



*Prof. Dr. Wolfgang Viöl
University of Applied Sciences
and Arts,
Hildesheim / Holzminden /
Göttingen
Department PMF
Göttingen, Germany*

Laser- und Plasma- oberflächenbehandlung von Holz

Laser- und Plasmaoberflächenbehandlung von Holz

1. Einleitung

Holz ist ein Naturprodukt, das schon lange einen großen Stellenwert als Baumaterial erlangt hat. Als nachwachsender Rohstoff gewinnt es eine immer größere Bedeutung für sämtliche Industriezweige vom Bauwesen bis zur Möbelfertigung. Die ständig steigenden Ansprüche an die Qualität der Endprodukte führen zu Forderungen an die Zulieferer, die Ihre Erzeugnisse mit immer neuen, innovativen Eigenschaften in funktioneller und ästhetischer Hinsicht versehen müssen. Eine dieser Eigenschaften ist die Tränkbarkeit der Holzoberfläche mit Holzschutzmitteln. Die dafür entscheidende Benetzungseigenschaft der Oberfläche lässt sich von hydrophob bis stark hydrophil gestalten. Viele Holzbehandlungsverfahren (Lackieren, Färben, Ölen) führen zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Holzprodukte auch in Hinblick auf die Benetzungseigenschaften: Die getränkten Kapillaren erreichen eine ausgesprochen starke wasserabweisende Wirkung. Diesen hydrophoben Charakter erreicht man aber bisher nur unter Belastung der Umwelt.

Die Oberflächenmodifikation mit elektromagnetischer Strahlung bietet einen Ausweg. Bisher beschränken sich diese Verfahren allerdings auf Laserbearbeitungen wie Laserablation (Seltman 1995; Stehr *et al.* 1998; Panzner *et al.* 1998; Stehr *et al.* 1999) z.B. mit Excimer-Lasern. Zu den Methoden, mit denen wirtschaftlich Holzschutz gewährt werden kann, zählt die plasmainduzierte Modifikation von Holzoberflächen.

2. Laser- und Plasmabehandlung

Nach industrieller Bearbeitung können Farbe und Leim oft nicht effektiv in die Holzstruktur eindringen. Beim Sägen werden Tracheideteile deformiert und die Oberfläche wird mit einer Schicht lose anhaftender Zellfragmente bedeckt. Um ein verbessertes Eindringen zu erreichen, wird daher in manchen Fällen die Oberfläche mit UV-Laserlicht (Excimer-Laser) bei einer Wellenlänge von z.B. 248 nm für Sekundenbruchteile bearbeitet. Die durch Bestrahlung ausgelösten physikalischen Prozesse führen zu einer Abtragung der Oberflächenschicht, auch Ablation genannt. Die Freilegung der Holzporen verstärkt das Eindringvermögen zusätzlich (Seltman, 1995).

Hohe Kosten verhindern jedoch bis heute einen breitbandigen industriellen Einsatz dieser Methode.

Eine kostengünstigere Methode, Holzoberflächen mit elektromagnetischer Strahlung zu behandeln, ist die Plasmamodifikation von Holzoberflächen.

Eine Plasmabehandlung im Niederdruckbereich ist beim Holz ausgeschlossen, da die Hölzer sich durch den Arbeitsdruck von einigen 10^{-3} mbar bis 10 mbar verziehen würden. Darüber hinaus wäre auf Grund der aufwändigen Vakuumaufbauten und der langen Abpumpzeiten das Verfahren unwirtschaftlich.

Die dielektrisch behinderte Gasentladung (auch als stille Entladung oder Barrierentladung bezeichnet) ermöglicht die Erzeugung einer gleichmäßigen (homogenen) Gasentladung bei Atmosphärendruck.

Die Plasma-Oberflächenbehandlung von Holz mit einer solchen dielektrisch behinderten Gasentladung bei Atmosphärendruck ist noch vollkommen unerforscht (Viöl 1999). Bei der Plasmodifikation von Oberflächen wird ein „kaltes“ Plasma verwendet. Die Plasmaoberflächenbehandlung durch dielektrisch behinderte Entladungen bei Atmosphärendruck besitzt folgende Vorteile:

- Eine großflächige Behandlung ist realisierbar.
- Auf Vakuumaufbauten kann verzichtet werden.
- Über die Wechselwirkungszonen können außer Luft auch reaktive Gase (z. B. Sauerstoff, Wasserstoff), Schutzgase (z. B. Argon) oder beliebige Gasgemische geführt werden.
- Preiswerte, effektive und langlebige Halbleiter-Hochspannungsnetzgeräte können zur Anregung eingesetzt werden.
- Niedrige Betriebskosten sind durch den geringen Energiebedarf und die niedrigen Gaskosten zu erwarten.

3. Aufbau der Entladungskammern

Die aufgebauten Entladungskammern sind Labormuster, die nur prinzipielle Untersuchungen erlauben und den Anforderungen eines industriellen Einsatzes nicht genügen. Die überwiegend eingesetzte Plasmakammer wird aus einem Vierkant-Quarzrohr gebildet, in der die eingelassenen Gase ionisiert werden und damit ein Plasma erzeugt wird. Die Gase strömen mit ca. 6 m/s in Längsrichtung der Kammerachse. Die Wandung der Kammer ist 1,2 mm dick und besteht aus optischem Quarzglas, um spektroskopische Messungen zu ermöglichen. Der Entladungsabstand ist nicht variierbar und beträgt 11 mm. Die technischen Daten des Vierkantrohrs sind:

- hohe elektrische Durchschlagfestigkeit von 25 kV/mm,
- Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 1,4 \text{ W/mK}$,
- Dauertemperaturbeständigkeit bis 1200°C,
- spektrale Durchlässigkeit von 140nm bis 3200nm,
- geringe Änderung des Brechungsindexes (also hohe optische Homogenität) und gute Beständigkeit gegen intensitätsstarke ionisierende Strahlung.

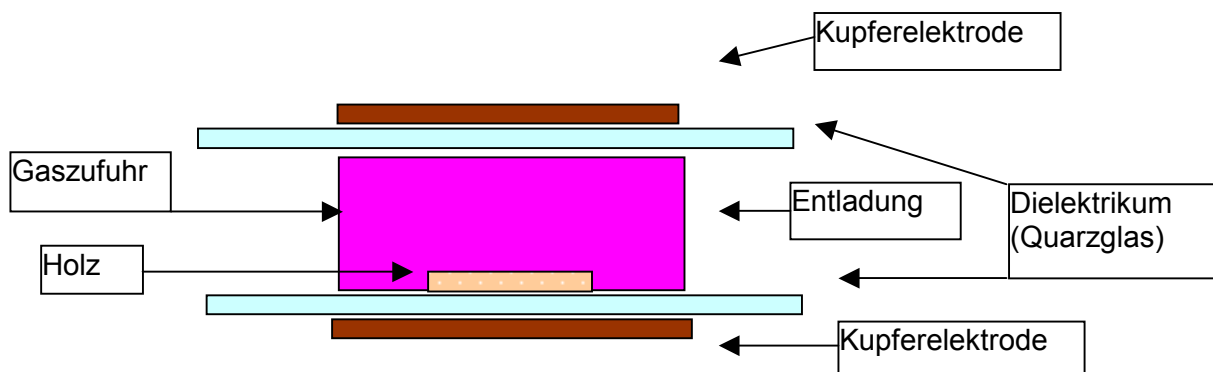


Bild 1: Schematische Darstellung der dielektrisch behinderten Entladung

Um eine heiße Entladung zwischen den planparallelen Elektroden zu vermeiden, muss mindestens eine von ihnen mit einem dielektrischen Material belegt sein. Hier wird als Barriere beidseitig Quarzglas eingesetzt (Bild 1). Entscheidend für Grundlagenuntersuchungen ist außerdem, dass die Anlage gasdicht aufgebaut wird, insbesondere wenn andere Gase als Luft benutzt werden.

Die typischerweise eingestellten Parameter sind: Pulsfolgefrequenz 17 kHz, Hochspannungspulsbreite 2 μs und bipolare Hochspannungsimpulse mit max. 50 kV Amplitude. Einer Behandlungszeit von 1 s folgt i. a. eine Pause von 1 s. Diese Bearbeitung wird in der Regel 1 bis 20 mal wiederholt.

4. Homogenität der Gasentladung

Die Einkopplung der elektrischen Leistung bei den in Kapitel 3 erwähnten Plasmakammern erfolgt über ein Dielektrikum (hier: Quarzglas). Durch dieses wird eine Stabilisierung der Entladung erreicht und eine Mittelfrequenzanregung ermöglicht (Wieneke *et al.* 2000). Die in Bild 2 gezeigte Entladung erfolgte bei Atmosphärendruck mit Umgebungsluft als Gasgemisch. Ist die eingekoppelte elektrische Leistung zu niedrig oder die Strömungsgeschwindigkeit nicht ausreichend, geht die homogene Entladung in eine filamentierte Entladung über (Bild 3). Dies muss verhindert werden, da es durch Filamente zu einer lokalen Erwärmung des Holzes und damit zu Einbrandflecken auf der Holzoberfläche kommen kann.

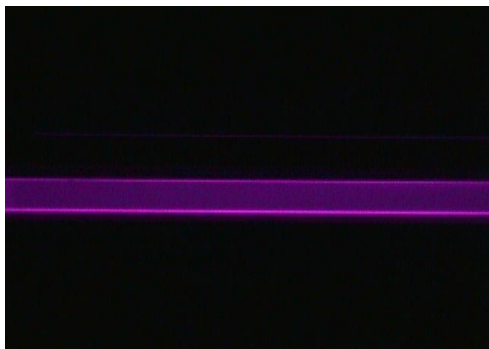


Bild 2: Dielektrisch behinderte Entladung bei einem Plattenabstand von 11 mm, einer mittleren eingekoppelten Leistungsdichte von 12 W/cm^3 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 6,5 m/s (Belichtungszeit des Fotos: 400 ns).

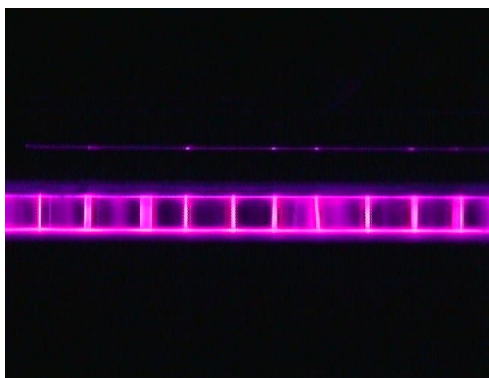


Bild 3: Dielektrisch behinderte Entladung bei einem Plattenabstand von 11 mm, einer mittleren eingekoppelten Leistungsdichte von 12 W/cm^3 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 m/s (Belichtungszeit des Fotos: 400 ns).

5. Kontaktwinkelmessung

Das Eindringen von Flüssigkeiten in das Holz und die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf der Holzoberfläche werden durch verschiedene Parameter beeinflusst (de Meijer *et al.* 2000). Diese sind im Wesentlichen:

- Oberflächenbeschaffenheit (gesägt, gehobelt, geschliffen, gefräst usw.),
- Oberflächenbehandlungsart und Behandlungszeit,
- Maserung des Holzes,
- Holzart (Laubholz oder Nadelholz),
- Holzfeuchte
- Art der Flüssigkeit.

Bei den vorliegenden Messungen wurde Wasser als eindringendes Medium verwendet. Die 35 µl oder 50 µl Tropfen wurden aus einer Höhe von 5 mm auf die zu testenden Holzoberflächen mit einem Dosimeter aufgebracht.

Die Messung des Randwinkels ist für die indirekte Bestimmung der Festkörperoberflächen-spannung unerlässlich. Der Wechselwirkungsparameter Φ ergibt sich nach Girifalco und Good, wobei γ_{SV} die Grenzflächenspannung fest zu gasförmig (solid/vapour) und γ_{LV} die von flüssig zu gasförmig (liquid/vapour) ist (Gräfe *et al.* 1989):

$$\Phi = \frac{\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}}{2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}}} \quad (1)$$

Die Kombination mit der YOUNG-Gleichung: (Näser *et al.* 1990)

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} * \cos \theta \quad (2)$$

ergibt:

$$\gamma_{SV} = \frac{\gamma_{LV}}{4} \left[\frac{\cos \theta + 1}{\Phi} \right]^2 \quad (3)$$

Da die Gleichung (2) aber nicht die direkt messbare Größe der Grenzflächenspannung γ_{SL} (solid/liquid) enthält, wird eine weitere unabhängige Beziehung zwischen den in Gleichung (1) und (2) auftretenden Größen benötigt. Zahlreiche Experimente für die Bestimmung der Kontaktwinkel an verschiedenen Polymeroberflächen ergaben eine (empirisch ermittelte) Näherungsrelation die Gleichung (4) (Gräfe *et al.* 1989). Die Näherungsrelation für die Ermittlung von Φ ist:

$$\Phi = \left[\frac{\cos \theta + 1}{2} \right] \left[\frac{1}{4 + 2 * \cos \theta} \right] \quad (4)$$

Für die Ermittlung der Festkörperoberflächen-spannung werden die Gleichungen (3) und (4) verwendet.

6. Hydrophobität

Durch die einminütige Behandlung mit einem Gasgemisch aus Argon und Methan konnte ein Randwinkel gegen Wasser von mehr als 150° gemessen werden.

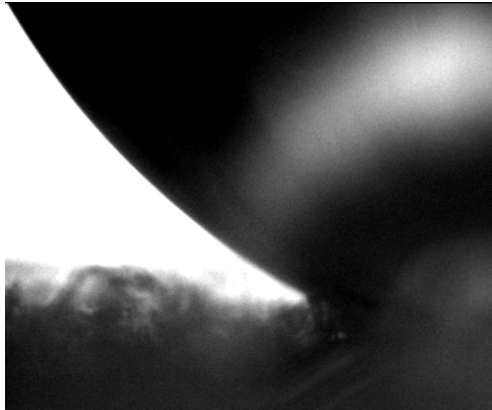


Bild 4: Wassertropfen auf einer Holzoberfläche, die 1 Minute lang in einem Gasgemisch von Ar:CH₄ = 80:20 plasmabehandelt wurde.

Große Kontaktwinkel bedeuten niedrige Oberflächenspannung und damit Hydrophobität. Die Erhöhung der wasserabweisenden Wirkung ist im Bild 4 dargestellt.

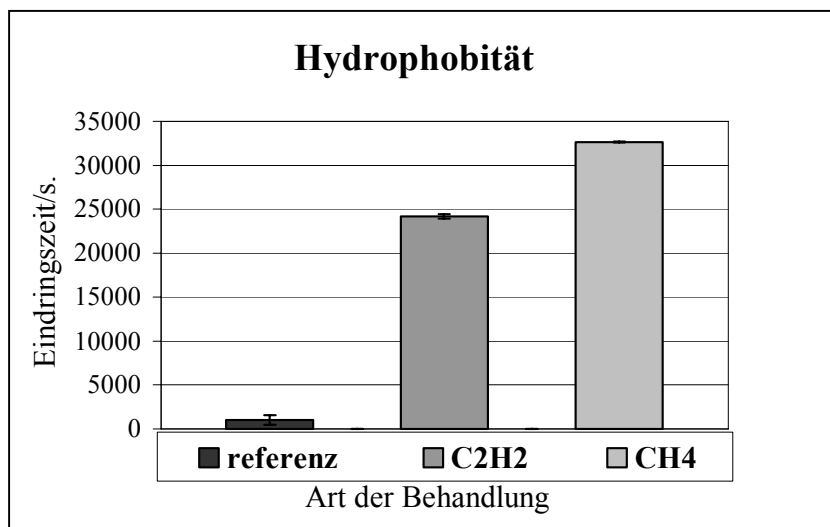


Bild 5: Eindringzeit eines 50 µl-Tropfen in Kiefernholz bei verschiedenen Behandlungen
In Bild 5 wird die Eindringzeit eines 50 µl - Tropfens in Kiefernholzproben (10 Stück pro Behandlungsart) dargestellt.

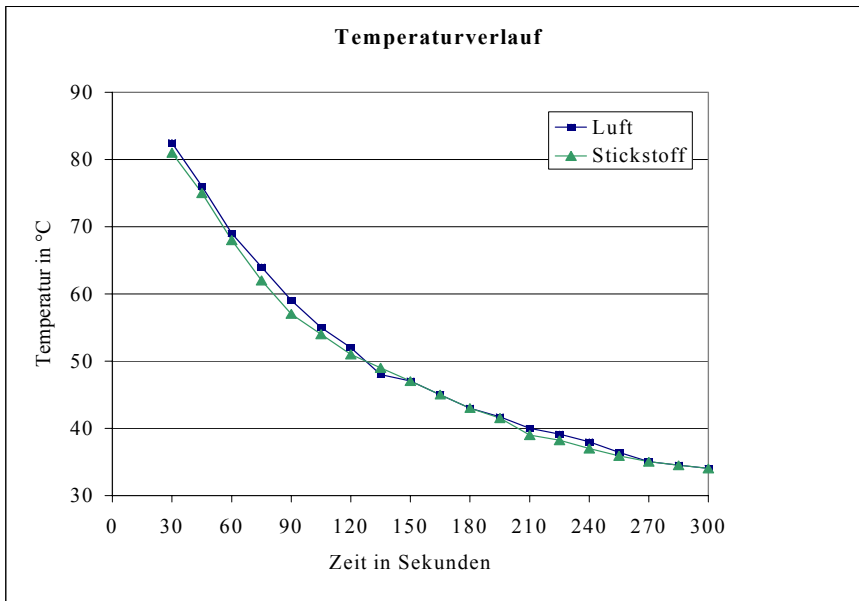


Bild 6: Zeitlicher Temperaturverlauf nach der letzten Plasmaentladung

Die ersten Vermutungen, dass durch die thermische Belastung im Plasma Harz aus dem Inneren des Holzes zur Oberfläche diffundiert und der hydrophobere Charakter hierdurch erreicht wurde, wurden durch Temperaturmessungen widerlegt.

Aus dem gemessenen Temperaturverlauf ist ersichtlich, dass die Temperatur der Oberfläche des Holzes -gemessen mit einem optischen Messinstrument von Steinel- nach der Plasmaentladung von Luft oder Stickstoff einen Wert um 100 °C hat. Damit wird der Wert, der zur Diffusion des Harzes notwendig ist, nicht erreicht und deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrophobität nicht durch Harzaustritt verursacht wird. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass in Luft plasmabehandelte Holzproben einen stark hydrophilen Charakter aufweisen (siehe Kapitel 7).

Bild 7 stellt eine Holzoberfläche dar, die 30 s plasmabehandelt wurde. Es wurde kein Unterschied zur unbehandelten Probe festgestellt. Auch dies bestätigt die Aussage, dass durch die Plasmabehandlung kein Harzaustritt erfolgt.



Bild 7: Mikroskopische Aufnahme von Kiefernholz, das 30 s in Luft plasmabehandelt wurde (0,4 mm² große Fläche bei 400facher Vergrößerung).

7. Hydrophilität

In Bild 8 wird die Eindringzeit eines 35 µl-Tropfens in Kiefernholzproben (20 Stück pro Behandlungsart) nach 20 s Behandlungszeit dargestellt. Bei der Plasmabehandlung mit Umgebungsluft kann die Eindringzeit von Wasser um den Faktor 22 verkürzt werden.

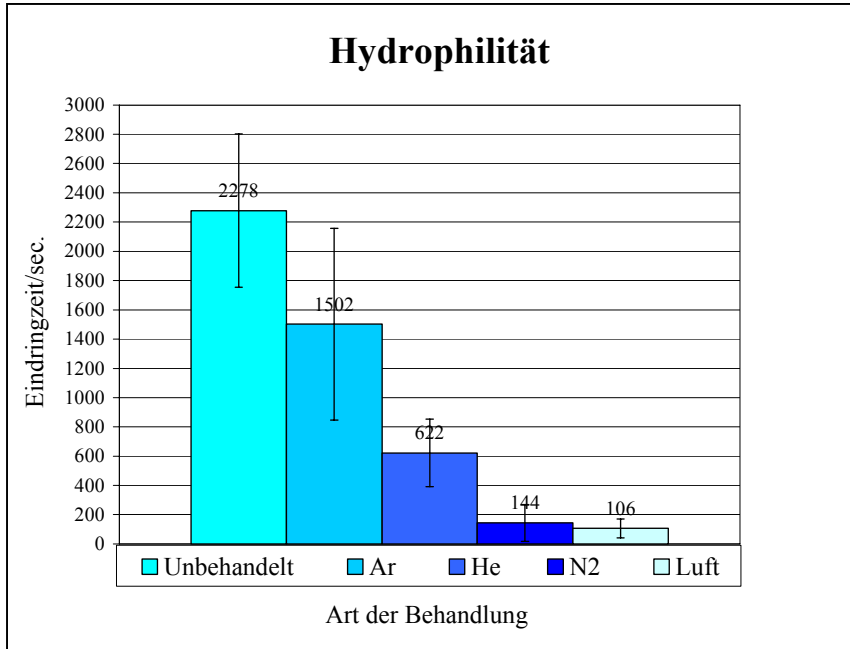


Bild 8: Eindringzeit eines 35 µl-Tropfens in Kiefernholz bei verschiedenen Behandlungen

Die zeitliche Entwicklung des Randwinkels im Dreiphasensystem Wasser/Holz/Luft auf gefrästen Holzproben ist nicht auswertbar, da das Eindringen nach der Spreitung teilweise nur wenige Sekunden dauert. Das verwendete Randwinkelmessgerät besitzt nicht die notwendige Zeitauflösung.

Um die effektivste Behandlungsdauer der Holzproben zu ermitteln, wird ein Probenkörper mit den Abmaßen (15 mm x 80 mm x 5 mm) verwendet. Dabei handelt es sich um jeweils 10 Proben der Holzart Fichte. Das verwendete Prozessgas ist Luft. Die eingestellte Frequenz des Impulsgenerators beträgt 17 kHz und die angelegte Ausgangsspannung beträgt 40 kV.

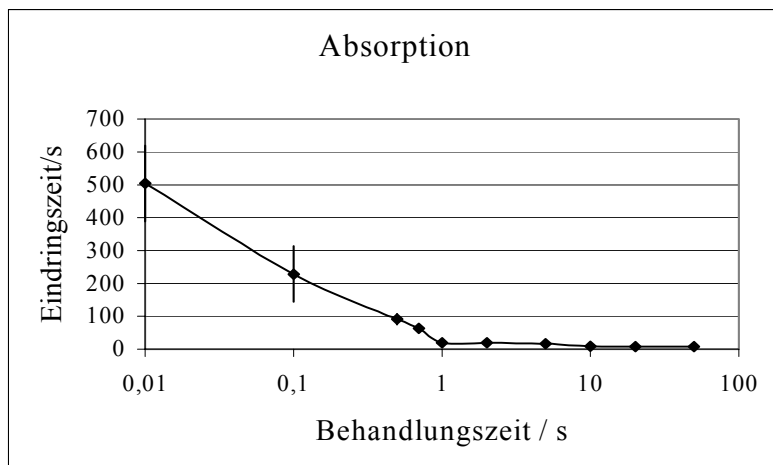


Bild 9: Einfluss der Behandlungsdauer auf die Eindringzeit von Wasser in Fichtenholz

Das Bild 9 zeigt, dass eine Behandlungszeit von 1 s ausreichend ist, um die Holzoberfläche hydrophil zu gestalten. Der Energieeinsatz für diese Plasmabehandlung beträgt damit nur etwa $0,1 \text{ kWh/m}^2$ Holzoberfläche.

Den Einfluss unterschiedlicher Plasmen auf die Eindringzeit des Wassertropfens auf Holzoberflächen zeigen Bild 5 und Bild 8. Den größten Effekt zeigen die mit Luft bzw. $\text{Ar:CH}_4 = 80:20$ behandelten Proben, hierbei werden die niedrigsten bzw. höchsten Eindringzeiten gegenüber den unbehandelten Proben beobachtet (je nach Behandlungsart). Die Streuung der Eindringzeit ist damit zu erklären, dass das Holz ein komplexes Kapillarsystem darstellt.

Die durch die Behandlung erreichte stark hydrophile Eigenschaft des Holzes konnte für Verbesserungen bei der Verleimung von Hölzern genutzt werden. In Bild 10 sind die Ergebnisse verglichen.

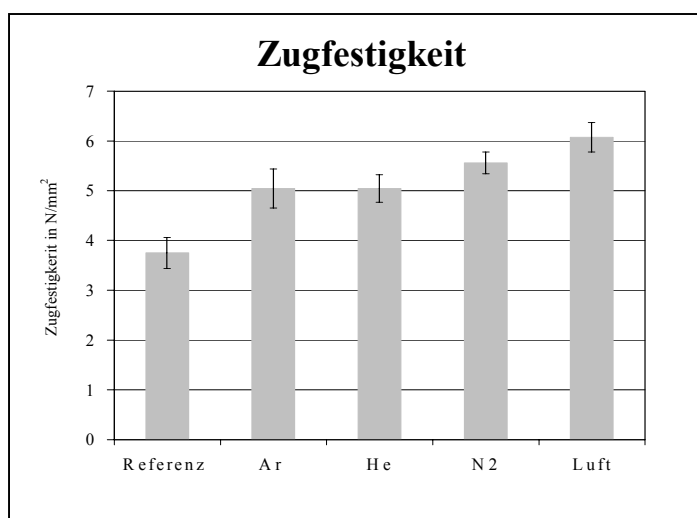


Bild 10: Zugfestigkeitssteigerung nach der Plasmabehandlung von verleimtem Kiefernholz

Die Zugfestigkeit von Verleimungen bei gehobelten und geschliffenen Oberflächen konnte um nachweislich bis zu 68 % erhöht werden. Auch hier erzielt die Plasmabehandlung in Luft die besten Ergebnisse. Eine Erhöhung des adhäsiven Zusammenhaltes zwischen Holz und Leim konnte eindeutig festgestellt werden (siehe Bild 11). In der folgenden Untersuchung wurde die Verbesserung der Zugfestigkeit bestimmt. Je 10 Holzprobenpaare aus Buche und Fichte, die jeweils für 1 s mit Plasma behandelt wurden, sind hierbei mit verschiedenen Leimsorten zusammengefügt worden. Die Proben wurden nach dem Leimauftrag 12 Stunden lang mit einem Druck von $1,4 \text{ N/mm}^2$ gepresst.

Anschließend wurde die Zugfestigkeit mit der von ebenso verleimten, aber unbehandelten Holzproben (nach EN 301) verglichen.

Als zusätzliche Referenz wurden Holzproben getestet, die die gleiche Form wie die verleimten Proben aufwiesen, jedoch aus einem Stück bestanden.

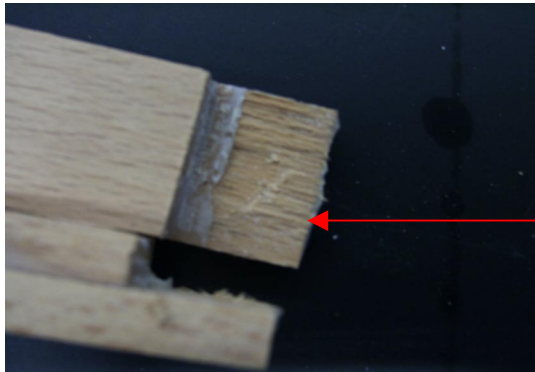


Bild 11: Typischer Holzbruch

Im Bild 12 sind die aufgetretenen Bruchspannungen bei den verschiedenen Leimproben und bei massiven Holzproben, die den Leimproben nachempfunden sind (s.o.), zu sehen. Die statistischen Abweichungen sind ebenfalls angegeben. Die Bruchstellen sind sämtlich Holzbrüche. Die hohe Zugfestigkeit der unverleimten Probe ist auf noch bestehende langfasrige Komponenten zurückzuführen.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Auswirkungen des Laserstrahls und der dielektrisch behinderten Entladung bei Atmosphärendruck auf mechanisch bearbeitete Holzoberflächen untersucht. Da das Plasmaverfahren etwa 10- bis 100mal wirtschaftlicher ist als die Laserablation, wurden die Untersuchungen auf die Plasmaoberflächenbehandlung konzentriert.

Als Plasmabehandlungsgase wurden neben Luft auch andere Gase verwendet, wie z.B. Helium, Stickstoff und Argon. Die Experimente zeigten, dass die höchste Hydrophilität bei einem in Luftatmosphäre gezündetem Plasma erreicht wird.

Zur Untersuchung der veränderten mechanischen und energetischen Eigenschaften der Holzoberfläche wurden der Tropfenversuch und die Kontaktwinkelmessung verwendet.

Durch eine 1- bis 20 sekündige Plasmabehandlung können die Oberflächen hydrophil gestaltet werden. So kann die Eindringzeit von Wasser durch eine Plasmabehandlung in Umgebungsluft um den Faktor 22 verkürzt werden. Die gleiche Plasmabehandlung sorgt für eine Steigerung der Bruchfestigkeit von Leimholz um 68 %.

Eine Hydrophobisierung der Oberfläche kann durch Einsatz von Methan als Plasmabehandlungsgas erzielt werden. Durch eine 60 Sekunden lange Plasmabehandlung in einem Ar:CH₄=80:20 Gasmisch bei Atmosphärendruck wird die Eindringzeit von Wasser um Faktor 32 verlängert.

Mit Hilfe der Plasmabehandlung können also sowohl hydrophile als auch hydrophobe Holzoberflächen erzeugt werden.

9. Quellenverzeichnis

- Gräfe, F., Künzelmann, U., Reinhard, G. „Examination of the influence of vapour phase inhibitors on the wettability of the iron surface by contact angle measurements”, *Werkstoffe und Korrosion* 40: 437-440, 1989
- De Meier, M., Militz, H. „Wet adhesion of low-VOC coatings on wood”, *Progress in Organic Coatings* 38:223-240, 2000
- Näser, K.-H., Lempe, D., Regen, O. „Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure“, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie; Leipzig 1990, ISBN 3-342-00545-9
- Panzner, M., Wiedemann, G., Henneberg, K., Fischer, R., Wittke, Th., Dietsch, R. „Experimental investigation of the laser ablation process on wood surfaces”, *Applied Surface Science* 127-129:787-792, 1998
- Seltman, J. „Freilegen der Holzstruktur durch UV-Strahlung“, *Holz als Roh- und Werkstoff* 53: 225-228, 1995
- Stehr, M., Seltman, J., Johanson, I. „UV laser ablation - an improved method of sample preparation for microscopy”, *Holzforschung* 52: 1-6, 1998
- Stehr, M., Seltman, J., Johansson, I. „Laser ablation of machined wood surfaces”, *Holzforschung* 53: 93-103, 1999
- Viöl, W. „Verfahren zur Modifizierung von Holzoberflächen durch elektrische Entladung unter Atmosphärendruck“, German patent DE 199 578 775, 1999
- Wieneke, S., Born, S., Viöl, W. „Sealed-off CO₂ lasers excited by an all-solid-state 0.6 MHz generator”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33: 1282-1286, 2000

10. Danksagung

Der Autor dankt der Volkswagenstiftung für die finanzielle Unterstützung und Herrn Dipl.-Ing. Peter Rehn für seine Mitarbeit beim Verfassen dieses Referats.