

# NANO-DYNAMIK TRIBOLOGISCHER PAARUNGEN AUF PLASMASTRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN UND DEREN HERSTELLUNG



nanodyn

Schätzungen zufolge entstehen in den Industrieländern durch Reibung und Verschleiß jährliche Verluste in Höhe von ca. 5% des Bruttosozialproduktes. Insbesondere hinsichtlich der Möglichkeiten zur Erhöhung des Wirkungsgrades (Energieeffizienz) bzw. zur Einsparung von Energie ist das Optimierungspotential bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

Die Modifikation der Oberflächen verändert das Benetzungsverhalten gegenüber verschiedenen Medien. Dabei kann es sich um gezielt eingebrachte Zwischenmedien wie Schmierstoffe oder um Medien aus der Umgebung (Luftfeuchte, Wasser, Reinigungsmittel) handeln. Eine Modifikation des Benetzungsverhaltens beeinflusst direkt die tribologischen Eigenschaften einer Funktionsfläche in einem System und dadurch die Verlustgrößen Reibung und Verschleiß. Die Minderung von Reibung und Verschleiß führt zu einer höheren Ressourceneffizienz durch einen höheren Wirkungsgrad, einer längeren Bauteillebensdauer und ermöglicht die Konstruktion von leistungsfähigeren Bauteilen und Produktionsanlagen.

Mittels der Oberflächentechnik kann eine nachhaltige und umweltfreundliche Produktion realisiert werden, indem Oberflächen auf ihre Anwendung hin maßgeschneidert werden können, ohne die bereits optimierten Volumeneigenschaften (z.B. Gewicht, Härte, Elastizität) von Bauteilen zu ändern.

ISBN 978-3-8396-0402-1



9 783839 160402 1

FRAUNHOFER VERLAG

# **Nano-Dynamik tribologischer Paarungen auf plasmastrukturierten Oberflächen und deren Herstellung**

**Ergebnisbericht des BMBF Verbundprojektes NANODYN**

**Dr. Michael Haupt (Hrsg.)**

**Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik  
Stuttgart**



## **nanodyn**

**Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten der Projektpartner wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb des Rahmenkonzeptes „Forschung für die Produktion von morgen“ mit den Förderkennzeichen 02PO2480, 02PO2481, 02PO2482, 02PO2483, 02PO2484 und 02PO2485 gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut.**

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**



## Vorwort

Für die Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen im weltweiten Markt wird die Ressourceneffizienz zunehmend von entscheidender Bedeutung. In den Industrieländern entstehen durch Reibung und Verschleiß Schätzungen zufolge jährliche Verluste in Höhe von ca. 5 v.H. des Bruttozialproduktes. Durch innovative Oberflächentechnik kann eine nachhaltige und umweltfreundliche Produktion realisiert werden. Oberflächen können auf ihre Anwendung hin maßgeschneidert werden, ohne die bereits optimierten Volumeneigenschaften, wie beispielsweise Gewicht, Härte und Elastizität, von Bauteilen zu ändern. Insbesondere die Möglichkeiten zur Erhöhung des Wirkungsgrades und der Energieeffizienz bzw. zur Einsparung von Energie ist das Optimierungspotential bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

Im Verbundprojekt "NANODYN" konnte mit Hilfe funktionalisierter Oberflächen die Ressourceneffizienz von Produkten entscheidend verbessert werden. Mit nanoskaliert strukturierten Schichten können nun definierte Oberflächen von Produkten und Bauteilen aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen modifiziert werden. Anwendungsfelder dieser Herstelltechniken sind Bauteile aus der Luftfahrt, die Beschichtung von technischen Textilien und von Wälzlagern.

Im Rahmen des Verbundvorhabens konnten beispielsweise auf verschiedenen Folien-, Vliesstoff- und Gewebeerflächen nicht nur definierte langzeitstabile Benetzungseigenschaften eingestellt werden, sondern diese zugleich zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bei geeigneter Auswahl der Schichtkomponenten genutzt werden. Weiterhin ist es in diesem Projekt gelungen, laborbasierte Testmethoden zu entwickeln, mit denen das Vereisungsverhalten beim Auftreffen unterkühlter Tröpfchen auf Oberflächen, z.B. auf Flugzeugflügel, kostengünstig und realitätsnah untersucht und bewertet werden können. Der positive Einfluss einer Plasmamodifizierung von Oberflächen an Hybrid-Wälzlagern wurde für verschiedene Medien bei wälzlagertypischer Belastung nachgewiesen. Neben Sonder-schmierstoffen waren dies wässrige, fetthaltige und saure Medien. Unter bestimmten Bedingungen konnte eine Reduzierung der Reibung um bis zu 40 v.H. ermittelt werden. Auch die Reinigung der Lager wurde durch das angepasste Benetzungsverhalten der verschiedenen Oberflächen deutlich verbessert. Dadurch wird die Gefahr der Keimbildung im Prozess reduziert. Die entwickelten Simulationen auf atomarer Ebene ermöglichen dabei detaillierte Einblicke in die Abläufe des Reibungsvorgangs.

Die Projektergebnisse werden durch die beteiligten Technologieunternehmen verwertet. Erkenntnisse aus dem Projekt werden im Rahmen von Vorlesungen in die universitäre Ausbildung der beteiligten Forschungsinstitute einfließen. Im Rahmen von Messeauftritten wurden die Potenziale dieser Beschichtungsverfahren demonstriert und eine industrielle Verbreitung der Technologie unterstützt.

Die Partner in diesem Verbundprojekt wurden im Rahmenkonzept „Forschung für die Produktion von morgen“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Allen sei an dieser Stelle gedankt, die mit ihrem Wissen, Engagement und ihren Erfahrungen an dieser Forschungs- und Entwicklungsarbeit mitgewirkt haben.

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Projektträger Karlsruhe  
Bereich Produktion und Fertigungstechnologien (PTKA-PFT)

Stefan Scherr

April 2012

The logo for nanodyn features the word "nanodyn" in a bold, blue, lowercase sans-serif font. The letter 'n' is significantly larger than the other letters. Within the upper loop of the 'n', there are two stylized, white, circular shapes that resemble eyes or sensor lenses, giving the logo a futuristic and intelligent appearance.

BETREUT VOM



**PTKA**  
**Projektträger Karlsruhe**

Karlsruher Institut für Technologie

# Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>KURZBESCHREIBUNG DES VORHABENS .....</b>	<b>6</b>
2.1	Stand der Technik .....	6
2.2	Projektpartner .....	10
<b>3</b>	<b>ARBEITSPLANUNG.....</b>	<b>21</b>
3.1	Produktion von plasmafunktionalisierten Werkstücken .....	21
3.2	Simulation der Tribologie in Wälzlagern.....	23
3.3	Simulation der Eisbildung und der Benetzungseigenschaften .....	24
3.4	Tribometrische Untersuchungen der Gleitreibung unmodifizierter und plasmamodifizierter Wälzlager-Komponenten .....	25
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>26</b>
4.1	Herstellung von reibungsreduzierten Wälzlagern für die Produktionstechnik.....	26
4.1.1	Produktion von plasmabeschichteten Wälzlagerkomponenten.....	27
4.1.2	Homogenität der Beschichtung .....	28
4.1.3	Stabilitätstest gegenüber Säuren und Laugen. ....	29
4.1.4	Aufskalierung der Plasmaprozesse .....	30
4.1.5	Simulation tribologischer Effekte .....	31
4.1.6	Untersuchung der Reibung an plasmamodifizierten Wälzlagern und Wälzlagerkomponenten.....	40
4.2	Herstellung von Anti-Eis-Oberflächen zur Reduzierung der Eishaftung auf Flugzeugtragflächen .....	55
4.2.1	Produktion von plasmafunktionalisierten Folien für Anti-Eis-Anwendungen .....	58
4.2.2	Simulation der Eisbildung .....	61
4.2.3	Untersuchung der Eishaftung an plasmamodifizierten Folien.....	70
4.2.4	Untersuchung des Kristallisationsmechanismus in Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit...74	
4.2.5	Untersuchung der Eishaftung mittels dynamischer Anregung .....	78

4.2.6	Performance Analyse einer Riblet-Folie mit und ohne CHF3-Funktionalisierung.....	80
4.2.7	Untersuchung des Vereisungsverhaltens im Windkanal.....	81
4.2.8	Erzeugung von Klareis .....	85
4.2.9	Erzeugung von Raueis .....	87
<b>4.3</b>	<b>Produktion von plasmafunktionalisierten Folien, Vliesstoffe und Gewebe .....</b>	<b>89</b>
4.3.1	Plasmafunktionalisierung von Folien, Vliesstoffen und Geweben.....	89
4.3.2	Simulation der Benetzungseigenschaften .....	101
4.3.3	Untersuchung der Benetzung an plasmamodifizierter Proben.....	102
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>112</b>
<b>6</b>	<b>VERÖFFENTLICHUNGEN .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>118</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>119</b>

## 1 Einleitung

Schätzungen zufolge entstehen in den Industrieländern durch Reibung und Verschleiß jährliche Verluste in Höhe von ca. 5% des Bruttosozialproduktes. Insbesondere hinsichtlich der Möglichkeiten zur Erhöhung des Wirkungsgrades (Energieeffizienz) bzw. zur Einsparung von Energie ist das Optimierungspotential bei weitem noch nicht ausgeschöpft [1], [2]. Ressourcen müssen geschont (Ressourceneffizienz) und nachhaltige Beiträge zum Umweltschutz geleistet werden. Diese Punkte sind besonders im Hinblick auf den Klimawandel durch erhöhte CO<sub>2</sub>-Emissionen zu betrachten. Mittels der Oberflächentechnik kann eine nachhaltige und umweltfreundliche Produktion realisiert werden, indem Oberflächen auf ihre Anwendung hin maßgeschneidert werden können, ohne die bereits optimierten Volumeneigenschaften (z.B. Gewicht, Härte, Elastizität) von Bauteilen zu ändern.

Die Anforderungen an Wirkungsgrad und Leistungsdichte moderner Produktionsanlagen nehmen ständig zu. Wälzlager sind in vielen Produktionsmaschinen Schlüsselprodukte, sie haben entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad bei der Nutzung und Übertragung mechanischer Energie. Wälzlager zählen zu den am häufigsten eingesetzten Maschinenelementen, ihre Zuverlässigkeit und ihr Wirkungsgrad entscheiden über die Wirtschaftlichkeit einer Produktionsmaschine.

Auch die Anforderungen an Wälzlager hinsichtlich Leistung (Drehzahl, Drehmoment) und Effizienz (Baugröße, Lebensdauer) auch unter schwierigen Umgebungsbedingungen nehmen ständig zu. Wälzlager für hochkomplexe Produktionsanlagen (z.B. Abfüllanlagen in der Lebensmitteltechnik) können heute nicht mehr konventionell geschmiert werden. Hier werden bereits Hybrid- und Keramikwälzlager eingesetzt, die ohne Schmierstoff oder medien geschmiert laufen. Zum einen vermindert die Materialkombination Keramik-Stahl den adhäsiven Verschleiß, zum anderen werden diese Oberflächen von einigen Medien benetzt. In der Praxis hat sich gezeigt, dass mediengeschmierte Hybridwälzlager reibungsarm und mit geringem Verschleiß laufen können, und dies, obwohl nach der klassischen Elastohydrodynamik-Theorie kein ausreichender Schmierfilm vorhanden ist. Trotzdem muss der Materialverschleiß im Lager für die zukünftigen Anforderungen deutlich reduziert werden.

Die Vereisung an Flugzeugen ist eine sicherheitsrelevante Erscheinung, die im ungünstigsten Fall zu Flugzeugabstürzen führen kann. Sie tritt bei Verkehrsflugzeugen insbesondere in der kritischen Start- und Landephase auf. Windkanaltests zeigten, dass eine dünne Eisschicht – nicht dicker und rauer als ein Blatt grobes Schleifpapier – den Auftrieb um 30 % (!) reduziert und den Luftwiderstand um bis zu 40 % (!) erhöht. Am Boden, direkt vor dem Start, muss eine zeitintensive Besprühung mit Enteisungsmitteln durchgeführt werden, die gesammelt und entsorgt werden müssen. Um die Vereisung während des Fluges zu verhindern wird bei Verkehrsflugzeugen heute ausschließlich die Beheizung der Flügelvorderkanten durch heiße Luft aus den Triebwerken („Bleed Air“) eingesetzt. Diese Technik ist beim Übergang von metallischen Flugzeugstrukturen zu CFK-Strukturen („schwarzes Flugzeug“) nicht mehr einsetzbar. Eine Alternative für die Enteisung bzw. die Vermeidung von Eisbildung auf CFK-Strukturen, die derzeit grundsätzlich verfügbar ist, besteht in der Beheizung durch in

---

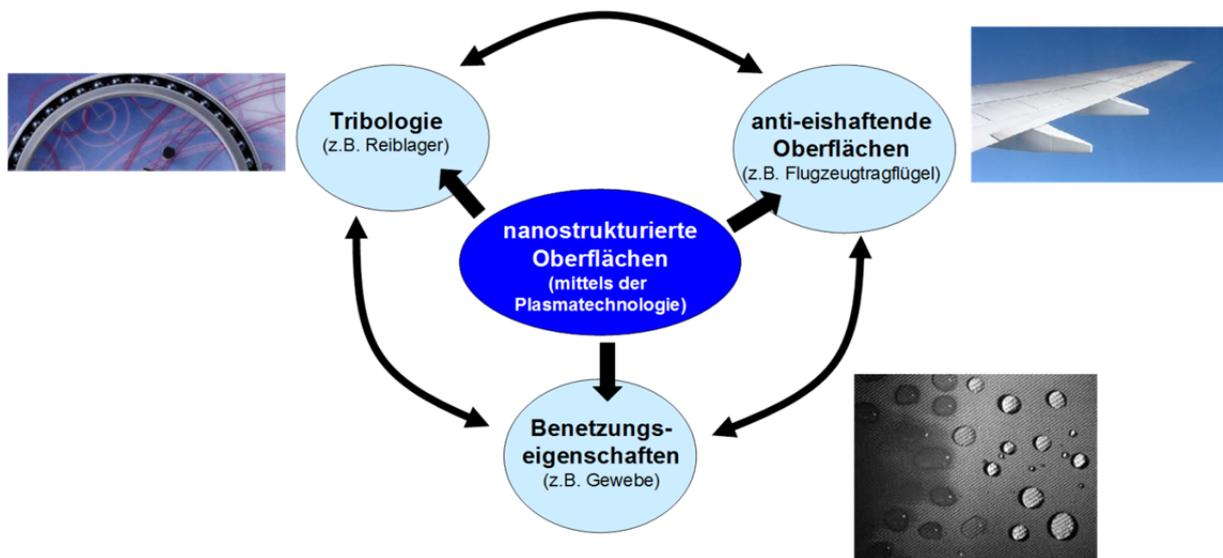
das CFK-Bauteil einlamierte Heizleitergewebe (Widerstandsheizung). Diese Technologie ist fertigungsintensiv und verbraucht im Einsatz viel elektrische Energie (zwischen 1000 und 4400 Watt/sqft, entsprechend der thermischen Leistung bei der „Bleed-Air“-Beheizung), welche an Bord zusätzlich erzeugt werden muss (mit entsprechenden Folgen für Treibstoffverbrauch, Luftverschmutzung etc.). Ziel des Vorhabens war es daher durch geeignete Modifikation der Oberfläche (lackiertes CFK, lackiertes Al), wie Strukturierung und chemische Funktionalisierung, die Vereisung zu verhindern oder zumindest so stark zu reduzieren, dass wesentlich weniger Energie zur Enteisung benötigt wird. Durch die im Verbund gemeinsam entwickelten Grundlagen zu Haftungs/Enthaftungs- und hydrodynamischen Vorgängen wurde die Basis für eine gezielte Oberflächenmodifizierung geschaffen. Die daraus abgeleiteten optimierten Oberflächen wurden experimentell dargestellt und deren Wirksamkeit an Prüfkörpern in einer speziellen Vereisungskammer getestet. Im Rahmen des Projektes wurde auch eine Optimierung der Vereisungskammer /Entwicklung eines Eishafttestes durchgeführt, um deren Ergebnisse mit extrem arbeits- und kostenintensiven Windkanal bzw. Flugtest korrelieren zu können. Da Schichtsysteme nur dann erfolgversprechend umgesetzt werden können, wenn sie eine entsprechende Beständigkeit aufweisen, sind für ausgewählte Systeme auch Erosionsbeständigkeitsuntersuchungen (Regen-, bzw. Sanderosionstest) durchgeführt worden.

Das Ziel des NANODYN-Verbundprojektes war, Oberflächen von Wälzlagern, Folien (Gewebe) und Flugzeugflügeln mittels Plasmaprozessen chemisch und topographisch so auszurüsten, dass die benetzenden und tribologischen Eigenschaften der Oberflächen gezielt auf ihre Anwendung hin angepasst produziert werden können.

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens gliederte sich in zwei Bereiche:

1. **Entwicklung von Produktionstechnik**, die durch gezielt lokal strukturierte Oberflächenbeschichtungen energieeffizientere und ressourcenschonendere Bauteilfunktionen ermöglichen.
2. **Erforschung und Simulation** von mikro- und nanoskopischen Vorgängen auf reibenden und be- und entnetzenden Oberflächen, die wirtschaftlich herstellbar werden sollen.

Kennzeichnend für dieses Projekt war der Ansatz, die technischen Anforderungen auf die Beschaffenheit der Grenzflächen zurückzuführen und durch eine nanoskalig strukturierte Schicht zu beeinflussen (Abbildung 1).



**Abbildung 1: Nanostrukturierte Oberflächen beeinflussen verschiedene Anwendungsfelder der beteiligten Projektpartner und bilden die gemeinsame Basis für die Funktionalisierung.**

Für die Anwender ist vor allem der extrem weite Anwendungsbereich der hier verwendeten Plasmabeschichtung ein entscheidender Vorteil. Dieses Verfahren kann sehr gut an unterschiedliche Oberflächen (beschrieben durch Geometrie, Porosität, Rauheit, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit) angepasst werden. Mit den Projektpartnern PINK und dem Fraunhofer IGB hat das Konsortium zudem kompetente Partner mit im Verbund, die die Prozess- und Anlagenentwicklung für den industriellen Einsatz der Beschichtungsprozesse übernehmen. Durch den breiten Anwendungsbereich der Plasmabeschichtung erscheint auch die parallele Entwicklung für die unterschiedlichen Anforderungen sinnvoll und erfolgversprechend, da in allen Fällen die Strukturierung der Oberfläche zur Steuerung der Benetzungseigenschaften die zentrale Rolle spielt. Damit ergeben sich aus Sicht der Industriepartner folgende Anforderungen:

- Steuerung der Benetzung von Oberflächen für Wasser und andere Medien (z.B. die Benetzung von Tragflügeln, von Folien und Geweben, der Funktionsflächen von Wälzlagern)
- Beeinflussung von Reibungsvorgängen auf der Oberfläche mit und ohne Umgebungsmedien (Tragflügel, Wälzlager)
- Steigerung der Lebensdauer durch Vermeidung von Verschleiß (Gewebe, Wälzlager) und durch Vermeidung kritischer Situationen (Eisbildung am Tragflügel) sowie durch Vermeidung von Korrosion

Mit den Projektpartner EADS wurden nanoskalige Schichten zur gezielten Steuerung der Benetzung von Flugzeugtragflächen entwickelt. Die Vorgänge bei der Benetzung einer Tragfläche mit Wasser (Filmbildung) und die Haftung auf der Oberfläche entscheidet über die Bildung von Eisschichten. Das Ziel ist hierbei, die Eisbildung auf Oberflächen zu reduzieren

oder so zu beeinflussen, dass unter dynamischen Bedingungen (unter Luftströmung) die Entthftung gefördert wird. Kleine Eiskristalle können im Luftstrom mitgerissen werden, dazu muss aber die Ausbildung einer geschlossenen Eisschicht verhindert werden. Dies sollte mit Hilfe funktionaler Schichten erreicht werden, die eine großflächige Anhaftung des Wassers verhindern. Damit ist nicht nur ein erheblicher Sicherheitsgewinn verbunden, sondern die heute noch sehr aufwendige Beheizung der Flugzeugflügel kann dadurch reduziert werden. Für die Generierung der Energie zur Enteisierung sind heute etwa 30% des Treibstoffverbrauchs der Triebwerke zu veranschlagen. Unter Zugrundelegung eines Bedarfs von ca. 4000 W/sqft Heizleistung für den Enteisierungseffekt kann eine maximale (durchschnittliche) Einsparung des Energiebedarfs von etwa 10.000-20.000 KWh pro Flugzeug und Jahr abgeschätzt werden (ca. 60 Tage/Jahr Eisbedingungen, 2-4 Flüge/Tag). Die Konzeption neuer Tragflügel kann zudem gewichtsparend und damit ressourcenschonend ausgeführt werden. Dies gilt vor allem für den Einsatz moderner Verbundwerkstoffe, deren Verwendung im Flugzeugbau auch für den Bereich der Tragflügel diskutiert wird.

Auch flexible Oberflächen auf Folien oder Geweben konnten durch nanoskalige Schichtsysteme hinsichtlich ihrer Benetzungs- und Haftigenschaften verändert werden. Dabei kann es sich, wie beim Beispiel des Tragflügels, um den Schutz vor einer vollständigen Benetzung handeln. Denkbar sind aber auch Schichtsysteme, die eine besonders gute Anhaftung bestimmter Medien bewirken. Dabei kann es sich um Wasser (bzw. wässrige Medien) handeln, aber auch Kohlenwasserstoffe (z.B. Mineralöl) oder perfluorierte Polyether (z.B. PFPE-Öle) sind mögliche Umgebungsmedien. Insbesondere bei der Herstellung aufwendiger Mehrschichtsysteme spielt die gezielte Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Substrats oder der Deckschicht im Schichtsystem eine wichtige Rolle. Die Entwicklung geeigneter Schichten- und Beschichtungsmethoden für flexible Oberflächen (als Rollenware) wurde innerhalb des Projektkonsortiums von der Firma ROWO durchgeführt.

Durch neue und strengere Anforderungen an die Bio- und Umweltverträglichkeit von Schmierstoffen und Medien kommen auch bekannte Funktionselemente, wie Wälzlager, an ihre Einsatzgrenzen. Durch neue Lagerkonstruktionen und mit Hilfe innovativer Werkstoffe (z.B. Keramiken) können die Leistungsgrenzen (Drehzahlen, Lasten) eines Wälzlagers zwar erheblich gesteigert werden, die wirtschaftlich nutzbare Gebrauchsdauer wird aber oft durch kritische Umgebungsbedingungen eingeschränkt. Der Projektpartner CEROBEAR ist führend in der Herstellung von Keramikwälzlagern und beschreitet neue Wege in der Wälzlagertechnik. In modernen Produktionsanlagen werden möglichst geringe Mengen von Schmier- und Hilfsstoffen eingesetzt. Daneben wird die Substitution teurer und komplexer Schmierstoffe durch kostengünstige, biologisch verträgliche Medien gefordert. Wälzlager, die beispielsweise in der Lebensmitteltechnik (z.B. Abfüllanlagen, Handhabungsgeräte) eingesetzt werden, müssen trotz Mediensmierung immer längere Standzeiten erreichen. Idealerweise könnten diese Lager, wie auch die Umgebungsbauteile, regelmäßig sterilisiert werden: konventionelle Schmierstoffe sind dadurch ausgeschlossen. Ein Betrieb unter derartigen Bedingungen (permanente Mischreibung) ist nur mit optimierten, den Schmierfilmaufbau unterstützenden Oberflächen möglich. Insbesondere die Nanofunktionalisierung kritischer Oberflächen im Wälzlager ist eine effektive und wirtschaftlich attraktive Alternative zu anderen Beschich-

tungsverfahren (z.B. harte Schutzschichten oder dicke Lackierungen) und lässt sich gut in den Produktionsprozess integrieren.

Sowohl die Eishaftung auf einer Oberfläche in der Problemstellung des Projektpartners EADS als auch die Reib- und Verschleißthematik des Projektpartners CEROBEAR sind innerhalb dieses Projektes eng mit der Frage nach der Struktur und Wechselwirkungen an den Grenzflächen auf der Nanoskala verknüpft. Dies ergibt sich schon allein aus dem Projektansatz, dass diese sich auf der Mikroskala zeigenden Eigenschaften durch eine Nanofunktionalisierung der Oberflächen beeinflussbar sind bzw. beeinflusst werden sollen. Hier werden die Ergebnisse der atomistischen Simulationen an der Universität Bremen in zweifacher Weise beitragen. Die genauen Zusammenhänge zwischen experimentell beobachtbaren Parametern (Eishaftung, Benetzbarkeit durch Schmiermittel und Wasser) und der Zusammensetzung und Struktur der Funktionalisierung wurden mit Hilfe einer atomaren Betrachtung ermittelt.

Im Falle der Eishaftung können z. B. lokale Aufschmelz- und Phasenumwandlungsprozesse an der Grenzfläche experimentell nicht beobachtet werden. Hier ist es nur mittels atomistischer Simulationen möglich, zu einem ersten grundlegenden Verständnis beizutragen und daraus Schlussfolgerungen zu ziehen, in welcher Weise dies die Hafteigenschaften beeinflusst und wie diese gegebenenfalls minimiert werden können.

Durch direkte Simulation auf der Nanoskala wurde weiterhin aufgeklärt, wie sich die durch die Funktionalisierung erzielten Veränderungen der Oberflächen auf die Reibmechanismen zwischen unterschiedlichen Körpern bei Anwesenheit von Schmiermitteln auswirken.

In diesem Verbund ergeben sich aus der Produktion hochwertiger Industriegüter, wie technische Gewebe, Luftfahrtbauteile und Wälzlager unterschiedliche Anforderungen an die Oberflächencharakteristik. Untersuchungen zeigten, dass in den genannten Anwendungsfällen die Benetzung der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielt und dass die Funktionalisierung mit einer nanoskopisch strukturierten Schicht für alle eingesetzten Substrate eine gezielte Anpassung der Oberfläche ermöglichte.

## 2 Kurzbeschreibung des Vorhabens

In dem Projekt „NANODYN“ wurde mit Hilfe funktionalisierter Oberflächen die Ressourceneffizienz von Produkten entscheidend verbessert. Mit nanoskalig strukturierten Schichten konnten Oberflächen von Produkten und Bauteilen aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen modifiziert werden. Die Modifikation der Oberflächen verändert das Benetzungsverhalten gegenüber verschiedenen Medien. Dabei kann es sich um gezielt eingebrachte Zwischenmedien wie Schmierstoffe oder um Medien aus der Umgebung (Luftfeuchte, Wasser, Reinigungsmittel) handeln. Eine Modifikation des Benetzungsverhaltens beeinflusst direkt die tribologischen Eigenschaften einer Funktionsfläche in einem System und dadurch die Verlustgrößen Reibung und Verschleiß. Die Minderung von Reibung und Verschleiß führt zu einer höheren Ressourceneffizienz durch einen höheren Wirkungsgrad, einer längeren Bauteillebensdauer und ermöglicht die Konstruktion von leistungsfähigeren Bauteilen und Produktionsanlagen.

Für dieses Projekt hatte sich ein Konsortium aus zwei Forschungsinstituten und vier Firmen gebildet, das mit Hilfe neu entwickelter, nanoskalig strukturierter Schichten die tribologischen Eigenschaften ausgesuchter Anwendungsfelder aus der Luftfahrt (EADS), der Beschichtung von Bandwaren (ROWO) und von Wälzlagern (CEROBEAR) gezielt modifizierte. Die Entwicklung der Schichttechnologie im Labormaßstab, unterstützt durch rechnerische Simulationsverfahren wurde durch die Institute (Fraunhofer IGB, Universität Bremen) durchgeführt. Durch die Einbindung eines Anlagenherstellers (PINK) wurde die Skalierung des Beschichtungstechnologie auf Bauteile und Produkte im Serienmaßstab sichergestellt.

Folgende Partner kooperierten in dem Projekt:

- Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB
  - Universität Bremen
  - CEROBEAR GmbH
  - ROWO GmbH
  - PINK GmbH Thermosysteme
  - EADS
- } **Forschung und Entwicklung**
- } **Industriepartner**

### 2.1 Stand der Technik

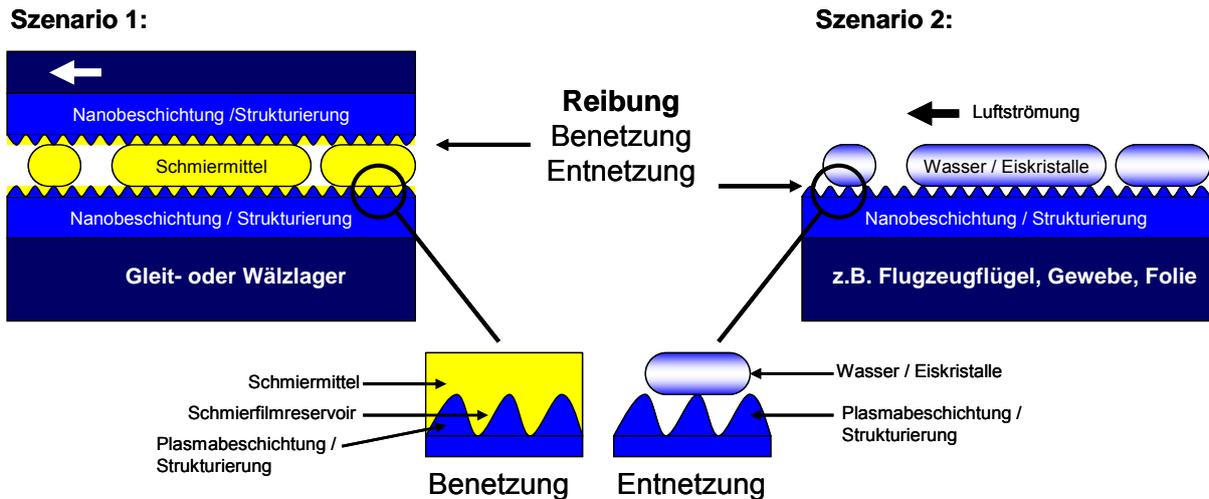
Obwohl schon seit Jahrhunderten bekannt ist, dass durch die Schmierung die Reibung herabgesetzt werden kann, gibt es in der Literatur kein allgemein anerkanntes Modell, welches die atomaren Prozesse, die zur Reibung führen, zufriedenstellend beschreibt. Der nanoskopische Ursprung der Reibung wird zurzeit in der Literatur heiß diskutiert [1], [3], [4], [5]. Trotz jahrelanger intensiver Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet, ist der genaue Mechanis-

mus der vorrückenden Flüssigkeitsfront über eine feste oder gar strukturierte Oberfläche nur teilweise verstanden [7]. Daher sind Voraussagen über das dynamische Be- und Entnetzungsverhalten von Flüssigkeitsfilmen auf Oberflächen nur sehr beschränkt möglich. Dieses unvollständige Verständnis beruht zum einen auf der Vielzahl von Einflussparametern und deren große Bandbreite (Materialien, Viskosität, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel, Benetzungsgeschwindigkeit, usw.). Außerdem finden dynamische Benetzungsprozesse auf einer Skala vom makroskopischen bis hin zum molekularen Bereich statt. Der Beobachtung sind hingegen nur die makroskopischen Phänomene und Eigenschaften zugänglich, z.B. Viskosität, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel.

Die primäre Wechselwirkung zwischen verschiedenen Stoffen findet an der Phasengrenze statt und ist durch die dort wirksamen intermolekularen Kräfte bestimmt. Stärke und Art dieser Kräfte bestimmen die Grenzflächenenergie und damit über die Benetzbarkeit eine Vielzahl von technisch relevanten Größen wie Haftung, Bedruckbarkeit und Lackierbarkeit oder Adsorption von Stoffen. Diese Größen werden in erster Näherung oft **statisch** betrachtet, unterliegen aber in vielen technischen Anwendungen **dynamischen** Nebenbedingungen. Dies trifft beispielsweise auf die Paarungen Haftung/Enthaftung, Benetzung/Entnetzung und vor allem auf sämtliche tribologische Anwendungen zu. Die Projektpartner wollen sich dabei auf ein dreiphasiges, dynamisches System mit zwei Szenarien konzentrieren:

**Szenario 1: Zwei** reibende Grenzflächen (Festkörper z.B. Kunststoff, Keramik, Metall oder Verbundwerkstoff) und **eine** flüssige Phase (Wasser, Schmierstoff), die die Trennung der reibenden Flächen bewirkt. Diese Situation ist in geschmierten Wälzlagern gegeben (Industriepartner CEROBEAR). Die Nanostrukturierung verbessert Benetzung und Haftung des Schmierstoffes und verhindert so einen Schmierfilmabriss. In Wälzlagern wurde bereits gezeigt, dass eine nur wenige Nanometer dicke Plasmapolymerschicht Reibung und Verschleiß nachhaltig minimieren kann [8]. Dies sind entscheidende Voraussetzungen für eine Steigerung der Bauteileffizienz.

**Szenario 2: Eine** Flüssigkeit (z.B. Wasser), die **eine** strukturierte Oberfläche entnetzt und damit das Vereisungsverhalten oder die Lackierbarkeit beeinflusst; die **dritte** Phase im betrachteten System wäre die umströmende Luft. Die Oberfläche kann z.B. ein Flugzeugflügel oder aber auch ein Gewebe oder Vlies darstellen (Projektpartner ROWO und EADS). Die Nanostrukturierung in Kombination mit der Oberflächenchemie bewirkt in diesem Fall eine Entnetzung des Wasserfilmes bzw. eine Haftungsminderung der Eiskristalle. In Abbildung 2 sind schematisch die beiden Szenarien dargestellt.



**Abbildung 2: Reibungsvorgänge auf Oberflächen (Gleit- und Haftreibung) und innere Reibung in Schmiermittel bzw. Wasser.**

In beiden Fällen muss man die Flüssigkeit unter hydrodynamischen und thermodynamischen Gesichtspunkten auf den Oberflächen betrachten. Strukturierte Oberflächenbeschichtungen geben dabei die Grenzfläche zur schmierenden (Szenario 1) oder abperlenden Flüssigkeit (Szenario 2) vor. Entscheidend für die tribologischen Fragestellungen sind dabei die Chemie (Oberflächenenergie) und die Topographie der strukturierten Ober- und Grenzflächen.

In der Literatur werden einige neue Ansätze zum Verständnis der Reibung unter Anwesenheit eines Schmiermittels auf der Nanometerskala diskutiert [1], [3], [4], [5], [6]. Wenn der Abstand zwischen den reibenden Flächen immer geringer wird und molekulare Dimensionen erreicht, ist nicht geklärt, welche hydrodynamischen Vorgänge die Reibung bestimmen. Einige resultierende Fragen sind: Lässt sich das Phasensystem fest-flüssig-fest mit der klassischen Reynolds-Gleichung beschreiben, wenn die Dicke des Schmierfilms mit der Molekülgröße des Schmierstoffes vergleichbar wird? Wo sind die Grenzen der Kontinuumstheorie? Und wie wirken sich dünne Schmierfilme in Kombination mit strukturierten Oberflächenbeschichtungen auf die Reibung aus? Bei Schmierfilmen, die sich zwischen zwei Grenzflächen ausbilden, muss beachtet werden, dass sie gegebenenfalls ihre rheologischen und ihre physikalischen Eigenschaften dramatisch verändern können, wenn eine gewisse Dicke unterschritten wird. Es kann zu geordneten Strukturen im Schmierfilm, wie auch zu einer stark erhöhten Viskosität oder gar zu Phasenumwandlungen kommen.

Die beteiligten Industriepartner haben eine Auswahl von Produkten getroffen, deren Eigenschaften mit Hilfe der Projektergebnisse modifiziert und verbesserte werden konnte. Dazu zählen Hybridwälzlager (Projektpartner CEROBEAR) sowie Kunstfasergewebe als Rollenware (Projektpartner ROWO), deren Funktion (Reibung, Benetzung) durch eine Oberflächenbeschichtung optimiert wird. Ebenso war vorstellbar, dass eine nanoporöse Plasmapolymerschicht als Reservoir für Wirksubstanzen oder Schmiermitteln dienen konnte. Diese Substanzen können dann im Gebrauch über längere Zeiten hinweg kontinuierlich abgegeben

werden. Diese Art von Release-Schichten ist neben den be- und entnetzenden Eigenschaften der Oberflächen besonders für den Projektpartner ROWO von großem Interesse, da dadurch funktionelle Gewebe realisiert werden könnten. Ebenso sollten die Benetzungseigenschaften von Fließstoffen so verändert werden, dass Feuchtesensoren langzeitstabil betrieben werden können.

Durch den Projektpartner Universität Bremen war es dem Verbund möglich vergleichende Computersimulationen zur Oberflächenoptimierung heranzuziehen. Die Simulationen gaben einen direkten Einblick in die komplexe, atomare Dynamik. Sie konnten zum einen zum besseren Verständnis der Reibung und Benetzung auf nanoskopischer Ebene beitragen und zum anderen dienten die Simulationen als wichtiger Inputparameter für weitere Experimente zur Optimierung der Oberflächeneigenschaften.

Die Beschichtungen sollten mittels PECVD-Verfahren (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) hergestellt werden. In der engeren Auswahl sind strukturierte, nanoporöse Fluor-Kohlenstoff- und amorphe Kohlenwasserstoff-Schichten. Die Strukturierung erfolgte dabei stochastisch auf einer Nanometerskala. Den Projektpartnern stand dazu eine große Auswahl an unterschiedlichen Plasmabeschichtungsreaktoren und Verfahren zur Verfügung (Projektpartner Fraunhofer IGB, PINK, EADS, ROWO).

In dem Projekt sollten dünne (< 50 nm), lokal strukturierte Plasmapolymerschichtungen auf Oberflächen entwickelt werden, die die genannten Eigenschaften erfüllen. Allen Anwendungen gemeinsam ist die gezielte Steuerung der dynamischen Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten auf Oberflächen. Als benetzende Flüssigkeiten kommen entweder Wasser (im Extremfall zum Eisübergang), wässrige Medien oder Schmierstoffe (z.B. auf Basis von PFPE) abhängig vom Einsatzort zum Einsatz.

Die Strukturierung findet auf der Nanometerskala durch einen Plasmabeschichtungsprozess statt, der auf den Oberflächen selbstorganisierende Strukturen ausbildet. Durch diese strukturierten Schichten können Oberflächeneigenschaften unabhängig vom Grundmaterial optimal auf die Beanspruchungen maßgeschneidert werden, z.B.:

- Steuerung der Be- und Entnetzung und der Eisbildung
- Verhinderung von Korrosion
- chemische Beständigkeit und Kompatibilität gewährleisten
- geringe Reibung
- Freisetzung von Wirk- bzw. Schmierstoffen

Ebenso können bei mikroskopischen Dimensionen der Schmierfilmdicke Phasenübergänge (Glasübergänge, Verfestigungen) eine Rolle spielen: „slip-stick“-Effekte wären die Folge.

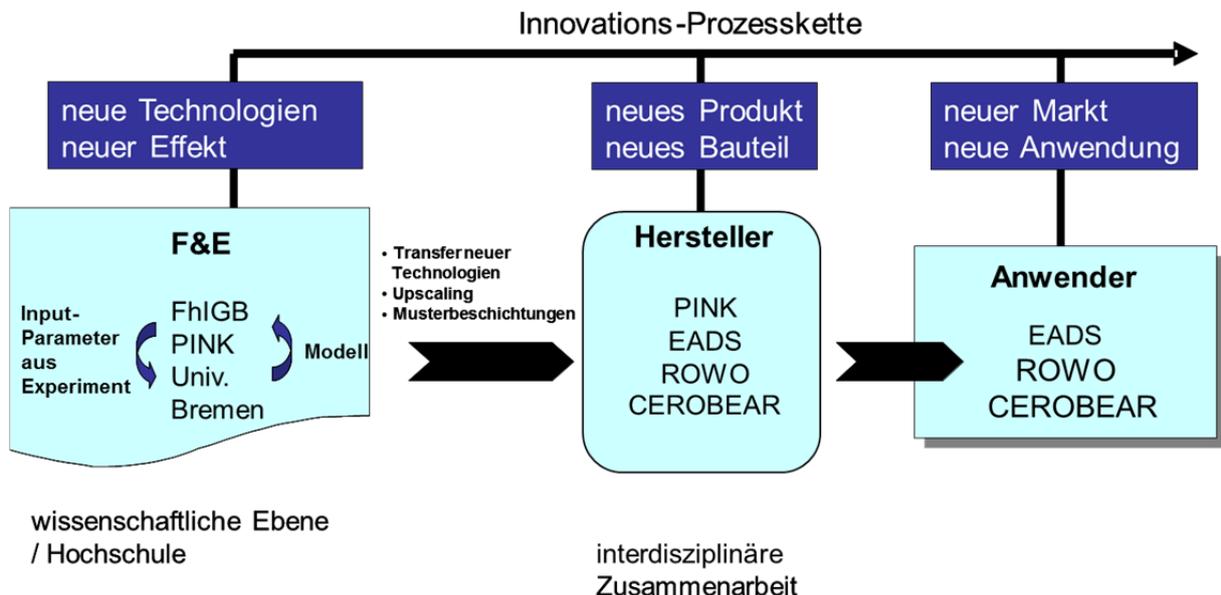
---

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Oberflächencharakterisierung zur Kontrolle der Schichten und Werkstoffe. Eine große Auswahl an Analytikmethoden, deren Auflösung teilweise bis in den Nanometerbereich geht, stand dem Verbund ebenfalls zur Verfügung (Projektpartner Fraunhofer IGB: z.B. Raster-Kraft-Mikroskopie AFM, Elektronenmikroskopie SEM, Photoelektronenspektroskopie ESCA, konfokale Mikroskopie, dynamischer Kontaktwinkel in verschiedenen Atmosphären bei unterschiedlichen Temperaturen zeitaufgelöst, Ellipsometrie, Raman- und Infrarot-Mikroskopie, hochauflösende Digitalmikroskopie).

## 2.2 Projektpartner

In dem vom BMBF geförderten Verbundprojekt „Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrttechnik“ (kurz „nanofunk“) wurden bereits wichtige Erkenntnisse zur Oberflächenbeschichtung von Bauteilen mittels der Plasmatechnologie erarbeitet. Der große Erfolg des Projektes spiegelt sich in den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Beschichtungen wider. Einige der Ergebnisse haben ihren Weg in die industrielle Anwendung bereits gefunden [8].

Insbesondere im Hinblick auf die benetzenden und tribologischen Fragestellungen von beschichteten Grenzflächen ist hier Handlungs- und Entwicklungsbedarf nötig, um die Produkte energieeffizienter und damit auch ressourcenschonender zu gestalten. Durch neue oberflächenfunktionalisierte Bauteile konnte die Marktposition von den beteiligten Unternehmen nachhaltig für den internationalen Wettbewerb gestärkt werden. Durch dieses Konsortium wurde zudem die gesamte Prozesskette von der Entwicklung über die Herstellung bis zur Anwendung abgebildet (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Die geschlossene Prozesskette (F&E -> Hersteller -> Anwender) erlaubt es, dass die Neuentwicklungen schnell auf den Markt eingeführt werden können.

Die Zusammenführung der Akteure der Prozesskette führt darüber hinaus zu einer engen Anbindung der wissenschaftlichen und institutionellen Partner an die Industrieunternehmen. Auf diese Weise werden nachhaltige Kristallisationspunkte zur Schaffung wichtiger Schlüsselkompetenzen an der Schnittstelle Nanotechnologie in Deutschland, auch über den Projektverbund hinaus, geschaffen. Die Förderung trug essentiell dazu bei, dass diese Ziele erreicht wurden. Im Folgenden werden die Projektpartner vorgestellt:

#### **Cerobear GmbH**

---

<i>Anschrift:</i>	Cerobear GmbH Kaiserstr. 100, 52134 Herzogenrath
<i>Ansprechpartner:</i>	Jens Wemhöner Email: JeWem@cerobear.de Tel.: 02407 9556 11
<i>Branche:</i>	Wälzlager
<i>Produkte:</i>	Keramik- und Hybridwälzlager, Sonderlager,
<i>Anzahl Mitarbeiter:</i>	115
<i>Umsatz:</i>	15 Mio. €
<i>Problemlage:</i>	Hybrid-Wälzlager kommen in Produktionsmaschinen und Anlagen mit hohen Anforderungen zum Einsatz. Dazu zählen auch Anlagen, in denen Wälzlager permanent unter Mischreibung betrieben werden (z.B. Abfüllanlagen in der Lebensmitteltechnik). Hybrid-Wälzlager können bei Mischreibung betrieben werden, allerdings wird eine Steigerung der Lebensdauer bei gleichem oder reduzierten Materialeinsatz gefordert.
<i>Zielstellung:</i>	Mit Hilfe von funktionalisierten Oberflächen wurden Reibung- und Verschleiß von Hybridwälzlager vermindert. Das Ziel war eine deutliche Steigerung der Ressourceneffizienz für medien- und mangelgeschmierte Wälzlager in Produktionsanlagen.

#### **ROWO Coating Gesellschaft für Beschichtungen mbH**

---

<i>Anschrift:</i>	ROWO Coating Gesellschaft für Beschichtungen mbH Allmendstr. 7 79336 Herbolzheim
-------------------	--

---

*Ansprechpartner:* Dr. Brunhilde Kindle-Hasse,

Email: b.kindle-hasse@rowo-coating.de  
Tel.: 07643 40015

*Branche:* Oberflächenveredelung; die Beschichtung flexibler, bahnförmiger Materialien, die Entwicklung beschichteter Produkte und der weltweite Vertrieb derart beschichteter Materialien

*Produkte:* Lohnbeschichtung, beschichtete Bahnware für EMV, beschichtete Dachunterspannbahnen, Spiegelfolien, Sensormaterialien, Dekor-Textilien

*Anzahl Mitarbeiter:* 20

*Umsatz:* 3,460 Mio. €

*Problemlage:* Derzeit gibt es keine Problemlösung für die Realisierung von beständigen eis- und schmutzabweisenden Flächen auf Folien-basis oder Vliesstoff- und Gewebebasis. Abriebbeständige kostengünstige Korrosionsschutzschichten sind auf Bahnware derzeit nicht am Markt verfügbar.

*Zielstellung:*

<i>Stand der Technik, derzeitige Probleme</i>	<i>Ziele</i>	<i>Produkt</i>
<p>Es ist derzeit kein Basismaterial (Folien oder Textilien) mit</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- beständigen eis- und schmutzabweisenden Oberflächen,</li> <li>- kostengünstigen abriebbeständigen Korrosionsschutzschichten als Bahnware am Markt verfügbar.</li> </ul>	<p>Herstellung von Folien und technischen Textilien (als Rollenware) mit <u>gezielt einstellbaren Benetzungseigenschaften</u> (hydrophil, hydrophob, anti-eis):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- abriebbeständige Anti-Eis-Folie,</li> <li>- korrosionsbeständige abriebfestere Metallschichten</li> </ul>	<p>neues Produkt: Anti-Eis Folie</p> <p>Verbesserung herkömmlicher Produkte</p>
<p>Korrosionsangriff und schlechte Benetzung der Al-Schicht auf Polyestervlies</p>	<p>langzeitstabile Al-Schicht mit guter Benetzung von Wassertropfen</p>	<p>neues Produkt: kostengünstiger Feuchtesensor</p>

		auf Basis von Al-Schichten
kostengünstige antistatische Al-Schichten -> Korrosionsangriff und Schmutzanlagerung in feuchter Umgebung	langzeitstabile antistatische Schicht ( $10^6$ Ohmsqr)	Beständigere Filtersysteme

*Qualifikation / Vorarbeiten:*

Das Hauptgeschäftsfeld der ROWO Coating GmbH liegt in der Vakuummetallisierung von bahnförmiger Ware wie Polymerfolien, Vliese oder Gewebe mittels PVD-Technik. Zur Verfügung stehen zwei Rollcoater, in denen eine Vielzahl an verschiedenen Metallschichten aufgedampft oder durch Sputtertechnik (4 Sputterquellen) abgeschieden werden können. Die max. Rollenbreite beträgt 1,65 m, der max. Rollendurchmesser 1 m und die max. Bahngeschwindigkeit 10 m/s (für Aufdampfprozesse). Seit Bestehen der Firma ROWO Coating ist die Haftungsverbesserung von Metallschichten mittels Plasmaquellen ein zentrales Thema in den Forschungsprojekten. Ein weiteres wichtiges Thema ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Metall-Polymerverbänden. Das Anforderungsprofil an das Rohmaterial und die darauf abgeschiedenen Schichten können sehr unterschiedlich sein. Ist eine gute Benetzbarkeit der Folienoberfläche und eine hohe Haftfestigkeit der Schichten gefordert, so wird die Folienoberfläche durch eine Plasmabehandlung entsprechend modifiziert.



**Abbildung 4: Rollcoater der ROWO Coating GmbH.**

Durch Plasmabehandlungen konnten auch Barriereigenschaften deutlich verbessert werden. Weitere Optimierungen der Haftfestigkeit wurden im Allgemeinen durch metallische Interfaceschichten erzielt, die mittels plasmagestützter Abscheideprozesse (Sputterverfahren) hergestellt wurden. Im Rahmen des zurückliegenden BMBF-Projektes „Nanofunk“ mit dem Teilvorhaben „Entwicklung von nanoskopischen transparenten Funktionsschichtsystemen auf Polymerfolien, -vliesstoffen und -geweben für den Architekturbereich“ wurden Nanoschichten im Labormassstab auf Bahnware abgeschieden. Anhand von mit den Aluminium, Kupfer oder Silber beschichteten Hochglanzfolien für Easy-to-Clean-Anwendungen konnte schon eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreicht werden, jedoch muss diese und die Abriebfestigkeit noch insbesondere für die Waschbarkeit bzw. Reinigbarkeit von Aluminiumschichten weiter entwickelt werden. Deutliche Verbesserungen in der Abriebfestigkeit standen bisher noch aus. Produktoptimierungen von derzeit auf dem Markt befindlichen Oberflächenveredelungen sind jedoch beispielsweise durch eine Nanofunktionalisierung als Hydrophob-Ausrüstung möglich, vorausgesetzt, dass die Haftfestigkeit jeder Einzelschicht im Schichtsystem gut ist und durch die richtige Auswahl der Schichtmaterialien keine elektrochemische Korrosion auftreten kann. Die Verbesserung der Abriebfestigkeit ist aus den bisherigen Erfahrungen nur durch eine intelligente Kombination aus abriebfesten Oberflächenstrukturen und Hydrophobausrüstungen erreichbar, die zudem aber noch kostengünstig hergestellt werden müssten, um im Architekturbereich Realisierungsmöglichkeiten zu erhalten. Im Bereich der grundlegenden Untersuchungen besteht noch weiterhin ein Bedarf an der Abklärung des Zusammenspiels aus Haftvermittlung, Schichtbildung und Korrosionsverhalten von dünnen nanofunktionalisierten Metallschichten. Für Forschungsprojekte werden derzeit bei ROWO Coating zwei Laborcoater genutzt, die von der Grundstruktur ähnlich wie die Produktionsrollcoater aufgebaut sind. Der einzige Unterschied ist der, dass es keine Wickeleinrichtung und Walzenkühlung gibt.

*Ausgewählte Publikationen:*

FKZ 03N8022D Teilvorhaben: „Nanofunktionalisierung auf Polymerfolien, -vliesstoffen und -geweben für den Architekturbereich

B. Kindle-Hasse, Barz: „Funktionale Beschichtung von Folien und technischen Textilien“, Otti Seminar Dez. 2006.

G. Grundmeier: Funktionalisierung von Stahloberflächen mit dünnen Plasmapolymerschichten, Galvanotechnik, S. 2720, 11/2005.

---

## **PINK GmbH Thermosysteme**

---

*Anschrift:* PINK GmbH Thermosysteme  
Am Kessler 6  
97877 Wertheim-Bestenheid

*Ansprechpartner:* Dr. Matthias Beß  
Email: [mbess@pink.de](mailto:mbess@pink.de)  
Tel.: 0 93 42 919 510  
Fax: 0 93 42 919 555

<i>Branche:</i>	Anlagenbau
<i>Produkte:</i>	<p>Vakuumtechnische Anlagen und Systeme nach Kundenspezifikation in den Produktbereichen</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Niederdruckplasma für die Oberflächenbehandlung</li><li>• Vakuumgestütztes Löten</li><li>• Trocknungs- und Prozesstechnik</li></ul>
<i>Anzahl Mitarbeiter:</i>	60
<i>Umsatz:</i>	11 Mio. € (2010)
<i>Problemlage:</i>	<p>Spezielle Anforderungen an die neu zu entwickelnden Beschichtungen führen zu Konsequenzen für die Beschichtungsverfahren und die verwendeten Anlagen. Dabei können Umbauten von Labor- wie auch Großanlagen notwendig werden.</p> <p>Prozesse, die im Labormaßstab entwickelt wurden, bedürfen der Fortentwicklung, um auf Großanlagen übertragen werden zu können.</p>
<i>Zielstellung:</i>	<p>Anlagenbau: Entwicklung, Herstellung, Einbau und Inbetriebnahme technischer Anpassungen für vorhandene Beschichtungsanlagen unter laufender Rückkopplung der erzielten Behandlungsergebnisse.</p> <p>Plasma-Prozesse: Durch Testbeschichtungen und Analyse der erhaltenen Ergebnisse wurden durch laufende Rückkopplung iterativ die idealen Parameter für funktionale Beschichtungen im Sinne des Projektantrags ermittelt (insbesondere für Anlagen im Produktionsmaßstab).</p>
<i>Qualifikation / Vorarbeiten:</i>	<p>PINK verfügt über langjährige Erfahrung im Bau von Niederdruck-Plasmaanlagen sowie in der einschlägigen Vorentwicklung und Prozessanpassung.</p>

---

**EADS Deutschland GmbH**

---

*Anschrift:* EADS Deutschland GmbH  
81663 München

---

*Ansprechpartner:* Dr. Franz Josef Gammel  
Email: franz.gammel@eads.net  
Tel.:+49 89 607 27982

*Branche:* Luft- und Raumfahrt

*Produkte:* Flugzeuge, Transportflugzeuge, Hubschrauber, Satelliten,

*Anzahl Mitarbeiter:* ca. 12.000

*Umsatz:* 2.470 Mio. €

*Problemlage:* Vereisung von Flugzeugen: Neue Schutzkonzepte für Übergang Metall- zu CFK-Strukturen sowie Reduzierung des Energieverbrauchs (→ Reduzierte Umweltbelastung).

*Zielstellung:* Entwicklung eis-verhindernder/vermindernder Oberflächen (Partnerbeitrag) und zugehöriger lab-basierter Testmethoden (EADS-Schwerpunkt)

*Qualifikation / Vorarbeiten:*

Langjährige Erfahrung in Oberflächenfunktionalisierung mit unterschiedlichsten Verfahren (galvanisch/chemisch, Dünnschichttechniken, Plasma, Thermisch Spritzen u.a.). Apparative und personelle Kompetenz für analytischen Untersuchungen und Tests von Oberflächen und Materialien. Erfahrung im Aufbau problemspezifischer Labortestmethoden (z.B. Regenerosionsprüfstand, Tribometer).

---

**Fraunhofer-Institut Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (Fraunhofer GB)**

---

*Anschrift:* Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik  
Nobelstr. 12  
70569 Stuttgart

*Ansprechpartner:* Dr. Michael Haupt  
Email: michael.haupt@igb.fraunhofer.de  
Tel.: 0711 970 4028

*Branche:* Forschung und Entwicklung

*Produkte:* Dienstleistungen im Bereich Forschung und Entwicklung

*Anzahl Mitarbeiter:* 13.630 (in der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der ange-

---

wandten Forschung e.V.)

250 (am Fraunhofer Institut Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik)

*Umsatz:* 1.071 Mio. €

*Problemlage:* Das Projektkonsortium benötigt für das hier vorgeschlagene Projekt dünne, funktionelle Schichten auf unterschiedlichsten Oberflächen für die Optimierung der tribologischen Problemstellungen. Das Fraunhofer IGB kann im Labormaßstab die benötigten Schichten mittels der Plasmatechnologie entwickeln.

*Zielstellung:* Das Fraunhofer IGB hat zwei wesentliche Ziele, die zum Gelingen des Gesamtprojektes beitragen, verfolgt.

1. Erzeugung von Funktionsschichten mittels Plasmaprozessen
2. Charakterisierung der erzielten funktionellen Oberflächen

*Arbeitsschwerpunkte:* Für das Projektkonsortium wurden unterschiedlich

- a) chemisch modifizierte Schichten (hydrophil/hydrophob)
- b) lateral strukturierte Oberflächen

auf

- a) Flachsubstraten (Anwender EADS)
- b) 3D-Körper, wie z.B. Reiblager (Anwender CEROBEAR)
- c) Folien, Textilien (Anwender ROWO)

benötigt. Um diese Vielfalt stemmen zu können, brachte das Fraunhofer IGB seine breite Kompetenz im Bereich Oberflächentechnologie in das Projektkonsortium ein.

Ebenso wurden für die Simulation vergleichende Experimente zur Herstellung von Modellschichten benötigt. Die Ergebnisse der Oberflächenanalytik an den Schichten dienten dabei wieder als Input für verbesserte Simulationen. Insbesondere die Kombination Oberflächenchemie mit der Oberflächenstrukturierung stellte eine große Herausforderung dar.

Des Weiteren musste bedacht werden, dass die Analytik, die auch später in der Produktion zur Qualitätssicherung herangezogen werden muss, zunächst für diese Art von Schichten erprobt werden musste. Bestimmte Analytikverfahren (z.B. zur Anti-Eishaftung) mussten grundlegend neu entwickelt werden. Das Hauptaugenmerk

lag dabei in der Findung von Methoden, die sich sowohl aus Kostengründen wie auch hinsichtlich des Zeitaufwandes für eine Qualitätssicherung überhaupt eignen.

*Qualifikation / Vorarbeiten:*

Das Fraunhofer IGB beschäftigt sich seit ca. 20 Jahren mit der Erforschung von Plasmatechniken, die von abtragenden Verfahren (Plasmafeinreinigung, Plasmaätzen, Plasmasterilisation) über die Funktionalisierung (Steuerung der Benetzbarkeit und definierte Erzeugung von monofunktionellen Oberflächen mit z.B. -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, SiO<sub>x</sub>-Gruppen) bis zur Schichtabscheidung reichen, die wiederum für unterschiedliche Anwendungen wie z.B. Verschleißschutz, Reibungsminderung, Lösemittelbeständigkeit, Anti-tack-Ausrüstung und Biokompatibilität optimiert werden. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Stabilität der Plasmaausrüstungen, was auch Adhäsion auf unterschiedlichen Substraten und Kohäsion der funktionellen Schichten beinhaltet, um vielfältige Anwendungen für die Ausrüstungen zu erschließen. Um dies zu erreichen, werden nicht nur die Prozessparameter optimiert oder verschiedene Verfahren wie continuous wave- oder Pulsplasmen eingesetzt, sondern auch eigene Anlagenkonzepte entwickelt und patentiert. Es stehen 14 Plasmaanlagen zur Verfügung, die Ausrüstungen im Labormaßstab erlauben (typischerweise Probengrößen von DINA4-Format). Neben der Schichtoptimierung mittels plasmatechnischer Verfahren ist auch ein breites Basiswissen über physikalische Grundlagen, die einen Einfluss auf Adhäsion und Benetzung haben, vorhanden. Zur Charakterisierung und Bewertung der funktionalisierten Oberflächen und der Plasmen, verfügt das Fraunhofer IGB über ein breites Spektrum oberflächenanalytischer Methoden und plasmadiagnostischer Verfahren, die im Projekt in Kombination eingesetzt werden.

*Ausgewählte Publikationen zu Thema Oberflächenfunktionalisierung mittels Plasmaprozessen:*

M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, Ch. Oehr, Fluorocarbon nano coatings for specific surface functionalization, NanoS 2006, 1, 23.

M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, Ch. Oehr, Niederdruckplasmaprozesse zur gezielten Funktionalisierung von Grenz- und Oberflächen, Jahrbuch der Oberflächentechnik 2006, 149.

J. Barz, M. Haupt, U. Vohrer, H. Hilgers, Ch. Oehr, Ultrathin carbon-fluorine film processing, Surface & Coatings Technology 2005, 453.

M. Haupt, J. Barz, Ch. Oehr, Creation and Recombination of Free Radicals in Fluorocarbon Plasma Polymers: An Electron Spin Resonance Study, Plasma Processes and Polymers 2008, 33.

U. Vohrer, Plasma Funktionalisation of Technical Textiles for Biomedical Applications, NanoS 2007, 18.

J. Barz, M. Haupt, K. Pusch, M. Weimer, Ch. Oehr, Influence of Fluorocarbon Plasma Polymer Films on the Growth of Primary Human Fibroblasts, Plasma Process and Polymers 2006, 540.

---

**Universität Bremen**

---

<i>Anschrift:</i>	Universität Bremen Am Fallturm 1 28359 Bremen
<i>Ansprechpartner:</i>	Prof. Dr. Thomas Frauenheim Email: thomas.frauenheim@bccms.uni-bremen.de Tel.: 0421 218 62340
<i>Branche:</i>	Forschung und Entwicklung
<i>Produkte:</i>	Universität
<i>Anzahl Mitarbeiter:</i>	-
<i>Problemlage:</i>	Für das Gelingen des Projektes ist grundlegendes Verständnis der komplexen Zusammenhänge zwischen Oberflächenstruktur und -chemie und der Benetzbarkeit bzw. Haftung sowie der Tribologie auf verschiedenen Skalen notwendig. Da diese experimentell bzw. in situ nicht zugänglich sind kann hier die Simulation durch die Universität Bremen einen wichtigen Beitrag leisten.
<i>Zielstellung:</i>	Das Bremer Zentrum für Computergestützte Materialwissenschaften an der Universität Bremen sieht die Entwicklung neuer, innovativer Simulationsmethoden die verschiedene Skalen vom Nano- bis in den Makrobereich überbrücken als seine wissenschaftliche Hauptaufgabe an. Diese wurden in enger Rückkopplung mit den Projektpartnern weiterentwickelt und verfeinert. Weiterhin sollten die Arbeiten den Weg zu voraussagenden Simulationen von wichtigen Parametern der Tribologie zwischen zwei reibenden Flächen eröffnen.
<i>Arbeitsschwerpunkte:</i>	Ein Arbeitsschwerpunkt lag in der Simulation tribologischer Parameter von verschiedenen Funktionalisierungs/Schmierstoff Paarungen zwischen zwei gleichartigen Reibpartnern. Im zweiten Aufgabenbereich wurde das Wachstum von Eiskristallen aus unterkühlter wässriger Phase mithilfe von atomistischen Simulationen untersucht. Neben einem grundlegenden Verständnis dieses Prozesses stand dabei die Identifizierung von eiswachstumshemmenden Oberflächen im Mittelpunkt des Forschungsinteresses.
<i>Qualifikation / Vorarbeiten:</i>	Die Arbeitsgruppe Frauenheim am Bremer Zentrum für computergestützte Materialwissenschaften der Universität Bremen beschäftigt sich seit mehreren Jahren mit der Simulation von Ober- und Grenzflächen in unterschiedlichen Bereichen. Insbesondere zwei direkt für das beantragte Projekt

relevante Problemstellungen wurden untersucht. Zum einen die Funktionalisierung von Siliziumoxidoberflächen durch Fluorkohlenstoffe und darauf aufbauend die Benetzung dieser nanofunktionalisierten Substrate durch Wasser. Zum anderen die Reaktionen zwischen Klebstoffkomponenten und Aluminiumoxidoberflächen. Dabei wurde nicht nur ein neuer Ansatz zur Verringerung des Rechenaufwandes im Rahmen der Kopplung zwischen Quantenmechanik und Molekularmechanik entwickelt sondern auch der Einfluss von Wassermolekülen auf die Reaktionspfade und -energetiken untersucht.

*Ausgewählte Publikationen:*

C. Köhler, Th. Frauenheim, Molecular dynamics simulations of  $CF_x$  ( $x=2,3$ ) molecules at  $Si_3N_4$  and  $SiO_2$  surfaces, *Surf. Sci.*, 600:453, 2006.

J. M. Knaup, C. Köhler, M. Hoffmann, Th. Frauenheim, Ab initio simulation of interface reactions as a foundation of understanding polymorphism, *Eur. Phys. J. Special Topics*, 149:127, 2007.

### 3 Arbeitsplanung

#### 3.1 Produktion von plasmafunktionalisierten Werkstücken

Für die Beschichtungen von Folien, Vliesstoffen, Geweben und Wälzlagerkomponenten für die Anwendungen

- Benetzung / Kratzschutz / Korrosionsschutz
- Anti-Eis-Oberflächen
- Reibungsminderung

wurde im Projekt primär das Niederdruckplasmaverfahren eingesetzt. Dazu wurden zunächst alle eingesetzten Plasmaverfahren im Labormassstab auf DIN A3-Reaktoren entwickelt. Die Reaktoren am Fraunhofer IGB wurden dafür umgerüstet. Im Batch-Prozess wurden die Proben der Partner beschichtet. Die Verfahrensparameter wurden mit ROWO und PINK zur Aufskalierung abgeglichen.

Die unbeschichteten und beschichteten Proben wurden mittels AFM, REM, ESCA, Kontaktwinkel-Messungen, Ellipsometrie, optische Mikroskopie soweit möglich analysiert und verglichen. Die Ergebnisse wurden mit der Simulation abgeglichen.

Das wesentliche Ziel des Teilprojektes war, Bahnware in Form von Folien und technischen Textilien mittels geeigneter Plasmaprozesse mit Schichten chemisch und topografisch derart auszurüsten, dass diese die erforderlichen Benetzungseigenschaften haben und gleichzeitig abriebreduzierend und korrosionsverhindernd wirken. Zum Nachweis der Eigenschaftverbesserungen durch die geplanten Plasmafunktionalisierungen wurden verschiedene Verfahren eingesetzt.

Vor den Plasmafunktionalisierungen wurde der Ausgangszustand der bahnförmigen Materialien (Folien, Textilien) vor und nach den für die jeweiligen Applikationen relevanten Belastungstests analysiert. Ermittelt bzw. durchgeführt wurden bei ROWO:

- Hafttest nach Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 2409
- Streulichtmessungen zur qualitativen Beurteilung der Oberflächenrauheit der Folien bzw. Substrate; begleitend dazu wurden anhand von AFM-Bildern quantitative Werte vom Fraunhofer IGB bereitgestellt
- Bestimmung des Reflexionsgrades von metallisierten Folien, Vliesstoffen und Textilien bzw. den Transmissionsgrad; bei transparenten Folien: (Reflexion- bzw. Transmissionsgrad vor und nach Feuchte- und Temperaturlagerung
- Flächenwiderstand der metallisierten Vliesstoffe oder Gewebe
- Oberflächenenergie der Materialien mit Testtinten oder der Kontaktwinkel für Wasser,

Das Streulicht, die Reflexion und Transmission werden mit einem Fotospektrometer der Firma Shimadzu UV 1200 über einen Wellenlängenbereich von 250 – 850 nm ermittelt. Die

---

Abriebbelastungen wurden mit einem Sandrieselgerät oder einem Tape Abraser (Modell 5130 der Firma Ericson) durchgeführt. Das Sandrieselgerät wurde entsprechend der DIN 52348-Vorschrift bei ROWO aufgebaut. Bei diesem Sandrieselverfahren wird das Verschleißverhalten gegenüber einer Prallschrägstrahlbeanspruchung geprüft, wobei der Probenteller rotiert. Der Quarzsand (3 kg) einer definierten Kornklasse (Kornkl. 5/0,71; Qualität P 0,5/ 0,7) fällt auf eine rotierende Prüffläche ( $U = 250 \pm 10 \text{ min}^{-1}$ ) mit Neigung der Drehachse um  $45^\circ$  gegenüber der Fallrichtung. Der Verschleiß durch diese Sandrieselbelastung wird allgemein durch den Vergleich des Streulichts vor und nach der Belastung ermittelt. Die Streulichtmessung erfolgte mit einem Fotospektrometer, das mit einer Ulbrichtkugel ausgerüstet ist.

Mit dem Tape Abraser wurden die nanostrukturierten Schichten der Verschleißprüfung mit dem Reibradverfahren in Anlehnung an nach DIN 52347 ausgesetzt. Diese dient zur Messung des Abriebwiderstandes gegenüber dem Gleitverschleiß von Oberflächen. Auf die Probe werden zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehende Reibräder unter Last aufgesetzt. Als Messgröße für den Verschleiß kann die Zunahme der Streuung des durchgehenden Lichts herangezogen werden. Durch den Vergleich der Streulichtmessungen vor und nach der Abriebbelastung können qualitative Aussagen über die Schichtqualität gewonnen werden.

Für die Untersuchung des Gleitverschleißes kamen im Rahmen dieses Projektes zwei verschiedene Reibräder zum Einsatz:

- CS-10F Calibrase: elastisch, mittlerer Abrieb für Belastungen von 250 - 500 g. Diese Reibräder werden für Abriebuntersuchung von Beschichtungen (Anstriche, Lackierungen, usw.) empfohlen.
- CS-5 Filz: Ermittlung des Abriebs von Fasergeweben, die sich aneinander reiben, mit Hilfe von Filzrollen aus dichtgepresstem Wollfilz für Belastungen von 50 - 500 g.

Bei leitfähigen Schichten lässt sich eine Schichtänderung durch einen Korrosionsangriff messtechnisch über den Flächenwiderstand nachweisen. Der Flächenwiderstand nimmt bei starken Korrosionsangriffen (oder auch durch Abrieb) von metallisierten Folien oder Vliesstoffen deutlich zu, so dass die Schichten nicht mehr für die vorgesehene Applikation funktionsfähig sind. Die infolge von Abschattungseffekten dünneren Schichten an den Knotenstellen sind dabei ohne Schutzschichten schnell korrodiert. Ermittelt wurde der Flächenwiderstand im Rahmen dieses Projektes mit Hilfe der Vierpunktmessung.

Die Oberflächenenergie der funktionalisierten Oberflächen wurde mit Testtinten untersucht. Die hinsichtlich der Applikation relevanten Medien sind Wasser (VE, Regenwasser), Salzlösungen, Schweißlösung und Waschlaugen (Glasreiniger). Mit diesen Medien wurden die Benetzungsversuche und Korrosionstests durchgeführt.

Der Erfolg von vielen Veredelungsprozessen an den Oberflächen ist sehr stark korreliert mit dem Wissen über den Benetzungszustand der Oberfläche und der optimalen Anpassung des

---

Benetzungsverhaltens für die vorgesehene Beschichtung oder Lackierung. Die Oberflächenenergie bei realen Oberflächen ist zudem im Allgemeinen nicht stabil. Eine Adsorbatschicht bestimmt das Benetzungsverhalten und nicht die Schicht selber. Beispielsweise sind dünne Metallschichten unmittelbar nach ihrer Abscheidung sehr hydrophil, wenige Stunden oder Tage später aber schon deutlich weniger, so dass eine nachfolgende Veredelung ohne zusätzliche Plasmaaktivierungen in vielen Fällen schlechte Haftungsergebnisse zeigt.

Material	Oberflächenspannung	Oberflächenspannung
	mN / m	mN / m
	dt = 60 sec	dt = 240 h
<b>metallisierte Folien:</b>		
Aluminium	1200 *	50 +/- 10
Chrom	2400 *	40 +/- 10
Zinn	710 *	60 +/- 10
<b>Al-Folie</b>		35 +/- 10
<b>aluminisierter</b>		
<b>Vliesstoff</b>	60 +/- 15	45 +/- 15
dt: Lagerzeit bis zur Messung; *: Literaturwert		

**Tabelle 1: Oberflächenspannung von Metallschichten.**

Ein Ziel im Rahmen diese Projektes war daher, durch nanostrukturierte Plasmafunktionschichten die Benetzungseigenschaften langzeitstabil her- bzw. einzustellen, um diese auch für die geplanten Applikationen verwenden zu können.

### 3.2 Simulation der Tribologie in Wälzlagern

Um die Wälzlager-Tribologie in Simulationen abzubilden wurde ein neuer Simulationsansatz entwickelt. In Molekulardynamik-Simulationen kann nur der Gleitreibungsanteil des Reibmoments im Lager erfasst werden. Diese Gleitreibung kann nun mit konstanter Normalkraft, auch Last genannt, im Rahmen einer Molekulardynamik-Simulation unter Einbeziehung des Schmierstoffes berechnet werden. Ziel ist das Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Körper und Schmierstoff, aber auch zwischen den Reibpartnern während des Reibungsvorgangs.

Zwischen den Projektpartnern, die Plasmabeschichtungen durchführen und einsetzen, wurden verschiedene Schlüsselparameter für die Plasmamodifikation abgestimmt. Anschließend war es durch die Ergebnisse der chemischen Analyse der abgeschiedenen Schicht möglich, die chemische Beschaffenheit der Beschichtung durch ein passendes Schichtmodell auf

atomistischer Ebene abzubilden. Dieses Schichtmodell wurde auf Basis einer amorphen, glasartigen Anordnung mittelkettiger, verzweigter und perfluorierter Moleküle und deren anschließender Verknüpfung zu einem Netzwerk in zwei Dimensionen erstellt. Das resultierende Schichtmodell – etwa von den Ausmaßen 6 nm x 6 nm x 3 nm – wurde in zwei Dimensionen durch die Simulationsbedingungen quasi-unendlich fortgesetzt (periodische Randbedingungen). In die dritte Dimension wurde durch Stapelung einer zweiten, identischen Schicht das Reiben zweier Schichten aufeinander in den Simulationen ermöglicht. Da es sich um eine Schicht perfluorierter Kohlenstoffketten handelt, wurde ein gängiges klassisches Kraftfeld [28] zur Beschreibung von Perfluoroalkanen eingesetzt, das jedoch nicht die Abbildung von Bindungsbrüchen, und damit Verschleiß, erlaubt. Es wurde angenommen, dass sich auf jeder Oberfläche eine Sub-Monolage an Kondensat bildet. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe kommen zwar im Kondensat vor, allerdings ist nicht klar, in welcher Menge. Da das Kondensat in der Realität vornehmlich aus Wasser besteht wurde reines Wasser angenommen, und zwar 0,75 Monolagen pro Oberfläche. Anschließend wurde die Vorgehensweise verifiziert, indem die Abhängigkeit der berechneten Reibwerte von der Geschwindigkeit und die Abhängigkeit der Reib- von der Normalkraft mit makroskalabezogenen Erwartungen diesbezüglich verglichen wurden. Validierung der Kraftfeldparameter konnte durch den Vergleich von Simulations-Kontaktwinkeln mit experimentellen Kontaktwinkeln von Wasser auf den Oberflächen erreicht werden.

### **3.3 Simulation der Eisbildung und der Benetzungseigenschaften**

Hinsichtlich der Simulation der Eisbildung an Oberflächen, die in Kontakt mit unterkühltem Wasser kommen, wurde ein vierstufiger Arbeitsplan entwickelt. Ziel ist das Verständnis des Gefrierens von Wassertropfen, das zu Strategien zur Vermeidung der Eisbildung führen soll. Zu diesem Zweck musste zunächst ein für Simulationen geeignetes Wassermodell identifiziert werden, das sowohl thermodynamische Eigenschaften (Schmelzpunkt, Dichten von Eis und Wasser sowie die Schmelzenthalpie) als auch die intrinsische Moleküldynamik (wie z.B. den Diffusionskoeffizienten) realistisch abbildet. Ab-initio-Methoden, die sich ohne weitere Näherung der Quantenmechanik bedienen, waren aufgrund der sehr hohen Anforderungen hinsichtlich des Rechenaufwandes völlig ausgeschlossen; zudem zeigte sich, dass empirisch parametrisierte klassische Kraftfelder bessere Ergebnisse liefern, sofern keine chemischen Reaktionen beschrieben werden müssen. Die Ermittlung der Eigenschaften solcher Kraftfeld-Modelle erfolgt durch numerische Lösung der Bewegungsgleichungen im Rahmen der klassischen Newton'schen Mechanik und ist als Molekulardynamik-Simulation bekannt. Bei der heute verfügbaren Rechnerleistung begrenzt die molekulare Ebene der Beschreibung zwar die Systemgrößen auf etwa 100.000 Atome und die simulierbare Zeitskala auf ca. 100 ns, die Betrachtung atomistischer Details ist jedoch zur Berücksichtigung metastabiler Zustände, wie sie in einem Tropfen unterkühlten Wassers auftreten, notwendig.

Für das letztendlich ausgewählte klassische Kraftfeldmodell für Wasser (TIP4P/Ice) wurde anschließend mithilfe der Molekulardynamik das Wachstum von unterkühltem Wasser, das sich im Kontakt mit einem vorgefertigten Eiskristall befindet, untersucht, wobei zunächst die

Kinetik, also die Geschwindigkeit des Eiswachstums in Abhängigkeit von der Temperatur, im Vordergrund stand.

Im dritten Teil des Versuchsplans wurde unterkühltes Wasser mit anderen Oberflächen als Eis in Kontakt gebracht; von besonderem Interesse waren hierbei die im Projekt durch Plasmapehandlung hergestellten Fluorkohlenstoff-(CF<sub>x</sub>)-Oberflächenschichten (die Dicke dieser Schichten ist so groß, dass das unterliegende Substrat bezüglich der Eisbildung vernachlässigt werden kann). Bei diesen Simulationen ging es vorrangig darum, eventuelle Unterschiede der Vereisung zum Gefrieren von reinem Wasser zu identifizieren, was potentiell sowohl das thermodynamische (Absenkung des Gefrierpunkts, „substrate-induced premelting“) als auch das kinetische Verhalten (Verzögerung der Eisbildung) betreffen kann.

Der vierte Punkt des Arbeitsplans betraf die Validierung der verwendeten Modelle für Wasser und für die plasmaprofilisierte CF<sub>x</sub>-Oberflächenschicht sowie einer Referenzoberfläche (Siliziumdioxid, SiO<sub>2</sub>). Zu diesem Zweck wurden die Benetzungseigenschaften untersucht. Dabei wurde ein Wassertropfen bei Raumtemperatur (20°C) bzw. bei einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunkts (-20°C) auf die beiden Schichten aufgebracht und anschließend der Kontaktwinkel (Randwinkel) des Tropfens auf der jeweiligen Oberfläche bestimmt, der leicht mit experimentell gemessenen Werten für diese Systeme verglichen werden kann. Gute Übereinstimmung deutet an dieser Stelle auf die Verwendung sinnvoller Kraftfeld-Modelle hin.

### **3.4 Tribometrische Untersuchungen der Gleitreibung unmodifizierter und plasma-modifizierter Wälzlager-Komponenten**

Im Laufe des Projektes richtete sich das Augenmerk auch auf die Fragestellungen der Notwendigkeit und Effizienz der Beschichtung der Wälzlager-Komponenten sowie der Vergleichbarkeit von Simulation und Messung der tribologischen Eigenschaften der Wälzlager-Komponenten. Um diese Fragestellungen näher zu untersuchen wurden Reibwertmessungen mittels Tribometer (BASALT-MUST, Firma Tetra, Ilmenau) durchgeführt. Der Aufbau war eine Stift-Scheibe-Apparatur, bei der als „Stift“ eine Siliziumnitrid-Keramikkugel mit Durchmesser 4,763 mm eingesetzt wurde. Als Reibpartner wurde ein rotierender Zylinder aus Wälzlagerstahl verwendet. Untersucht wurden drei Schmierungs-systeme: keine Schmierung, hochreines Wasser und Perfluoropolyether(PFPE)-Hochleistungsschmierstoff. Je fünf Probenkörper aus Wälzlagerstahl sowie Kugeln aus Siliziumnitrid wurden untersucht, wobei Probenkörper und Kugeln jeweils beschichtet oder unbeschichtet waren. So ergaben sich vier Kombinationen aus beschichteten bzw. unbeschichteten Probenkörpern und Kugeln: beide Komponenten beschichtet, beide unbeschichtet und zweimal je ein Reibpartner beschichtet. Angemerkt sei, dass die Reibung im Wälzlager viele Beiträge hat, jedoch diese Experimente allein auf die Gleitreibung zwischen Stahl- und Keramik-Komponenten abzielen, welche je nach Bedingungen verantwortlich ist für bis zu 50% des Reibmoments im Wälzlager.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Herstellung von reibungsreduzierten Wälzlagern für die Produktionstechnik

Die Aufgabe von Wälzlagern besteht darin, stehende und rotierende Teile voneinander zu trennen. Das Wälzlager selbst besteht aus zwei Komponenten, Innen- und Außenring, die durch Wälzkörper voneinander getrennt werden. Im Vergleich zum Gleitlager ist ihre Reibung gering, zwischen Innenring, Außenring und Wälzkörpern tritt hauptsächlich Rollreibung auf. Die Wälzkörper werden durch einen Käfig auf ihrer Bahn geführt (Abbildung 5). Gleitreibung findet man im Wälzlager überwiegend zwischen Käfig und Führungsbord, oder bei gedichteten Lagern zwischen Dichtscheibe und Lagerring.

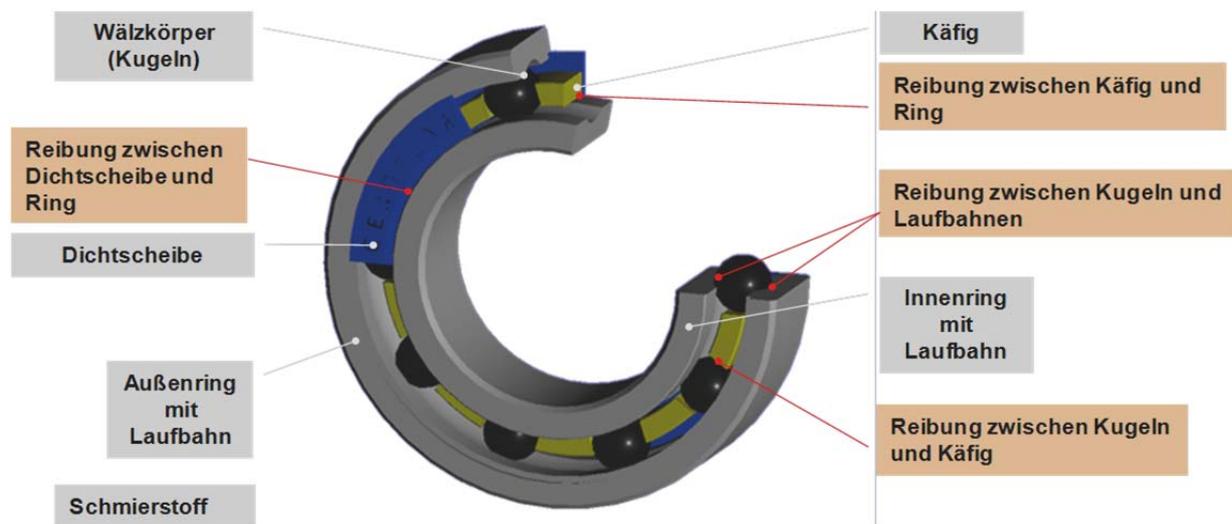


Abbildung 5: Komponenten und Reibstellen im Wälzlager.

Ihre Aufgabe übernehmen sie in vielen Produktionsmaschinen als Schlüsselprodukte. Die Anforderungen an Wirkungsgrad und Leistungsdichte moderner Produktionsmaschinen und –anlagen nehmen ständig zu, Wälzlager haben entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad bei der Nutzung und Übertragung mechanischer Energie. Sie zählen zu den am häufigsten eingesetzten Maschinenelementen, ihre Zuverlässigkeit und ihr Wirkungsgrad entscheiden über die Wirtschaftlichkeit einer Produktionsmaschine.

Auch die Anforderungen an Wälzlager hinsichtlich Leistung (Drehzahl, Drehmoment) und Effizienz (Baugröße, Lebensdauer) auch unter schwierigen Umgebungsbedingungen nehmen ständig zu. Wälzlager für hochkomplexe Produktionsanlagen (z.B. Abfüllanlagen in der Lebensmitteltechnik) können heute nicht mehr konventionell geschmiert werden. Hier werden bereits Hybrid- und Keramikwälzlager eingesetzt, die ohne Schmierstoff oder mediengeschmiert laufen. Die Materialkombination Keramik-Stahl verhindert einen adhäsiven Verschleiß nahezu und kann daher unter ungünstigen Schmierungsbedingungen eingesetzt werden. In der Praxis hat sich gezeigt, dass mediengeschmierte Hybridwälzlager reibungsarm und mit geringem Verschleiß laufen können, und dies, obwohl nach der klassischen

Elastohydrodynamik-Theorie kein ausreichender Schmierfilm vorhanden ist. Trotzdem muss der Materialverschleiß im Lager für die zukünftigen Anforderungen deutlich reduziert werden.

Durch neue und steigende Anforderungen an die Bio- und Umweltverträglichkeit von Schmierstoffen und Medien kommen auch Hybridwälzlager an ihre Einsatzgrenzen. Für Anwendungen im Lebensmittelbereich wie der Abfülltechnik wird zudem eine regelmäßige Sterilisation der Lager sowie ihrer Umbauteile mit verschiedenen Reinigungsmedien durchgeführt. Konventionelle Schmierstoffe können hier nicht eingesetzt werden. Anstelle konventioneller Schmierstoffe kommen häufig Sonderschmierstoffe zum Einsatz, oder es erfolgt eine Mediensmierung der Lager. In beiden Fällen kommt es zu einer schlechten Benetzung der Lager, ein Betrieb unter den Bedingungen einer permanenten Mischreibung ist nur mit optimierten, den Schmierfilmaufbau unterstützenden Oberflächen möglich. Insbesondere die Nanofunktionalisierung kritischer Oberflächen im Wälzlager bietet eine effektive und wirtschaftliche Alternative zu anderen Beschichtungsverfahren wie z.B. harte Schutzschichten wie DLC (Diamond like carbon) oder Lackierungen. Plasmastrukturierte Oberfläche verbessern die Ressourceneffizienz durch die Kombination mehrere positiver Effekte:

- Geringerer Material und Energieeinsatz bei der Plasmabeschichtung (im Vergleich zu anderen Schichtherstellungsverfahren)
- Einsparung von Betriebsmitteln (Schmierstoffe, Reinigungsmittel) im Betrieb
- Geringerer Materialverschleiß und Energieverbrauch in der Produktionsanlage
- Höhere Standzeiten und Anlagenverfügbarkeit durch Steigerung der Gebrauchsdauer der Wälzlager

#### **4.1.1 Produktion von plasmabeschichteten Wälzlagerkomponenten**

Verschiedene Plasmapolymere-Beschichtungsprozesse wurden entwickelt um den Reibwert in Wälzlagern der Fa. Cerobear, die in diesem Falle primär in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden sollen, zu erniedrigen. Zudem sollte dabei auch die Standzeit der Lager verlängert werden. Zwei verschiedene Plasmabeschichtungen wurden identifiziert, die sich für den Einsatz eignen und den Reibwert erniedrigen.

Durch die Abscheidung von so genannten ultra-dünnen Schichten können bestimmte chemische Funktionalitäten auf den Oberflächen aufgebracht werden. Die Materialparameter des Volumenmaterials bleiben dabei erhalten: nur die Oberflächen des Werkstoffes werden entsprechend den späteren Anforderungen durch die Nanobeschichtung optimiert. Eine ideale Methode, um solche Modifizierungen durchzuführen, ist die Polymerabscheidung von dünnen Schichten auf den Werkstoffoberflächen durch Plasmaprozesse. Mit den hier beschriebenen Verfahren wurden Fluor-Kohlenstoff-Nanoschichten durch die Plasmapolymereisation auf Oberflächen abgeschieden, die stattfindenden plasmachemischen Vorgänge untersucht und die resultierenden Schichten in ihrer Anwendung erprobt. Die Eigenschaften, die mit Plasmaprozessparametern an der Plasmaoberfläche kontrolliert werden können, sind im Wesentlichen die Oberflächenenergie und damit das Benetzungs- und Adhäsionsverhalten von Schmierstoffen.

Bei dieser Plasmapolymer-Beschichtung wurde ein so genannter DINA3-Reaktor zum Abscheiden der Plasmapolymer-Schichten auf den Wälzlagern eingesetzt. Die Innenfläche des Reaktors entspricht dem DINA3 Format, wie der Name vermuten lässt. In Abbildung 6 wird schematisch der Reaktor dargestellt.

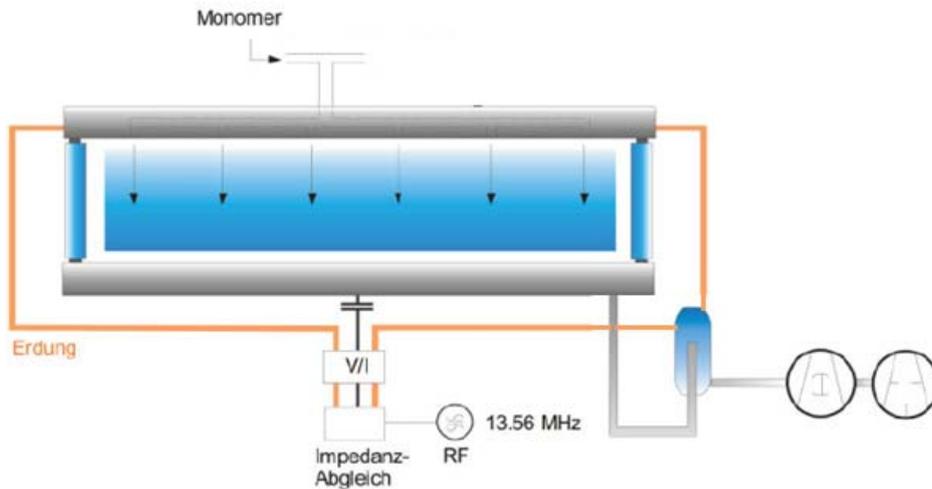
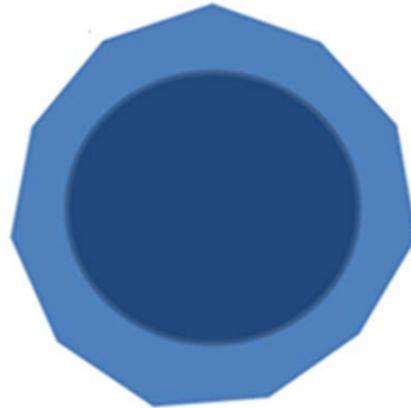


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Plasma-DINA3-Reaktors.

Abbildung 6 zeigt, dass zwei Aluminiumelektroden planparallel angebracht sind. An den Seiten befinden sich durchsichtige Abschirmungen aus Polycarbonat, die innen mit Glas verkleidet sind. Die Glas Verkleidung soll das Polycarbonat schützen. Das Plasma wird im Bereich der unteren Elektrode über eine Hochfrequenz angeregt. Durch das Zünden des Hochfrequenzplasmas werden Gasmoleküle zwischen der oberen und der unteren Elektrode ionisiert, fragmentiert und aktiviert. Der symmetrische Aufbau des Reaktors hat einen positiven Einfluss auf die Homogenität des brennenden Plasmas.

#### 4.1.2 Homogenität der Beschichtung

Die Homogenität der Beschichtungen wurde durch Messungen der Schichtdicken an verschiedenen Punkten mit einem Interferenzmikroskop untersucht. In Abbildung 7 ist exemplarisch eine beschichtete Kugel (Durchmesser von 0,47 cm) mit elf Messpunkten und den entsprechenden Messdaten dargestellt, um die Variation der Schicht deutlich zu machen. Die Schichtdicke variiert in diesem exemplarischen Beispiel zwischen 100 und 117 nm.



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der beschichteten Wälzkugel mit Schichtdarstellung. Dunkelblau: Kugel; hellblau: Beschichtung (überhöht dargestellt).**

In Abbildung 8 ist der Innenring mit sieben Messpunkten und den entsprechenden Messdaten dargestellt, um seine Homogenität zu ermitteln. Die Schichtdicke variiert in diesem exemplarischen Falle zwischen 144 und 151 nm.



**Abbildung 8: Schematische Darstellung des beschichteten Innenrings mit Schichtdarstellung. Dunkelblau: Innenring; hellblau: Beschichtung (überhöht dargestellt).**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Plasmabeschichtungen selbst auf komplizierten dreidimensionalen Objekten relativ homogen sind.

#### **4.1.3 Stabilitätstest gegenüber Säuren und Laugen.**

Die Wälzkugeln mit den unterschiedlichen Beschichtungen wurden daraufhin getestet, wie stabil die Beschichtungen in den verschiedenen Säuren und Laugen bei Raumtemperatur sind. Dafür wurden die zunächst 1 Stunde und dann 20 Stunden in

- Natriumhydroxid (NaOH) 0,1 M
- Milch (frische Vollmilch 3,5 % Fett von Gut & Günstig)
- Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) 0,1 M

- Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,1 M
- Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 0,1 M

eingelegt. Der gleiche Versuch wurde danach wiederholt, wobei dieses Mal die Flüssigkeiten auf 70 °C erwärmt wurden. Die beschichteten Kugeln wurden auch hier für eine Stunde eingelegt. Vor dem Einlegen wurde jeweils die Schichtdicke der Kugeln an bestimmten Punkten mit einem Interferenzmikroskop gemessen. Nach der Einlagerung wurden die Schichtdicken an den gleichen Punkten erneut bestimmt (Abbildung 9). Es wurde auch getestet wie stabil die Wälzkugeln bei einer Behandlung durch Dampfsterilisation sind. Hierbei wurden sie bei 120 °C und 1 Bar Wasserdampf für 20 min autoklaviert. Auch hier wurde vor und nach der Einlagerung die Schichtdicke an den gleichen Punkten gemessen. Es wurde eine Art von Plasmabeschichtung identifiziert, die bei allen Bedingungen sehr stabil ist (Abbildung 9).

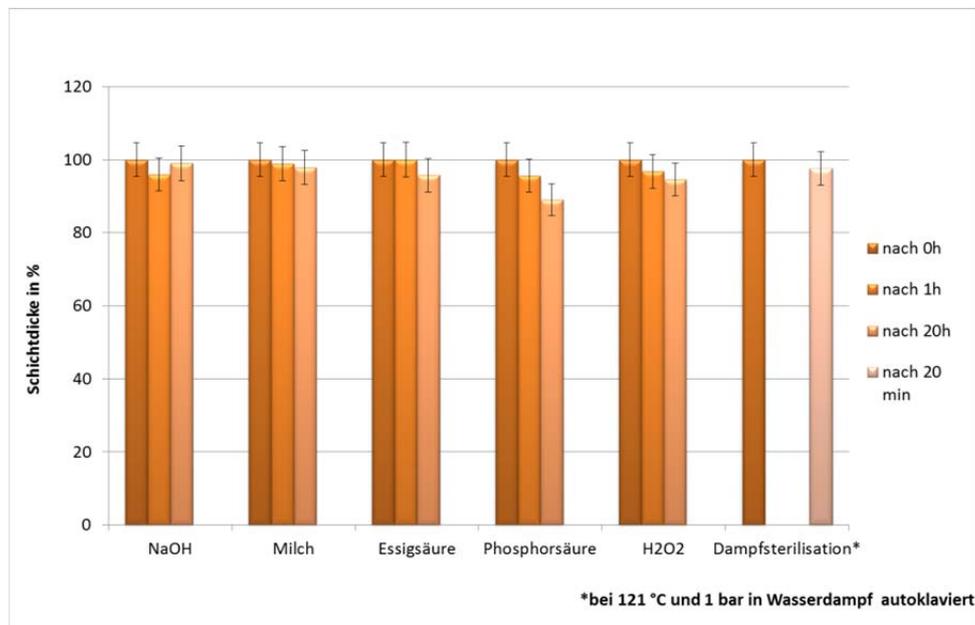


Abbildung 9: Graphische Darstellung der prozentuale Änderung der Schichtdicke einer Plasmapolymer-Beschichtung.

#### 4.1.4 Aufskalierung der Plasmaprozesse

Die vom Fraunhofer IGB entwickelten Prozesse wurden in der Anlage vom Typ V6-G beim Projektpartner PINK von RF-Plasmaanregung auf Mikrowellenplasma übertragen (Abbildung 10).



**Abbildung 10: Kugellagerbeschichtung in einer Plasmaanlage vom Typ V6-G, links vor dem und rechts während des Prozesses.**

Mikrowellen-Plasmaprozesse gestatten eine problemlose Überführung auf größere Anlagen. Für anfänglich typischerweise kleine Produktionszahlen wäre sogar die hier genutzte Anlage ausreichend.

#### **4.1.5 Simulation tribologischer Effekte**

Im Rahmen des Projektes wurden Simulationen zur Reibung der amorphen, polytetrafluorethylen(PTFE)-artigen Beschichtungen vorgenommen. Aus einer glasartigen, amorphen Anordnung perfluorierter Moleküle wurde durch Verknüpfung ein Modell der amorphen Plasmaschichtung in Einklang mit dem Ergebnis der chemischen Analyse der Beschichtung erstellt. Dieses Modell wurde innerhalb des Simulationsvolumens einmal gestapelt, wodurch sich durch die periodischen Randbedingungen in alle drei Dimensionen ein quasi-unendlicher Stapel ergibt. Abbildung 11 zeigt das Simulationsvolumen in der Mitte sowie dessen periodische Bilder in Stapelrichtung oben und unten.

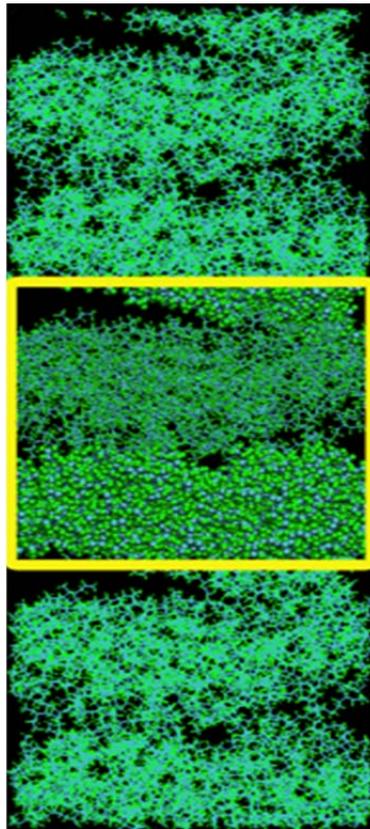


Abbildung 11: Darstellung des Simulationsvolumens (Mitte) und dessen periodischer Bilder in Stapelrichtung.

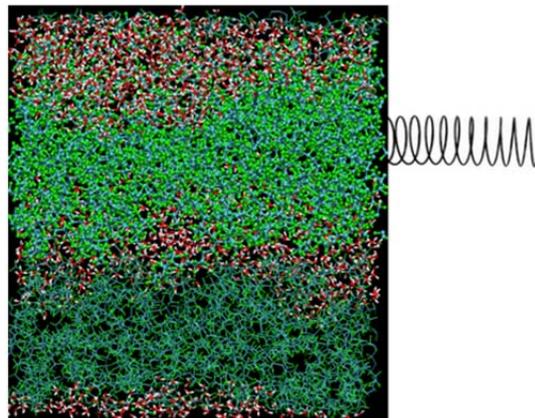
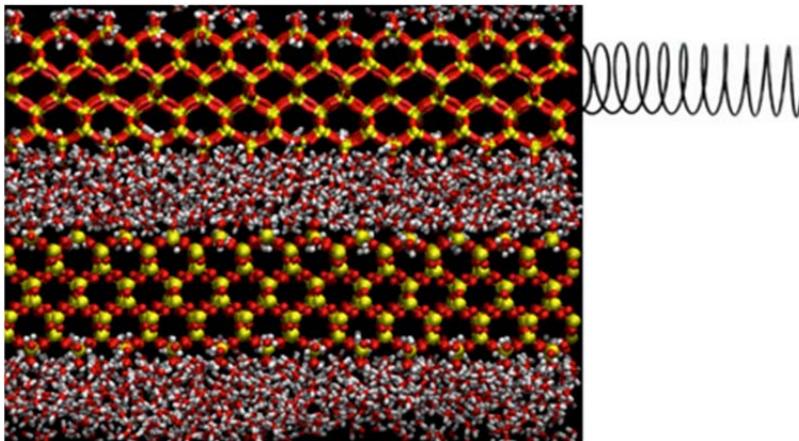


Abbildung 12: Simulationsvolumen mit zwei amorphen PTFE-Schichten und kondensierten Wassermolekülen; die für die relative Verschiebung essentielle virtuelle Feder ist angedeutet.

Zur Berechnung des Reibwerts wurden die beiden Schichten in der Simulation relativ zueinander verschoben. Dies geschah mittels einer virtuellen Feder, die an einer der beiden Schichten angriff und deren Endpunkt mit konstanter Geschwindigkeit horizontal verschoben wurde. Abbildung 12 zeigt die beiden Schichten, die identisch sind, jedoch zur besseren Un-

terscheidung verschiedenartig dargestellt; die obere Schicht wurde mittels virtueller Feder bewegt. Im Simulationsvolumen befinden sich zwischen den Schichten zusätzliche Wassermoleküle, die das Kondensat aus der Luft repräsentieren, jeweils 75% einer Monolage auf beiden Oberflächen, daher je 1,5 Monolagen zwischen den Oberflächen.

Zum Vergleich mit der amorphen, weichen, rauen und hydrophoben PTFE-Schicht wurde als Gegenpart eine kristalline, harte, atomar glatte und hydrophile Schicht aus hydroxylgruppen-terminiertem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ , Cristobalit) simuliert. Abbildung 13 zeigt den zu Abbildung 12 analogen Simulationsansatz. Zwei identische, jedoch unterschiedlich dargestellte Schichten befinden sich getrennt von Wassermolekülen (je 1,5 Monolagen) innerhalb des Simulationsvolumens.



**Abbildung 13: Simulationsvolumen mit zwei kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Schichten und kondensierten Wassermolekülen; die für die relative Verschiebung essentielle virtuelle Feder ist angedeutet.**

Als Ergebnis der Simulationen wurden die Zusammenhänge zwischen normal zur Fläche wirkender Kraft  $F_N$ , auch Last genannt, und Reibkraft  $F_R$  sowie Reibwert  $\mu$  ( $\mu = \frac{F_R}{2F_N}$ ) untersucht. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  in der Definition des Reibwerts resultiert aus den Wechselwirkungen einer Schicht mit der anderen Schicht und zusätzlich dem periodischen Bild der anderen Schicht (vgl. Abbildung 11). Daher reibt die Schicht immer mit zwei Schichten, und die aufgezeichnete Reibkraft muss halbiert werden. Die Normalkraft wurde im Rahmen der Simulation konstant gehalten mittels des Barostaten, der den Druck in der Simulation steuert, und einer konstanten Fläche.

Zunächst wurde die Geschwindigkeitsabhängigkeit der in den Simulationen ermittelten Reibkräfte und Reibwerte betrachtet. Für die Simulationen der PTFE-Schicht ergab sich keine Geschwindigkeitsabhängigkeit, weder bei der Reibkraft (Abbildung 14), noch beim Reibkoeffizienten (Abbildung 15). Dieser Zusammenhang wird makroskopisch für Grenzreibung, also für sehr wenige Schmierstoff-Moleküle zwischen den Schichten, erwartet.[29] Die Ausgangsgeschwindigkeit  $v_0$  des Feder-Endpunkts stimmte mit der Geschwindigkeit der Kugel im 6001er-Wälzlager bei 850 Umdrehungen pro Minute überein.

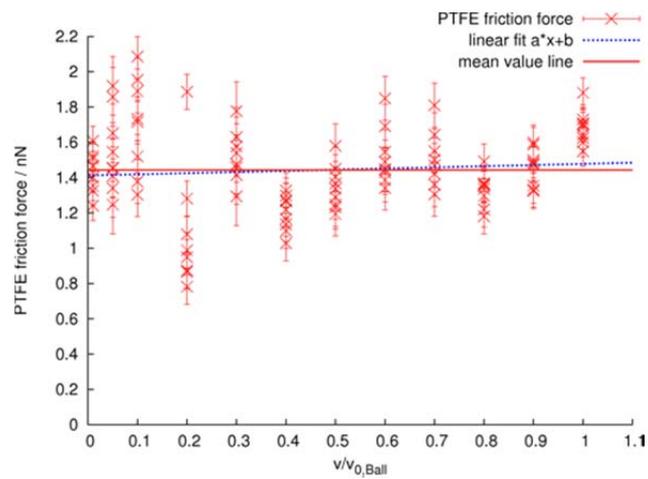


Abbildung 14: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibkraft des PTFE-Systems mit linearer Regression (blau gepunktet) und Mittelwertlinie (rot).

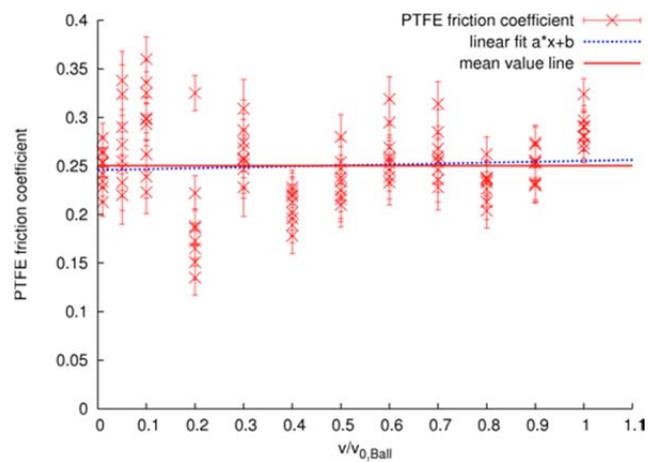


Abbildung 15: Geschwindigkeitsabhängigkeit des Reibkoeffizienten des PTFE-Systems mit linearer Regression (blau gepunktet) und Mittelwertlinie (rot).

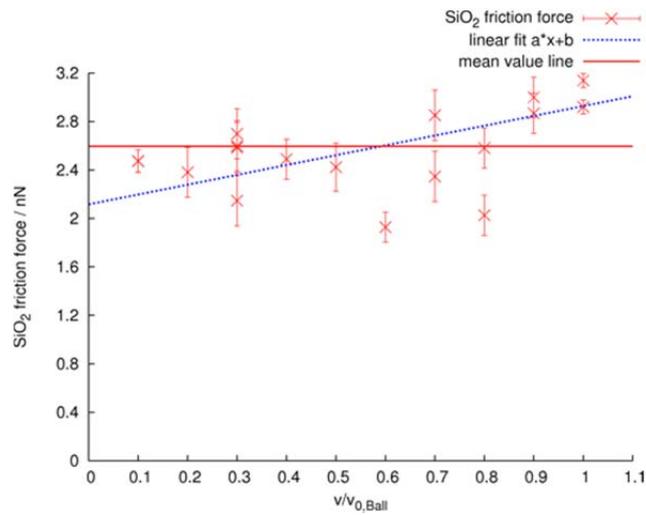


Abbildung 16: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibkraft des SiO<sub>2</sub>-Systems mit linearer Regression (blau gepunktet) und Mittelwertlinie (rot).

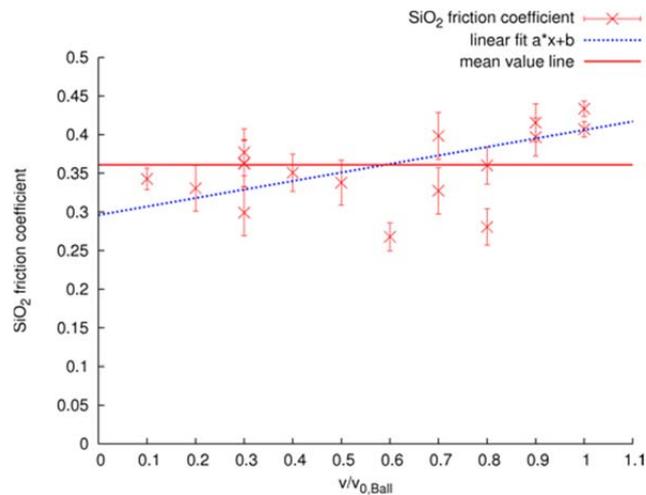
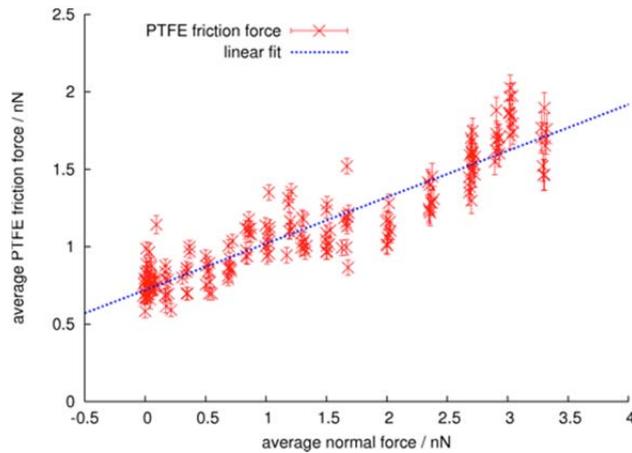


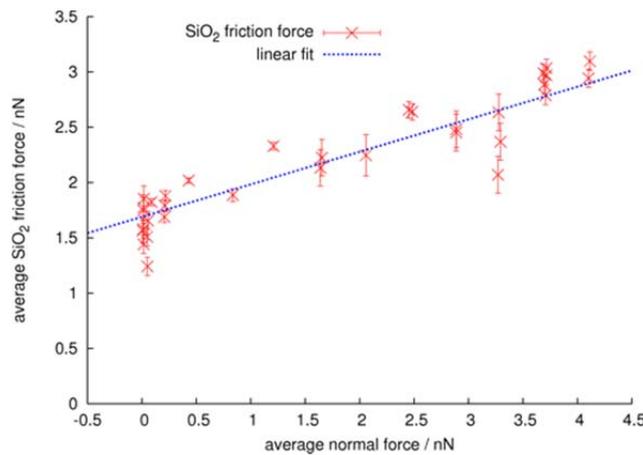
Abbildung 17: Geschwindigkeitsabhängigkeit des Reibkoeffizienten des SiO<sub>2</sub>-Systems mit linearer Regression (blau gepunktet) und Mittelwertlinie (rot).



**Abbildung 18: Zusammenhang zwischen Reibkraft und Normalkraft PTFE-Schicht, 189 Simulationsergebnisse mit linearer Regression (blau gepunktet).**

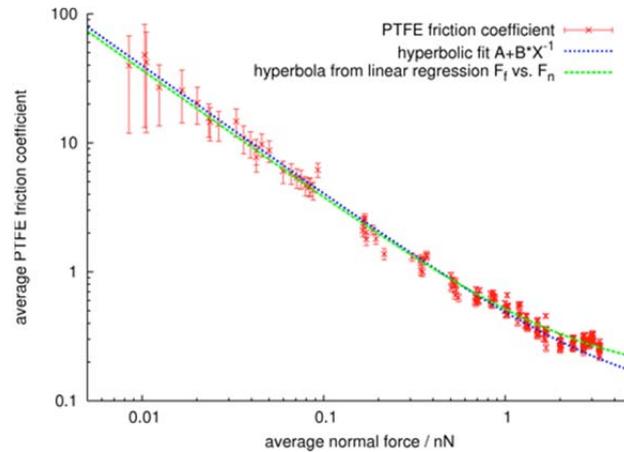
Im Vergleich zu den Ergebnissen für die PTFE-Schicht ergab sich eine geringfügige Geschwindigkeitsabhängigkeit für die Siliziumdioxid-Schicht. Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Abhängigkeit der Reibkraft und des Reibmoments von der Geschwindigkeit. Diese Abhängigkeit resultiert aus der künstlichen atomaren Glattheit des Schichtsystems. Da die Schichten atomar glatt sind, entsteht eine stotternde Bewegung, weswegen es relevant ist, über wie viele Stotter-Bewegungen gemittelt wird, wenn die Reibkraft ermittelt wird.

Von makroskopischen Messungen erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen der Reibkraft und der Normalkraft.[29] In der Tat wurde dieser Zusammenhang für beide Extreme der Schichtbeschaffenheit, PTFE und Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), gefunden. Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen diese lineare Abhängigkeit zwischen Reibkraft auf der Ordinate und der Normalkraft auf der Abszisse.



**Abbildung 19: Zusammenhang zwischen Reibkraft und Normalkraft  $\text{SiO}_2$ -Schicht (144 Simulationen) ) mit linearer Regression (blau gepunktet).**

Die Regressionsgeraden (blau gepunktet) fügen sich sehr gut in das Bild der Simulationsergebnisse.



**Abbildung 20: Doppelt logarithmische Auftragung des Reibkoeffizienten gegen die Normalkraft für die PTFE-Schicht (178 Simulationen).**

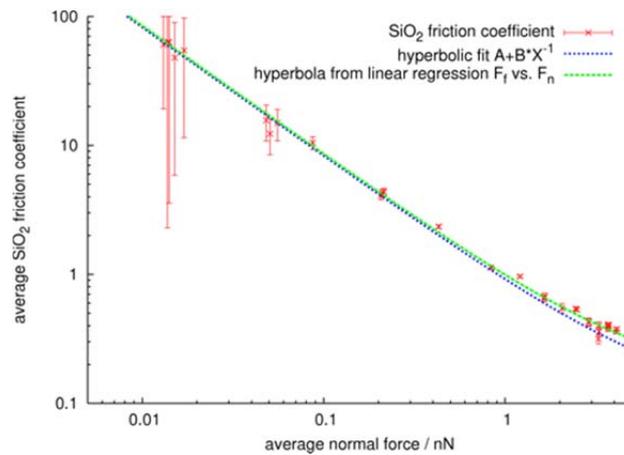
Daher kann man diesen Simulationsansatz aufgrund der Tatsache, dass Geschwindigkeitsabhängigkeit und Zusammenhang zwischen Reib- und Normalkraft realistisch abgebildet werden, als verifiziert betrachten.

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen Reibkraft und Normalkraft ergibt sich in Kombination mit der Definition des Reibkoeffizienten  $\mu$  als Quotient aus Reibkraft  $F_R$  und Normalkraft  $F_N$  nicht nur ein näherungsweise konstanter Reibwert für hohe Normalkräfte. Es ergibt sich auch ein Anteil des Reibwerts, der hyperbolisch von der Normalkraft abhängt, und der im Bereich niedriger Normalkräfte dominiert ( $F_{R,0}$  ist der Ordinatenabschnitt der linearen Regression):

$$F_R = m F_N + F_{R,0}$$

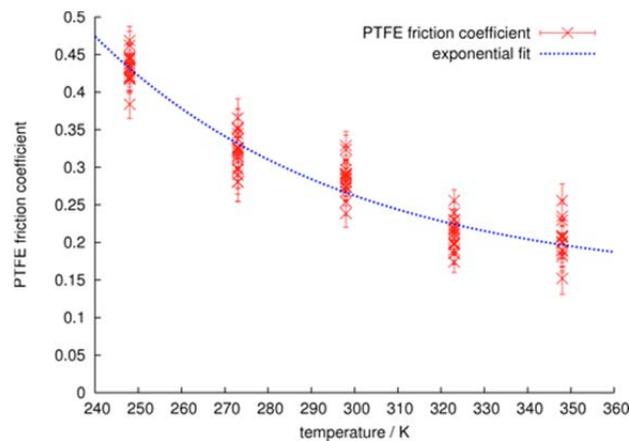
$$\mu = \frac{F_R}{2F_N}$$

$$\mu = \frac{m}{2} + \frac{F_{R,0}}{2} \frac{1}{F_N}$$



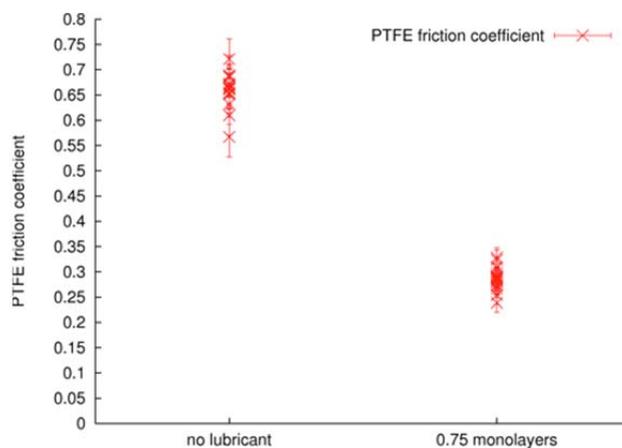
**Abbildung 21: Doppelt logarithmische Auftragung des Reibkoeffizienten gegen die Normalkraft für die SiO<sub>2</sub>-Schicht (143 Simulationen).**

Dieser Bereich niedriger Normalkräfte, der experimentell leider nicht zugänglich ist, wurde hier hauptsächlich untersucht. Experimentell zugänglich ist eine Normalkraft von etwa 1,2 nN in der Simulation, was bei Geometrie und Material der Komponenten eines 6001er Hybridkugellagers im Tribometer-Experiment einer Hertz'schen Pressung von 874 bar und 4 mN Normalkraft entspricht. Diese Werte finden sich in Abbildung 20 und Abbildung 21 ganz rechts auf der Abszisse, es wurden Drücke bis 1000 bar simuliert. Der aus den Simulationsergebnissen resultierende Zusammenhang zwischen Normalkraft und Reibkoeffizient stellt sich doppelt logarithmisch aufgetragen wie in Abbildung 20 und Abbildung 21 gezeigt dar. Es sind zwei Hyperbeln in den Graphen eingetragen um zu zeigen, in wie weit die aus den linearen Regressionen zwischen Reib- und Normalkraft ermittelten Hyperbeln von Hyperbel-Fits abweichen. Erkennbar ist die Abweichung gering und die aus der linearen Regression ermittelte Hyperbel repräsentiert besser die Datenpunkte bei höheren Normalkräften, die einen deutlich geringeren Fehler aufweisen. Daher ist eine gleiche Gewichtung aller Datenpunkte bei der linearen Regression gerechtfertigt.



**Abbildung 22: Temperaturabhängigkeit des Reibkoeffizienten für PTFE-Schichten (90 Simulationen).**

Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des Reibkoeffizienten für das PTFE-System untersucht. Es zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Temperatur. Abbildung 22 zeigt die Entwicklung des Reibkoeffizienten mit der Temperatur, je höher die Temperatur, desto niedriger der Reibkoeffizient. Bei steigender Temperatur ist die Viskosität des Schmierstoffs geringer, darüber hinaus dürfte hier jedoch die höhere interne Beweglichkeit der Schicht entscheidend sein, so dass Rauigkeiten einfacher aneinander vorbeigleiten können. Die Temperaturabhängigkeit ist von Bedeutung, da die Temperatur im direkten Kontakt genau im Moment des Überrollens durch den Wälzkörper nicht messbar ist. Messungen mit einer Thermokamera während des Betriebs ergaben allerdings nur eine Temperatur an der Oberfläche der Wälzkörper von bis zu 31 °C, was lediglich 6 K über der Simulationstemperatur von 298 K liegt.



**Abbildung 23: Vergleich zwischen Reibkoeffizienten des PTFE-Systems bei hypothetischem Fehlen von Schmiermittelmolekülen und angenommener Kondensatmenge (36 Simulationen).**

Abschließend wurde untersucht, wie der Einfluss der Schmiermolekülschichtdicke auf die Reibung ist. Es wurden je 18 Simulationen bei 298 K mit der oben erwähnten Molekülschichtdicke von 0,75 Monolagen pro Oberfläche und ohne Schmierstoff verglichen. Für das PTFE-System ergab sich die in Abbildung 23 gezeigte Gegenüberstellung. Der Unterschied zwischen den Reibkoeffizienten ist deutlich, im Mittel liegt der Reibkoeffizient ohne Schmiermittelmoleküle etwa beim 2,3-Fachen des Reibkoeffizienten mit sehr geringer Schmiermittelschichtdicke. Das vollständige Fehlen von Molekülen zwischen den Oberflächen ist jedoch rein hypothetischer Natur, da in der Realität immer Wasser und kurzkettige Kohlenwasserstoffe unter Umgebungsbedingungen auf einer Fläche kondensiert sein werden.

Für das Cristobalit-System ergab sich interessanterweise, dass im Rahmen der Simulation die Schichten nicht ohne Schmiermittelmoleküle im Zwischenraum gegeneinander verschoben werden konnten. Das Verschränken der Schichten gegeneinander ohne jede Gleitmöglichkeit führt zu diesem Ergebnis. In der Realität bedeutet diese Beobachtung, dass es zum Bindungsbruch und damit zur Zerstörung der Schicht käme. Dies ist wegen des hier verwendeten Simulationsmodells allerdings nicht möglich, da es sich um klassische Molekulardy-

namiksimulationen handelt, die keinen Bindungsbruch zulassen. Darüber hinaus werden sich immer mindestens die in den normalen Simulationen angenommen Wassermoleküle auf einer derart hydrophilen Oberfläche finden.

#### **4.1.6 Untersuchung der Reibung an plasmamodifizierten Wälzlagern und Wälzlagerkomponenten**

Innerhalb dieses Arbeitspaketes liegt der Schwerpunkt nicht nur auf der Durchführung von Versuchen zur Lagerreibung sondern auch auf der Entwicklung und Herstellung von Versuchsträgern. Für Keramik- und Hybridwälzlager existieren praktisch keine eigenen Prüfnormen, oft werden Normen und Vorschriften für Standardwälzlager in abgewandelter Form angewendet. Für Anwendungen, in denen Standardwälzlager nicht mehr eingesetzt werden können und entsprechende Normen nicht mehr gelten, ist der Rückgriff auf diese nicht zulässig. Die Arbeiten zur Schichtanpassung und Untersuchungen zur Reibung wurden daher an Probenkörpern durchgeführt, die hinsichtlich Werkstoffen, Oberflächentopographie und Oberflächenchemie repräsentativ für Hybrid- und Keramikwälzlager sind.

Das Versuchsverfahren ist prinzipiell zweistufig: In der ersten Stufe, dem Modellversuch, werden alle Basiseffekte (z.B. Schichteigenschaften, Benetzung, Schmierfilmaufbau) untersucht. Im Bauteil werden aussichtreiche Schichtsysteme unter bauteilrelevanten Bedingungen untersucht. Auf dieser Ebene werden Erkenntnisse zum Betriebsverhalten (z.B. Reibung, Verschleiß, Benetzungsverhalten bei verschiedenen Medien) gewonnen. Parallel dazu wird die Verbesserung der Ressourceneffizienz im Produktionsumfeld ermittelt. Die Vorgehensweise für die Arbeiten im Projekt ist in dem folgenden Ablaufdiagramm dargestellt (Bild 2).

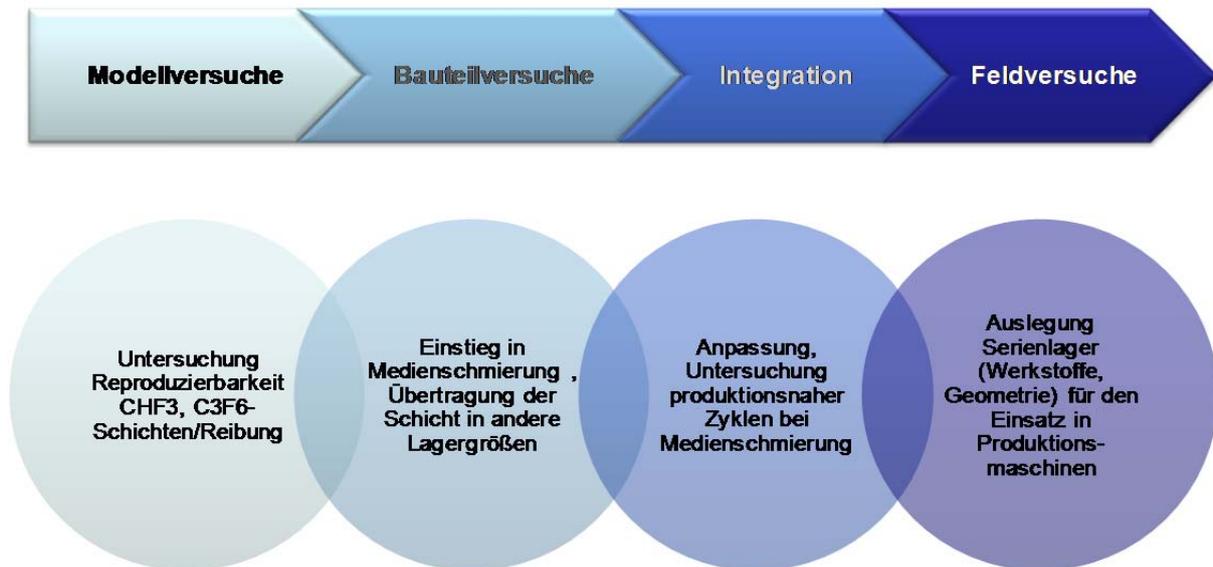


Abbildung 24: Vorgehensweise Projektarbeiten.

Im Rahmen der Modell- und Bauteilversuche wurden grundsätzliche Untersuchungen zur Lagerreibung durchgeführt. Um eine Aussage über den Einfluss einer Plasmamodifikation (Schicht) auf die Lagerreibung treffen zu können, wurden Referenzversuche mit unbehandelten Hybridwälzlager durchgeführt. Referenz für die Modellversuche war ein Hybridlager mit Ringen aus korrosionsbeständigem Wälzlagerstahl, Siliciumnitridkugeln und einem tribologisch günstigem Kunststoffkäfig, für die Bauteilversuche wurde auf einen kohlenstoffhaltigen Wälzlagerstahl zurückgegriffen. Dieser verfügt über eine gute Korrosionsbeständigkeit, die jedoch nicht an die des stickstofflegierten Stahls herankommt.

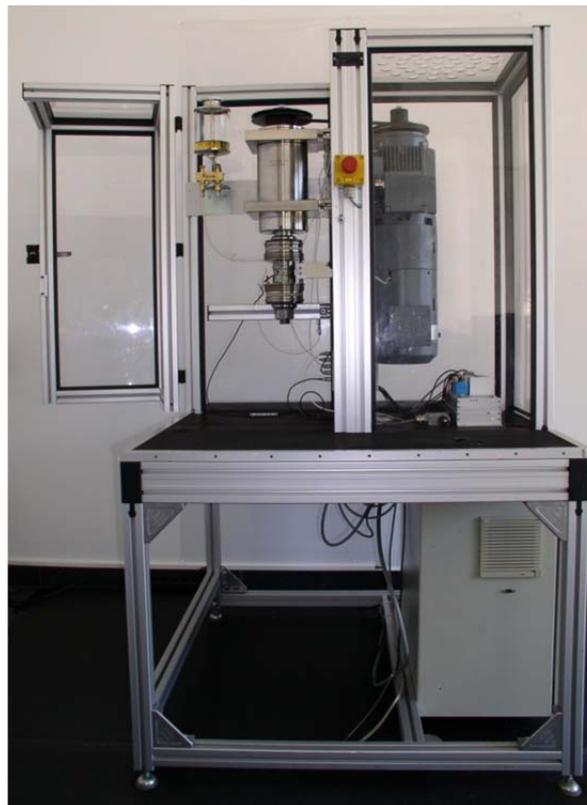
Die Arbeitspunkte Integration und Feldversuch befassen sich mit der Vorbereitung für einen Einsatz von plasmamodifizierten Wälzlager in Anlagen der Produktionstechnik. wie z.B. in Abfüllanlagen. Neben Werkstoffen und Geometrie des Lagers bestehen hier auch hohe Anforderungen an die Sterilität und damit an die Reinigungseigenschaften des Lagers. Durch ein Plasmamodifizierung können die Benetzungseigenschaften und damit auch das Reinigungsverhalten der Lager beeinflusst werden.

### Modell- und Bauteilversuche

Innerhalb der Modell- und Bauteilversuche wurden verschiedene Plasmamodifikationen, Schmierstoffe und Schmierzustände eingesetzt. Eine Beeinflussung der Lagerreibung durch folgende Maßnahmen wurde untersucht:

- Plasmamodifikation der Prüflager mit verschiedenen Typen (CHF<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)
- Änderung der Schichtdicke der Plasmamodifikation
- Einsatz verschiedener Schmiermedien an behandelten / unbehandelten Prüflagern

Die Reibungsmessungen wurden auf dem Cerobear-Wälzlagerprüfstand durchgeführt (Abbildung 25). Dieser kann durch seine modulare Bauweise, bestehend aus einem Grundgestell, Antriebseinheit, Spindel und Prüfkopf zur Aufnahme der Prüflager, kann er durch Austausch des Prüfkopfs einfach an verschiedene Lagergrößen und –typen angepasst werden. Dieser wird in die Spindel gesetzt, die über einen Riementrieb angetrieben wird. Der Prüfkopf umfasst jeweils zwei Wälzlager, die gegeneinander verspannt werden. Im Kraftfluss zwischen den Lagern sitzt ein Kraftaufnehmer, über den die Lager kontrolliert vorgespannt werden können. Die Vorspannung wird auch im Betrieb kontrolliert, ebenso wie die beiden Lagertemperaturen und die Außentemperatur.



**Abbildung 25: Cerobear Wälzlagerprüfstand.**

In den Modell- und Bauteilversuchen wurde die Lagerreibung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Reibung der Prüflager wird über eine Wägezelle gemessen. Während die Innenringe der Lager mit Wellendrehzahl rotieren, werden die Außenringe über einen Adapter, der gegen die Wägezelle läuft, festgehalten. Die Wägezelle nimmt somit die Reaktionskraft der Lager, die erforderlich ist um die Außenringe festzuhalten, auf.

Die Reibungsmessungen wurden als Stribeck-Messungen durchgeführt, d.h. die Reibung wurde in Abhängigkeit von der Drehzahl untersucht. Das Reibmoment eines Wälzlagers wird von seinen Betriebsparametern wie Belastung, Drehzahl und Schmierstoffviskosität (Abbildung 26) beeinflusst. Im Bild liegt links von der Strich-Punkt-Linie ein hoher Mischrei-

bungsanteil, bedingt durch hohe Lasten und niedrige Drehzahlen, vor. Es ist in diesem Fall kein trennender Schmierfilm zwischen den Kontaktflächen vorhanden.

Im Bereich rechts von der Strich-Punkt-Linie liegt hingegen ein trennender Schmierfilm vor. Hier beeinflussen die Reibung des Schmierstoffs und die Reibung in der Laufbahn (EHD) und am Bord (HD) die Reibung im Lager.

Die Mischreibung kann bei ungünstigen Betriebsverhältnissen ein Mehrfaches des gesamten Reibmoments  $M$ , bestehend aus der Schmiermittelreibung und Reibung in der Laufbahn (EHD) und am Bord (HD) betragen. Eine gezielte Beeinflussung von Benetzungs- und Reibungsvorgängen bei diesen Bedingungen kann zu einem verbesserten Verhalten des Lagers beitragen.

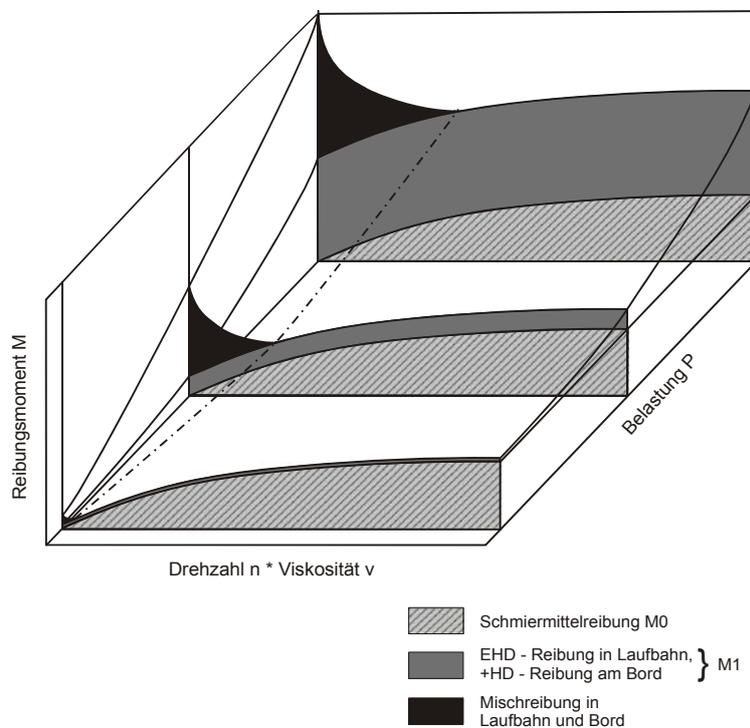


Abbildung 26: Stribeck-Kurve Wälzlager (Quelle: Wälzlagerpraxis).

In Produktionsmaschinen und –anlagen werden Lager häufig mit Sonderschmierstoffen oder Me-dienschmierung eingesetzt. Solche Schmierstoffe und Medien führen oft zu einer schlechten Benetzung und damit zu Mischreibungszuständen mit hoher Reibung und Verschleiß im Lager. Ziel ist hier die Reduzierung der Lagerreibung und des Verschleißes. Im Projekt wurden Schmierstoffe auf PFPE-Basis sowie verschiedene Medien untersucht. Als Prüflager wurden Rillenkugellager des Typs 6001 für Modellversuche und Schrägkugellager des Typs 7006 für Bauteilversuche eingesetzt. Die Reibung der Lager unterschied sich in den Messungen nur geringfügig, tendenziell war die Reibung des Schrägkugellagers 7006 geringer als die des Rillenkugellagers 6001. An diesen Lagern wurde auch die Übertragbar-

keit der Schichten auf andere Lagergrößen und Geometrien untersucht, die erfolgreich umgesetzt werden konnte.

Für Modellversuche wurde als Prüflager das Rillenkugellager 6001 (Abbildung 27) eingesetzt. Im Rahmen der Modellversuche wurden zunächst PFPE-basierte Schmierstoffe untersucht. Deren Benetzungseigenschaften und Verhalten im Betrieb hängen von der Vorbehandlung des Lagers ab.



Abbildung 27: Rillenkugellager 6001 und Schräggugellager 7006 für Modell- und Bauteilversuche.

Die Untersuchungen wurden jeweils an einem unbeschichteten Hybrid-Wälzlager als Referenz und mit zwei verschiedenen Plasmaschichten durchgeführt. Dabei handelte es sich um  $C_3F_6$ - und  $CHF_3$ -Plasmaschichten, die in jeweils drei verschiedenen Schichtdicken von 10 bis 140 nm bzw. 1 bis 54 nm untersucht wurden. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt, sie wurden bis auf die Schmierung für alle Stribeck-Messungen gleich gehalten. In Abhängigkeit von der Lagergeometrie ergeben sich unterschiedliche Vorspannkräfte (axiale Kraft) für die gleiche Hertz'sche Pressung im Wälzkontakt.

Parameter	Abk.	Einheit	Größe	Bemerkung
Hertz'sche Pressung	P0	MPa	1750	Umgerechnet in axiale Kraft
Drehzahl	n	min <sup>-1</sup>	7 - 2000	7 Drehzahlstufen
Schmierung	---	---	PFPE-Fett	
Füllgrad		%	20	Lager offen (keine Dichtung)
Schichtdicken	C3F6	nm	10 / 30 / 140	
	CHF3	nm	1 / 16 / 54	

Tabelle 2: Versuchsparameter Modell- und Bauteilversuche Rillenkugellager 6001

Bei beiden Schichten wurde ein Einfluss der Schichtdicke auf die Reibung festgestellt. Während dieser jedoch bei der CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht gering war, war er bei der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht deutlich ausgeprägt. Insgesamt war die Reibung der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht deutlich höher als die der CHF<sub>3</sub>-Schicht. Die Reibung für die CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht mit einer Dicke von 54 nm und der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht mit einer Dicke von 10 nm lag auf vergleichbaren Niveau (Abbildung 28). Der Übergang von Mischreibung zu Vollschmierung findet für PFPE-Schmierung bei einer Drehzahl von etwa 200 min<sup>-1</sup> statt. Durch die Beschichtung wurde keine Verschiebung der Übergangsdrehzahl festgestellt.

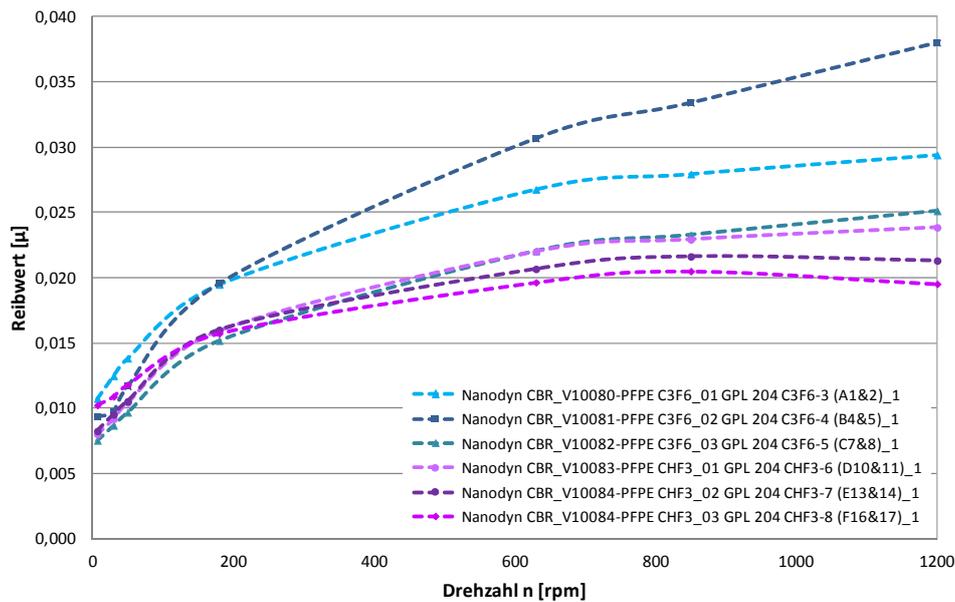
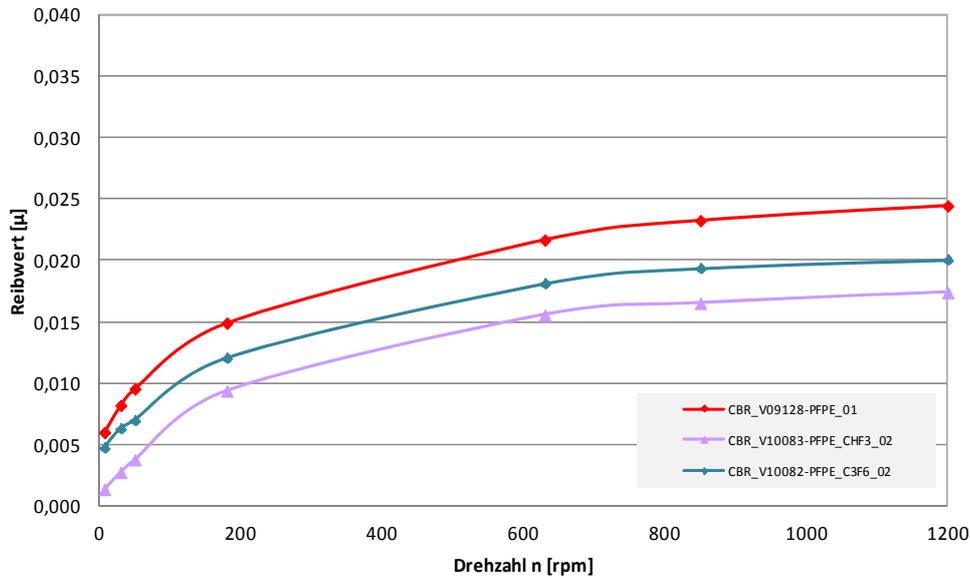


Abbildung 28: Ergebnisse Einfluss Schichtdicke Modellversuche.

Zudem wurde ein Einlaufverhalten für beide Schichten beobachtet. Zu Beginn der Messungen waren die Reibwerte für beide vergleichsweise hoch (höher bzw. vergleichbar zur Referenz), während der ersten Versuche verringerte sich die Reibung. Die in Abbildung 28 dargestellten Graphen zeigen die Ergebnisse der ersten Versuche. Bei Wiederholung der Messungen sank der Reibwert auf ein stabiles Niveau ab und konnte in weiteren Messungen bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 29 dargestellt. Vor allem zwei Schichten, die CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht mit 54 nm und der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht mit 10 nm, trugen zu einer Reduzierung der Lagerreibung bei.



**Abbildung 29: Ergebnisse Schichtmessungen mit PFPE-Schmierstoff (Prüflager 6001).**

Vor allem durch die Kombination PFPE-Schmierstoff und CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht (54nm) wurde eine deutliche Reduzierung der Reibung ermittelt. Diese betrug im Mischreibungsbereich bis zu 50 % und bei Vollschrnerung bis zu 28 %. Für die C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plamaschicht (10 nm) lag die Reibungsreduzierung bei Mischreibung noch bei über 20 %, bei Vollschrnerung bei über 15 %.

Damit lagen zwei aussichtsreiche Schichtvarianten vor, die bei Medienschrnerung weiter untersucht wurden. Für Medienschrnerung wurden drei verschiedene Medien ausgewählt. Zum einem wurde Wasser verwendet, da Wasser als schwieriges Medium bekannt ist. Des Weiteren wurde Milch (Fettgehalt 3,5 %, Frischmilch) als Vertreter für fetthaltige Medien verwendet, für den Bereich der Säuren wurde auf Essigessenz zurückgegriffen. Die Schrnerung erfolgte, indem der Prüfkopf in den Behälter mit dem jeweiligen Medium eingetaucht und das Lager gespült wurde.



Abbildung 30: Prüfaufbau mit Prüflager (Prüflager 7006).

Das Ziel, eine Reduzierung der Lagerreibung bei Mediensmierung zu erreichen, wurde bei Wassersmierung mit der CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht erfüllt. Die CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht eignet sich für dieses Medium deutlich besser als die C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht, mit der kein eindeutiger Unterschied in der Reibung feststellbar war. Für den Mischreibungsbereich konnte unter den untersuchten Bedingungen eine Reduzierung der Reibung um bis zu 40 % und bis zu 50 % bei Vollschmierung gegenüber der Referenz aufgezeigt werden (Abbildung 31).

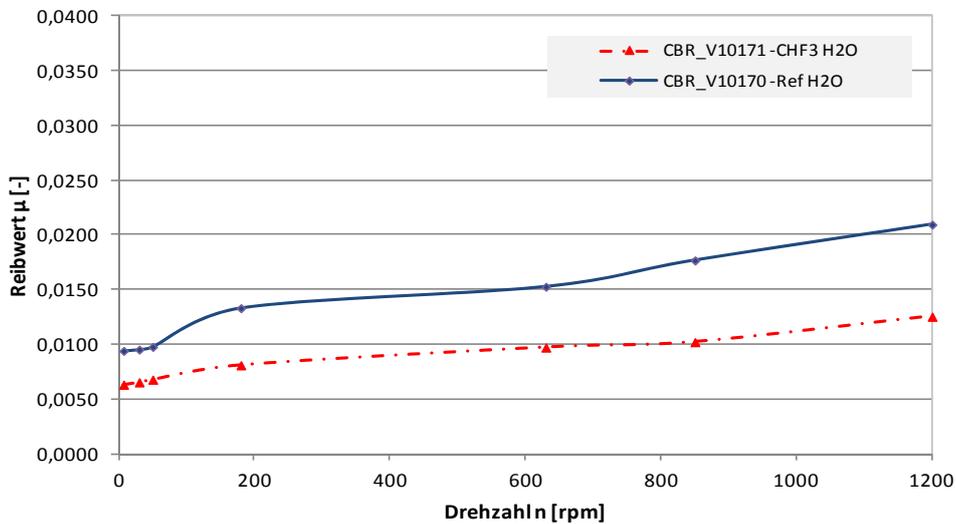
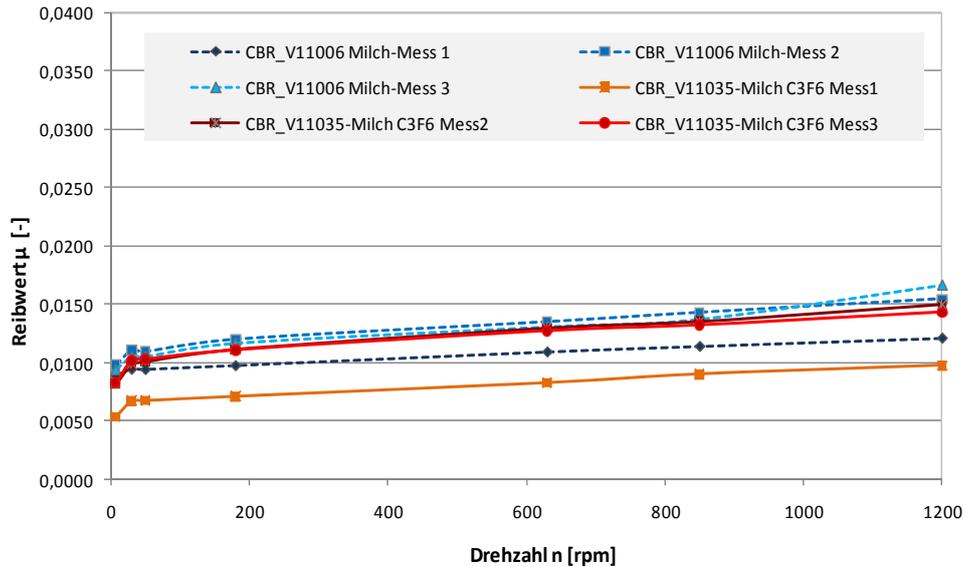


Abbildung 31: Ergebnisse Referenz / Schichtmessung CHF<sub>3</sub>-Plasmaschichtung (54 nm) Wassersmierung (Prüflager 6001).

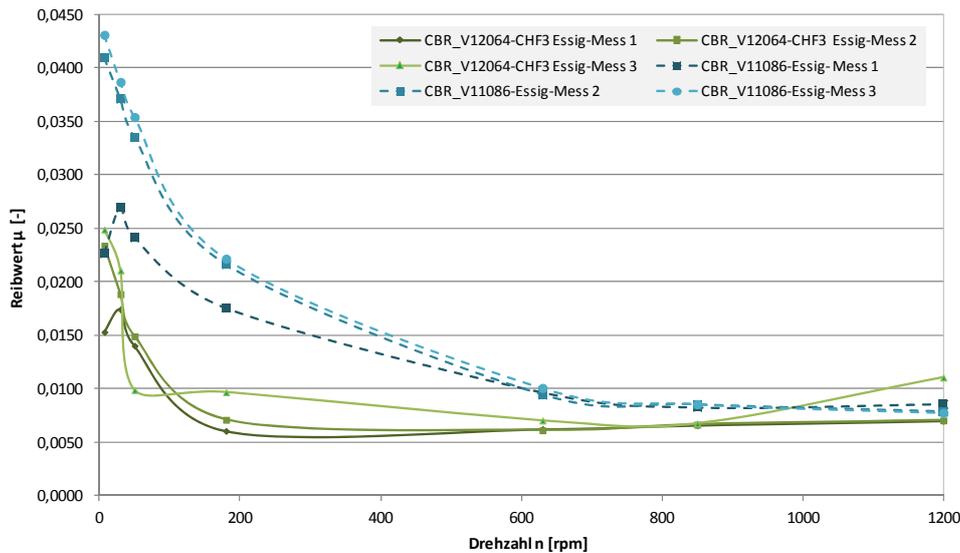
Für die Milchsalmierung wird nach einer vollständigen Benetzung des Lagers die Reibung durch das Medium bestimmt. Die Beschichtung hat in dem Fall nur einen untergeordneten Einfluss auf die Reibung. Liegt noch keine vollständige Benetzung vor, ist ein Einfluss der Schicht vorhanden (Abbildung 29), der demnach nur zu Beginn der Messungen zu beobach-

ten ist. Jeweils die erste Messung für Referenz (gestrichelte Linie, dunkelblau) und Schicht (durchgehende Linie, orange), im Bild am Beispiel der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht dargestellt, weichen in der Reibung von weiteren Messungen nach unten ab. Für die weiteren Messungen ist die Reibung auf vergleichbarem Niveau. Dieser Effekt wurde für beide untersuchte Schichttypen beobachtet. Der Übergang von Mischreibung zu Vollschmierung findet bei niedrigeren Drehzahlen als bei Schmierung mit PFPE-Fetten statt. Er liegt bei einer Drehzahl von unter 100 min<sup>-1</sup>.



**Abbildung 32: Ergebnisse Referenz / Schichtmessung C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschichtung (10 nm) bei Milchschmierung (Prüflager 6001).**

Als weiteres Medium wurde Essigessenz untersucht. Auffallend war hier die hohe Startreibung, die für Referenz und Schicht deutlich höher war als bei den anderen Medien. Für die Referenz (blaue Linien, gestrichelt) hat sich zudem der Übergang zur Vollschmierung deutlich zu höheren Drehzahlen (> 600 min<sup>-1</sup>) verschoben, bei Mischreibung ist die Reibung im Vergleich zu den bisher untersuchten Medien ebenfalls sehr hoch (Abbildung 33).



**Abbildung 33: Ergebnisse Referenz- / Schichtmessung CHF<sub>3</sub>-Plasmabeschichtung (54 nm) in Essigessenz (Prüflager 7006).**

Im Vergleich zu Messungen mit CHF<sub>3</sub>-Plasmabeschichtung des Lagers (grüne Linien, durchgehend) zeigen die Kurven einen vergleichbaren Verlauf, durch die Beschichtung des Lagers wurde der Übergang von Mischreibung zu Vollschmierung zu niedrigeren Drehzahlen verschoben und die Reibung vor allem im Mischreibungsbereich deutlich reduziert (bis zu 60 %).

Damit konnte für alle untersuchten Medien eine Beeinflussung der Lagerreibung erzielt werden. Vor allem für wässrige und saure Medien ist die CHF<sub>3</sub>-Schicht besser geeignet, für fett-haltige Medien wie Milch ergab sich kein deutlicher Unterschied zwischen den Schichten, allerdings ist der Effekt bedingt durch den hohen Fettgehalt nur kurzfristig vorhanden, es dominiert der Einfluss des Mediums.

### Integration und Feldversuche

Im Bereich Getränkeabfüllung werden sowohl geschmierte Wälzlager mit Dichtungen als auch „trockenlaufende“ Lager ohne Dichtungen (offen) eingesetzt. Lager ohne Dichtungen kommen beim Reinigungsprozess mit verschiedenen Desinfektions- und Reinigungsmedien in Kontakt. Dabei handelt es sich häufig um Säuren oder auch Wasserstoffperoxide, gegen die die Lager beständig sein müssen.

Für die Arbeitspunkte Integration und Feldversuche lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung des Benetzungs- und Reinigungsverhaltens der Hybridwälzlager. Daneben wurde auch das Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffe in Kombination mit einer Plasmodifizierung der Oberfläche betrachtet, eine der Anforderungen aus dem Prozess. Weitere Anforderungen, die sich aus dem Prozess an die Lagerung ergeben, sind:

- hohe axiale Tragfähigkeit, überwiegend axiale Belastung des Lagers

- Mediensmierung bzw. Trockenlauf (z.B. Wasser, Wasserdampf)
- Temperaturen bis etwa 100 °C (Ausnahme Sterilisation mit Heißwasser, Sattdampf)
- Reinigungszyklen mit teilweise aggressiven Medien (Keimfreiheit)
- geringe Reibung

Gerade bei Mediensmierung oder sogar Trockenlauf gehören Hybridwälzlager derzeit bereits zum Standard, Ziel ist hier die Verbesserung des Reinigungsverhaltens zur Vermeidung von Rückständen an schwer zugänglichen Stellen. Damit kann ein wichtiger Beitrag zur Verminderung der Gefahr der Keimbildung geleistet werden. Eine Reduzierung der Lagerreibung für verschiedene Medien konnte in Kombination mit einer Plasmamodifizierung (Schicht) bereits gezeigt werden. Zur Untersuchung des Reinigungsverhaltens wurden die hydrophoben Eigenschaften (Benetzungsverhalten) der Schichten genutzt.



**Abbildung 34: Innenring Schrägkugellager 7006 nach Milchschröpfung.**

Das Reinigungsverhalten wurde an einem Referenzlager (unbeschichtet), an einem CHF<sub>3</sub>-plasmabeschichtetem (54 nm) und C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-plasmabeschichtetem (10 nm) Lager untersucht und verglichen. Als Schmiermedium wurde Milch ausgewählt. In zuvor durchgeführten Versuchen erwiesen sich Milchrückstände als sehr hartnäckig (Abbildung 34), nach kurzem Antrocknen konnten sie nur sehr schwer aus dem Lager entfernt werden.

Zur Benetzung der Lager wurden zunächst verschiedene Betriebszyklen, bestehend aus Beschleunigungs- und Abbremsvorgängen, im Medium durchgeführt. Die Reinigung erfolgte bei Stillstand des Lagers, als Reinigungsmedium wurde Heißwasser verwendet. Anschließend erfolgte eine Spülung in Frischwasser bei Betrieb des Lagers. Die Dauer des Prozesses betrug insgesamt etwa 45 Minuten.

Die Ergebnisse aus den Reinigungsversuchen wurden anhand der Referenzversuche bewertet. Im Anschluss an den beschriebenen Reinigungsprozess wurden die Prüflager demontiert und die einzelnen Komponenten visuell inspiziert. Vor allem der Käfig ist durch die Kugeltaschen ein Bauteil, an dem häufig Rückstände zurückbleiben können. Dies war auch am

unbehandelten Bauteil erkennbar. Neben Rückständen auf Innen- und Außenringen waren auch deutliche Rückstände auf den Käfigflächen und Taschen vorhanden (Bild 13).



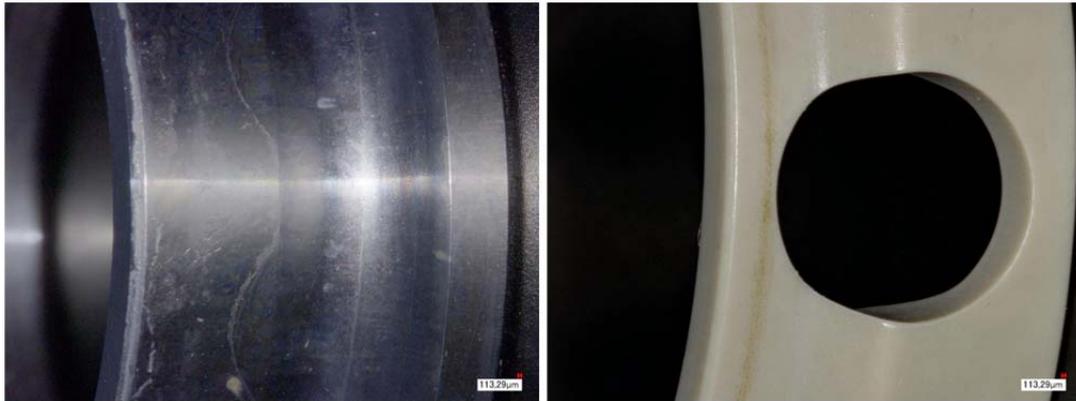
**Abbildung 35: Innenring, Käfig nach Reinigungsprozess, Referenz.**

Mit einer Plasmamodifizierung der Oberfläche durch die  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht hingegen konnte ein deutlich verbessertes Reinigungsverhalten gegenüber einer unbehandelten Oberfläche erzielt werden. Sowohl die Lagerringe als auch der Käfig wiesen nach dem Reinigungsprozess keinerlei Milchrückstände mehr auf (Abbildung 36).



**Abbildung 36: Innenring, Käfig nach Reinigungsprozess,  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht.**

Neben dem Einfluss der  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht wurde auch der Einfluss der  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Plasmaschicht auf das Reinigungsverhalten des Lagers untersucht. Der Zustand der Lagerringe nach Reinigung mit Heißwasser ist ähnlich wie bei der  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht. Der Käfig weist hingegen Rückstände auf der äußeren Führungsfläche auf, die Käfigtaschen sind nahezu rückstandsfrei (Abbildung 37).

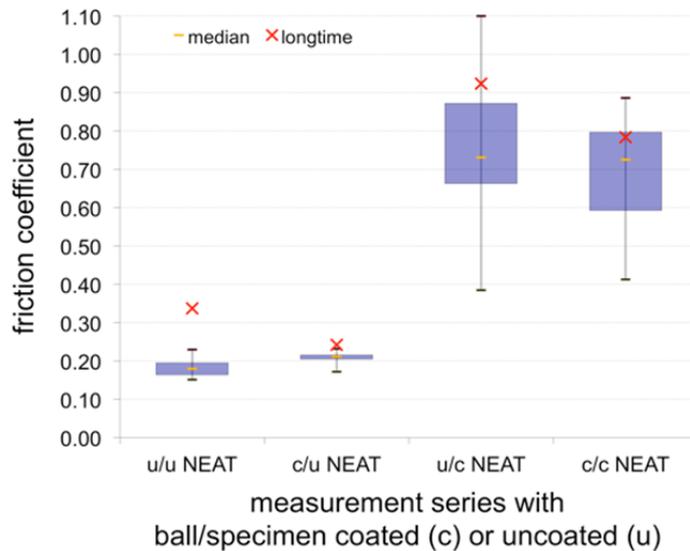


**Abbildung 37: Innenring, Käfig nach Reinigungsprozess, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Plasmaschicht.**

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass beide Schichten eine deutlich verbesserte Reinigung des Lagers ermöglichen. Für die CHF<sub>3</sub>-Plasmaschicht konnte ein geringfügig besserer Effekt auf dem Käfig, also für Kunststoff, festgestellt werden.

Im Rahmen des Projektes wurden Reibwertmessungen mittels Tribometer (BASALT-MUST, Firma Tetra, Ilmenau) durchgeführt. Diese Experimente zielten auf die Fragestellung nach der Notwendigkeit und Effizienz der Beschichtung der Schlüsselkomponenten des Lagers, Laufbahnen und Kugeln, ab. Darüber hinaus sind diese Experimente mit Wälzlagerkomponenten unter Gleitreibungsbedingungen besser vergleichbar mit Simulationsergebnissen, da in den Simulationen nur Gleitreibung erfasst werden kann. Die Untersuchungen umfassten drei verschiedene Schmierzustände und vier verschiedene Kombinationen der Komponentenbeschichtung. Die drei Schmierzustände waren erstens ohne Schmierstoffzusatz (als NEAT bezeichnet), zweitens mit hochreinem Wasser als Schmierstoff und drittens mit Schmierung durch einen Perfluoropolyether (PFPE)-Hochleistungsschmierstoff. Beschichtung (c für coated) oder nicht vorhandene Beschichtung (u für uncoated) wurden permutiert für Probenkörper aus Wälzlagerstahl und Kugel aus Siliziumnitrid. Daher ergaben sich die Kombinationen: erstens beide Komponenten beschichtet, zweitens beide unbeschichtet, drittens Kugel beschichtet und Probenkörper unbeschichtet sowie viertens umgekehrt. Die Ergebnisse der einzelnen Messreihen mit mindestens 10 und höchstens 16 Einzelmessungen sind als sogenannte Box-Plots mit Minimum-Maximum-Whiskern dargestellt. Hierbei finden sich die untersten 25% der Messdaten außerhalb der Box, innerhalb der Box finden sich die Messergebnisse von 25% bis 75% mit einer Markierung des Medians, oberhalb der Box befinden sich die Messdaten von 75% bis 100%. Darüber hinaus ist in den Graphen der Wert einer Langzeitmessung aufgetragen, mit der das Verschleißverhalten unter den gegebenen Bedingungen untersucht wurde. Die kürzesten Langzeitmessungen wurden im Falle des Schmierung mit Wasser aufgenommen und sind mit 6 Stunden und 7200 Rotationen das 12-Fache einer einfachen Messung. Die Langzeitmessungen unter anderen Bedingungen reichen bis zu 120 Stunden (u/u PFPE). Das Auftreten von Verschleiß wurde angenommen, wenn der Reibwert der Langzeitmessung außerhalb der Messwerte unter normalen Bedingungen lag.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich aufgrund des sehr sensiblen Verhaltens der Reibwertmessungen gegenüber auch nur geringfügigen Veränderungen nur innerhalb eines Schmierungszustands vergleichen.



**Abbildung 38: Experimentelle Ergebnisse für den Schmierungszustand NEAT im Box-Plot mit Minimum-Maximum-Whiskern, Median der Messergebnisse als orangere Balken innerhalb der Box, Ergebnis der Langzeitmessung als rotes Kreuz.**

Für den Schmierungszustand ohne zusätzlichen Schmierstoff (NEAT) ergab sich das in Abbildung 38 gezeigte Bild. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Beschichtung des Wälzlagerstahl-Probenkörpers negativ auf den Reibkoeffizienten auswirkt, während die Beschichtung der Kugel keinen nennenswerten Einfluss hat. Allerdings ist auch festzustellen, dass es nicht mehr zu signifikantem Verschleiß kommt, wenn der Probenkörper plasmamodifiziert ist. Für den Fall der unbeschichteten Kugel und des beschichteten Probenkörpers (u/c) und den komplett beschichteten Fall (c/c) ergibt sich ein Reibwert der Langzeitmessung deutlich innerhalb der Messwerte der normalen Messungen. Dem gegenüber stehen Reibwerte für die Langzeitmessungen mit unbeschichtetem Probenkörper, die außerhalb der normalen Messwerte liegen, also auf Verschleiß hinweisen. Deutlich zu erkennen ist auch der Zusammenhang, dass bei größerem Reibwert die Streubreite der Messungen ebenfalls größer ist.

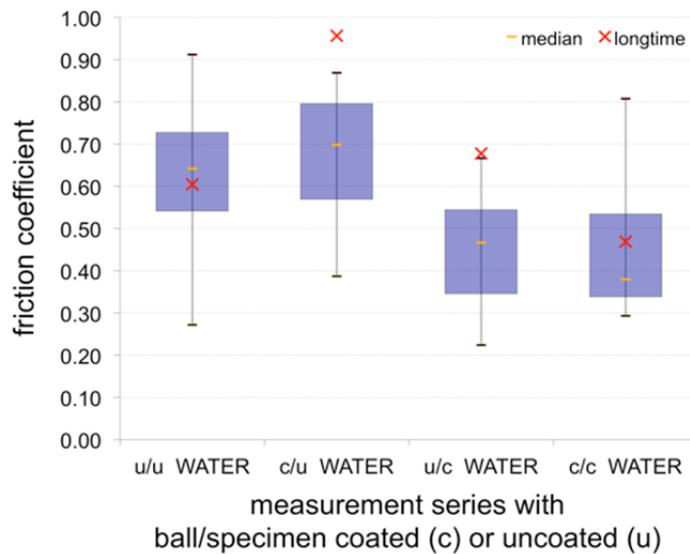
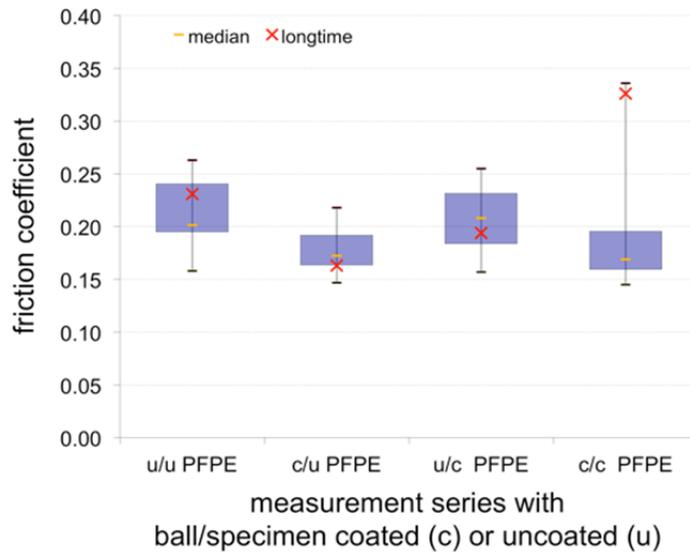


Abbildung 39: Experimentelle Ergebnisse für den Schmierzustand mit hochreinem Wasser im Box-Plot mit Minimum-Maximum-Whiskern, Median der Messergebnisse als oranger Balken innerhalb der Box, Ergebnis der Langzeitmessung als rotes Kreuz.

Die Aussagen für die Schmierung mit hochreinem Wasser sind teilweise anders. Abbildung 39 zeigt die experimentellen Ergebnisse, aus denen sich, wie für den Schmierzustand ohne Schmierstoff, ableiten lässt, dass die Beschichtung der Kugel keinen signifikanten Einfluss auf den Reibwert ausübt. Im Gegensatz dazu ist jedoch die Beschichtung des Probenkörpers eindeutig von Vorteil. Verschleißschutz allerdings scheint durch die Beschichtung nicht herbeigeführt zu werden, es sei denn, dass die Beschichtung beider Wälzlagerkomponenten Vorteile gegenüber der Beschichtung nur einer Komponente aufweist.

Im Falle der Schmierung mit Perfluoropolyether(PFPE)-Hochleistungs-Schmierstoff jedoch ergibt sich wiederum ein anderes Bild. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse. Hier ist in keinem der unterschiedlichen Beschichtungszustände Verschleiß zu beobachten, da der Hochleistungsschmierstoff dies verhindert. Bezüglich der Beschichtung der Komponenten hingegen ist erkennbar, dass sich hier die Beschichtung der Kugel positiv auf den Reibwert auswirkt.



**Abbildung 40: Experimentelle Ergebnisse für den Schmierzustand mit Perfluoropolyether(PFPE)-Hochleistungs-Schmierstoff im Box-Plot mit Minimum-Maximum-Whiskern, Median der Messergebnisse als orangefarbener Balken innerhalb der Box, Ergebnis der Langzeitmessung als rotes Kreuz.**

In der Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Gleitreibung der Wälzlagerkomponenten scheint die Entscheidung für oder wider Beschichtung drastisch von den Schmierbedingungen abzuhängen. Das bezieht sich jedoch allein auf den Gleitreibungsanteil, der nur einer der Beiträge zum gesamten Reibmoment des Wälzlagers ist. Im Trockenlauf bietet die Beschichtung keine Vorteile, wohingegen für Mediensmierung mit wässrigen Medien die Beschichtung der Stahlkomponente eine Verringerung der Reibung bewirkt. Bei Schmierung mit PFPE-Hochleistungsschmierstoff hingegen ist die Beschichtung der Siliziumnitrid-Keramikkugel von Vorteil.

Aus Sicht des Verschleißes lautet die Aussage aufgrund der Messergebnisse, dass die Beschichtung beider Wälzlagerkomponenten sinnvoll ist.

#### 4.2 Herstellung von Anti-Eis-Oberflächen zur Reduzierung der Eishaftung auf Flugzeugtragflächen

Sicherheit geht vor, z.B. auch im Flugverkehr. Die Auswirkungen tiefer Temperaturen im Winter hat fast jeder Flugreisende schon einmal zu spüren bekommen. Fällt das Thermometer unter Null Grad, müssen zugefrorene Tragflächen von Flugzeugen zuvor mit Enteisungsmitteln aufwendig enteist werden. Eis auf den Flügeln stört die Aerodynamik – die für den Auftrieb notwendige laminare Strömung könnte abreißen. Darüber hinaus ist das Gewicht des Eises die zweite Gefahr, die das Flugzeug bedroht. Das tückische an vereisten Tragflächen ist, dass sich die Punkte, an denen das Flugzeug »überzieht« oder »stalled«, verschieben. Der Auftrieb versagt also in Situationen, die unter normalen Flugbedingungen völlig unproblematisch sind. Auch während des Flugs wird deshalb Vorsorge getroffen. Bei

Strahlflugzeugen (Jets) wird ein Teil der heißen Triebwerksabluft umgelenkt und u.a. in die Tragflächen geleitet um 1. eine Vereisung (sogenanntes »icing«) zu verhindern und 2. angesetztes Eis zu entfernen (sogenanntes »de-icing«). Die Tragflügel werden damit quasi an der Vorderkante mit heißer Luft beheizt, um ein erneutes Zufrieren zu verhindern. Diese Technik wird als »Bleed-Air«-Beheizung bezeichnet. Kostspieliger und klimaschädlicher Effekt: Der Kraftstoffverbrauch des Flugzeugs kann um bis zu 30 % steigen. Besonders gefährlich ist in diesem Zusammenhang das sogenannte »runback ice«, das entsteht, wenn geschmolzenes Eis als Wasser von der Flügelvorderkante nach hinten läuft und dort wieder zu kammartigen Strukturen festfriert [1]. Dies kann geschehen, da nicht 100 % des aufgeschmolzenen Wassers an der Flügelvorderkante verdampft werden kann. Die »Bleed-Air«-Technik ist beim Übergang von metallischen Flugzeugstrukturen zu kohlefaserverstärkten (CFK)-Strukturen (»schwarzes Flugzeug«) aufgrund der Temperaturbelastung für das Material nicht mehr einsetzbar. Eine Alternative für die Enteisung bzw. die Vermeidung von Eisbildung auf CFK-Strukturen, die derzeit grundsätzlich verfügbar ist, besteht in der Beheizung durch in das CFK-Bauteil einlamierte Heizleitergewebe (Widerstandsheizung). Diese Technologie ist fertigungsintensiv und verbraucht im Einsatz viel elektrische Energie (zwischen 1000 und 4400 Watt / sqft, entsprechend der thermischen Leistung bei der »Bleed-Air«-Beheizung). Die benötigte Energie muss an Bord zusätzlich erzeugt werden. Dies hat wiederum ebenfalls entsprechend negative Folgen für den Treibstoffverbrauch und damit auch für die Luftverschmutzung mit klimaschädlichem CO<sub>2</sub>.

Bei Turboprop-Maschinen wird der Eisansatz hingegen durch pneumatisch aufblasbare Gummimatten (sogenannte »Boots«) versucht zu abzusprennen. Auch diese Technologie ist technisch aufwendig, wartungsintensiv und damit teuer. Die Eisbildung wird hierbei jedoch leider auch nicht verhindert und die Aerodynamik wird wiederum gestört.

Dabei kann Eis auf jeder exponierten Fläche akkumuliert werden – nicht nur auf den Tragflächen, Propellern oder auf der Windschutzscheibe, sondern auch auf Antennen, Luftklappen, Geschwindigkeits- und Temperatursensoren, Ansaug- und Abluftleitungen oder der Triebwerksverkleidung. In allen Fällen kann das sehr gefährliche Folgen für das Flugzeug und damit für seine Passagiere haben. In den vergangenen Jahrzehnten hat die Flugzeugvereisung zu schweren Flugunfällen geführt. Als das Verkehrsflugzeug »Dash 8Q-400« aus Kanada beim winterlichen Wetter in Buffalo abstürzte, spekulierten die Medien über eine mögliche Vereisung als Unfallursache [10]. Die Vereisung tritt auch bei Verkehrsflugzeugen insbesondere in der kritischen Start- und Landephase auf. Aber auch während des Fluges sind Stratus- und Cumuluswolken oder Regen bei Temperaturen knapp unter 0 °C typische Wetterbedingungen für eine gefährliche Eisbildung. Windkanaltests zeigten, dass eine dünne Eisschicht – nicht dicker und rauer als ein Blatt grobes Schleifpapier – den Auftrieb um 30 % reduziert und den Luftwiderstand um bis zu 40 % erhöht [11]. Als Beispiel einer Vereisung ist in Abbildung 41 ein Flugzeug (King Air aus der Beechcraft Family von Hawker Beechcraft) nach einem Flug gezeigt, an dem die Flügelvorderkanten (sogenannte »leading edges«) stark vereist sind. Dieser Flügel erzeugt deutlich weniger Auftrieb als ein eisfreier Flügel: ohne Enteisungsmaßnahmen könnte das Flugzeug abstürzen.



**Abbildung 41: Foto eines vereisten Tragflügels einer King Air nach dem Flug [12].**

Wie schon erwähnt ist Eis aber nicht nur auf den Tragflächen gefährlich. In Abbildung 42 ist eine King Air gezeigt, bei der es während des Fluges an der Vorderseite im Bereich der Windschutzscheiben zur Eisbildung kam. Diese Situation war für die Piloten sehr gefährlich, da die Sicht durch das Eis auf den Scheiben sehr eingeschränkt war.



**Abbildung 42: Eisbildung auf der Flugzeugvorderseite einer King Air [12].**

Die ideale Lösung für das Vereisungsproblem wäre ein neues Material zu erfinden, worauf sich Eis nur langsam bildet oder die Eis-Adhäsionskraft zwischen dem Eis und der Oberfläche gering ist. Außerdem sollte das eisabweisende Material stoßfest, langlebig, kostengünstig und einfach zu applizieren sein.

Das Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Stuttgart entwickelte daher zusammen mit Partnern [13] eine Anti-Eis-Ausrüstung für Kunststoffoberflächen. Hierfür erzeugen wir wasser- und eisabweisende mikro- und nanostrukturierte Schichten, auf denen Wasser auch bei Temperaturen unter Null Grad längere Zeit flüssig bleibt und sich im Idealfall erst gar kein Eis bildet. Der Grund: Die Schichten bieten dem Wasser, das gefrieren will, wenig Kristallisationskeime auf der Oberfläche und es verbleibt in einem »stark unterkühlten« (supercooled) Zustand. Und selbst wenn das Wasser gefriert, vermindert diese Art von Anti-Eis-Ausrüstung die Haftung von Eis um mehr als 90 Prozent (ice adhesion reduction factor ARF > 9) gegenüber der unbeschichteten Oberfläche.

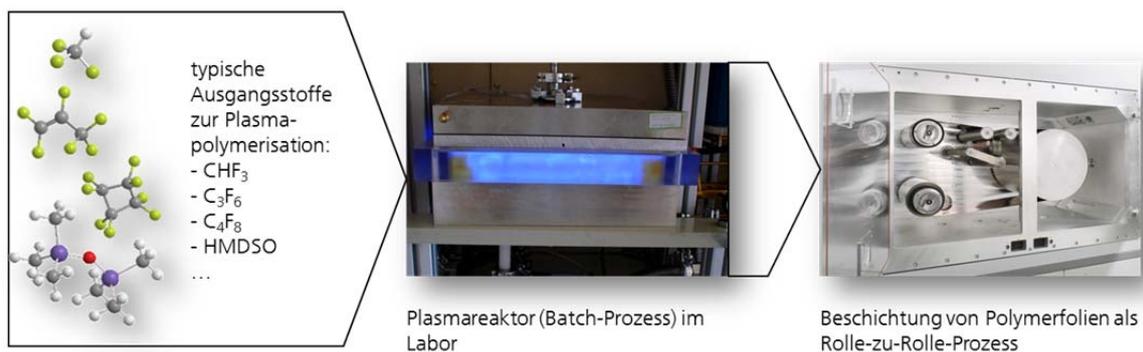
#### **4.2.1 Produktion von plasmafunktionalisierten Folien für Anti-Eis-Anwendungen**

Wie kommt die Beschichtung auf die Tragflächen? Um mit der Beschichtung in der Anwendung so flexibel wie möglich zu bleiben, werden u.a. selbstklebende Polyurethan-Kunststofffolien beschichtet. Das Polyurethan hat den Vorteil, dass es sehr stoß- und schlagfest ist und Erosion sehr gut standhalten kann. Polyurethan wird z.B. auch in der Automobilindustrie als Steinschlagschutzfolie oder in Kugelmühlen als Auskleidung eingesetzt, um die Oberflächen vor Stößen zu schützen. Als beschichtete Folie kann die Anti-Eis-Ausrüstung zudem auf viele Oberflächen relativ einfach appliziert werden ohne das Grundmaterial direkt beschichten zu müssen. Die Applikation auf dreidimensionalen Körpern ist mit dieser Technologie ebenfalls gegeben. Zudem können die Folien wieder einfach abgezogen und auf den Oberflächen erneuert werden. Alternativ können aber auch die Oberflächen selbst, ob aus Metall oder aus Kunststoff, beschichtet werden.

Wie wird eine solche Art von Beschichtung hergestellt? Die zu modifizierende Oberfläche wird hierzu in eine Vakuumkammer geführt, in der ein sogenanntes Plasma die Oberfläche modifiziert. Niederdruck-Plasmaverfahren stellen eine ausgezeichnete Methode zur Erzielung der oben genannten Anti-Eis-Oberflächenmodifikationen dar ohne die meist auf andere Parameter optimierten Grundeigenschaften des Volumenmaterials, wie z.B. die mechanische Stabilität, die Form oder das Gewicht, zu verändern. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberflächen, wie die Oberflächenenergie, die Rauheit (auf der Nanometerskala), das dynamische Benetzungsverhalten oder die Adhäsionseigenschaft gegenüber anderen Materialien, wie z.B. Eis, lassen sich durch Veränderung der Plasmaprozessparameter einstellen. Die Oberflächen, d.h. die Folien, befinden sich dabei in einer Gasatmosphäre bei einem Druck von typischerweise kleiner als 1 mbar. Als Prozessgase werden beispielsweise Ar, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> und als Polymerausgangsmaterial Monomergase wie Trifluormethan CHF<sub>3</sub>, Hexafluorpropan C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO) C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub> eingesetzt. Durch das Zünden eines Hochfrequenzplasmas (13,56 MHz Radiofrequenz) zwischen zwei Elektroden werden diese Gasmoleküle ionisiert, fragmentiert und aktiviert: es entsteht ein leuchtendes Plasma in der Beschichtungskammer. Chemische Reaktionen können nun in der Plasmaphase bzw. auf den Oberflächen stattfinden. Durch die kurzzeitige chemische Aktivierung der Oberflächen über die Ionen, Radikale und UV-Strahlung, die im Plasma erzeugt werden, können gezielt funktionale Gruppen oder langkettige Plasmapolymere an die Oberfläche im Idealfall kovalent angebunden werden, wo sie gegebenenfalls selbstständig weiter

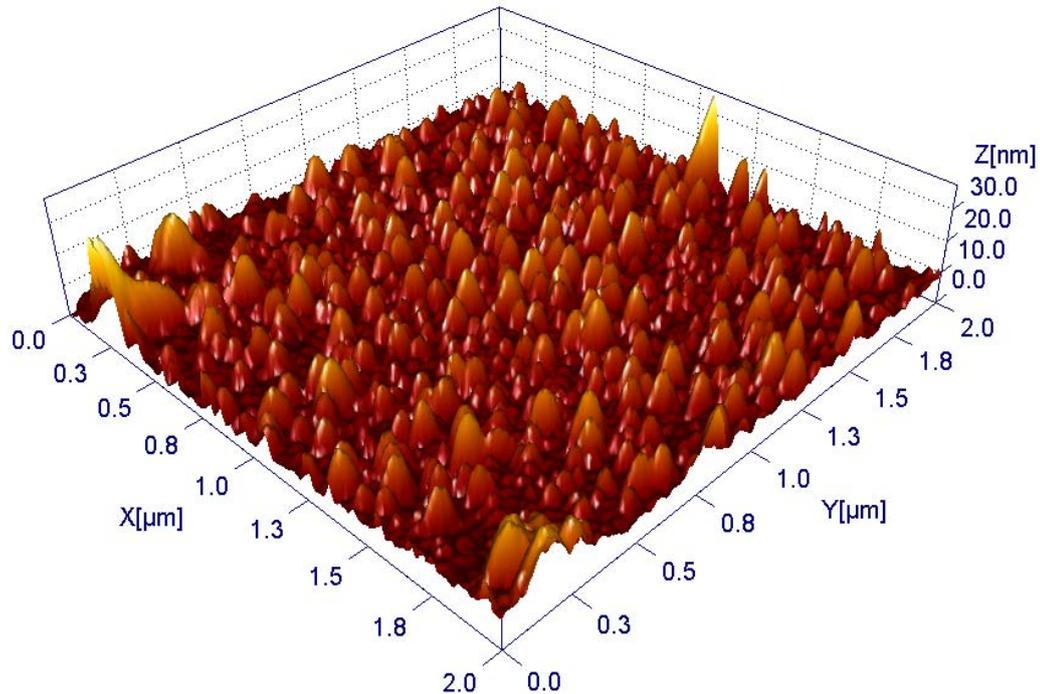
polymerisieren oder in einem weiteren Schritt unter geänderten Plasmaparametern nachvernetzt werden. So kann auch eine Langzeitstabilität der Schichten gewährleistet werden. Im Vergleich zu nasschemischen Beschichtungsprozessen zeichnet sich das Plasmaverfahren durch einen geringen Energie- und Materialaufwand, d.h. geringe Betriebskosten, und damit auch einer guten Umweltverträglichkeit aus. Dieser Gesichtspunkt wird auch in Zukunft weiterhin eine große Gewichtung in der Entwicklung von neuen Verfahren zur Oberflächenveredelung haben. Die Parameter der Plasmaverfahren lassen sich in den Prozessen einfach steuern und reproduzierbar einstellen. Durch das Niederdruck-Plasmaverfahren wird zudem eine gute Schichthomogenität sichergestellt.

Abbildung 43 zeigt links schematisch mögliche Ausgangssubstanzen für die Plasmapolymerisation, beispielhaft in der Mitte einen Plasmareaktor, in dem zwischen zwei Elektroden das Plasma in der Beschichtungskammer brennt und rechts einen Reaktor zur Behandlung von Rollenware [14]. Die Prozesse werden dabei zunächst im einem sog. »Batch-Prozess« im Labor entwickelt und optimiert. Anschließend wird das Verfahren auf industriell nutzbare Reaktoren zur Behandlung von Rollenware übertragen. Damit lassen sich größere Mengen an meterlangen Folien beschichten.



**Abbildung 43:** Links: mögliche Ausgangssubstanzen zur Plasmapolymerisation zur Abscheidung von Anti-Ice Coatings; mittig: Plasma-(Batch)-Reaktor; rechts: Plasmaanlage zur Beschichtung von Rollenware [14].

Welche Eigenschaften hat eine derartig modifizierte Oberfläche? Durch Optimierung verschiedener Prozessparameter wie der Art und Menge des eingesetzten Plasmagases, der Temperatur, dem Druck und der Behandlungszeit können sehr dünne nanostrukturierte Schichten erzeugt werden. Diese Strukturen sind nur wenige Nanometer dick (1 Millionstel eines Millimeters), haben aber einen großen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften und damit auch auf die icing- und de-icing-Eigenschaften: Wird Wasser auf die Folienoberfläche gebracht, zieht es sich zu einem kugelförmigen Tropfen zusammen, der dann aufgrund der nur minimalen Wechselwirkung mit der Oberfläche von ihr abgestoßen wird. Abbildung 44 zeigt die Topographie (Raster-Kraft-Mikroskop-Bild) einer plasmabeschichteten Polyurethan-Folie mit Anti-Ice-Wirkung. Solche Oberflächen haben Oberflächenenergien < 20mJ/m [15].



**Abbildung 44:** Rastermikroskopische Aufnahme einer plasmabeschichteten Polyurethan-Folie mit Anti-Ice-Wirkung.

Durch die Behandlung der Oberflächen mit Plasmen lässt sich ein besonders großer Bereich an gewünschten Oberflächenenergien einstellen. Die Oberflächenenergie sinkt in der Ordnung der funktionellen Oberflächengruppen  $-\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{CF}_2 > -\text{CF}_2\text{H} > -\text{CF}_3$ , die auf der Oberfläche angebunden werden [16], [17].

Die vollständige Automatisierung eines solchen Folienbeschichtungsprozesses (in einer Durchlaufanlage) ließe sich nur mit erheblichem Aufwand realisieren. Zur Umsetzung im Technikumsmaßstab oder für die Kleinserie wurde durch den Projektpartner PINK eine vorhandene Laboranlage vom Typ V320-GKM so umgerüstet, dass mittels eines neuen Rolle-zu-Rolle-Adapters Folien eingelegt und im Plasma beschichtet werden können. Eine Vorstellung der Anlage und des Adapters finden Sie im Kapitel 4.3.1.

Die Beschichtungsprozesse, die vom Fraunhofer IGB in statischer Behandlung ermittelt worden waren, wurden anschließend auf den dynamischen Rolle-zu-Rolle-Prozess umgerechnet: Die Bahngeschwindigkeit resultiert aus der Länge der Behandlungstrecke und der Behandlungszeit. Aus den Randbedingungen ergibt sich eine normale Bahngeschwindigkeit in der Größenordnung von einigen zig Zentimetern bis wenigen Metern pro Minute.

## 4.2.2 Simulation der Eisbildung

### Modell und Methodik

Durch Verwendung atomistischer Modelle sowohl für Wasser als auch für die Oberflächen, auf denen durch Plasmabehandlung die Eisbildung verhindert, verlangsamt oder vermindert werden soll, wird es möglich, den Gefriervorgang auf molekularer Ebene direkt in den molekulardynamischen Simulationen zu beobachten und zu analysieren.

Im Hinblick auf die Projektzielsetzung, die Eisanlagerung an Flugzeugteilen zu verhindern oder zumindest einzudämmen, muss verstanden werden, wie, wo und wann der Eisansatz an diesen Oberflächen bei Kontakt mit unterkühltem Wasser beginnt, damit an diesen Stellen durch gezielte Oberflächenmodifikation der Eisbildungstendenz entgegengewirkt werden kann.

Die verwendete Methode der klassischen Molekulardynamik-(MD)-Simulation besteht in der numerischen Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen für ein Viel-Teilchen-System, wobei die Teilchenzahlen typischerweise zwischen 1000 und 10.000 liegen. Im Verlauf des Projekts stellte sich aber die Notwendigkeit heraus, noch größere Systeme mit bis zu 100.000 Atomen zu simulieren, was an der oberen Grenze des z.Z. technisch Machbaren liegt. Zur Durchführung klassischer MD-Simulationen muss jedoch zunächst ein sog. „Kraftfeld“ (Potentialmodell) für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ausgewählt oder entwickelt werden. In der Praxis ist dieses Kraftfeld zwar physikalisch motiviert, die eingehenden Parameter werden jedoch empirisch bestimmt, d.h., nicht mithilfe der Quantenmechanik berechnet, sondern an ausgewählte Eigenschaften von realem Wasser angepasst. So besteht ein Wassermolekül sinnvollerweise aus drei „Atomen“, also abstrahierten Punkten im Raum, die die Molekülgeometrie repräsentieren und die Lage der Wasserstoffatome und des Sauerstoffatoms widerspiegeln. Zur Erzeugung des Dipolmoments werden den Wasserstoffatomen positive Partialladungen, dem Sauerstoffatom eine negative Partialladung zugewiesen. Dispersive Attraktion und Repulsion zwischen Wassermolekülen werden durch ein Lennard-Jones-Potential modelliert. Bei vielen Modellen residiert die negative Partialladung nicht direkt am Sauerstoffatom, sondern wird an Hilfspunkten, deren Lage aus den Positionen der drei Atome berechnet wird, platziert; dieses Bild entspricht den einsamen Elektronenpaaren, die bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken koordinierend wirken. Aus dieser Modellkomplexität ergibt sich je nach Kraftfeldtyp die Notwendigkeit, 6-15 Parameter festzulegen, um bestimmte Eigenschaften von realem Wasser möglichst gut zu beschreiben.

Angesichts der Bedeutung von Wasser für viele Prozesse auf der Erde und der zahlreichen Anomalien im Verhalten dieses vermeintlich so einfachen Moleküls ist es verständlich, dass mittlerweile über hundert Kraftfelder für diese Substanz entwickelt wurden, die allesamt Vor- und Nachteile für bestimmte thermodynamische Bedingungen oder zu berechnende Eigenschaften haben. Da keines dieser Kraftfelder exakt ist, musste also zunächst ein für unsere Zwecke geeignetes Wassermodell ausgewählt werden.

Mit Blick auf die Zielsetzung des Projekts zur Eisbildung und deren Vermeidung wurden als besonders wichtige Eigenschaften die Reproduktion des Schmelzpunktes von Wasser bei 273 K unter Atmosphärendruck, die Vorhersage von Eis  $I_h$  als stabile Eisphase unter diesen Bedingungen und eine gute Beschreibung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Wasser und Eis in der Nähe des Schmelzpunkts identifiziert. Zur Charakterisierung eignen sich dabei besonders die Dichten der beiden Phasen, die Schmelzenthalpie und der Diffusionskoeffizient der Moleküle in der flüssigen Phase. Diese Anforderungen beschränken die Auswahl auf zwei kürzlich entwickelte Kraftfelder, nämlich TIP4P/Ice [30] und TIP5P-E [31]. Letztendlich fiel die Wahl auf TIP4P/Ice, weil es die Schmelzenthalpie besser beschreibt, die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten besser wiedergibt und im Vergleich zu TIP5P-E den Rechenaufwand vermindert, weil es nur vier statt fünf Wechselwirkungszentren enthält.

### Simulation des Eiswachstums: unterkühltes Wasser im Kontakt mit einem Eiskristall

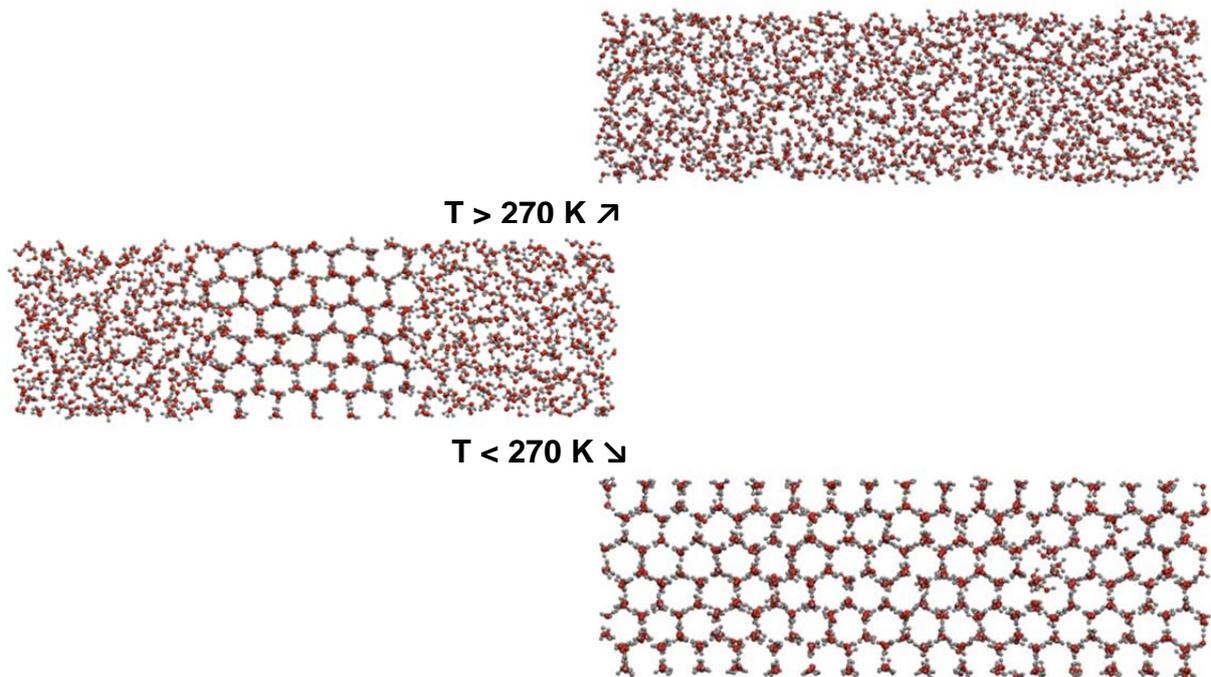
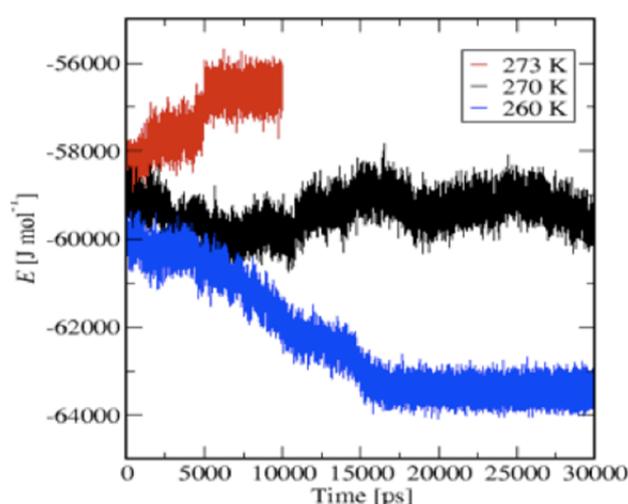


Abbildung 45: Ausgangskonfiguration für das Gefrieren von Wasser bzw. das Schmelzen von Eis. Je nach Temperatur wächst die von Flüssigkeit umgebene Eisphase (gut zu erkennen an der hexagonalen Struktur in der Mitte des mittleren Bildes), bis sie das gesamte System ausfüllt (unteres Bild), oder sie schmilzt, bis das gesamte System flüssig ist (oberes Bild).

Da die simulierbare Zeitspanne von ca. 100 ns nicht ausreicht, um Nukleationsprozesse, also die spontane Bildung von Eiskristallen, zu beobachten, wurde zur Untersuchung des Eiswachstums und seiner temperaturabhängigen Kinetik ein vorgefertigter Eiskristall in Kontakt mit unterkühltem Wasser gebracht. Neben der Eiswachstumsgeschwindigkeit lassen sich aus diesen Simulationen auch thermodynamische Eigenschaften, wie die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie erhalten. Der Kristall bestand aus 432 Wassermolekülen

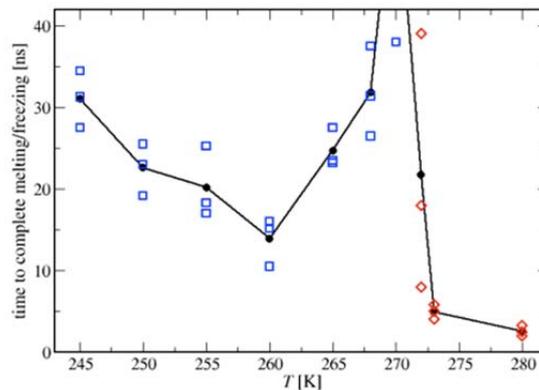
und war so beschaffen, dass er die sog. „Eisregeln“ [32][33], die die Konnektivitäten der Wassermoleküle betreffen, erfüllt und zudem ein verschwindendes Dipol- und Quadrupolmoment sowie ein möglichst kleines Oktupolmoment aufweist [34]. Ein solcher Kristall besitzt drei verschiedene Oberflächen: eine basale und zwei prismatische (eine primäre und eine sekundäre). Da für andere Wassermoleküle gefunden worden war, dass der Eiskristall an den prismatischen Flächen schneller wächst [35],[36] als an der basalen, wurde der Kristall so orientiert und von flüssigem Wasser umgeben (siehe Abbildung 45, Mitte), dass die sekundäre prismatische Fläche mit dem Wasser in Kontakt kommt [37]. Das in Abbildung 45 gezeigte System, bestehend aus insgesamt 1154 Molekülen, wurde in alle drei Raumrichtungen periodisch fortgesetzt, um Oberflächeneffekte durch Grenzflächen zum Vakuum zu vermeiden und so das Verhalten eines unendlich ausgedehnten Systems aus flüssiger Phase und Eiskristall nachzuahmen.



**Abbildung 46:** Zeitliche Entwicklung der potentiellen Energie des in Abbildung 45 (mittleres Bild) dargestellten Systems; gezeigt sind ein Schmelzprozess (rot) und ein Gefrierprozess (blau). Am Schmelzpunkt selbst (270 K) bleibt die Energie bis auf Fluktuationen um den Mittelwert konstant (schwarz).

Der Gefrierprozess lässt sich im Rahmen der MD-Simulationen sowohl auf molekularer Ebene, durch Betrachtung von Momentaufnahmen des Systems, wie den in Abbildung 45 gezeigten, als auch auf globaler Ebene, durch Analyse der Gesamtenergie des Systems, verfolgen. Da die Temperatur während der Simulation durch einen Thermostaten konstant gehalten wird, fluktuiert die kinetische Energie um einen dieser Temperatur entsprechenden Mittelwert; eine Veränderung der Gesamtenergie resultiert folglich aus der potentiellen Energie, die sich durch die räumliche Anordnung der Moleküle ergibt. Da Eis im Vergleich zu flüssigem Wasser eine niedrigere potentielle Energie aufweist, wobei die Differenz in guter Näherung durch die Schmelzenthalpie gegeben ist, zeigt das Absinken der Gesamtenergie Kristallwachstum an (blaue Kurve in Abbildung 46 für 260 K). Schmilzt der Kristall hingegen, steigt die Gesamtenergie an (rote Kurve in Abbildung 46 für 273 K). In der Nähe des Schmelzpunkts ist das System gegenüber Schmelzen bzw. Gefrieren indifferent und somit

bleibt die Energie bis auf geringe, unregelmäßige Fluktuationen konstant (schwarze Kurve in Abbildung 46 für 270 K). Die Schmelztemperatur des TIP4P/Ice-Modells wird somit zu  $270 \pm 2$  K bestimmt [37] und damit der in der Literatur angegebene Wert bestätigt [30],[38] Ist das anfänglich aus fester und flüssiger Phase (mittleres Bild in Abbildung 45) bestehende System komplett geschmolzen (oberes Bild in Abbildung 45) oder vollständig gefroren (unteres Bild in Abbildung 45), so erreicht die Energie einen Plateau-Wert für die jeweilige Phase, nämlich nach 5 ns für das Schmelzen bei 273 K (rote Kurve in Abbildung 46) und nach 16 ns für das Gefrieren bei 260 K (blaue Kurve in Abbildung 46).

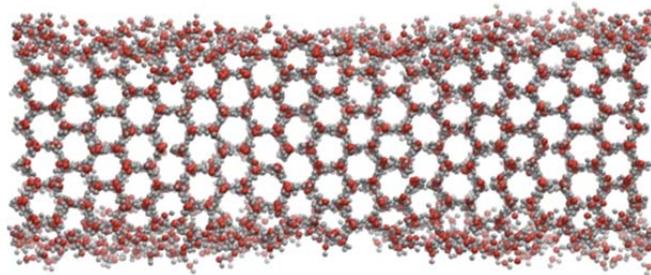


**Abbildung 47:** Dauer bis zum vollständigen Gefrieren (blau) bzw. Schmelzen (rot) des in Abbildung 45 (Mitte) gezeigten Systems als Funktion der Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 270 K; dort ist die Divergenz der Gefrier- bzw. Schmelzzeit deutlich sichtbar. Beachtenswert ist außerdem das Maximum der Eiszunahmestrate (gleichbedeutend mit einem Minimum der Gefrierzeit) bei 260 K. Die schwarze Linie verbindet die Mittelwerte der Gefrier- bzw. Schmelzzeiten bei den jeweiligen Temperaturen.

Bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 245 K bis 280 K wurden die Simulationen bis zum vollständigen Schmelzen oder Gefrieren durchgeführt. In Abbildung 47 ist die Dauer des jeweiligen Prozesses für jeweils drei Simulationsläufe gezeigt; die Streuung der Werte verdeutlicht den stochastischen Charakter dieser Vorgänge, insbesondere des Gefrierens [39]. Für den Schmelzvorgang (rote Symbole in Abbildung 47) lässt sich feststellen, dass er um so schneller abläuft, je höher die Temperatur über dem Schmelzpunkt liegt, was nicht unerwartet ist. Die Kinetik des Gefrierens (blaue Symbole in Abbildung 47) ist komplexer: Vom Schmelzpunkt bei 270 K ausgehend wird der Gefrierprozess zu niedrigeren Temperaturen hin zunächst schneller; dieses Verhalten ist durch die wachsende thermodynamische Triebkraft für den Phasenübergang zu erklären. Diesem das Kristallwachstum beschleunigenden Faktor wirkt gemäß der Wilson-Frenkel-Theorie [40],[41] bei ausreichend tiefen Temperaturen die rapide Abnahme des Diffusionskoeffizienten entgegen [37],[42]. Damit ein Wassermolekül in den Eiskristall eingebaut werden kann, muss es sich in geeigneter Weise anordnen; dieser Vorgang läuft umso schneller ab je größer die Diffusivität ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird dieser Faktor geschwindigkeitsbegrenzend, trotz des hohen Unter-

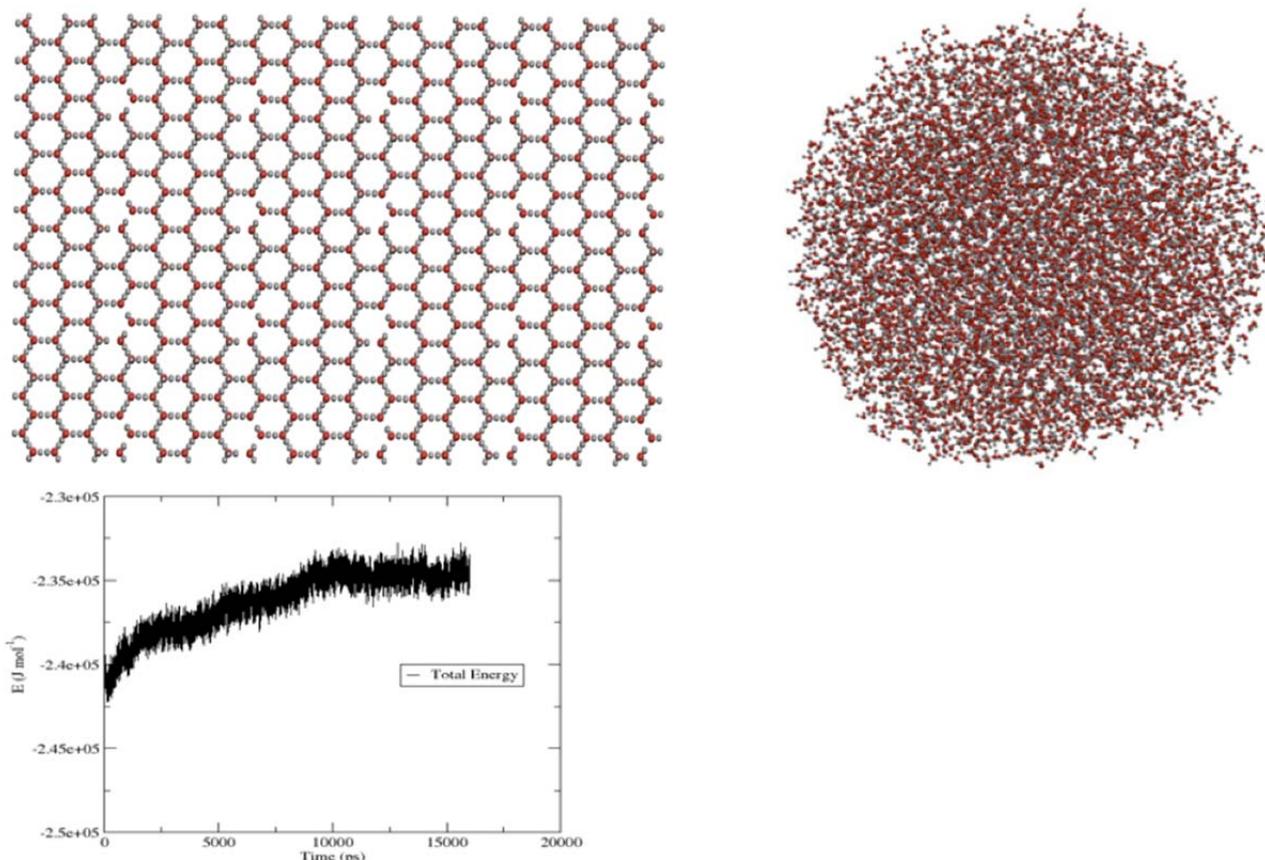
kühlungsgrads. Das Resultat dieser gegenläufigen Trends ist das Auftreten einer Temperatur, bei der die Kristall-Wachstumsgeschwindigkeit maximal wird [37],[42]. Für TIP4P/Ice liegt diese Temperatur bei 260 K [37].

**Verhalten nanoskopisch kleiner Systeme: Oberflächenschmelzen, der Gibbs-Thomson-Effekt und die Präparation eines geeigneten Tropfens mit Eiskeim**



**Abbildung 48:** In zwei Raumrichtungen (seitlich und senkrecht zur Papierebene) periodisch fortgesetzter Eiskristall mit zwei freien Oberflächen (oben und unten). Deutlich zu sehen ist das Oberflächenschmelzen, d.h., die Ausbildung einer quasi-flüssigen Schicht an den Grenzflächen zum Vakuum.

Wie in Abschnitt 5.3.2 ausgeführt, wurde zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Wassertropfen auf einer plasmamodifizierten  $CF_x$ -Schicht der Kontaktwinkel dieser Tropfen bei Raumtemperatur und bei  $-20^\circ C$  bestimmt. Die Simulation des Tropfens unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser wurde über einen Zeitraum von 100 ns fortgeführt, ohne dass ein Gefrieren des Tropfens beobachtet wurde. Um zu verstehen, warum Wasser, das weit unterhalb seines Gefrierpunktes in Kontakt mit einer Oberfläche kommt, an der es eigentlich gefrieren sollte, flüssig bleibt, wurde die freie Oberfläche (d.h., eine Grenzfläche gegen Vakuum) von Eiskristallen untersucht. In allen Fällen wurde ein Oberflächenschmelzen des Kristalls beobachtet (Abbildung 48), wobei die Dicke der sich ausbildenden quasi-flüssigen Schicht temperaturabhängig ist [43]. Abbildung 48 zeigt einen Eiskristall, der seitlich und senkrecht zur Papierebene unendlich fortgesetzt ist, nach oben und unten aber im Kontakt mit Vakuum steht; deutlich ist die ungeordnete, quasi-flüssige Schicht an dieser Grenzfläche zu erkennen.



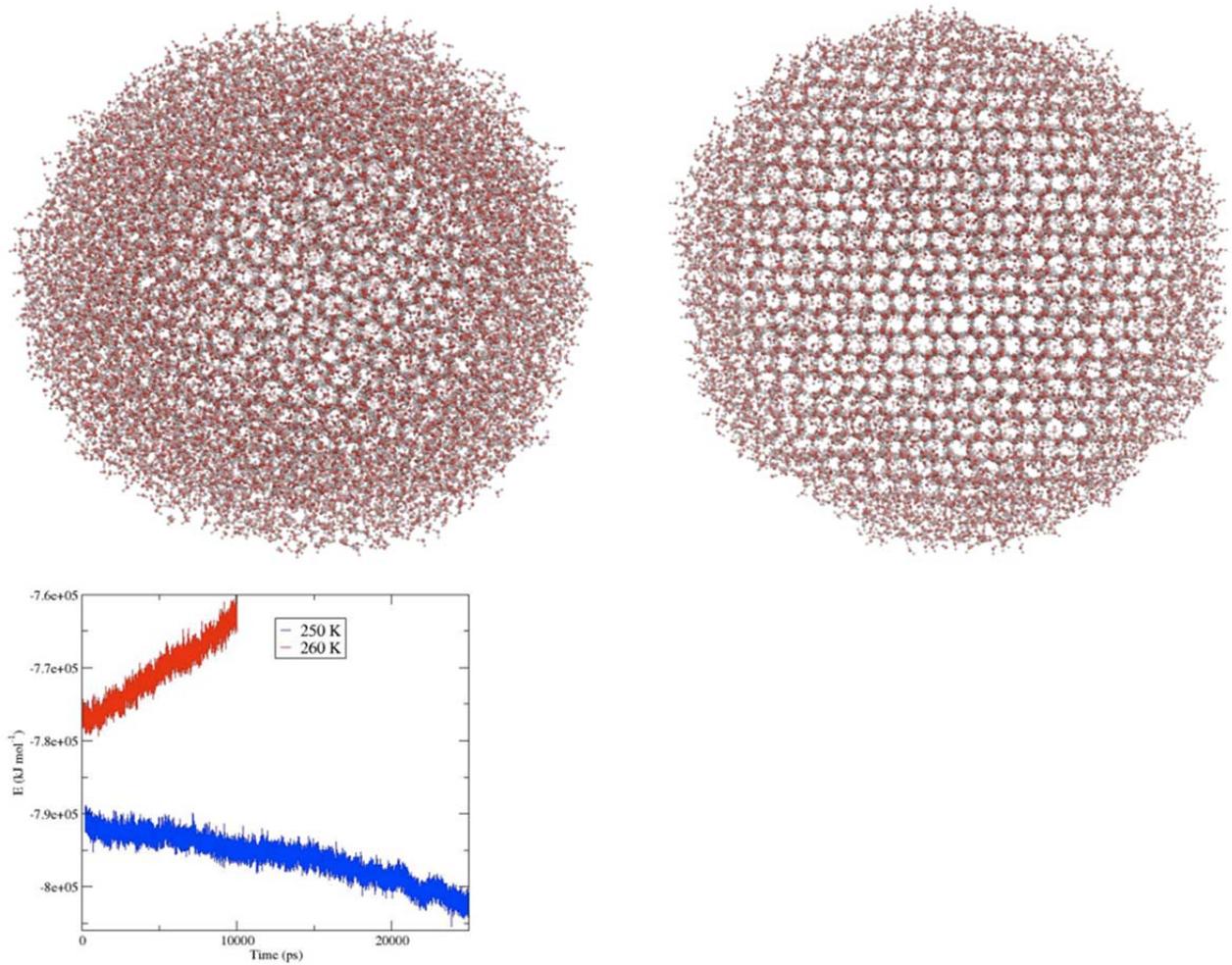
**Abbildung 49: Ausgangskonfiguration (links oben): Isolierter Eiskristall bestehend aus 4800 Molekülen im Vakuum. Endkonfiguration nach 16 ns (rechts oben), nachdem der Eiskristall vollständig geschmolzen ist. Der dazu gehörige Energieverlauf verdeutlicht den Schmelzprozess (unten) bei 250 K, also 20 Grad unterhalb des Bulk-Schmelzpunktes.**

Befindet sich ein Eiskristall endlicher Größe komplett im Vakuum, so hat er ausschließlich freie Oberflächen und wird in keiner Raumrichtung periodisch fortgesetzt; in diesem Fall kann es passieren, dass nach dem anfänglich räumlich begrenzten Aufschmelzen der Oberflächen der verbleibende Eiskern (oder Eiskeim, wenn man an das Wieder-Gefrieren denkt) zu klein ist, um stabil zu bleiben. Der Eiskristall schmilzt dann auch unterhalb des Bulk-Gefrierpunktes vollständig. Dieses Verhalten ist in Abbildung 49 für einen Kristall aus 4800 Molekülen illustriert. Der zu diesem Schmelzprozess gehörige zeitliche Verlauf der Gesamtenergie zeigt einen kontinuierlichen Anstieg, bis der gesamte Kristall nach 10 ns bei 250 K geschmolzen ist und die Energie konstant bleibt. Von der flüssigen Phase ausgehend ist es umgekehrt nicht möglich, einen zu kleinen Wassertropfen gefrieren zu lassen, bei dem die Zahl der vorhandenen Wassermoleküle nicht ausreicht, um einen genügend großen Eiskeim zu bilden, der dann weiterwachsen könnte. Die anfangs auf den Schichten untersuchten Wassertropfen (vgl. Abschnitt 5.3.2) waren also mit „nur“ 1728 Wassermolekülen schlichtweg zu klein, um zu gefrieren.

Diese Erkenntnis führte unmittelbar zu der Frage, wie groß ein Wassertropfen in der Simulation sein muss, damit er bei der mit den Projektpartnern vereinbarten Referenztemperatur von 250 K gefriert. Empirisch wurde bei diesen Untersuchungen gefunden, dass ein System aus 9600 Molekülen zu klein, eines mit 20.000 Molekülen aber groß genug ist, d.h. ersteres schmilzt bei 250 K, während letzteres bei dieser Temperatur gefriert. Die Tatsache, dass die Schmelztemperatur eines Kristalls von endlicher Größe vom mittleren Krümmungsradius seiner Oberfläche abhängt, wird als Gibbs-Thomson-Effekt bezeichnet. Erst vor kurzem wurde durch die Simulationsergebnisse von Pereyra, Szleifer und Carignano gezeigt, dass die Gibbs-Thomson-Gleichung die durchmesser-abhängigen Schmelztemperaturen für Eis-Nanozylinder gut beschreibt [44]:

$$T_R \cong T_0 \left( 1 - \frac{M_w \sigma A_g}{L \rho_i R} \right)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $T_R$  die Schmelztemperatur des Teilchens mit dem Radius  $R$ ;  $T_0$  ist die Bulk-Schmelztemperatur (270 K für das hier verwendete Wassermodell).  $M_w$  ist die Molmasse von Wasser,  $\sigma$  die Oberflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase,  $L$  die Schmelzenthalpie,  $\rho_i$  die Dichte von Eis und  $A_g$  ein geometrischer, numerischer Faktor. Mithilfe dieser Gleichung lässt sich die Mindestgröße eines Eiskristalls abschätzen, der bei 250 K stabil ist bzw. im Kontakt mit Wasser bei dieser Temperatur weiterwachsen würde (Abbildung 50 illustriert diesen Prozess). Es ergibt sich ein Mindestdurchmesser von ca. 4,5 nm, was bedeutet, dass etwa 15.000 Wassermoleküle simuliert werden müssen. Mit einer den Eiskeim umgebenden quasi-flüssigen Schicht resultiert ein Tropfendurchmesser von 7-8 nm, was bedeutet, dass das Schichtmodell, an dem im nächsten Schritt des Arbeitsplans der Tropfen festfrieren soll, entsprechend größer sein muss, nämlich mindestens 12 nm in linearer Ausdehnung. Mit einem solchen System wird schnell die Grenze von 100.000 Atomen erreicht, die gerade noch in vertretbarer Zeit über die benötigte Simulationsdauer von 100 ns hinweg simuliert werden kann.



**Abbildung 50: Momentaufnahmen des Tropfens mit Eiskeim bestehend aus 15552 Molekülen im Vakuum; links oben die Anfangskonfiguration mit einem sphärischen Keim (zu erkennen an den Sechsecken) von etwa 4,5 nm Durchmesser, rechts oben die Endkonfiguration nach vollständigem Gefrieren (70 ns) bei 250 K. Unten: Die Energieverläufe zeigen das Schmelzen des Eiskeims bei 260 K und das Gefrieren bei 250 K.**

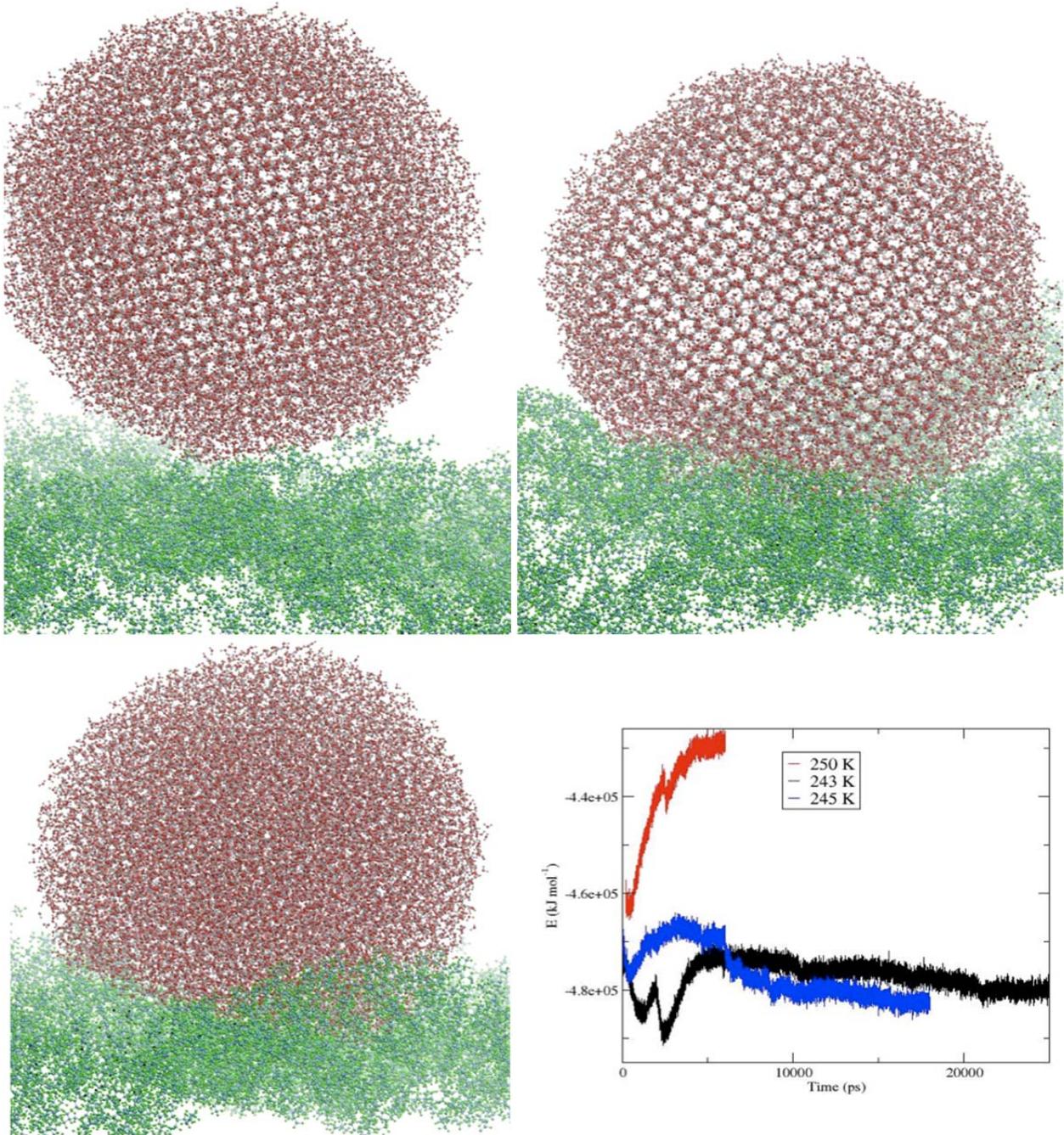


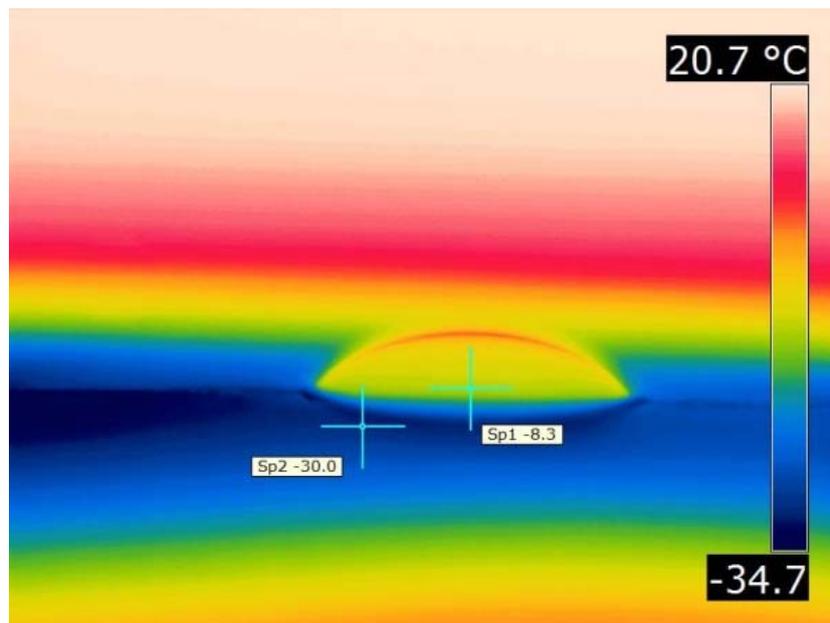
Abbildung 51: Ausgangskonfiguration des Tropfens mit Eiskeim im Inneren, der auf die CF<sub>x</sub>-Schicht aufgebracht wird (links oben). Rechts oben: Momentaufnahme des fast vollständig auf der Schicht gefrorenen Tropfens nach 36 ns bei 243 K. Links unten: Der vollständig flüssige Tropfen nach dem Schmelzen des Eiskeims bei 250 K. Das rechte untere Bild zeigt die Energieverläufe bei 250 K, 245K und 243 K.

### Vergleich des Gefrierens eines Tropfens mit Eiskern im Vakuum und auf einer $CF_x$ -Schicht

In der Literatur findet sich bislang keine Simulationsstudie zum Gefrierverhalten von Wasser, das mit anderen Oberflächen als Eis in Kontakt kommt. Somit wurde an dieser Stelle wissenschaftliches Neuland betreten. Dieselbe Konfiguration von 15552 Molekülen, die einen Tropfen mit einem Eiskeim in der Mitte bilden (Abbildung 51, links oben), wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit zum oben beschriebenen Gefrieren im Vakuum bei Simulationsbeginn in unmittelbare Nähe der  $CF_x$ -Oberfläche gebracht. Aufgrund der dispersiven Attraktion zwischen Schicht und Tropfen findet innerhalb von einigen hundert Pikosekunden die Adsorption des Tropfens auf der Schicht statt. Der zeitliche Verlauf der Gesamtenergie bei drei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 51 (rechts unten) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Tropfen auf der Schicht bei 250 K nicht gefriert – im Gegensatz zum Verhalten im Vakuum! Erst bei niedrigerer Temperatur, bei 245 K und noch deutlicher bei 243 K, ist eine klare Tendenz zum Gefrieren des Tropfens zu beobachten. Die  $CF_x$ -Schicht zeigt also ein schicht-induziertes Absinken des Gefrierpunkts von Wasser (bzw. eines nanoskaligen Wassertropfens). Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt und wird als „substrate-induced premelting“ bezeichnet [45]. Es ist allerdings unklar, ob der Effekt groß genug ist, um für Tropfen von realistischer Größe (mit Durchmessern im Mikro- bis Millimeter-Bereich) bei den im Flugbetrieb auftretenden Unterkühlungsgraden eine ausreichende Anti-Icing-Wirkung zu entfalten. Die Simulationsergebnisse deuten jedoch auf einen positiven Einfluss der  $CF_x$ -Schicht in Bezug auf die Vermeidung der Oberflächenvereisung hin.

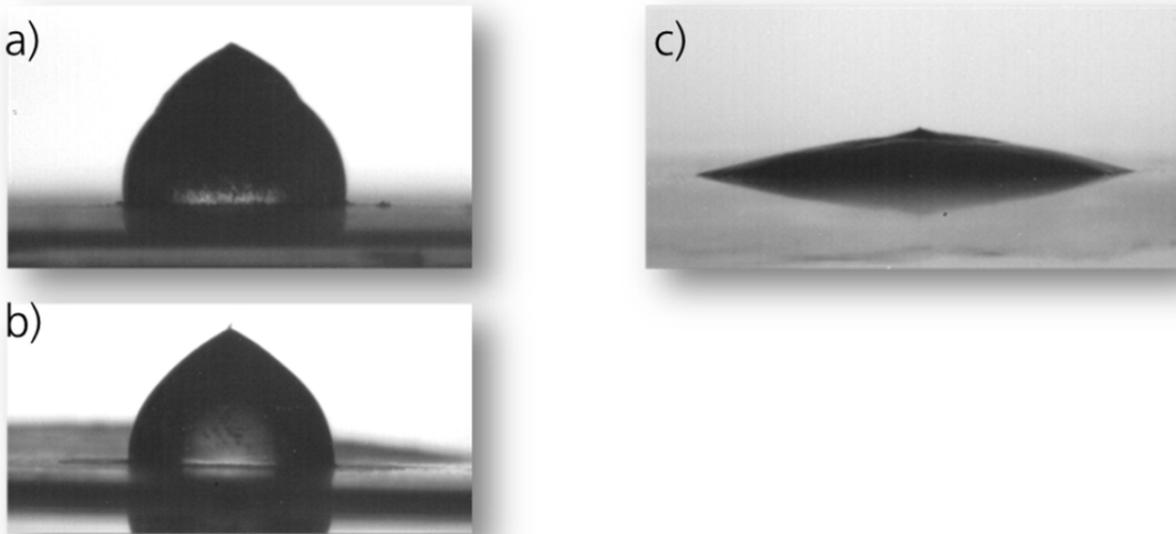
#### 4.2.3 Untersuchung der Eishaftung an plasmamodifizierten Folien

Abbildung 52 zeigt eine thermographische Aufnahme, aufgenommen mit einer Infrarot-Wärmebildkamera, die kleinste Temperaturunterschiede berührungslos messen kann, eines (noch flüssigen) Wassertropfens auf einer ca.  $-30^\circ\text{C}$  kalten, plasmabeschichteten Polyurethan-Folienoberfläche. Der Tropfen selbst hat kurz nach dem Auftreffen auf die Oberfläche eine Temperatur von ca.  $-8^\circ\text{C}$  und befindet sich noch in einem flüssigen unterkühlten Zustand bevor er nach einigen Minuten bei noch tieferer Temperatur ausfriert.



**Abbildung 52: Thermographische Aufnahme eines flüssigen Wassertropfens auf einer -30° C kalten Oberfläche.**

Auf unterschiedlichen Oberflächen frieren Wassertropfen dabei in unterschiedlichen Formen aus. Entscheidend sind die chemische Zusammensetzung und die Rauheit der Oberfläche; beides hat Einfluss auf die Oberflächenenergie und damit auch auf das icing- und de-icing-Verhalten der Oberfläche [19]. Je wasserabweisender, d.h. je hydrophober eine Oberfläche ist, je mehr wird der Tropfen ab- und zusammengezogen. Ein Beispiel hierfür sind silikonartige oder Fluor-Kohlenstoff-haltige Oberflächen (ähnlich PTFE), wie sie auch durch die hier beschriebene Plasmafunktionalisierung erreicht wird. Metallische oder glasartige Oberflächen sind im Vergleich dazu sehr gut benetzbar (d.h. Wasserkontaktwinkel von kleiner als 50°): der Tropfen spreitet auf einer entsprechend größerer Fläche und friert vergleichsweise schnell aus. Allen »Eis-Tropfen« gemeinsam ist eine charakteristisch spitz zulaufende Oberfläche des Tropfens, die durch die anormale Volumenzunahme des Wassers durch das Ausfrieren bedingt ist [20]. Abbildung 53 zeigt beispielhaft gefrorene Wassertropfen auf drei unterschiedlichen Oberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenenergie. Die Fluor-Kohlenstoff-plasmabeschichtete Folie (Abbildung 53b) zeigt dabei ein ähnliches Benetzungsverhalten wie eine PTFE-Oberfläche (Abbildung 53a). Relativ gut benetzbar sind metallische oder glasartige Oberflächen, wie sie in Abbildung 53c) gezeigt ist.



**Abbildung 53: Mikroskopische Aufnahmen von gefrorene Wassertröpfchen auf a) PTFE-, b) plasmabeschichtete und c) Glas-Oberfläche. Es bilden sich unterschiedliche Eisformen aus, die auf den Oberflächen unterschiedlich stark haften.**

Wie verhält es sich nun mit der Eis-Adhäsion (de-icing) von unterschiedlichen Oberflächen? Bei der Adhäsion treten zwei kondensierten Phasen in Kontakt und bilden eine Grenzfläche. Der Adhäsionszustand zeichnet sich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzfläche hervorgerufen wird. Die Adhäsionskraft als eine mechanische Kraft muss bei der Trennung der beiden Festkörper aufgebracht werden, wobei zwei neue Oberflächen entstehen und die Grenzfläche verschwindet [21].

Die Eis-Adhäsionskraft wird durch verschiedene Kräfte hervorgerufen. Die Annäherungskraft zwischen Eisfläche und Substratoberfläche wird durch elektrostatische Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken-Kräfte verursacht. Die Trennkraft ist auf elektrostatische Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte und Kapillarkräfte zurückzuführen.

Einige Studien zeigen, dass die Eis-Adhäsion auf Polymeroberfläche mit steigendem Kontaktwinkel, d.h. sinkender Oberflächenenergie, abnimmt [22], [23]. Es wurde aber auch festgestellt, dass die Eis-Adhäsion auf den Substraten bei großem Kontaktwinkel nicht zu vernachlässigen ist. Ist die Eis-Adhäsion gering genug, kann das Eis durch sein eigenes Gewicht oder z.B. durch die Luftströmung entfernt werden. In anderen Studien wurden aber auch starke Eis-Adhäsionen auf Oberflächen, trotz hohen Kontaktwinkels von  $160^\circ$ , gemessen [24]. Letztlich ist die Korrelation der Eis-Adhäsion mit Oberflächeneigenschaften Gegenstand aktueller Forschungen und Grundlagenuntersuchungen. Eine endgültige Schlussfolgerung über die Einflussgrößen, die die Eisbildung und -haftung beeinflussen, kann nach heutigem Stand noch nicht gezogen werden.

In unseren Untersuchungen haben wir die Eis-Haftung auf unterschiedlichen Kunststoffen im Vergleich zu plasmabeschichteten Oberflächen verglichen. Dazu wird ein kleiner Zylinder, gefüllt mit flüssigem Wasser, knapp über der Oberfläche abgesetzt. Das Wasser wird nun auf der Oberfläche bei geregelter Temperatur (-20° C) und Luftfeuchteumgebungen (hier: rel. Luftfeuchte < 1 %) eingefroren. Die Kraft, bezogen auf die Fläche des Eiszylinders, die benötigt wird, um den Zylinder mit dem gefrorenen Wasser von der Oberfläche abzuziehen, gibt dabei die Adhäsion an (Kraft pro Fläche). In Abbildung 54 sind die Eis-Adhäsionskräfte auf einigen Oberflächen im Vergleich dargestellt.

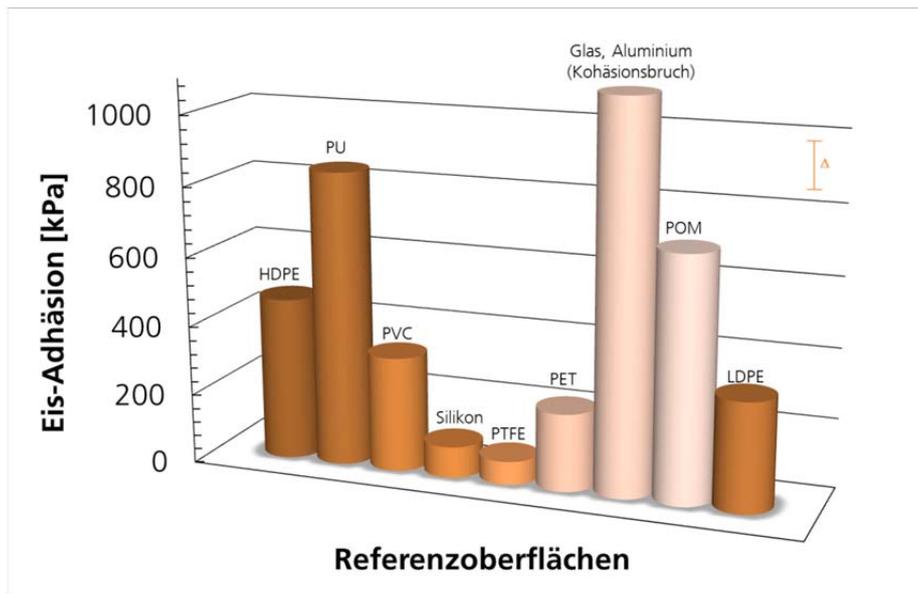


Abbildung 54: Eis-Adhäsionskräfte auf verschiedenen Oberflächen im Vergleich.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, zeigen Silikon und PTFE-Oberflächen mit die geringsten Eis- Adhäsionskräfte. Bei Glas- und Aluminiumoberflächen kommt es zum Kohäsionsbruch im Eis, d.h. das Eis lässt sich nicht von der Oberfläche durch mechanisches Abreißen entfernen: der Eiskristall bricht in seiner Struktur und splittert ab. Eisreste verbleiben dabei auf der Oberfläche.

Auf plasmabeschichtete Folien kann die Eis-Adhäsion hingegen deutlich beeinflusst werden. Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse der Eis-Adhäsionskraftmessung auf unterschiedlichen im Plasma beschichteten Polyurethanfolien im Vergleich. P1 bis P15 bezeichnen unterschiedliche Arten der Plasma-Beschichtung. Deutlich ist erkennbar, dass die Beschichtungen, außer P1 und P12, eine geringe Adhäsionskraft gegenüber Eis im Vergleich zur unbeschichteten Polyurethan- oder Aluminium-Oberfläche zeigen. Die Oberflächenbeschichtungen P1 und P12 zeigen hingegen Kohäsionsbrüche im Eis: das Eis kann nicht von der Oberfläche mechanisch entfernt werden und zerbricht in seiner Struktur. Diese Arten von Beschichtungen sind für eine Anti-Ice Anwendung eher ungeeignet. Die Beschichtungen mit den kleinsten Adhäsionswerten sind hingegen prädestiniert für eine Anwendung als Anti-Eis-Oberflächenfunktionalisierung.

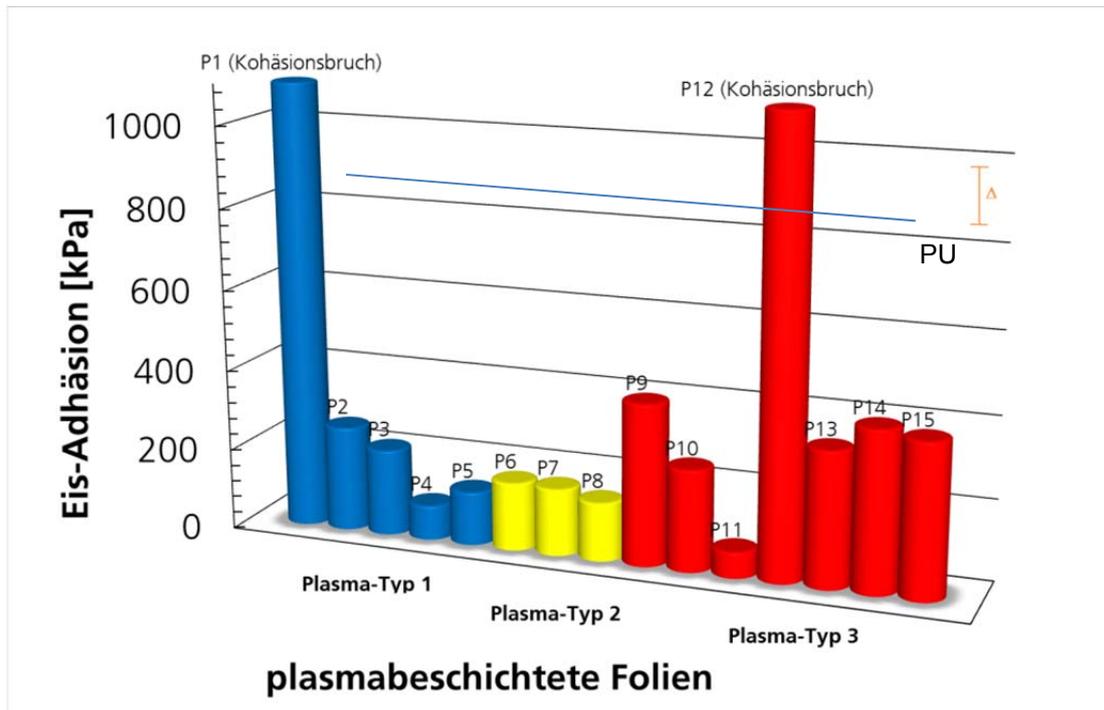


Abbildung 55: Eis-Adhäsionskräfte auf verschiedenen funktionalisierten Polyurethanfolien im Vergleich. P1-P15 bezeichnen unterschiedliche Plasma-Beschichtungen.

Die Ergebnisse in der Gesamtschau zeigen, dass plasmabeschichtete Polyurethan-Folien die Eisbildung und Eishaftung auf Oberflächen günstig beeinflussen können: durch die Beschichtungstechnologie kann die Eisbildung verzögert und die Eis-Adhäsion verringert werden. Aktuell werden die funktionalisierten Folien auf Flügelmodellen im Windkanal getestet und hinsichtlich ihrer Anwendung bewertet. Die Beschichtung von Folien im Rolle-zu-Rolle-Prozess ermöglicht zudem ein vielfältiges und flexibles Anwendungsspektrum.

Die Einsatzgebiete der Oberflächenfunktionalisierung hinsichtlich einer Anti-Eis-Wirkung sind vielfältig: Außer auf Flugzeugflügeln kann diese Art von Beschichtung z.B. auch auf Windrädern, die aufgrund von Vereisung im Winter stehen bleiben oder unwichtig laufen [25], [26], auf Solarpaneelen, auf Strom-Freileitungen [27], auf Gebäudeteilen, auf Textilien oder Sportgeräte aufgebracht werden. Eine einfach zu applizierende und jederzeit austauschbare Anwendung könnte sich ebenfalls auch auf Kühlaggregaten oder in Kühlschränken anbieten.

#### 4.2.4 Untersuchung des Kristallisationsmechanismus in Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit

Um das Verhalten von unterkühlten Wassertröpfchen beim Auftreffen auf Oberflächen und die hierbei wirksamen Einflussgrößen auf die Eisbildung zu verstehen und hieraus Strategien

für eine gezielte Schichtentwicklung zu entwickeln, ist es notwendig folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Das Kristallisationsverhalten der Tröpfchen in Abhängigkeit von der Oberfläche (Material, Rauheit)
- Die Haftung des gebildeten Eises auf Oberflächen
- Das Eisbildungsverhalten unter den im Flug herrschenden Temperatur- und Luftströmungsbedingungen

Dazu wurden entsprechende laborbasierte Testeinrichtungen z.T. selbst entworfen, entwickelt und aufgebaut:

- Tröpfchenfallversuch
- Eishaftungsversuch mittels dynamischer Anregung
- Thermischer Laborwindkanal

Bei allen im Folgenden beschriebenen Ausführungen wurde mit den im Bereich der Luftfahrt relevanten unterkühlten Tröpfchen gearbeitet. Das bedeutet, dass durch entsprechende Versuchsführung und Testmethodikaufbau mit flüssigen Tröpfchen mit einer Temperatur von unter 0°C gearbeitet wurde.

#### **Auslegung und Aufbau des Tröpfchenfallversuchs:**

Zur Unterkühlung einer Kältekammer (40x50x25 cm<sup>3</sup>) kommt ein Kaltgasgenerator zum Einsatz. Die zu untersuchenden Proben werden unter ein 40 cm langes, in einer Kältekammer installiertes Kupferrohr positioniert. Ein Tröpfchengenerator generiert 0,11 µL Tröpfchen, die durch das Kupferrohr fallen, sich abkühlen und auf der Probenoberfläche zu einem größeren Tropfen akkumulieren. Die Temperatur des Gases und der Probenoberfläche werden durch Thermoelemente (T1-T3 in Abbildung 56a) überwacht. Abbildung 56 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus (Abbildung 56a) sowie die Temperaturverteilung eines 0,11 µL Wassertropfens über die Fallhöhe von 40 cm für eine Kammertemperatur (T1) von -20° C (Abbildung 56b).

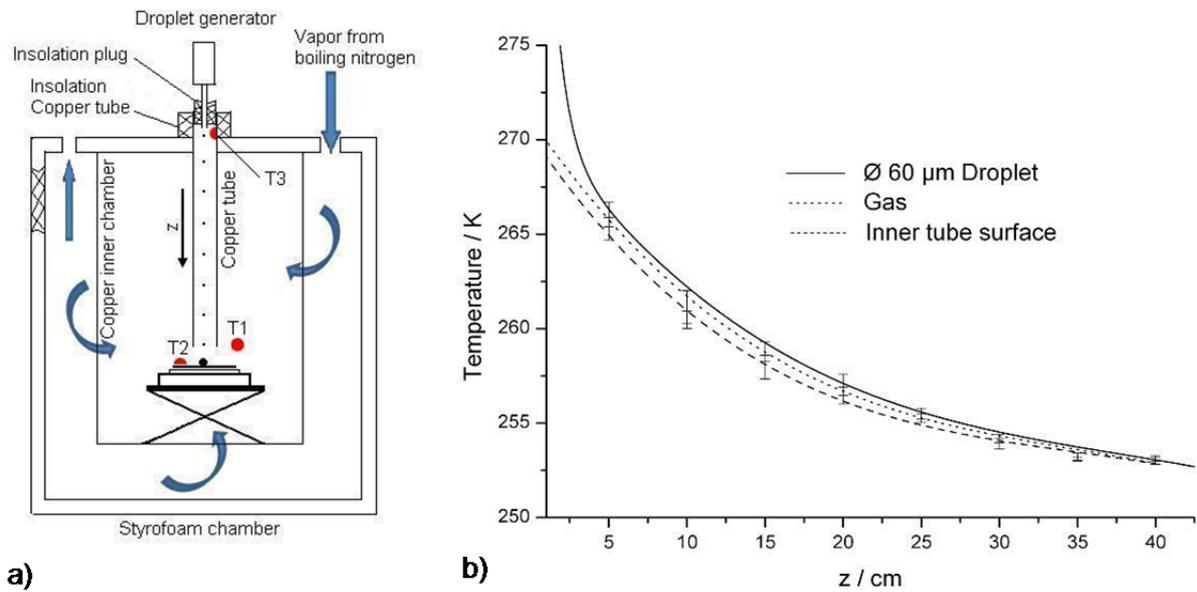


Abbildung 56: (a) schematische Darstellung des Tröpfchenfallversuchs. (b) Temperaturverteilung eines 0,11 Mikroliter Tropfens.

Die Gefrierzeit ist definiert als die Zeit zwischen Aufprall des ersten Wassertröpfchens auf der Probenoberfläche bis zum Kristallisationsbeginn des anwachsenden Tropfens.

Das gefrorene Wasservolumen wird bestimmt durch Multiplikation des Tröpfchenvolumens (0,11 µL) mit der Tröpfchen-Generationsrate (Tröpfchen/s) und der Gefrierzeit. Durch die gemessenen Gefrierzeit-, Wasservolumenverteilungen können die einzelnen Probenoberflächen hinsichtlich „Gefrierpunktsverzögerung“ charakterisiert werden.

### Untersuchung/Bestimmung des Eisbildungsverhaltens auf behandelten und unbehandelten Proben

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Gefrierverzögerungen von unterkühltem Wasser auf den im Projekt entwickelten und ausgewählten Referenz Oberflächen lassen folgende Bewertung zu:

- Super glatte Oberflächen (Rauigkeiten im unteren nano-scale Bereich) sind rauhen Proben vorzuziehen.
- Ein Einfluss des Kontaktwinkels auf die Gefrierzeiten ist gegeben: Mit zunehmender Hydrophobizität der Oberflächen nimmt auch die Vereisungsverzögerung zu.
- Die Gefrierzeiten (Zeit zwischen Aufprall des ersten unterkühlten, flüssigen Wassertropfens bis zum Kristallisationsbeginn des akkumulierten Wassers) unterliegt einer großen Streuung. Eine Charakterisierung der einzelnen Oberflächen kann lediglich qualitativer/vergleichender Natur sein.

Die Wärmeabführung durch das Substrat spielt eine entscheidende Rolle (Abbildung 58). Je schlechter die Wärmeleitfähigkeit des Substrates, desto länger dauert die Kristallisation

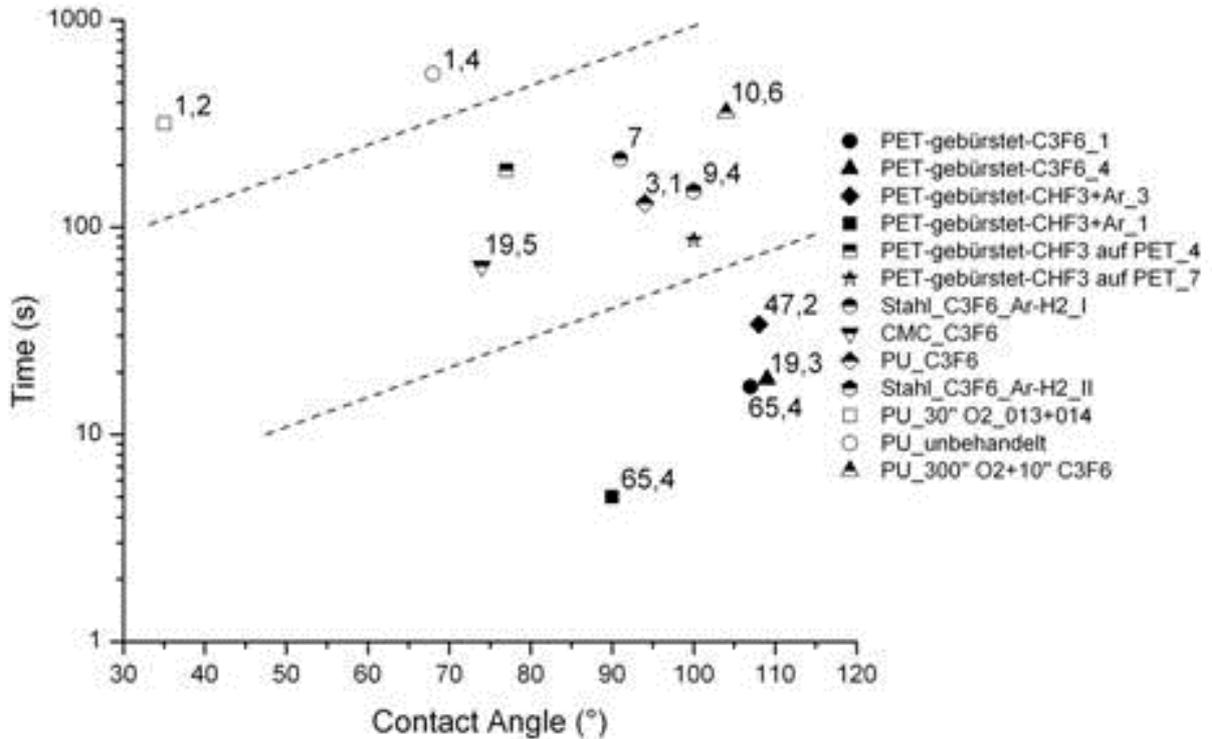
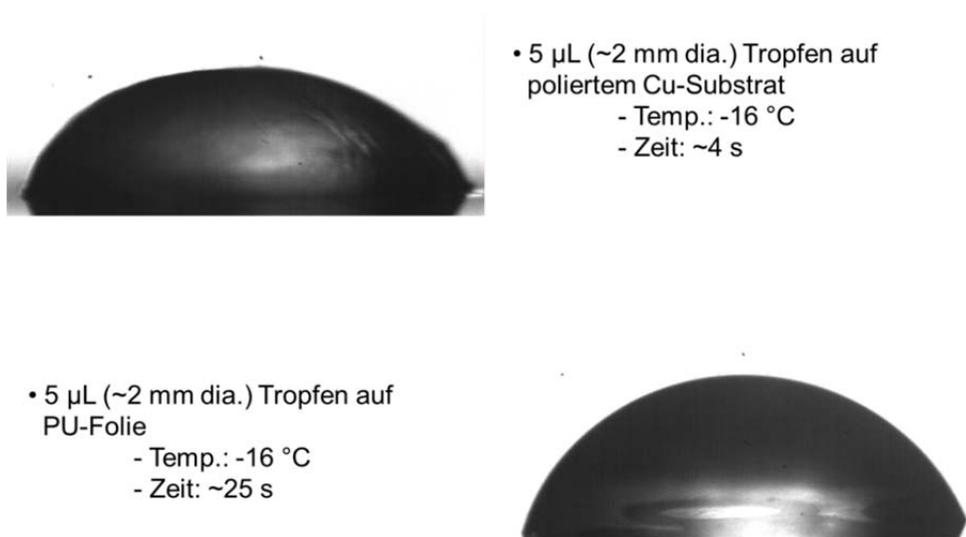


Abbildung 57: Gefrierzeiten (Median aus je 20 Datenpunkte pro Oberfläche) in Abhängigkeit des Kontaktwinkels und der Oberflächenrauigkeit (arithmetisches Mittel aus 5 gemessenen Werten). Die Oberflächen sind aufgeteilt nach „glatt“ (offene Symbole), „mittlere Rauigkeit“ (halb offene Symbole), und „rau“ (geschlossene Symbole). Die angegebenen Rauigkeitswerte sind in (nm). Die gestrichelten Linien symbolisieren lediglich einen Trend für die gemessenen Oberflächen im Vergleich zueinander.



**Abbildung 58: Gefrierzeiten in Abhängigkeit des Substratmaterials. Bei sehr guter Wärmeleitung des Substrates wird die Kristallisationswärme sehr viele schneller abgeführt (Faktor 6 zwischen Kupfer und Polyurethan).**

#### 4.2.5 Untersuchung der Eishaftung mittels dynamischer Anregung

Abbildung 59 zeigt den Aufbau zur Untersuchung der Eishaftung von Wasser auf entwickelten und ausgewählten Oberflächen. Der Testaufbau basiert auf einem „Shaker mit einseitig eingespanntem Biegebalken“. Zur systematischen und direkten Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde der Aufbau Shaker mit symmetrischer Biegebalkeneinspannung gewählt (siehe Abbildung 59).



**Abbildung 59: Shaker mit symmetrischer Biegebalkeneinspannung.**

Nachdem sich durch das Besprühen mit unterkühlten Mikro-Tröpfchen eine ca. 2 mm dicke Eisschicht auf der Substratoberfläche gebildet hatte wurde die oben dargestellte Biegebalk-

kenkonfiguration zu Schwingungen angeregt. Die Amplitude des Systems wurde dabei kontinuierlich erhöht bis adhäsives/kohäsives Versagen im Eis-Substrat Interface/in der Eisschicht einen Steifigkeitssprung in der Biegebalkenkonfiguration hervorrief. Dieser Steifigkeitssprung kann im Amplituden-Zeit Diagramm der dazugehörigen kritischen Amplitude zugeordnet werden (Abbildung 60).

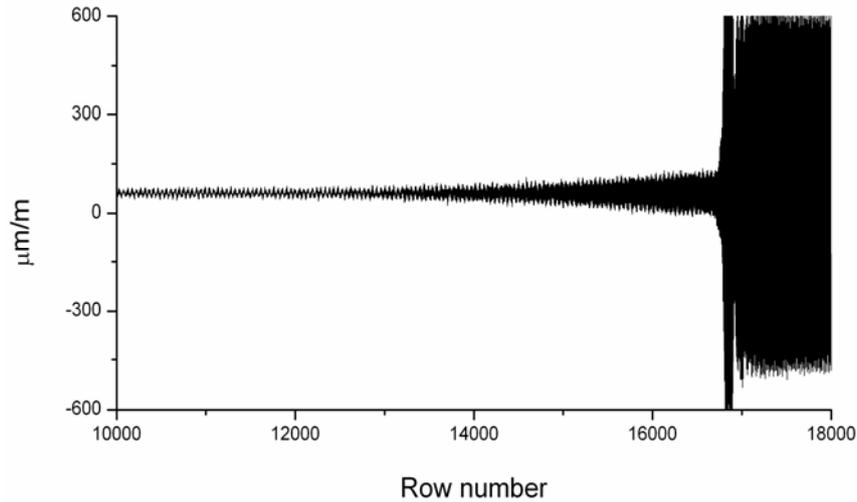


Abbildung 60: Amplituden-Zeit Diagramm. Graduelle Amplitudenerhöhung bis Versagen im Eis-Substrat Interface (siehe Steifigkeitssprung).

Das durch eine kritische Schubspannung verursachte Loslösen der Eisschicht von der Substratoberfläche (adhäsives Versagen) wurde, basierend auf der klassischen Biegebalkentheorie, rechnerisch für jede getestete Substratoberfläche bestimmt. Abbildung 61 zeigt eine Gegenüberstellung kritischer Schubspannungen für eine Auswahl getesteter Oberflächen.

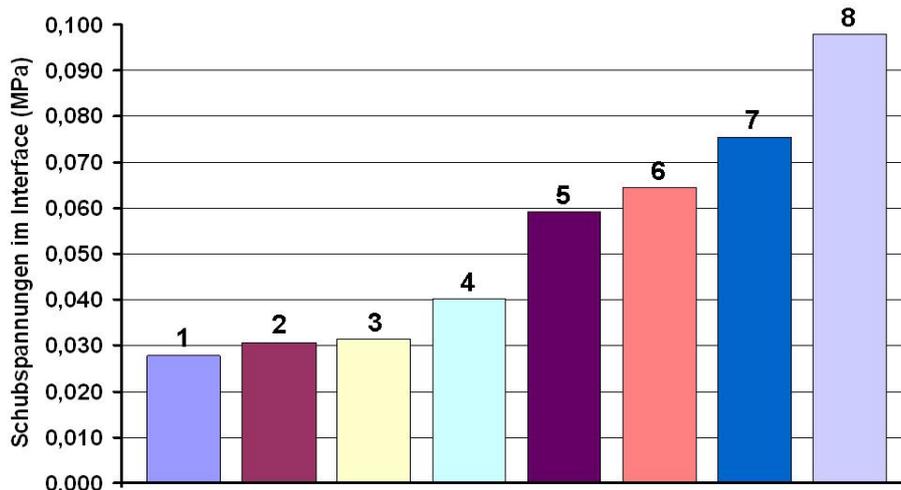


Abbildung 61: Schubspannung im Interface. (1) gefrierpunktserniedrigende Schicht, (2) Teflon®, (3) P11, (4) P4, (5) PU Beschichtung (Referenz), (6) P6, (7) P7, (8) AL plattiert, gestrahlt. (3,4,6,7) sind PU-Folien mit unterschiedlicher CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung. Standardabweichung: <8%.

Die Ergebnisse der Eishaftungstests lassen folgende Bewertung zu:

- CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung (z.B. Probe 3 in Abbildung 61) reduziert Eishaftung durch Erhöhung der Hydrophobizität.
- Aufgeraute Oberflächen (z.B. Probe 8 in Abbildung 61), die einer Wenzel-Charakteristik folgen (Wasser folgt der Oberflächenkontur) erhöhen die Eisanhaftung durch Vergrößerung des Interfaces Eis-Substrat.
- Hydrophobe Oberflächen mit integrierten Gefrierpunkt verzögernden Salzen erschweren die Verankerung der Eiskristalle mit der Probenoberfläche (Probe 1 in Abbildung 61).

#### 4.2.6 Performance Analyse einer Riblet-Folie mit und ohne CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung

Die Untersuchung des Eisbildungs- und Eishaftungsverhalten von Oberflächen (siehe oben) lassen den Schluss zu, dass beides, Gefrierverzögerung und Reduktion der Eishaftung durch Hydrophobierung verbessert werden können.

Durch zusätzliche Oberflächentexturierung, neben der chemischen Funktionalisierung, kann der hydrophobe Charakter einer Oberfläche weiter verbessert werden. Eine Riblet-Struktur (Abbildung 62) bietet eine solche, wenn auch einfache, Oberflächentextur. Es zeigte sich, dass die Riblet-Folie in Verbindung mit einer CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung superhydrophobe Eigenschaften aufweist, solange die Oberflächenspannung der Wassertropfen den Kontakt mit der Substratoberfläche dominiert, so dass Tropfen lediglich auf den Spitzen der Riblet-Struktur aufliegen. Als aerodynamisch effiziente Oberfläche, wie die Ribletstruktur an Flugzeugtragflächen Anwendung findet, könnte der Einsatz einer CHF<sub>3</sub>-funktionalisierten Riblet-Folie nicht nur den aerodynamischen Widerstand verringern sondern auch eine Reduktion von Runback-Icing, Eishaftung und Kontamination im Vergleich zur klassischen Folie (PU-Substrat mit CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung) gewährleisten. Dies ist im Wesentlichen auf die erheblich reduzierte Kontaktfläche Wasser-Substrat (Reduktion der Gefrierwahrscheinlichkeit durch heterogene Nukleation und Eishaftung) sowie hervorragende Mobilität der Wassertropfen auf der superhydrophoben Oberfläche (geringe Kontaktwinkelhysterese) zurückzuführen.

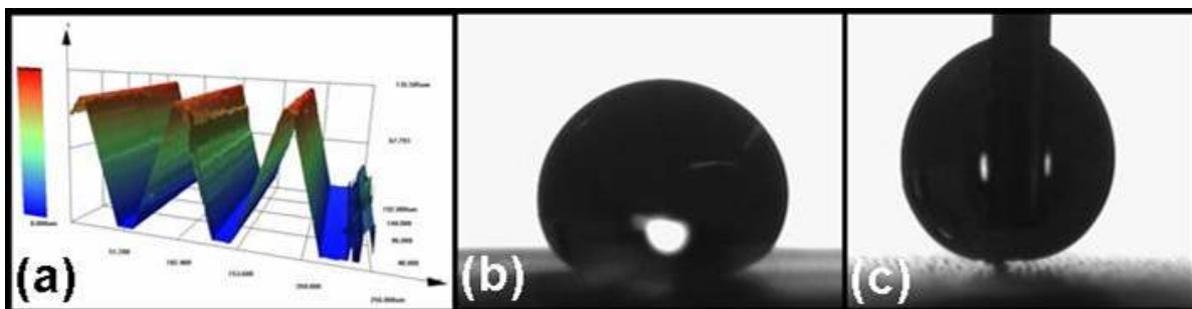


Abbildung 62: CHF<sub>3</sub>-Funktionalisierung einer Riblet-Folie. (a) Geometrie der Ribletstruktur. (b) Hydrophobe Eigenschaft der Riblet-Folie (großer Kontaktwinkel und moderate Kontaktwinkelhysterese). (c) Superhydrophobe, CHF<sub>3</sub>-funktionalisierte Riblet-Folie (sehr großer Kontaktwinkel und geringe Kontaktwinkelhysterese). Der Wassertropfen hat ein Volumen von 5 µl.

Eisabzugstestes zeigten allerdings, dass die durch den Plasmaprozess herbeigeführte Funktionalität der Oberfläche bereits nach wenigen Enteisungsvorgängen zerstört wurde und die Riblet-Folie ihren superhydrophoben Charakter wieder verlor (Gebrauchstests).

Ein weiterer Nachteil der Riblet Struktur ist der relativ große Abstand der Kontaktpunkte Wasser-Substrat (Abstand Kante-Kante: im Mittel 80  $\mu\text{m}$ ) die es dem Wasser erleichterten in die Zwischenräume einzudringen (z. B. durch Tropfenaufrall oder Tropfen mit einem Durchmesser in der gleichen oder geringeren Größenordnung wie die Oberflächentextur) und so den superhydrophoben Charakter ebenfalls zerstörten.

Basierend auf den Ergebnissen wurden in Diskussion mit den Partnern ein Konzept für eine modifizierte Oberflächentextur entwickelt und erste Probenmuster durch die Partner bereitgestellt. Durch diese „bump“-Struktur wurde – auf Kosten des reduzierten aerodynamischen Widerstands durch eine Riblet-Folie - der superhydrophobe Charakter stabilisiert.

#### **4.2.7 Untersuchung des Vereisungsverhaltens im Windkanal**

Das Vereisungsverhalten unter flugzeugrelevanten Umgebungsbedingungen konnte bisher nur in großen Eiswindkanälen bzw. direkt im Flugversuch untersucht werden. Beide Methoden sind in der Durchführung äußerst kosten- und zeitaufwändig und nicht für eine Schichtentwicklung geeignet. Daher war es ein Hauptziel des Projektes, einen laborbasierten Windkanal zu konzipieren und aufzubauen, in dem unter realitätsnahen Bedingungen das Vereisungsverhalten schnell und kostengünstig und somit für eine Schichtentwicklung einsetzbar untersucht werden kann.

Um möglichst reale Vereisungsbedingungen herzustellen ist ein thermischer Windkanal konzipiert worden dem folgendes Anforderungsprofil zugrunde liegt:

- Größe Testsektion: 100 x 150 mm, geschlossen
- Auslegungsgeschwindigkeit Testsektion: Mach 0,35
- Temperaturbereich: 20 bis  $-30^{\circ}\text{C}$
- Design: kompakt für Laborbetrieb
- Geometrie für Tests in Testsektion: NACA-Profil, ebene Platte unter Anstellwinkel

Als Ergebnis einer ausführlichen Design Studie und Performance Analyse wurde der Windkanal, wie in Abbildung 63 skizziert, definiert.

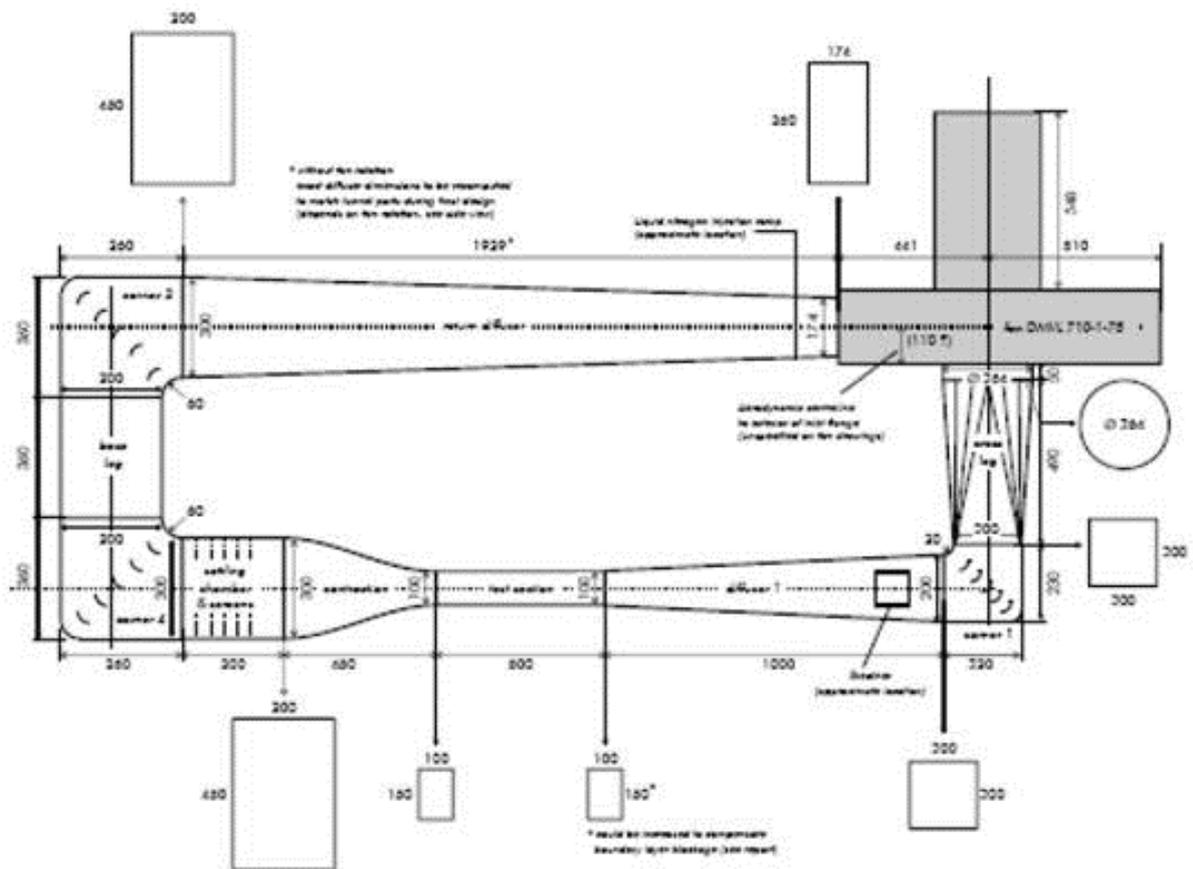


Abbildung 63: Laborbasierter Windkanal - Layout (Draufsicht).

Abbildung 63 zeigt den Windkanal nach Aufbau, Isolierung und Zusammenbau der einzelnen Module (Dif-fusor, Settling Chamber, Compression Section, Test-Section, Deflection Units, Fan). Im Bild rechts unten eingespiegelt ist das NACA0012 Profil, welches als Träger-Substrat für die zu untersuchenden Oberflächen dient und in die Testsektion integriert wird. Nach dem Aufbau wurden Testläufe zur Prüfung der Dichtheit und des Entkopplungssystems durchgeführt.



**Abbildung 64: Aufgebauter thermischer Windkanal.**

Aufgrund der ersten Testläufe des Kanals wurden folgende Modifikationen und Erweiterungen am Windkanal vorgenommen, die Funktionalität, Performance und Flexibilität gewährleisten:

- Erweiterung der Beruhigungskammer zur Laminarisierung der Strömung (Strömungsgleichrichtung und Reduktion des Turbulenzgrads).
- Einbau eines Wärmetauschers mit integriertem Temperaturregelsystem.
- Einbau von Druckbohrungen zur statischen Druckmessung.
- Konstruktion und Herstellung einer Kalibrier- und Vermessungstestsektion sowie eines NACA-Profiles zur Vermessung der Strömung).
- Kalibrierung des Windkanals

Als Herausforderung bei der Inbetriebnahme des Windkanals stellte sich das Einbringen der unterkühlten Tropfen in den Kanal heraus. Um stabile und kontrollierte Tröpfchentrajektorien sowie einen definierten Unterkühlungsgrad der Tröpfchen zu gewährleisten wurden geometrische und konzeptionelle Veränderungen an der Tropfeneinspeisung vorgenommen, Abbildung 65a zeigt das entwickelte und installierte Design/Konzept der Tröpfcheneinspeisung.

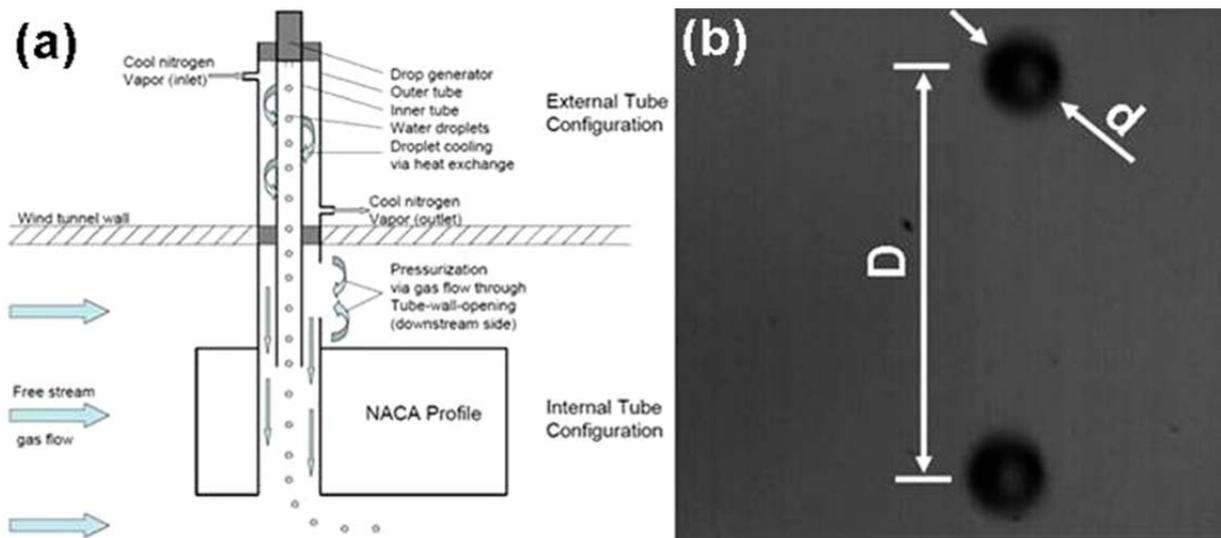


Abbildung 65: Design/Konzept (a) und Kalibrierung (b) der Tropfeneinspeisung für unterkühlte Tropfen ( $d$  = Tropfendurchmesser,  $D$  = Tropfenabstand als Maß der Rate).

Die Tropfenerzeugung („drop generator“) und -abkühlung (Wärmetausch durch temperierten Stickstoff Strom) erfolgt außerhalb des Windkanals („external tube configuration“). Die Tropfenführung und Einspeisung in die Querströmung erfolgt innerhalb des Windkanals („internal tube configuration“). Dabei sorgt eine Ausgleichsbohrung in der Nähe der Windkanal Innenwand für eine nach unten gerichtete Strömung, die die abgekühlten Wassertropfen in die Querströmung des Windkanals leitet. Die Tropfen folgen dann einer kontrollierten Trajektorie in die Testsektion, wo sie auf der zu untersuchenden Probenoberfläche auftreffen.

Die Kalibrierung der monodispersen Tropfenerzeugung (Größe und Rate) erfolgte durch Auswertung der Bildsequenzen einer Hochgeschwindigkeitskamera (Abbildung 65b).

Zum Test wurde über ALM (additive layer manufacturing) ein NACA Profil hergestellt.

In Abbildung 66 ist ein solches NACA0024 Profil in der Vereisungstestsektion mit einer Länge von 150mm ohne Anstellwinkel installiert. Der Abstand zwischen dem Anfang der Sektion und der Vorderkante des Profils beträgt 130 mm. Die Oberfläche des Profils wurde großflächig im relevanten Aufschlagsbereich mit handelsüblicher Aluminiumfolie versehen.

Klareis entsteht während dem Flug nach einer Flugsicherheitsmitteilung des LBA wenn geringgradig unterkühlte Tropfen bei einer Umgebungstemperatur zwischen  $0\text{ °C}$  und  $-10\text{ °C}$  auf einer Oberfläche aufschlagen. Durch den dort stattfindenden Wechsel des Aggregatzustandes von flüssig nach fest wird Wärme frei. Dies führt dazu, dass gefrierende Tropfen Wärme in die Umgebung abgeben und somit nicht alle auftreffenden Tropfen umgehend erstarren. Die nach dem Aufschlag flüssig gebliebenen Bestandteile erhalten Zeit, um entlang der Oberfläche weiter nach hinten zu wandern, wo sie letztendlich schichtweise zu Eis werden. Es entsteht sogenanntes

"Runback" Eis. Klareis ist durchsichtig und zeichnet sich durch eine relativ glatte Oberfläche aus. Es löst sich nur schwer von Oberflächen und kann an der Vorderkante von Flügelprofilen ein Horn ausbilden.



Abbildung 66: Vereisungstestsektion mit NACA 0024 Profil.

Raueis entsteht beim Aufschlag unterkühlter Tropfen und Temperaturen, die tiefer als  $-10\text{ °C}$  sind.

Die durch den Aggregatzustandswechsel freiwerdende Energie reicht nicht aus, um umgebende Tropfen weiterhin flüssig zu halten. Die Tropfen gefrieren beim Aufschlag umgehend und schließen kleine Luftpakete ein. Dadurch erhält das Raueis eine poröse Struktur und ein milchiges Aussehen. Es hat eine geringere Haftfähigkeit und wächst, in der Regel von der Vorderkante einer Struktur ausgehend, entgegen der Strömungsrichtung.

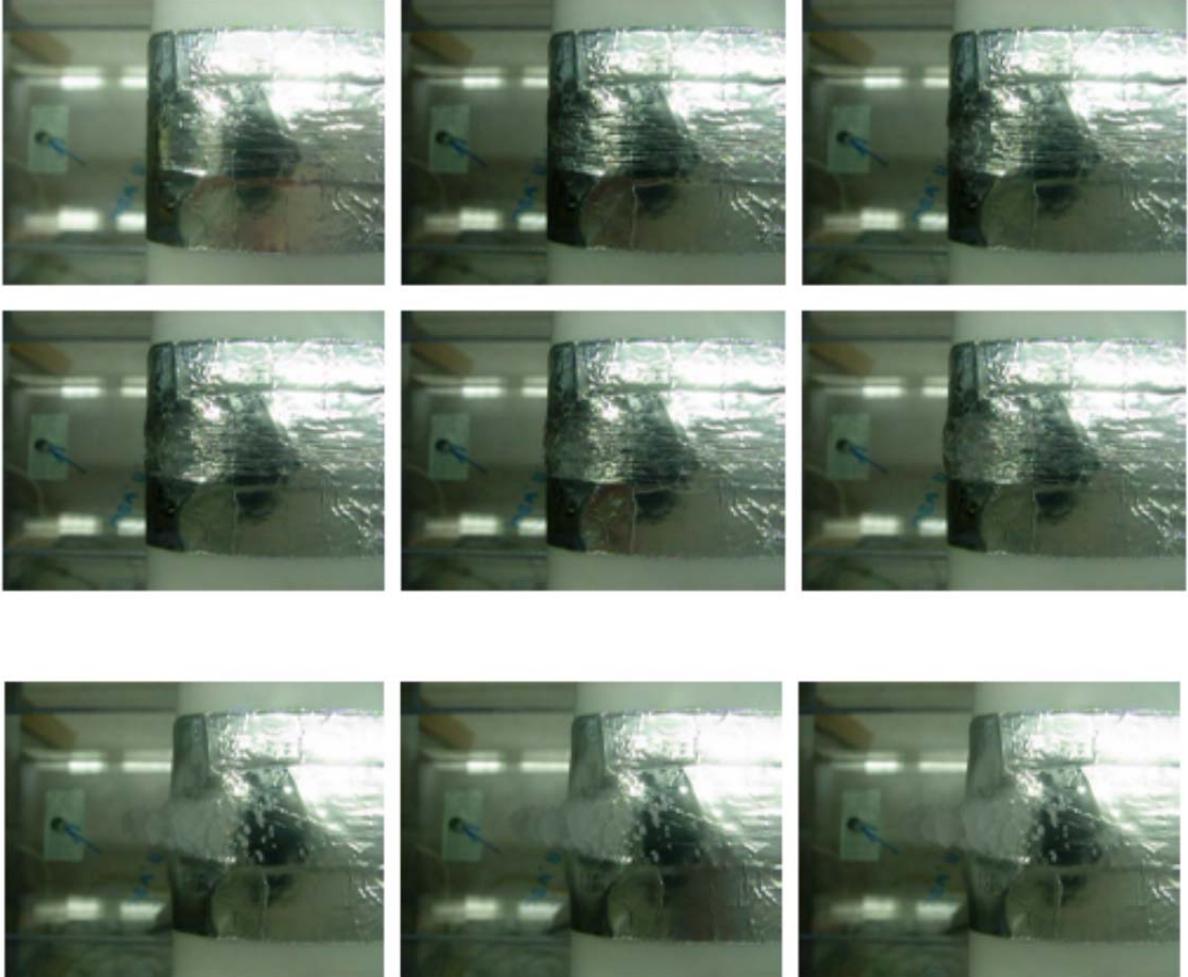
In beiden durchgeführten Versuchen wurde die Machzahl  $M = 0,35$  eingestellt. Zur Erzeugung der

Tropfen wurde ein Tropfengenerator von FMP Technology und Wasser mit Raumtemperatur verwendet. Beide Vereisungstests wurden über einen Zeitraum von 8 min durchgeführt.

#### 4.2.8 Erzeugung von Klareis

Zur Erzeugung des Klareises wurde die statische Temperatur  $T_s = -10\text{ °C}$  in der Testsektion eingestellt. Die Frequenz des Piezoelements wurde zu  $f = 56;902\text{ kHz}$  gewählt, um einen Tröpfchendurchmesser von  $D_T = 86\text{ Mikrometer}$  zu erreichen.

Abbildung 67 stellt den Verlauf der Eisbildung dar. Die Kamera war über der Testsektion installiert. Die Abbildung 68 zeigt eine weitere detaillierte Ansicht nach Ablauf der Versuchszeit



**Abbildung 67: Verlauf der Eisbildung bei der Erzeugung von Klareis. Die Kamera war über der Testsektion installiert. Die Bildsequenz zeigt Aufnahmen im Minutentakt (0 – 8 Minuten).**

Bei Betrachtung der Abbildung 67 sieht man, dass sich mit der Zeit im Bereich hinter der Vorderkante deutlich Klareis ausbildet. Es sind zudem Eisspuren zu sehen, die von zurückrollenden Tröpfchen stammen. Diese erstrecken sich teilweise bis über den Punkt der größten Dicke des NACA Profils hinaus.

Dies stellt das zuvor erwähnte Runback Eis dar. Es ist zu erkennen, dass das Eis die erwartete charakteristische Durchsichtigkeit und eine relativ glatte Oberfläche besitzen. Die Ausbildung eines Horns an der Profilverkante ist ansatzweise zu sehen.



Abbildung 68: Entstehung von Runback ice.

#### 4.2.9 Erzeugung von Raueis

Zur Erzeugung des Raueises wurde die statische Temperatur auf  $T_s = -20\text{ °C}$  in der Testsektion abgesenkt. Die Frequenz des Piezoelements wurde zu  $f = 21; 075\text{ kHz}$  gewählt, um einen Tröpfchendurchmesser von  $DT = 125; 22\text{ }\mu\text{m}$  zu erhalten. Abbildung 69 stellt den Verlauf der Eisbildung dar. Die Kamera war wiederum über der Testsektion installiert.

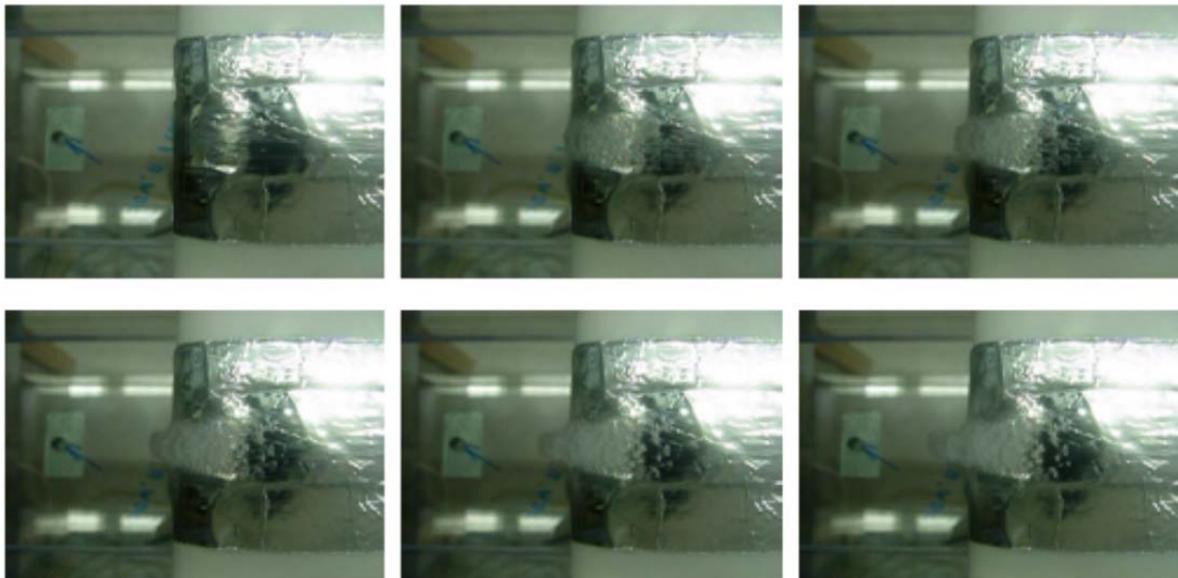


Abbildung 69: Verlauf der Eisbildung bei der Erzeugung von Raueis. Die Kamera war über der Testsektion installiert. Die Bildsequenz zeigt Aufnahmen im Minutentakt (0 – 8 Minuten).

Abbildung 70 zeigt eine detaillierte Seitenansicht des Raueises nach Ablauf der Versuchszeit.

Vergleicht man die Abbildung mit den entsprechenden Abbildungen der Klareisbildung (Abbildung 67), dann fällt auf, dass das hier entstehende Raueis den Punkt der größten Dicke nicht überschreitet. Runback Eis ist aufgrund des umgehenden Gefrierens der aufschlagenden Tröpfchen nicht zu erkennen. Das Raueis wächst deutlich entgegen der Anströmrichtung.

Obwohl die Volumenströme des Wassers bei beiden Versuchen etwa gleich groß waren, sieht man, dass das Raueis viel voluminöser ist als das Klareis. Dies liegt einerseits an den Luftpneinschlüssen des Raueises, die wiederum das charakteristische milchige Aussehen bewirken. Andererseits beruht dies auf dem erwähnten umgehenden Gefrieren der aufschlagenden Tröpfchen, was eine höhere "catch efficiency" bewirkt. Die raue Oberfläche ist deutlich in Abbildung 70 zu erkennen.



**Abbildung 70: Raueis - Seitenansicht; nach 8 min.**

Das Vereisungsverhalten der im Projekt entwickelten Oberflächen wurde auf dem oben erwähnten modellhaften Flügelprofil (NACA Profil) im Windkanal untersucht. Dazu wurden Muster modifizierter PU Folien von den Partnern zur Verfügung gestellt und (partiell) auf dem Profil aufgeklebt.

Die im Rahmen von Nanodyn untersuchten Folien haben in den Tests das Aufwachsen von Eis leider nicht verhindern können. Eine hydrophobe Ausrüstung der Folien hat jedoch einen positiven Effekt auf die Verzögerung der Bildung von runback ice gezeigt.

---

Folgende Aussagen können deshalb getroffen werden:

- Vereisung kann nicht grundsätzlich verhindert werden
- Eine Verringerung der Eishaftung ist durch Folien jedoch möglich
- Die Verringerung der Eishaftung lässt einen geringeren Energiebedarf eines aktives Enteisungssystems erwarten.
- Die Folien zeigen eine leichte Verringerung der Bildung von runback icing.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Projekt gelungen ist, laborbasierte Testmethoden aufzubauen, mit denen ein kostengünstiger und rascher Einblick in das Eisbildungsverhaltens zugänglich ist. Dadurch ist eine ressourcenschonende Entwicklung geeigneter Oberflächen möglich. Der im Projekt gewählte Ansatz der Funktionalisierung von PU Folie eignet sich hervorragend zur industriellen, flexiblen Herstellung und Anpassung von Oberflächen, sodass auch hierbei der Aspekt der Ressourcenschonung im Vordergrund steht. Die Folien weisen im Bereich der Run Back Vereisung hinreichende mechanische Stabilität auf und sind im erosionsbelasteten Leading Edge Bereich (Anströmkante des Flügels) kostengünstig auszutauschen.

Die zu erwartende Energieeinsparung bei der aktiven Enteisung trägt zu erheblicher Ressourcenschonung (Treibstoff – Energieverbrauch) während der gesamten Lebensdauer eines Flugzeugs bei.

### **4.3 Produktion von plasmafunktionalisierten Folien, Vliesstoffe und Gewebe**

#### **4.3.1 Plasmafunktionalisierung von Folien, Vliesstoffen und Geweben**

Wie bereits erwähnt, solle im Rahmen dieses Teilprojektes Bahnware in Form von Folien und technischen Textilien mittels geeigneter Plasmaprozesse mit Schichten chemisch und topografisch derart ausgerüstet werden, dass diese die erforderlichen Benetzungseigenschaften haben und gleichzeitig auch abriebreduzierend und korrosionsverhindernd wirken. Innovative nanostrukturierte Plasmafunktionsschichten auf Folien und technischen Textilien sollten im Hinblick auf ihre Verwendung für neue Produkte und Produktverbesserungen für die Realisierung von

- eis- und schmutzfreien Oberflächen,
- definierten Oberflächenbe- bzw. entnetzung für Sensormaterialien oder Releasematerialien
- verbesserten Korrosionsschutz und
- Abriebreduzierung

So würden beispielsweise viele Halbzeuge oder Produkte im Bereich der Architektur mit neuen Plasmafunktionisierungen eine höhere Lebensdauer und Wertschöpfung erhalten.

#### 4.3.1.1 Plasmafunktionalisierung von Folien (Strukturierungen und Ausrüstungen)

##### Strukturierungen

Für grundlegende Modellversuche und Gebrauchstests hat ROWO den Projektpartnern für vergleichende Untersuchungen verschiedene Polyester-, Fluorpolymer- und Polyurethanfolien:

- Melinex -Folie, gebürstete PET-Folie (Polyesterfolien)
- FEP, ETFE, PFA (Fluorpolymerfolien)
- PU30, PU34, PU50, PU200 (Polyurethanfolien)

als Substratfolien zur Verfügung gestellt. Es sollten insbesondere von der Polymerchemie verschiedene Folien (Polyester, Teflon<sup>®</sup>, Polyurethan) als auch von der Oberflächentopographie neue Varianten getestet werden. Die einzelnen Polymere zeichnen sich durch sehr verschiedene Vorteile aus. Die Polyesterfolien lassen sich beispielsweise gut plasmabeschichten, während die Teflon<sup>®</sup>-Folien schon hydrophobe Oberflächeneigenschaften haben, hingegen gelten PU-Folien als schon relativ abriebbeständig. Daher wurden diese Folien im Rahmen dieses Teilprojektes im Hinblick auf die angestrebten Ziele vergleichend untersucht. Angedacht war, die Ausgangsrauheit durch Plasmabehandlungen, insbesondere durch Plasmaätzen der Folien noch zu erhöhen [47]. Dazu wurden drei verschiedene Prozessgase (1, 2, 3) eingesetzt. Für grundlegende Untersuchungen zur Anti-Eis- und Anti-Schmutzanhaftung sowie Abriebreduzierung sollten die Folien über Plasmaätzverfahren mit einer HF-Plasmaquelle sowie einer Magnetron-Sputterquelle je nach eingesetztem Arbeitsgas und Plasmaleistung modifiziert bis stark aufgeraut werden. Ein zweiter Ansatz zur Topographieänderung wurde mittels Prägen von PU-Folien verfolgt.

Innerhalb des Projektes wurde anhand von Abriebuntersuchungen bestätigt, dass die zur Verfügung stehenden PU-Folien im Vergleich zu Polyesterfolien und Fluorpolymerfolien auch ohne Ausrüstungen schon abriebärmer sind. Aber für die vorgesehenen Applikationen bedarf es einer deutlichen Verbesserung, um die Langzeitbeständigkeit auch in erosiver Umgebung gewährleisten zu können. Dazu sollten nun im Vergleich unterschiedlich plasmageätzte PET- und PU-Folien sowie geprägte PU-Folienoberflächen mit dem Ziel getestet werden, über die vorstrukturierten und nachfolgend plasmabeschichteten Oberflächen höhere Abrieb- und Anhaftungsreduzierungen zu erreichen. Mit darauf optimierten Ausrüstungen sollen dann im letzten Projektabschnitt weitere Verbesserungen hinsichtlich Anti-Eis- und Anti-Schmutzanhaftung sowie in der Abriebbeständigkeit erzielt werden.

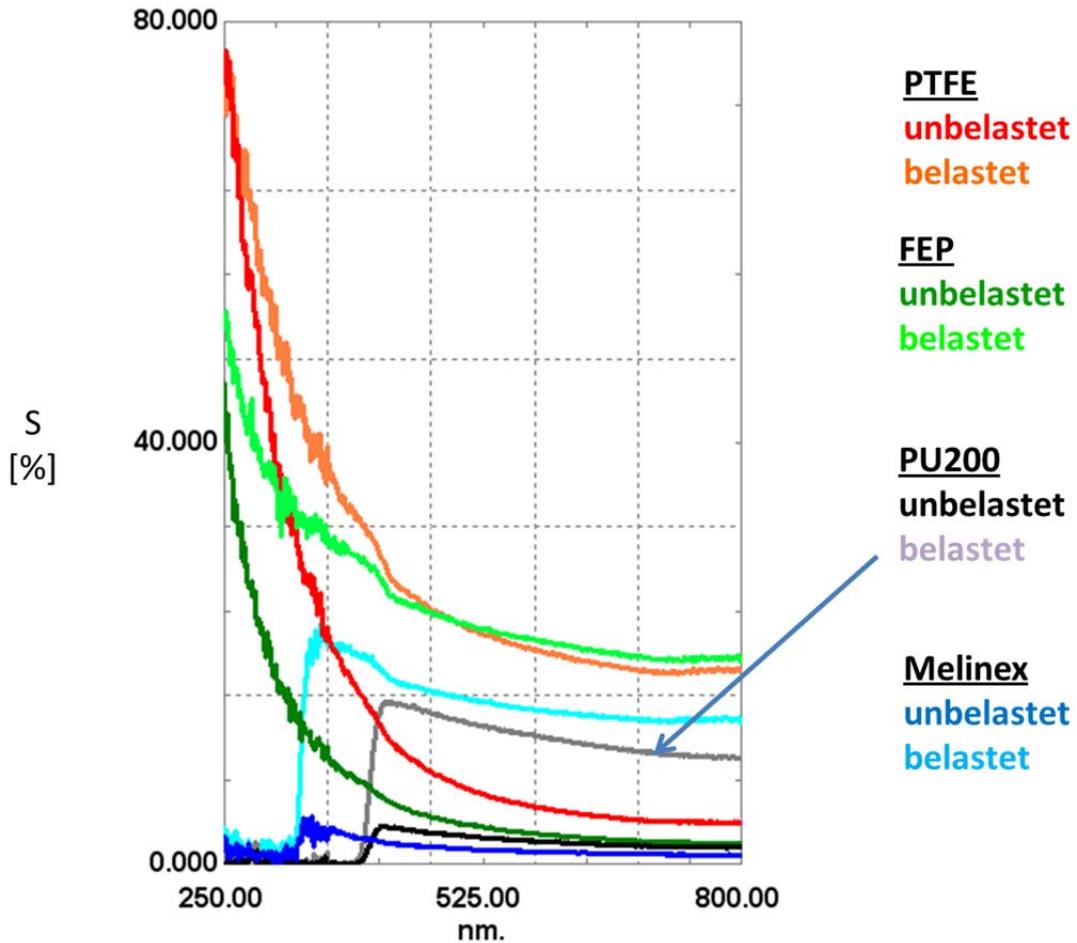


Abbildung 71: Vergleich der Substratfolien PU200, Melinex, FEP und PTFE vor und nach einer Sandrie- selbelastung (3 kg). Die PU200-Folie zeigt den geringsten Verschleiß, gefolgt von Melinex und FEP.

Bei ROWO wurde die Plasmabehandlung an den Polyesterfolien mit dem Prozessgas 1 un- ter Mittelfrequenzanregung (AC, 40 kHz) bei kurzen Einwirkzeiten durchgeführt. Die kurze Einwirkdauer wurde in Anlehnung an die Prozesszeiten im Produktionsrollcoater gewählt. Der Sputterätzprozess erfolgte unter Einsatz des Prozessgases 2 bei längeren Behan- dlungszeiten und höheren Plasmaleistungen mit einer Magnetron-Sputterquelle. Der Plas- maätzprozess bei der Firma PINK hingegen wurde bei verschiedenen Leistungen und deut- lich längeren Behandlungszeiten mit einem fluorhaltigen Gasgemisch (=Prozessgas 3) unter RF-Anregung (13,56 MHz) durchgeführt.

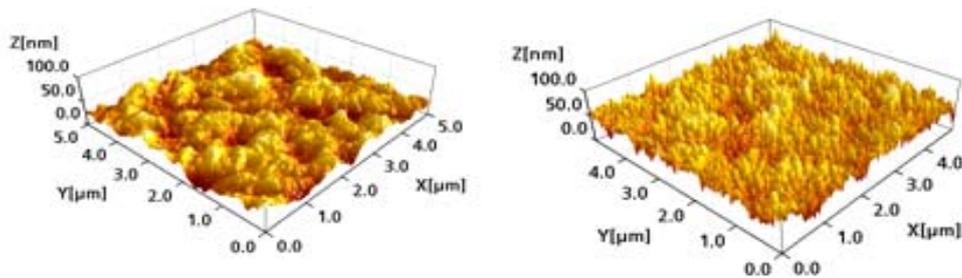
Die im Rahmen dieses Projektes vorselektierten Folien wurden im Hinblick auf ihre optischen und mechanischen Eigenschaften vor und nach den Plasmabehandlungen von ROWO und PINK vermessen. Am Fraunhofer IGB erfolgten dazu die Rauheitsmessungen mittels AFM, die Änderung der Oberflächenchemie wurde über das ESCA-Verfahren ermittelt.

#### Vergleich der Oberflächentopografien von unbehandelten und plasmageätzten Folien

Die Plasmaaktivierungen von ROWO auf den Polyesterfolien führten in dem untersuchten Leistungsbereich nur zu einer weiteren Glättung der schon relativ glatten Oberfläche der Melinex-Folie. Deutlich rauer wurde die Polyesteroberfläche nach dem Ätzprozess mit dem Prozessgas 3 (s. Tabelle 1). Bei speziellen Plasmaparametern wird eine Entspiegelung der Foliensoberfläche erreicht. Die Rauheitswerte konnten so im untersuchten Leistungsbereich von 1,5 – 15 nm eingestellt werden. Ähnliche Werte wurden mit dem Sputterätzprozess auf der Melinex-Folie erzielt. Im AFM sind die mittels dieser Plasmen erzeugten Mikrostrukturen auf der ansonsten sehr glatten Melinex-Foliensoberfläche gut erkennbar. Nicht ganz so ausgeprägt, aber immer noch gut nachweisbar, sind die Nanostrukturen auf der weniger glatten

P n  
P

Polyurethanfolie (200 µm) vor und nach Plasmaätzen



S L 042 PU 200 Referenz	7,83	6,32	0,56
S L 043 PU 200 plasmageätzt	12,3	9,7	9,81

Abbildung 72: Unbehandelte PU-Folie (links) und plasmageätzte PU-Folie im Vergleich.

Folie	Oberflächenrauheit der Rohfolie		Oberflächenrauheit nach Plasmabehandlung					
			Plasma-aktivierung MF, 40 kHz		Sputter-ätzen MF, 40 kHz		Plasma-ätzen HF; 13,56MHz	
	R <sub>rms</sub> [nm]	R <sub>ave</sub> [nm]	R <sub>rms</sub>	R <sub>ave</sub>	R <sub>rms</sub>	R <sub>ave</sub>	R <sub>rms</sub>	R <sub>ave</sub>
			[nm]		[nm]		[nm]	
<b>Melinex</b>	1,6	1,2	0,8	0,6	15,7	12,4	14,1	11,2
<b>PU 200</b>	7,83	6,3			12,3	9,7		
			Prozessgas: 1		Prozessgas:2		Prozessgas: 3	

**Tabelle 3: Plasmastrukturierungen von Melinex- und PU-Folie.**

Eine Änderung der Elementzusammensetzungen an den Oberflächen der behandelten Polymerfolien zeigen die Ergebnisse einer ESCA-Untersuchungen vom Fraunhofer IGB. Im Plasmaätzprozess mit Hilfe der HF-Entladung im Prozessgas 3 konnte beispielsweise die Polyesteroberfläche sowohl aufgeraut als auch Sauerstoff und Fluor in die Oberfläche eingebaut werden. Dadurch gelang es, die Oberfläche sehr hydrophob einzustellen. Über die beiden anderen Plasmaverfahren konnten hydrophile bis sehr hydrophile Polymeroberflächen realisiert werden, was wiederum zur Haftungsoptimierung für Oberflächenveredelungen verwendet werden kann.

Ein zweiter Ansatz zur Topographieänderung wurde mittels Prägen von PU-Folien verfolgt. Zur Verfügung stand eine Kupferplatte mit sechs verschiedenen Teststrukturen (Abbildung 73), die mittels Laserstrukturierungen erzeugt wurden. Bei der manuellen Herstellung der Prägemuster in den PU-Folienabschnitten musste zunächst das richtige Temperaturfenster für die Abformung erarbeitet werden. Bei zu niedrigen Temperaturen wurde nur im oberflächennahen Bereich geprägt, bei zu hohen verfärbten sich die PU-Folienstücke. Zudem musste die Maske nach einigen Abformungen gereinigt werden, um ein Zusetzen der Strukturen zu vermeiden. Dazu wurde auch ein Plasmaätzprozess eingesetzt.

**Struktur E**

Höhe: 6,48 µm  
Breite: 21,0 µm



**Struktur F**

Höhe: 5,13 µm  
Breite: 16,6 µm



**Struktur C**

Höhe: 4,55 µm  
Breite: 17,10 µm



**Struktur D**

Höhe: 6,25 µm  
Breite: 5,9 µm



**Struktur A**

Höhe: 1,56 µm  
Breite: 5,30 µm



**Struktur B**

Höhe: 7,20 µm  
Breite: 6,10 µm



Abbildung 73: In Kupferplatte gelaserte Strukturen zur Herstellung von Prägestrukturen in PU-Folien.

**Vergleich des Abriebverhaltens von PU-Folien**

Am Folienmarkt stehen verschiedene PU-Folien für unterschiedliche Applikationen zur Verfügung. Einige dieser Folien wurden bei ROWO im Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften, der Beschichtbarkeit, der Prägefähigkeit und Abriebbeständigkeit untersucht. Die Abriebeigenschaften der PU-Folien wurden durch Sandrieselbelastungen und nachfolgende Streulichtmessungen ermittelt (s. Tabelle 4). Die PU-R Folie ist eine bereits am Markt erhältliche Folie für den Einsatz von Windrädern. Ähnliches Abriebverhalten zeigt die PU 200 - Folie, die auch aufgrund der moderaten Schmelztemperatur (-> Prägen) sowie der guten Oberflächenqualität als Basis-Folie für die Anti-Eis-Applikationen gewählt wurde. Auch die PU-R Folie ist für die in diesem Verbundvorhaben vorgesehene Applikationen noch nicht ausreichend abriebbeständig.

Material-	Melinex	PU 50	PU 200	PU 34	PU 30	PU-R
Eigenschaften	50 µm	50 µm	200 µm	250 µm	300 µm	350 µm
Streulichtgrad der Rohfolie [%]	1,75	2,99	2,96	2,2	2,4	2,5

Streulichtgrad nach Sandriesel [%]	20	17	14	14,5	18,5	13,8
Schmelzbereich [°C]	260		110 - 130	175 - 185	128 - 138	

**Tabelle 4: Oberflächenrauheit von Polyesterfolien nach Plasmabehandlung (MF, 40 kHz), Hinweis: die Bezeichnungen der PU-Folien wurden willkürlich gewählt.**

## Ausrüstungen

Am Fraunhofer IGB wurden einige Serien an Screening-Experimenten auf den ausgewählten Basismaterialien durchgeführt. Ein Schwerpunkt bildete hier im die Anti-Eis- und Anti-Schmutz-Ausrüstung von vollflächig oder vorstrukturierten Folien. Beschichtet wurden im Rahmen dieses Projektes zunächst Probengrößen bis zu DIN A4 Formate von Melinex-Folien, PU-Folien und Fluorkohlenstoff-Folien mit 5 von der Plasmachemie her verschiedenen Plasmafunktionsschichten:

- Plasma 1
- Plasma 2
- Plasma 3
- Plasma 4
- Plasma 5

Iterativ erfolgten bei ROWO an diesen Mustern vergleichende Untersuchungen zu den Referenzproben. Die Ergebnisse flossen in nachfolgende Prozessoptimierungen am Fraunhofer IGB ein. Diese Untersuchungen konzentrierten sich auf Gitterschnittprüfungen, Benetzungs- und Abriebversuche auf Folien, Vliesstoffen und Gewebeabschnitten.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurde der Laborcoater bei ROWO für die Abscheidung von Plasmatyp 1-Schichten aufgerüstet. Nach der Verbesserung der Vakuumabdichtungen an dem Laborcoater, dem Einbau von zwei neuen Massflow-Controllern und der Umstellung der Pumpenöle auf Fomblin sowie den Einbau der überarbeiteten Versuchselektrode aus dem Nanofunk-Verbundprojekt wurden dünne Plasma 1 Schichten in unterschiedlichen Schichtdicken auf den vorbeschichteten Folien und Vliesstoffen in Abstimmung mit dem Fraunhofer IGB abgeschieden. Mit diesen Schichten konnten hydrophobe Folien- und Vliesstoffoberflächen als Endfinish realisiert werden.

Mit dem Fraunhofer IGB und der Firma PINK wurden die für die Schichtabscheidung auf Rollenware relevanten Daten hinsichtlich der Übertragung und Aufskalierung auf industrielle Anlagen erarbeitet. Dazu wurden bei der Firma PINK zunächst auf den vorhandenen Anlagen die Plasmaprozesse (Plasma 1, Plasma 2) vom Fraunhofer IGB übertragen und Schichten entsprechend den Empfehlungen vom Fraunhofer IGB und ROWO hergestellt. Bei dem

Kooperationspartner PINK konnten die Substratmaterialien von ROWO sowohl mit RF- als auch über Mikrowellenplasmen ausgerüstet werden. Tendenziell wirkten die Plasma 1 - Ausrüstungen bei mittleren Abriebbelastungen nur geringfügig reibungsmindernd; die Plasma 2 -Schichten führten eher zu einer Verschlechterung der Abriebeigenschaften, wenn sie mit dem Mikrowellenplasma abgeschieden wurden (s. Abschnitt Untersuchung).

Entgegen der ursprünglichen Planung im Projektantrag wurden ein einfaches Rollenlaufwerk und ein neues Elektrodensystem nicht bei ROWO, sondern bei PINK in einen Laborcoater integriert. ROWO hat bei den Vorbeschichtungen auf der Rollenware im Rollcoater im Bereich der Schichtoptimierungen einen größeren Aufwand betrieben als ursprünglich geplant, um nach der Plasmafunktionalisierung bei korrosionsbeständigere Gesamtschichtsysteme zu erhalten. Die grundlegenden Beschichtungsversuche an der Rollenware bei PINK wurden vorab mit ROWO abgestimmt und Musterabschnitte bzw. Rollenmaterial dafür von ROWO zur Verfügung gestellt. Bei ROWO wurden die geplanten Applikationstests an der dann bei PINK über die Plasmaplantypen 1, 2, 4 oder 5 ausgerüstete Rollenware vorgenommen, wonach weitere Optimierungsschritte festgelegt wurden. Derzeit sind noch nicht alle Analysen an den Plasmafunktionsschichten auf der Rollenware abgeschlossen.

#### **4.3.1.2 Plasmafunktionalisierung von Vliesstoffen**

Die Anforderungen an die Korrosionsstabilität der Aluminiumschichten sind für die vorgesehenen Applikationen unterschiedlich hoch. Besonders dünne Aluminiumschichten bedürfen eines guten Korrosionsschutzes, da ansonsten die Funktionsschicht infolge des Korrosionsangriffs schnell zerstört wird. Die dickeren Aluminiumschichten werden normalerweise für EMV-Anwendungen, dünnere für Sonnenschutz- oder Antistatik-Applikationen eingesetzt. Da das Schutzsystem für dünne Al-Schichten am anspruchsvollsten ist, wurde mit der Schichtentwicklung zunächst mit den dickeren Aluminiumschichten begonnen. Parallel dazu wurden auch aluminisierte Gitterstrukturgewebe getestet, die allerdings für die meisten Applikationen dünner als für EMV-Applikationen beschichtet werden.

Auf den Vliesstoff- und Gewebemustern wurden am Fraunhofer IGB für vergleichende Untersuchungen die verschiedenen hydrophil oder hydrophob eingestellten Schichtsysteme wie bei den Folien appliziert und im Hinblick auf ihre Applikationsfähigkeit umfangreich getestet. Da bei den Textilien nicht die Reibminderung im Vordergrund stand, wurden zunächst im Hinblick auf die gewünschten Applikationen auf den Textilien dünnere Plasmafunktionsschichten abgeschieden. Die Untersuchungen unter 4.3.3 ergaben, dass die Metallschicht auf dem Gewebe im Gegensatz zu der auf dem Vliesstoff jedoch deutlich stärker korrodiert war. Diese Zwischenresultate zeigten, dass für die realisierten Funktionsschichten weitere Optimierungen notwendig waren. Zu den grundlegenden Optimierungsmaßnahmen zählte die Abscheidung der beidseitigen Haftvermittlerschichten und auch Barrierschichten zur Aluminiumschicht. Als Haftvermittler- / Barrierschichten wurden zwei verschiedene Schichtsysteme H1 und H2 getestet. Darauf wurden in verschiedenen Beschichtungskampagnen am Fraunhofer IGB die nanostrukturierten hydrophilen oder hydrophoben PE-CVD-Schichten

appliziert. Die Schichtoptimierungen von ROWO wurden auch auf Rollenware im Rollcoater übertragen.

Basisschicht	Plasmafunktionalisierungen							
Al [nm]	H1 [nm]	H2 [nm]	Plasma 5 [nm]	Plasma 4 [nm]	Plasma3 [nm]	Plasma 2 [nm]	Plasma 1 [nm]	
0				300				
50	10	10	200 / 200		50	35	10	
100	"	"				85	20	
150	"	"	300 / 300			105	30	
800	"	"			150			
800			500 / 500			115		
800	50	50						
Schichten von ROWO			Schichten vom IGB				ROWO	

Tabelle 5: Erarbeitete Schichtsysteme zur Verbesserung der Korrosionsstabilität.

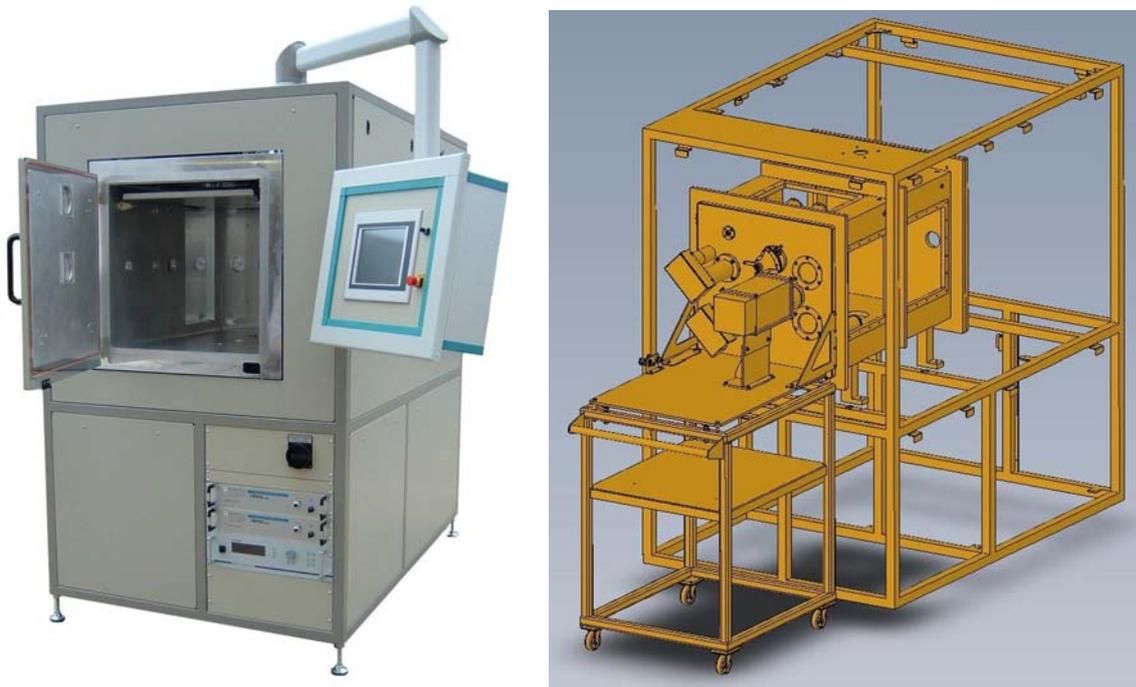
Diese Einzelschichten und Schichtsysteme wurden charakterisiert und hinsichtlich ihrer Funktionen eingehend untersucht. Im Hinblick auf die Beschichtungskosten sollte die Schichtdicke so gering wie möglich gehalten werden.

#### 4.3.1.3 Plasmafunktionalisierung von Vliesstoffen und Geweben

Das vormetallisierte Gitterstrukturgewebe, das für verschiedene dekorative Anwendungen eingesetzt werden soll, wurde analog wie die Vliesstoffe mit den Plasmafunktionsschichten aus Tabelle 4 für vergleichende Untersuchungen ausgerüstet. Da die Resultate aus der Schichterarbeitung zum großen Teil von den Vliesstoffen übernommen werden konnte, mussten im Zuge der einzelnen Optimierungsschritte nur noch die Schichtdicken der Einzelschichten entsprechend den Anforderungen an eine verbesserte Korrosionsstabilität angepasst werden.

#### 4.3.1.4 Aufskalierung Plasmafunktionalisierung von Folien, Vliesstoffen und Geweben

Für die Aufskalierung der Plasmaprozesse für Bahnware (Folien, Vliese etc.) wurde beim Projektpartner PINK die Plasmaanlage V320-GKM (Seriennummer 178, Baujahr 2005, Abbildung 74) grundlegend umgebaut und um einen neuen Rolle-zu-Rolle-Adapter (Rollcoater) erweitert.



**Abbildung 74: Plasmaanlage V320-GKM, links im Urzustand, rechts mit Adapterwagen im Projektstadium.**

Die Plasmaanlage V320-GKM ist als Multifunktionsanlage für Laborzwecke ausgerüstet. Sie verfügt als Sonderausstattung u.a. über Generatoren für drei unterschiedliche Plasmaanregungsfrequenzen (2,45 GHz, 13,56 MHz und 40 kHz), über vier Gas- und max. zwei Flüssigkeitskanäle sowie über ein Regelventil für die Abpumpgeschwindigkeit („Butterfly-Ventil“), das eine Regelung des Kammerdrucks unabhängig von den Fließgeschwindigkeiten der Prozessgase und Flüssigmonomere erlaubt.

Im Rahmen des Projektes NANODYN wurde ein passender Adapter konzipiert und gebaut, der einen voll funktionstüchtigen Rolle-zu-Rolle-Mechanismus trägt und als modulare Erweiterung der genannten Anlage verwendet werden kann.

Die gesamte Mechanik und Teile der Elektrik (z.B. das RF-Matching) wurden dazu auf einen separaten Adapterwagen platziert. Deren Schnittstelle zur vorhandenen Anlage besteht in einer Trägerplatte, auf der die motorisch angetriebenen Wickeldorne, Umlenkrollen und die RF-Elektrode montiert sind (Abbildung 75). Diese übernimmt somit die Funktion der Türplatte der Anlage (welche dann einfach aufgeklappt stehenbleibt), indem sie die Kammer schließt, und bringt auch das rollenförmige Behandlungsgut in die Anlage ein.

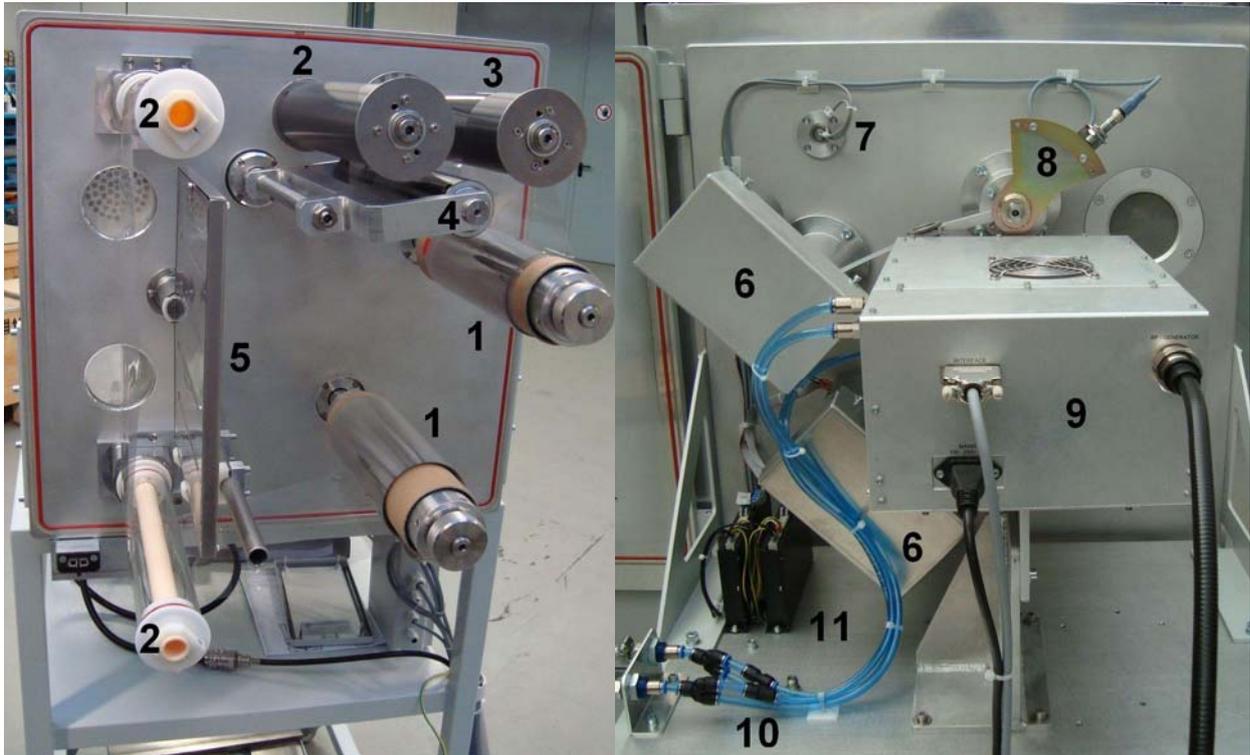


Abbildung 75 Rolle-zu-Rolle-Adapter, links die vakuumseitige Ausrüstung, rechts die Atmosphäreseite.

**Legende:**

- 1 Wickeldorne
- 2 Umlenkrollen
- 3 Umlenkrolle mit Geschwindigkeitsmessung
- 4 Tänzerrolle
- 5 Elektrode
- 6 Antriebe
- 7 Geschwindigkeitssensor
- 8 Winkelmessung Tänzerrolle
- 9 RF-Matching
- 10 Kühlwasserkreislauf
- 11 Motorsteuerung

Alle Funktionen und Messwerte des Adapters, v.a. Geschwindigkeit und Spannung der Bahnware, werden über die zentrale Steuerung (SPS) der Plasmaanlage geregelt und überwacht (Abbildung 76). Ferner sind externe Steuerung und Dokumentation über diverse Schnittstellen möglich.

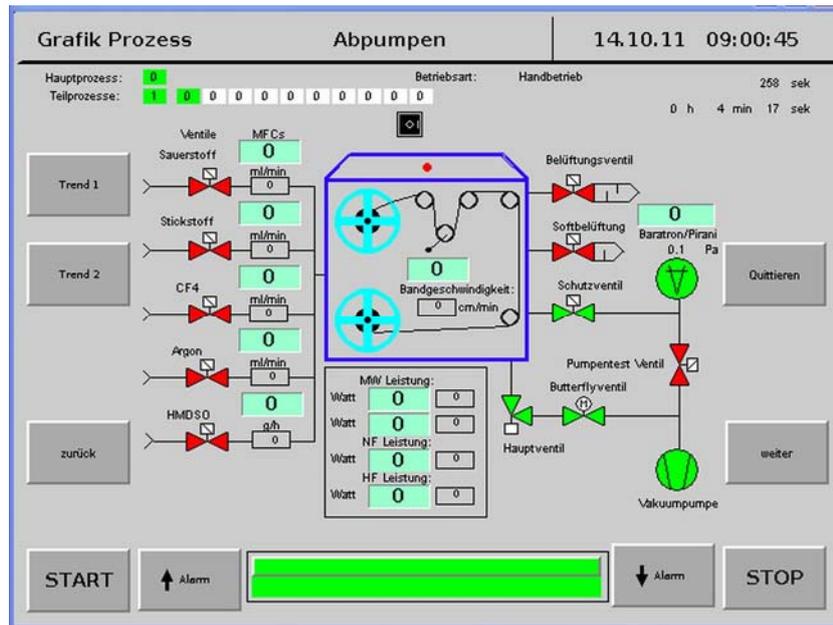


Abbildung 76: Bedienschaltfläche und Prozessdarstellung auf dem Bildschirm.

Die Verbindung zur Hauptanlage erfolgt über mehrere Kabel (Stromversorgung, Steuerleitungen), die anlagenseitig per Steckverbindung angeschlossen werden. Auch die Kühlwasserversorgung für das RF-Matching erfolgt direkt über die Hauptanlage.

Kammerseitig wurde die Gas- und Monomerzuführung mittels zweier Kunststoff-Gaslanzen an die geometrischen Anforderungen der Bahnware-Behandlung angepasst (Abbildung 77). Die Konzentration der Prozessgase ist dadurch dort am höchsten, wo das Plasma wirken soll, nämlich direkt an der Bahnware gegenüber der RF-Elektrode.



Abbildung 77: Kammer mit Kunststoff-Gaslanzen nach den ersten Beschichtungsprozessen.

### 4.3.2 Simulation der Benetzungseigenschaften

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels von Wasser auf der durch Plasmabehandlung aufgebrauchten  $CF_x$ -Schicht und einer  $SiO_2$ -Referenzschicht wurde ein Tropfen bestehend aus rund 1700 Wassermolekülen auf die jeweilige Modelloberfläche gesetzt und nach einer kurzen Äquilibrierungsphase zur Einstellung des thermischen und mechanischen Gleichgewichts über einige Nanosekunden hinweg simuliert. Diese Zeitspanne mag zunächst recht kurz erscheinen, ist aber völlig ausreichend, da die Flüssigkeit bei Temperaturen um 270 K in wenigen Pikosekunden relaxiert. In Analogie zur experimentellen Bestimmung von Kontaktwinkeln wurde der Tropfen dabei zu vielen verschiedenen Zeitpunkten und aus mehreren Perspektiven von der Seite (siehe Abbildung 78) betrachtet und aus seiner jeweiligen Form der Randwinkel bestimmt. Durch Mittelung erhält man den mit den Messungen zu vergleichenden Wert und seine Unsicherheit, die für gewöhnlich bei  $10^\circ$  liegt. Eine ähnlich große Unsicherheit ergibt sich im Experiment allein schon durch die Kontaktwinkelhysterese, d.h., durch den Unterschied zwischen Vorrück- und Rückzugswinkel, zwischen denen der „wahre“ Gleichgewichtskontaktwinkel liegt.

Die Simulationsergebnisse für TIP4P/Ice-Wasser auf einer  $CF_x$ -Schicht bei drei verschiedenen Temperaturen liegen zwischen  $100^\circ$  und  $115^\circ$  und stimmen gut mit den von den Projektpartnern erhaltenen Messwerten für eine vergleichbare plasmabeschichtete Oberfläche überein. Für den Randwinkel von Wasser auf der  $SiO_2$ -Oberfläche wurden  $35\text{-}40^\circ$  gefunden; in diesem Bereich liegen auch die für Wasser auf Glasoberflächen gefundenen Werte. Die Qualität der Ergebnisse ist mehr als zufriedenstellend, was als Indiz für die Anwendbarkeit der hier gewählten Kraftfelder für Wasser und die Oberflächenmodelle gewertet werden kann.

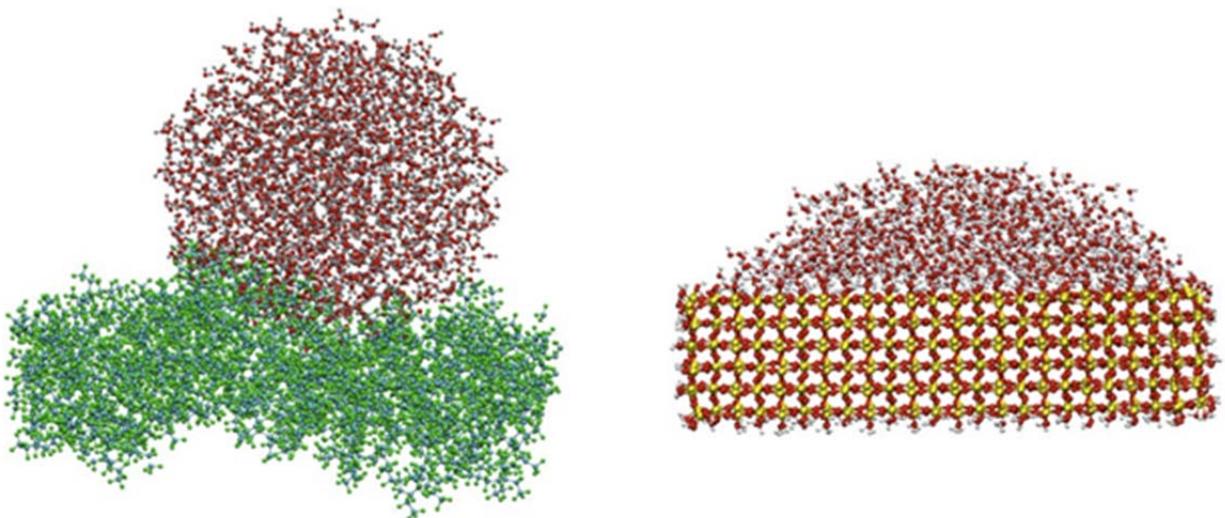


Abbildung 78: Momentaufnahmen eines Wassertropfens auf einer  $CF_x$ -Schicht (links) und auf einer  $SiO_2$ -Schicht (rechts). Die Kontaktwinkel von  $115^\circ$  bzw.  $40^\circ$  können direkt abgelesen werden.

### **4.3.3 Untersuchung der Benetzung an plasmamodifizierter Proben**

#### **4.3.3.1 Untersuchung der Benetzung an plasmamodifizierten Folien**

Die Bestimmung der Benetzungseigenschaften der ausgerüsteten Polyester-, Teflon®- und Polyurethanfolien dient als Eingangsparameter für die Optimierung der Beschichtungsprozesse. Der Kontaktwinkel von Wasser (VE-Wasser, Regenwasser) ist als eine Zielgröße in dem Optimierungsprozess zu sehen. Wie die Untersuchungen an den auch für ROWO ausgerüsteten und vermessenen PET-, PU- und Teflon®-Folien am Fraunhofer IGB bestätigt haben, wird für die anti-eishaftenden Oberflächen eher ein hoher Kontaktwinkel für Wasser benötigt. Die Korrelation mit den noch geplanten Anwendungstests auch über das Projektende hinaus soll darüber einen fundierten Aufschluss geben.

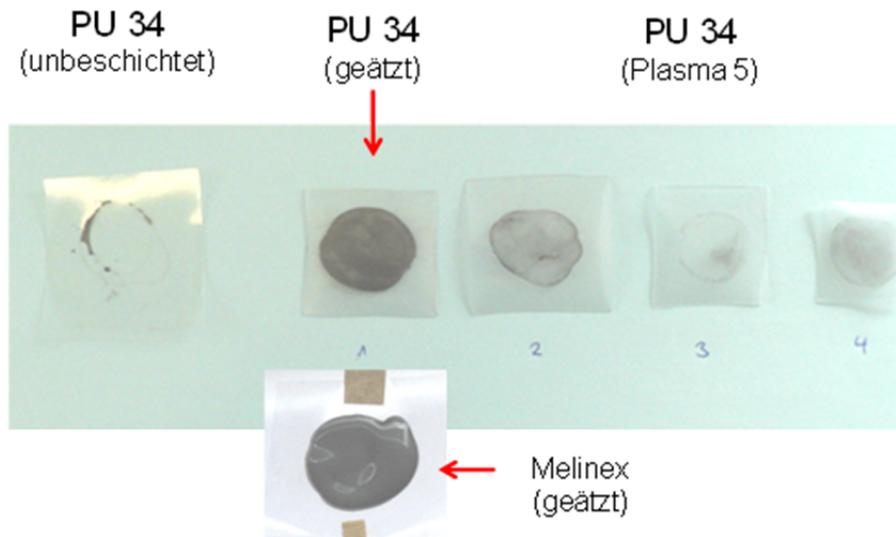
#### **Benetzung und Anschmutzverhalten von plasmastrukturierten Folien**

Die Benetzungseigenschaften der Plasmafunktionsschichten Plasma1 bis Plasma 5 gegenüber Wasser waren vom Fraunhofer IGB definiert hydrophob oder hydrophil auf den Polymeroberflächen eingestellt worden. Zur Untersuchung des Anschmutzverhaltens dieser Plasmafunktionsschichten wurden vier Modellschmutzvarianten eingesetzt:

- Modellschmutz 1: keramische Suspension mit Ammoniakzusatz
- Modellschmutz 2: ölige Grafitsuspension
- Modellschmutz 3: Tomatenketchup
- Modellschmutz 4: Al-Feinstaub, Grafitstaub

Alle bisher im Hinblick auf Anti-Schmutz ausgerüsteten Substrate (Folien, Vliesstoffe und Gewebe) wurden damit beaufschlagt, getrocknet, danach abgespült und die Restbelegung ermittelt. Der nach der Trocknung anhaftende Modellschmutz ließ sich von den Oberflächen gut entfernen, wenn diese hydrophob mit dem Plasmaprozess 1, 2 oder 4 ausgerüstet waren. Aber auch hydrophil eingestellte Schichten (Prozess 3, 5) ermöglichten noch eine relativ gute Abreinigung. Für eine sehr gute Schmutzanhaftung sorgten hingegen H1- und H2-Schichten sowie hydrophile Plasma 2- Schichten. Feinstaub haftete besonders stark auf Plasma 1- Ausrüstungen von PINK, die somit nicht für Antistatik-Anwendungen in Frage kommen.

Schmutzrückstände nach Abreinigen des Modellschmutzes (1)  
auf plasmageätzter oder mit Plasma 5 ausgerüsteter Folie



**Abbildung 79: Vergleich von plasmafunktionalisierten Folienmustern nach der Abreinigung: unbeschichtete PU-Folie, plasmageätzte PU und Melinex-Folie, PU-Folie mit Plasma 5-Ausrüstung in verschiedenen Schichtstärken.**

Die bei PINK hergestellten Ausrüstungen wurden ebenso hinsichtlich der erreichten Benetzungs- und Anti-Schmutz-Eigenschaften untersucht. Weitere Ausrüstungsversuche bei PINK auf Basis von HMDSO-Schichten erfolgten in den letzten Projektmonaten, so dass weitere Schichtsysteme, die auf dem Versuchsrollcoater hergestellt werden, für Applikationstests bei ROWO zur Verfügung standen.

### Abriebuntersuchungen von plasmafunktionalisierten Folien

Der Haftungstest zeigte bei allen Schichten gute Resultate. Erste orientierende Abriebuntersuchungen mit dem Tape Abraser ergaben, dass die Abriebbeständigkeit der Melinex-Folien im Vergleich zur Rohfolie mit Hilfe der Plasma 4 - Schichten zwar schon gesteigert werden konnte, jedoch besteht hier noch ein weiterer Optimierungsbedarf.

Wie bereits erwähnt, sind die untersuchten PU-Folien als Rohfolie schon abriebfester im Vergleich zur Melinex-Folie. Aber eine Abriebminderung durch eine Plasmafunktionsschicht erforderte aufgrund der elastischen Folieneigenschaften einen wesentlich größeren Optimierungsaufwand als ursprünglich geplant. Mit den zu Testzwecken bei ROWO gesputterten Oxidschichten auch unter Abscheidung von Gradientenschichten konnte keine Verbesserung erzielt werden, da die Schichten zu hart für den weichen PU-Untergrund waren. Auf den PU-Folien mussten daher für die Anpassung der mechanischen Eigenschaften von dem Folienbulk und der Plasmafunktionsschicht neue Gradientenschichten auf der Basis von Plasma-

polymerschichten erarbeitet werden. Die besten Ergebnisse hatten bisher die mit dem Plasmatyp 5 hergestellten Schichtsysteme gezeigt, gefolgt von Schichten mit Plasmatyp 4. Allerdings war die PU-Folie bei den bisherigen Abscheidparametern thermisch zu stark belastet. Daher wurden die weiteren Substratausrüstungen für ROWO auf einer gekühlten Kathode durchgeführt. Zudem wurde die Schichtdicke nochmals reduziert, um auch dadurch die Temperaturbelastung möglichst gering zu halten. Absolut rissfreie Schichten konnten so aber noch realisiert werden.

Die im Rahmen der Optimierungsversuche beschichteten PU-Folien und PET-Folien wurden mit den Reibrädern des Tape Abrasers und der Sandrieselbelastung vergleichend untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse aus den Untersuchungen mit dem Tape Abraser zeigten, dass mit den bisher realisierten Plasmaschichten auf  $CF_x$ -Basis (Schichtdicke < 100 nm) für die vorgesehenen Gleitreibungsbelastungen keine deutliche Abriebminderung erzielt werden konnte. Die Auswertungen nach der Sandrieselbelastung an den auf PU- und PET-Folien applizierten Schichten bzw. Schichtsystemen führten zu ähnlichen Resultaten. Hydrophil oder hydrophob eingestellte Oberflächen ergaben im Abriebverhalten keine Unterschiede. Deutliche Verbesserungen konnten aber bei Plasmafunktionsschichten auf Basis von HMD-SO erreicht werden. Die Vergleichsuntersuchungen zeigten aber auch, dass es wesentlich schwieriger ist, mit den gleichen Schichten auf den PU 200 Folien eine deutliche Abriebminderung für eine Prallschrägbelastung zu erzielen als auf Melinex - Folien. Die abriebärmsten Schichten, die im Rahmen dieses Verbundprojektes hergestellt wurden, lieferte ein über den Plasmatyp 5 hergestelltes mit 800 nm relativ dickes Schichtsystem auf einer Melinex-Folie.

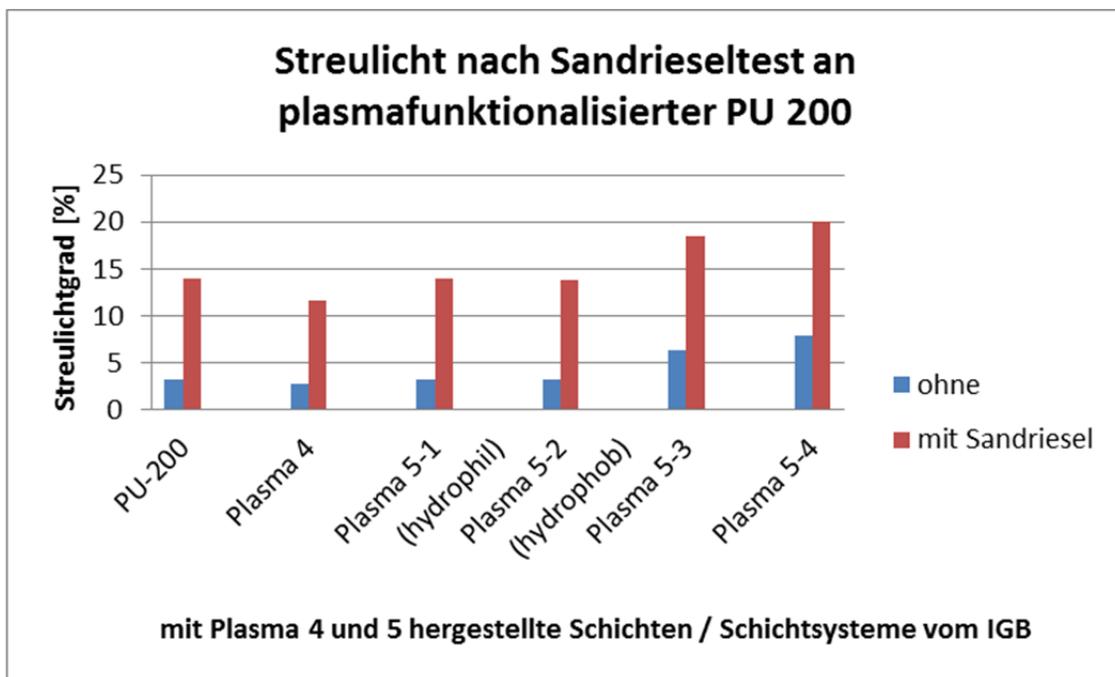


Abbildung 80: PU 200 mit verschiedenen Plasmafunktionsschichten.

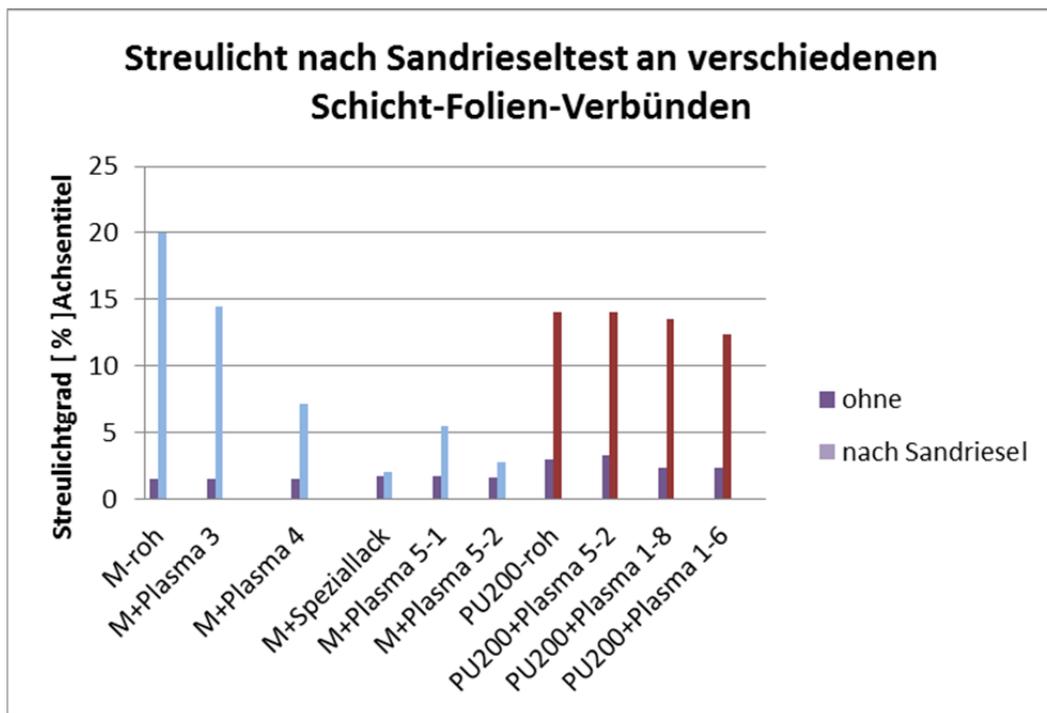


Abbildung 81: Melinex-Folie und PU-Folie mit verschiedenen Plasmafunktionsschichten.

Wie ausführlich beschrieben, wurden im Rahmen dieses Projektes verschiedene Oberflächenstrukturen auf Folien hergestellt, mit dem Ziel weitere Reduzierungen in der Eis- und Schmutzanhaftung sowie beim Abrieb zu erreichen. An diesen vorstrukturierten Folienoberflächen wurden vergleichend zu den bisher ausgerüsteten Oberflächen die vorgesehenen Funktionstests durchgeführt: Benetzung: Anti-Eis, Anti-Schmutz, Abriebreduzierung.

### Geprägte PU-Folien

#### Anti-Eis-Anhaftung

An einer noch nicht optimal geprägten PU-Folie, die mit Plasma 1 behandelt wurde, wurde die Eisanhaftung am Fraunhofer IGB im Vergleich zur unbehandelten PU-Folie gemessen. Mit der geprägten Struktur A konnte die Haftkraft um mehr als 50 % reduziert werden.

#### Anti-Schmutz

Die Teststrukturen wurden mit einem Modellschmutz 1 in mehreren Zyklen beaufschlagt. Ohne eine weitere Ausrüstung nahm die Schmutzanhaftung schon nach drei Zyklen deutlich zu. Hier besteht für einige Applikationen noch Optimierungsbedarf.

#### Abriebreduzierung

Die geprägten Teilstrukturen wurden sowohl hinsichtlich Gleitverschleiß mit dem Tape Abraser als auch hinsichtlich Prallschrägbelastung mit dem Sandrieselgerät untersucht. Die

Strukturen B und D werden für aerodynamische Applikationen bevorzugt. Ohne eine Ausrüstung konnte bei diesen Strukturen jedoch keine deutliche Abriebminderung erreicht werden. Parallel zu diesen Arbeiten wurden im Hinblick auf die Demonstratorversuche bei EADS eine Prägemaske in DINA4-Größe mit nur noch Struktur B und D gefertigt und dem Fraunhofer IGB für Anti-Eis-Ausrüstungen übergeben.

Auf allen geprägten Oberflächenstrukturen hatte das Fraunhofer IGB auch Kratzschichten appliziert, jedoch waren einige Beschichtungsdurchläufe für die Optimierungen notwendig, um die Beschichtungsparameter so einzustellen, dass keine Schädigung der geprägten Strukturen eintrat. Die ursprünglich geplanten Funktionstests konnten daher noch nicht alle durchgeführt werden.

#### 4.3.3.2 Untersuchung der Benetzung an plasmamodifizierten Vliesstoffen

Die im Rahmen dieses Teilvorhabens plasmafunktionalisierten vormetallisierten Vliesstoffe wurden mit Testtinten und Kontaktwinkelmessungen hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens als Funktion der Lagerzeit untersucht. Sowohl hydrophil als auch hydrophob eingestellte Vliesoberflächen blieben lagerstabil (siehe nachfolgende Tabelle).

Material	Oberflächen- spannung	Oberflächen- spannung	
	mN / m	mN / m	
	dt = 1 h	dt = 1000 h	
Al-Vliesstoff	60 +/- 15	45 +/- 15	
Al-Vliesstoff + B + H1	66 +/- 5	66 +/- 5	hydrophil
Al-Vliesstoff + B+ Plasma 1	< 28	< 28	hydrophob

**Tabelle 6: Oberflächenspannung von Metallschichten nach Lagerung an Luft (mit und ohne nanostrukturierte Beschichtung). B. dünne gesputterte Barrierschicht, H1:dünne gesputterte Oxidschicht.**

Hydrophil : B + H1



Hydrophob: Plasma 1



Abbildung 82: Metallisierte Vliesstoffoberflächen (Al) mit hydrophiler (links unten). Und hydrophober Ausrüstung (rechtes Bild, rechts). Ohne eine Ausrüstung verändern die Benetzungseigenschaften von ursprünglich hydrophil nach hydrophob.



Abbildung 83: Vergrößerter Ausschnitt der definiert hydrophob und hydrophil ausgerüsteten Vliesstoffe.

### Korrosionsbelastungen

Für weitere Applikationen sind neben den stabilen Benetzungseigenschaften auch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit erforderlich. Die ausgerüsteten Vliesstoffe wurden daher umfangreich im Hinblick auf eine Korrosionsminderung untersucht. Die verschiedenen Korrosionsbelastungen an den Schichtsystemen erfolgten mit dem Wasserdampftest (98 °C, 2

h) und der Lagerung in den korrosiven Medien: VE-Wasser, NaCl-Lösung (5%), konzentrierte Schweisslösung sowie einem alkoholhaltigen Glasreiniger.

Ermittelt wurden der Ablösungsgrad der Schichten und die Änderung des Kontaktwinkels nach den einzelnen Korrosionsbelastungen. An den relativ guten Schichten mit einem geringen Ablösungsgrad wurde der Flächenwiderstand gemessen. Im Hinblick auf den Einsatz als Feuchtesensor sollte der Flächenwiderstand nach der Korrosionsbelastung nur eine Erhöhung um ca. 10 % erfahren. Die Auswertungsergebnisse von einem der untersuchten Schichtsysteme sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Mit dem Hafttest in Anlehnung an DIN 2409 konnten keine Schichtablösungen ermittelt werden. Anhand der umfangreichen Korrosionstests in den vorgesehenen Flüssigkeiten wurde jedoch festgestellt, dass kleine partielle Schichtablösungen auftraten und der Flächenwiderstand bei den metallisierten Vliesstoffen nach 1000 h in der Salzlösung um bis zu 45 % (Sollwert: < 10 %) zunahm und damit schlechter wurde (siehe Tabelle 7). Nach der Lagerung in der konzentrierten Schweißlösung waren die Flächenwiderstände um Faktoren schlechter. Mit den realisierten Schichtsystemen konnten auf den Vliesstoffmustern gegenüber der ungeschützten Al-Referenzprobe jedoch verbesserte Korrosionsbeständigkeiten erzielt werden. Jedoch gibt es einen weiteren Optimierungsbedarf, damit die Verbundsysteme für hohe Anforderungen applikationsfähig sind.

## Hydrofil ausgerüstete Vliesstoffoberfläche

Funktionseigenschaften der Schichtsysteme						
nach Korrosionstests			nach Korrosionstests			
Muster II - 3	Basis	Haftschicht		Schutzschicht		
hydrofile Oberfläche	Al [nm]	H2 [nm]	Ablösungs-grad der Schicht(en)	Plasma 5 [nm]	Ablösungs-grad der Schicht(en)	Änderung des Kontaktwinkels [°]
	100	5		300		
	einseitig	beidseitig		beidseitig		
		R		R		
Ausgangszustand		8,2		8,6		10 - 20
nach Lagerung in: (240 h)						
Salzlösung [5%]		18	partielle Ablösung	9 - 12	sehr geringe Ablösung	+ 10
konz. Schweißlösung (240 h)		200 M	partielle Ablösung	9 - 12	sehr geringe Ablösung	+ 10
Glasreiniger (240 h) (unverdünnt)		> 200 M	Ablösung der Schichten	> 200 M	sehr geringe Ablösung	+ 10
R: Flächenwiderstand in Ohmsqr						

R: Flächenwiderstand in Ohm/sqr,  
Hafttest mit Tesa:-> Mischbruch an abgelösten Schichten

### -> Vliesstoff mit verbesserten Korrosionseigenschaften

Tabelle 7: Ergebnisse aus Korrosionsschnelltests an Schichtsystemen aus H2 /Al/ H2 und Plasma 5.

Erste von der Firma PINK auf vormetallisierter Bahnware im Versuchsrollcoater applizierte Plasmafunktionsschichten, die auch zur Korrosionsverbesserung ausgewählt wurden, konnten entsprechend getestet werden und zeigten schon erste Verbesserungsansätze. Jedoch bedarf es hier auch einer weiteren Optimierung.

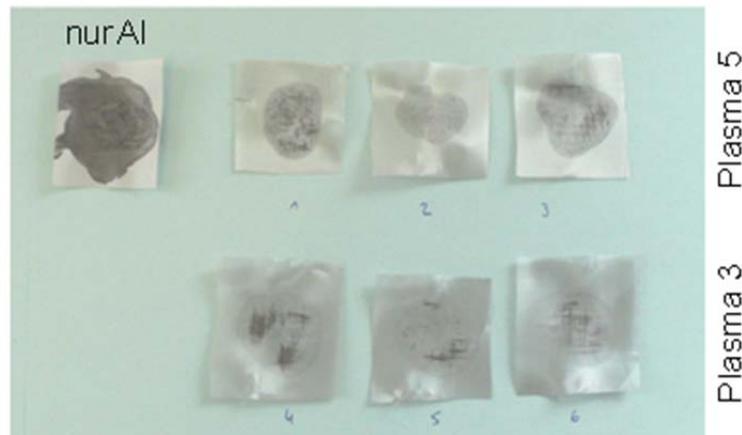
#### 4.3.3.3 Untersuchung der Benetzung an plasmamodifizierten Geweben

Ähnliche Ergebnisse wie auf den metallisierten Vliesstoffen konnten nach den Schichtoptimierungen der Haftvermittlerschichten und den nanostrukturierten Plasmaschichten erzielt werden. Allerdings sind auf den Gewebestrukturen deutlich dickere Schichten notwendig als auf glatten Vliesstoffen. Die infolge von Abschattungseffekten dünneren Schichten an den Knotenstellen sind dabei ohne eine ausreichend dicke Plasmafunktionsschicht als Schutzschicht schnell korrodiert.

Die Plasmafunktionsschichten auf den vormetallisierten Gitterstrukturgewebeabschnitten waren vom Fraunhofer IGB hydrophob oder hydrophil eingestellt worden. Auch bei diesen Substraten ließ sich der nach der Trocknung anhaftende Modellschmutz von den Oberflächen gut entfernen, wenn diese hydrophob mit dem Plasmaprozess 1, 2 oder 4 ausgerüstet waren. Aber auch hydrophil eingestellte Schichten (Prozess 3, 5) ermöglichten noch eine

relativ gute Abreinigung. Der Schmutz auf der reinen Aluminiumschicht ließ sich nicht entfernen.

Nanostrukturierte aluminisierte Gewebemuster  
nach Abreinigung des Modellschmutzes 1



**Abbildung 84:** Vergleich von metallisierten Gewebemustern nach der Abreinigung: nur mit Al-Schicht, mit Plasma 5-Ausrüstung, mit Plasma 3-Ausrüstung.

### Herstellung von Demonstratoren

Mit dem im Rahmen dieses Verbundprojektes erarbeiteten Wissen über Plasmafunktions-schichten, mit denen definierte Benetzungseigenschaften einstellbar sind, gleichzeitig aber auch korrosionsverhindernd wirken, wurde ein einfacher Feuchtesensor auf Vliesstoffbasis als Demonstrator hergestellt. Dazu wurde ein vollflächig mit Aluminium beschichteter Vliesstoff zunächst strukturiert und mit einem Schichtsystem, das für Wasser hydrophil eingestellt ist, korrosionsfest ausgerüstet. Benetzt nun ein Wassertropfen zwei Leiterbahnen und damit auch den unmetallisierten Vliesstoffstreifen, so werden die Leiterbahnen kurzgeschlossen und man kann einen endlichen Widerstand messen. Ohne die benetzende Wasserschicht wird ein Widerstand von  $R > 10^9$  Ohm gemessen.



**Abbildung 85: Realisierung einer Basiseinheit für die Herstellung eines Feuchtesensors.**

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### Prozessentwicklung für Anti-Eis-Beschichtungen und reibungsmindernde Schichten

Im Rahmen des Projektes wurden für die Herstellung von Anti-Eis-Folien und für die Produktion von reibungsarmen Hybrid-Wälzlagern Plasma-Beschichtungsprozesse entwickelt. Als Vakuumverfahren zeichnet sich diese Art von Beschichtungsmethode durch einen vergleichsweise sehr geringen Einsatz von Betriebsstoffen aus und ist für die Funktionalisierung sowohl von dreidimensionalen Körpern als auch von Folienware prädestiniert. Mit Hilfe der entwickelten Beschichtungsprozesse lassen sich sehr dünne, weniger als einhundert Nanometer dicke Schichten auf Oberflächen aufbringen, ohne die optimierten Grundeigenschaften des Materials zu verändern: nur die Oberfläche wird hinsichtlich ihrer Anwendung gezielt angepasst. Bei der Aufskalierung der Prozesse auf industriell nutzbare Plasmabeschichtungsanlagen dienten die erarbeiteten Verfahrensparameter als Basis. Als Ergebnis konnte die Eishaftung auf beschichteten PU-Folien in Laborexperimenten um über 90% reduziert werden. Durch die Plasmabeschichtung ist es zudem gelungen die Reibung in Wälzlagern noch weiter zu reduzieren. Somit tragen die Plasmabeschichtungen zu einer nachhaltigen, ressourcenschonenden Produktion bei, da Energie sowohl bei der Enteisung von Oberflächen als auch Energie, die durch Reibung in Wälzlagern verloren geht, eingespart wird.

### Plasmafunktionalisierung von Folien, Vliesstoffe und Gewebe

Im Rahmen dieses Verbundvorhabens konnten auf verschiedenen Folien-, Vliesstoff- und Gewebeoberflächen nicht nur definierte Benetzungseigenschaften (langzeitstabil) eingestellt werden, sondern diese zugleich auch zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bei geeigneter Auswahl der Schichtkomponenten genutzt werden.

Die Architektur von abriebmindernden Schichten konnte für Melinex-Folien erarbeitet werden, auf PU-Folien sind noch weitere Anpassungsarbeiten zu leisten. Mit darauf optimierten Ausrüstungen sollen dann weitere Verbesserungen hinsichtlich Anti-Eis- und Anti-Schmutzanhaftung sowie in der Abriebbeständigkeit erzielt werden.

### Simulation der Tribologie in Wälzlagern

Zur Thematik Simulation der Tribologie in Wälzlagern konnte ein erster Schritt in Richtung Verständnis der Prozesse an der Grenzfläche während des Reibungsvorgangs gemacht werden. Eine realistische Methode zur Beschreibung des mechanischen Vorgangs mittels Molekulardynamiksimulationen konnte verifiziert werden.

Auf Basis der chemischen Analyse der Plasmabeschichtung wurde zunächst eine amorphe, glasartige Struktur aus mittelkettigen, verzweigten, perfluorierten Molekülen durch gängige Algorithmen erstellt. Anschließend wurden diese Moleküle zu einer vernetzten Schicht verknüpft. Diese amorphe, weiche, raue und hydrophobe polytetrafluoroethylen(PTFE)-artige Schicht repräsentierte die chemische Zusammensetzung der Plasmabeschichtung und wurde im Rahmen der klassischen Molekulardynamik-Simulationen als zweidimensional unend-

liche Schicht behandelt. Durch Stapelung zweier Schichten und Verschieben der Schichten gegeneinander durch eine virtuelle Feder konnte Reibung analog zum Coulomb-Tribometer simuliert werden. Die Normalkraft, auch Last genannt, wurde konstant gehalten durch eine konstante Fläche und konstanten Druck, der durch den Simulations-Barostaten geregelt wurde. Als Modell für das unter Umgebungsbedingungen nicht zu vermeidende Kondensat von vor allem Wasser aber auch kurzkettingen Kohlenwasserstoffen wurde eine Kondensat-Schicht von 0,75 Monolagen Wasser auf jeder Oberfläche angenommen. Da Wasser bei Weitem das häufigste Molekül im Kondensat ist, und die Konzentration der Kohlenwasserstoffe unbekannt ist, schien dies das praktikabelste Modell zu sein. Dieser Simulationsansatz konnte im Rahmen des Projekts verifiziert werden: Wie erwartet ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Reibkraft und Normalkraft. Für Grenzreibung, also sehr wenige Schmiermittelmoleküle zwischen den Schichten, wurde keine Abhängigkeit des Reibwerts von der Schergeschwindigkeit erwartet und auch in den Simulationen beobachtet. Die Beschreibung der Schicht über ein gängiges Kraftfeld für Perfluoroalkane [28] konnte validiert werden über den Vergleich zwischen simuliertem und experimentell bestimmtem Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche. Anschließend wurden Sensitivitäten der Ergebnisse überprüft gegenüber Temperatur und Dicke des Schmiermittelfilms. Bezüglich des thermischen Verhaltens ergab sich ein exponentiell abnehmender Zusammenhang zwischen Reibkoeffizient und Temperatur. Der Reibwert reagiert deutlich unterhalb der Raumtemperatur sensibler auf die Temperatur als bei der Simulationstemperatur von 25 °C, und Messungen mit einer Thermokamera ergaben eine Lagerbetriebstemperatur, die ohnehin lediglich 6 °C darüber lagen. Allerdings ist die Temperatur im direkten Kontakt der Reibpartner genau im Moment des Überrollens durch den Wälzkörper nicht messbar. Der Einfluss der Schmiermittelfilmdicke allerdings ist sehr drastisch, es wurde verglichen zwischen dem als minimal angenommenen Kondensat-Film und dem völligen Fehlen jeglicher Moleküle zwischen den Schichten, und der Reibkoeffizient ohne Kondensat war im Mittel etwa 2,3-mal so groß wie im realitätsnäheren Fall.

In Zukunft können andere Schichtdicken des Kondensats und auch andere Schmiermittel in die Betrachtungen einbezogen werden. Im Rahmen des Projektes konnte die Struktur eines Perfluoropolyether(PFPE)-Schmierstoffs gut modelliert werden. Aufgrund der Schwerpunktsetzung des Projektes auf wässrige Medien wurde diese Information bisher allerdings nicht für Simulationen eingesetzt. Untersuchungen zum Reibverhalten mit diesem Hochleistungsschmierstoff sind jedoch sehr interessant. Darüber hinaus können weitere Ziele sein, einen Ansatz zur Bestimmung, wie viel der vermeintlichen Kontaktfläche zwischen den Schichten tatsächlich Kontaktfläche ist, zu entwickeln, und wie viel Schmiermittel unter den entstehenden hohen Drücken zwischen den Schichten verbleibt. Auch hierfür bietet die Molekulardynamiksimulation Möglichkeiten, da das Herausquetschen des Schmiermittels simuliert werden kann. Außerdem ist die Einbeziehung des Verschleißes in die Simulationen über die Beschreibung mit so genannten reaktiven Kraftfeldern relevant, da der bisherige Ansatz keinen Bindungsbruch erlaubt und so lediglich die Mechanik, nicht jedoch die Chemie der Reibung beschreibt. Inwieweit Abriebpartikel oder der Materialübertrag von einer Schicht auf die andere die Reibung beeinflussen, ist durchaus von Interesse.

## Simulation der Eisbildung

Die Simulationen zum Gefrieren von Wasser und zur Vereisung von plasmamodifizierten Oberflächen haben gezeigt, dass diese Prozesse auf molekularer Ebene abbildbar und durch rechnergestützte Methoden, wie die klassische Molekulardynamik-Simulation, untersuchbar sind. Das zu diesem Zweck benutzte Wassermodell (TIP4P/Ice) ist in der Lage, die thermodynamischen Eigenschaften von flüssigem Wasser und Eis in der Nähe des Gefrierpunkts und bis zu einer Unterkühlung von  $-30^{\circ}\text{C}$  verlässlich abzubilden; die Dynamik wird ebenfalls mit für unsere Zwecke annehmbarer Genauigkeit reproduziert. Der Vorteil molekularer Simulationen liegt darin begründet, dass sie in der Lage sind, den Zustand der Metastabilität, der beim Gefrieren von unterkühltem Wasser von entscheidender Bedeutung ist, ganz natürlich und ohne zusätzliche Annahmen zu beschreiben, was mit keiner anderen Methode möglich ist. Der Preis, den man für diese realistische Beschreibung unter Berücksichtigung atomistischer Details zahlen muss, liegt in der Begrenzung der Systemgröße, die innerhalb akzeptabler Zeitspannen zu simulieren ist. Diese Beschränkung lässt es gegenwärtig zu, etwa 100.000 Atome, was ca. 20.000 Wassermolekülen auf einem Schichtmodell mit einer Fläche von 150-200 nm<sup>2</sup> entspricht, für rund 100 ns zu simulieren. Da der Durchmesser von Wassertropfen, die aus 20.000 Molekülen bestehen, in der Größenordnung von 10 nm liegt, werden Effekte beobachtbar, die im Experiment, das Wassertropfen mit einem Durchmesser im Bereich von Mikro- bis Millimetern verwendet, und im alltäglichen Umgang mit Wasser keine Rollen spielen. So wird z.B. der Gefrierpunkt von reinem Wasser im Gleichgewicht für sehr kleine Systeme um 15-20 Grad zu tieferen Temperaturen verschoben. Ferner ist es nicht möglich, den Nukleationsprozess der Eisphase auf plasmamodifizierten Schichten zu studieren, weil die dafür notwendigen Simulationszeitspannen weit außerhalb des derzeit Machbaren liegen. Zur Umgehung dieser Problematik wird der auf die Schicht aufgebrachte Wassertropfen in seinem Inneren mit einem Eiskeim ausgestattet, so dass das Anfrieren des Tropfens beobachtet und anschließend die Struktur des Eises an der Oberfläche untersucht werden können.

In naher Zukunft soll auch die Haftstärke des angefrorenen Wassertropfens auf der Oberfläche durch Anlegen einer äußeren Kraft und Abziehen des Tropfens bestimmt werden; die benötigte Zugkraft kann dann für verschiedene Oberflächen bestimmt und mit der Beschaffenheit der Schicht korreliert werden.

Als Ausblick für die fernere Zukunft bliebe die Möglichkeit, die Nukleation der Eisphase an der Grenzfläche eines unterkühlten Tropfens mit der Substrat-Oberfläche durch spezielle Simulationstechniken zu untersuchen. Solche Techniken begünstigen künstlich das Eintreten seltener Ereignisse, wie die spontane Bildung eines ausreichend großen Eiskristalls in diesem Fall; das gegenwärtige Problem bei der Anwendung dieser Techniken liegt darin, dass ein Vorwissen über den zu beobachtenden seltenen Prozess vorhanden sein muss, damit die Dynamik des Systems in die richtige Richtung gelenkt werden kann. Zu diesem Zweck sind weitere Voruntersuchungen zum Verhalten von Wasser und Eis in der Grenzflächenregion zu plasmamodifizierten Schichten nötig. Die bereits in diesem Projekt bestimmten Kontakt- oder Randwinkel von Wassertropfen auf unterschiedlichen Oberflächen bei verschiede-

nen Temperaturen geben Anlass zur Hoffnung, dass diese Systeme durch die verwendeten Modelle adäquat beschrieben werden und dass der Aufwand, weitere Simulationen zur Eisbildung durchzuführen, lohnend sein wird. Das ultimative Ziel besteht weiterhin darin, durch ein detailliertes Verständnis der Prozesse bei der Vereisung von Oberflächen das Design wirkungsvoller Anti-Icing-Beschichtungen zu unterstützen.

## **Anlagenbau**

Der Nachweis, dass die vom Projektpartner Fraunhofer IGB entwickelten Beschichtungsprozesse auch im größeren Maßstab realisierbar sind, wurde erbracht. Für den Bereich der Folien und Vliese ist zu beachten, dass die erreichte Bahngeschwindigkeit von einigen zig Zentimetern bis wenigen Metern pro Minute wesentlich geringer ist als in marktüblichen PVD-Beschichtungsanlagen. Da die Plasmareaktionen nicht beliebig beschleunigt werden können, kann eine wesentliche Erhöhung der Bahngeschwindigkeit nur mit einer Verlängerung der Behandlungstrecke einhergehen, was im Vakuum freilich kostspielig ist. Die hier vorgestellten Beschichtungen werden also im gehobenen Preissegment beheimatet sein, auch wenn eine speziell auf diese Anwendung abgestimmte Anlage sicherlich eine höhere Produktivität aufweisen wird als die gegenwärtige Versuchsanlage.

## **Untersuchung der Reibung an plasmamodifizierten Wälzlagerkomponenten**

Im Bereich der Reibungsreduzierung an Wälzlagern für die Produktionstechnik wurden zwei aussichtsreiche Schichten identifiziert, die  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht mit einer Dicke von 54 nm und die  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Plasmaschicht mit einer Dicke von 10 nm. Beide Schichten können unter verschiedenen Bedingungen zu einer Reduzierungsreibung der Wälzlager beitragen.

Für die  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Plasmaschicht ergab sich in Kombination mit PFPE-Sonderschmierstoffen und fetthaltigen Medien wie Milch eine Reduzierung der Lagerreibung um bis zu 40 %. Vor allem im Bereich der Mischreibung konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Jedoch ist der Einfluss der Schicht bei Schmierung mit Milch nur kurzzeitig vorhanden, da die Reibung nach dem Einlauf durch den hohen Fettgehalt des Mediums dominiert wird. Bei Schmierung mit PFPE-Schmierstoffen wurde ebenfalls ein Einlaufverhalten der Schicht beobachtet, dieser führt zu einer Reduzierung der Reibung.

Die  $\text{CHF}_3$ -Plasmaschicht beeinflusst die Lagerreibung vor allem bei Einsatz von wässrigen und sauren Medien. Sie führt zu einer Reibungsreduzierung, die wie bei der  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Plasmaschicht im Mischreibungsbereich am deutlichsten ausgeprägt ist. Sie liegt in einer Größenordnung von 50 %. In Kombination mit einem verbesserten Reinigungsverhalten des Hybridlagers zeigt diese Schicht das größere Potential für die Anwendung in Produktionsanlagen der Abfülltechnik. Eine Verringerung der Reibung wirkt sich direkt positiv auf die Effizienz einer solchen Anlage aus und kann zu einer Verringerung der Verlustleistung um bis zu 40 % beitragen. Eine Validierung der Ergebnisse in der realen Anwendung steht aus.

Im Rahmen des Projektes konnten die plasmamodifizierten Wälzlagerkomponenten auch mittels eines Tribometers untersucht werden. Der Aufbau ist analog zum Stift-Scheibe-

Tribometer, als Reibpartner wurden eine Keramikkugel aus Siliziumnitrid mit 4,763 mm Durchmesser und ein rotierender Zylinder aus Wälzlagerstahl eingesetzt. Drei verschiedene Schmierzustände wurden untersucht: erstens kein Schmierstoff, zweitens hochreines Wasser als Schmierstoff, drittens Perfluoropolyether(PFPE)-Hochleistungsschmierstoff. Darüber hinaus wurden vier verschiedene Beschichtungszustände berücksichtigt: erstens beide Reibpartner unbeschichtet, zweitens beide beschichtet, drittens Kugel beschichtet und Probenkörper unbeschichtet sowie viertens umgekehrt.

Je nach Schmierzustand ergaben sich unterschiedliche Ergebnisse: Ohne Schmierstoff bedeutete eine Beschichtung der Kugel keine nennenswerte Verringerung der Reibung, wohingegen eine Beschichtung des Probenkörpers den Reibwert drastisch erhöhte. Allerdings verhinderte die Beschichtung Verschleiß. Darüber hinaus ist die Gleitreibung nur einer von vielen Beiträgen zum gesamten Reibmoment des Lagers, so dass aufgrund dieser Ergebnisse nicht von einer Lagerbeschichtung für den Einsatz im Trockenlauf abgeraten werden sollte. Für die Schmierung mit hochreinem Wasser ergab sich, dass die Beschichtung der Kugel wiederum keinen signifikanten Einfluss auf den Reibwert hat, jedoch die Beschichtung des Probenkörpers die Reibung stark verringert um etwa 40%. Darüber hinaus ist weniger Verschleiß zu beobachten, wenn beide Reibpartner beschichtet sind, als wenn nur einer beschichtet wurde. Für die Schmierung mit PFPE ergab sich zwar nur eine geringe Verringerung der Reibung durch Beschichtung des Probenkörpers allein; die Kugel allein zu beschichten und besonders beide Körper zu beschichten reduzierte den Reibwert um bis zu 15%. Dies ist jedoch beachtlich angesichts der Tatsache, dass es sich um einen Hochleistungsschmierstoff handelt, der zusätzlich zum geringen Reibwert auch jeden Verschleiß verhindert.

### **Vereisungstestsysteme**

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen laborbasierte Testmethoden zu entwickeln, mit denen das Vereisungsverhalten beim Auftreffen unterkühlter Tröpfchen auf Oberflächen (z.B. Flugzeugflügel) kostengünstig und realitätsnah untersucht und bewertet werden können. Es handelt sich dabei um die Untersuchung des Eisbildungsverhaltens mittels Tropfenfalltest (mit und ohne Luftströmung), der Eishaftung mittels dynamischer Anregung sowie des Eisbildungs- und Eiswachstumsverhaltens unter Flugbedingungen mittels Labor-Windkanal (bis  $-30\text{ °C}$  und 0,45 Mach). Es stehen damit erstmals Testmethoden dieser Art und in dieser Zusammenstellung in einem Entwicklungslabor zur Verfügung. Mithilfe der Testmethoden konnten verschiedenste Oberflächen untersucht und so festgestellt werden, dass strukturierte, Plasma modifizierte Kunststofffolien, wie im Projekt entwickelt, eine deutliche Reduzierung der Eishaftung bewirken können.

## 6 Veröffentlichungen

V.C. Weiss, M. Rullich, C. Köhler, and T. Frauenheim, Kinetic aspects of the thermostatted growth of ice from supercooled water in simulations, J. Chem. Phys. 135, 034701 (2011).

M. Haupt, Eisfreie Tragflächen durch Nanostrukturierung, Plasma + Oberfläche, Magazin Verlag Hightech Publications KG; 2011 p. 23.

M. Haupt, Eisfreie Tragflächen, ke - Konstruktion & Engineering 2011;(04)

M. Haupt, Eisfreie Tragflächen, PLAST Verarbeiter 2011;(4):61.

M. Haupt, Ice-free wings by Nanostructuring, International Journal of Materials Research 2011;102(5):596.

## 7 Danksagung

Dieses Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmenkonzept „Forschung für die Produktion von morgen“ gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut.

Die Projektpartner danken dem BMBF für die Förderung des Projektes und dem Projektträger Karlsruhe für die Betreuung.

Das BCCMS (Universität Bremen) dankt dem BMBF und dem Projektträger Karlsruhe für die gewährte Unterstützung und die großzügige Aufstockung der Rechnerinfrastruktur, die viele der sehr zeitintensiven Simulationen im Rahmen dieses Projektes erst möglich gemacht hat. Die freundliche Erlaubnis der AG Brinksmeier (Labor für Mikrozerspanung, Universität Bremen), die tribologischen Messungen am institutseigenen Stift-Scheibe-Tribometer durchführen zu dürfen, soll ebenfalls nicht unerwähnt bleiben.

## 8 Literatur

- [1] Untersuchung zur Ermittlung des Forschungs- und Handlungsbedarfes in der „Produktionstechnik zur Erzeugung funktionaler Oberflächen“, Status und Perspektiven im Auftrag vom BMBF und PTKA 2008.
- [2] M. H. Müser, Der mikroskopische Ursprung der Reibung, Physik Journal (2003), **9**, 43.
- [3] Y. Hu, S. Granick, Microscopic study of thin film lubrication and its contributions to macroscopic tribology, Tribology Letters (1998), **5**, 81.
- [4] K. Kato, Microtribology, Tribotest 2006, **12**, 201.
- [5] M. Scherge, J. A. Schaefer, Macro- and microtribology - similar results, different origins? Tribotest (2001), **7**, 245.
- [6] E. Santner, Developments in tribological materials in the next millennium, Tribotest 2000, **7**, 155.
- [7] T.D. Blake, The physics of moving wetting lines Journal of Colloid and Interface Science (2006), **299**, 1-13.
- [8] M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, Ch. Oehr, Fluorocarbon nano coatings for specific surface functionalization, NanoS (2006), **1**, 23.
- [9] E. A. Whalen, A. P. Broeren, und M. B. Bragg, „Characteristics of Runback Ice Accretions and Their Aerodynamic Effects“, in Air Traffic Organization Operations Planning Office of Aviation Research and Development, Springfield, Virginia 22161: National Technical Information Service (NTIS) (2007).
- [10] [www.austrianwings.info](http://www.austrianwings.info) (2011).
- [11] R. Buck, „Aircraft Icing“, AOPA Air Safety Foundation (2008).
- [12] Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Dr. Michael Leasure, Department of Aviation Technology, 1401 Aviation, West Lafayette, IN, 47907-2015.
- [13] [www.nanodyn.de](http://www.nanodyn.de) (2011).
- [14] Abbildung mit freundlicher Genehmigung der PINK GmbH Thermosysteme.
- [15] M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, und C. Oehr, „Fluorocarbon nano coatings for specific surface functionalization“, NanoS, Nr. 01.06, S. 23-29 (2006).
- [16] J. Barz, M. Haupt, U. Vohrer, H. Hilgers, und C. Oehr, „Ultrathin carbon–fluorine film processing“, Surface and Coatings Technology, Bd. **200**, Nr. 1-4, S. 453-457 (2005).

- [17] M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, und C. Oehr, „Fluor-Kohlenstoff-Nanoschichten zur gezielten Oberflächenfunktionalisierung“, *Vakuum in Forschung und Praxis*, Bd. **17**, Nr. 6, S. 329-335 (2005).
- [18] N. H. Fletcher, „The freezing of water“, *Sci. Prog., Oxf.*, Bd. **54**, S. 227-241 (1966).
- [19] K. Matsumoto und T. Kobayashi, „Fundamental study on adhesion of ice to cooling solid surface“, *International Journal of Refrigeration*, Bd. **30**, Nr. 5, S. 851-860 (2007).
- [20] J. Wang, Z. Liu, Y. Gou, X. Zhang, und S. Cheng, „Deformation of freezing water droplets on a cold copper surface“, *Science in China Series E: Technological Sciences*, Bd. **49**, Nr. 5, S. 590-600 (2006).
- [21] V. Dutschk, Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaser-verstärkten Thermoplasten, Dissertation Universität Dresden (2000).
- [22] L. E. Raraty und D. Tabor, „The Adhesion and Strength Properties of Ice“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Bd. **245**, Nr. 1241, S. 184-201 (1958).
- [23] K. Matsumoto und Y. Daikoku, „Fundamental study on adhesion of ice to solid surface: Discussion on coupling of nano-scale field with macro-scale field“, *International Journal of Refrigeration*, Bd. **32**, Nr. 3, S. 444-453 (2009).
- [24] H. R. Baker, W. D. Bascom, und C. R. Singleterry, „The adhesion of ice to lubricated surfaces“, *Journal of Colloid Science*, Bd. **17**, Nr. 5, S. 477-491 (1962).
- [25] O. Parent und A. Ilinca, „Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review“, *Cold Regions Science and Technology*, Bd. **65**, Nr. 1, S. 88-96 (2011).
- [26] A. Siegmann, G. Meola, und M. Hirayama, „ANTIFREEZE BESCHICHTUNGEN FÜR ROTORBLÄTTER VON WINDENERGIEANLAGEN“, Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK, Bundesamt für Energie, Projekt Nr.: 102660, Vertrag Nr.: 153445 (2009).
- [27] J. L. Laforte, M. A. Allaire, und J. Laflamme, „State-of-the-art on power line de-icing“, *Atmospheric Research*, Bd. **46**, Nr. 1-2, S. 143-158 (1998).
- [28] E. K. Watkins and W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4118 (2001).
- [29] B. N. J. Persson, „Sliding Friction – Physical Principles and Applications“, Springer NanoScience and Technology Series, Springer Berlin Heidelberg (1998).
- [30] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. Garcia Fernandez, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).

- [31] S. W. Rick, J. Chem. Phys. **120**, 6085 (2004).
- [32] V. Buch, P. Sandler, and J. Sadlej, J. Phys. Chem. B **102**, 8641 (1998).
- [33] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
- [34] J. A. Hayward and J. R. Reimers, J. Chem. Phys. **106**, 1518 (1997).
- [35] M. A. Carignano, P. B. Shepson, and I. Szleifer, Mol. Phys. **103**, 2957 (2005).
- [36] H. Nada and Y. Furukawa, J. Crystal Growth **283**, **242** (2005).
- [37] V. C. Weiss, M. Rullich, C. Köhler, and T. Frauenheim, J. Chem. Phys. **135**, 034701 (2011).
- [38] R. Garcia Fernandez, J. L. F. Abascal, and C. Vega, J. Chem. Phys. **124**, 144506 (2006).
- [39] J. L. F. Abascal, R. Garcia Fernandez, C. Vega and M. A. Carignano, J. Chem. Phys. **125**, 166101 (2006).
- [40] H. A. Wilson, Philos. Mag. **50**, 238 (1900).
- [41] J. Frenkel, Phys. Z. Sowjetunion **1**, 498 (1932).
- [42] D. Rozmanov and P. G. Kusalik, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 15501 (2011).
- [43] M. M. Conde, C. Vega, and A. Patrykiewicz, J. Chem. Phys. **129**, 014702 (2008).
- [44] R. G. Pereyra, I. Szleifer, and M. A. Carignano, J. Chem. Phys. **135**, 034508 (2011).
- [45] J. G. Dash, H. Fu, and J. S. Wettlaufer, Rep. Prog. Phys. **58**, 115 (1995).
- [46] D. N. Theodorou and U. W. Suter, Macromolecules **18**, 1467 (1985).
- [47] U. Schulz, N. Kaiser, Vakuum in Forschung und Praxis **20**, Nr. 3, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2008).