

Abschlussbericht zur Projektphase 1

„Ressourcenschonende funktionale Beschichtungen“

gefördert unter dem Aktenzeichen 30290 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Laufzeit: 24.04.2012 – 31.10.2013 (Projektphase 1)

durchgeführt von: Rhenotherm Kunststoffbeschichtungs GmbH
Peter-Jakob-Busch-Straße 8
47906 Kempen



Projektleiter: Herr Dr.-Ing. Volkmar Eigenbrod

Kempen im September 2013

**Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	30290	Referat	Fördersumme	119.000 €
----	--------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel **Ressourcenschonende funktionale Beschichtungen**

Stichworte Leichtbau, funktionale Beschichtungen, Oberflächenmodifizierung, oleophobe Oberflächen

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 Monate	24.04.2012	31.10.2013	1

Zwischenberichte	31.12.2012
------------------	------------

Bewilligungsempfänger	Rhenotherm Kunststoffbeschichtungs GmbH	Tel	02152/914124
	Peter-Jakob-Busch-Str. 6 – 8	Fax	02152/914120
	47906 Kempen	Projektleitung	Volkmar Eigenbrod
		Bearbeiter	Christina Hensch

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Zielsetzung ist es, neuartige funktionale Beschichtungen für Leichtbauwerkstoffe zu entwickeln, die hochfest, mechanisch stabil und möglichst hydro- und oleophob sind. Es soll bevorzugt mit dem Grundwerkstoff CFK gearbeitet werden, aber auch GFK und Aramidfaser-verstärkte Kunststoffe sind denkbar. Durch Beschichtung mit neuen und bekannten Beschichtungsmaterialien sollen oleophobe Oberflächeneigenschaften erreicht werden, d.h. die Oberfläche soll nicht mit Öl und ähnlichen Medien benetzbar bzw. bezüglich dieser Medien bindungsabweisend sein.

Als Ergebnis des Projektes sollen anwendungstaugliche Beschichtungen vorliegen, deren Funktionsschicht nach Möglichkeit kovalent an die Trägerschicht gebunden sein soll. Derartige Beschichtungen sind beispielsweise für Walzen und Rollen in verschiedenen Produktionsprozessen von Bedeutung, da sie hier das Anhaften von Medien, beispielsweise Ölen, Klebstoffen oder Farben verhindern.

Die mit den neuen Beschichtungen bzw. beschichteten Produkten angestrebten Umwelteffekte ergeben sich durch Energie- und Materialeinsparungen sowie geringeren Entsorgungskosten.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Projekt wurde in mehrere Phasen unterteilt: In der ersten Phase sollte die Machbarkeit des Lösungsansatzes durch die erfolgreiche Herstellung von Versuchsbeschichtungen nachgewiesen werden. Diese Beschichtungen sollten im Labor ausgiebig getestet und die angestrebten Parameter sowie die Umweltvorteile gegenüber bisher bekannten Beschichtungen nachgewiesen sein.

In einer weiteren Projektphase sind anschließend gemeinsam mit einem oder mehreren ausgewählten Anwendern praxisreife Beschichtungen zu entwickeln und die Vorteile dieser Beschichtungen in industriellen Anwendungen nachzuweisen.

Um diese Ziele zu erreichen, soll ein neues Beschichtungsverfahren unter Einsatz neuer Beschichtungssysteme und neuer Materialien zur Anwendung bei funktionalen Beschichtungen entwickelt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der 1. Phase des Projektes wurden die Machbarkeit der Beschichtung von Leichtbauwerkstoffen mit funktionalen Schichten nachgewiesen und geeignete Verfahren zur Herstellung ermittelt. Die Arbeiten konzentrierten sich auf CFK als Grundwerkstoff. Das entwickelte Beschichtungssystem ist mehrschichtig: Nach Applikation einer Zinkschicht zur Haftvermittlung wird mittels Flamm- bzw. Plasmaspritzen eine gut haftende Zwischenschicht, die zu 80 % aus Nickel und 20 % aus Chrom besteht, aufgebaut und im Anschluss mit einer Keramikschicht (Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) überlagert. Auf diese wird dann eine Funktionsschicht aufgetragen, wofür unterschiedliche Antihaftmaterialien bzw. Mischungen dieser Antihaftmaterialien verwendet werden können, um die Oberflächeneigenschaften zu modifizieren.

Die so hergestellten Schichten weisen eine gute Haftung zum CFK-Grundwerkstoff auf. Die Funktionsschicht konnte so eingestellt werden, dass der Kontaktwinkel über 90° und der Ölabbrollwinkel unter 20° war.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Entsprechende Arbeiten sind erst nach Abschluss der 2. Projektphase geplant.

Fazit

Es bestehen nach Abschluss der 1. Projektphase die Grundlagen zur Fortsetzung der Arbeiten in Richtung konkreter Praxisanwendungen. In der nun geplanten 2. Projektphase sollen die Beschichtungen und die Herstellungsverfahren für praxistaugliche Leichtbauwalzen entwickelt und diese beispielhaft in ausgewählten Anwendungen eingesetzt und getestet werden. Ziel ist der Nachweis der Praxistauglichkeit und der erreichbaren Umweltvorteile, insbesondere durch Ressourcenschonung bei der Herstellung, Entsorgung der Walzen und Beschichtungen als auch Energieeinsparungen in der Anwendung.

Inhaltsverzeichnis

PROJEKTKENNBLOTT DER DEUTSCHEN BUNDESSTIFTUNG UMWELT	2
VERZEICHNIS VON BILDERN, ZEICHNUNGEN, GRAFIKEN UND TABELLEN	5
1. ZUSAMMENFASSUNG	6
2. EINLEITUNG / ZIELSTELLUNG	7
3. ENTWICKLUNGSARBEITEN UND ERREICHTE ERGEBNISSE	9
3.1. Vorversuche zur Schichtentwicklung	9
3.2. Entwicklung der Funktionsschicht	13
3.3. Grundwerkstoffe	15
3.4. Entwicklung der Zwischenschicht	16
3.5. Verfahren zum Nachweis kovalenter Bindungen	17
3.6. Optimierung des Beschichtungsaufbaus	19
4. FAZIT	21

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

<i>Abbildung 1:</i>	<i>Probe D54_CFK12: Deutlich erkennbar lösen sich die thermischen Spritzschichten (blaugrau) von der grünen Primerschicht in großen Abplatzungen ab. Schlechte Adhäsion zwischen Primer und thermisch gespritzten Schichten</i>	<i>11</i>
<i>Abbildung 2:</i>	<i>Probe D119_CFK12 mit Zinkhaftgrund und einem Gemisch aus Al₂O₃ und TiO₂ im Gitterschnitt: Nur minimale Abplatzungen, gute Haftung zum CFK-Untergrund und gute Kohäsion der thermischen Spritzschichten.....</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 3:</i>	<i>Ergebnisse (Auszüge) von Kontaktwinkelmessungen an Mustern unterschiedlichen Antihaftmaterialien</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 4:</i>	<i>Versuchsergebnisse (Auszüge) zur Veränderung des Kontaktwinkels nach Klebebandabzug an Mustern unterschiedlichen Antihaftmaterialien</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 5:</i>	<i>Beschichtungsaufbau mit Zwischenschichten.....</i>	<i>16</i>
<i>Abbildung 6:</i>	<i>Veränderung der Kontaktwinkelmessungen an unterschiedlichen Funktionsschichten.....</i>	<i>17</i>
<i>Abbildung 7:</i>	<i>gemessene Kontaktwinkel unterschiedlicher Plasmaschichten.....</i>	<i>18</i>
<i>Abbildung 8:</i>	<i>Messung des Ölabbrollwinkels an einer Plasmaschicht.....</i>	<i>19</i>
<i>Abbildung 9:</i>	<i>Veränderung des Kontaktwinkels der Antihaftmischungen nach Klebebandabzug</i>	<i>19</i>
<i>Abbildung 10:</i>	<i>Ölkontaktwinkel der Antihaftmischungen auf unterschiedlichen Untergründen</i>	<i>20</i>

1. Zusammenfassung

Innerhalb des Projektes werden neuartige funktionale Beschichtungen für Leichtbauwerkstoffe entwickelt. Ziel sind keramische Schichten, die hochfest und mechanisch stabil sind. Auf diese Oberfläche werden dann spezielle, teils organische Funktionsschichten aufgebracht, die für hydro- und oleophobe Eigenschaften sorgen sollen, um das Anhaften von Medien, beispielsweise Ölen, Klebstoffen oder Farben, zu verhindern. Als Resultat sollen Grundwerkstoffe wie CFK mit diesen Beschichtungen Eigenschaften erhalten, die bislang beispielsweise nur durch metallische Werkstoffe Grundwerkstoffe mit Teflon-Beschichtungen erreicht werden.

Im Rahmen der 1. Phase des Projektes wurde die Machbarkeit der Beschichtung von Leichtbauwerkstoffen mit funktionalen Schichten nachgewiesen und geeignete Verfahren zur Herstellung ermittelt. Die Arbeiten konzentrierten sich auf CFK als Grundwerkstoff. Das entwickelte Beschichtungssystem ist mehrschichtig: Nach Applikation einer Zinkschicht zur Haftvermittlung wird mittels Flamm- bzw. Plasmaspritzen eine gut haftende Zwischenschicht, die zu 80 % aus Nickel und 20 % aus Chrom besteht, aufgebaut und im Anschluss mit einer Keramiksicht (Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) überlagert. Auf diese wird dann eine Funktionsschicht aufgetragen, wofür unterschiedliche Antihaftmaterialien bzw. Mischungen dieser Antihaftmaterialien verwendet werden können, um die Oberflächeneigenschaften zu modifizieren.

Die so hergestellten Schichten weisen eine gute Haftung zum CFK-Grundwerkstoff auf. Die Funktionsschicht konnte so eingestellt werden, dass der Kontaktwinkel über 90° und der Ölabrollwinkel unter 20° war.

Somit bestehen nun die Grundlagen zur Fortsetzung der Arbeiten in Richtung konkreter Praxisanwendungen in der nun geplanten 2. Projektphase. Hier sollen die Beschichtungen und die Herstellungsverfahren für praxistaugliche Leichtbauwalzen entwickelt und diese beispielhaft in der Praxis eingesetzt und getestet werden. Ziel ist der Nachweis der Praxistauglichkeit und der erreichbaren Umweltvorteile, insbesondere durch Ressourcenschonung bei der Herstellung, Entsorgung der Walzen und Beschichtungen als auch Energieeinsparungen in der Anwendung.

2. Einleitung / Zielstellung

Aufgabe des Projektes war es, neuartige funktionale Beschichtungen für Leichtbauwerkstoffe zu entwickeln, die hochfest, mechanisch stabil und möglichst hydro- und oleophob sind. Die keramischen Beschichtungen sollten nach Möglichkeit kovalent mit den aufgetragenen organischen Funktionsschichten verbunden sein. Ziel war es, Grundwerkstoffe wie CFK (Carbon-faserverstärkter Kunststoff) mit diesen Beschichtungen so auszurüsten, dass Eigenschaften erreicht wurden, die bislang nur durch metallische Werkstoffe mit aufwändig herzustellenden Beschichtungen, wie Teflon, unter hohem Ressourceneinsatz erreicht werden konnten. Insbesondere sollte das Anhaften von Medien, beispielsweise Ölen, Klebstoffen oder Farben, verhindert werden.

Als Ergebnis des Projektes könnten beispielsweise Walzen und Rollen für verschiedene Produktionsprozesse (z.B. in der Verpackungsindustrie und der Druckindustrie) ressourcenschonender hergestellt und durch den Leichtbau auch im Einsatz Produktivitäts- und Umweltvorteile erschließen.

Die geplanten neuen Beschichtungen lassen sich durch folgende Funktionen und Parameter beschreiben:

- Bevorzugte zu beschichtende Substrate: Leichtbauwerkstoffe wie kohlefaserverstärkte Werkstoffe, Glas- und Aramidfaser-verstärkte Werkstoffe
- Beschichtung vor allem rotationssymmetrischer Körper, wie z.B. Rollen und Walzen
- Möglichst hochfeste Trägerschichten, erzeugt durch Kombination aus Flamm- und Plasmaspritzen, je nach Anwendungsfall auch anschließendes Schleifen
- Schichtdicke der hydrophoben oder oleophoben Schicht: 10 nm - 10 µm
- Hohe mechanische Beständigkeit, Härte: 600 - 2.000 HV
- poröse Schicht: 20 - 50% Porenanteil
- Wasserkontaktwinkel: hydrophob, bis 150° und größer
- oleophob, Ölablaufwinkel < 20°, d.h. die Oberfläche soll nicht mit Öl und ähnlichen Medien benetzbar bzw. bezüglich dieser Medien bindungsabweisend sein
- Thermische Beständigkeit: 150 - 230 °C
- Werkstoffe Trägerschicht: Zink- und Aludraht sowie nickelbasierte Haftungspulver TiO_2 , Al_2O_3 und weitere Metalloxide
- Werkstoffe Nanoschicht: amorphes Fluorpolymer, Silane wie fluoroPOSS und Silikone
- Hohe Haftfestigkeit des Systems auf den Substraten
- Hohe Elastizität, d.h. geringe Neigung zu Sprödbruch und Rissen in der Schicht

Die Projektdurchführung wurde in mehrere Abschnitte unterteilt: In der hier relevanten 1. Phase des Projektes sollte zunächst die Machbarkeit des geplanten Lösungsansatzes,

d.h. der Beschichtung von Leichtbauwerkstoffen mit thermisch erzeugten mehrschichtigen Systemen, durch die erfolgreiche Herstellung von Versuchsbeschichtungen nachgewiesen werden. Hierzu sollte in der 1. Projektphase ein neues Beschichtungsverfahren unter Einsatz neuer Beschichtungssysteme und neuer Materialien zur Anwendung bei funktionalen Beschichtungen entwickelt und im Labor ausgiebig getestet werden. Mit diesen Muster-schichten sollten die angestrebten Parameter nachgewiesen und Vorteile gegenüber bislang bekannten Beschichtungen aufgezeigt werden. In einer weiteren Projektphase sollen dann anschließend gemeinsam mit einem oder mehreren ausgewählten Anwendern praxis-reife Beschichtungen entwickelt und die Vorteile dieser Beschichtungen in industriellen An-wendungen nachgewiesen werden.

Bedingt durch das besondere Applikationsverfahren wird erhebliche Verfahrensenergie ein-gespart, gepaart mit einer erheblichen Reduktion des Materialverbrauchs (Verhältnis ca. 1:10). Als Beschichtungsmaterialien sollten überwiegend Silane genutzt werden. Hierdurch sollten sich weitere umweltschonende Effekte ergeben: Die bisher hauptsächlich für Be-schichtungen von Walzen und Rollen in der Industrie verwendeten Fluorpolymere stellen ein deutliches Umweltproblem bei der Entsorgung dar. Fluorverbindungen sind sowohl in der Herstellung als auch bei der Entsorgung sehr energieintensiv.

3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse

3.1. Vorversuche zur Schichtentwicklung

Der Lösungsansatz der geplanten Entwicklung besteht darin, die anorganischen Grundschichten des mehrschichtigen Aufbaus derartiger funktionaler Beschichtungen durch eine Kombination aus Flamm- und atmosphärischem Plasmaspritzen aufzubringen und so eine Art „Trägerschicht“ zu erzeugen. Dabei fungieren die Flamm- und atmosphärischen Plasmaschichten als Haftsichten zum CFK-Grundkörper und die metalloxidischen Plasmaschichten sind als Trägerschicht für die eigentlichen Funktionsschichten vorgesehen. Die Funktions- oder Antihafschichten sollen die hydrophoben, oleophoben bis hin zu omniphoben Eigenschaften besitzen.

Beim Plasmaspritzen wird der Plasmajet unter Atmosphärenbedingungen erzeugt und ist durch die Anwesenheit von Sauerstoff sehr reaktiv. Es herrschen hohe Temperaturen (bis 20.000 K) die bewirken, dass die im Plasmajet befindlichen Partikel (Metalloxide, Karbide, Metalle) gut an- bzw. aufschmelzen. Hohe Teilchenenergien im Plasmajet erzeugen gute Haftfestigkeit der Schicht am Substrat und eine hohe Dichte.

Raue Oberflächenstrukturen, wie sie von uns angestrebt werden, sind bei plasmagespritzten Schichten derzeit nicht üblich. Schwerpunkt des Projektes ist somit die Entwicklung eines Verfahrens, das zur Herstellung von Schichten mit den gewünschten Eigenschaften (Oberflächen mit rauen, stochastisch verteilten Strukturen) führt.

Eine weitere Neuheit des Lösungsansatzes besteht in der Kombination der speziell gestalteten Trägerschicht mit neuen oder auch bekannten (bisher anderweitig eingesetzten) zu meist nanoskaligen Antihafschichten. Die Beeinflussung der Trägerschicht erfolgt vordergründig über die Kornfraktion des eingesetzten Pulvermaterials, aber auch über Parameter, die die energetische Bilanz des Plasmajets beeinflussen. Elektrische Potentiale an den Substraten (Bias-Potentiale) erhöhen oder verringern die kinetische Energie der Teilchen (Ionen, Clusterionen) und ermöglichen damit die bewusste Beeinflussung von Eigenschaften plasmagespritzter Schichten. Solche Eigenschaften sind Haftung, Dichte, Härte, Stress und Oberflächenstruktur.

Aufgabe des Projektes war es, mit diesem Verfahren vor allem verschiedene Metalloxide oder Gemische aus diesen Oxiden aufzubringen, um eine dichte und harte, aber auch strukturierte anorganische Schicht zu erzeugen. Diese Schicht sollte stark hydrophil sein und an ihrer Oberfläche zahlreiche OH-Endgruppen aufweisen, die Grundvoraussetzung sind, um mit der später aufgetragenen nanostrukturierten Wirkschicht eine kovalente Bindung eingehen zu können.

Gemäß Arbeitsplan des Projektes bestanden die ersten Arbeitsschritte in Versuchsreihen zur Erzeugung einer thermisch gespritzten Haftschicht und der Entwicklung einer Trägerschicht.

Es wurden zunächst Versuche durchgeführt, in denen thermische Plasmaspritzschichten aus verschiedenen Materialien auf CFK-Rollen appliziert und hinsichtlich ihrer Haftungseigenschaften geprüft wurden.

Erste Vorversuche hatten bereits gezeigt, dass eine dünne, über Drahtflammspritzen aufgetragene Zinkschicht gute Haftung zum CFK-Untergrund aufbaut und als Grundlage für weitere thermische Spritzschichten dienen kann.

Da CFK als Trägermaterial nur bis höchstens 200 °C beständig ist, wurden zunächst zwei Lösungsansätze verfolgt, um die CFK-Oberfläche vor Überhitzung und daraus resultierender Zersetzung des Bindeharzes zu schützen:

In einem ersten Lösungsansatz wurden verschiedene Primersysteme getestet, die sowohl als Hitzeschutz wie auch als Haftvermittler dienen sollten. Hierbei wurden kommerziell erhältliche Produkte verwendet und teils durch Zugabe von Additiven oder Füllstoffen gezielt in ihren Eigenschaften modifiziert und so dem vorliegenden Anwendungsfall angepasst.

Zum Einsatz kamen ein auf einem Elastomer basierendes Primersystem sowie Acrylate, Polyurethane und Epoxide, die durch Füllung mit Aluminiumpigmenten, Metalloxiden oder Siliziumkarbid auch als Hitzeschutz für die CFK-Oberfläche dienen sollten. Durch Auswahl besonders grobkörniger Füllstoffpartikel sollte außerdem eine Aufrauung der Primerschicht erzeugt werden, in der sich die darauffolgenden thermischen Spritzschichten mechanisch besser verklammern sollten. Besonders mit Hilfe des Elastomer-basierten Primersystems konnten erstmals CFK-Rollen mit einer keramischen Schicht aus Al_2O_3 und TiO_2 versehen werden, jedoch war die Haftung zwischen Primerschicht und den thermischen Spritzschichten nicht in ausreichendem Maß gegeben, wie folgendes Bild eines Gitterschnitts zeigt:

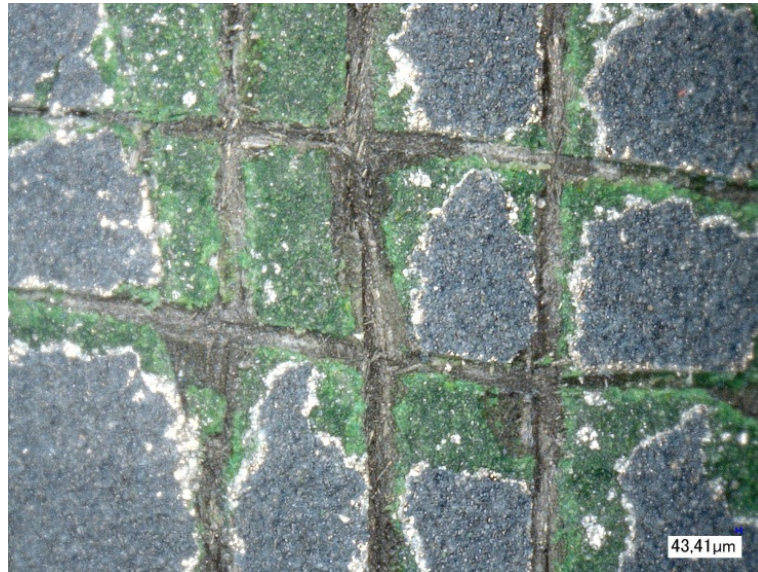


Abbildung 1: Probe D54_CFK12: Deutlich erkennbar lösen sich die thermischen Spritzschichten (blaugrau) von der grünen Primerschicht in großen Abplatzungen ab. Schlechte Adhäsion zwischen Primer und thermisch gespritzten Schichten

In einem zweiten Ansatz wurden auf die Zinkschicht noch weitere Flammgespritzschichten aufgebracht, die die thermische Belastung des Plasmaspritzens auffangen sollten und auch als Ausgleichsschichten für eventuell auftretende Spannungen dienen sollten, da CFK ein viel kleineres E-Modul (150 kN/mm^2) aufweist als die keramischen Plasmaschichten (z.B. Al_2O_3 406 kN/mm^2). Dies wurde durch Zwischenschichten aus Aluminium oder Chrom-Nickel-Legierungen getestet, die mittels Flammgespritzen direkt auf die Zinkschicht aufgetragen wurden. Hier wurden verschiedene Versuche gefahren, in denen die Schichtdicken der jeweiligen Spritzschichten variiert wurden, jedoch konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden.

Einzig die Zinkschicht alleine konnte gute Haftung zum CFK-Untergrund und zu den Plasmasgespritzten Keramiksichten erzeugen, wobei besondere Parameter notwendig waren, die ein Sublimieren der Zinkschicht verhinderten und gleichzeitig ein gutes Aufschmelzen der metalloxidischen Partikel gewährleisteten.



Abbildung 2: Probe D119_CFK12 mit Zinkhaftgrund und einem Gemisch aus Al₂O₃ und TiO₂ im Gitterschnitt: Nur minimale Abplatzungen, gute Haftung zum CFK-Untergrund und gute Kohäsion der thermischen Spritzschichten

Es sind außerdem Versuche mit Chromoxid als Plasmaspritzschicht unternommen worden, jedoch konnten zunächst nur heterogene Ergebnisse erzielt werden, so dass für diesen Werkstoff noch eine weitere Optimierung der Spritzparameter erforderlich wurde.

Zusammenfassend hat sich in diesen ersten Beschichtungsversuchen gezeigt, dass die Rauheit der Keramikschichten abhängig von der Einstellung der Spritzparameter und vor allem abhängig von der Partikelgröße der eingesetzten Keramikpulver ist und somit gezielt durch die Wahl des Werkstoffs beeinflusst werden kann, wie rau oder glatt die Oberfläche werden soll. Dies ist beispielhaft an zwei Aluminiumoxidpulvern mit unterschiedlicher Körnung dargestellt:

Bezeichnung	Material	Partikelgröße	Erzeugte R _a [μm]	Rauheit R _z [μm]
Pulver 1	Al ₂ O ₃	5 – 45 μm	2,64	18,37
Pulver 2	Al ₂ O ₃	22 – 45 μm	2,81	19,62

Tabelle 1: Beschichtungsergebnisse (Beispiele) mit unterschiedlichen Al₂O₃-Pulvern

3.2. Entwicklung der Funktionsschicht

Zur Entwicklung einer Funktionsschicht wurden zunächst folgende Antihaftmaterialien getestet:

- POSS (**P**olyhedral **O**ligomeric **S**il~~s~~esquioxane)
- Lineare Silane, wie etwa FOTS
- Amorphe Fluorpolymere (wie Hyflon, Cytop)
- Fluorsilikone (wie Sifel)

Mit diesen Materialien konnten Beschichtungsmuster erzeugt werden, die superhydrophobe Eigenschaften und teilweise auch gute Oleophobie aufwiesen. In nachfolgendem Diagramm sind die Kontaktwinkel von Mustern der unterschiedlichen Antihaftmaterialien dargestellt, wobei alle auf eine plasmagespritzte Chromoxidschicht appliziert und vermessen wurden:

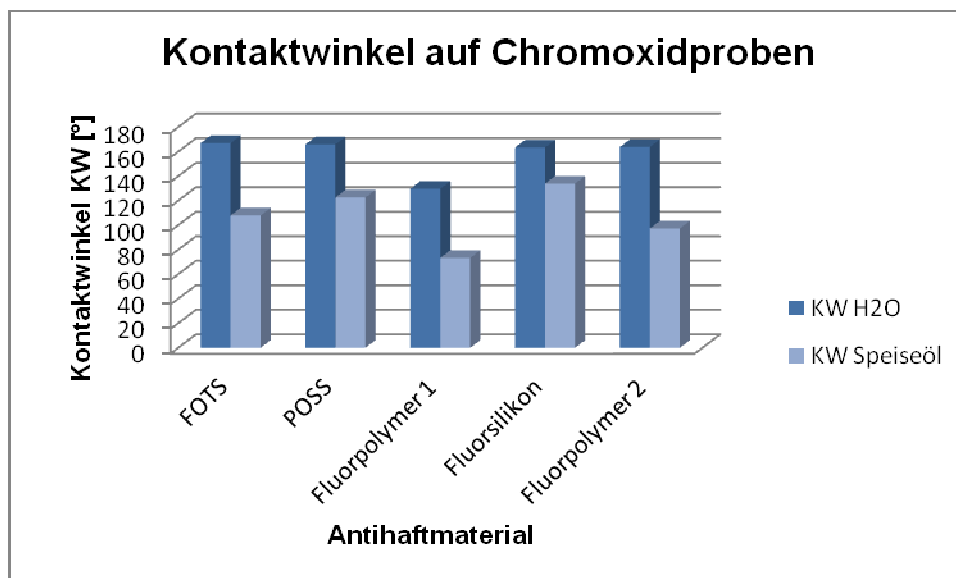


Abbildung 3: Ergebnisse (Auszüge) von Kontaktwinkelmessungen an Mustern unterschiedlichen Antihaftmaterialien

Auch die an diesen Versuchsbeschichtungen gemessenen Oberflächenenergien der eingesetzten Antihaftmaterialien waren teilweise sehr vielversprechend. So konnte bei einer POSS-Variante eine Oberflächenenergie von 11 mN/m gemessen werden, was auf eine extrem gute Antihaftwirkung durch Abstoßung zahlreicher höher energetischer Stoffe und Materialien schließen lässt.

Die mechanische Festigkeit und auch die Adhäsion dieser Funktionsschichten zum plasmagespritzten Untergrund wurden durch Klebebandabzugstests geprüft, indem ein Klebebandstreifen (TESA 07475) auf die Beschichtung aufgeklebt und wieder abgezogen wurde. Nach jedem Klebebandabzug wurde der Kontaktwinkel gemessen. Diese Prüfung wurde bei

jeder Probe fünfmal durchgeführt und die Ergebnisse oben beschriebener Antihaftmaterialien in nachfolgendem Diagramm zusammengefasst:

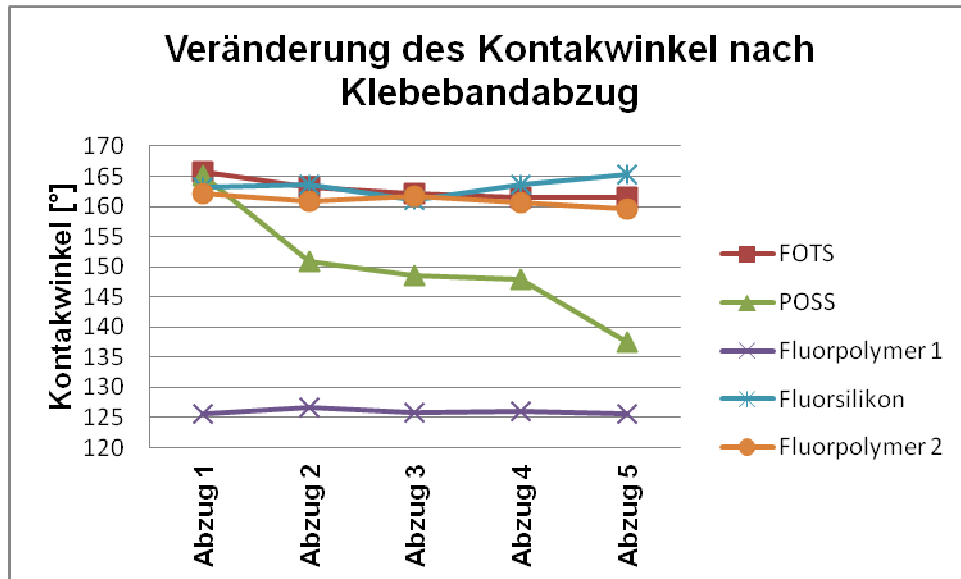


Abbildung 4: Versuchsergebnisse (Auszüge) zur Veränderung des Kontaktwinkels nach Klebebandabzug an Mustern unterschiedlichen Antihaftmaterialien

Es wird deutlich, dass POSS in diesen ersten Versuchen noch keine Bindung zum metalloxidischen Untergrund eingegangen haben kann, da sich der Kontaktwinkel nach jedem Klebebandabzug erheblich verschlechtert, was für einen Abtrag der POSS-Schicht durch das Klebeband spricht. Die anderen Materialien zeigen relativ konstante Werte, die nur im Rahmen des durch die Messmethode bedingten, spezifischen Fehlers schwanken. Auch die Herstellung der Proben und die damit einhergehende Inhomogenität der Oberflächen tragen zu dieser Schwankung bei.

Diese Messung wurde mit Modifikationen o.g. Materialien und auch auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei der Klebebandabzugsprüfung besondere Aufmerksamkeit und Interpretation notwendig ist, da sich der Kontaktwinkel bei einigen Proben nach den ersten Abzügen zunächst erhöhte. Das Klebeband hinterließ auf diesen Proben geringe Klebstoffrückstände, die mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Diese Klebstoffrückstände sorgten für eine feine Strukturierung der Oberfläche, die für die Erhöhung des Kontaktwinkels verantwortlich war. Dieses Phänomen war bei den ersten Abzügen deutlich zu beobachten, bei weiteren Abzügen wurde der Kontaktwinkel wieder kleiner, bis er sich auf einen konstanten Wert einpendelte.

Auch muss beachtet werden, dass das Klebeband nicht zu allen getesteten Materialien eine gute Haftung aufbauen konnte. So war zum Beispiel bei den Fluorsilikonen keine Ver-

schlechterung des Kontaktwinkels zu erwarten, da hier aufgrund der hervorragenden Antihaftwirkung kein Abtrag der Beschichtung durch das Klebeband erfolgen konnte.

In weiteren Versuchen sollte POSS so modifiziert werden, dass es möglichst eine kovalente Bindung zum metalloxidischen Substrat eingehen konnte. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Bei der Herstellung von POSS wurden Endgruppen durch Zugabe spezieller Silane wie GLYMO ((3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan) und MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) gezielt modifiziert. Dies führte im Fall von GLYMO zu einer Verbesserung der Haftung, jedoch ging damit eine erhebliche Reduktion des Wasserkontaktwinkels und somit auch der Antihaftwirkung einher. Die Varianten mit MEMO sind in Kapitel 3.5 eingehend beschrieben und wesentlich erfolgversprechender als die GLYMO-Variante.
- In einem zweiten Ansatz wird versucht, POSS in eine stabile, gut haftende Matrix einzubauen. Dabei muss der geeignete POSS-Anteil ausgetestet werden, der die Stabilität der Matrix nicht beeinträchtigt und gleichzeitig für eine niedrige Oberflächenenergie sorgt. Die Ergebnisse dieses Ansatzes werden in Kapitel 3.6 näher erläutert.

3.3. Grundwerkstoffe

Die Beschichtung von CFK mit diversen Oxidschichten konnte im Rahmen des Projektes reproduzierbar und problemlos praktiziert werden, wobei bisher nur mit CFK-Rohren eines Herstellers gearbeitet wurde. Es soll in Projektphase 2 daher auf jeden Fall noch ausgetestet werden, wie sich die bei der CFK-Herstellung verwendeten Harze auf die spätere Beschichtung auswirken und ob ggf. Anpassungen oder Änderungen an den bisher ermittelten Parametern und Werkstoffen vorzunehmen sind.

Bei glasfaserverstärkten Kunststoffen hat sich gezeigt, dass die im Vergleich zu CFK erheblich schlechtere Wärmeleitfähigkeit zu einer deutlich schnelleren Überhitzung des Bauteils im thermischen Spritzprozess führt. Dabei verbrennt das Bindeharz und das GFK-Bauteil wird zerstört.

Bei aramidfaserverstärkten Kunststoffen hat sich gezeigt, dass diese zumindest im Walzenbereich industriell kaum zum Einsatz kommen. Einzig CFK findet hier mehr und mehr Verwendung, sodass der Fokus des Projekts auf diesen Werkstoff gelegt wurde.

3.4. Entwicklung der Zwischenschicht

Zur Verbesserung der Haftung der keramischen Deckschicht wurde eine aus 80 % Nickel und 20 % Chrom bestehende Zwischenschicht eingebaut, die das unterschiedliche Spannungs- und Dehnungsverhalten zwischen Haftungs- und Deckschicht ausgleichen sollte. Dies ließ sich im Gitterschnitttest belegen, und zwar sowohl für die Al_2O_3 mit TiO_2 -Schichten als auch für Chromoxid und reine Aluminiumoxidschichten. Im Schliff ist außerdem erkennbar, dass eine gute Haftung zwischen den einzelnen Schichten besteht. Es sind keine Spannungsrisse zu finden, trotz der relativ hohen Schichtdicken der Keramikschichten.

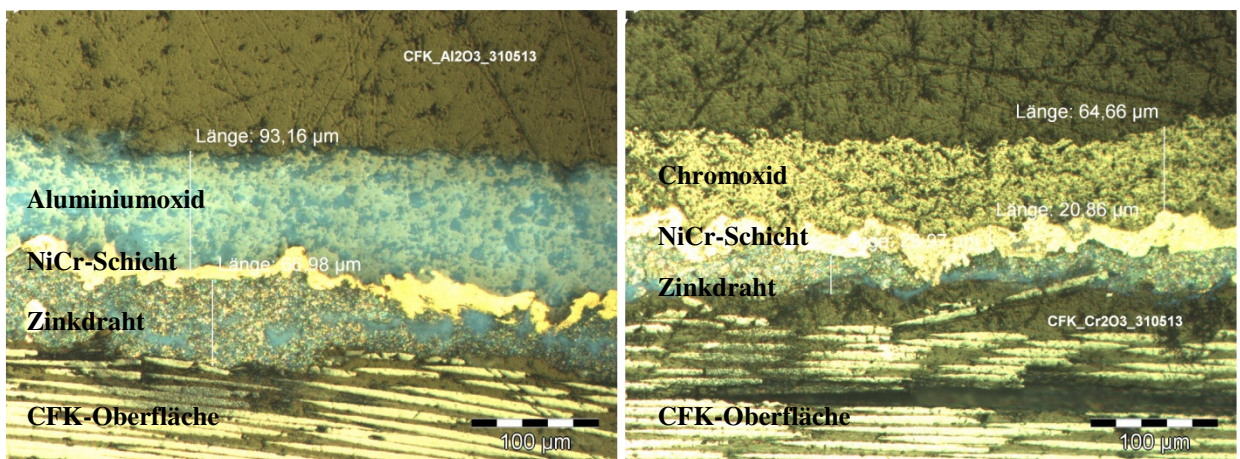


Abbildung 5: Beschichtungsaufbau mit Zwischenschichten

In einigen Testreihen wurden außerdem die geeigneten Schichtdicken der einzelnen Plasma- und Flammstritzschichten ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass maximal zwei Übergänge mit der Plasmapistole toleriert werden, danach muss zunächst eine kurze Abkühlphase erfolgen, damit weitere Oxidschichten aufgetragen werden können. Werden diese Abkühlphasen nicht eingehalten, führt dies zur Überhitzung der CFK-Oberfläche und vermutlich zum Verbrennen des Bindeharzes, was wiederum in der kompletten Ablösung aller thermischen Stritzschichten resultiert. In der weiteren Projektbearbeitung wird daher auch eine zusätzliche Kühlung durch weitere Luftdüsen oder möglicherweise auch durch eine Stickstoffkühlung in Erwägung gezogen.

3.5. Verfahren zum Nachweis kovalenter Bindungen

Es hat sich gezeigt, dass die erzeugten Proben zur Zeit noch nicht geeignet sind, um mittels IR-Spektroskopie kovalente Bindungen nachzuweisen. Dies an der Rauheit der erzeugten Plasmaspritzschichten, da hierdurch kein ausreichender Kontakt der Probe zum Messgerät hergestellt werden konnte und so kein ausreichend intensives Messsignal erzeugt werden konnte.

Alternativ wurde daher versucht, auf glatten, harteloxierten Aluminiumplatten zu messen. Dabei stellte sich heraus, dass auch diese Oberflächen noch zu rau sind, um ein gutes Messsignal zu erhalten. Auch ist es wichtig, möglichst dünne Funktionsschichten aufzubringen, da das Infrarotlicht nur bis maximal $1\mu\text{m}$ tief in die Schicht eindringen kann und somit höhere Schichtdicken eine Messung der Grenzschicht zwischen Funktions- und Träger-schicht verhindern würden. Es sind daher noch weiterführende Untersuchungen und Optimierungen notwendig und geplant, um diesen Nachweis führen zu können.

Im Folgenden wurde daher eine Haftung der Funktionsschicht ausschließlich durch einen Klebebandpeeltest beurteilt.

Die POSS-Varianten mit MEMO sind wesentlich verbessert in der Haftung zum Untergrund, wie sich im Klebebandpeeltest gezeigt hat. Hier blieben die Kontaktwinkel relativ konstant bei durchschnittlich 155° .

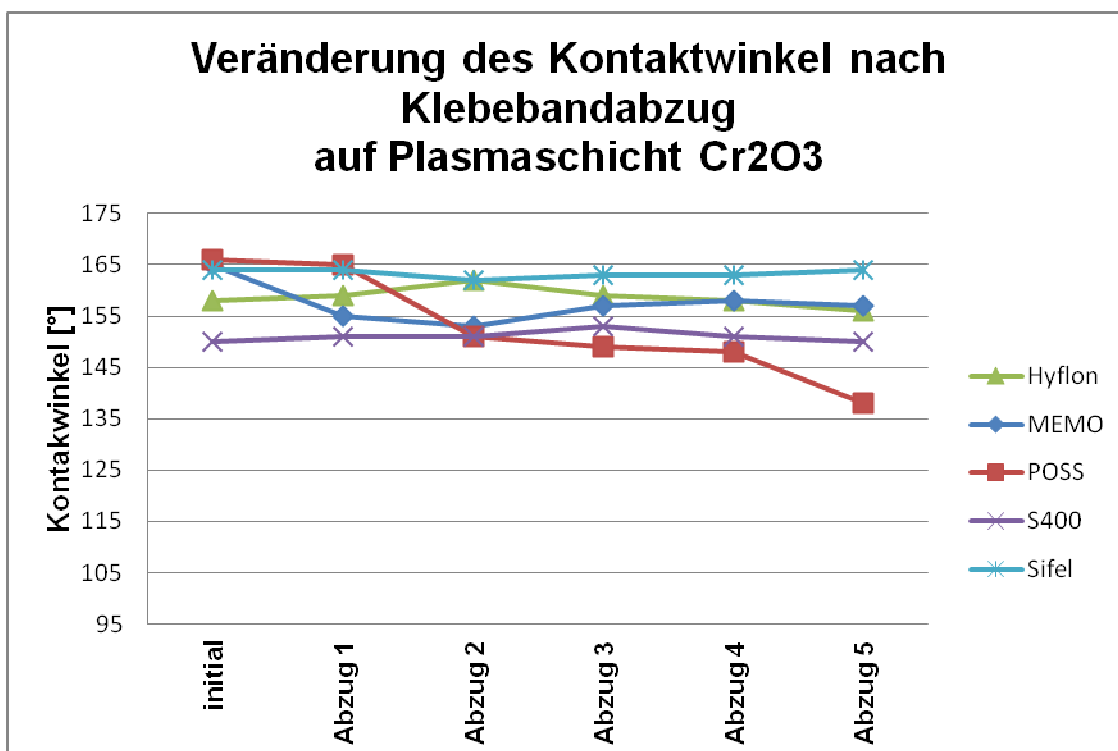


Abbildung 6: Veränderung der Kontaktwinkelmessungen an unterschiedlichen Funktionsschichten

So konnte nachgewiesen werden, dass die Haftung der Funktionsschicht auf den verwendeten Oxidschichten durchweg gut war, da im REM keine Rückstände der Beschichtung auf den Klebebandstreifen nachgewiesen werden konnten.

Es konnten zudem bei einigen Proben sehr gute Ölkontaktwinkel gemessen werden. Ferner zeigte sich, dass die Plasmaspritzschichten, nachdem sie mit den Funktionsschichten überzogen waren, gute Oberflächenstrukturen aufweisen, die die Abstoßung von Öl (Sonnenblumenöl) begünstigen.

Im folgenden Diagramm sind die Kontaktwinkel einiger Antihaftmaterialien auf elektropolierten Edelstahlplatten und den unterschiedlichen Plasmaschichten gegenübergestellt:

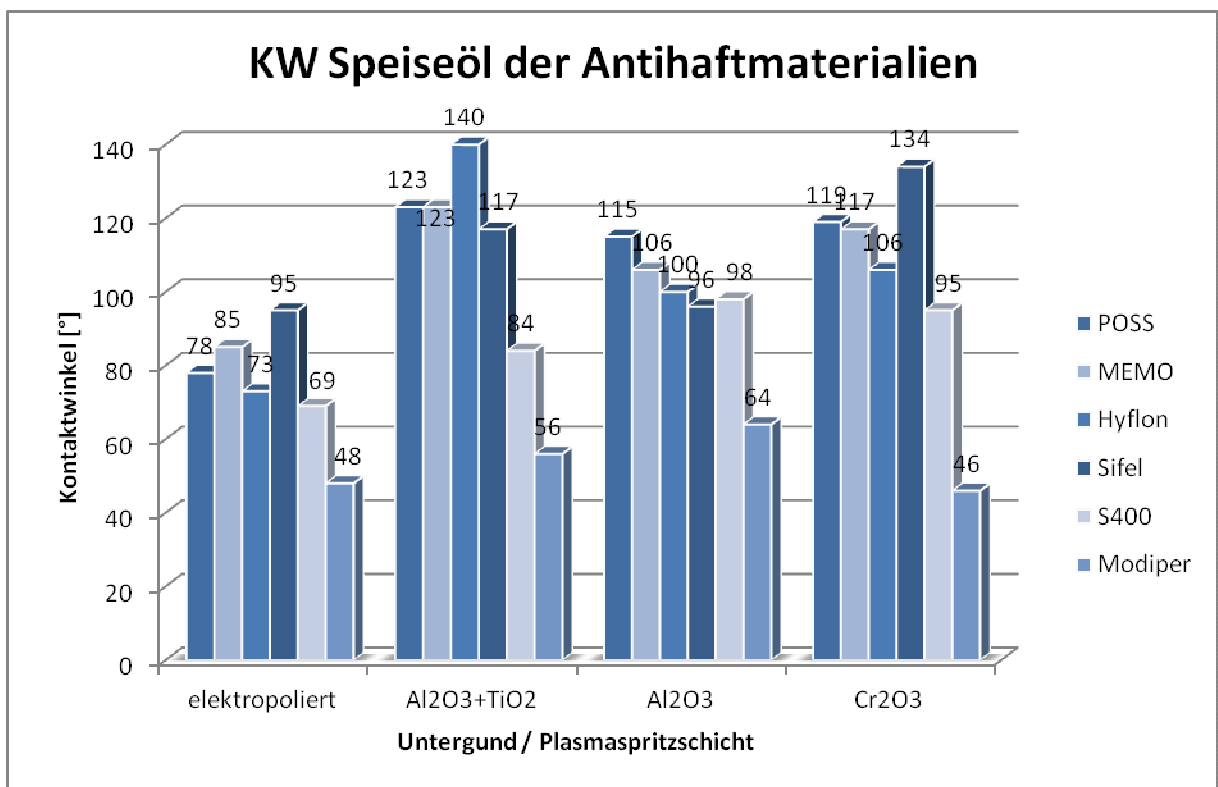
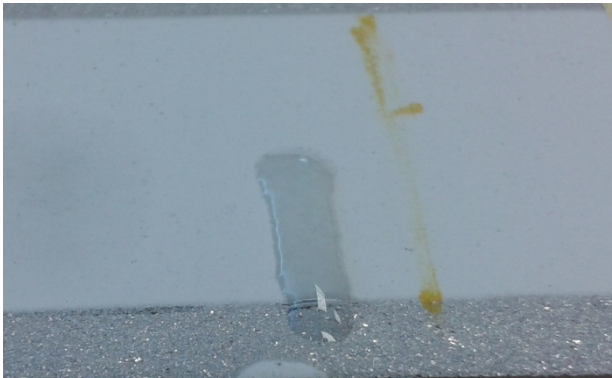


Abbildung 7: gemessene Kontaktwinkel unterschiedlicher Plasmaschichten

Betrachtet man dagegen die Ölabrollwinkel, wird deutlich, dass die Plasmaspritzschichten noch nicht vollständig durch die jeweiligen Antihaftmaterialien versiegelt sind. Die Öltropfen benetzten und hinterließen eine deutliche Spur auf den Probeplatten.



D372_A13 nach Öl-AW
Kein Abfließen des Öls zu beobachten

Abbildung 8: Messung des Ölabbrollwinkels an einer Plasmaschicht

Die elektropolierten und somit glatten Platten wiesen dagegen teilweise Abrollwinkel kleiner 20° auf. Daher soll in Zukunft an der Optimierung der Versiegelung gearbeitet werden z. B. indem die Musterplatten deutlich dicker gespritzt oder notfalls getaucht werden.

3.6. Optimierung des Beschichtungsaufbaus

Im weiteren Projektverlauf wurden außerdem Mischungen der Antihaftmaterialien vorgenommen, um die positiven Eigenschaften der einzelnen Substanzen möglichst zielführend zu kombinieren. So wurde beispielsweise POSS als „Füllstoff“ in Matrices aus Hyflon oder Sifel eingebettet. Dadurch konnte die Haftung von POSS wesentlich verbessert werden, wie durch den Klebebandpeeltest nachgewiesen werden konnte:

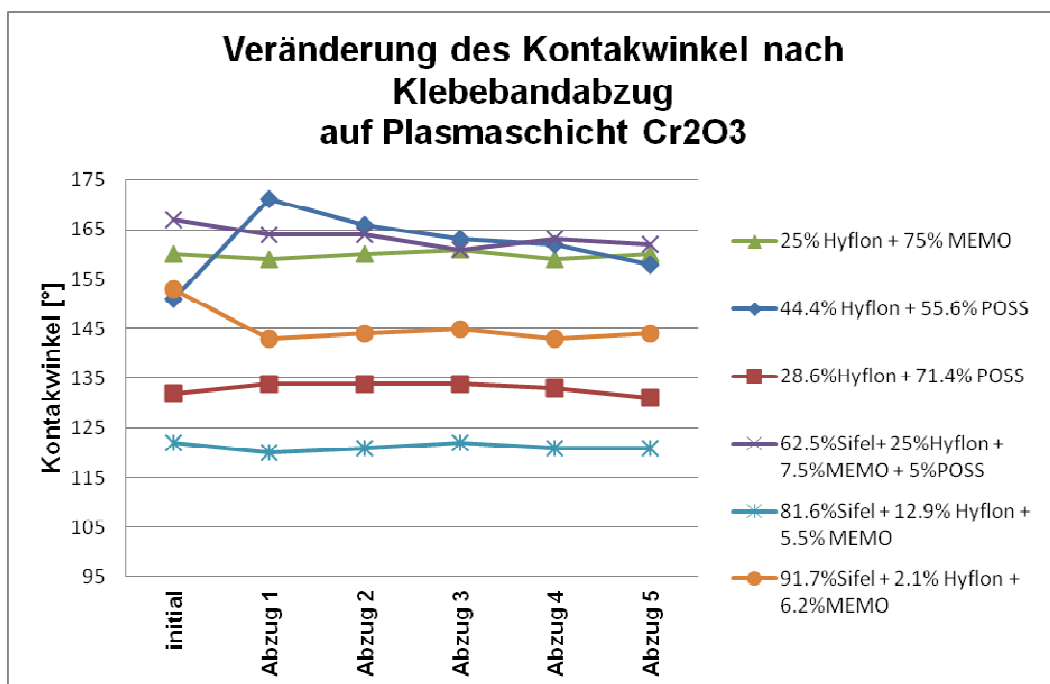


Abbildung 9: Veränderung des Kontaktwinkels der Antihaftmischungen nach Klebebandabzug

Sowohl mit Hyflon als auch mit Sifel blieben die Kontaktwinkel der hier beispielhaft dargestellten Proben mit Chromoxiduntergrund konstant, was für eine gute Verklammerung der Funktionsschicht zum Untergrund spricht. Dies war auch bei den Proben mit Aluminiumoxid- oder $Al_2O_3+TiO_2$ - Untergrund der Fall. Auch kann durch das Mischungsverhältnis der einzelnen Antihafmaterialien die Oleophobie oder Hydrophobie gezielt beeinflusst werden.

Problematisch ist zur Zeit noch die heterogene Verteilung der unterschiedlichen Antihafmaterialien in der fertigen Funktionsschicht, die sowohl optisch sichtbar ist als auch durch Kontaktwinkelmessungen nachvollzogen werden kann. Dies zeigt auch nachfolgendes Diagramm des Ölabbollwinkels der Antihafmischungen auf verschiedenen Untergründen. Es lässt sich nicht feststellen, welche Mischung die beste Oleophobie aufweist, da sich die Ergebnisse von Untergrund zu Untergrund erheblich und auch von Probe zu Probe mit exakt derselben Beschichtung unterscheiden.

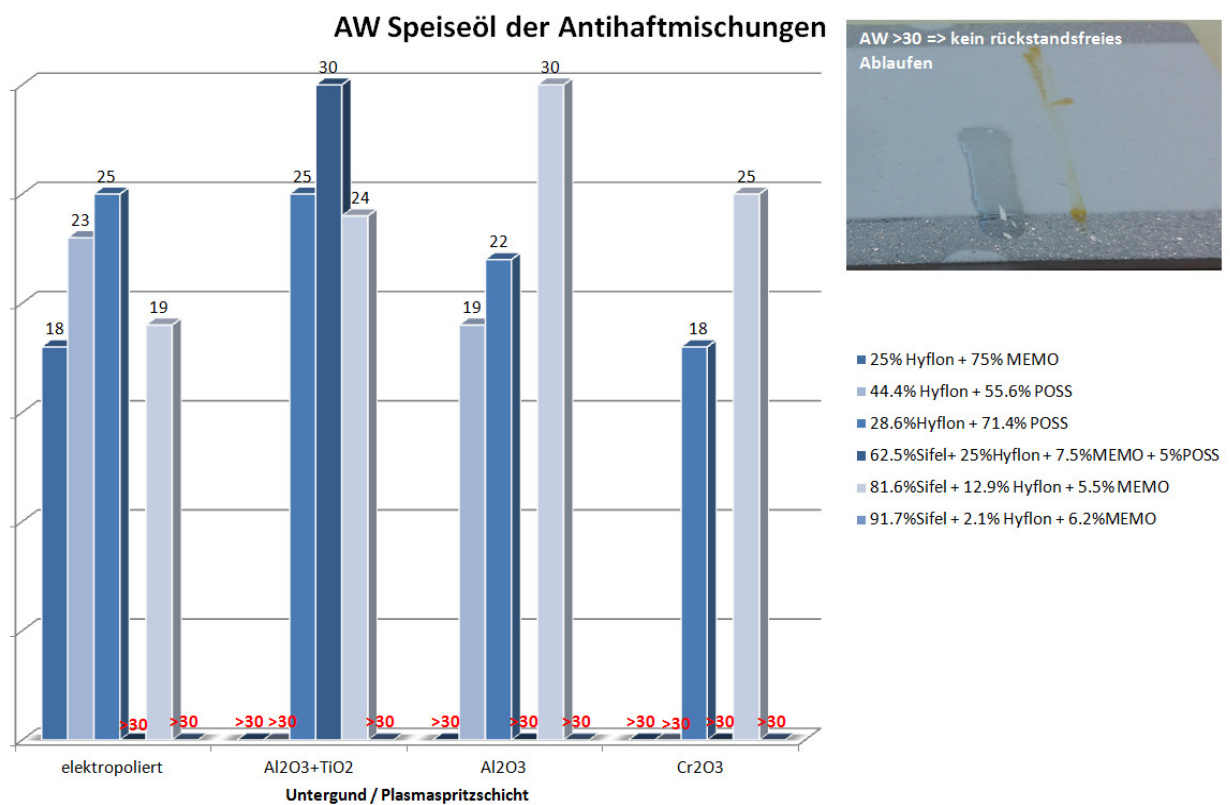


Abbildung 10: Ölkontaktwinkel der Antihafmischungen auf unterschiedlichen Untergründen

In einem Lösungsansatz wurde POSS nicht in die Matrix eingearbeitet sondern als „Deckschicht“ auf die noch nasse Matrixschicht appliziert, doch auch dies führte bisher noch nicht zu einer gleichmäßigeren Verteilung. In der 2. Projektphase soll somit auch an einer Homogenisierung dieser Antihafmischung gearbeitet werden.

4. Fazit

Im Rahmen der 1. Phase des Projektes konnte wie vorgesehen die Machbarkeit der Beschichtung von Leichtbauwerkstoffen mit funktionalen Schichten, die hochfest, mechanisch stabil und hydro- oder oleophob sind, nachgewiesen werden. Die Untersuchungen im Projekt betrafen sowohl die Grundwerkstoffe als auch im Schwerpunkt den Schichtaufbau sowie Verfahren zur geeigneten Aufbringung der Schichten und Analyse der erreichten Schichteigenschaften.

Zusammenfassend zeigten sich folgende Ergebnisse:

- Als Grundwerkstoff war nur CFK geeignet. Die Beschichtung mit diversen Oxidschichten ist reproduzierbar und problemlos möglich.
- Zunächst wird durch Flammsspritzen ein Zinkhaftgrund aufgetragen.
- Mittels Flammsspritzen wird anschließend eine gut haftende Zwischenschicht, die zu 80 % aus Nickel und 20 % aus Chrom besteht, aufgebaut und im Anschluss die keramischen Oxidschichten durch Plasmaspritzen aufgetragen. Diese gleicht das unterschiedliche Spannungs- und Dehnungsverhalten zwischen Haftungs- und Deckschicht aus. Geeignete Schichtdicken der einzelnen Plasma- und Flammsspritzschichten wurden ermittelt, ebenso Parameter zum Auftrag der Schichten.
- Die Herstellung der Funktionsschichten erfolgte unter Verwendung unterschiedlicher Antihaftmaterialien sowie aus Mischungen dieser Antihaftmaterialien, um die positiven Eigenschaften der einzelnen Substanzen zielführend zu kombinieren. Mittels der unterschiedlichen Antihaftmaterialien können dabei die Oberflächeneigenschaften modifiziert werden. So konnten beispielsweise gezielt die Ölkontaktwinkel so eingestellt werden, dass eine Ölabstoßung erfolgt und somit oleophobe Oberflächeneigenschaften vorliegen. Die gemessenen Ölkontaktwinkel konnten je nach Antihaftmaterial bis auf 140° erhöht werden.
- Der Nachweis kovalenter Bindungen war mittels IR-Spektroskopie nicht möglich, sodass die Haftung der Schichten ausschließlich durch einen Klebebandpeeltest beurteilt wurde.

Die erreichten Ergebnisse der 1. Phase des Projektes bestehen zusammenfassend in einem Schichtsystem, bei dem die Funktionsschicht je nach Praxisanforderungen ausgewählt bzw. modifiziert werden kann. Ferner wurde das Verfahren zur Aufbringung des Schichtaufbaus auf CFK-Materialien entwickelt.

Somit bestehen nun die Grundlagen zur Fortsetzung der Arbeiten in Richtung konkreter Praxisanwendungen. Diese Arbeiten sollen Gegenstand der 2. Projektphase sein. Aufga-

benstellung wird sein, Leichtbauwalzen oder -Rollen aus CFK herzustellen und durch Beschichtungen so zu modifizieren, dass sie das Anhaften von Medien, wie beispielsweise Ölen, Klebstoffen oder Farben verhindern und dadurch beschichtete Walzen oder Rollen aus Metalle ersetzen können. Die hierdurch erreichbaren Umweltvorteile, insbesondere durch Ressourcenschonung bei der Herstellung, Entsorgung der Walzen und Beschichtungen als auch Energieeinsparungen sind in der Anwendung nachzuweisen.

Gegenüber dem aktuellen Stand der Technik sind damit durch das Projekt diverse Vorteile angestrebt:

- Deutliche Energie- und Rohstoffersparnis im Herstellprozess: Durch Verwendung neuer Beschichtungsmaterialien sollen deutlich geringere Sintertemperaturen ($< 200^{\circ}\text{C}$ statt 400°C) möglich sein und so erhebliche Energieeinsparungen angestrebt werden.
- Die aufgetragenen Schichten werden deutlich dünner sein als bisherige Schichten, um so auch den Materialverbrauch im Vergleich zu herkömmlichen Beschichtungen zu reduzieren. Bisher Schichtdicken von $50\ \mu\text{m}$ - $200\ \mu\text{m}$, neue Schichten $10\ \text{nm}$ - $10\ \mu\text{m}$
- Die Beschichtungssysteme, d.h. die anorganischen Grundschichten mit den vorzugsweise an diese kovalent gebundenen Deckschichten werden extrem belastbar und mechanisch sehr stabil sein, wodurch die Lebensdauer später im Einsatz befindlicher Bauteile erhöht werden könnte.
- Diese Systeme sollen auf dem Werkstoff CFK und anderen Leichtbauwerkstoffen zum Einsatz kommen. Dadurch werden diese Werkstoffe bevorzugt für den Einsatz von Walzen und Rollen an Bedeutung gewinnen, da die Schwachpunkte von CFK, wie etwa die empfindliche Oberfläche, mangelnde Härte und schlechte Bearbeitbarkeit durch die zu entwickelnden Systeme nahezu nivelliert werden können. Somit könnten aktuell verwendete Metallwalzen (z.B. aus Aluminium) ausgetauscht werden, um so in der Automobilindustrie, der Flugzeugindustrie und auch allgemein im Maschinenbau Ressourceneinsparungen durch Leichtbau zu erzielen.