von 0,5 mm und kleiner werden durch ein mehrschichtiges Laminierverfahren realisiert. Kunststoffe unterschiedlicher Härte verleihen dem Katheter die notwendige Biessamkeit und gleichzeitig die Stabilität zum sicheren Positionieren des Implantats.

Mikrobauteile sichern zuletzt die Arretierung des Implantats mit dem Zufuhrsystem und ermöglichen das Zurückziehen im Fall einer Fehlplatzierung.

Die weitere Miniaturisierung von Implantatsystemen und die Biofunktionalisierung von Implantatoberflächen werden die Möglichkeiten zur Behandlung von neurovaskulären Krankheiten in der Zukunft erweitern. Moderne Werkstoffe spielen hier eine zentrale Rolle.

Hintergrund

Die Hirnversorgenden Gefäße

Die Blutversorgung des menschlichen Gehirnes erfolgt über mehrere, parallel geschaltete Gefäße, die aus dem Aortenbogen abzweigen.

An der Hirnbasis bestehen Gefäßverknüpfungen, die einen Blutaustausch zwischen vorderen und hinteren, wie auch rechten und linken Gefäßen ermöglichen. Es entsteht somit ein redundantes System, das meistens eine Grundversorgung des Gehirnes auch im Falle einer Blutflussstörung in einem der Gefäße gewährleistet.

Der Verlauf der hirnversorgenden Gefäße ist in **Bild 1** dargestellt. Durch die Gefäßverknüpfungen resultiert ein komplexer Gefäßverlauf, gekennzeichnet von gewundenen Gefäßabschnitten und -abzweigungen.

Die neurovaskuläre Erkrankung

Eine plötzlich auftretende verminderte Blutversorgung des Hirnes mit einem daraus resultierenden Ausfall von Hirnfunktionen wird als Schlaganfall bezeichnet. In Deutschland ereignen sich pro Jahr ca. 196.000 erstmalige und 66.000 wiederholte Schlaganfälle (Stand 2008), in Europa 1 Million erstmalige Schlaganfälle [1] [2]. Mit jährlich ca. 63.000 Todesfällen ist der Schlaganfall die dritthäufigste Todesursache in Deutschland. Der Schlaganfall ist die häufigste Ursache für Invalidität im Erwachsenenalter, mit jährlichen Kosten von 8,1 Mrd. € (Daten 2008) für Behandlung, Rehabilitation und Pflege [3].

Der ischämische Schlaganfall resultiert in der Regel aus dem Verschluss eines hirnversorgenden Gefäßes durch ein Gerinnsel. Dieses bildet sich meistens an einer ferneren Stelle des Kreislaufs und wird von der Blutströmung weggespült, bis es sich in ein kleineres hirnversorgendes Gefäß verfestigt. Das Gerinnsel kann sich auch im Gefäß selber bilden, insbesondere im Bereich von Gefäßverengungen (auch Stenosen genannt).

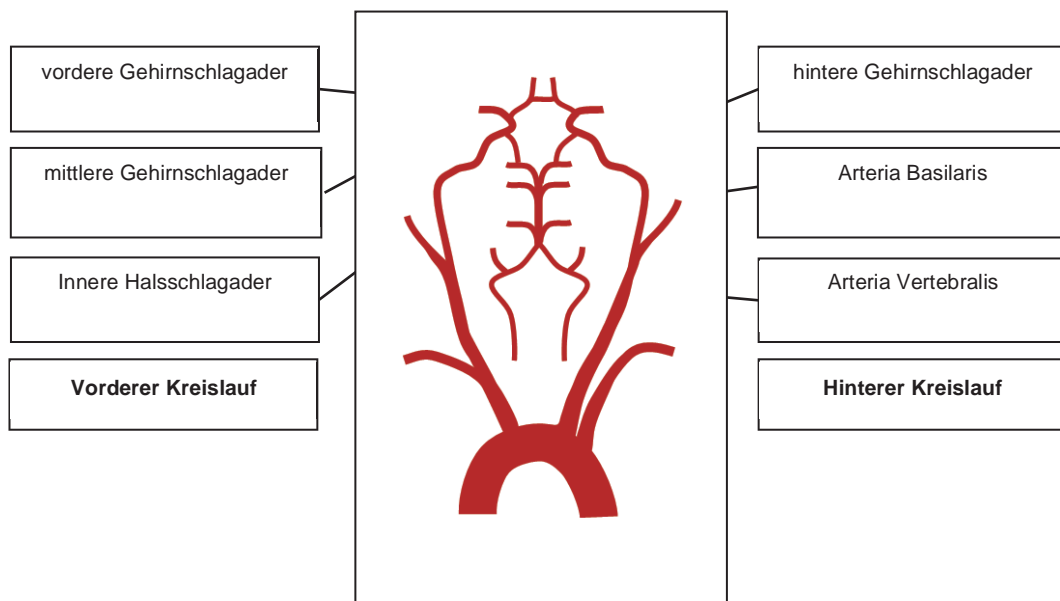


Bild 1: Verlauf der hirnversorgenden Gefäße. An der Hirnbasis bestehen Gefäßverknüpfungen

Der hämorrhagische Schlaganfall beruht auf einer Blutung im Hirn oder im umgebenden Bereich. In diesem Zusammenhang spielen Aneurysmen eine zentrale Rolle: diese sind Gefäßauswölbungen, die insbesondere im Bereich von Gefäßabzweigungen auftreten und durch eine dünne, zur Ruptur neigenden Wandung gekennzeichnet sind.

Die interventionelle Behandlung

Mit interventioneller Behandlung wird ein chirurgischer Eingriff gemeint, welcher nicht mit Zugang von Instrumenten an der zu behandelnden Stelle durchgeführt wird, wie es in der traditionellen Chirurgie der Fall ist. Vielmehr wird der Zugang zum Zielgebiet über Schläuche, auch Katheter genannt, erzielt, die mit minimal-invasiven, schonenden Techniken an einer besonders zugänglichen Körperstelle geführt werden. Die Steuerung der Instrumente erfolgt dabei mit Hilfe bildgebender Verfahren, in der Regel unter Röntgenstrahlung.

Die Vorteile dieser Technik gegenüber dem chirurgischen Eingriff sind die Reduzierung der Verletzungs- und Infektionsrisiken und die kürzere Aufenthaltszeiten in der Klinik. Verkalkte Herzkranz- oder Beinarterien werden zum Beispiel über auf Katheter montierten aufblasbaren Ballonen ausgeweitet, die über eine Leistenarterie geführt werden. Zur langzeitigen Offenhaltung der Gefäße kann auf dem Ballon ein Stent montiert werden, eine metallische Gitterstruktur, die bei der Ballonexpansion plastisch verformt wird und die Dimension des Gefäßes an-

nimmt. Herkömmliche Systeme für die kardiovaskuläre Intervention eignen sich auf Grund der Konstruktion und der verwendeten Materialien nicht für die Behandlung von neurovaskulären Erkrankungen. Der konzentrische Aufbau von Katheter, Ballon und Stent erhöht die Dimensionen und die Steifheit des Systems und verhindert somit die sichere Zufuhr in den sehr gewundenen hirnversorgenden Gefäßen. Erst durch den Einsatz von neuen Materialien und Herstelltechnologien konnte das medizinische Feld der neurovaskulären Intervention erschlossen werden.

Die Materialien in der neurovaskulären Intervention

Das Feld der neurovaskulären Behandlung ist von drei hauptsächlichen Herausforderungen geprägt:

- Die Anatomie besteht aus gewundenen und dünnwandigen Gefäßen, die leicht verletzt werden können.
- Das Zeitfenster der Behandlung ist beim akuten Schlaganfall beschränkt, weil jede Minute der Hirnunterversorgung den Patientenzustand verschlechtert.
- Die Konsequenzen einer Fehlprozedur sind mehr als in jedem anderen Organ verheerend. Durch eine falsche Bewegung können eine Hirnblutung oder Blutflussstörung auftreten, die den Zustand des Patienten weiterhin verschlechtern.

Diese Herausforderungen spiegeln sich in den Anforderungen an die Implantate und Vorrichtungen wider:

- Durch Materialien und Design soll eine hervorragende Flexibilität und Anpassungsfähigkeit in Gefäßen gewährleistet werden.
- Ein korrektes Handling und eine genaue Positionierung der Vorrichtungen sollen durch sichere Zufuhr- und Abkopplungsmechanismen und eine ausreichende Sichtbarkeit unter Röntgenstrahlung gewährleistet werden.

Vor allem über die Verwendung von Nitinol als superelastischer Werkstoff und von mehrschichtigen Kathetern werden diese Anforderungen adressiert und neue Behandlungsoptionen im neurovaskulären Bereich erschlossen.

Der Zugang über Mikrokatheter

Der Zugang zu den Gefäßen an der Hirnbasis wird über Mikrokatheter erzielt, die über eine Leistenarterie geführt werden. Diese sind kleine Schläuche mit einem Außendurchmesser von zwischen 0,7 und 1,0 mm und einem mehrschichtigen Aufbau:

- Eine Innenschicht bestehend aus einem reibungsarmen Kunststoff, in der Regel PTFE, ermöglicht die Zufuhr der Implantate und Vorrichtungen
- Eine Metallverstärkung, in Form von einem Geflecht oder einem Coil aus Edelstahl verhindert die Ovalisierung oder das Knicken in gewundenen Gefäßabschnitten
- Eine Außenschicht aus einem Thermoplast wird auf der Metallverstärkung durch einen Schrumpf-/ Schmelzprozess angebracht. Die Ummantelung der Metallverstärkung verhindert eine Gefäßverletzung. Verschiedene Abschnitten des Katheters sind mit Materialien mit unterschiedlicher Härte versehen; Dadurch werden sowohl die Flexibilität im distalen Bereich an der Behandlungsstelle als auch eine ausreichende axiale Stabilität zum Vorschieben des Katheters im proximalen, dem Anwender näheren Bereich, erzielt.
- Eine hydrophile Beschichtung wird per Tauchverfahren angebracht und sorgt für eine Reibungsverminderung zwischen Katheter und Gefäßwand.

Zur Stabilisierung des Mikrokatheters in größeren Gefäßen wie der Haupt- und Halsschlagader werden weitere, großlumige Katheter eingesetzt. Es kommen in der Regel bis zu drei Katheter in einem sogenannten teleskopischen, konzentrischen Aufbau in Einsatz. Durch die größeren Katheter ist über die stabilisierende Funktion hinaus auch die Aspiration von Gerinnseln möglich. Hier spielen insbesondere die Metallverstärkung und die dünnwandigen Werkstoffe eine entscheidende Rolle im Kompromiss zwischen Flexibilität und Lumen-Stabilität unter Saugen (**Bild 2**).

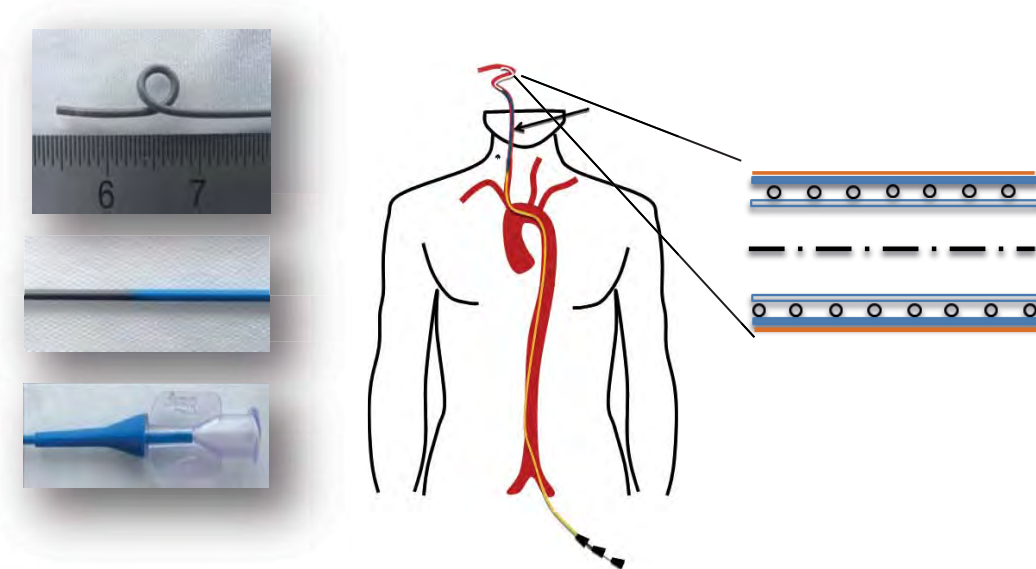


Bild 2: Mehrschichtiger Aufbau eines Mikrokatheters (rechts), Einsatz unterschiedlichen Materialien in verschiedenen Katheter-Abschnitten (links). Teleskopischer Anordnung von Katheter während der Intervention (Mitte).

Implantate und Vorrichtungen

Verschluss von Aneurysmen

Zur Verhinderung einer Blutung von intrakraniellen Aneurysmen beruht die neurovaskuläre Intervention auf dem Gedanken, die Blutströmung im Aneurysma durch eingebrachtes Material zu verlangsamen und somit Blutgerinnung gezielt hervorzurufen. Zu diesem Zweck werden sogenannte Coils verwendet, welche röntgensichtbare, in der Regel aus Platin bestehende Metallspiralen sind, die sich im Aneurysmen aufwickeln und eine kugelförmige Struktur annehmen.

Die Entkopplung der Coils aus dem Draht, mit dem sie in das Aneurysma geschoben werden, erfolgt mittels unterschiedlicher physikalischer Prinzipien, wie zum Beispiel der elektrolytische Ablösung oder der Betätigung von mechanischen Bauteilen.

Zur Stabilisierung der Coils und Vermeidung des Heraustretens in das Gefäßlumen mit resultierender Gefahr des Gefäßverschlusses werden Stents eingesetzt. Die Prozedur unterscheidet sich hier wesentlich von der Koronarintervention über Ballonmontierten Stents, wie sie oben beschrieben wird. Selbstexpandierbare Stents werden hier über den gesamten ca. 1,5 m langen Mikrokatheter mittels eines sogenannten Transportdrahtes geschoben.

Während des Transports ist der Stent in einem Durchmesser von bis zu 0,4 mm zusammengefaltet, während nach Entlassung aus dem Katheter eine Selbstexpansion bis zu einem Durchmesser von bis zu ca. 5,0 stattfindet. Das Expansionsverhältnis größer als 10 wird zum einem von den superelastischen Eigenschaften der verwendeten Nickel-Tital-Legierung Nitinol, zum anderen über die Design-abhängige Verformbarkeit der aus einem Rohr lasergeschnittenen Gitterstruktur ermöglicht. Die Elektropolitur der Oberfläche ermöglicht glatte Profile und somit die verletzungsarme Expansion an die Gefäßwand.

In **Bild 3** wird die Positionierung von Coils in ein künstliches Aneurysma dargestellt, wobei der Nitinol-Stent (Acandis GmbH & Co.KG, Pforzheim) im Gefäß platziert und die Coils somit stabilisiert werden. Neben der Flexibilität und der Anpassung des Stents an das Gefäßlumen ist dessen Expansionskraft und somit die Festankerung am Gefäß zur sicheren Platzierung und Stabilisierung der Coils entscheidend. Röntgensichtbare Goldmarker sind an den Stentenden durch einen Nietprozess angebracht.

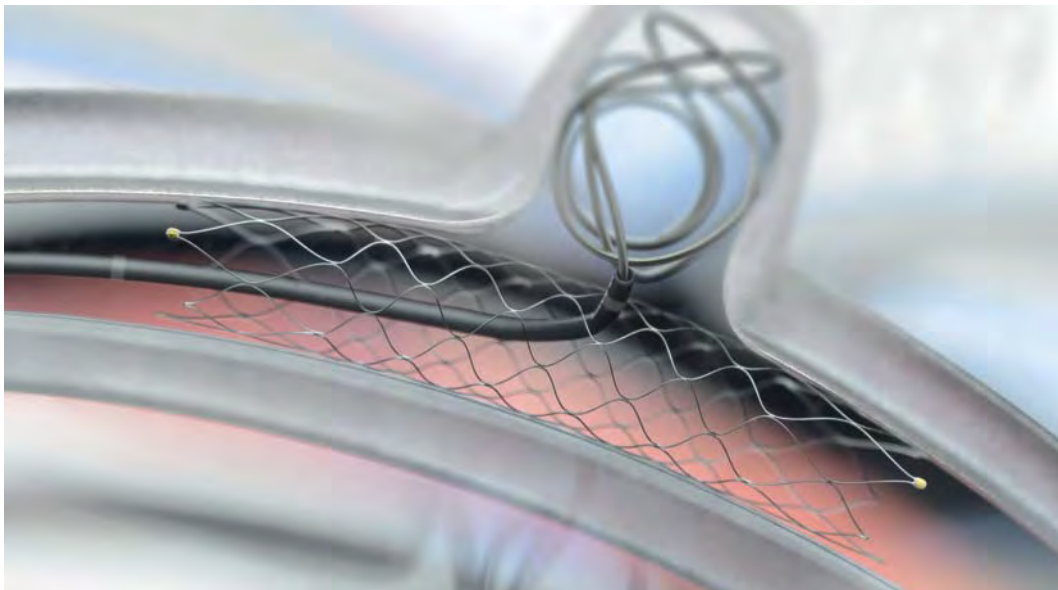


Bild 3: Behandlung eines intrakraniellen Aneurysma mittels Coils und Stent Acclino® (Acandis GmbH & Co.KG, Pforzheim).

Eine weitere Behandlungsoption stellen sogenannte Flowdiverter dar, welche durch eine extrem feinmaschige Struktur die Strömung in Aneurysmen so weit verlangsamen, dass ein Thrombus ohne Verwendung von Coils entsteht. Der Vorteil von Flowdiverter kommt besonders bei komplexen und großen Aneurysmen zur Geltung, in denen die Platzierung von einer hohen Anzahl an Coils notwendig wäre und die Möglichkeit von Restströmungen und somit eines unvollständigen Aneurysmenverschlusses hoch ist.

Auch in Bezug auf dieses alternative therapeutische Konzept spielt das Material Nitinol eine zentrale Rolle, wobei hier eine weitere Herstelltechnologie zur Geltung kommt. Durch Flechten von einer hohen Anzahl von ca. 40 μm dünnen Nitinol-Drähten wird die Herstellung von feinmaschigen, selbstexpandierenden Strukturen möglich. Der geflochtene Aufbau des Implantats mit resultierendem Gleiten der Drähte aneinander führt zu einer hervorragenden Flexibilität und somit Anpassung an komplexe Geometrien. Die Röntgensichtbarkeit des Implantats ist durch den Einsatz von Drähten mit einem Innenkern aus Platin (spiralförmige Strukturen in **Bild 4**) und von Platin-Hülsen, die an den Enden des Implantats angebracht sind, gewährleistet.

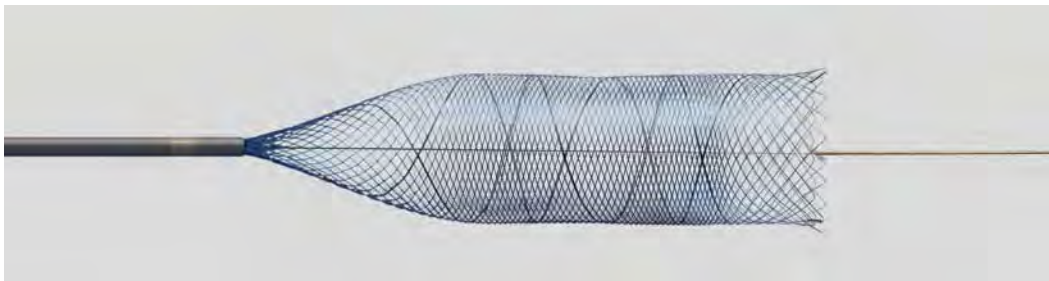


Bild 4: Teilexpansion des Flowdiverters Derivo® (Acandis GmbH & Co.KG, Pforzheim) aus dem Mikrokatheter (links). Rechts ist die Spitze des Transportdrahtes zu sehen.

Gefäßrekanalisation

Die Wiederöffnung von geschlossenen Gefäßen und die resultierende Wiederherstellung der Durchblutung stellt eine der dringendsten Maßnahmen nach ischämischem Schlaganfall dar. Die Dringlichkeit und Unplanbarkeit der Behandlung stellt große Anforderungen an die Prozedur, die schnell, einfach und risikoarm erfolgen soll.

Auch hier werden selbstexpandierbare Gitterstrukturen aus Nitinol eingesetzt, welche im Thrombus expandieren, sich in diesen einschneiden und diesen über Zurückziehen letztlich entfernen. Laser-geschnittene Strukturen liefern hier den besten Kompromiss zwischen der Expansionskraft, die zum Eingreifen in den Thrombus notwendig ist, und einem sehr glatten Profil, das ein schonendes Zurückziehen entlang der Gefäßwand ermöglicht.

Weil die Geschwindigkeit und die Kontrolle über die Prozedur entscheidend sind, werden Lösungen erarbeitet, um röntgensichtbare Elemente entlang der gesamten Struktur anzubringen und dadurch die Expansion im Thrombus besser verfolgen zu können.

Ausblick

Der Trend zur Miniaturisierung, der in den letzten zwei Jahrzehnten zur Erschließung der neurovaskulären Intervention als neuen Behandlungsfeldes geführt hat, wird fortgesetzt, wodurch immer kleinere Gefäße und komplexere Anatomien adressiert werden. Die Miniaturisierung bietet weiterhin die Möglichkeit der Integration von Funktionselementen, wie zum Beispiel Sensoren oder Elektroden, in komplexen mechatronischen Strukturen und hat daher das Potenzial, das endovaskuläre Anwendungsfeld auf die Behandlung oder Erfassung von Störungen im Nervensystem auszuweiten. In diesem Zusammenhang bietet eine weitere Herstellertechnologie neue Konstruktionsoptionen: die Herstellung von Nitinol-Strukturen über das Dünnschichtverfahren ermöglicht hohe Aspektverhältnisse, Mikrostrukturierung und Integration von Leitbahnen [4] [5].

Weitere Impulse setzt der Trend zur Biofunktionalisierung von Oberflächen mit dem Ziel einer erhöhten Langzeitsbiokompatibilität. In aktuell laufenden Forschungsprojekten wird die Möglichkeit der Implantatbeschichtung mit organischen Stoffen untersucht. Diese sollen die Implantatstruktur passivieren, mit dem Ziel einer verminderten Neigung zur Thrombenbildung und einer verbesserten Zellenansiedlung. Diese Technologie bietet eine Reduzierung der Verabreichung von gerinnungshemmenden Medikamenten mit starken Nebenwirkungen, unter anderem der Blutung, zugunsten der Patientensicherheit und das Einschließen Patienten mit Blutungsgefahr in die Behandlung an.

Besondere Aufmerksamkeit verdient zuletzt das Thema der Personalisierung von Implantaten. Die stetige Verbesserung der Bildgebung und der 3D-Geweberekonstruktion ist ein grundsätzlicher Baustein zur Realisierung von patientenspezifischen Implantaten. Das fordert neben einer noch engeren Zusammenarbeit von Medizinern und Ingenieuren ein Umdenken in den Fertigungsprozessen, die immer flexibler und modular gestaltet werden sollen (**Bild 7**).

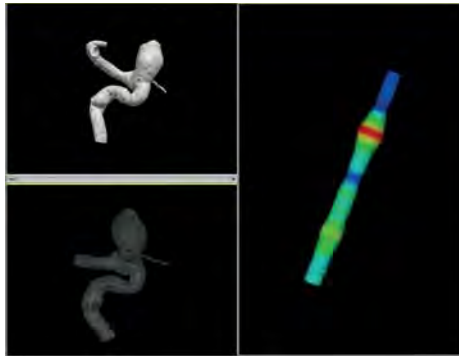


Bild 7: 3-D Darstellung eines Gefäßes und Rekonstruktion eines Flechtdornes zur Herstellung eines patientenspezifischen Implantats (Software Galgo Medical SL, Barcelona, Spain)

Ein Haupttrend der Medizintechnik, im neurovaskulären so wie in anderen Körperbereichen, bleibt über Jahre unverändert: das schonende, minimalinvasive, risikoarme Operieren. Materialien und Technologien entwickeln sich gleichzeitig mit rasantem Tempo, und bieten ständig neue Antworten auf die ursprüngliche Fragestellung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Heuschmann et al., Schlaganfallhäufigkeit und Versorgung von Schlaganfallpatienten in Deutschland, *Akt Neurol* 2010; 37: 333–340
- [2] Kolominsky-Rabas et al. Lifetime Cost of Ischemic Stroke in Germany: Results and National Projections From a Population-Based Stroke Registry: The Erlangen Stroke Project, *Stroke*. 2006;37:1179-1183
- [3] Lindig et al., Die Kosten des Schlaganfalls – eine Längsschnittanalyse, *PharmacoEconomics – German Research Articles* 2010; 8 (2): 97-107
- [4] Rodrigo Lima de Miranda et. al, Micropatterned Freestanding Superelastic TiNi Films, *Advanced engineering materials* 2012, DOI: 10.1002/adem.201200197
- [5] A. Schuessler et al., Nitinol Thin Films for Medical Devices: Past Attempts and Visions for the Future, Presentation on 13rd May 2014 at SMST conference, Pacific Grove, CA

**Stark wie Herkules –
NiTi ein Aktormaterial mit ungenutzten Reserven.
Thermische Aktoren in der
Automobil- und Gerätetechnik**

Dr. Stefan Knoll,
G.RAU GmbH & Co. KG

Abstract

Thermische Stellelemente spielen heute in der Automobil-, Geräte- und Installationstechnik eine entscheidende Rolle. Sie öffnen Ventilkappen, sichern Toaster oder sorgen für Überhitzungsschutz. Insbesondere in der Automobilindustrie gewinnen Themen wie Leichtbauweise und Platzbedarf, aufgrund der ansteigenden Anforderungen an den CO₂ Ausstoß und den Wandel zu alternativen Antriebstechnologien, immer mehr an Bedeutung. Um diese Anforderungen zu realisieren ist für Linearbewegungen neben dem Einsatz von Thermobimetalle insbesondere der Einsatz von Formgedächtnislegierungen als Aktuator ein vielversprechender Lösungsansatz. Gründe hierfür liegen hauptsächlich in dem hohen gewichtsspezifischen Leistungsvermögen von Formgedächtnislegierungen. In dem vorliegenden Vortrag wird ein Vergleich zwischen Thermobimetall Aktuator und Formgedächtnis Aktuator vorgestellt, wobei neben den zugrunde liegenden Mechanismen der Formänderungen beider Materialien auch auf das Temperatur-Weg-Verhalten sowie auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eingegangen werden. Darüber hinaus erfolgt ein Vergleich der Arbeitsvermögen von beiden Aktuormaterialien. Anhand von praktischen Anwendungsbeispielen werden Einsatzmöglichkeiten und Grenzen beider Aktuormaterialien aufgezeigt. Eine abschließende Zusammenfassung, in der die Eigenschaften von beiden Aktuormaterialien gegenüber gestellt werden, soll für potenzielle Anwendung die Auswahl des Aktuormaterials erleichtern.

Einleitung

Bedingt durch die ansteigenden Anforderungen an den CO₂ Ausstoß und den Wandel zu alternativen Antriebstechnologien gewinnen Themen wie Leichtbauweise und Platzbedarf immer größere Bedeutung in der Automobilindustrie heute. Aufgrund der begrenzten teuren Batteriekapazität, insbesondere bei der kommenden hybriden Fahrzeuggeneration, muss der Energieverbrauch und der Platzbedarf der peripheren Verbraucher auf ein Minimum reduziert werden. Um diese gestellten Anforderungen zu realisieren ist für Linearbewegungen der Einsatz von thermischen Aktoren, insbesondere Aktoren mit einem hohen spezifischem Arbeitsvermögen, ein guter Lösungsansatz.

Thermische Stellelemente sind aktive Bauteile, die thermische Energie in mechanische Energie umwandeln. Die mechanische Energie wird zum Ausführen

von Stellvorgängen genutzt, wobei derartige Bauteile meistens Temperaturfühler (Sensor) und Stellelement (Aktor) in einem sind. Thermische Stellglieder können aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. In dem vorliegenden Vortrag werden als Aktormaterialien Thermobimetalle und Formgedächtnislegierungen näher betrachtet. Um je nach Anwendungsfall das passende Stellelement auswählen zu können, sollten die Unterschiede bekannt sein. Formgedächtnislegierungen eignen sich für thermische Stellelemente besonders gut, da sie Zug-, Druck-, und Biegungs- oder Torsionsbewegungen ausführen können [1]. Somit können einfache Geometrien wie z. B. Drähte und Spiralfedern als Aktoren eingesetzt werden.

Aktoren aus Formgedächtnislegierung

Der Formgedächtniseffekt beruht auf einer thermoelastischen martensitischen Umwandlung, die nur in wenigen Legierungssystemen beobachtet wird. Ursache für diesen außergewöhnlichen Effekt ist eine temperaturabhängige Änderung der Kristallstruktur, wobei die beteiligten Phasen Austenit und Martensit geordnete Gitterstrukturen aufweisen. **Bild 1** verdeutlicht den Mechanismus dieser Umwandlung.

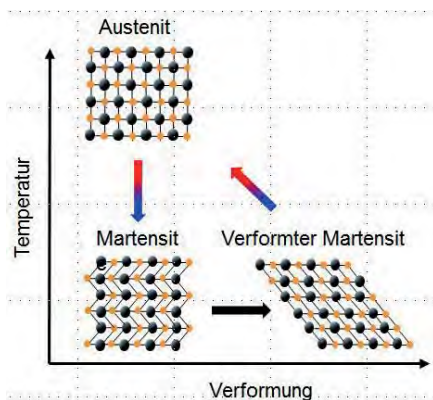


Bild 1: schematische Darstellung Shape Memory Effekt

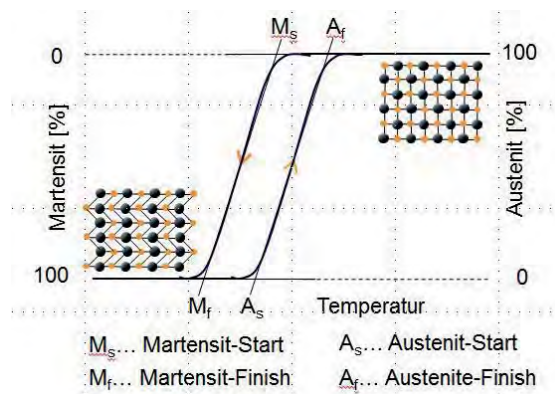


Bild 2: Temperaturabhängigkeit des Martensit- und Austenitanteils

Bei hoher Temperatur ist die Legierung austenitisch, bei tieferen Temperaturen martensitisch. Wird ein Bauteil einer martensitischen Formgedächtnislegierung unterhalb einer kritischen Temperatur verformt, so findet nur eine reversible Formänderung durch Verschieben der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen statt. Sobald das Bauteil über die Umwandlungstemperatur erwärmt wird, bildet sich Austenit mit der ursprünglich vorhandenen Orientierung, so dass das Bauteil in seine ursprüngliche Form zurückkehrt.

Die Gefügeumwandlungen beim Erwärmen bzw. beim Abkühlen erfolgen bei unterschiedlichen Temperaturen, das heißt, es wird eine Hystereseschleife durchlaufen. Diese Hysterese wird durch die Übergangstemperaturen A_s , A_f , M_s und M_f (Austenit start, Austenit finish, Martensit start, Martensit finish) beschrieben. Je nach Temperatur besteht das Gefüge aus unterschiedlichen Mengen an Martensit bzw. Austenit, wie **Bild 2** in der dargestellten Temperaturabhängigkeit des Martensit- und Austenitanteils verdeutlicht. Beide Phasen unterscheiden sich sehr stark in ihren Eigenschaften. Während die Legierung im austenitischen Zustand eine Spannungs-Dehnungs-Charakteristik wie bei konventionellen Legierungen aufweist, erfolgt die Formänderung in martensitischem Zustand zunächst durch Verschiebung der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen. Ist diese Verformungsmöglichkeit erschöpft, so weist der Werkstoff im martensitischen Zustand ebenfalls eine konventionelle Spannungs-Dehnungs-Charakteristik mit elastischem und plastischem Bereich auf (**Bild 3**).

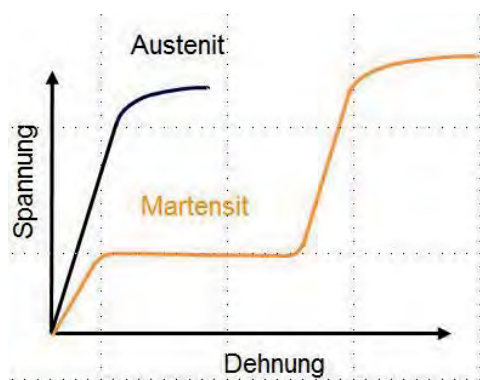


Bild 3: Spannungs-Dehnungs-Charakteristik von Austenit und Martensit

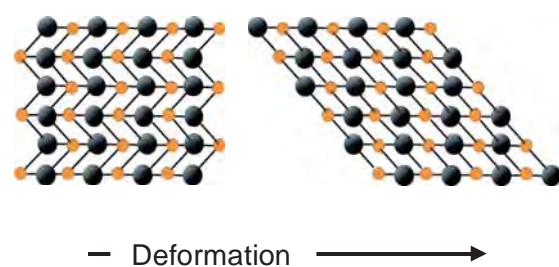


Bild 4: Verschiebung der Zwillingsgrenzen im Bereich des Spannungs-Dehnungs-Plateaus

Wird ein Stellelement aus einer Formgedächtnislegierung im martensitischen Zustand im Bereich des Martensitplateaus verformt, so findet lediglich ein Verschieben der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen statt. Beim Erwärmen über die A_f -Temperatur erfolgt die Umwandlung in den Austenit. Damit wird die ursprüng-

liche Probenform wieder hergestellt. Da eine anschließende Abkühlung keine weitere Formänderung bewirkt, wird hier vom Einwegeffekt gesprochen (**Bild 5**). Mittels einer geeigneten Gegenkraft kann das Stellelement aber im martensitischen Zustand wieder verformt werden.

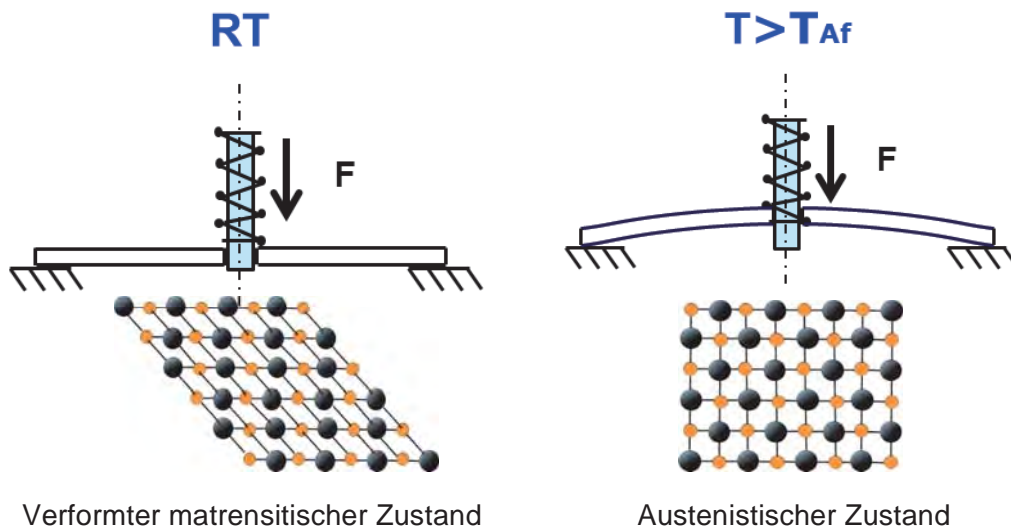


Bild 5: Aktor mit Einwegeffekt mit Gegenkraft

Eingesetzte Formgedächtnislegierungen

Von einer Vielzahl von Legierungssystemen mit martensitischer Umwandlung haben sich folgende Legierungen für die praktische Anwendung etabliert.

- Binäre NiTi-Legierungen
- Ternäre NiTi-Legierungssysteme mit Legierungselementen wie Co, Cr, Cu, Fe oder Nb

Die ternären Legierungen mit Co, Cr, Fe zeichnen sich dabei durch eine Absenkung der Umwandlungstemperaturen im Vergleich zum binären Legierungssystem aus. Mit Cu legiertes NiTi weist eine geringere Hysterese auf. Bei mit Nb legiertem NiTi kann durch besondere Vorbehandlung die Hysterese einmalig auf bis zu 150 K erweitert werden. Dies eignet sich beispielsweise für kryogene Schrumpfelemente, bei denen die aufwendige Tieftemperatur-Lagerung entfallen kann.

Einfluss der Belastung auf die Lebensdauer

Im Einsatzfall entwickeln Stellelemente Kräfte und führen gleichzeitig Bewegungen aus, d. h. sie verrichten Arbeit im physikalischen Sinne. Die Größe der Spannung hat dabei Einfluss auf die Umwandlungstemperatur und die Effektgröße (**Bild 6**). Mit zunehmender Spannung wird bei allen Elementformen die Um-

wandlungstemperatur erhöht [2]. Die äußere Gegenkraft kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da mit zunehmender Kraft das Ermüdungsverhalten negativ beeinflusst wird wie **Bild 7** zeigt.

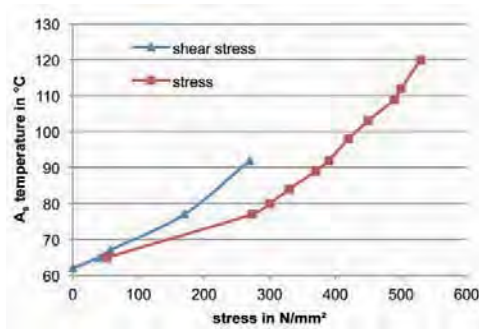


Bild 6: Einfluss von Spannung und Schubspannung auf die Umwandlungstemperatur von NiTi

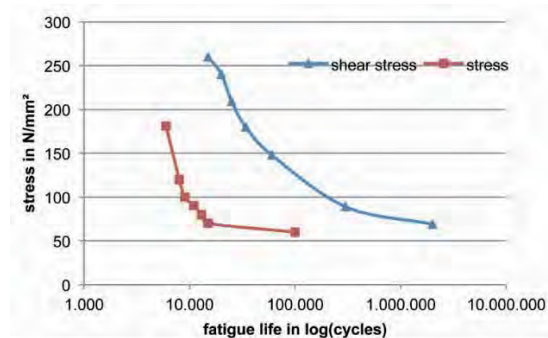


Bild 7: Einfluss von Spannung und Schubspannung auf die Lebensdauer von NiTi

Die in **Bild 6** und **Bild 7** gezeigten Kennwerte gelten für eine Effektgröße von 2 %. Für gerade Drähte werden bei einer Belastung von 70 N/mm² Zyklenzahlen von bis zu 100.000 erreicht. Im Falle von zylindrischen Schraubenfedern sind bei gleicher Belastung Zyklenzahlen von bis zu 1.000.000 möglich.

Aktoren aus Thermobimetallelementen

Thermobimetalle sind Schichtwerkstoffverbunde, die aus mindestens zwei Komponenten mit unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizienten bestehen. Da sich bei Erwärmung die eine Komponente stärker ausdehnt als die andere, entsteht eine temperaturabhängige Krümmung des Thermobimetalls. Diese Krümmung ist um so höher, je größer der Unterschied der Wärmeausdehnung der beiden Komponenten ist. Die Komponente mit der kleineren Wärmeausdehnung wird als passive Komponente, und die Komponente mit der größeren Wärmeausdehnung wird als aktive Komponente bezeichnet. Um besondere Eigenschaften, wie z. B. einen bestimmten elektrischen Widerstand, eine gute Wärmeleitfähigkeit oder eine gute Korrosionsbeständigkeit zu erzielen, können weitere Komponenten als Zwischen- oder Auflagen verwendet werden. Werkstoffe für aktive Komponenten von Thermobimetallen sollen dabei einen Ausdehnungskoeffizienten von $\geq 15 \cdot 10^{-6}/K$ über einen möglichst großen Temperaturbereich aufweisen. Werkstoffe für passive Komponenten von Thermobimetallen hingegen zeichnen sich durch Ausdehnungskoeffizienten von $\leq 5 \cdot 10^{-6}/K$ über einen möglichst großen Temperaturbereich aus. Darüber hinaus sollten Werkstoffe, die für Thermobimetalle verwendet werden, neben einer guten Warm- und Kaltverformbarkeit, eine hohe Schmelztemperatur ($> 1000^{\circ}C$), einen hohen Elastizitätsmodul (> 1000 GPa) und einen geringen Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls aufweisen.

Des Weiteren sollten Schmelztemperatur, Elastizitätsmodul und Festigkeit der Thermobimetall- Komponenten nicht zu verschieden sein.

Die Größe der thermisch bedingten Ausbiegung von Thermobimetallen ist nach DIN 1715 genormt. Als Kennwert gilt darin die spezifisch thermische Ausbiegung A bzw. die Krümmung k . Die Ausbiegung zeigt mit steigender Temperatur keinen streng linearen Verlauf, sondern entspricht einer Kurve wie in **Bild 8**.

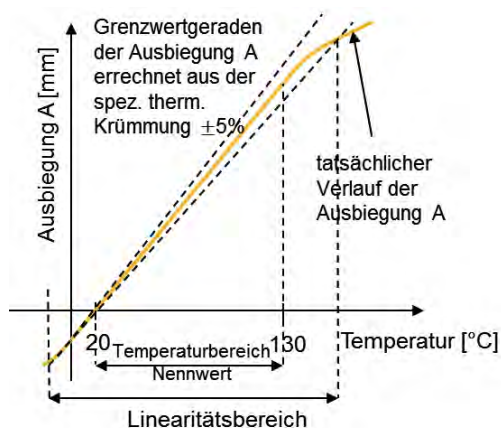


Bild 8: Ausbiegung eines Thermobimetalls nach DIN 1715

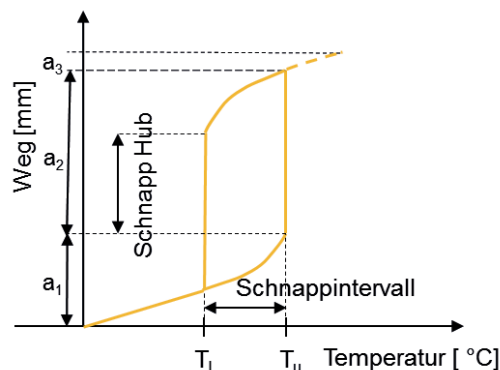


Bild 9: Weg-Temperatur Verhalten eines Thermobimetall Schnappelementes

Der Nennwert der spezifischen thermischen Ausbiegung bzw. Krümmung wird für den Temperaturbereich von 20 bis 130 $^{\circ}\text{C}$ angegeben. Als Linearitätsbereich wird der Temperaturbereich definiert, in dem die thermische Ausbiegung nicht mehr als $\pm 5\%$ von dem Wert abweicht, der sich aus dem Nennwert der spezifischen Ausbiegung und der Nenndicke errechnet. Außerhalb des Linearitätsbereiches ist in gewissen Grenzen eine abnehmende, für viele Anwendungsfälle aber noch ausreichende Ausbiegung vorhanden. Deshalb geht der Anwendungsbereich in vielen Fällen über den Linearitätsbereich hinaus. Beruhend auf der temperaturabhängigen kontinuierlichen Ausbiegung des streifenförmigen Elementes können verschiedene Bauelementformen wie Scheiben, Spiralen und Wendeln hergestellt werden [3]. Teile aus Thermobimetall zeigen beim Erwärmen und Abkühlen im Allgemeinen eine stetige Gestaltänderung. Durch Einbringen von Spannungen z. B. durch entsprechende mechanische Vorwölbung, wird unter Einhaltung bestimmter Grenzbedingungen ein diskontinuierliches Verhalten, ein Schnappeffekt erreicht. Das geometrisch einfachste Schnappelement ist eine kalottenförmig gewölbte kreisrunde Scheibe.

Wie in **Bild 9** schematisch dargestellt ist, wölben sich solche Scheiben bei Temperaturerhöhung zunächst stetig um den Betrag a_1 . Sie erreichen beim oberen

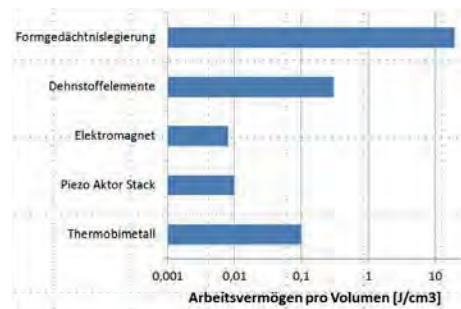
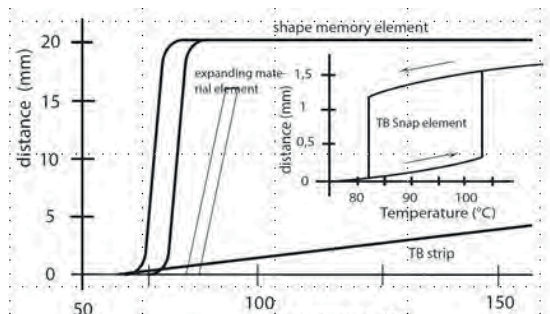
Schnappunkt T_0 einen instabilen Spannungszustand und springen in eine entgegengesetzt gewölbte Form um. Dabei wird der Weg a_2 zurückgelegt. Mit zunehmender Temperatur wölbt sich die Scheibe um den Betrag a_3 [3]. Bei Abkühlung mit entsprechender Hysterese erfolgt bei der unteren Schnapptemperatur T_u ein Zurückspringen in die Ausgangslage. Bei der späteren Anwendung einwirkende Kräfte und deren Wirkrichtung beeinflussen selbstverständlich die Kennlinie im Vergleich zur freien Scheibe.

Vergleich der Eigenschaften der thermischen Aktoren

Die vorgestellten thermischen Stellelemente sind nur bedingt miteinander vergleichbar, da unterschiedliche physikalische Effekte den Aktoreigenschaften zugrunde liegen. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der wichtigsten Kennwerte [4]. Bei den dort aufgeführten Werten handelt es sich um Richtwerte. Je nach Anwendungsfall können Sonderelementformen eingesetzt werden, die möglicherweise deutlich abweichende Kennwerte aufweisen. FGL-Aktorelemente haben ähnlich wie Thermobimetall-Schnappscheiben ein sprungartiges Temperatur-Weg-Verhalten, während Thermobimetall-Streifen eine lineare Temperatur-Weg-Charakteristik aufweisen. Im Vergleich zu Thermobimetallen besitzen Memory-Elemente jedoch ein wesentlich größeres Arbeitsvermögen, dadurch sind oftmals platzsparende Problemlösungen möglich. Zusätzlich haben Memorylegierungen den großen Vorteil, dass aus ihnen Zug-, Druck-, Biegungs- oder Torsionselemente hergestellt werden können. Bei hohen Anwendungstemperaturen oder hystereseffreiem Regelverhalten ergeben sich mit Thermobimetallen vorteilhafte Konstruktionslösungen. Des Weiteren erfolgt bei Thermobimetallen mit entsprechender Arbeitsverrichtung die Rückstellung selbsttätig.

	NiTi-Stellelemente	Thermobimetal	
		Streifen	Schnappelement
Temp.-Weg-Abhängigkeit	sprungartig	linear	sprungartig
Einsatztemp.	80°C	250°C-550°C	350°C
Hysterese	15°C-30°C	keine	6°C-250°C
Bewegungsarten	Zug, Druck, Torsion, Biegung Schrumpfung	Biegung	Hub
Arbeitsvermögen	50 Nmm	5 Nmm	10 Nmm
Rückstellung	Gegenkraft	selbsttätig	selbsttätig
Arbeitsverrichtung	beim Erwärmen	kühlen	kühlen

Tabelle 1: Kennwerte von NiTi Aktoren und Thermobimetallaktoren [4]



NiTi Biegeelement: l: 30 mm; t: 1mm

Thermobimetalstreifen: l: 30 mm; t: 1mm

Thermobimetal Schnapel.: \varnothing 40 m; t: 0,35 mm

Bild 10: Schematisches Temperatur-Weg Verhalten von thermischen Stellelementen

Bild 11: Volumenspezifisches Arbeitsvermögen von verschiedenen Aktoren

Betrachtet man das in **Bild 11** dargestellte volumenspezifischen Arbeitsvermögen, so wird deutlich, dass FGL-Aktoren im Vergleich zu Elektromagnet und Piezoaktoren ein um Faktor 1000 höheres volumenspezifisches Arbeitsvermögen ($> 10 \text{ J/m}^3$) besitzen. Somit sind FGL-Legierungen, wenn Kriterien wie Gewichtsreduzierung, Platzbedarf und große Arbeitsvermögen im Vordergrund stehen, bei der Umsetzung von Linearbewegungen eine interessante Alternative zu herkömmlichen Aktoren.

Zusammenfassung

Aufgrund der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen im martensitischen Zustand und der Phasenumwandlung Martensit/Austenit zeichnen sich Aktoren aus NiTi im Vergleich zu anderen Aktormaterialien durch ein sehr hohes Arbeitsvermögen aus. Thermische Stallelemente aus NiTi eignen sich besonders gut für die Ausführung von Zug-, Druck-, Biegungs-, oder Torsionsbewegungen. Dies erschließt die Möglichkeit einfache Geometrien wie z. B. Drähte und Spiralfedern als Aktoren einzusetzen. Bedingt durch die geringe spezifische Dichte von NiTi ($6,4\text{-}6,5\text{g/cm}^3$) und dem damit verbundenen sehr hohen gewichtsspezifischen Arbeitsvermögens stellt ein Aktor aus NiTi ein guter Lösungsansatz dar, wenn Kriterien wie Gewichtsreduzierung, Platzbedarf und hohes Arbeitsvermögen eine entscheidende Rolle spielen. Dennoch muss je nach Anforderungsprofil entschieden werden, welches Aktormaterial zur Umsetzung der entsprechenden Aufgabenstellung ausgewählt wird. Derzeit ist die Anwendung von NiTi Aktoren begrenzt im Hinblick auf die Anwendungstemperatur von $< 100^\circ\text{C}$. Eine erhebliche Vergrößerung der Anwendungsgebiete von thermischen Aktoren aus Formgedächtnislegierungen, insbesondere im Bereich Automotive kann durch zukünftige Entwicklungen von Formgedächtnislegierungen mit höheren Anwendungstemperaturen (ca. 200°C) erreicht werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Tautzenberger, D. Stöckel; Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 81 (1986) 12, 703-708
- [2] P. Tautzenberger, H.-P. Kehrer, H. Nußkern, H.H. Kocher; ICOMAT 1992
- [3] G. Grau; Thermobimetall Firmenschrift 1989
- [4] H. Nußkern; Feinwerktechnik, Mikrotechnik, Messtechnik 9/95 Hanser Verlag

Herstellung und Charakterisierung von zinkbasierten, bioresorbierbaren Legierungen

Claudia Legner, U. E. Klotz und W.-A. Heiß
Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem),
Schwäbisch Gmünd

Einleitung und Stand der Technik

Die Ablagerung von Thromben (Blutgerinnsel), Fetten und Kalziumphosphat in einem Blutgefäß wird als Arteriosklerose bezeichnet. Dies kann bis zu einem Verschluss eines Blutgefäßes (Stenose) führen, wodurch eine unter Umständen akut lebensbedrohliche Unterversorgung von wichtigen Organen entsteht. Behandelt werden diese Stenosen unter anderem mit Stents, welche das Blutgefäß aufweiten und stabilisieren (**Bild 1a und b**).

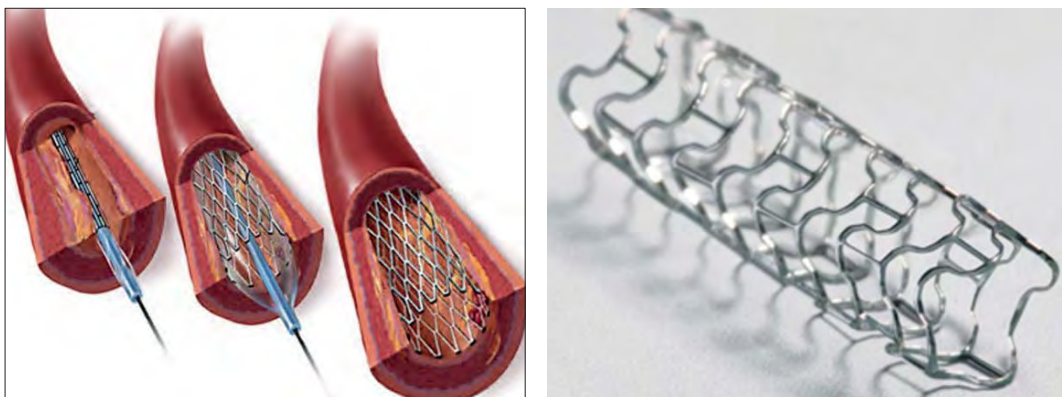


Bild 1 a) Behandlung eines verengten Gefäßes mit einem Stent [1]; b) Struktur eines Stents [2]

Zurzeit werden die Stents aus medizinischem, nichtrostendem Edelstahl (316L), Nitinol (eine Formgedächtnislegierung aus Nickel und Titan) oder Cobalt-Chrom-Legierungen hergestellt. Diese verbleiben dauerhaft im Körper und werden als nicht-resorbierbare oder permanente Stents bezeichnet. Der permanente Kontakt zwischen Stent und Gefäßwand kann chronische Entzündungen und allergische Reaktionen hervorrufen. Des Weiteren können Stents durch den Blutkontakt die Blutgerinnung aktivieren oder bei Materialversagen durch herausgebrochene Stentstege gravierende Probleme verursachen [3] [4]. Eine weitere Aufweitung des Gefäßes nach einem erneuten Verschluss des Gefäßes (Restenose) ist beim Vorhandensein eines Stents nur schwer möglich. Bei Kindern wird das Gefäßwachstum im Stentbereich behindert.

Aufgrund der zahlreichen Nachteile der permanenten Stents werden bioresorbierbare Stents intensiv entwickelt und erforscht. Diese lösen sich in der extrazellulären Flüssigkeit idealerweise nach der Heilung des Gefäßes wieder auf. Erste bioresorbierbare kommerzielle Stents aus Poly-Laktid (Milchsäure) werden bereits implantiert. Die schwachen mechanischen Eigenschaften des Poly-Laktids führten zu einer intensiven Suche nach Alternativen.

Zurzeit werden auflösbare Stents aus Magnesiumlegierungen (z. B. aus Mg WE 43) in klinischen Studien getestet. Magnesium ist als essentielles Spurenelement gut körperverschmelzbar. Magnesium-Legierungen zeigen jedoch eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit in physiologischer Flüssigkeit (Biokorrosion). Da somit ein derartiger Stent in 2 – 3 Monaten abgebaut wäre, die Gefäßheilung und -stabilisierung wiederum 6 – 12 Monate benötigt, sind polymere Beschichtungen notwendig. In der Regel besitzen diese außerdem eine medikamentfrei-setzende Funktion (DES – Drug Eluting Stent). Bei der Biokorrosion eines Mg-basierten Stents werden große Mengen an Wasserstoff freigesetzt, was das Risiko von Thrombosen erhöht.

Des Weiteren sind materialwissenschaftliche Forschungsaktivitäten zu Stents auf Eisen-Basis bekannt [5] [6] [7]. Die mechanischen Festigkeiten dieses Werkstoffs ähneln zwar denen von 316L, allerdings ist die Auflösungsgeschwindigkeit bisher zu langsam, um als Stentwerkstoff attraktiv zu sein.

Eine weitere interessante Alternative zu den oben genannten bioresorbierbaren Stentwerkstoffen ist Zink [8]. Zink ist wie Magnesium ein essentielles Spurenelement und daher gut bioverschmelzbar. Außerdem ist der Abbau des Festkörpers langsamer und homogener als Magnesium [8]. Bei der Zink-Korrosion wird daher weniger unerwünschter Wasserstoff pro Zeit freigesetzt. Die entzündungshemmende Wirkung des Zinks könnte einen weiteren Vorteil darstellen. Bei Röntgen-Untersuchungen wäre ein Zink-Stent aufgrund seiner höheren Dichte leichter zu erkennen als ein Magnesium-Stent, welcher Röntgenmarker aus einem dichteren Material (z. B. Gold) zwingend benötigt. Wie Magnesium weist auch Zink eine hexagonale Gitterstruktur auf und lässt sich daher nur eingeschränkt verformen. Durch eine gezielte Legierungsherstellung auf Zink-Basis und deren Optimierung durch thermo-mechanische Behandlungen sollen die mechanischen Eigenschaften systematisch eingestellt werden. Zinkbasierte Stents könnten aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften einen weiteren Entwicklungssprung markieren. Die Legierungsherstellung und Optimierung wird nachfolgend vorgestellt.

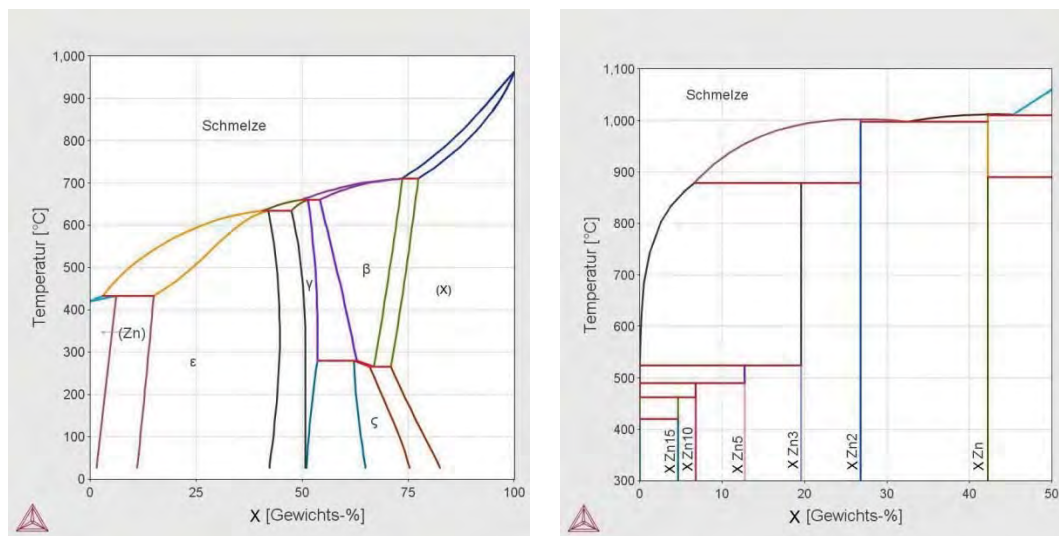


Bild 2: a) binäres Phasendiagramm eines Systems mit Löslichkeit [9] b) binäres Phasendiagramm eines Systems ohne Löslichkeit [9]

Material und Methoden

Zunächst wurden in einer Literaturrecherche körperverschträgliche Legierungselemente ermittelt und geeignete Legierungsgehalte berechnet. Es wurden vier verschiedene Legierungen hinsichtlich Mischbarkeit und entstehenden Phasen ausgewählt. Die Herstellung dieser Legierungen erfolgte im Schwerkraftgießverfahren in einer Gießanlage des Typs VC 500 D der Fa. Indutherm. Die Zusammensetzung der gegossenen Legierungen wurde mit dem Verfahren der Optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) überprüft. Die Gefügeanalyse der Legierungen erfolgte an metallographischen Schläffen, welche mit 2 % Nital (Ethanol + Salpetersäure) geätzt wurden. Eine erste schnelle Abschätzung der mechanischen Eigenschaften erfolgte durch Härtemessungen nach Vickers mit einer Eindringlast von 1 kg (HV 1). Zur tiefergehenden Untersuchung wurden Zugversuche an einer Zugprüfmaschine Typ Z100 der Fa. Zwick mit normgerechten Zugproben durchgeführt. Da Werkstoffe im Gusszustand nur mäßige Festigkeitswerte aufweisen, wurden die mechanischen Eigenschaften zunächst über empirische und dann gezielte thermomechanische Behandlungen (Verformung + Lösungsglühen und Auslagern) optimiert. Die Kontrolle der Versuchsschritte erfolgte mit routinemäßigen Härtemessungen, Gefügeanalysen sowie abschließenden Zugversuchen.

Ergebnisse

Die Legierungen wurden mittels Schwerkraftgießen hergestellt und auf ihre chemische Zusammensetzung mit ICP-OES überprüft. Alle Legierungsgehalte stimmten mit den jeweils berechneten Gehalten überein. Anhand einer Gefügeanalyse an metallographischen Schliffen wurde eine mittlere Korngröße von über 200 µm ermittelt (**Bild 3a**). Durch Optimierung des Gießprozesses (u. a. längere Haltezeit beim Schmelzen und Vibration beim Abkühlen) konnte die mittlere Korngröße auf ein Zehntel reduziert werden (**Bild 3b**).

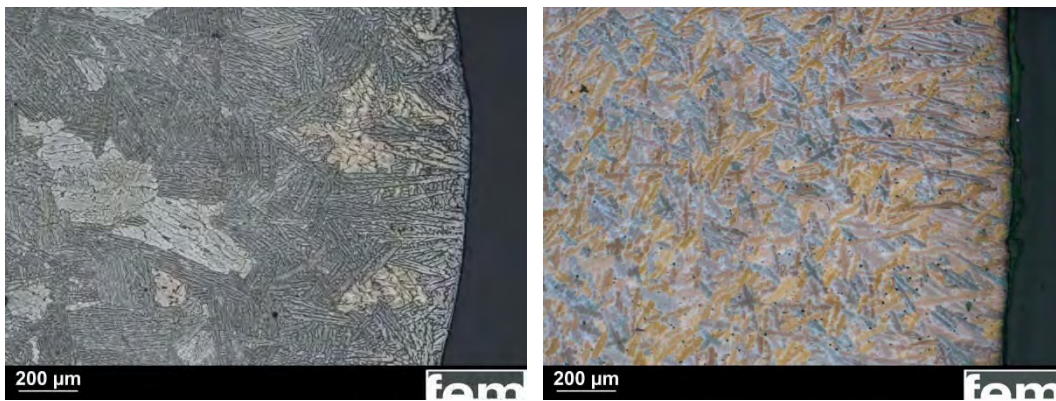


Bild 3 : Vergleich Korngröße bei Legierung 3 a) vor der Optimierung und b) nach der Optimierung des Gießverfahrens; aufgenommen mit polarisiertem Licht

Zunächst wurde die Härte der Legierungen im Gusszustand bestimmt. Dabei erwies sich die Härte aller Legierungen mit durchschnittlich 62 HV doppelt so hoch wie die Härte von Reinzink, welche ca. 30 HV beträgt. Durch eine Umformung (Rundhämmern) und einer Lösungsglühbehandlung konnte das ursprünglich dendritische Gussgefüge, welches in **Bild 3** zu sehen ist, in eines mit globularen Körnern umgewandelt werden (exemplarisch dargestellt in **Bild 4a**). Systematische Lösungsglühversuche ergaben, dass die Temperatur und Dauer begrenzt sein sollten. Bei zu hohen Temperaturen und/oder langen Zeiten ist eine rasche Vergrößerung der Körner zu beobachten.

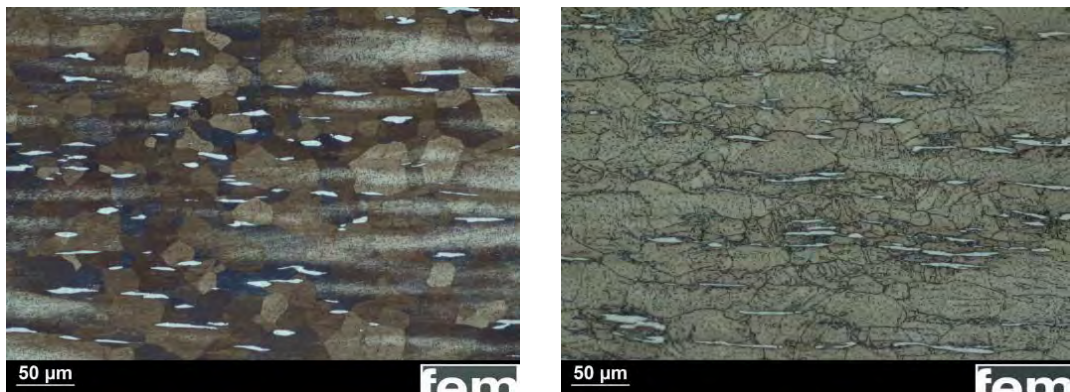


Bild 4 a und b: Vergleich der Gefüge im Längsschliff der Legierung 4 a) nach Umformen und Lösungsglühen und b) Umformen, Lösungsglühen und Auslagern.

Weiterhin konnte die Härte durch systematische Auslagerungsversuche, bei denen Temperatur, Dauer sowie Umgebungsmedium variiert wurden, gesteigert werden. In **Bild 4b** ist exemplarisch das Gefüge der Legierung 4 mit feinen Ausscheidungen dargestellt, welche einer Auslagerungsbehandlung unterzogen wurde. Ein Vergleich zweier Umgebungsmedien (Flüssigkeit – Luft) zeigte, dass im Flüssigkeitsbad konstantere und reproduzierbarere Werte erhalten werden als in Luft. Bemerkenswerterweise war die Aushärtung schon nach nur etwa einer Minute abgeschlossen. Eine Absenkung der Temperatur in 25°C Intervalle bewirkte dabei keine maßgebliche Veränderung der Härteverläufe. Beispielhaft ist in **Bild 5** der Härteverlauf der Legierungen bei einer Temperatur abgebildet. Auffallend dabei ist die Legierung 3 mit einem deutlichen Härteanstieg bis auf ca. 100 HV₁.

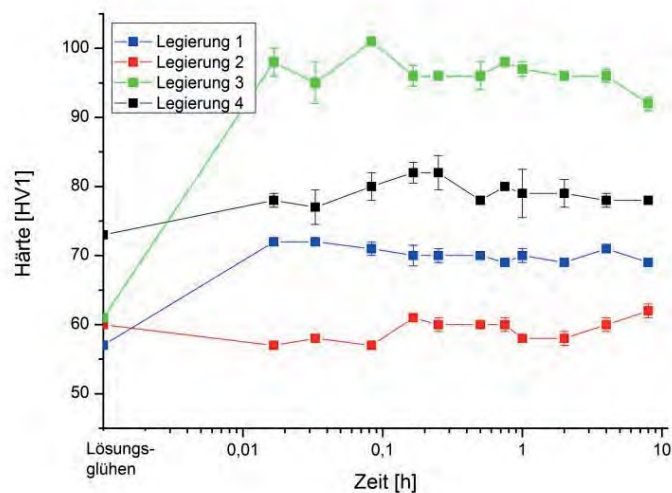


Bild 5: Härteergebnisse der Auslagerungsversuche

Nach der optimierten Auslagerungsbehandlung wurden die mechanischen Kennwerte aller Legierungen im Zugversuch ermittelt. Die Einzelergebnisse der Zugprüfung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zudem sind als Referenz die Eigenschaften des medizinischen Edelstahl 316L angegeben, welcher häufig als permanenter Stent eingesetzt wird. Ebenso sind zum Vergleich die Werte von Reinmagnesium und der Magnesiumlegierung WE 43 (4 % Yttrium und 3 % Seltene Erden) in Tabelle 1 aufgeführt.

	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Härte [HV1]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Härte [HV1]
Legierung	Verformt und lösungsgeglüht				Verformt lösungsgeglüht und ausgelagert			
4	157	261	37,0	73	149	215	24,1	82
3	129	231	59,2	61	168	233	17,1	96
2	185	237	10,4	63	138	177	21,0	61
1	155	252	47,1	57	143	229	26,5	70
316L [10]	331	586	35	176				
Mg WE 43, [11], [12]	172	220	2					
Mg [13]	90-105	160-195	2-10	38				

Tabelle 1: Ergebnisse des Zugversuchs an Legierung in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen

Zwei verschiedene Zustände (Verformung und lösungsgeglüht gegen Verformung, Lösungsglühung und Auslagerung) wurden verglichen. Bei der Legierung 4 sinken die Werte der Dehngrenze ($R_{p0,2}$), der max. Zugfestigkeit (R_m) und der Dehnung (A) durch die Auslagerung. Die Härte steigt leicht an. Die Legierung 3 erreicht durch das Auslagern eine höhere Dehngrenze und eine höhere Härte. Die max. Zugfestigkeit bleibt annähernd gleich. Die Dehnung sinkt deutlich. Bei der Legierung 2 sinken die Dehngrenze und die maximale Zugfestigkeit, die Dehnung konnte durch die Auslagerung gesteigert werden. Die Härte wird durch die Auslagerung der Legierung 2 nicht beeinflusst. Die Legierung 1 zeigt durch die Auslagerung sinkende Werte bei der Dehngrenze, max. Zugfestigkeit und Dehnung. Die Härte steigt leicht an.

Ein Vergleich der mechanischen Kennwerte der Zink-Legierungen mit dem Edelstahl 316L zeigt, dass die Legierung 2 im lösungsgeglühten Zustand bei Dehngrenze ca. 56 % und max. Zugfestigkeit ca. 40 % des Wertes von 316 L erreicht. Die Legierung 3 erreicht eine annähernd doppelt so hohe Dehnung wie die 316L-Legierung. Zwar sind Dehngrenze und maximale Festigkeit bei Mg WE 43 und

den untersuchten Zinklegierungen annähernd gleich, jedoch zeigen die Zinklegierungen höhere Dehnungs- und Härtewerte als WE 43.

Diskussion

Durch die Prozessoptimierung des Gießens konnte die durchschnittliche Korngröße deutlich verfeinert werden. So bewirkt eine längere Haltezeit der Schmelze eine bessere Durchmischung (Homogenität). Durch das Zuschalten einer Vibration während der Erstarrung des Gussstabs brechen die Dendritenspitzen im Gussstab ab, die Folge ist die Bildung von zahlreicheren und feineren Körnern. Durch diese Maßnahmen konnte die Korngröße um das Zehnfache auf nur noch ca. 20 µm reduziert werden.

Da das Gussgefüge der Zinklegierungen Dendriten aufweist, welche sich aufgrund ihrer Anisotropie sehr nachteilig auf die mechanischen Kennwerte auswirken, ist eine Umwandlung des Gefüges unumgänglich. Dies kann durch Umformung und Lösungsglühen erfolgen. Bei den Legierungen 1, 3 und 4 konnte das dendritische Gussgefüge erfolgreich in ein globulares Gefüge umgewandelt werden. Durch das Lösungsglühen und Auslagern bilden sich feine Ausscheidungen, welche einen Härteanstieg bewirken. Bei der Legierung 3 konnte somit ein Härteanstieg von fast 50 % erreicht werden. Dies ist allerdings nur bei Legierungssystemen möglich, bei denen der Legierungspartner eine gewisse, jedoch mit abnehmender Temperatur, abnehmende Löslichkeit im Zink hat (siehe **Bild 2a**). Der Legierungspartner der Legierung 2 weist keine Löslichkeit in Zink auf (**Bild 2b**). Daher kann das dendritische Gefüge bei Legierung 2 nicht in ein globulares Korn umgewandelt werden. Stattdessen bilden sich in diesem System bei der Erstarrung bevorzugt intermetallische Phasen, welche sich sehr schlecht durch Wärmebehandlungen auflösen. Die fehlende Löslichkeit des Legierungspartners im Zink ist auch der Grund, warum sich die Härte der Legierung 2 nicht durch eine Lösungsglühung und Auslagerung steigern lässt. Durch die Wärmebehandlung nehmen die Dehngrenze und die maximale Zugfestigkeit ab, während die Dehnung zunimmt. Statt einer Ausscheidungshärtung vollzieht sich hier ein Prozess, der einer Weichglüfung ähnelt, d. h. eine zu lange Wärmebehandlung ohne Aushärtungseffekt.

Durch die Zugprüfung konnten die mechanischen Kennwerte der Legierungen in zwei verschiedenen Zuständen gewonnen werden. Zugprüfversuche ergaben, dass die Festigkeitswerte (Dehngrenze und max. Festigkeit) der Proben der Legierungen 4 und 1 durch die Lösungsglüfung und Auslagerung etwas sinken. Die Dehnung dieser Legierungen sinkt ebenfalls. Dieses gegenläufige Verhalten ist unerwartet, da normalerweise bei einer Auslagerung bis zum Härtemaximum die

Dehngrenze und die max. Zugfestigkeit ansteigen und dementsprechend die Dehnung absinkt. Eine Ausnahme stellt Legierung 3 dar, bei welcher ein Anstieg der Dehngrenze bei konstanter max. Zugfestigkeit beobachtet werden kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass nur bei der Legierung 3 eine Ausscheidungshärtung durch das Auslagern erfolgt. Bei allen anderen untersuchten Legierungen sinken die mechanischen Kennwerte durch die Auslagerung und es ist auch nur ein geringer Härteanstieg zu verzeichnen (Anstieg ca. 10 HV).

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projektes wurden Zinklegierungen mit verschiedenen Legierungselementen entwickelt, hergestellt und charakterisiert. Durch Optimierung des Herstellungsprozesses konnte zunächst die gewünschte Gefügeverfeinerung erzielt werden. Anschließend wurden durch thermomechanische Behandlung (Umformen, Lösungsglühen und Auslagerung) die mechanischen Eigenschaften der Legierungen im Vergleich zum Gusszustand verbessert. Eine Gegenüberstellung mit der, in klinischen Studien bereits eingesetzten, Magnesium-Legierung WE 43 belegt, dass bei gleicher Festigkeit eine deutlich höhere Dehnung erreicht wurde. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die vorgestellten Zinklegierungen aufgrund ihrer vorteilhaften mechanischen Eigenschaften gut als bioresorbierbare Legierung eignen würden. Außerdem ist aufgrund des im Vergleich zu Mg höheren elektrochemischen Potentials eine langsamere Auflösekinetik zu erwarten. Entsprechende Korrosionsprüfungen in physiologischer Lösung werden zurzeit durchgeführt.

Danksagung

Das ZIM-Vorhaben KF2342806CK2 der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir danken unseren Projektpartnern Frau Dr. Schiestel und Herrn Dr. Kovacs (Limedion GmbH) sowie Herrn Prof. Dr. Hehrlein (Uni Freiburg) für die Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen und Anregungen. Den Mitarbeitenden des fem danken wir für Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] „<http://www.kardionet.com>,“ [Online].
- [2] „<http://www.archiv.ethlife.ethz.ch>,“ [Online].
- [3] A.L. McKevley and R. O. Ritchie, „Fatigue-crack propagation in Nitinol, a shape-memory and superelastic endovascular stent material,“ *J. Biomed. Mater. Res.*, Bd. 47, pp. 301–308, 1999.
- [4] T. S. Jakobs et al., „Mechanical failure of prosthetic human implants: a 10-year experience with aortic stent graft devices,“ *J. Vasc. Surg.*, Bd. 37, pp. 16–26, 2003.
- [5] M. Moravej et al., „Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship,“ *Acta Biomaterialia*, pp. 1726–1736, 2010.
- [6] M. Moravej et al., „Electroformed pure iron as a new biomaterial for degradable stents: In vitro,“ *Acta Biomaterialia*, pp. 1843–1851, 2010.
- [7] G. Mani et al., „Coronary stents: A materials perspective,“ *Biomaterials*, pp. 1689–1710, 2007.
- [8] T. Popp et al., „Biodegradierbare Metallstents aus Zinklegierungen,“ *Biomedizinische Technik (Biomedical Engineering)*, pp. 246–247, 2001.
- [9] Software Thermocalc, Datenbank SNOB 3.
- [10] G. Mani et al., „Coronary Stents: a materials perspective,“ *Biomaterials*, pp. 1698–1710, 2007.
- [11] C. Kammer, *Magnesium Taschenbuch*, 1. Auflage Hrsg., Aluminium Verlag, 2000, p. S. 208.
- [12] „<http://magnesium-elektron.com/data/downloads/DS467WE431.pdf>,“ [Online].
- [13] „<http://magnesium.com/w3\data-bank/index.php?mgw=153>,“ [Online].

Materialien in der Medizintechnik – von der Idee zum CE

Arjan J. H. Stok,
STOQ Managementservice

Vorwort

Klinisch sichere Materialien in der Medizintechnik

Die Romantik des genialen Tüftlers und Entwicklers, der ein selbst entwickeltes Produkt auf dem Tisch legt um potenzielle Käufer zu überzeugen, gehört seit Inkrafttreten des Medizinproduktegesetzes und Richtlinie 93/42/EWG in 1995 der Historie an.

Die Konformität und damit Marktfähigkeit eines „CE“-Produktes kann nur über eine vollständige eigene Technische Dokumentation nachgewiesen werden. Damit ist das Ziel und Ergebnis eines Projektes nicht zwangsläufig das Produkt zu präsentieren, sondern vielmehr die perfekte Akte zum Produkt zur Bewertung bei der/den Genehmigungsinstanz/en einzureichen. Eine vollständige aktuelle Technische Dokumentation umfasst alle produkt- und prozessbezogenen Informationen zum Produkt, zum Unternehmen und zu Lieferanten. Der Vortrag soll eine kompakte Übersicht über die Zusammenhänge der wissenschaftlich zu begründenden Tätigkeiten im Rahmen der Medizinprodukte-Entwicklung geben.

Von der Idee zum CE

Sichere Medizinprodukte erbringen eine nachweislich klinische Leistung in der Diagnose oder Therapie. Ohne geeignetes biokompatibles Material kann die präklinische Untersuchung zur Feststellung der Materialeignung nicht positiv abgeschlossen werden. Die Materialien und ihre Eigenschaften werden somit durch die gesetzlich und normativ definierte risikoarme Anwendung diktiert.

Aufgabe der Forscher und Entwickler ist es im Rahmen von biologischen Bewertungen, klinischen Prüfungen, klinischen Bewertungen, Risikoanalysen und Konformitätsbewertungsverfahren die Eignung zu ermitteln und wissenschaftlich gegenüber Behörden und Notified Bodies zu belegen. Diese mittlerweile obligatorischen Nachweise werden Bestandteil der Technischen Produktdokumentation und sind von entscheidender Bedeutung im Rahmen von regulatorischen Zulassungsprozessen weltweit.

Trotz gestiegenen Anforderungen an den zu erbringenden Nachweisen kann eine sorgfältig geplante und systematisch durchgeführte (prä)klinische Bewertung teure Untersuchungen ersetzen und das Zulassungsverfahren beschleunigen. Eine antizipierende Gestaltung des Entwicklungsprozesses kann den Weg zur regulatorischen Zulassung verkürzen und Produkte schneller zum Patienten bringen. Hierdurch wird das Ziel einer wissenschaftlich nachgewiesenen klinischen Eignung nicht untergraben sondern vielmehr das international veröffent-

lichte Wissen interdisziplinär genutzt, zum Wohle von Patienten, Industrie und Wissenschaft.

Wir sind alle irgendwann freiwillig oder unfreiwillig zur Diagnose oder als Patient beim Arzt und werden untersucht oder behandelt mit Medizinprodukten. Die Bandbreite der Medizinprodukte reicht vom einfachen Heftpflaster, über Gehhilfe oder Zahnfüllung bis Hüftgelenk, Dialysepumpe oder künstlicher Lunge. In der EU-Richtlinie 93/42/EWG über Medizinprodukte findet die klinisch sichere Funktion und damit das zuverlässige Verhalten von biokompatiblen Materialien die mit Patienten in Kontakt kommen, im Rahmen der Konformitätsbewertung, eine besondere Beachtung.

Das Prinzip des Konformitätsbewertungsverfahrens für Medizinprodukte basiert auf das Erbringen von (vom Unternehmer selbst ermittelten) Nachweisen gegenüber Benannte Stellen und/oder Überwachungsbehörden. Zwei Säulen sind mittlerweile obligatorisch:

1. Ein etabliertes Qualitätsmanagementsystem
2. Eine Technische Dokumentation

Vorausgesetzt, dass ein Qualitätsmanagementsystem das Bindeglied bildet zwischen den einzelnen (unternehmensspezifischen) Prozessen, Hierarchien und dokumentierten Nachweisen, fokussiert sich dieser Beitrag auf die Erfüllung der EU-„Produkt“-Konformität mit einer Technischen Dokumentation.

Die Technische Dokumentation für Medizinprodukte sollte die Bewertung der Konformität der/des Produkte/s mit den grundlegenden „CE“-Anforderungen ermöglichen. Das erläuternde europäische Guidance Papier NB-MED/2.5.1/Rec5 schlägt „nur“ eine thematische und inhaltliche Gliederung der Technischen Dokumentation vor. Produkt- oder unternehmensspezifische Schwerpunkte sind für jede Produktakte selbst zu ermitteln. Wie also in einem F&E Projekt die Nachweisführung „von der Idee“ her zu planen ist und die Nachweise systematisch zu ermitteln, sammeln, erbringen und bis „zur CE-Konformität“ zu dokumentieren sind, ist in dem Guidance-Papier nicht definiert.

Im Projekt

Der Einfluss der mannigfaltigen Regularien auf das Projekt wird bestimmt durch die Zweckbestimmung und Funktion des Produktes. Vorausgesetzt wird, dass die zu ermittelnden Nachweise lückenlos und in einer systematisch gegliederten Form für eine externe Bewertung durch Behörden oder Benannte Stellen vorliegen. Damit hat der Projektmanager auch das Dokumentenmanagement zu etablieren und die Sammlung der Nachweise nachvollziehbar zu koordinieren.

Sicherlich stehen auch andere Ziele bei der Entwicklung neuer Materialien im Fokus, wie Patente, Projektkosten oder Vermarktungsstart und Firmen-Portfolio, diese sind selbstverständlich nicht zu vernachlässigen, aber der wirtschaftliche Erfolg eines Produkts kann nur auf Basis der wissenschaftlich nachgewiesenen klinischen Eignung und Konformität mit den geltenden Regularien eintreten.

Das Prinzip der konsequenten Risikominimierung ist gemäß Anhang I der Medizinprodukterichtlinie bereits in einem sehr frühen Stadium im Projekt zu etablieren. Die EN ISO 14971 bietet an dieser Stelle eine normative Hilfestellung. Im Rahmen der Zulassung/en wird die Risikomanagementakte auf systematische Erfüllung und zum Teil auf sachlich und fachlich korrekte Inhalte bewertet. Diese ISO-Norm wird international anerkannt und sichert eine Akzeptanz des Risikomanagements in der EU sowie bei ausländischen Behörden, wie die FDA.

Ohne einen systematischen Risikomanagementplan, wird eine Risikoanalyse als auch die Nachweisführung über das Ziel „Risikominimierung ALARP“ im Rahmen der vorläufig abschließenden Risikobewertung im Nachhinein nicht möglich sein. Wenn nicht bereits im (eher allgemeinen) Lastenheft geschehen, ist spätestens im internen Pflichtenheft ein Risikomanagementplan aufzustellen und ein Koordinator im Projektteam zu benennen und integrieren. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen dass das Risiko durch das Produkt für Patient, Anwender oder Dritte zu bewerten ist und nicht die typische „Produkt- oder Prozess-FMEA“ zur Norm- und Richtlinienkonformität führt. Nicht zuletzt durch die erhebliche Auswirkung auf die Projektkosten und Projektdauer, ist das Risikomanagement nicht zu verdrängen oder vernachlässigen, sondern von der Unternehmensleitung im Projekt mit Ressourcen auszustatten und aktiv ein zu fordern.

Bei der Auswahl von Materialien für ein Medizinprodukt kann eine präklinische Bewertung der Materialien durch die Verwendung von etablierten und zum Teil normierten Materialien wie Titan, Chirurgische Stähle oder Polyethylen zurückgegriffen werden. Hierbei bieten Normen ein enormes Einsparpotenzial, da auf standardisierte Materialien, Prüfverfahren und Nachweismethoden aufgebaut werden kann. Neue Materialien oder Herstellverfahren dagegen, wozu wenige

oder keine belastbaren klinischen Daten vorliegen, sind meist biologisch und (prä)klinisch zu testen. Detailspekte wie erlaubte Spurenelemente, Verunreinigungen, Oberflächenbeschaffenheit oder Prozessparameter können bei der Feststellung der Eignung eines Materials eine große Rolle spielen.

Auch bei diesen Tests begleiten uns die EN und ISO Normen durch die diversen Test- und Bewertungsverfahren. Im Mittelpunkt stehen die 20 Einzelnormen der Normenreihe ISO10993ff zur biologischen Bewertung, sowie die ISO14155 zur klinischen Prüfung und Bewertung. Mittlerweile eine Wissenschaft für sich ist es den Überblick über weitere, sich permanent ändernde Guidance-Dokumente zu halten, wie beispielsweise EK-MED-, NB-MED-, GHTF/IMDRF-, oder MEDDEV-Dokumente, sowie nationale oder EU-Basierte Verordnungen, Richtlinien, Empfehlungen, Interpretationen, Antworten oder Beschlüsse (ZLG, RKI, PEI, HAK, Spectaris) zu behalten. Auch das nachträgliche permanente Scannen der Literatur und seine Quellen ist ein aktiver Bestandteil des Risikomanagements nach EN ISO 14971. Die jährliche Auswertung von den „der Produktion nachgelagerten Phasen“ (Reklamationen, Vorkommnisse), sowie sonstige neue veröffentlichte oder intern ermittelten klinischen Daten ist obligatorisch.

Fazit

Betriebe in den medizintechnischen Branchen erleben durch die jüngst empfohlene Verschärfung der Nachweiskriterien und Intensivierung der Überwachung in der EU, den politisch endgültig erzwungenen Wechsel von medizintechnischem Handwerk zu medizintechnischer Wissenschaft. Nur „CE“-konforme Betriebe mit nachweislich qualifizierten Mitarbeitern und Projektpartnern können und dürfen zu den Produkten und Materialien biologische Bewertungen, Hygienevalidierungen oder klinisch relevante Risikobewertungen vornehmen, überwachen und verabschieden. Aus diesen Neuregulierungen resultiert im europäischen Wettbewerb ein Vorteil für gut aufgestellte Unternehmen in wissenschaftlich aktiven und attraktiven Regionen mit entsprechenden Personalressourcen und einer hohen Wissensdichte.

Materialcharakterisierung mit Hilfe der thermischen Analyse

Dr. Ekkehard Füglein,
NETZSCH-Gerätebau GmbH

Zusammenfassung

Der Vergleich von eigenen Messwerten mit Literaturdaten oder Lehrbuchwissen ist ein gängiges Verfahren für die richtige Interpretation und zur abschließenden Bewertung der selbst ermittelten Messergebnisse. Bei einigen spektroskopischen Messverfahren wie der Massenspektrometrie (MS) oder der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) haben sich bereits seit langer Zeit Online-Bibliotheken bewährt, die innerhalb der Auswertesoftware Bibliothekssuchen und Vergleiche der Messdaten mit in Datenbanken archivierten Spektrensammlungen ermöglichen. Diese sind entweder kostenfrei im Internet verfügbar oder können bei Geräteanbietern oder wissenschaftlichen Gesellschaften käuflich erworben werden. Für die Methoden der *Thermischen Analyse* wie beispielsweise der Thermogravimetrie (TG), der Dilatometrie (DIL) oder der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, oder engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) waren solche softwarebasierten Bibliotheken bislang nicht verfügbar.

Mit der Datenbank „Identify“ der NETZSCH *Proteus*[®] Auswertesoftware steht erstmalig die Möglichkeit von softwarebasierten Bibliotheksvergleichen in der Thermischen Analyse zur Verfügung. An zwei Polymerproben wird gezeigt, dass die Identifikation sowohl von Reinsubstanzen als auch von Mischungen mit Hilfe von „Identify“ möglich ist.

Einleitung

Der Vergleich eigener Resultate mit literaturbekannten Ergebnissen war für Analytiker immer schon wichtiger Bestandteil wissenschaftlichen Arbeitens, weshalb solche Vergleiche selbstverständlich auch in der Thermischen Analyse bereits vor der Verbreitung von Computern und der Existenz von Online-Datenbanken praktiziert wurden. In den 70er Jahren erstellten G. Liptay und Mitarbeiter den fünfbändigen „Atlas of Thermoanalytical Curves“ (**Bild 1**), in dem über 400 anorganische und organische Feststoffe untersucht und deren Ergebnisse inklusive der Messbedingungen und einer knappen Interpretation veröffentlicht wurden [1]. In den frühen 90er Jahren publizierten H. Möhler et al. [2] mehrere Bände als Sammlung von Messergebnissen verschiedener thermoanalytischer Methoden zur Polymercharakterisierung (**Bild 2**).

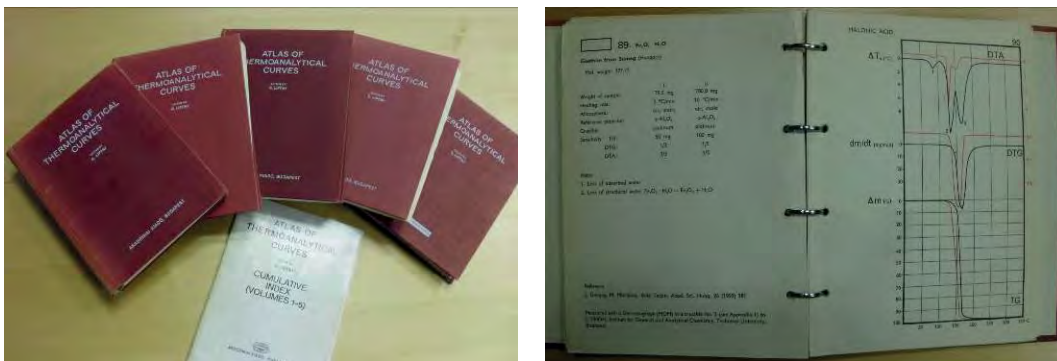


Bild 1: G. Liptay, "Atlas of Thermoanalytical Curves"

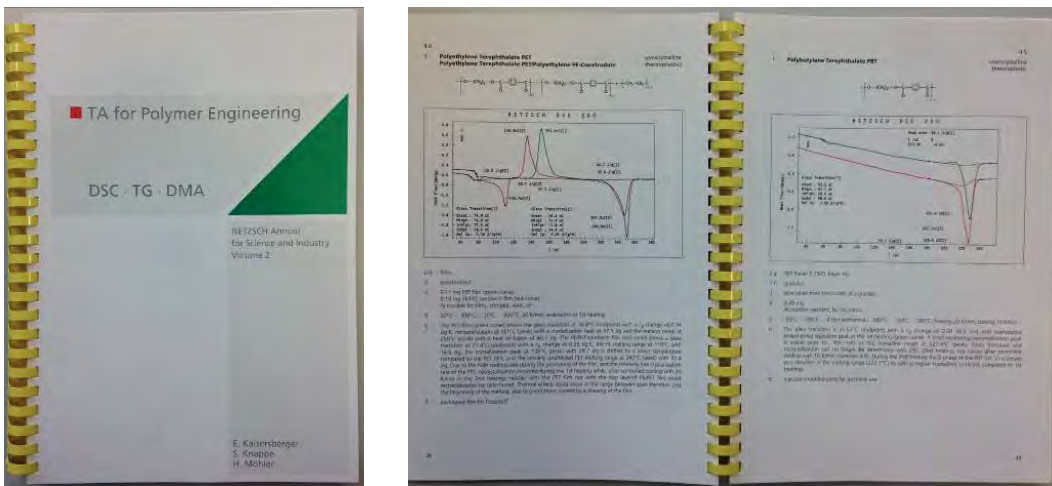


Bild 2: H. Möhler et al., "NETZSCH Jahrbücher zur Polymercharakterisierung"

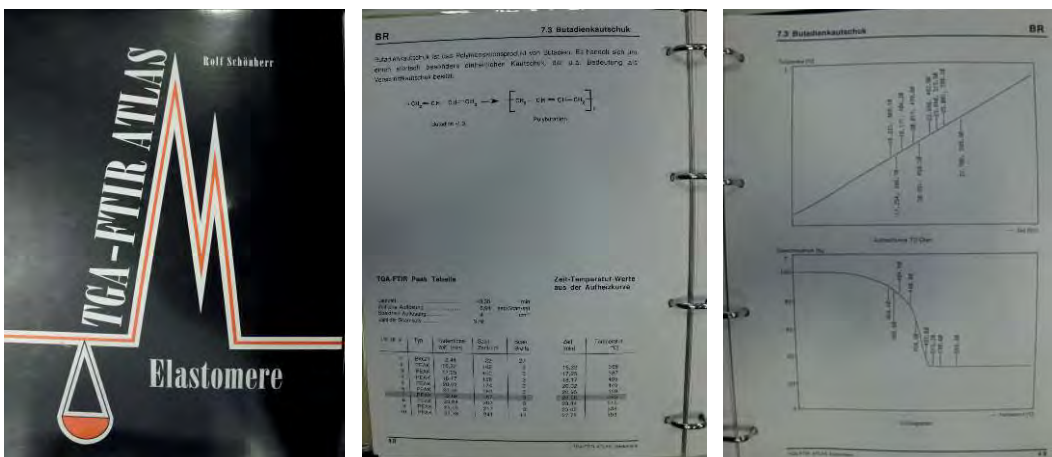


Bild 3: R. Schönherr, "TGA-FTIR Atlas Elastomere"

R. Schönherr stellte 1996 einen Atlas vor (**Bild 3**), in dem thermogravimetrische und infrarotspektroskopische Ergebnisse an zwanzig gängigen Elastomeren hinterlegt wurden [2].

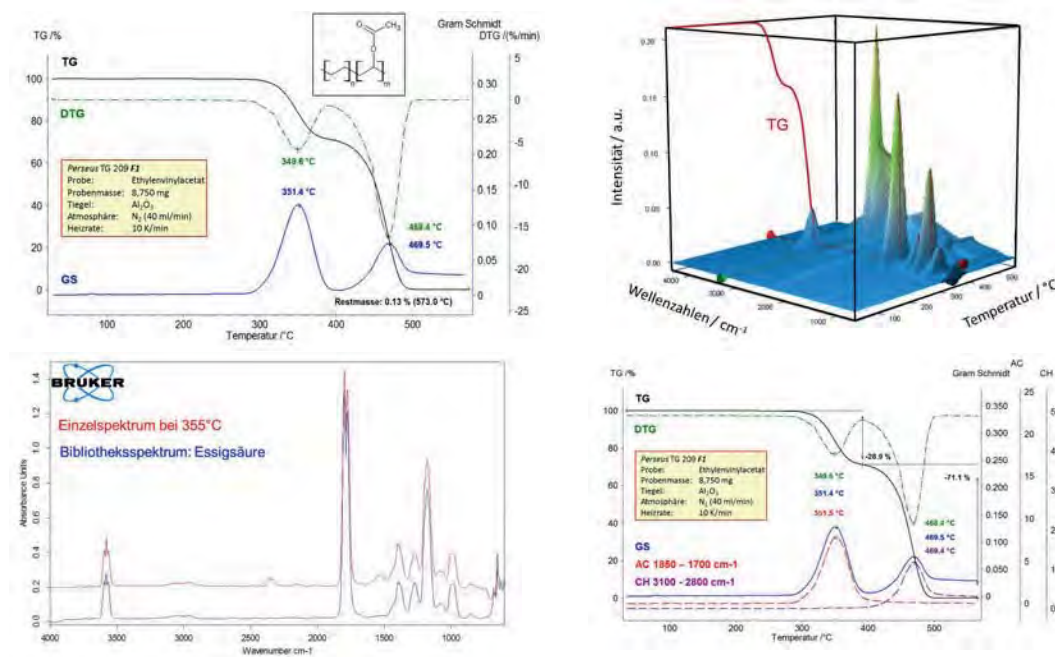
Die Kombination der Methoden Thermogravimetrie und Infrarotspektroskopie erlaubt neben der Quantifizierung der freigesetzten Gase auch die Identifikation derselben anhand der zeitgleich registrierten Gasspektren. Über die gemeinsame Zeitbasis können zu jedem Zeitpunkt den thermogravimetrischen Massenverluststufen die entsprechenden Einzelspektren des Infrarotspektrometers zugeordnet werden. Der bildhafte Vergleich kann ähnlich einem Fingerabdruck Hinweise auf die freigesetzten Substanzen liefern, auch wenn nicht jede einzelne Absorptionsbande den entsprechenden chemisch-funktionellen Gruppen zugeordnet werden kann. Diese sicherlich nicht vollständige Aufzählung an gedruckten Ergebnissammlungen hat in der Vergangenheit vielen Analytikern gute Dienste geleistet. Allein sie alle haben den entscheidenden Nachteil, dass sie keine direkten, softwaregestützten Datenvergleiche erlauben. Seitens der spektroskopischen Methoden wie der FT-IR oder der Massenspektrometrie (MS) gehören solche Ergebnisvergleiche innerhalb der Auswertesoftware seit langem zu den gängigen Auswerteroutinen. Im Bereich der Thermischen Analyse wurden solchen Bibliotheksvergleiche bislang schmerzlich vermisst.

Diese Lücke konnte nun mit der neuesten Entwicklung der NETZSCH Proteussoftware geschlossen werden. Unter identischen Messbedingungen hinterlegte thermoanalytische Vergleichsdaten erlauben erstmals in der Thermischen Analyse die softwaregestützte Identifizierung von Polymeren an Hand eines direkten Kurvenvergleichs und den ermittelten charakteristischen Glasübergangs- oder Schmelztemperaturen.

Ergebnisse und Diskussion

Bereits zeitgleich zu den Arbeiten von R. Schönherr wurde für die von ihm beschriebene TG-FT-IR-Kopplungsapparatur eine kommerzielle Lösung der Firmen Bruker Optiks (Ettlingen) und NETZSCH-Gerätebau (Selb) angeboten. Diese erlaubte bereits zu diesem Zeitpunkt eine permanente Kommunikation zwischen den beiden Datenerfassungssystemen, wodurch einzelne Messdaten in die jeweils andere Messsoftware übertragen und dort auch ausgewertet werden konnten. Durch diese Softwarekommunikation diente nunmehr das Temperaturprogramm der Thermowaage als gemeinsame Datenbasis. Für den Anwender brachte das den großen Vorteil, dass das recht aufwändige Umrechnen des Freisetzungszeitpunktes der Gase in der Thermowaage und die Korrelation mit dem Zeitpunkt der Detektion der entsprechenden IR-Spektren entfallen. Beide Da-

tensätze können temperaturskaliert dargestellt und ausgewertet werden. Für die Pyrolyse von Ethylvinylacetat (EVA) sind exemplarisch in **Bild 4** die einzelnen Schritte für die Messdatenauswertung und für die Identifikation der freigesetzten Gase gezeigt. In die thermogravimetrische Software wird aus der Spektrometersoftware die sogenannte Gram-Schmidt-Spur übertragen (**Bild 4, oben links**), sie gibt die Änderungen der Gesamtabsorptionsintensitäten an. **Bild 4 oben rechts** zeigt die dreidimensionale temperaturskalierte Darstellung aller IR-Spektren. In diese sind in der hinteren Würfelfläche die thermogravimetrischen Messergebnisse eingebildet. Aus dieser Spektrensammlung werden für die Charakterisierung der freigesetzten Substanzen Einzelspektren extrahiert und mit Referenzspektren aus Gasphasenbibliotheken verglichen.



*Bild 4: Pyrolyse von Ethylvinylacetat (EVA),
oben links: TG-DTG-Messergebnisse (schwarz und grün) mit zusätzlicher Gram-Schmidt-Spur (GS, blau),
oben rechts: temperaturskalierte dreidimensionale Darstellung aller IR-Spektren mit den zusätzlichen TG-Messergebnissen
unten links: Vergleich des bei 355°C gemessenen Einzelspektrums (rot) mit dem Bibliotheksspektrum von Essigsäure (blau)
unten rechts: TG-DTG-GS-Ergebnisse mit den Spuren für den Absorptionsbereich 1700-1850 cm^{-1} (Essigsäure) und den Absorptionsbereich 2800-3100 cm^{-1} (Kohlenwasserstoffkette)*

Das Ergebnis des Bibliotheksvergleichs des bei 355°C detektierten IR-Spektrums ist in **Bild 4** unten links gezeigt. Das gemessene Spektrum (rot) stimmt recht gut mit den Absorptionsbanden der Essigsäure überein. Integriert man den für Essigsäure charakteristischen Absorptionsbereich zwischen 1700 und 1850 cm^{-1} , schneidet man also die dreidimensionale Darstellung entlang der Temperaturachse, so erhält man den temperaturabhängigen Verlauf dieser Absorptionsin-

tensitäten. Führt man diese sogenannte Spur wieder zurück in die thermogravimetrische Software (**Bild 4, unten rechts**), so gelingt damit der Nachweis, dass die Massenverluststufe bei 350°C (DTG) ausschließlich auf die Freisetzung von Essigsäure zurückzuführen ist (rot gestrichelt), während in der zweiten Massenverluststufe bei 468°C Gase gebildet werden, wie sie für unverzweigte Kohlenwasserstoffketten zu erwarten sind (violett gestrichelt). Dies wurde über ein Referenzspektrum von Polyethylen (PE) aus einer selbst erstellten Datenbank nachgewiesen (hier nicht gezeigt). Die maximalen Absorptionsintensitäten liegen hierfür im Bereich zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} . Die beiden Massenverluststufen ergänzen sich zu 100 %, es wurde folglich die gesamte Polymerprobe rückstandsfrei pyrolysiert.

Dieses Beispiel zeigt, wie eine vollständige thermogravimetrische Analyse in Verbindung mit einer spektroskopischen Identifikation der freigesetzten Gase vorgenommen werden kann. Die von der Probe in beiden Massenverluststufen abgegebenen gasförmigen Produkte sind jeweils auf eine Komponente zurückzuführen und der temperaturabhängige Intensitätsverlauf dieser Komponenten (die sogenannte Spur) zeigt, dass es nicht zu Überlagerungen oder Mischungen kommt und damit jede Massenverluststufe ausschließlich auf die identifizierte Spezies zurückzuführen ist. Damit lassen sich die freigesetzten Gase mit Hilfe der Thermowaage quantifizieren und mittels Infrarotspektroskopie identifizieren.

Wie bereits angesprochen, sind solche Vergleiche von eigenen Ergebnissen mit den hinterlegten Referenzspektren in Datenbanken oder Spektrenbibliotheken in vielen analytischen Bereichen seit vielen Jahren üblich. Das oben diskutierte Beispiel konnte eindrucksvoll zeigen, wie hilfreich und zielführend solche Softwarevergleiche sind, allerdings waren diese auch im obigen Beispiel auf den spektroskopischen Teil der Auswertung beschränkt, analoge Datenbankvergleiche für die Methoden der Thermischen Analyse existierten bislang nicht. Wünschenswert sind sie seit langem, die Gründe, warum es bislang keine softwaregestützten Datenbanken für die Thermische Analyse gab, sind vielfältig. Während beispielsweise in der Infrarotspektroskopie die Wellenzahlen einer Absorptionsbande für einen bestimmten Bindungstyp, die jeweilige Bindungslänge und deren chemische Umgebung charakteristisch sind, hängen die Resultate einer thermoanalytischen Messung ganz entscheidend von der Probenpräparation, der Probenmenge, dem Tiegelmaterial, der Aufheizrate und der Spülgasatmosphäre ab.

Die Thermische Analyse umfasst eine Vielzahl von genormten Messverfahren und Methoden. Eine vielbeachtete Einführung in die Methoden der Thermischen Analyse findet sich bei W.F. Hemminger und H.K. Cammenga [3]. Hinweise zu der Verwendung und der Definition der einzelnen Methoden sind in der DIN 51005 [4] zusammengefasst. Die Methode, die die weiteste Verbreitung und häufigste Anwendung gefunden hat, die Methode der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC: Differential Scanning Calorimetry), soll im Folgenden vor dem Hintergrund der Datenbankvergleiche näher betrachtet werden. Die Vorstellung der DSC kann in diesem Zusammenhang nicht erfolgen, für Funktionsweise und Aufbau sei auf geeignete Literatur verwiesen [4][3], eine Zusammenstellung zahlreicher Messvorschriften ist in der DIN EN ISO 11357 gegeben [4].

Die Polymeranalytik ist wohl der Anwendungsbereich, in dem die Methode der DSC am häufigsten anzutreffen ist. Die Qualifizierung von Materialchargen, die Produktionskontrolle an Hand der Bestimmung von Schmelz- und Kristallisationsverhalten, des Kristallinitätsgrads, des Oxidationsverhaltens, die Erkennung von Verunreinigungen oder Fremd Beimischungen, die Entwicklung von neuen Materialzusammensetzungen, sind nur einige der analytischen Fragestellungen im Anwendungsbereich Polymeranalytik, die mit Hilfe der Thermischen Analyse bearbeitet werden. Gerade für die Erkennung von Fremdmaterialien oder für die Kontrolle gezielt hergestellter Mischungen wären Vergleichsmöglichkeiten mit eigens dafür erstellten Datenbanken sehr hilfreich.

An zwei Beispielen aus dem Bereich der Polymeranalytik soll im Folgenden die neuartige Datenbank „Identify“, Bestandteil der NETZSCH Auswertesoftware *Proteus*[®], vorgestellt werden. Eine Zusammenstellung wichtiger thermoanalytischer Daten wie Schmelztemperatur, spezifische Wärmekapazität, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Dichte, Wärmeleitfähigkeit und einige andere gibt es für 66 der gebräuchlichsten thermoplastischen Materialien bereits in Form von Postern [5] und auch als Applikation für Smartphones [6]. Die DSC-Messergebnisse dieser Polymerproben bilden die Grundlage für die Datenbank „Identify“.

In **Bild 5** sind die Ergebnisse einer DSC-Messung an einer Probe aus Polypropylen (PP) dargestellt. Dazu wurden 10,125 mg eines PP-Granulats in einen gelochten Aluminiumtiegel eingesetzt und in der DSC 214 Polyma in zwei Zyklen unter Stickstoffatmosphäre mit jeweils 10 K/min zwischen 25°C und 250°C untersucht. Gezeigt ist das zweite Aufheizsegment, in dem neben der Peaktemperatur (165,5°C) auch die Peakfläche ausgewertet wurde. Sie liefert mit 102,1 J/g die Schmelzenthalpie der kristallinen Anteile der teilkristallinen Probe. Basierend auf diesen Messergebnissen werden im Rahmen eines Abgleichs mit der „Identify“-Datenbank die vorhandenen Resultate qualifiziert und hinsichtlich ihrer Ähnlichkeit angezeigt.

Das Ergebnis dieses Abgleichs ist in **Bild 6** gezeigt. Die gemessene Kurve (weiß mit blau schraffierter Fläche) wird dabei mit den in der Datenbank vorhandenen Messdaten bildlich verglichen. Die violette Kurve ist das Ergebnis mit der größten Ähnlichkeit zur gemessenen Kurve.

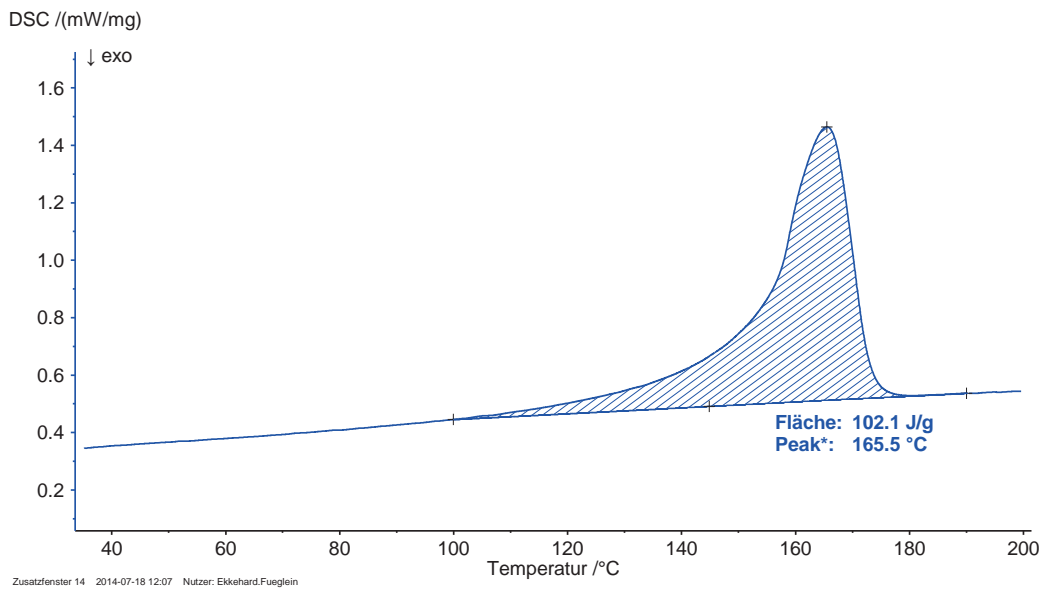


Bild 5: DSC-Ergebnisse einer Polypropylenprobe (PP)

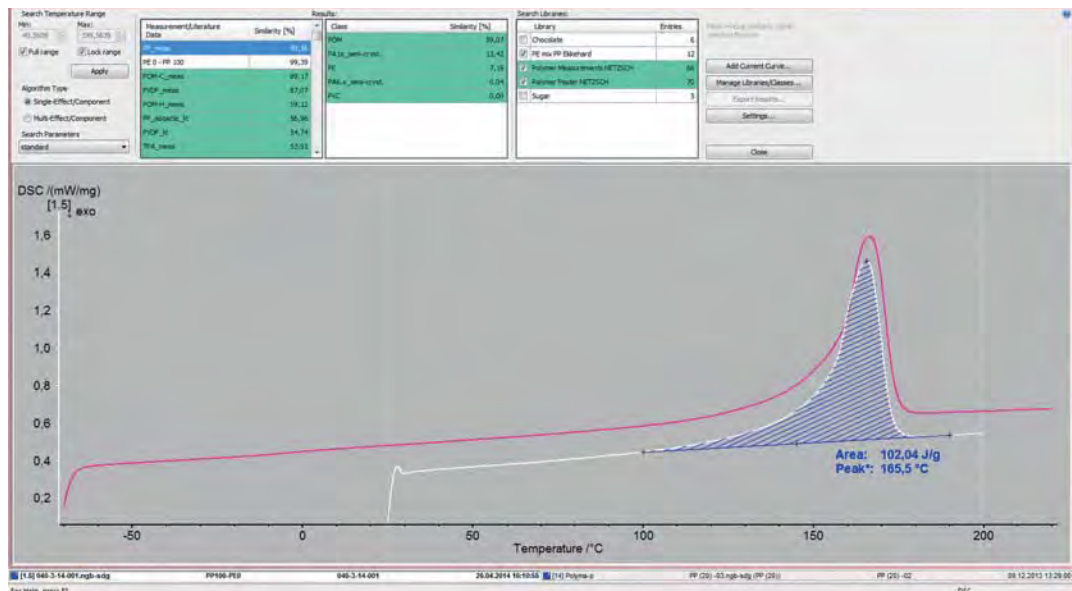


Bild 6: Vergleich von DSC-Messergebnissen mit der Datenbank "Identify"

Eine Qualifizierung der ähnlichsten hinterlegten Messungen wird zusätzlich in einer Liste (**Bild 6, oben links**) aufgeführt. Hieraus ergibt sich, dass die gemessene Probe eine Ähnlichkeit von über 99 % mit Datensätzen zweier hinterlegter Polypropylenmessungen zeigt. Auf den folgenden Positionen in dieser Liste fin-

den sich andere Polymere wie Polyoxymethylen (POM) und Polyvinylidenfluorid (PVDF), die Ähnlichkeiten von 89 % bzw. 87 % aufweisen. Die Abstufung der Ähnlichkeiten erfolgt in erster Linie anhand der ermittelten Werte. Beispielsweise sind für POM 168,2°C und für PVDF 172,0°C als Peaktemperaturen in den Messwerten der Datenbank hinterlegt, was im Vergleich zu der hier gemessenen Polypropylenprobe (165,5°C) den Trend der oben angegebenen Ähnlichkeiten widerspiegelt. Neben der Peaktemperatur tragen auch die Peakflächen (Enthalpie), der extrapolierte Onset, der extrapolierte Endset, die Peakform sowie Existenz und Stufenhöhe eines Glasübergangs zur Abstufung dieses Ähnlichkeitsvergleichs bei. Zusätzlich können fünf verschiedene Gewichtungen der in den Vergleich einfließenden Messdaten vorgenommen werden.

Im obigen Beispiel wurde gezeigt, dass der Abgleich mit der Datenbank „Identify“ die gemessene Polypropylenprobe als solche identifizieren konnte. Im folgenden Beispiel soll gezeigt werden, dass der Datenbankabgleich nicht nur für einphasige Proben, sondern auch für Probengemische anwendbar ist. Selbstverständlich müssen für solche Zwecke die thermoanalytischen Auswirkungen auf die Messdaten für verschiedene Mischungen in die Datenbank eingepflegt werden. Für die Bestimmung eines „unbekannten“ Mischungsverhältnisses von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) über einen solchen Datenbankvergleich, wurden zunächst elf Mischungen in 10 %-Abstufungen (100:0; 90:10; 80:20; ...) hergestellt.

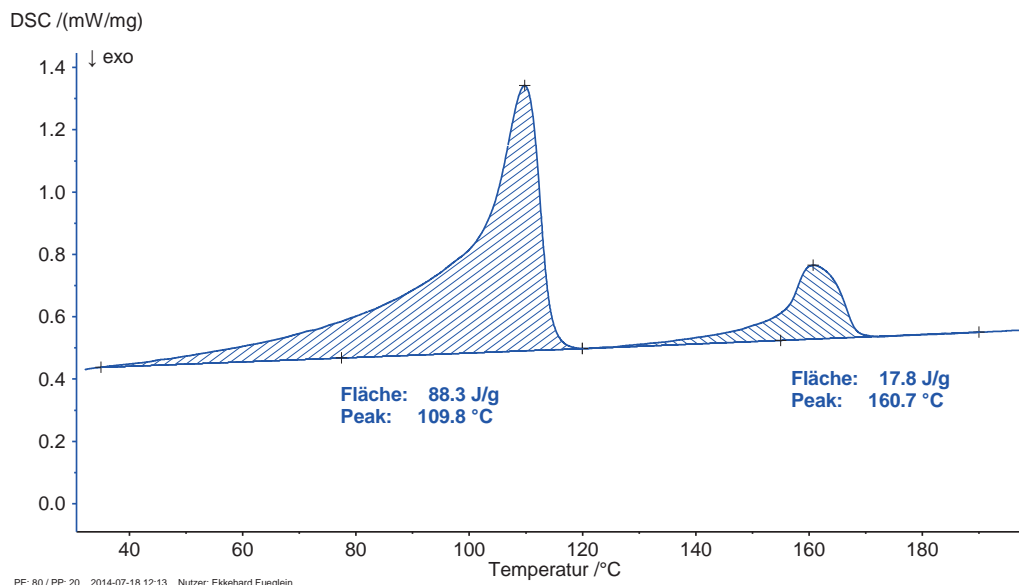


Bild 7: DSC-Ergebnisse des Schmelzverhaltens einer Polyethylen-Polypropylen-Mischung im Verhältnis 80:20

In **Bild 7** sind beispielhaft die Resultate der DSC-Messung für die Mischung PE80:PP20 dargestellt. Die Schmelzenthalpie im Temperaturbereich um 105°C repräsentiert dabei den Anteil an Polyethylen, die Peakfläche im Temperaturbereich um 160°C den Anteil an Polypropylen. Entsprechend der Änderung des Mischungsverhältnisses ist zu erwarten, dass mit steigendem Anteil an Polypropylen die Schmelzenthalpie im Bereich um 160°C zunimmt und im gleichen Maße die Schmelzenthalpie des Polyethylens im Bereich um 105°C abnimmt. Die entsprechende Korrelation von Mischungsverhältnis und Schmelzenthalpie ist in **Bild 8** graphisch zusammengefasst.

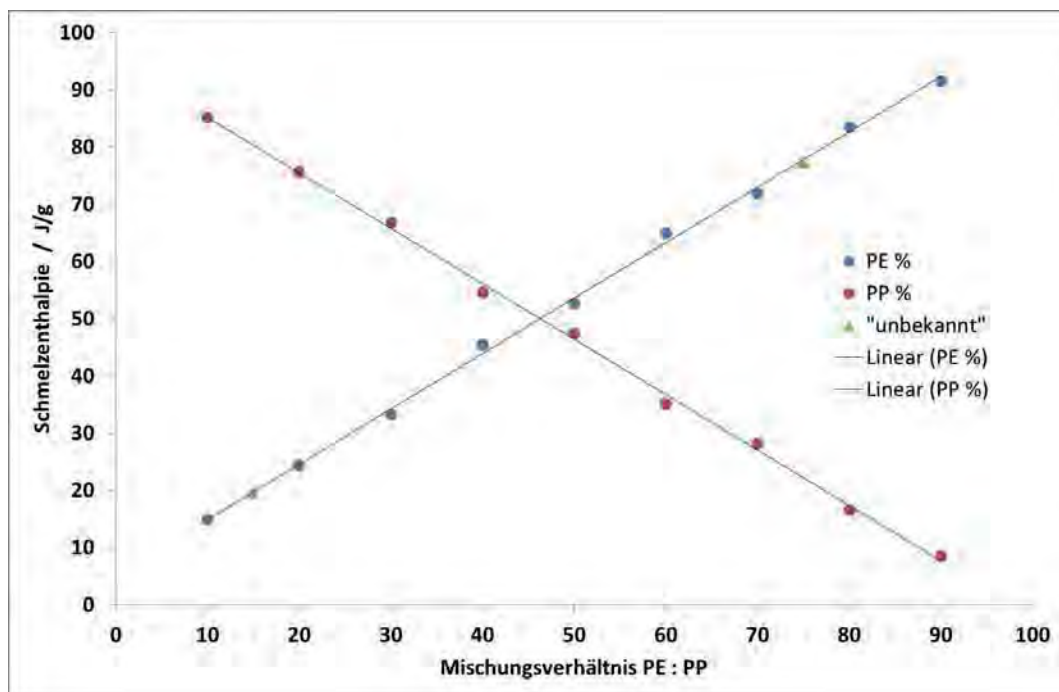


Bild 8: Korrelation der Schmelzenthalpie mit dem Mischungsverhältnis PE:PP

Die thermoanalytischen Auswertungen wurden für alle Mischungsverhältnisse der zehnpromtigen Abstufungen durchgeführt und die Ergebnisse in der Datenbank „Identify“ hinterlegt. Für zwei „unbekannte“ Mischungsverhältnisse von 15:85 und 75:25 (in **Bild 8** als grüne Dreiecke eingetragen) trifft der oben diskutierte Zusammenhang hinsichtlich der Schmelzenthalpie ebenfalls zu.

Ein Datenbankabgleich der Messergebnisse der Proben mit den Zusammensetzungen 15:85 und 75:25 sollte erwartungsgemäß die beiden nächstgelegenen Mischungsverhältnisse 10:90 und 20:80 bzw. 70:30 und 80:20 mit dem höchsten Ähnlichkeitswert ergeben.

In **Bild 9** wird genau diese Erwartungshaltung bestätigt und somit wurde nachgewiesen, dass die Datenbank „Identify“ nicht nur Einzelsubstanzen, sondern auch Probenmischungen erkennen und qualifizieren kann.

Measurement/Literature Data	Similarity [%]
PE 70 - PP 30	99,04
PE 80 - PP 20	96,82
PE 60 - PP 40	95,73
PE 50 - PP 50	88,75
PE 90 - PP 10	86,78
PE 40 - PP 60	81,59
PE 30 - PP 70	70,36
PE 20 - PP 80	59,90

Measurement/Literature Data	Similarity [%]
PE 20 - PP 80	96,83
PE 10 - PP 90	93,93
PE 30 - PP 70	88,19
PE 40 - PP 60	77,41
PE 50 - PP 50	71,86
PE 60 - PP 40	62,76
PE 70 - PP 30	57,39
PE 80 - PP 20	45,12

Bild 9: Resultate des Datenbankabgleichs zur Identifizierung zweier Proben mit „unbekannten“ Mischungsverhältnissen

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] "Atlas of Thermoanalytical Curves" (TG-, DTG-, DTA-Curves measured simultaneously), Edited by G. Liptay, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976
- [2] (a) „DSC on Polymeric Materials“, E. Kaisersberger, H. Möhler, NETZSCH Annual for Science and Industry, Volume 1, ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb, 1991
 (b) „TA for Polymer Engineering“, E. Kaisersberger, S. Knappe, H. Möhler, NETZSCH Annual for Science and Industry, Volume 2, ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb, 1993
 (c) "TA for Polymer Engineering", E. Kaisersberger, S. Knappe, H. Möhler, S. Rahner, NETZSCH Annual for Science and Industry, Volume 3, ©NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb, 1994
- [3] "TGA-FTIR Atlas Elastomere", R. Schönherr, Verlag W.K. Schönherr, D-Burgdorf, 1996
- [4] W.F. Hemminger und H.K. Cammenga, „Methoden der Thermischen Analyse“, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1989
- [5] Deutsches Institut für Normung, DIN 51005, „Thermische Analyse (TA) – Begriffe“
- [6] E. Füglein und A. Léon, in „Hydrogen Technology - Mobile and Portable Applications“, A. Léon (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, 501-521
- [7] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 11357, „Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)“, Teile 1 bis 8
- [8] <http://www.netzsch.com/TPoP>
- [9] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/materialien-applikationen/polymere/erste-netzsch-app.html>

Neue Möglichkeiten zur Vorerwärmung beim Warmplattieren von Bändern

Dr. Rainer Menge,
Ocdira-Tec GmbH

Zusammenfassung

Für plattierte Bänder gibt es eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, die sich aus der neuen Eigenschaftskombination des Trägerbandes und der funktionellen Schicht ergeben:

- Bimetalle, die die unterschiedliche Ausdehnung der Einzelkomponenten nutzen
- Kontaktwerkstoffe, die Stabilität, Federwirkung und Widerstand gegen Abbrand verbinden
- Substitute, die teure Werkstoffe im Gesamtvolumen ersetzen

Bei der **konduktiven** Vorerwärmung wird an jedes Band ein entsprechendes Potential (Gleichspannung) in Abstimmung mit der Bandgeschwindigkeit angelegt. Da nur zwei Pole zur Verfügung stehen, wird die Einlaufseite gegen Erde isoliert und hier der Pluspol (Anode+) angelegt. Die Walze bzw. das auslaufende Band liegen auf dem Erdpotential (Kathode -) und sind nach außen potentialfrei.

Bei der **induktiven** Erwärmung im **Längsfeld** werden die Bänder durch 2 getrennte Spulen gezogen. Der Energieeintrag ist berührungslos. Es fließen hohe Ströme bei hoher Frequenz. Der Wirkungsgrad ist relativ niedrig, der Aufbau aber einfacher.

Bei der **induktiven** Erwärmung im **Querfeld** wird das Band durch einen Spalt mit magnetischem Wechselfeld geführt, das in der Bandebene ein Wirbelstrom induziert.

Die Durchführung des Bandes durch den Querfeldinduktor muss so abgestimmt sein, dass durch den Energieeintrag und die Wärmeleitung eine nahezu gleichmäßige Temperaturverteilung über der Breite des Bandes ergibt. An der Walze sind keine Kontakte erforderlich.

Es wird eine Übersicht zu den verschiedenen Erwärmungsmöglichkeiten beim Warmwalzplattieren gegeben.

- Konduktive Erwärmung
- Erwärmung im Längsfeld
- Erwärmung im Querfeld

vorgestellt und miteinander verglichen. Die einfache konduktive Erwärmung lässt sich mit traditioneller Technik umsetzen, erfordert aber einen aufwendigen Anlagenbau. Bei den induktiven Verfahren entfällt die Kontaktierung, der Anlagenbau

vereinfacht sich, es müssen aber eine Reihe von elektrischen Aspekten (Schirmung; EMV; Arbeiten mit hohen Frequenzen) beachtet werden. Dabei zeigen sich bei der Querfelderwärmung die meisten Vorteile.

Einleitung

Für plattierte Bänder gibt es eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, die sich aus der neuen Eigenschaftskombination des Trägerbandes und der funktionellen Schicht ergeben, wie z. B.:

- Bimetalle, die unterschiedliche Ausdehnung der Einzelkomponenten nutzen
- Kontaktwerkstoffe, die Stabilität, Federwirkung und Widerstand gegen Abbrand verbinden
- Substitute, die teure Werkstoffe im Gesamtvolumen ersetzen

In der Regel werden die Verbunde durch Warmumformung hergestellt, weil hier durch den Umformprozess die adhäsive und kohäsive Bindung gefördert wird. Dazu ist es erforderlich, die Bänder oder eines der Bänder auf die entsprechende Plattier-Temperatur aufzuheizen

Konduktive Vorerwärmung

Bei der konduktiven Vorerwärmung wird an jedes Band ein entsprechendes Potential in Abstimmung mit der Bandgeschwindigkeit angelegt. Üblicherweise wird mit Gleichspannung gearbeitet, da damit eine Kantenüberhitzung durch den Skin-Effekt ausgeschlossen wird. Weiterhin liegen die zulässigen Berührungsspannungen bei DC höher als bei AC.

Da nur zwei Pole zur Verfügung stehen, wird die Einlaufseite gegen Erde isoliert und hier der Pluspol (Anode+) angelegt. Die Walze bzw. das auslaufende Band liegen auf dem Erdpotential (Kathode -). Damit ist das auslaufende Band potentialfrei, die Kriechströme über die Walzenlager sind minimiert. Die ablaufenden Bänder müssen elektrisch isoliert gegen Erde aufgehängt sein.

Da die Plattieranlagen in der Regel relativ langsam laufen, werden auch nur geringe Spannungen, aber durchaus hohe Ströme benötigt. Als Trafoschaltungen können die B6C und die M3.2C-Schaltung verwendet werden. Bei der B6C-Schaltung fällt die übersetzte Spannung über 2 Halbleiter ab, während bei der M3.2C-Schaltung die Spannung nur über einen Halbleiter abfällt. Dies ist gerade bei großen Übersetzungen, d. h. kleinen Spannungen von Vorteil.

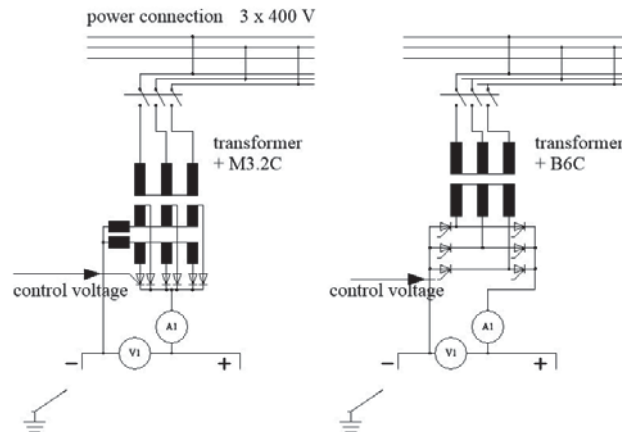


Bild 1 Schaltbilder M3.2C und B6C

Das Band kann über die entsprechenden Kontaktrollen gelegt werden, die Energieübertragung erfolgt durch Schleifringe und Kohlebürsten. Da über die Walzen und die Kontaktelemente relativ hohe Ströme fließen, ist es erforderlich, diese zu kühlen.

Der Wirkungsgrad wird von den Verlusten in der Kontaktierung und in der Wärmeableitung über die Walzen bestimmt. Abschätzungen liegen bei 70 ... 80 %.

Induktive Vorerwärmung im Längsfeld

Bei der induktiven Erwärmung im Längsfeld werden die Bänder durch 2 getrennte Spulen (Rechteckspulen) gezogen. Der Energieeintrag ist berührungslos. Allerdings muss die Spulengeometrie der Bandgeometrie in bestimmten Grenzen angepasst werden. Weiterhin ist es erforderlich in der Induktionsspule relativ hohe Ströme bei hohen Frequenzen fließen zu lassen. Damit sind entsprechend hohe Verluste verbunden.

Weiterhin muss das Außenfeld der Spule geschirmt werden, um hinsichtlich der BG-Richtlinien den Arbeitsschutz zu erfüllen.

Der Wirkungsgrad des Systems liegt je nach Füllgrad der Spulen und der Materialeigenschaften bei 10 ... 50 %. Das Band ist nach außen potentialfrei. Je nach Temperaturansprüchen muss die Plattierwalze vorgewärmt bzw. gekühlt werden. Der Aufbau ist gegenüber dem konduktiven Verfahren wesentlich einfacher.

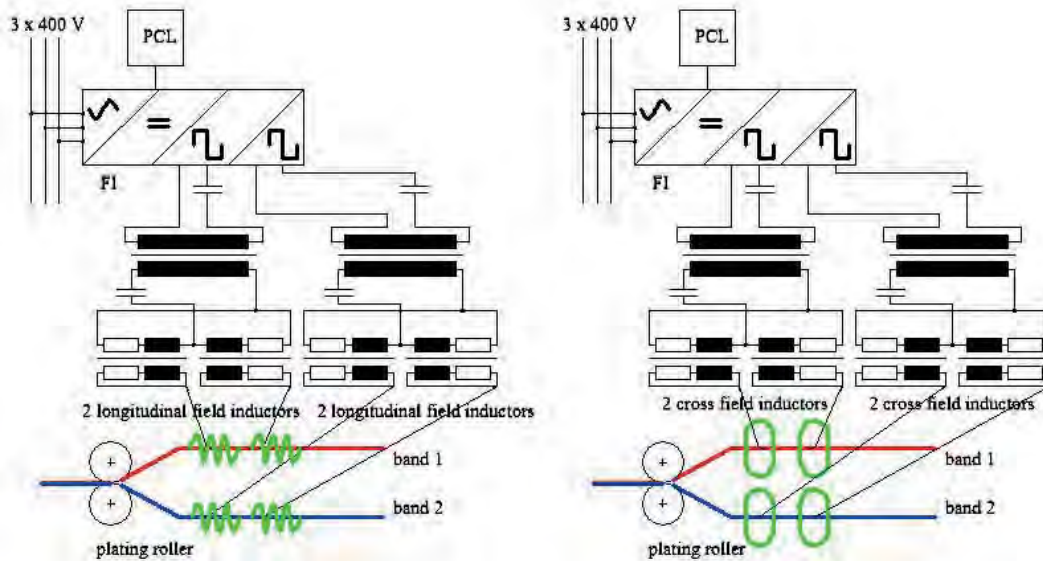


Bild 2 Induktive Vorerwärmung im Längs- und im Querfeld

Induktive Vorerwärmung im Querfeld

Bei der induktiven Erwärmung im Querfeld wird das Band durch einen Luftspalt mit magnetischem Wechselfeld geführt. Durch dieses Feld wird in der Bandede eine Wirbelstrom induziert, der das Band erwärmt.

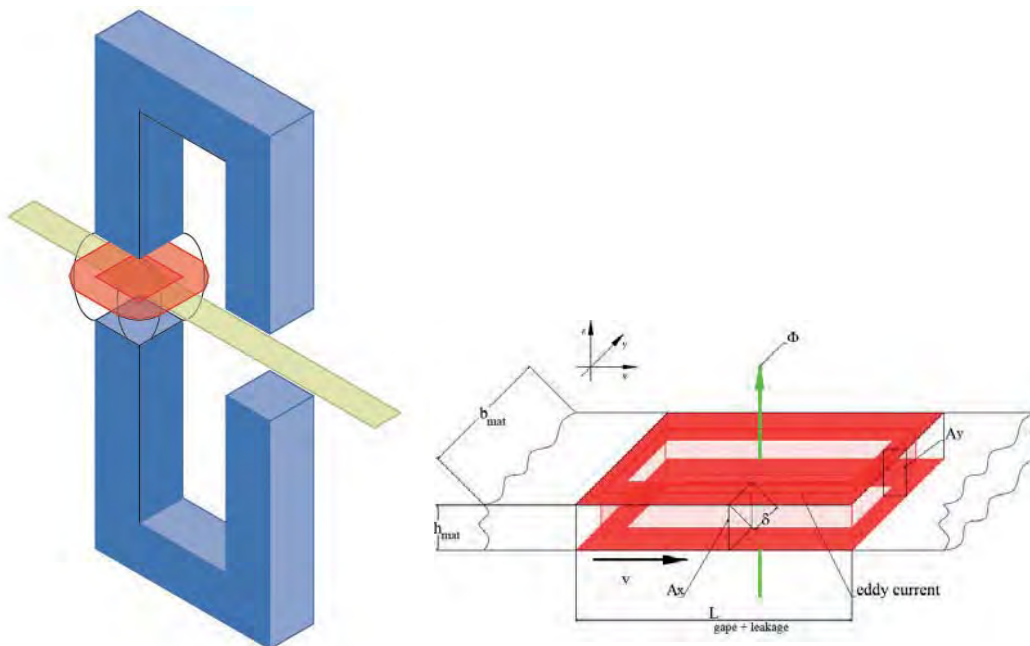


Bild 3 Skizzen zur Querfelderwärmung; Prinzip und Stromverteilung unter den Polen

Die Durchführung des Bandes durch den (die) Quersfeldinduktor(en) muss so abgestimmt sein, dass durch den Energieeintrag und die Wärmeleitung eine nahezu gleichmäßige Temperaturverteilung über der Breite des Bandes ergibt. An der Walze sind keine Kontakte erforderlich. Gegebenenfalls kann mit einer zusätzlichen induktiven Erwärmung an der Walze gearbeitet werden.

Die Quersfeldinduktoren sind hinsichtlich der Bandgeometrie flexibel einstellbar. Durch die Übersetzung im Induktor kann mit moderaten Strömen in der Bewicklung gearbeitet werden. Damit halten sich auch die Verluste in Grenzen.

Weiterhin ist es möglich, bei breiten Basisbändern partiell Streifen zu erwärmen, auf die die funktionelle Schicht plattiert wird.

Walzenheizung/-kühlung

Um möglichst schnell den Betriebszustand zu erreichen, können die Walzen bereits vorgewärmt werden. Dazu bietet sich ebenfalls die Quersfelderwärmung an.

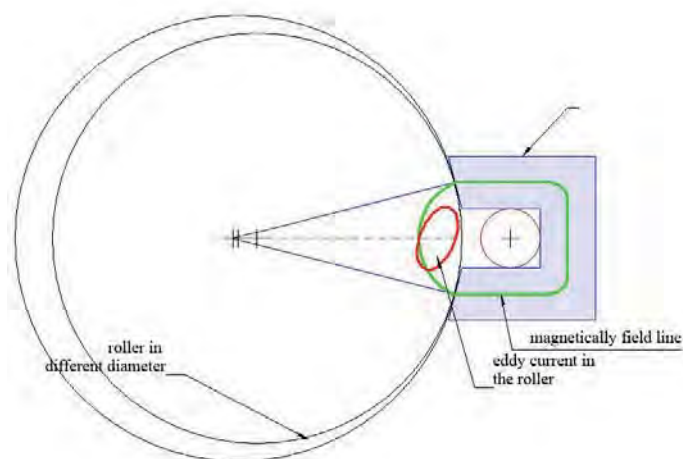


Bild 4 Walzenheizung

Über einen Quersfeldinduktor wird das magnetische Feld in die Walze eingekoppelt und erzeugt einen Wirbelstrom mit hoher Stromdichte an der Oberfläche. Die Walzenoberfläche kann so kontrolliert aufgewärmt werden. Im Dauerbetrieb ist dann zusätzlich eine Kühlung erforderlich bzw. die Walze wird im thermischen Gleichgewicht betrieben.

Vergleich Vor- und Nachteile der Verfahren

Aspekt	Konduktive Erwärmung	Induktives Längsfeld	Induktives Querfeld
Anlagenaufbau	Komplex, da die Walze direkt kontaktiert werden muss, hinsichtlich der Glühlänge sind Mindestabstände erforderlich	Deutlich einfacher, das Material muss aber eingefädelt werden. Es wird mit hohen Frequenzen gearbeitet, Streufelder müssen abgeschirmt werden. Je nach Bandgeometrie sind mehrere Spulen-Abmessungen erforderlich	Deutlich einfacher, das Material kann seitlich eingeführt werden. Es wird mit mittleren Frequenzen gearbeitet, die Induktoren sind weitestgehend geschirmt.
Kühlung	Aufwendig, da Kohlebürsten, Schleifringe und die Walze gekühlt werden müssen	Nur die Walze muss je nach Betriebszustand gekühlt oder vorgeheizt werden.	Nur die Walze muss je nach Betriebszustand gekühlt oder vorgeheizt werden.
Bedienung	Material kann einfach eingelegt werden	Material muss eingefädelt werden	Material kann einfach eingelegt werden
Elektrik	Relativ aufwendig, aber mit Standardelementen	Kompakter Aufbau, aber hohe Frequenzen, der Serienschwingkreis muss abgestimmt werden. Dabei liegen hohe Stromdichten im Schwingkreis an. Die Spannungsüberhöhung muss beachtet werden.	Kompakter Aufbau, mittlere Frequenzen, der Serienschwingkreis muss abgestimmt werden. Dabei liegen hohe Stromdichten im Schwingkreis an. Die Spannungsüberhöhung muss beachtet werden.
grad	70 ...80 %	10 ... 50 %	70 ... 90 %

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht zu den verschiedenen Erwärmungsmöglichkeiten beim Warmwalzplattieren gegeben. Insbesondere werden die Verfahren

- Konduktive Erwärmung
- Erwärmung im Längsfeld
- Erwärmung im Querfeld

vorgestellt und miteinander verglichen. Die einfache konduktive Erwärmung lässt sich mit traditioneller Technik umsetzen, erfordert aber einen aufwendigen Anlagenbau. Bei den induktiven Verfahren entfällt die Kontaktierung, der Anlagenbau vereinfacht sich, es müssen aber eine Reihe von elektrischen Aspekten (Schirmung; EMV; Arbeiten mit hohen Frequenzen) beachtet werden. Dabei zeigen sich bei der Querfelderwärmung die meisten Vorteile.

Untersuchung des Tribologischen Verhaltens von mit wässriger Harnstofflösung geschmierten Systemen zur Abgasnachbehandlung

M.Sc. T. Stöberl, Prof. Dr.-Ing. F. Mantwill, Dr. D. Welting
Robert Bosch GmbH

Zusammenfassung

Seit in Kraft treten der Euro-1 Norm wird vorgeschrieben, dass bei Fahrzeugen mit Dieselmotor neben den Kohlendioxid (Oxidationskatalysator) und den Rußpartikeln (Dieselpartikelfilter) auch die Stickoxide reduziert werden müssen [1][2]. Hierzu werden SCR-Systeme eingesetzt, bei denen als Reduktionsmittel eine wässrige Harnstofflösung in den Abgasstrahl eingespritzt wird. In diesen Systemen gibt es eine Vielzahl von Kontakten, bei denen das Reduktionsmittel als Schmiermedium verwendet wird. Aufgrund der erhöhten Tribologischen Beanspruchung können die bisherigen Werkstoffe nicht eingesetzt werden. Um eine geeignete Paarung zu finden, werden Modellversuche auf einem Tribometer durchgeführt. Im Rahmen der Versuche werden Stahl-Stahl und Stahl-Keramik Paarungen untersucht. Einen Auszug der Versuchsergebnisse präsentiert dieser Artikel.

Einleitung

Bei Dieselmotoren werden zur Reduktion von Stickoxiden heutzutage SCR-Systeme¹ eingesetzt, bei denen eine 32,5 %-ige wässrige Harnstofflösung in den Abgasstrom eingespritzt wird [1]. Das Reduktionsmittel ist ein Elektrolyt. Dies sind Stoffe, die in wässriger Lösung in Ionen zerfallen [3]. Aufgrund der schlechten Schmiereigenschaften arbeiten mit dem Reduktionsmittel geschmierte Systeme im Gebiet der Misch- bzw. Grenzreibung. Mit denen aus der Ölhydraulik bekannten Paarungen können solche Systeme aufgrund des korrosiven Zwischenmediums nicht zuverlässig betrieben werden [4]. Eine Stahl-Gleich Paarung aus hochlegierten nichtrostenden Chromstählen kann im Mischreibungsgebiet wegen der hohen Adhäsionsneigung nicht verwendet werden [5]. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Zuverlässigkeit solcher Systeme ist die Verwendung einer Stahl-Keramik Paarung. Keramiken weisen gegenüber Stahlwerkstoffen eine verringerte Neigung zum Fressen auf und gelten im Vergleich zu Metallen als korrosionsbeständig [6][7]. Als Paarungswerkstoff ist unter anderem Zirkoniumoxid gut geeignet, da es einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Stahl aufweist [8]. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung des Tribo-Systems ist das Beschichten eines der am Tribologischen System beteiligten Bauteile. Der positive Einfluss auf das Verschleißverhalten konnte von Majdic

¹ SCR-System (Selective Catalytic Reduction) bedeutet Selektive katalytische Reduktion

et al. nachgewiesen werden [9]. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde das Tribologische Verhalten zweier Stahl-Zirkoniumoxid (CSZ)² Paarungen in wässriger Harnstofflösung in Abhängigkeit vom Alterungszustand untersucht. Verglichen werden die Untersuchungen mit Ergebnissen einer Stahl-Gleichpaarung, bei der der Gegenkörper beschichtet ist. Zusätzlich wurde für alle Versuche die Blitztemperatur nach dem anerkannten Berechnungsschema von Kuhlmann-Wilsdorf berechnet [10][11][12][13]. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, Erkenntnisse über das Tribologische Verhalten von mit wässriger Harnstofflösung geschmierten Stahl-Zirkoniumoxid Paarungen zu erlangen. Die Ergebnisse werden mit den Ergebnissen einer beschichteten Stahl-Paarung verglichen.

Herstellung der Versuchskörper

Die Platten wurden aus den nichtrostenden Chromstählen Stahl A und Stahl B in den Schritten Drehen, Schleifen und Oberflächenhärten gefertigt. Die Materialeigenschaften sind in Tabelle 1 abgebildet.

Werkstoff	ZrO ₂ (Z)	Stahl A	Stahl B	DLC ³
Härte [HV]	1.200	600	600	3.000
E-Modul [MPa]	210.000	200.000	200.000	≈200.000
Poisson-Zahl [-]	0,30	0,28	0,28	≈0,30
Offene Porosität	0	-	-	-
Korngröße [µm]	2	-	-	-
Spezifische Wärme [J/kgK]	450	500	500	
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	2	15	15	≈2,1
Dichte [kg/dm ³]	6,05	7,90	7,98	1,9

Tabelle 1: Materialeigenschaften der Prüfkörper [14][15][16]

Der Rz-Wert der Platten beträgt 1,5µm. Die Steigerung der Oberflächenhärte wurde durch Kolsterisieren erzielt. Die behandelten Platten sind korrosionsbeständig und weisen nach dem Kolsterisieren eine ca. 20µm Dicke modifizierte Randschicht auf, deren Härte 600HV beträgt [17]. Der Stahlgegenkörper wurde für eine Paarung mit einer DLC-Schicht (a-C:H) beschichtet. Die Kugeln wurden in der Qualität G10 (Rz≈0,7) verwendet.

² psz= partial stabilized zirconia= teilstabilisierte ZrO₂-Keramik (24)

³ E-Modul, Querkontraktionszahl und Wärmeleitfähigkeit sind Durchschnittswerte

Analyse des Mediums

Durch die Alterung der Harnstofflösung verändern sich die Fluideigenschaften. Tabelle 2 zeigt die Fluideigenschaften in Abhängigkeit der Alterung.

	Harnstofflösung	Gealterte Harnstofflösung
Viskosität 20°C [mm ² /s]	≈1,5	≈1,75
pH-Wert	≈9,5	≈9,6
elekt. Leitfähigkeit [mS/cm]	1,3-2,3	50-51

Tabelle 2: Fluideigenschaften der untersuchten Medien

Durch die Freisetzung des gelösten Ammoniak (NH₃) befinden sich bei gealterter Harnstofflösung mehr Ionen in Lösung. Dadurch steigt die elektrische Leitfähigkeit an. Zusätzlich führt die Alterung des Mediums zu einer erhöhten Kohlendioxid (CO₂)-Konzentration und zu einer Abnahme der Harnstoffkonzentration in der Lösung. Beschleunigt wird die Alterung durch einen Anstieg der Temperatur.

Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuche wurden mit dem System Kugel-Platte auf einem Tribometer zur Untersuchung von Schwingungsverschleiß durchgeführt. Die Kugeln haben einen Durchmesser von 10mm. Die Schmierstoffversorgung wird durch ein Schmierstoffbecken sichergestellt. Die Schleifriefen wurden quer zur Bewegungsrichtung ausgerichtet. Alle Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von 22±1°C und einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 40 % durchgeführt. Bewertet wurden die Versuchsergebnisse mittels des Archard'schen Verschleißkoeffizienten k. Der Verschleißkoeffizient für den Systemverschleiß wird nach Gleichung 1 bestimmt [18].

1.

$$k = \frac{W_V}{F \cdot s} = \frac{W_{V-Kugel} + W_{V-Platte}}{2 \cdot \Delta x \cdot F_N \cdot n}$$

Der Reibungskoeffizient μ wurde nach Gleichung 2 aus den letzten 250 Messwerten der Versuchsreihe für die Reibkraft berechnet. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da der Reibungskoeffizient zu Versuchsbeginn aufgrund von Einlaufvorgängen stark variieren kann [19].

2.

$$\mu = \frac{\sum_{i=250}^{n=500} F_R}{F_N}$$

Die Blitztemperaturen wurden nach Gleichung 3 und 4 berechnet. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung ist in den Veröffentlichungen von Kuhlmann-Wilsdorf aufgeführt [10][11]. Alle Werte für die Peclet-Zahl weisen Werte kleiner 1 auf. Somit kann die Blitztemperatur T_f nach Gleichung 4 berechnet werden [11].

3.

$$pe = \frac{\rho \cdot c_p \cdot a \cdot v}{2 \cdot \lambda_{th}}$$

4.

$$T_f = \frac{\mu \cdot v}{4 \cdot (\lambda_{th1} + \lambda_{th2})} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot F_N \cdot H}{N}}$$

Untersuchungsergebnisse

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Harnstofflösung auf das Tribologische Verhalten der Paarungen Stahl A-ZrO₂, Stahl B-ZrO₂ und Stahl A-DLC untersucht. Die Versuche wurden mit einer Frequenz f von 14Hz, einer Schwingweite Δx von 0,20mm und einer Normalkraft F_N von 5N durchgeführt. Die mittlere Gleitgeschwindigkeit v beträgt 0,011m/s. Die Versuchsdauer V_T beträgt 5h dabei wird ein Gleitweg s von 100m zurückgelegt. In der zweiten Versuchsreihe wird nur das Zwischenmedium variiert. In **Bild 1** sind die Verschleißkurven für den Systemverschleiß und die zeitlichen Verläufe der Reibungskoeffizienten für alle Paarungen abgebildet.

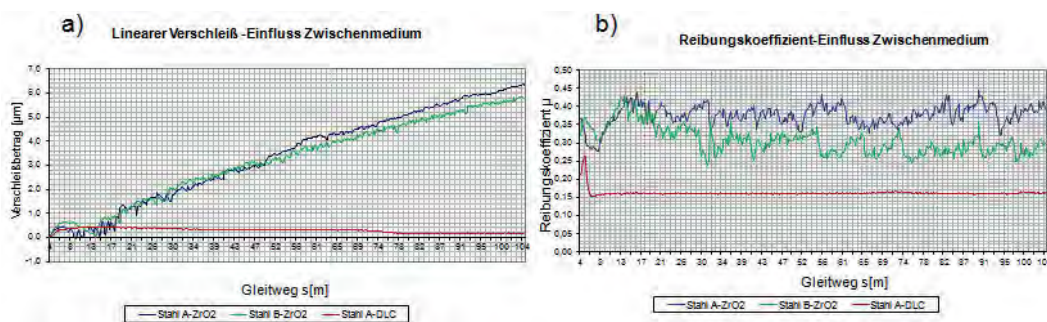


Bild 1: Einfluss Harnstofflösung a) linearer Verschleißbetrag b) zeitlicher Verlauf Reibungskoeffizient

Bei beiden Stahl-Keramik Paarungen wird nach Versuchsbeginn ein negativer Verschleißbetrag gemessen. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass Werkstoffübertrag stattfindet [20]. Der höchste Verschleißbetrag wurde für die Paarung Stahl A-ZrO₂ gemessen. Den geringsten Verschleißbetrag sowie den niedrigsten durchschnittlichen Reibungskoeffizient weist die Paarung mit dem beschichteten Gegenkörper auf. Der Verschleißbetrag ist um den Faktor 40 kleiner wie bei der

Paarung Stahl A-ZrO₂ und um Faktor 36 kleiner wie bei der Paarung Stahl B-ZrO₂. Der durchschnittliche Reibungskoeffizient beträgt 0,16. Nach dem Einlaufen verläuft die Reibungszahl der beschichteten Paarung bis zum Versuchsende quasi stationär. Der gemittelte Reibungskoeffizient der Paarung Stahl A-ZrO₂ ist 0,39. Einen geringeren Wert weist der Reibungskoeffizient der Paarung Stahl B-ZrO₂ auf. Er beträgt 0,28. Nach etwa 55 m zurückgelegtem Gleitweg verringert sich der Reibungskoeffizient wie auch die Verschleißintensität. Bei dieser Paarung wurde im Gegensatz zu den anderen Paarungen, der Werkstoff Stahl B, der eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweist, für den Grundkörper verwendet. Bei beiden Stahl-Keramik-Paarungen sind starke Schwankungen im zeitlichen Verlauf der Reibungszahl zu sehen. Die Ursache hierfür ist eine sich wiederholende Zerstörung und anschließende Neubildung der Reaktionsschicht. Im Laufe der zurückgelegten Gleitstrecke vergrößern sich die Abstände zwischen den lokalen Höchstwerten der Reibungszahl. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Stabilität der entstehenden Reaktionsschicht zunimmt [21]. **Bild 2** zeigt die Auswirkung der Alterung des Zwischenmediums auf die Versuchsergebnisse.

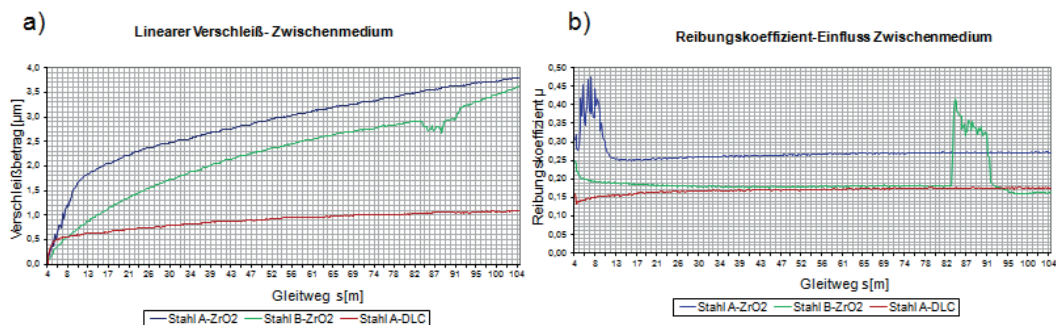


Bild 2: Einfluss gealterte Harnstofflösung- a) linearer Verschleißbetrag b) zeitlicher Verlauf Reibungskoeffizient

Der niedrigste Verschleißbetrag wurde wie bei der ersten Versuchsreihe für die Paarung mit dem beschichteten Gegenkörper gemessen. Bei dieser Paarung hat sich der Verschleißbetrag um Faktor 6,75 gegenüber dem Ausgangsversuch erhöht. Die Alterung des Zwischenmediums hat keinen Einfluss auf die Reibungszahl. Der durchschnittliche Reibungskoeffizient liegt im gleichen Bereich wie bei der ersten Versuchsreihe und beträgt 0,17. Bei beiden Stahl-Keramik Paarungen wird ein Rückgang des Verschleißbetrages sowie der Reibungszahl festgestellt. Nach der Einlaufphase verhalten sich die zeitlichen Verläufe der Reibungszahl stationär. Eine Ursache hierfür kann zu einem in der höheren kinematischen Viskosität des gealterten Zwischenmediums liegen, zum anderen in der höheren Beständigkeit des Gegenkörperwerkstoffes sowie in der Bildung einer stabilen Reaktionsschicht. Bei der Paarung Stahl B-ZrO₂ erhöhte sich der Reibungskoeffizient nach 84m Gleitweg kurzzeitig auf 0,41, bei gleichzeitigem Rückgang des Verschleißbetrages. Anschließend befand sich der Reibungs-

koeffizient für 7m auf einem Niveau von 0,30, um danach wieder auf das Ausgangsniveau von 0,20 abzufallen.

Diskussion

Bild 3 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse der Gegenkörper. In **Bild 3a)** und **Bild 3b)** ist die EDX-Analyse der ZrO_2 -Kugeln zu sehen, die gegen eine Platte aus Stahl A und Stahl B gelaufen sind. Auf den ZrO_2 -Kugeln wird durch Werkstoffübertag transferiertes Eisen(Fe) sowie Chrom(Cr) detektiert.

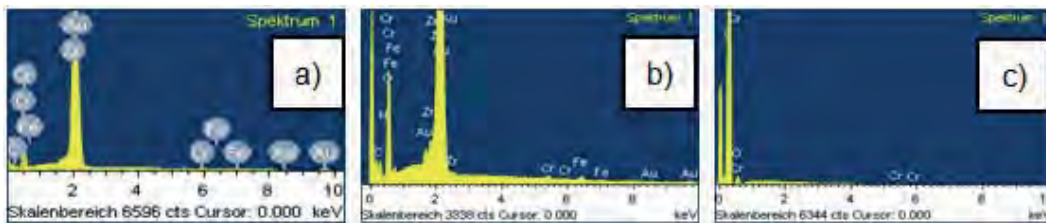


Bild 3: EDX-Analyse der Kugel – Zwischenmedium nicht gealterte Harnstofflösung

Das gemessene Gold(Au) stammt bei allen Proben aus der Probenpräparation. Bild c) zeigt die Analyse der beschichteten Kugel. Das gemessene Chrom (Cr) ist der Werkstoff der Haftschrift. An der Stelle, wo das Chrom gemessen wurde, ist die Schichtdicke aufgrund der Beanspruchung dünner. In **Bild 4** sind die REM-Aufnahmen der beanspruchten Probenkörper, bei Schmierung mit einer nicht gealterten Harnstofflösung abgebildet.

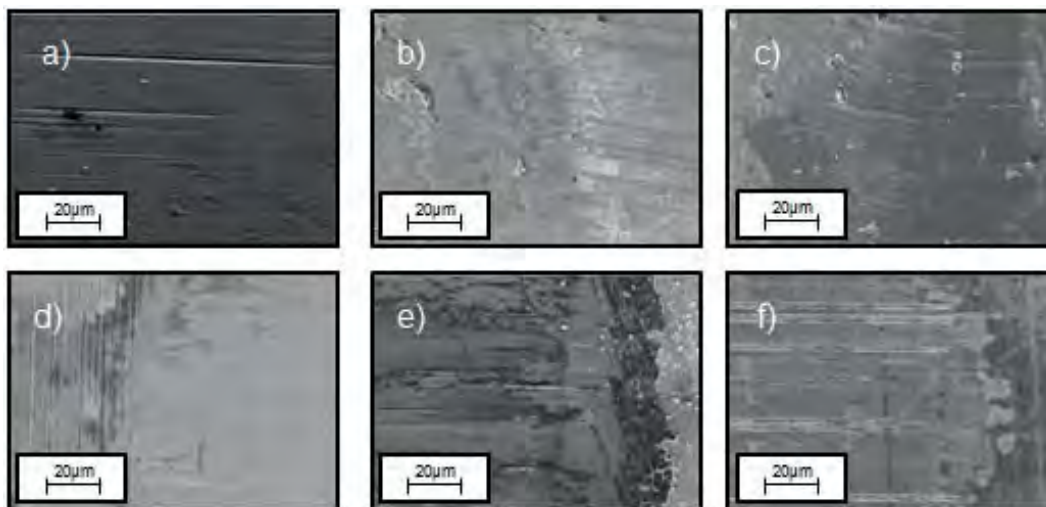


Bild 4: REM-Aufnahmen, Zwischenmedium Harnstofflösung: Kugel a) ZrO_2 b) ZrO_2 c) DLC; Platte d) Stahl A e) Stahl B. f) Stahl A

Alle Aufnahmen, außer **Bild 4b)**, zeigen in Bewegungsrichtung verlaufende geglättete Riefen in unterschiedlich starker Ausprägung. Zusätzlich sind auf **Bild 4a)** noch Werkstoffübertrag und Ausbrüche zu sehen. **Bild 4b)** zeigt eine weitgehend zusammenhängende Reaktionsschicht, die reibungsmindernd wirkt. Im Gegensatz zu Paarung Stahl A-ZrO₂ ist bei dieser Paarung die Platte aus dem Stahl B gefertigt. Dieser Werkstoff weist einen höheren Molybdänanteil auf. Dies hat anscheinend einen positiven Einfluss auf die Bildung der Reaktionsschicht. Die in den **Bildern 4c)** dargestellte Verschleißfläche weist eine glatte Oberfläche auf, die zusätzlich schwache Riefen in Bewegungsrichtung aufweist. In **Bild 4d-f)** sind die Verschleißflächen der Platten abgebildet. Auf **Bild 4d)** sind im Kontaktbereich schwache Riefen, Ablagerungen von Reaktionspartikeln sowie Schleifriefen zu sehen. Die in **Bild 4e)** zu beobachteten, in unregelmäßigen Abständen in Bewegungsrichtung verlaufenden tiefen Riefen, können ein Hinweis für den kurzzeitigen Anstieg der Reibungszahl, durch sich in der Verschleißspur befindende Partikel sein. Außerdem ist am rechten Bildrand noch eine zusammenhängende, mit Rissen durchzogene Reaktionsschicht sowie Schleifriefen zu sehen. Der Gegenkörper der beschichteten Kugel ist in **Bild 4f)** abgebildet.

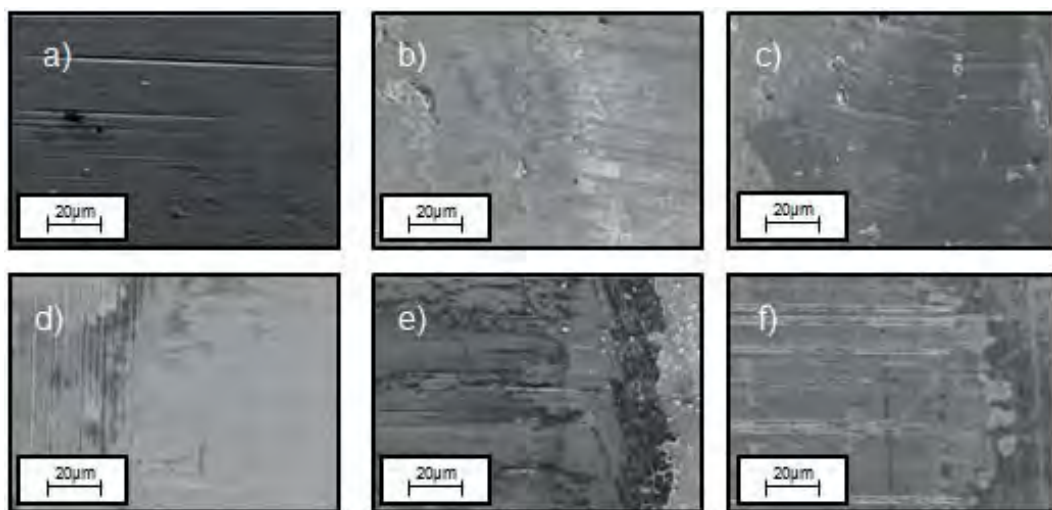


Bild 5: REM-Aufnahmen, Zwischenmedium wässrige Harnstofflösung: Kugel a) ZrO₂ b) ZrO₂ c) DLC; Platte d) Stahl A e) Stahl B f) Stahl A

Die ganze Verschleißfläche ist in unregelmäßigen Abständen mit Riefen, von links nach rechts, in Bewegungsrichtung durchzogen. Am linken Ende der Verschleißspur ist eine zusammenhängende Reaktionsschicht erkennbar. REM-Aufnahmen, in gealterter Harnstofflösung getesteten Proben sind in **Bild 5** dargestellt.

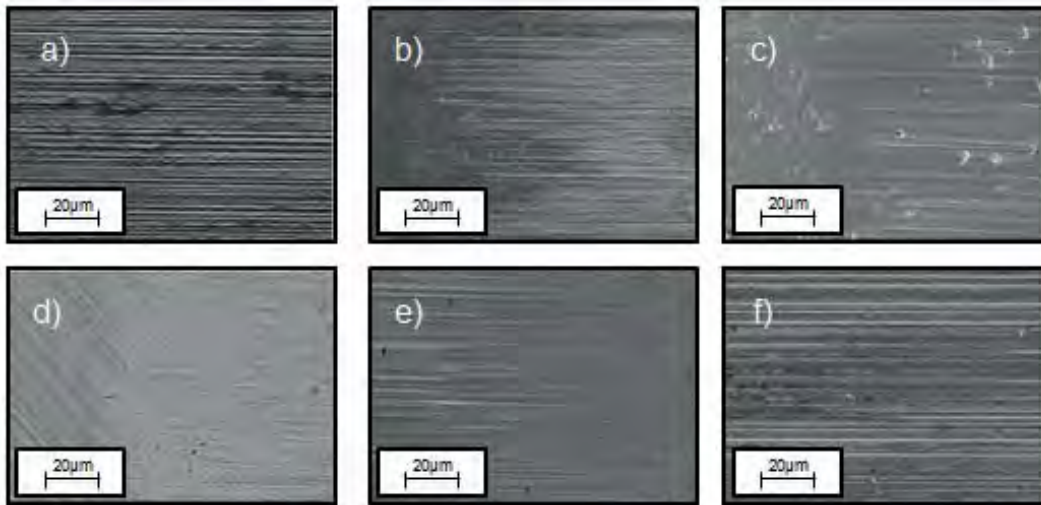


Bild 6: REM-Aufnahmen, Zwischenmedium gealterte Harnstofflösung: Kugel a) ZrO_2 b) ZrO_2 c) DLC; Platte d) Stahl A e) Stahl B f) Stahl A

Auf allen Gegenkörpern wurden nach Versuchsende Riefen in Gleitrichtung festgestellt. In **Bild 5a)** ist zusätzlich noch ein dunkler Belag erkennbar. Gegenüber der in **Bild 4a)** dargestellten Zirkoniumkugel ist ein deutlicher Anstieg der Ausbrüche, Riefen und Pittings erkennbar. Die Riefen in der ZrO_2 -Kugel entstehen durch ausgebrochene Partikel aus der Kugeloberfläche. Das Auftreten von Pittings bei Zirkoniumoxid in polaren Medien beobachtete auch He et al. und Stachowiak et al. bei Ihren Versuchen [22][23]. Sasaki führt in seinen Untersuchungen auf, dass durch Adsorption von polaren Molekülen sich die Materialeigenschaften von oxidkeramischen Werkstoffen ändern können [24]. **Bild 5b)** zeigt die Verschleißfläche der ZrO_2 -Kugel, die gegen den Werkstoff Stahl B getestet wurde. Sie zeigt die gleichen Verschleißmechanismen wie in **Bild 5a)**. Die verschlissene Oberfläche der beschichteten Kugel ist in **Bild 5c)** abgebildet. Außer den Riefen sind noch zusätzlich Grübchen und Mulden zu erkennen. Sie entstehen durch nichtabtransportierte Verschleißpartikel sowie durch Risse. Die in **Bild 5d)** abgebildete Platte ist aus dem Werkstoff Stahl A gefertigt. Gegenüber der in **Bild 5d)** dargestellten Platte wirkt die Kontaktfläche der Platte in **Bild 5e)** sehr glatt. Die vorhandenen Riefen sind durch plastische Verformung zugedrückt. Vereinzelt sind in beiden Platten eingedrückte Partikel zu erkennen. **Bild 5f)** zeigt gegenüber **Bild 4f)** eine deutlich höhere Anzahl abrasiver Riefen auf. In **Bild 6** ist der Verschleißkoeffizient einmal als Funktion der Reibungszahl sowie als Funktion der Temperatur dargestellt.

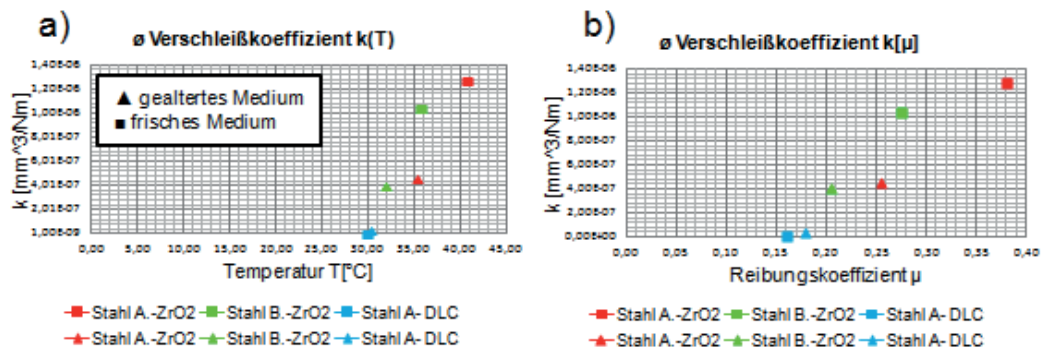


Bild 7: Übersicht Verschleißkoeffizienten a) Verschleißkoeffizient $k(T)$ b) Verschleißkoeffizient $k(\mu)$

Die Blitztemperaturen wurden nach Gleichung 3 und 4 berechnet. Die höchste Temperatur wurde unabhängig der Alterung bei der Paarung Stahl A-ZrO₂ berechnet. Die Ursache für den Maximalwert ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Zirkoniumoxids sowie die der hohe Reibungskoeffizient. Generell lässt sich ein positiver Einfluss der Härte des Gegenkörpers auf die Reibungszahl und die Kontakttemperatur sowie den Verschleiß in wässriger Harnstofflösung feststellen.

Zusammenfassung

In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Alterungsmechanismen des Zwischenmediums einen Einfluss auf das Tribo-System hat. Bei der beschichteten Stahl-Paarung führt das gealterte Zwischenmedium zu einem höheren Verschleißbetrag, bei gleichbleibender Reibungszahl. Für den angestiegenen Verschleißbetrag bei der beschichteten Stahl-Gleichpaarung sind die Veränderungen des NH₃- und CO₂-Gehalts sowie die veränderte Harnstoffkonzentrationen in der gealterten Lösung verantwortlich. Bei den beiden Stahl-Keramik Paarungen zeigen sich die Auswirkungen der Alterung in einem geringeren Verschleißbetrag sowie in einem niedrigeren Reibungskoeffizient. Eine niedrigere Reibungszahl, bei gleichzeitigem Rückgang des Verschleißbetrages, bedeutet, dass durch die höhere Viskosität des Zwischenmediums der Festkörperanteil im Mischreibungsgebiet zurückgeht und dadurch die mechanische Beanspruchung des Tribologischen Systems abnimmt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Reif, K. *Dieselmotor-Management; 5., überarbeitete und erweiterte Auflage.* s.l. : Vieweg, 2012.
- [2] Mollenhauer, K. und Tschöke, H. *Handbuch Dieselmotoren; 3., neubearbeitete Auflage.* Berlin Heidelberg : Springer, 2007.
- [3] Hug, H. und Reiser, W. *Physikalische Chemie; 3., neubearbeitete Auflage.* s.l. : Europa. 2013.
- [4] BASF. WWW.BASF.com. [Online] [Zitat vom: 11. 01 2011.]
- [5] Bergmann, W. *Werkstofftechnik 2; 4.; aktualisierte Auflage.* München : Hanser, 2009.
- [6] Verband der Keramischen Industrie e.V. *Brevier Technische Keramik.* s.l. : Fahner Verlag, 2003.
- [7] Blattener, R., et al. Einfluss von flüssigen Medien auf das tribologische Verhalten von Oxid- und Nichtoxidkeramiken. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 2000, 31 (8); 692–695.
- [8] Zils, R. Werkstoffe im Pumpenbau. *Chemie Ingenieur Technik.* 2008, Nr.4; S. 499–508.
- [9] Majdic, F. und Kalin, M. Improving the performance of a proportional 4/3 water-hydraulic valve by using a diamond-like-carbon coating . *Wear.* 2013, 297; S. 1016–1024.
- [10] Kuhlmann-Wilsdorf, D. Temperatures of interfacial contact spots: Dependence on velocity and on role of two materials in sliding contact. *Journal of Tribology.* 1987, 109; S. 321–329.
- [11] Demystifying Flash Temperatures I. Analytical Expressions Based on a Simple Model. *Materials Science and Engineering.* 1987, 93; S. 107–117.
- [12] Wahl, R. *Untersuchung des Einflusses von Mikrotextrierungen auf den einsinnigen, ölgeschmierten Gleitkontakt von Stahl/Saphir-Paarungen-Dissertation.* s.l. : Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
- [13] Wöppermann, M. *Einfluss einer Wirkflächentexturierung auf das tribologische Verhalten von Stahl/Keramik-Paarungen unter reversierender mediengeschmierter Gleitbeanspruchung-Dissertation.* 2011 : Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [14] Jong, W.K., et al. Interfacial effects of thermal conductivity of diamond-like carbon films. *Journal of mechanical science and technology.* 2010, 7, S. 1511–1514.
- [15] Sung-Jin, C., et al. Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamond-like carbon films. *Thin Solid Films.* 1999, 341; S. 207–210.

- [16] Seitz, J.A. *Charakterisierung hoch belasteter amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffbeschichtungen zur tribologischen Anwendung auf Ventiltriebskomponenten; Dissertation*. Augsburg : s.n., 2012.
- [17] Bach, F.-W., et al. *Moderne Beschichtungsverfahren, 2. Auflage*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [18] Klaffke, D. Influence of Test Parameters on Friction and Wear Results Obtained in Oscillating Sliding Tests with 100Cr6 Steel against SiC-based Materials. *Tribotest Journal*. 2003, 10-1; S. 19–32.
- [19] Woydt, M. *Reibung und Verschleiß von Werkstoffen und Dünnschichten, Bauteilen und Konstruktionen; 1. Auflage*. Renningen : Expert, 2010.
- [20] Steinhilper, W. und Sauer, B. *Konstruktionselemente des Maschinenbaus 2; 6., Auflage*. Berlin : Springer, 2008.
- [21] Löffelbein, B., Woydt, M. und Habig, K.-H. Mediensmierung ingenieurkeramischer Gleitpaarungen. *Tribologie und Schmierungstechnik*. 1992, 1; S. 3–9.
- [22] He, Y.J., et al. Friction and wear behaviour of ceramic-hardened steel couples under reciprocating sliding motion. *Wear*. 1995, 184; S. 33–43.
- [24] Stachowiak, G.W. und Stachowiak, G.B. Environmental effects on wear and friction of toughed zirconia ceramics. *Wear*. 1993, 160; S. 153–162.
- [25] Sasaki, S. The effects of the surrounding atmosphere, on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. *Wear*. 1989, 134; S. 185–200.
- [26] Roos, E. und Maile, K. *Werkstoffkunde für Ingenieure-Grundlagen, Anwendung, Prüfung; 4., bearbeitete Auflage*. Heidelberg : Springer, 2011.

**Polymere Faserverbundwerkstoffe –
Die Werkstoffe und deren Präparation zur lichtmik-
roskopischen Beurteilung**

Hans-Peter Monzel,
ATM GmbH

Zusammenfassung

Verbundwerkstoffe sind Werkstoffe aus einer Kombinationen von zwei oder mehreren verschiedenen Werkstoffen. Dabei ist das Ziel, die positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten so zu kombinieren, dass daraus ein Verbundwerkstoff mit anderen, besseren Eigenschaften als die der Einzelkomponenten entsteht.

Die polymeren Faserverbundwerkstoffe stellen eine moderne Werkstoffklasse dar und behaupten sich durch maximal optimierte Eigenschaften in Anwendung und Herstellung in fast allen Bereichen des täglichen Bedarfs (Bsp. Elektro- & Fahrzeugtechnik/Behälter- & Rohrbau/Luft- und Raumfahrt).

Bei der Präparation und Beurteilung von polymeren Faserverbundwerkstoffen sind, um Artefakte zu vermeiden, zunächst die allgemeingültigen Präparationsregeln zu beachten.

Bei diesen Verbundwerkstoffen ist aber aufgrund der immer niedrigeren Härte des Polymers in allen Präparationsabschnitten besondere Aufmerksamkeit wichtig. Die Gefahr von Verschmierungen, Matrixabtrennungen und der Entstehung von Rissen durch falsch ausgewählte Präparationsstufen ist hier besonders groß.

Der Vortrag zeigt, dass durch eine optimale Abstimmung in der Vorgehensweise bei der Probenpräparation Artefakte vermieden werden.

Es wird belegt, dass auch für diese Werkstoffgruppe die materialographische Gefügeanalyse eine verlässliche und aussagekräftige Methode zur Überprüfung/Qualitätssicherung ist.

Pforzheim, im September 2014

Hans-Peter Monzel,
ATM GmbH

Allgemeines

Faserverstärkte Kunststoffe zeichnen sich dadurch aus, dass die Fasern, wie Muskelfasern oder Holzfasern, Kunststoffbauteile verstärken und auf ein deutlich höheres mechanisches Niveau bringen.

Die Fasern verleihen dem verstärkten Kunststoff eine hohe Festigkeit und Steifigkeit. Bei polymeren Verbundwerkstoffen können der E-Modul bis zum 100-fachen und die Festigkeit bis zum 5-fachen, im Vergleich zum reinen Polymer, gesteigert werden. Die Steigerung ist konstruktiv deshalb hoch interessant, weil ein hohes Leistungsniveau mit einer zusätzlich deutlichen Gewichtsreduzierung einhergeht.

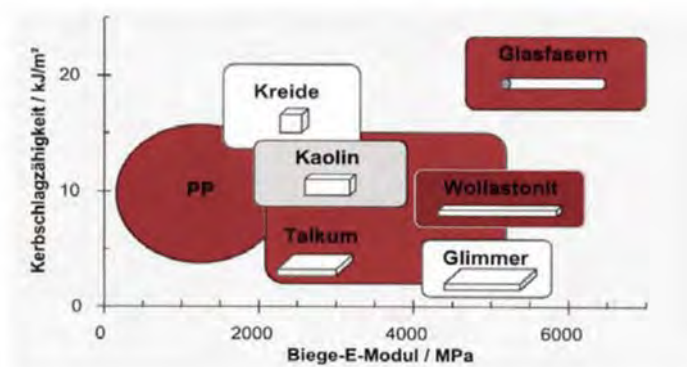


Abbildung 1: E-Modul & Kerbschlagarbeit verschiedener Werkstoffe

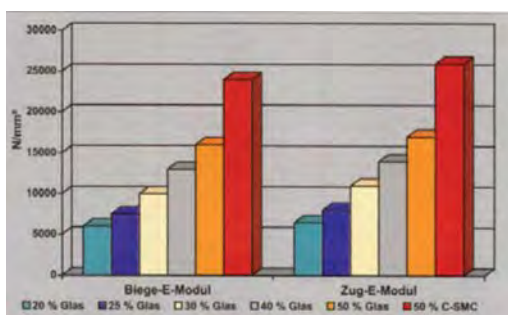


Bild 2: Erhöhung E-Modul in Abhängigkeit vom Faseranteil

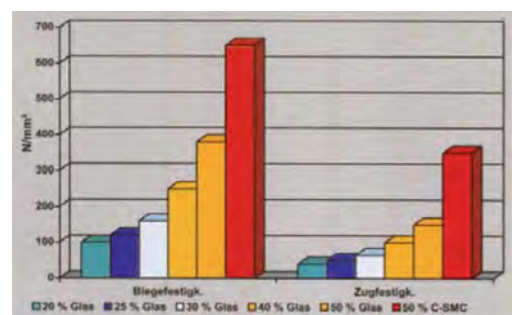


Bild 3: Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit vom Faseranteil

Eigenschaften

Mit Hilfe der kombinierten Fasern lassen sich bei einem Kunststoffbauteil die Steifigkeit und Festigkeit steigern. Damit können gegenüber anderen Verbundwerkstoffen aus Metall oder Keramik technologische Nachteile ausgeglichen werden. Eine allgemeine Schwachstelle der Faserverbund-Kunststoffe aber bleibt, die geringe Wärmeformbeständigkeit und Dauergebrauchstemperatur.

Ein polymerer Verbundwerkstoff setzt sich aus den Komponenten Polymer (Matrix) und Faser (Additiv) zusammen. Eine wichtige Rolle spielt dabei eine Art „dritte Komponente“, die Verbindung (Grenzfläche) von Matrix und Faser.

Dabei bestimmen drei Faktoren das mechanische Verhalten:

- die Eigenschaft und Form des Additivs,
- die Matrix, der das Additiv zugegeben wird und
- die Verbindung von Matrix und Additiv (die Grenzfläche)

Matrix (Polymer)

Optimale Steifigkeit und Festigkeit eines Kunststoffbauteils werden aber nicht nur alleine durch das Hinzukombinieren von Fasern erreicht, sondern auch die Matrix muss eine gewisse Grundfestigkeit mitbringen. Diese Voraussetzungen werden durch den Einsatz von synthetischen Harzen erreicht. Auf Grund des hohen Vernetzungsgrades besitzen diese einen recht hohen E-Modul. Aus den beiden Komponenten Harz und Härter wird eine reaktionsfähige Harzmasse hergestellt. Das Ergebnis ist ein unschmelzbarer (duroplastischer) Kunststoff. Die typischen Vertreter dieser Gruppe sind:

- preiswerte Polyesterharze (UP-Harze)
- Phenolharze (PF-Harze)
- und die höherwertigen Epoxidharze

Neben diesen Duroplasten finden aber, je nach Herstellungsverfahren und späterer Bauteilbeanspruchung, auch Thermoplaste Anwendungen. Sie stellen eine Kostenalternative zu den Duroplasten dar.

Fasern (Additiv)

Neben der Form des Verstärkungsadditivs (der Faser) sind natürlich auch dessen mechanische Eigenschaften entscheidend. Als Faser kommen in erster Linie Glasfasern, Kohlestofffasern und Polymer-Fasern (Aramid) zum Einsatz. In zweiter Linie aber auch Metallfäden, keramische Fasern oder Naturfasern.

Glas-Fasern

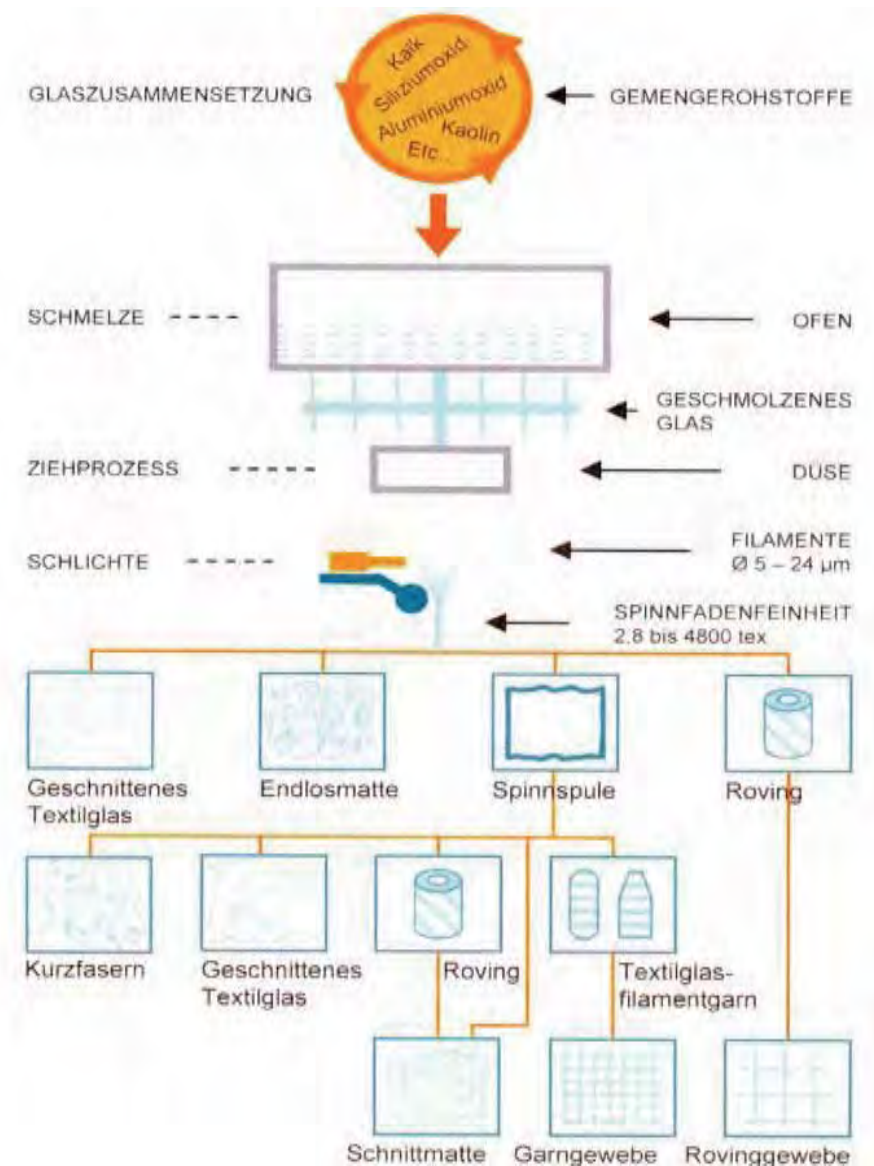


Bild 4: Herstellung von Glasgeweben

Kohlenstoff-Fasern

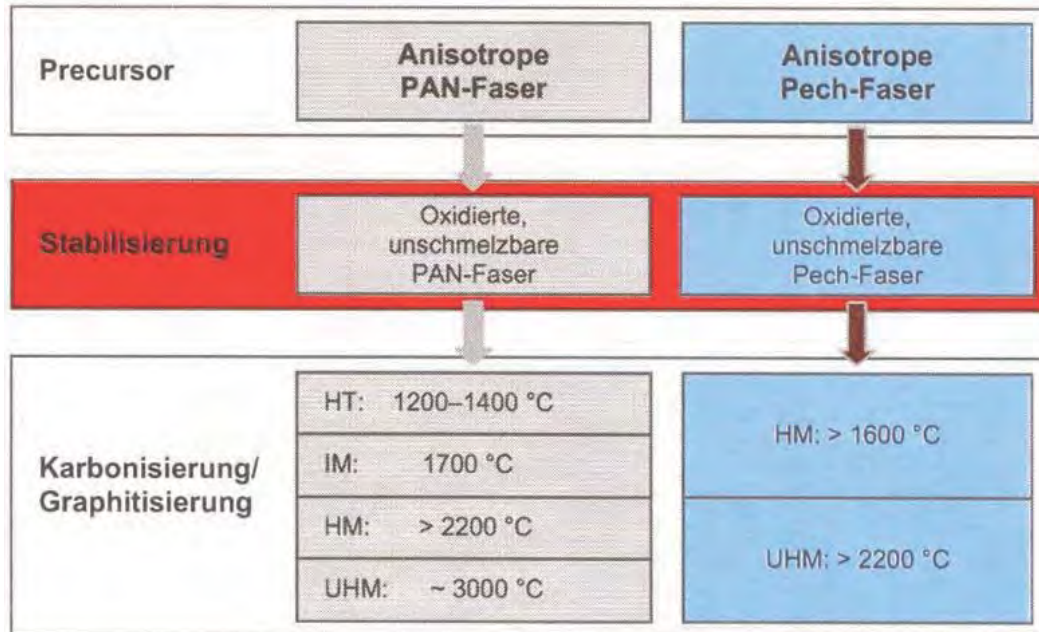


Bild 5: Herstellung von Kohlefasern

Polymer-Fasern (Aramid)

Wann welches Additiv kombiniert und in welcher Zusammensetzung es kombiniert wird, ist von der Einsatzbeanspruchung und dem Herstellungsverfahren des Bauteils abhängig.

Höchste mechanische Eigenschaften werden erreicht, wenn die Fasern endlos und gerichtet sind (unidirektional isotrop). Abminderungen gibt es bei ungerichteten und endlichen Fasern (kurz, anisotrop). Je nach Belastungsart können aber auch durch Variationen der Faser-Art und Faser-Anordnung optimale Bauteileigenschaften erreicht werden, was die Verbundwerkstoffe eben zu einem Sonderklasse-Werkstoff macht.

Grenzflächen Matrix-Additiv

Die Struktur der Grenzflächen ist für Verbundwerkstoffe sehr wichtig, weil die Kräfte von der Matrix auf das Additiv über die Grenzflächen übertragen werden. Wenn eine Verbesserung von Steifigkeit und Festigkeit erreicht werden soll, muss eine möglichst hohe Grenzflächenbelastung des Bauteils angestrebt werden.

Da diese hohe Haftung üblicherweise natürlich nicht gegeben ist, wird bei den Glas- und Kohlenstofffasern, eine auf das jeweilige Matrix/Faser System ausgerichtet, Oberflächenbehandlung durchgeführt.

Bei der Glasfaser erfolgt dies durch eine Beschichtung während der Ziehprozesses. Die sogenannte Schlichte. Damit werden die anwendungstechnischen Eigenschaften Geschmeidigkeit und Gleitfähigkeit deutlich verbessert. Die Schlichte besteht aus einer dünnen Chrim oder Silan Verbindung.

Bei der Kohlestofffaser wird die Oberflächenbehandlung als Faserfinish bezeichnet. Man unterscheidet dort oxidative und nichtoxidative Methoden. Beide Methoden dienen der besseren Benetzbarkeit und mechanischen Verzahnung der Faser mit dem Polymer.

Ist aber die versteifende Wirkung des Bauteils erst in zweiter Linie gefragt, sondern primär eine hohe Energieabsorption, so wird eine maximale Haftreibung an der Grenzfläche, ohne dass ein Faserriss entsteht, eingestellt. Dieser Vorgang wird als Pull-out bezeichnet. Anwendung finden so eingestellte Faserverbundwerkstoffe z. B. bei der Formel-1 Karosserien.

Gefüge der polymeren Faserverbundwerkstoffe

Merkmale für die Beschreibung eines Gefüges von Faserverbundwerkstoffen sind im Wesentlichen das Volumenverhältnis zwischen Matrix und Faser und die Anordnung der Faser in der Matrix. Daraus leiten sich, wie bei allen anderen Werkstoffen auch, die mechanischen Eigenschaften ab. Bei der Anordnung unterscheidet man zwischen textilen Flächengebunden und dreidimensionalen Faseranordnungen. Die flächenförmigen Anordnungen unterteilen sich nach:

- Vliese
- Nichtmaschenbildende Systeme (Gewebe, Gelege, Geflechte)
- Maschenbildende Systeme (Gestricke, Gewirke)

Vliese

Vliese sind Flächengebilde aus ungeordnet übereinander liegenden Fasern die durch spezielle Binder in ihrer Lage fixiert werden. Die Herstellung erfolgt mit den preiswerten Glasfasern. Durch die ungeordnete Struktur in der Ebene zeichnen sich Vliese durch eine isotropisches Werkstoffverhalten in der Vliesebenen aus.

Gewebe

Diese Flächengebilde bestehen aus sich rechtwinklig kreuzenden Faserbündeln und sind nach dem Prinzip Kette und Schuss gewoben. Daraus ergeben sich Hauptverstärkungsrichtungen in beiden Belastungsebenen unter 0 und 90° in der Faserebene.

Gelege (Laminate)

Gelege sind Flächengebilde für die Anwendung hochwertiger Faser-verbundwerkstoffe. Unidirektional ausgerichtete Faserschichten (UD-Schicht) können in beliebiger Orientierung übereinander geschichtet werden. Sind alle gleich ausgerichtet, also bei reinen UD-Laminaten, entsteht eine extreme Verstärkung in Faserrichtung. Entsprechend den Bauteilanforderungen können solche Gelege (Schichten) aber auch unter Rotation definierter Winkel übereinander geschichtet werden. Daraus resultieren quasi isotrope Bauteileigenschaften

Geflechte

Geflechte entstehen aus Endlosfasern. Es wird zwischen Rund-, Kordel- oder Flach-Geflechten (Litzen) unterschieden. Dabei entstehen, je nach Anwendungsbedarf, rotations-symmetrische Formen mit unterschiedlichen Winkeln zwischen den einzelnen Fasern.

Gestricke und Gewirke

Fasergestricke sind im Vergleich zu Geweben deutlich elastischer und unterscheiden sich von den Fasergewirken durch eine geringere Anzahl von Fäden. Die Herstellung beider Typen erfolgt mit zwei oder mehreren Nadeln. In den unten stehenden Bildern sind die eben beschriebenen Gefügestrukturen noch einmal bildlich zusammengefasst.

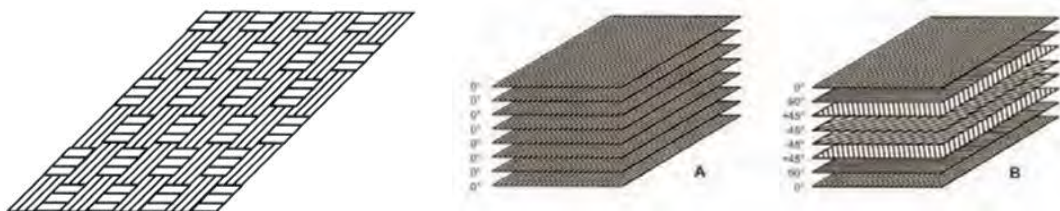


Bild 6: schematische Darstellung, Faser Gewebe Bild 7: schematische Darstellung, Faser Gelege

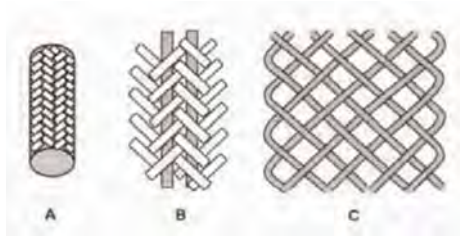


Bild 8: schematische Darstellung,
Faser Geflechte



Bild 7: schematische Darstellung, Faser Gesticke A/
Faser Gewirke B

Vor- und Nachteile polymerer Verbundwerkstoffe

Vorteile	Nachteile
Höhere Steifigkeit und Festigkeit bei Zugbeanspruchung gegenüber einem reinen Polymer	Einsatztemperatur eingeschränkt im Bereich von ca. 150 bis 200°C bedingt durch die Komponente Faser
Gegenüber metallischen Werkstoffen deutlich geringere Dichte/ Geringeres Bauteilgewicht	Geringe Druckfestigkeit bedingt durch die Komponente Faser
Konstruktiv ist eine Einstellung des optimalen Verhältnisses von Dichte zu Masse möglich	Schwierige Bauteilprüfung auf Fehler und Schädigungen (Röntgen nur bei Kohlefaserverbunden/CT meist zu teuer/US unzuverlässig nicht reproduzierbar)
Bei CFK extrem niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient.	Kein werkstoffliches Recycling möglich (Faserverbundwerkstoffe haben eine duomoere Matrix)
Hohe Schlagfestigkeit	
Hohe Korrosionsbeständigkeit	
Sehr gute Dämpfungseigenschaft	

Schadensbilder und Schädigungen

Schädigungen an Faserverbundwerkstoffen sind, wie die einzelnen Werkstoffe selbst, sehr komplex. Als Untersuchungsmethoden eignen sich sowohl die zerstörenden Prüfverfahren, wie die materialographische Gefügeuntersuchung/ und/oder die Bestimmung technologischer Werte, als auch zerstörungsfreie Prüfverfahren (Wirbelstromverfahren/Röntgen-Refraktions-Verfahren bei Kohlenstoff-

Fasern). Die Prüfung mittels Ultraschall hingegen ist bei polymeren Faserverbundwerkstoffen nicht ohne weiteres möglich.

Über den materialographisch präparierten Schliff lassen sich folgende Fehler/Schädigungen nachweisen:

- Delamination zwischen Faser und Matrix
- Faserrisse/Faserbruch
- Reine Matrixrisse bzw. Matrixrisse entlang der Grenzfläche Faser/Matrix
- Poren und Fehlstellen

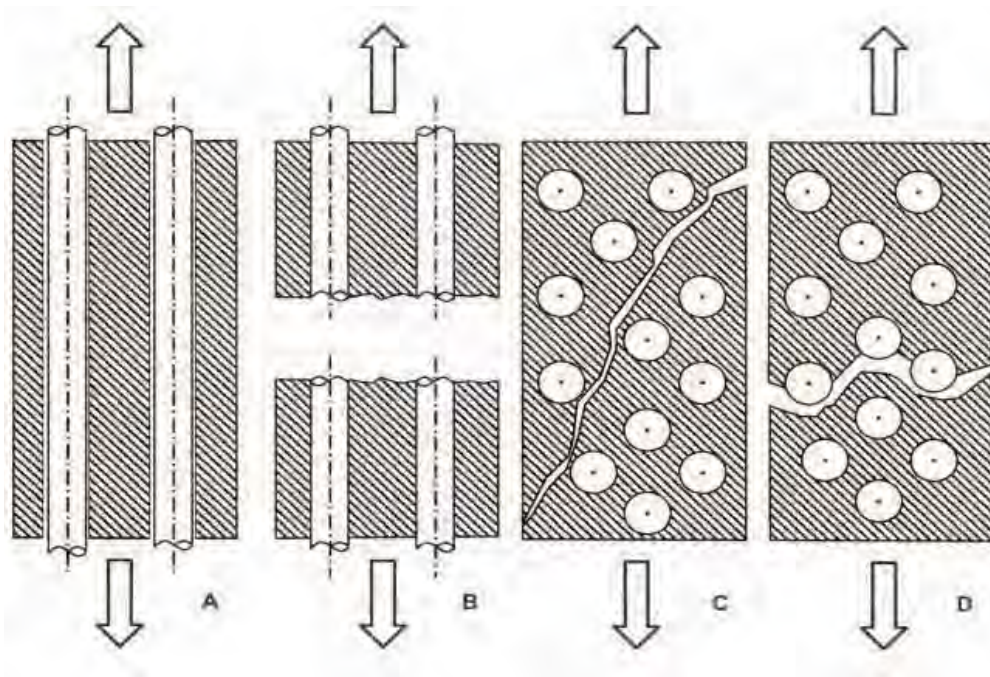


Bild 10: Übersicht Fehler in Faserverbundwerkstoffen; A-Delamination, B-Faserbruch, C-Matrixbruch, D-Matrixriss an der Grenzfläche

Die beiden Gefügebilder zeigen reale Bilder von Matrixrisse und Delamination.

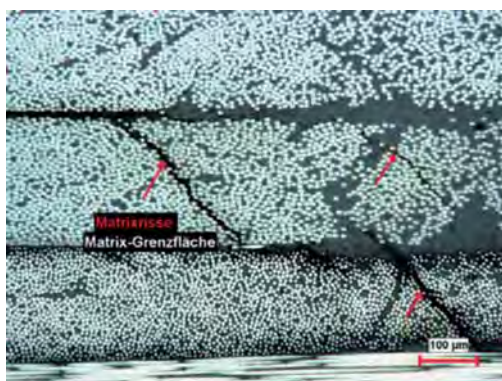


Bild 11: Übersicht Schliffbild mit Matrixrisse; 100x

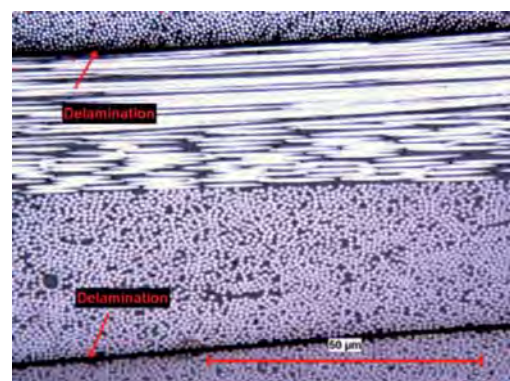


Bild 12: Übersicht Schliffbild Delamination; 200x

Die materialographische Probenpräparation und Dokumentation von polymeren Faserverbundwerkstoffen

Ganz generell gilt auch bei der Probenvorbereitung von Faserverbundwerkstoffen, dass nur eine artefaktfreie Präparation richtige Analysenschlüsse zulässt. Die Herausforderung gegenüber metallischen und keramischen Werkstoffen mit homogenem Aufbau, ist die Herstellung einer dokumentationsfähigen Schliffoberfläche trotz sehr unterschiedlicher Werkstoffhärten und heterogenen „Phasenverteilungen“.

Die Gefahr von Verschmierungen, Matrixabtrennungen und der Entstehung von Rissen durch falsch ausgewählte Präparationsstufen ist hier besonders groß.

Die Vorgehensweise bei den unterschiedlichen Faserzusätzen ist dabei weitestgehend gleich.

In erster Linie sind die hier zu vermeidenden Artefakte:

- Verschmierungen
- Faserausbrüche
- Schädigungen der Grenzfläche von Matrix und Faser

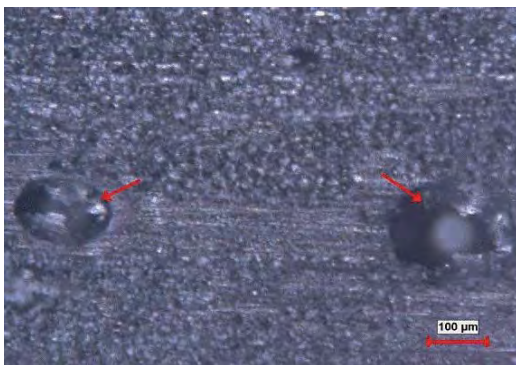


Bild 13: Schliffbild mit Harzverschmierung 100x

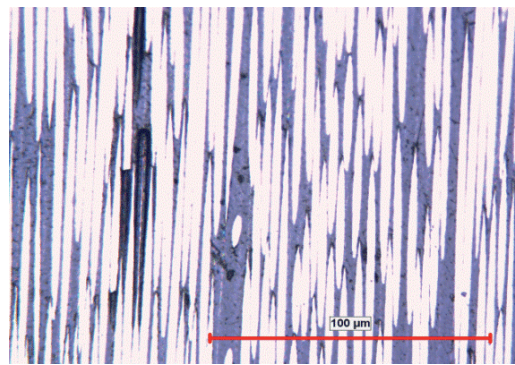


Bild 14: Schliffbild mit Faserausbrüchen; 200x



Bild 15: Schliffbild mit Grenzflächenschädigung; 50x

Probenentnahme

Die größte Sicherheit zur Vermeidung von Artefakten besteht bei der Probenentnahme durch das Trennen. Gegenüber der Alternative, dem Sägen, entsteht eine deutlich feinere und ebenere Oberfläche auf der auch schon die Struktur des Aufbaus sichtbar wird.

Dabei werden mit Korund-Trennscheiben feiner Körnungen die besten Ergebnisse erzielt. Mit grobkörnigen Trennscheiben können zwar deutlich höhere Vorschubgeschwindigkeiten gefahren werden, aber es besteht auch die Gefahr von Ablösungen und Rissen.

Auch ist bei der Probenentnahme die Schlifflage, entsprechend der Aufgabenstellung, zu beachten (Längs-/ Querschliff).

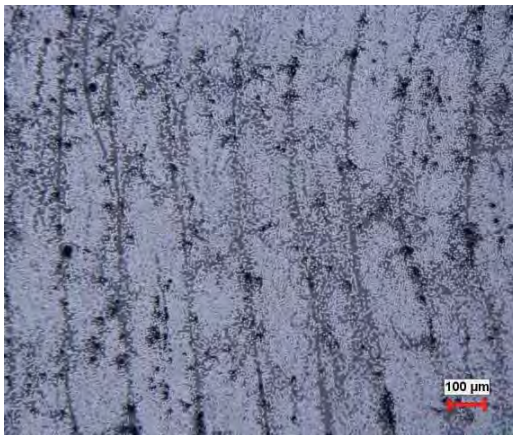


Bild 16: Übersicht Schliffbild Querschliff; 50x

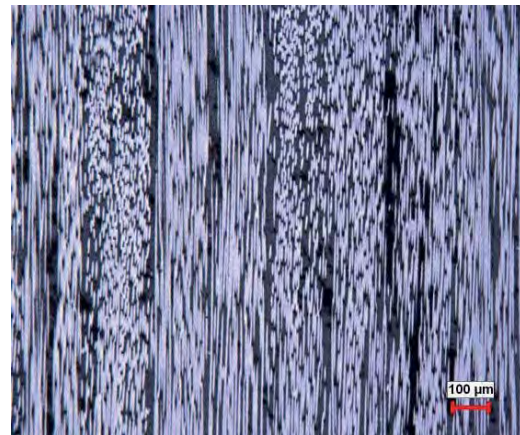


Bild 17: Übersicht Schliffbild Längsschliff; 50x

Mit einer gut getrennten Schnittfläche als Ausgangspunkt für das Schleifen kann, gleich ob Glas- oder Kohlenstoff-Faser verstärkt, mit der Körnung 320 als erstem Schleifschritt begonnen werden.

Ideale Trennparameter:

- Trennscheibe: Korund feinkörnig und möglichst dünn
- Drehzahl: ca. 2000 – 5000 U/min (abhängig von \varnothing Scheibe)
- Vorschub: kontinuierlich 0,5 – 0,7mm/sec, kein Pendel- oder Taktschnitt

Die folgenden beiden Schliffaufnahmen sollen den eben beschriebenen Unterschied zwischen Sägen und Trennen verdeutlichen.

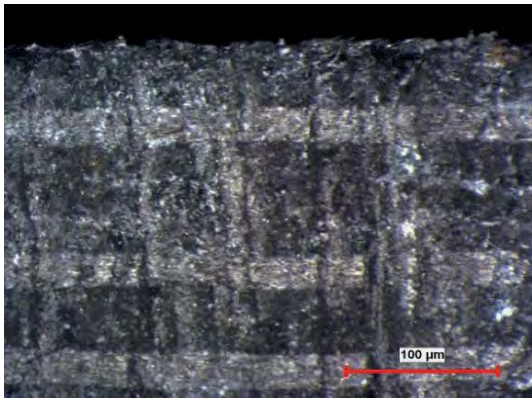


Bild 18: Oberfläche nach Sägen; 25x

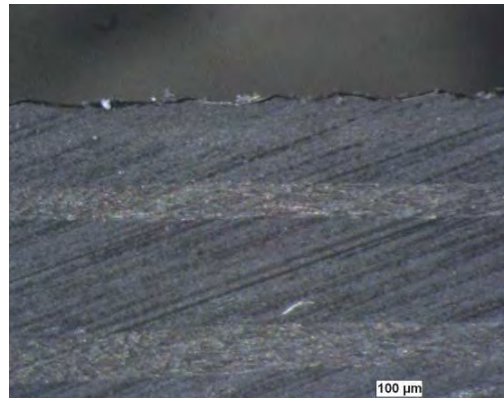


Bild 19: Oberfläche nach Trenn-CFK; 25x

Einbetten

Auf Grund der schon angesprochenen geringen Wärmeformbeständigkeit (Dauerbelastungstemperatur) der Teilkomponente Polymer und der Druckbelastung des Gesamtbauteils ist hier die Empfehlung alle Proben nach dem Verfahren „Kalteinbetten“ zu fixieren. Ob Methyl-Methacrylate mit höheren Aushärtetemperaturen (80-110°C) oder Epoxidharze mit niedrigen Aushärtetemperaturen (RT-60°C) eingesetzt werden können, entscheidet der jeweilige Einzelfall.

Ein Vorteil der für die Epoxidharze spricht ist die zusätzlich mögliche Infiltration über Vakuum. Womit der tatsächliche Zustand der Probe, vor allem bei Schadensfällen, optimal gesichert werden kann.

Aber entsprechend der Struktur des Gesamtbauteils z. B. härtere metallische Oberflächenschichten können auch die deutliche härteren Methyl-Methacrylate die richtige Auswahl für eine optimale Einbettung sein, sofern die Temperaturbeständigkeit in diesem Bereich gewährleistet ist.

Neben den beiden Auswahlkriterien Aushärtetemperatur und Härte des Einbettmittels, ist auch auf das Verhalten des Probenpolymers gegenüber den, in den Einbettmitteln enthaltenen Lösungsmittel, zu achten. Diese können zum Aufquellen und damit zu Strukturveränderungen führen.

Schleifen

Ein grundsätzlicher Fehler ist im Präparationsabschnitt Schleifen der, dass der erste Schleifschritt mit zu grober Körnung erfolgt. Silizium-Karbid-Folie mit Körnung 320 ist im Allgemeinen nach dem Trennen ausreichend und führt zu keiner neuen Schädigung der Probe. Damit werden und das ist ja auch das Ziel, kleine Oberflächenfehler und Rautiefen abgearbeitet. Es ist grundsätzlich besser so nah wie möglich an der Untersuchungsebene die Probe heraus zu trennen, als mit groben Körnungen auf die Untersuchungsebene hin zu schleifen. Ideale Schleifmittel sind Unterlagen aus Siliziumkarbid oder Korund.

Ideale Schleifparameter:

- Körnungsfolge:
K320 + K600 + K1200 oder auch bis K2400/2500 + K 4000
- Drehzahl Arbeitsscheibe:
150 U/min
- Schleifdruck manuell:
mittlerer Druck
- Automatisch:
Einzelandruck 25 – 30 N

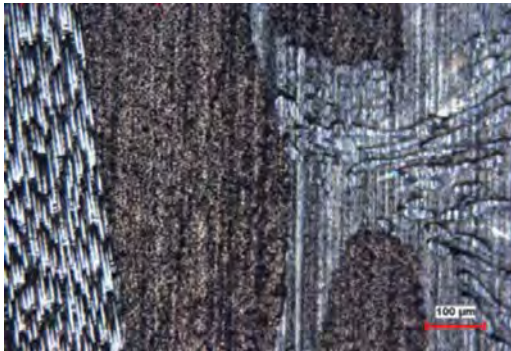


Bild 20: CFK/GFK nach Schleifschritt
SiC-K 1200; 100x

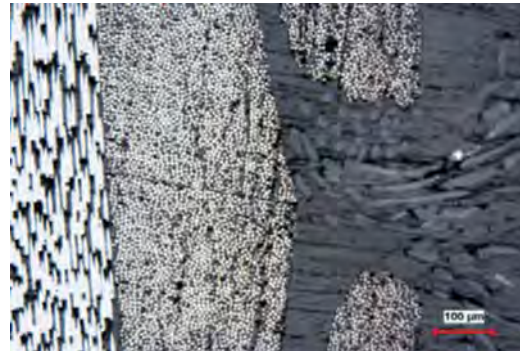


Bild 21: Probe nach zusätzlichem
Schleifschritt SiC-K 4000; 100x

Polieren

Die beim Schleifen nach wie vor vorhandenen Schädigungen, vor allem an den Fasern, müssen durch die Polierschritte beseitigt werden. Je nach gewählter Schleiffolge, geschieht dies in zwei oder drei Polierschritten.

Nach der Schleiffolge bis Körnung 1200 folgen die Polierschritte:

- Tuch ALPHA mit Diamantsuspension 9 μm
- Tuch GAMMA mit Diamantsuspension 3 μm
- Tuch OMEGA mit Endpolierlösung EPOSIL F bei Bedarf.

Nach der Schleiffolge bis Körnung 4000 folgen die Polierschritte:

- Tuch GAMMA oder SIGMA; mit Diamantsuspension 3 μm
- Tuch OMEGA mit Endpolierlösung EPOSIL F bei Bedarf.

Die Polierzeiten liegen je nach Querschnitt beim Vor- und Zwischenpolieren um 3 min. und beim Endpolieren um max 1,5 min.

Beim Polieren von faserverstärkten Polymerkunststoffen ist es wichtig, keine Poliertücher mit hohem Flor zu verwenden. Durch den hohen Flor wird der weichere Kunststoff schneller abgetragen (ausgewaschen) als die Fasern. Als Folge entstehen Verschmierungen oder ein starkes Relief, was zu Problemen bei der Auswertung (vor allem der Grenzflächen Matrix-Faser) und der Dokumentation führt.

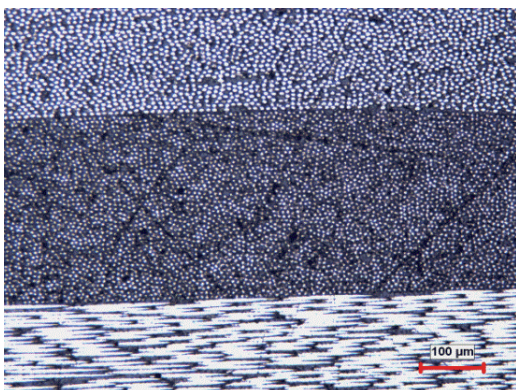


Bild 22: CFK/GFK nach Polieren ALPHA 9 μm

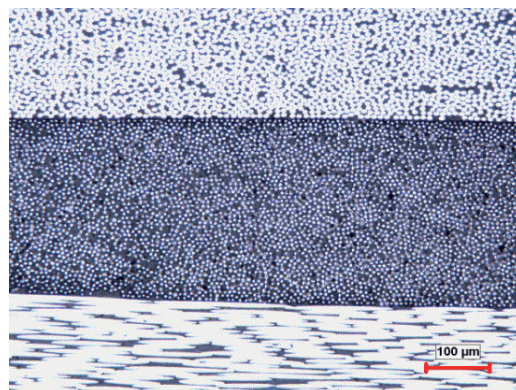


Bild 23: Gleiche Probe nach Polieren GAMMA 3 μm ; 100x

Durch das Endpolieren mit EPOSIL F (alkalische Siliziumdioxid-Lösung) erreicht man eine deutliche Verbesserung vor allem auch der Polymeroberfläche. Durch

das Poliermittel entsteht ein leichter chemischer Angriff des Polymers, wodurch es zu minimalen Auswaschungen kommt. Diese sind hier aber von Vorteil, da hierdurch eine deutliche Kontraststeigerung des Gesamtbildes erreicht wird.

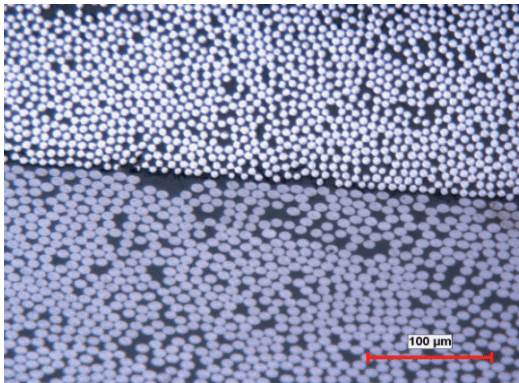


Bild 24: CFK/GFK nach Polieren OMEGA EPOSIL F; 200x

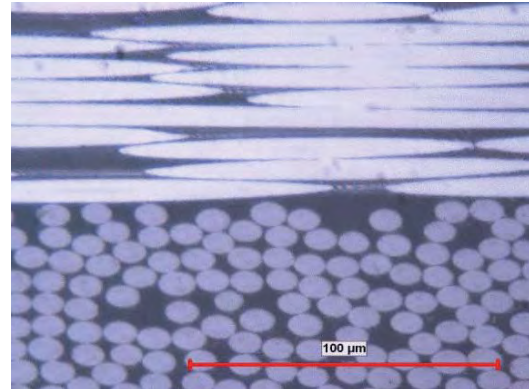


Bild 25: Ausschnitt aus Bild 6-9; 500x

Die Darstellung der Strukturen kann durch die Kontrastverfahren polarisiertes Licht und/oder Interferenzkontrast verbessert werden.

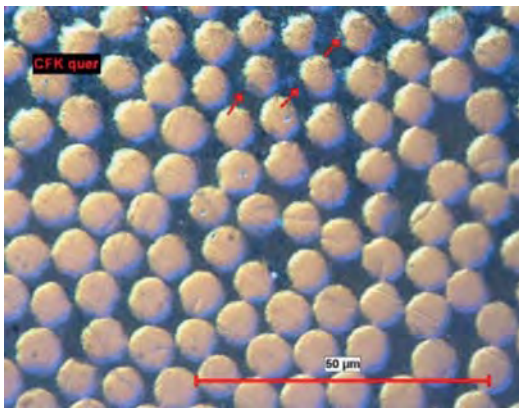


Bild 26: GFK Querschliff Aufnahme DIC-Kontrast; 100x

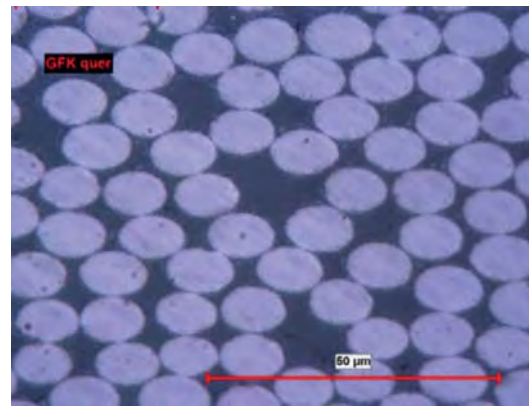


Bild 27: GFK Querschliff Aufnahme Hellfeld; 1000x

Ein entscheidendes Kriterium bei der Untersuchung von Faserverbundkunststoffen (FVK) ist das Verhältnis zwischen Polymer und Fasern.

Im Folgenden sind die Phasenanteile von Matrix und Additiv für die statistische Auswertung dargestellt.

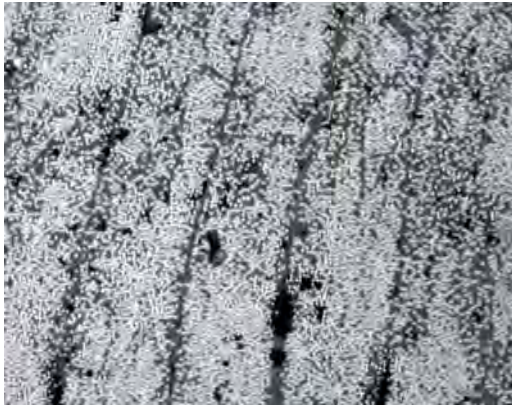


Bild 28: Ausgangsbild Gefügeanalyse; 100x

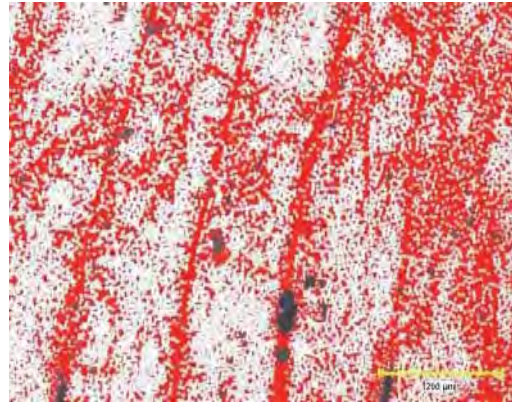


Bild 29: Selektion der Matrix aus Bild 28; 100x

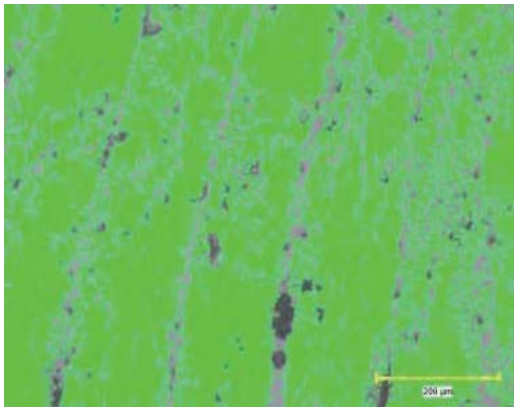
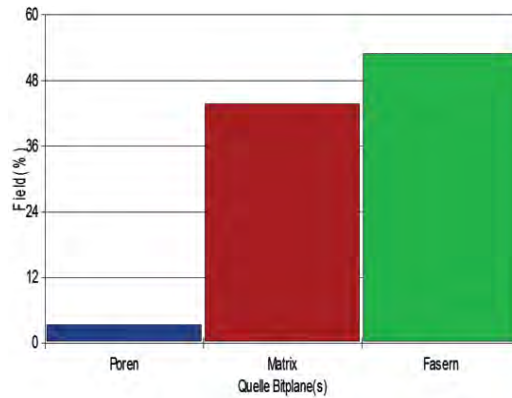


Bild 30: Selektion der Fasern aus Bild 29; 100x



Die nachfolgenden **Bilder 31 und 32** zeigen die Auswertung von Poren. Das Diagramm zeigt anschließend die Größenverteilung und Anteile der Poren in %.

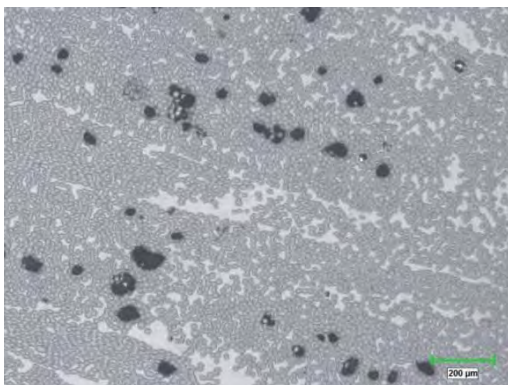


Bild 31: Ausgangsbild für die Porenanalyse

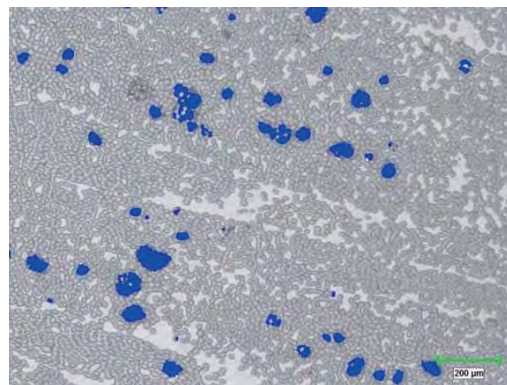


Bild 32: Selektion der Poren aus Bild 31; 200x

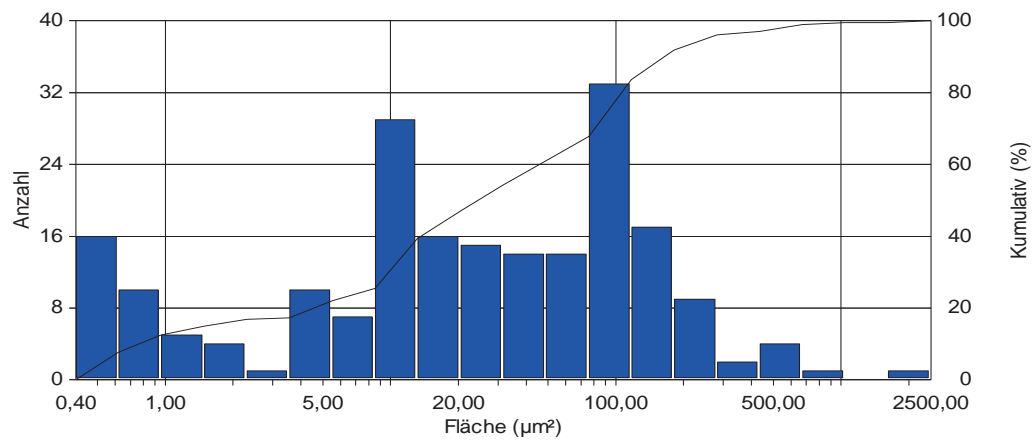


Diagramm 1: Größenverteilung und Anteile der Poren in %

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Handbuch der Faserverbundwerkstoffe (AVK.- Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. HRSG) - Auflage 2010
- [2] Polymere Verbundwerkstoffe; Kunststoff in der Ing.-Anwendung (Vieweg+Teubner, Springer Verlag) - Auflage 2009

Neue Verfahren zur Verwertung von Verbundwerkstoffen

Prof. Dr.-Ing. Jörg Woidasky,
Hochschule Pforzheim und
Fraunhofer-Institut für chemische Technologie

Kurzfassung

Der Verbundwerkstoff-Einsatz hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Für die Verwertung der jährlich etwa 50.000 Mg Produktionsabfälle aus Faserverbundmaterialien steht aber nur eine kleine Zahl von Verwertungsverfahren in technischem Maßstab zur Verfügung. Haupthindernisse sind nur wenige hochwertige Anwendungsmöglichkeiten und die damit verbundene geringe Wertschöpfung. Es werden mit dem Partikelrecycling, Pyrolyseverfahren und weiteren Verfahren wie der Solvolyse technische Ansätze zur Kreislaufschließung bewertend vorgestellt.

Einleitung

Verbundwerkstoffe sind derzeit eines der dynamischsten Werkstoff-Entwicklungsgebiete. Als Treiber für ihren Einsatz können neben der technischen Notwendigkeit (z. B. sehr geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten für Präzisionsanwendungen in großen Temperaturbereichen), die Effizienz (Kostenvorteil bei direkten oder Lebenszykluskosten wie z. B. für Mobilitätsanwendungen), Marketingaspekte (ästhetische Aspekte z. B. für Kfz-Zierblenden oder Armbanduhr) sowie gesetzliche Vorgaben (z. B. Vorgaben zum Kfz-Flottenverbrauch) [1] genannt werden. Die typischen Anwendungsfelder faserverstärkter Kunststoffe finden sich in den Branchen Kfz, Energietechnik, Luft- und Raumfahrt, Sport, Maschinen- und Anlagenbau sowie im Baubereich, von denen der Kfz-Bereich, Luft-/Raumfahrt und Energietechnik/Windenergie derzeit die wichtigsten Segmente für Faser-Verbundwerkstoffe sind. Tabelle 1 zeigt eine Abschätzung der Nachfrage nach endlosfaserverstärkten Faserverbunden weltweit (daneben werden kurz- und langfaserverstärkte Verbunde wie z. B. SMC und BMC eingesetzt).

GFK

Derzeit machen Glasfaser-Composite 95 % aller Faserverbundwerkstoffe aus. In Europa wurden 2012 1,01 Mio Mg glasfaserverstärkter Kunststoffe hergestellt. Daran haben im langjährigen Mittel die (großserienfähigen) Verfahren der SMC/BMC-Verarbeitung einen Anteil von etwa 25 %. Der Branchenmix der Anwendungen betrug für Transportanwendungen 34 %, Elektro-/Elektronikbereich 14 %, Baubereich 35 %, Sport/Freizeit 15 % und sonstige 2 % [4].

Angaben in 1.000 Mg	2011	2015 (Prognose)	2020 (Prognose)
Endlosfaserverstärkte CFK			
Luft-/Raumfahrt	8	15	21
Sport	7	8	9
Windenergie	8	22	42
Automotive	3	9	45
Maschinen-/Anlagenbau und sonstige	13	24	43
SUMME CFK	39	78	160
Endlosfaserverstärkte GFK			
Bauindustrie	504	605	762
Automotive	177	232	326
Windenergie	256	311	397
Marine	92	103	120
Luft-/Raumfahrt	71	93	131
Maschinen-/Anlagenbau und sonstige	377	441	537
SUMME GFK	1477	1785	2273

Tabelle 1: Nachfrage endlosfaserverstärkter Faserverbunde 2011 bis 2020 (nach [1])

CFK

Die derzeitige Carbonfaser-Herstellungskapazität liegt bei etwa 90.000 Mg/a, davon jeweils etwa ein Viertel in USA, Japan und Europa. Etwa 95 % der Carbonfasern werden in CFK eingesetzt, die restlichen 5 % in anderen Matrixmaterialien (Carbon, Keramik, Metall) z. B. für Bremscheiben.

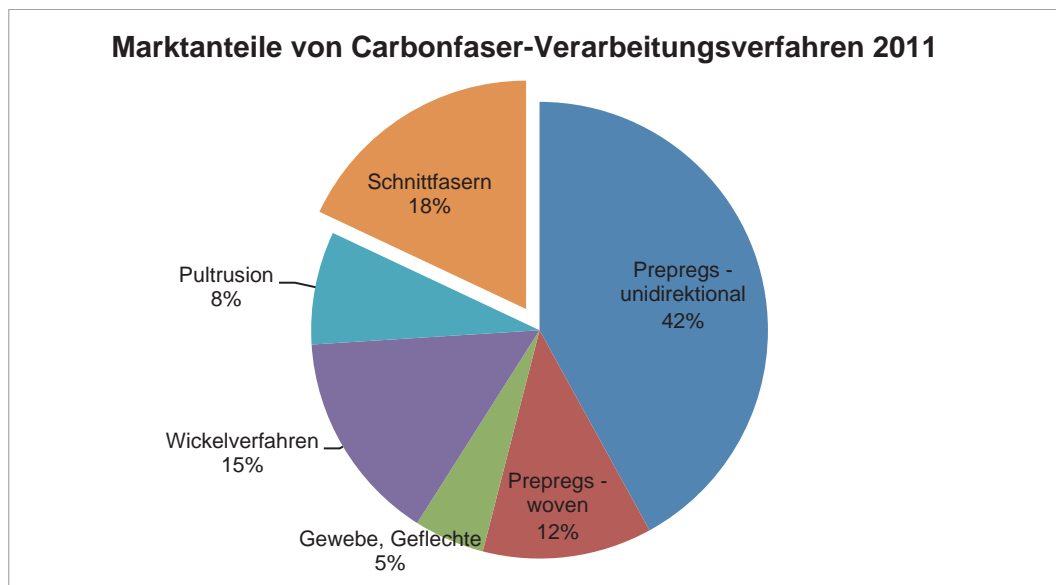


Bild 1: Marktanteile von Carbonfaser-Verarbeitungsverfahren 2011 (nach [4])

Global wurden 2011 etwa 37.000 Mg Carbonfasern eingesetzt [4]. Dies entsprach einem Marktvolumen von 72 Mrd. €. Für 2012 wird mit einem Verbrauch von 42.000 Mg und 2020 mit 130.000 Mg gerechnet. Davon sollen die „Wide-body aircrafts“ 2020 etwa 9.000 Mg Carbonfasern einsetzen. Die Automobilindustrie setzt 2010 etwa 2.000 Mg Carbonfasern ein, hier wird mit jährlichen Steigerungsraten von 15 % gerechnet. Derzeit stellt sich die Kostensituation noch als Hemmnis dar (Kosten für CFK in Automobilanwendungen ca. 70 €/kg; Stahl 3 €/kg, hochfeste Stähle 6 €/kg und 7 €/kg für Aluminium): Treiber sind hier neben der Elektromobilität auch der Einsatz von CNG-Tanks auf Compositbasis (2011 wurden hierfür 1.540 Mg eingesetzt, 2020 sollten 7.480 Mg eingesetzt werden) anstelle von Stahl-Hochdrucktanks [4].

Insgesamt wurden in 2011 weltweit 57.000 Mg CFK (Compositmaterialien aus Fasern und Matrix) verbraucht. **Bild 1** zeigt die Aufteilung der Verarbeitungsmenge nach Carbonfaser-Verarbeitungsverfahren im Jahr 2011. Für derzeit übliche Sekundär-Fasern sind ausschließlich die Schnitffaser-Anwendungen geeignet. 92 % dieser Schnitffaser-Anwendungen sind CFK-Compounds, die restlichen 8 % werden in SMC (2 %), in der Papierherstellung (1 %), im Baubereich (3 %) und für Leifähigkeitsanwendungen (2 %) eingesetzt [4]. Schnitffaser-Anwendungen werden bis 2020 auf etwa 14.000 bis 16.000 Mg Jahresverbrauch ansteigen [4]. Insgesamt wird weltweit bis 2020 mit jährlichen CFK-Wachstumsraten von 13 [4] bis 17 % gerechnet [1].

Der wichtigste Volumenmarkt für Carbonfasern sind Windkraftanlagen, deren Verbrauch 2011 bei etwa 8.500 Mg lag und der bis 2015 auf 22.700 Mg (2020 auf 54.270 Mg) ansteigen soll. Somit wurden in dieser wichtigsten Einzelanwendung 23 % des CFK eingesetzt. 77 % dieser Carbonfasern in Windkraftanlagen

werden als UD-Prepregs, 20 % für Pultrusion und 3 % als Gewebe eingesetzt. Daneben sind relevante Anwendungsgebiete für CFK die Luftfahrt (16 %), Sport/Freizeitprodukte (16 %), Kurzschnittanwendungen (18 %), Bauindustrie (9 %) und Automobil- und Druckbehälteranwendungen (jeweils 6 %) [4].

Abfallmengen

In Europa fallen aus den genannten Branchen insgesamt etwa ca. 40-50.000 Mg Verbundwerkstoff-Produktionsabfall/a an. Daneben wird geschätzt, dass zusätzlich aus dem Nachnutzungsbereich (Boote, Kfz, Windkraftanlagen) ca. 30.000 Mg/a Verbundwerkstoffe anfallen. Tabelle 2 gibt dazu eine Übersicht nach Anfallort der Produktionsabfälle [7].

Anfallort	Abfallmenge [1.000 Mg/a]
Großbritannien und Irland	6,4
Belgien, Niederlande, Luxemburg	2,0
Skandinavien (Dänemark, Schweden, Norwegen, Finnland)	2,5
Spanien, Portugal	10,6
Italien	7,5
Frankreich	5,7
Deutschland	7,9
Österreich, Schweiz	0,8
Zwischensumme Westeuropa	43,3
Osteuropäische Länder	6,4
Summe Europa	49,8

Tabelle 2: Verbundwerkstoff-Produktionsabfallmenge in Europa (nach [7])

Übersicht über Recyclingverfahren und -ansätze

Die Frage nach der Verwertung von Verbundwerkstoffen ist in den vergangenen Jahrzehnten oft gestellt und mit vielen Verfahrensentwicklungen zu beantworten versucht worden. Während es zahlreiche technische Möglichkeiten gibt, Verbundwerkstoffe auch hochwertig zu verwerten (siehe **Bild 2**), sind die tatsächlich im Pilot- oder technischen Maßstab umgesetzten Verfahren praktisch an einer Hand abzuzählen.

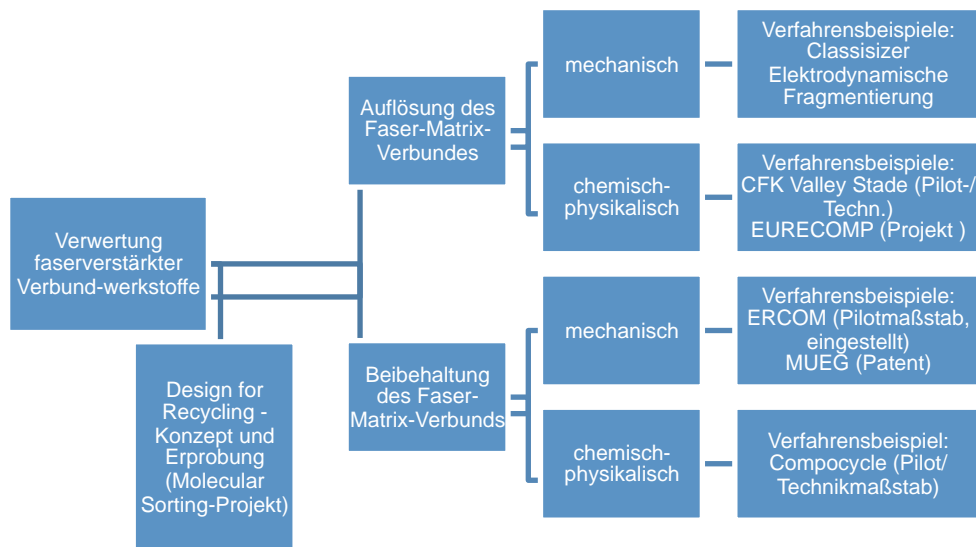


Bild 2: Verwertung von Faser-Verbundwerkstoffen - Verfahrensübersicht

„Compocycle“: Einsatz in der Zementherstellung

Unter dem Label „Compocycle“ wird die vollständige stoffliche Verwertung von (GFK-) Verbundwerkstoffen in technischem Maßstab in der Zementindustrie angeboten und von zahlreichen europäischen Verbänden der Kunststoffindustrie unterstützt. Die Industriepartner Zajons Logistik und Holcim bieten die vollständige Verwertung von Rotorblättern angefangen von der transportgerechten Zerkleinerung mit einer mobilen Säge bzw. Wasserstrahltechnik zur Verminderung des Staubanfalls über die dosierungsgerechte Aufbereitung in einer stationären Zerkleinerung bis hin zur Verwertung in einem Zement-Drehrohrofen mit einer Kapazität von 60.000 Mg/a an. Dabei wird eine Mischung aus Sekundärbrennstoffen und GFK im Calcinator des Zementwerks mit einem Massenstrom von bis zu 11 Mg/h und einem mittleren Heizwert von 15 MJ/kg aufgegeben und dieser Massenstrom mit einem Wassergehalt von 25 % vollständig zur Energiegewinnung bzw. der feste Rückstand als Bestandteil des Zementklinkers genutzt. [10] (siehe **Bild 3**). Dabei sind insbesondere die Minimierung der Staubentstehung bei der Zerkleinerung sowie die Abrasion bei der Aufbereitung im Querstromzerpaner große Herausforderungen. Die Entsorgung von GFK-Produktionsabfällen und Windkraftanlagen-Flügeln wird für 114 €/t (excl. Logistik, incl. Lizenzgebühr für das „Compocycle“-Logo) angeboten. [9].

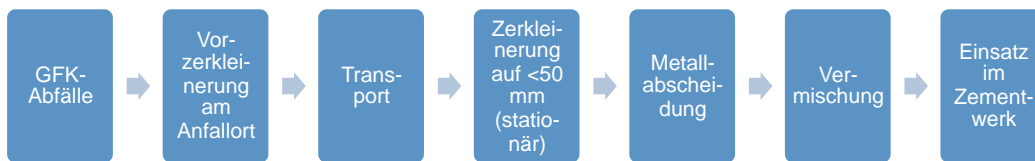


Bild 3: Verfahrensablauf des Compcycle-Verfahrens (nach [10])

„Eurecomp“: Solvolyse im Pilotmaßstab

Das europäische Vorhaben „Eurecomp“ nutzte die Hydrolyse von Epoxidharzen in Wasser als Verfahren zur Trennung von Fasern und duroplastischem Matrixmaterial. Dabei kamen unter- und nahkritische Verfahrensparameter zum Einsatz. Wasser wird bei 221°C und 374 bar überkritisch und greift die Ester-Bindungen hydrolytisch an, so dass im Ergebnis aus der Matrix Bruchstücke oder Monomere (Ethylen-Glykol, Propylen-Glykol, Phtalsäure) gebildet werden. Es wurden Versuche bis 350°C und 200 bar in einem Versuchsreaktor mit Probenstücken bis 50 mm Kantenlänge durchgeführt. Dabei wurden maximal 60 % der Zugfestigkeit der Glasfasern erhalten werden. Der derzeit bereitstehende Versuchsreaktor hat ein Volumen von 25 L und kann somit pro Jahr etwa 11 Mg Verbundwerkstoffe umsetzen.

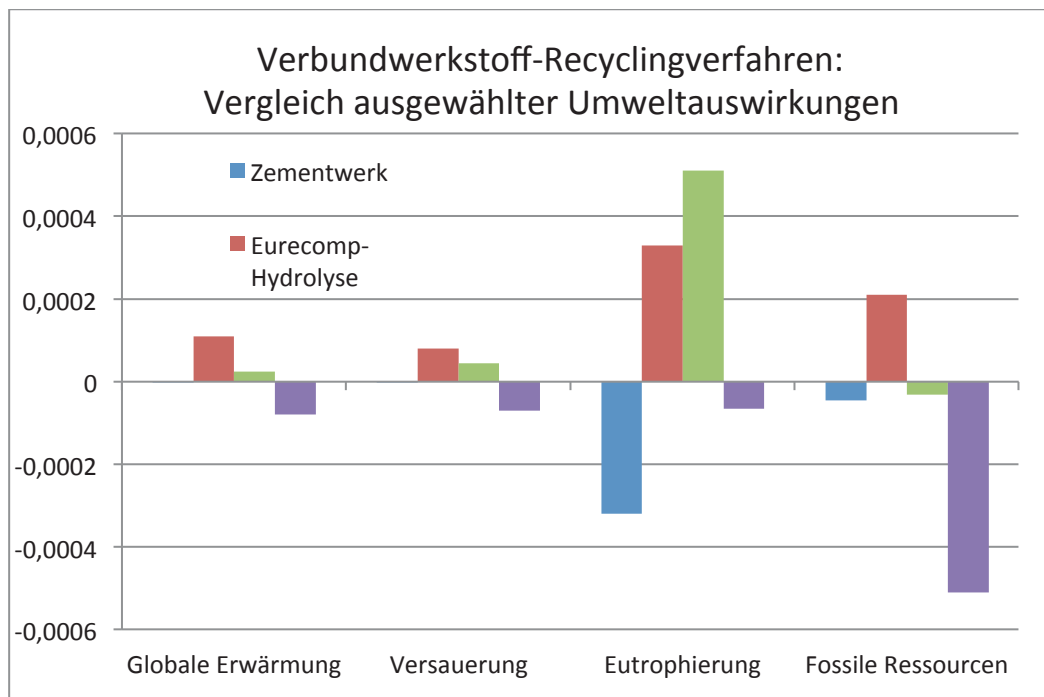


Bild 4: LCA-Vergleich von GFK-Verwertungsoptionen (nach [7])

Erste Verwertungsversuche mit 20 % Rezyklatfasern in LKW-SMC-Anwendungen verliefen erfolgreich; die flüssigen Reaktionsprodukte können je-

doch nicht direkt wiedereingesetzt werden [11]. Ein Behandlungszyklus im Reaktor dauert 40 bis 50 min [12]. Die Gesamtkosten für das Verwertungsverfahren liegen derzeit geschätzt bei 5 bis 10 €/kg, die Neumaterialien (Fasern, Chemikalien) lediglich bei 1 bis 2 €/kg, so dass eine Wirtschaftlichkeit derzeit nicht gegeben ist. Auch ein Ökobilanz-Vergleich des Verfahrens mit dem GFK-Einsatz im Zementwerk, Pyrolyse sowie dem mechanischen (Partikel-)Recycling zeigte in den Wirkungskategorien Treibhauspotential, Versauerung, Rohstoffverbrauch die schlechtesten bzw. bei der Eutrophierung nach der Pyrolyse die zweitschlechtesten Ergebnisse [7] (**Bild 4**).

Arbeitet man in überkritischem Wasser und gibt noch weitere Oxidationsmittel hinzu, so lässt sich eine gute, weitgehende Abtrennung der Matrix von Carbonfasern erreichen (**Bild 5**). Nachteilig wirkt sich jedoch außer dem großen Aufwand, der für das Erreichen der Behandlungsparameter zu treiben ist, aufgrund der Reaktorgeometrie die Erfordernis nach Vorzerkleinerung bzw. die Größenbeschränkung der einzubringenden Bauteile aus.

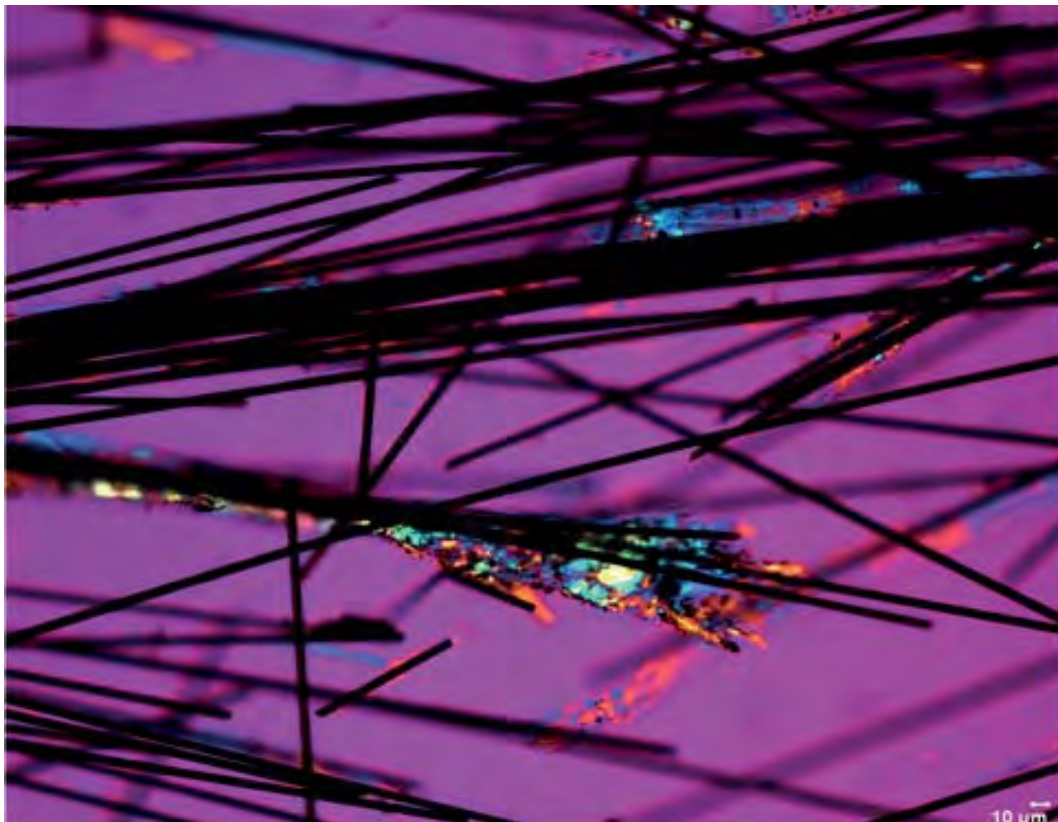


Bild 5: Rezyklat-C-Fasern aus Behandlung mit überkritischem Wasser (Bildnachweis: Fraunhofer-Institut für chemische Technologie/Pfinztal)

Pyrolyseverfahren

Die Umsetzung von faserverstärkten Compositmaterialien mittels Pyrolyse ist bereits umfangreich untersucht und seit Jahrzehnten Gegenstand von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten [13]. Weltweit wurden basierend auf diesen Ergebnissen bereits Anlagen in Betrieb genommen, die typischerweise jeweils etwa ca. 1.000 t/a Rezyklatfasern herstellen. So arbeitet die Anlage der Recycled Carbon Fiber Ltd. (West Midlands/UK) mit einem kontinuierlichen Prozess im Durchlaufofen. Weitere Anlagen existieren in Japan (Mitsui Mining Co./Omuta City) und in USA (Adherent Technologies/Albuquerque: Vakuumpyrolyse-Verfahren; Materials Innovation Technologies/Lake City/SC). Das Unternehmen Firebird Advanced Material (Raleigh/NC/USA) setzt dabei zur Pyrolyse ein kontinuierliches Mikrowellenverfahren ein [14]. In Deutschland wird in einem Batch-Verfahren bei HadeG GmbH/Stade pyrolysiert. Die CFK Valley Recycling Stade GmbH eröffnete 2011 in Wischhafen eine Anlage, die bei 500°C arbeitet und etwa 90 bis 95 % der Ursprungs-Faserfestigkeit der Carbonfasern im Rezyklatmaterial erhält [15]. Es wird angegeben, dass Recycling-Fasern etwa 50–70 % der Neufaser kosten und im Vergleich zur Neufaser nur 5 % des Energieverbrauchs verursachen [16].

Eine sehr interessante Ergänzung zu den Pyrolyse-Verfahren stellt die Umwandlung der Rezyklat-Fasern in Garne dar, die derzeit in UK untersucht und im Pilotmaßstab bereits von einem Firmenkonsortium unter Führung der Advanced Composite Group ACG umgesetzt wird. Die Untersuchungen zeigten, dann ein Verbundwerkstoff aus Carbonfaser-Rezyklat und PET 50 % der Zugfestigkeit und 90 bis 100 % des Zugmoduls von vergleichbarer Neuware erreichte [17] (**Bild 6**).



Bild 6: Carbon-PET-Garn (links) und -Gewebe (rechts) auf Rezyklatbasis [17]

Mechanisches bzw. Partikelrecycling

Bereits in den 1990er Jahren wurde das Partikelrecycling von GFK, damals vorrangig mit SMC- und BMC-Bauteilen in dem Verfahren der Firma Ercom in Rastatt in technischem Maßstab umgesetzt [18]. Vorrangig aus wirtschaftlichen Gründen stellte das Unternehmen jedoch 2004 seinen Betrieb ein; das gleiche Schicksal ereilte das Unternehmen Phoenix Fiberglass in Kanada, die ein vergleichbares Geschäftsmodell mit einem ähnlichen Verfahren verfolgte, bereits 1996. Das Verfahren kann dennoch als beispielhaft für das Partikelrecycling gelten: Es arbeitete mit einem zweistufigen Zerkleinerungsprozess mit nachfolgenden Siebstufen, die das Faser-Matrix-Gemisch nach Korngrößen auftrennten. Die Produkte konnten in SMC technisch ohne Eigenschaftsverlust bis zu 20 % der Primär-Füll- oder Verstärkungsstoffe substituieren, allerdings nahm dadurch die Produkt-Gesamtmasse geringfügig aufgrund des Matrix-Gehalts des Rezyklats ab. Die Herausforderungen bei der Aufbereitung lagen unter anderem in der Vermeidung von Faseragglomeraten beim Wiedereinsatz. Ob diese Probleme, die beim Einsatz der klassischen Prall- oder Hammermühlen auftreten, auch mit neueren Verfahren überwunden werden können, muss noch überprüft werden. Ein Beispiel hierfür ist der Prallreaktor, der auch als „Classifier“ angeboten wird [19] und der zu einem sehr guten Verbundaufschluss bei verschiedenen duktilen Werkstoffen führt. Insbesondere bei Multikomponenten-Verbundwerkstoffen kann hier erwartet werden, dass es zu einer guten Trennung der Werkstoffe kommen kann.

Ein konkretes Anwendungsfeld hat sich das Unternehmen MUEG mit einem Verfahrenspatent zur Verwertung von Rotorblättern aus Windkraftanlagen erschlossen: Mit Hilfe eines Querstromzerspanners und nachgeschalteter Kugelmühle werden aus den Rotorblättern verschiedene, vorrangig feine Glasmehl-Fractionen für die Glas- oder Kunststoffindustrie (bis ca. 200 µm Korngröße) erzeugt. Die darüber hinaus entstehenden Organikfraktion aus Matrix und Beschichtungen soll ebenfalls als Füllstoff oder mit einem Heizwert von ca. 20 MJ/kg energetisch nutzbar sein [20].

Ein anderer Ansatz zur Verbundtrennung kann durch den Einsatz der elektrodynamischen Fragmentierung beschrieben werden [21]: Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine hervorragende Trennung an Material- bzw. Korngrenzen aus und basiert auf einer Hochspannungs-Entladung. Diese Entladung erfolgt durch einen Feststoff, der im Fall von Verbundwerkstoffen Komponenten mit verschiedenen dielektrischen Konstanten enthält, an deren Grenzflächen es zu Feldüberhöhungen kommt. Entlang dieser Bereiche erfolgt bei einer schlagartigen elektrischen Entladung die Ausbildung eines Plasmakanals und nachfolgend einer Druckwelle ähnlich einem Blitzschlag. Durch diese sich im Material entwickelnde Druckwelle kommt es zu einer Schwächung und zum Aufschluss des Verbundwerkstoffs an den Grenzflächen. Nachteilig erweist sich auch hier die eingeschränkte Geometrie

rie des Verfahrens, da nur Eingangsprodukte unterhalb einer Korngröße von ca. 10 cm eingesetzt werden könne. Darüber hinaus ist die Behandlung aus physikalischen Gründen im Wasserbad erforderlich. Das Verfahren wurde bereits zur Abtrennung langer Carbon-Fasern aus Compositmaterialien erfolgreich eingesetzt [22] (Bild 7).

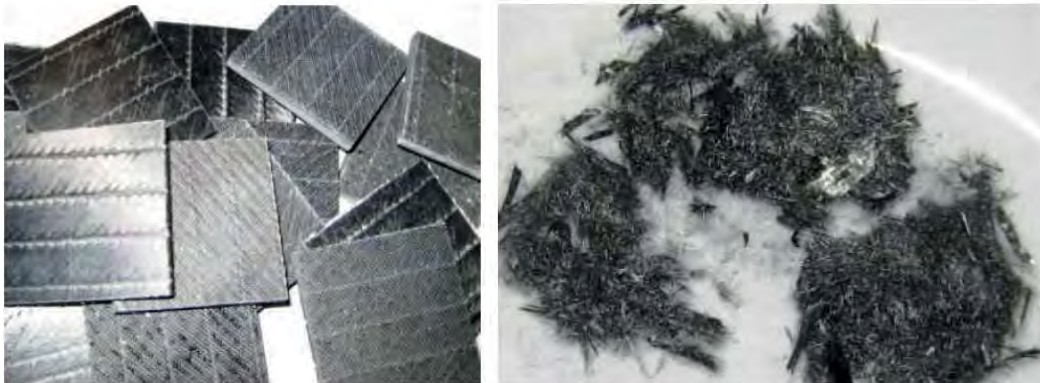


Bild 7: Elektrodynamische Fragmentierung von Carbon-Faser-Compositmaterialien (links: unbehandelt, rechts: behandelt) [22]

Herausforderung beim Rezyklateinsatz

Eine zentrale Frage neben der rein technischen Entwicklung von Verwertungsverfahren ist die Entwicklung von Rezyklatmärkten. Hieran scheitern zahlreiche an sich aussichtsreiche Ansätze: Blickt man auf den Anwendungsbereich des Flugzeugbaus, so ist hier insbesondere auf die lückenlose Nachverfolgbarkeit (Zertifizierung) der Ausgangsstoffe und Bauteile hinzuweisen. Nach den derzeitigen Zulassungsverfahren ist es nicht möglich, in Strukturbauteilen von Flugzeugen Rezyklatmaterialien mit einem nicht vollständig nachweisbaren Herstellungsprozess einzusetzen. Recyclinganstrengungen in diesem Bereich müssen daher zwangsläufig mit Teilen im Innenraum oder auch für die Flugzeugherstellung (z. B. Werkzeugformen) beginnen.

Auch die Rückgewinnung langer Fasern oder sogar flächiger Gewebe steht aufgrund der Handling-Problematik derzeit noch sehr am Anfang. Rollenware (Gewebe) auf Rezyklatbasis existiert derzeit praktisch noch nicht, gleiches gilt für Endlosfasern. Die am einfachsten handzuhabenden Rezyklat-Faserlängen sind Mehle und Kurzfasern, die z. B. zur Verbesserung der Leitfähigkeit in Thermoplast-Spritzgussteilen eingesetzt werden. Dies ist zwar technisch gut umsetzbar, jedoch können alternativ auch Leitruße eingesetzt werden. Im Ergebnis führt die Faser-Einkürzung zu einer hohen Prozesssicherheit beim Wiedereinsatz, jedoch zu einem gleichzeitig hohen Wertverlust. Auch ist das Einsatzfeld der Rezyklatfasern damit praktisch auf die Schnittfaser-Substitution beschränkt. Abhilfe kann hier ein durch das Fraunhofer ICT entwickeltes und bereits zum Patent angemel-

deten Verfahren schaffen, das eine grobe Vorzerkleinerung von Fasermaterialien z. B. aus dem Recycling mit einer direkt folgenden Ablegetechnik aus dem Luftstrom kombiniert. Auf diese Weise werden die Fasern durch einen Luftstrom z. B. auf einer Matte oder einem Halbzeug wie bei der SMC-Herstellung mit dem erforderlichen Fasergehalt vollflächig abgelegt, ohne dass es zu weiteren Verhakungen oder Agglomeratbildungen kommen kann.

Herausforderungen organisatorischer und technischer Art bestehen somit insbesondere an den Schnittstellen der Recycling- und Verarbeitungsverfahren von Polymeren. Dazu gehören insbesondere Fragestellungen des Handlings von Fasern und Halbzeugen und Einzelschritt-übergreifende Kooperationen von Anlagenherstellern für Kunststoff- und Textilmaschinen, des Werkzeugbaus und der Bauteil-Herstellung durch Injektions- und Pressverfahren [1].

Müssen wir immer alles rezyklieren?

Die Kreislaufführung von Werkstoffen ist kein Wert an sich, sondern dient stets der Erreichung von Zielen wie z. B. der Schonung nichterneuerbarer Rohstoffe oder der Umweltentlastung. Diese Ziele können und sollten aber bereits bei der Materialauswahl berücksichtigt werden. **Bild 7** gibt dazu eine auf Ökobilanz-Ergebnissen basierende Übersicht über die relativen Umweltauswirkungen verschiedener Werkstoffe, jeweils normiert auf die höchste Umweltauswirkung.

Insbesondere bei den Werkstoffen mit sehr hohen Umweltauswirkungen ist eine (werkstoffliche) Verwertung dann sinnvoll, wenn die werkstoffliche Verwertung ermöglicht, gleichartige Werkstoffe bereitzustellen, jedoch ohne zahlreiche Schritte der (Primär-)Prozesskette zu durchlaufen. So können substantielle Umweltentlastungen bei der Werkstoffherstellung realisiert werden.

Die Anforderungen der Kreislaufwirtschaft für die Materialauswahl und Bauteilgestaltung sind unter anderem die Homogenität und gute Verwertbarkeit von Werkstoffen. Diese Anforderungen sind vergleichsweise einfach zu erfüllen. Erweitert man jedoch den Blickwinkel auf Nachhaltigkeitsanforderungen, so treten im Zuge der Berücksichtigung des gesamten Lebenszyklus von der Rohstoffgewinnung bis hin zu Beseitigung weitere Anforderungen, zum Teil widersprüchliche Anforderungen wie z. B. ein geringer Materialeinsatz oder geringe Verbräuche in der Nutzungsphase (z. B. durch Leichtbau) hinzu. Im Ergebnis kommt es zu einer Abwägung der Auswahlkriterien bei der Werkstoff- und Verfahrensauswahl. Hilfreich hierbei ist die Identifikation der Haupt-Umweltbelastungen eines Produkts entlang des Produktlebenszyklus, insbesondere in den Phasen der Rohstoffgewinnung, der Herstellung, Nutzung oder der Entsorgung [23]. Aufgrund der dichtetpezifischen Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften von Verbundwerkstoffen und daraus gefertigten Bauteilen werden Verbundwerkstoffe typischerweise in bewegten Bauteilen (Mobilität, Energieerzeugung) in größerem

Umfang eingesetzt, so dass die potentiellen Umweltbelastungen (oder deren Vermeidung) solcher Produkte vorrangig aus der Nutzungsphase stammen. Bei der Optimierung von Bauteilen bzw. Werkstoffe wird daher meist auf die Nutzung fokussiert. Die Frage nach der (hochwertigen) Verwertbarkeit in der Nachnutzungsphase wird während der Produkt- und Materialentwicklung sehr selten gestellt, so dass entsprechende Möglichkeiten (noch) nicht systematisch erschlossen werden.

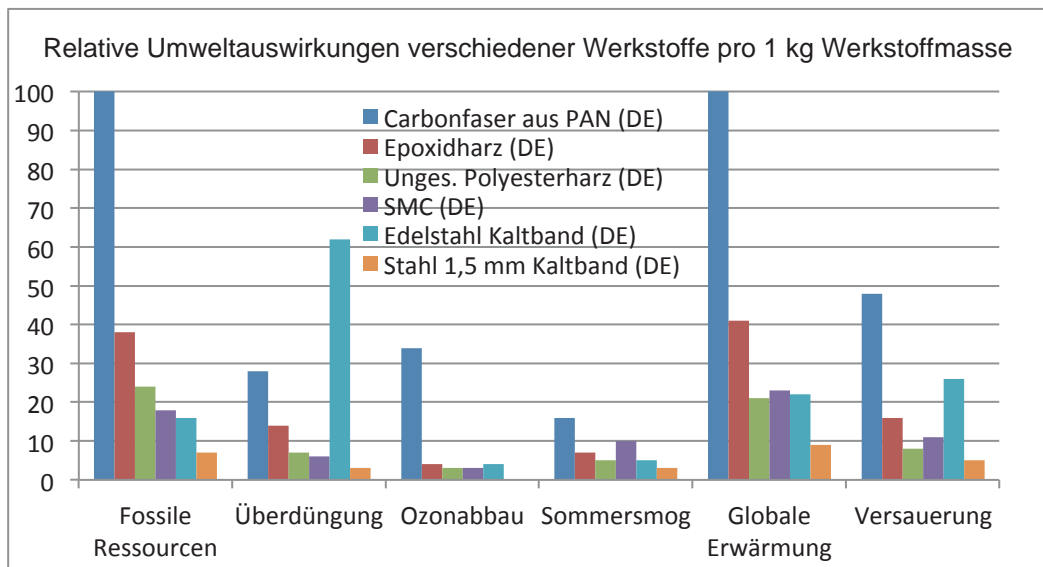


Bild 8: Relative Umweltauswirkungen verschiedener Werkstoffe (bezogen auf jeweils 1 kg; nach [3])

Zusammenfassung

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe stehen besonders im Interesse der öffentlichen Diskussion, da bisher keine überzeugenden Verfahren für ihre hochwertige Verwertung umgesetzt und langfristig betrieben werden konnten. Ein Hauptgrund was bisher die sehr geringe potentielle Wertschöpfung. Während ein Großteil der Faser-Verbundwerkstoffe Duroplast-Glasfaser-Kombinationen (GFK) nutzte, scheint derzeit – nach Jahrzehnten der erwartungsvollen Diskussion – tatsächlich ein erhebliches Wachstum beim Einsatz von Carbonfasern in Verbundwerkstoffen (CFK) festzustellen zu sein. Dies wiederum führt zu einer verbesserten wirtschaftlichen Ausgangssituation für die Verwertung von Verbundwerkstoffen, da mit den Carbonfasern im Vergleich zu Glasfasern eine etwa um den Faktor zehn werthaltigerer Bestandteil im Recycling zurückgewonnen werden kann. Gelingt es darüber hinaus, noch die Geometrien wie z. B. Gewebe zu erhalten und dafür

adäquate Anwendungsmöglichkeiten zu finden, so wird dieser hochwertige Verwertungsweg attraktiv.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau; Roland Berger Strategy Consultants (Hrsg.): Lässig, R. et al.: Serienproduktion von hochfesten Faserverbundbauteilen. Perspektiven für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau. Frankfurt, Juni 2012
- [2] Henning, F.; Drechsler, K.; Chatzigeorgiou, L.: Faserverstärkte Kunststoffe. In: Henning, F.; Moeller, E (Hrsg.): Handbuch Leichtbau. Hanser Verlag, München, 2011
- [3] Baitz, M.: Ganzheitliche Bilanzierung und Nachhaltigkeit im Leichtbau. In: Henning, F.; Moeller, E. (Hrsg.): Handbuch Leichtbau. München, 2011, S. 1229
- [4] Carbon composites; AVK (Hrsg.): Witten, E.; Jahn, B., Karl, D.: Composites Market report 2012. Frankfurt/Main, 8. October 2012
- [5] NN: Carbon macht vieles leichter. In: Think.Ing kompakt (Zeitschrift), 4/2012, S. 5
- [6] NN: Windkraft verdrängt Luft- und Raumfahrt als CFK-Abnehmer Nummer eins. In: Kunststoff Information (Zeitschrift), Nr. 2086/ 41. Jahrgang, 5. Dezember 2011, S. 7
- [7] Masson, S.: Eurecomp Project – Market Studies. Eurecomp Training Meeting; European Composites Recycling Services Company. Präsentation. Brüssel, 22. April 2012
- [8] NN: Can epoxy composites be made 100% recyclable? In: Reinforced Plastics (Zeitschrift), September/October 2012, S. 26–28
- [9] European Composites Industry Association (EuCIA): Competitive Composites Sustainability & Recycling Challenges. Debate Report. May 4, 2011, European Parliament, Brussels, 2011
- [10] Schmidl, E. (Fa. Geocycle/Holcim Group): Verwertung von faserverstärkten Kunststoffen am Beispiel von Rotorblättern. Vortrag auf der Internationalen AVK-Tagung in Stuttgart, 26./27. Oktober 2009.
- [11] Eurecomp Newsletter. June 2012. 2 p.
- [12] La Salle, E. Le Gal: Eurecomp Project – Technological Aspects. Eurecomp Training Meeting; European Composites Recycling Services Company. Präsentation. Brüssel, 22. April 2012

- [13] Pimenta, S.; Pinho, S. T.: Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. In: Waste Management 31 (2011), S. 378–392
- [14] McConell, V.: Launching the carbon fibre recycling industry. In: Reinforced Plastics.com. March 29, 2010
- [15] NN: CFK-Recyclinganlage von Karl Meyer offiziell in Betrieb. In: Euwid Recycling und Entsorgung (Zeitschrift), Nr. 6, 8. Februar 2011, S. 11
- [16] Wood, K.: Carbon Fiber Reclamation: Going commercial. In: Composites world.com. 2. Februar 2010
- [17] NN: Fibrecycle Press Release. Project Develops Low Cost Blended Carbon Fibre Yarns and Fabrics. Heanor/UK, April 2011.
- [18] NN: Aufbereitungsanlage für vorzerkleinertes SMC/BMC-Material. In: Plastverarbeiter (Zeitschrift) 43 (1992), Nr. 2, S. 82–83
- [19] NN: Dieffenbacher ClassiSizer. Firmenschrift. Eppingen, September 2011
- [20] Patentschrift DE 10.2010.046.685.A1 der Mitteldeutsche Umwelt- und Entsorgung GmbH. 29.03.2012
- [21] Weh, A.; Monti di Sopra, F.: Aufschluß von Abfallströmen unter Nutzung gepulster Hochspannungs-Technologie. (Vortragsfolien). Workshop „Wertstoff-Recycling“, Hanau, 26.01.2012
- [22] NN: Can you frag? In: SelFrag (Hrsg.): The perfect grain. (Newsletter). SelFrag AG, Kerzers, Schweiz, Issue 3, Juni 2010
- [23] Wimmer, W.; Kun, M. L.; Quella, F.; Polak, J. : ECODESIGN - The Competitive Advantage. Springer Verlag, Heidelberg, 2010

VERZEICHNIS DER BISHER ERSCHEINENEN BEITRÄGE DER HOCHSCHULE PFORZHEIM

- | | | | |
|-----|---|------------|------|
| 52. | Werner Pepels | Aug. 1990 | |
| | Integrierte Kommunikation | | |
| 53. | Martin Dettinger-Klemm | Aug. 1990 | |
| | Grenzen der Wissenschaftsfreiheit. Überlegungen zum Thema: Freiheit und Verantwortung des Wissenschaftlers | | |
| 54. | Werner Pepels | Sept. 1990 | |
| | Mediaplanung – Über den Einsatz von Werbegeldern in Medien | | |
| 55. | Dieter Pflaum | Sept. 1990 | |
| | Werbeausbildung und Werbemöglichkeiten in der DDR | | |
| 56. | Rudi Kurz (Hrsg.) | Nov. 1990 | |
| | Ökologische Unternehmensführung – Herausforderung und Chance | | |
| 57. | Werner Pepels | Jan. 1991 | |
| | Verkaufsförderung – Versuch einer Systematisierung | | |
| 58. | Rupert Huth,
Ulrich Wagner (Hrsg.) | Aug. 1991 | |
| | Volks- und betriebswirtschaftliche Abhandlungen. Prof. Dr. Dr. h. c. Tibor Karpati (Universität Osijek in Kroatien) zum siebzigsten Geburtstag. Mit einem Vorwort von R. Huth und Beiträgen von H.-J. Hof, H. Löffler, D. Pflaum, B. Runzheimer und U. Wagner | | |
| 59. | Hartmut Eisenmann | Okt. 1991 | |
| | Dokumentation über die Tätigkeit einer Industrie und Handelskammer – Dargestellt am Beispiel der IHK Nordschwarzwald | | |
| 60. | Ursula Hoffmann-Lange | Dez. 1991 | |
| | Eliten und Demokratie: Unvereinbarkeit oder notwendiges Spannungsverhältnis? | | |
| 61. | Werner Pepels | Dez. 1991 | |
| | Elemente der Verkaufsgesprächsführung | | |
| 62. | Wolfgang Berger | Dez. 1991 | |
| | Qualifikationen und Kompetenzen eines Europamanagers | | |
| 63. | Günter Staub | Jan. 1992 | |
| | Der Begriff „Made in Germany“ – Seine Beurteilungskriterien | | |
| 64. | Martin W. Knöll,
Hieronymus M. Lorenz | Mai 1992 | |
| | Gegenstandsbereich und Instrumente der Organisationsdiagnose im Rahmen von Organisationsentwicklungs (OE)-Maßnahmen | | |
| 65. | Werner Lachmann | Juni 1992 | |
| | Ethikversagen – Marktversagen | | |
| 66. | Paul Banfield | Juni 1993 | |
| | Observations On The Use Of Science As A Source Of Legitimation In Personnel Manage- | | |
| | | | ment |
| 67. | Bernd Noll | Aug. 1993 | |
| | Gemeinwohl und Eigennutz. Wirtschaftliches Handeln in Verantwortung für die Zukunft – Anmerkungen zur gleichnamigen Denkschrift der Evangelischen Kirche in Deutschland aus dem Jahre 1991 | | |
| 68. | Siegfried Kreutzer,
Regina Moczadlo | Aug. 1993 | |
| | Die Entdeckung der Wirklichkeit – Integrierte Projektstudien in der Hochschulausbildung | | |
| 69. | Sybil Gräfin Schönfeldt | Aug. 1993 | |
| | Von Menschen und Manieren. Über den Wandel des sozialen Verhaltens in unserer Zeit. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1992/93 | | |
| 70. | Hartmut Löffler | Dez. 1993 | |
| | Geld- und währungspolitische Grundsatzüberlegungen für ein Land auf dem Weg zur Marktwirtschaft. Das Beispiel Kroatien | | |
| 71. | Hans-Georg Köglmayr,
Kurt H. Porkert | Nov. 1994 | |
| | Festlegen und ausführen von Geschäftsprozessen mit Hilfe von SAP-Software | | |
| 72. | Alexa Mohl | Febr. 1995 | |
| | NLP-Methode zwischen Zauberei und Wissenschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1994/95 | | |
| 73. | Bernd Noll | Mai 1995 | |
| | Marktwirtschaft und Gerechtigkeit: Anmerkungen zu einer langen Debatte | | |
| 74. | Rudi Kurz,
Rolf-Werner Weber | Nov. 1995 | |
| | Ökobilanz der Hochschule Pforzheim. 2. Geänderte Auflage, Jan. 1996 | | |
| 75. | Hans Lenk | Mai 1996 | |
| | Fairness in Sport und Wirtschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1995/96 | | |
| 76. | Barbara Burkhardt-Reich,
Hans-Joachim Hof,
Bernd Noll | Juni 1996 | |
| | Herausforderungen an die Sozialstaatlichkeit der Bundesrepublik | | |
| 77. | Helmut Wienert | März 1997 | |
| | Perspektiven der Weltstahlindustrie und einige Konsequenzen für den Anlagenbau | | |

78. **Norbert Jost** Mai 1997
Innovative Ingenieur-Werkstoffe
79. **Rudi Kurz,
Christoph Hubig,
Ortwin Renn,
Hans Diefenbacher** Sept. 1997
Ansprüche in der Gegenwart zu Lasten der Lebenschancen zukünftiger Generationen
80. **Björn Engholm** Okt. 1997
Ökonomie und Ästhetik. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1996/97.
2. Geänderte Auflage. Jan. 1998
81. **Lutz Goertz** Sept. 1998
Multimedia quo vadis? – Wirkungen, Chancen, Gefahren. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Fachhochschule Pforzheim, Wintersemester 1996/97
82. **Eckhard Keßler** Nov. 1998
Der Humanismus und die Entstehung der modernen Wissenschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1996/97
83. **Heinrich Hornef** Febr. 1998
Aufbau Ost – Eine Herausforderung für Politik und Wirtschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Fachhochschule Pforzheim, Wintersemester 1997/98
84. **Helmut Wienert** Juli 1998
50 Jahre Soziale Marktwirtschaft – Auslaufmodell oder Zukunftskonzept? Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 1998
85. **Bernd Noll** Sept. 1998
Die Gesetzliche Rentenversicherung in der Krise
86. **Hartmut Löffler** Jan. 1999
Geldpolitische Konzeptionen – Alternativen für die Europäische Zentralbank und für die Kroatische Nationalbank
87. **Erich Hoppmann** Juni 1999
Globalisierung. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 1999
88. **Helmut Wienert (Hrsg.)** Dez. 1999
Wettbewerbspolitische und strukturpolitische Konsequenzen der Globalisierung. Mit Beiträgen von Hartmut Löffler und Bernd Noll.
89. **Ansgar Häfner u. a. (Hrsg.)** Jan. 2000
Konsequenzen der Globalisierung für das internationale Marketing. Mit Beiträgen von Dieter Pflaum und Klaus-Peter Reuthal.
90. **Ulrich Wagner** Febr. 2000
Reform des Tarifvertragsrechts und Änderung der Verhaltensweisen der Tarifpartner als Voraussetzungen für eine wirksame Bekämpfung der Arbeitslosigkeit
91. **Helmut Wienert** April 2000
Probleme des sektoralen und regionalen Wandels am Beispiel des Ruhrgebiets
92. **Barbara Burkhardt-Reich** Nov. 2000
Der Blick über den Tellerrand – Zur Konzeption und Durchführung eines „Studium Generale“ an Fachhochschulen
93. **Helmut Wienert** Dez. 2000
Konjunktur in Deutschland – Zur Einschätzung der Lage durch den Sachverständigenrat im Jahresgutachten 2000/2001
94. **Jürgen Wertheimer** Febr. 2001
Geklonte Dummheit: Der infantile Menschenpark. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 2000/01
95. **Konrad Zerr** März 2001
Erscheinungsformen des Online-Research – Klassifikation und kritische Betrachtung
96. **Daniela Kirchner** April 2001
Theorie und praktische Umsetzung eines Risikomanagementsystems nach KontraG am Beispiel einer mittelständischen Versicherung
97. **Bernd Noll** Mai 2001
Die EU-Kommission als Hüterin des Wettbewerbs und Kontrolleur von sektoralen und regionalen Beihilfen
Peter Frankenfeld
EU Regionalpolitik und Konsequenzen der Osterweiterung
98. **Hans Joachim Grupp** Juni 2001
Prozessurale Probleme bei Beschlussmängelstreitigkeiten in Personengesellschaften
99. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juli 2001
Technik Forum 2000: Prozessinnovationen bei der Herstellung kaltgewalzter Drähte. Mit Beiträgen von Peter Kern, Wilhelm Bauer, Rolf Ilg; Heiko Dreyer; Johannes Wößner und Rainer Menge.
100. **Urban Bacher,
Mikolaj Specht** Dez. 2001
Optionen – Grundlagen, Funktionsweisen und deren professioneller Einsatz im Bankgeschäft
101. **Constanze Oberle** Okt. 2001
Chancen, Risiken und Grenzen des M-Commerce
102. **Ulrich Wagner** Jan. 2002
Beschäftigungshemmende Reformstaus und wie man sie auflösen könnte
Jürgen Volkert
Flexibilisierung durch Kombi-Einkommen? Die Perspektive der Neuen Politischen Ökonomie
103. **Mario Schmidt,**

- René Keil** März 2002
Stoffstromnetze und ihre Nutzung für mehr Kostentransparenz sowie die Analyse der Umweltwirkung betrieblicher Stoffströme
104. **Kurt Porkert** Mai 2002
Web-Services – mehr als eine neue Illusion?
105. **Helmut Wienert** Juni 2002
Der internationale Warenhandel im Spiegel von Handelsmatrizen
106. **Robert Wessolly, Helmut Wienert** Aug. 2002
Die argentinische Währungskrise
107. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2002
Technik-Forum 2001: Weiterentwicklungen an Umformwerkzeugen und Walzdrähten. Mit Beiträgen von Roland Wahl, Thomas Dolny u. a., Heiko Pinkawa, Rainer Menge und Helmut Wienert.
108. **Thomas Gulden** April 2003
Risikoberichterstattung in den Geschäftsberichten der deutschen Automobil-industrie
109. **Günter Altner** Mai 2003
Lasset uns Menschen machen – Der biotechnische Fortschritt zwischen Manipulation und Therapie. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 2003
110. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juni 2003
Technik-Forum 2002: Innovative Verfahren zur Materialoptimierung. Mit Beiträgen von Norbert Jost, Sascha Kunz, Rainer Menge/Ursula Christian und Berthold Leibinger.
111. **Christoph Wüterich** Feb. 2004
Professionalisierung und Doping im Sport. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 2003
112. **Sabine Schmidt** Mai 2004
Korruption in Unternehmen – Typologie und Prävention
113. **Helmut Wienert** Aug. 2004
Lohn, Zins, Preise und Beschäftigung – Eine empirische Analyse gesamtwirtschaftlicher Zusammenhänge in Deutschland
114. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2004
Technik-Forum 2003: Materialentwicklung für die Kaltumformtechnik. Mit Beiträgen von Andreas Baum, Ursula Christian, Steffen Nowotny, Norbert Jost, Rainer Menge und Hans-Eberhard Koch.
115. **Dirk Wenzel** Nov. 2004
The European Legislation on the New Media: An Appropriate Framework for the Information Economy?
116. **Frank Morelli, Alexander Mekyska, Stefan Mühlberger** Dez. 2004
Produkt- und prozessorientiertes Controlling als Instrument eines erfolgreichen Informationstechnologie-Managements
117. **Stephan Thesmann, Martin Frick, Dominik Konrad** Dez. 2004
E-Learning an der Hochschule Pforzheim
118. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juni 2005
Technik-Forum 2004: Innovative Werkstoffaspekte und Laserbehandlungstechnologien für Werkzeuge der Umformtechnik
119. **Rainer Gildeggen** Juni 2005
Internationale Produkthaftung
120. **Helmut Wienert** Okt. 2005
Qualifikationsspezifische Einkommensunterschiede in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von Universitäts- und Fachhochschulabsolventen
121. **Andreas Beisswenger, Bernd Noll** Nov. 2005
Ethik in der Unternehmensberatung – ein vermintes Gelände?
122. **Helmut Wienert** Juli 2006
Wie lohnend ist Lernen? Ertragsraten und Kapitalendwerte von unterschiedlichen Bildungswegen
123. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2006
Technik-Forum 2005: Umformwerkzeuge – Anforderungen und neue Anwendungen. Mit Beiträgen von Edmund Böhm, Eckhard Meiners, Andreas Baum, Ursula Christian und Jörg Menno Harms.
124. **Mario Schmidt** Dez. 2006
Der Einsatz von Sankey-Diagrammen im Stoffstrommanagement
125. **Norbert Jost (Hrsg.)** Okt. 2007
Technik-Forum 2006: Innovative neue Techniken für Werkzeuge der Kaltverformung. Mit Beiträgen von Franz Wendl, Horst Bürkle, Rainer Menge, Michael Schiller, Andreas Baum, Ursula Christian, Manfred Moik und Erwin Staudt.
126. **Roland Wahl (Hrsg.)** Okt. 2008
Technik-Forum 2007: Fortschrittsberichte und Umfeldbetrachtungen zur Entwicklung verschleißreduzierter Umformwerkzeuge. Mit Beiträgen von Klaus Löffler, Andreas Zilly, Andreas Baum und Paul Kirchhoff.
127. **Julia Tokai, Christa Wehner** Okt. 2008
Konzept und Resultate einer Online Befragung von Marketing-Professoren an deutschen Fachhochschulen zum Bologna-Prozess

128. **Thomas Cleff, Lisa Luppold,
Gabriele Naderer,
Jürgen Volkert** Dez. 2008
Tätermotivation in der Wirtschaftskriminalität
129. **Frank Thuseitl** Juni 2009
Das Arbeiten mit Numerik-Programmen. MATLAB, Scilab und Octave in der Anwendung.
130. **Helmut Wienert** Aug. 2009
Wachstumsmotor Industrie? Zur Bedeutung des verarbeitenden Gewerbes für die Entwicklung des Bruttoinlandsprodukts
131. **Sebastian Schulz** Sept. 2009
Nutzung thermodynamischer Datensätze zur Simulation von Werkstoffgefügen (aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg. Norbert Jost).
132. **Hanno Beck;
Kirsten Wüst** Sept. 2009
Gescheiterte Diäten, Wucherzinsen und Wartepremien: Die neue ökonomische Theorie der Zeit.
133. **Helmut Wienert** Sept. 2009
Was riet der Rat? Eine kommentierte Zusammenstellung von Aussagen des Sachverständigenrats zur Regulierung der Finanzmärkte und zugleich eine Chronik der Entstehung der Krise
134. **Norbert Jost (Hrsg.)** Nov. 2010
Technik-Forum 2008: Werkstoffe und Technologien zur Kaltverformung
135. **Frank Morelli** Jan. 2010
Geschäftsprozessmodellierung ist tot – lang lebe die Geschäftsprozessmodellierung!
136. **T. Cleff,
L. Fischer,
C. Sepúlveda,
N. Walter** Jan. 2010
How global are global brands? An empirical brand equity analysis
137. **Kim Neuer** Juni 2010
Achieving Lisbon – The EU's R&D Challenge
The role of the public sector and implications of US best practice on regional policymaking in Europe
138. **Bernd Noll** Sept. 2010
Zehn Thesen zur Corporate Governance
139. **Pforzheim University** März 2011
Communication on progress. PRME Report 2008
140. **Rainer Maurer** März 2011
Unternehmensverantwortung für soziale und ökologische Nachhaltigkeit – darf man auch anderer Meinung sein? Einige kritische Anmerkungen zum PRME-Report der Hochschule
141. **Barbara Reeb;
Malte Krome** Okt. 2011
Arm trotz Arbeit? Zum Für und Wider von Mindestlöhnen
142. **B. Eng. Daniel Wyn Müller** Mai 2012
Titanschäume als Knochenimplantat. Aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg.: N. Jost
143. **Alexander Martin Matz,
Norbert Jost** Mai 2012
Fouling an offenporigen zellulären Werkstoffen auf Al-Basis unter beheizten wässrigen Bedingungen; Aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg.: N. Jost
144. **Norbert Jost,
Roman Klink** Sept. 2012
Tagungsband zum 1. Pforzheimer Werkstofftag. Aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg.: N. Jost, R. Klink.
145. **Norbert Jost,
Roman Klink** Sept. 2013
Tagungsband zum 2. Pforzheimer Werkstofftag (26.09.2013), aus der Reihe „Focus Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberichte, Hrsg.: N. Jost, R. Klink.
146. **Helmut Wienert** Feb. 2014
Zur Entwicklung der Hochschulen für Angewandte Wissenschaften (Fachhochschulen) in Deutschland.
147. **Jürgen Antony** April 2014
Technical Change and the Elasticity of Factor Substitution, Hrsg.: N. Jost, K-H. Rau, R. Scherr, C. Wehner, H. Beck.
148. **Stephanie Görlach** April 2014
Ressourceneffizienz in Deutschland, , Hrsg.: N. Jost, K-H. Rau, R. Scherr, C. Wehner, H. Beck.
149. **Norbert Jost,
Roman Klink** Sept. 2014
Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag 2014 (25.09.2014), aus der Reihe „Focus Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberichte, Hrsg.: N. Jost, R. Klink.

Veranstalter

HOCHSCHULE PFORZHEIM 



 **WSP** Wirtschaft
und Stadtmarketing
Pforzheim



Hochschule Pforzheim
Fakultät für Technik

Prof. Dr.-Ing. Norbert Jost
Leiter des Instituts für Werkstoffe und Werkstofftechnologien (IWWT)

Telefon +49 (0)7231 28-6581 oder -6552
norbert.jost@hs-pforzheim.de
www.hs-pforzheim.de/iwwt

Wirtschaft und Stadtmarketing Pforzheim (WSP)
Geschäftsbereich Wirtschaftsförderung

Reiner Müller
Leiter Wirtschaftsförderung

Telefon +49 (0)7231 39-1857
reiner.mueller@ws-pforzheim.de
www.ws-pforzheim.de

PFORZHEIMER WERKSTOFFTAG

Kooperationspartner:



investition in Ihre Zukunft !
Gefördert durch die Europäische Union
Europäischer Fonds für Regionale Entwicklung
und das Land Baden-Württemberg

Verwaltungsbehörde des RWB-EFRE-
Programms, Ministerium für Ländlichen
Raum und Verbraucherschutz

