

UNTERSUCHUNGEN ZUR TEMPERATURABHÄNGIGEN SCHMIERSTOFFMIGRATION UND OBERFLÄCHENSINNUNGEN VERSCHIEDENER WERKSTOFFE

S. Klien¹, A. Diem¹, C. H. Surberg¹

1 EINLEITUNG

Seit vielen Jahren ist bekannt, dass Grenzflächenspannungsgradienten eine Bewegung der Flüssigkeit gegen die Schwerkraft verursachen können [1]. Obwohl die physikalischen Grundlagen solcher Phänomene zum ersten Mal von Thomson [2] und Marangoni [3] im letzten Jahrhundert erklärt wurden, haben sie eine wissenschaftliche und anwendungsorientierte Renaissance als Marangoni-Effekt erst seit den achtziger Jahren wieder erlebt [4]. Eine der wohl ältesten Aufzeichnungen des Marangoni-Effekts findet sich in einem Spruch von Salomon, der vor schwerem Wein, der Perlen bildet, warnt: „Schau den Wein nicht an, den roten, wie er Perlen treibt im Becher, ach, er rinnt so glatt hinein“ [5].

In der Verfahrenstechnik ist das Auftreten des Marangoni-Effekts beispielsweise bei der Herstellung von Stahl bekannt, wo es durch diesen Effekt zu einer stärkeren Entschwefelung als theoretisch berechnet kommt. Der Effekt wird aber auch gezielt eingesetzt, um unerwünschte Einschlüsse (Gasblasen, Schlacke) in einer Stahlschmelze zu entfernen [6]. Auch in der Halbleiterindustrie wird die temperaturbedingte Schmierstoffmigration genutzt, um Wasserrückstände auf Halbleiteroberflächen zu entfernen und so die Fleckenbildung zu verhindern [7].

Die Idee zur Untersuchung des Marangoni-Effekts in Verbindung mit geschmierten Maschinenelementen griff DI Werner Stehr in seinem Buch „Die Bratwurst und der Lagerschaden“ erstmals auf [8]. In [8] wurde die These aufgestellt, dass der Marangoni-Effekt für spontanes Versagen von geschmierten Maschinenelementen verantwortlich sein könnte. Der Grund dafür ist, dass jedes sich bewegende Maschinenelement aufgrund eingetragener Reibwärme im Reibkontakt stets wärmer als seine Umgebung ist. Dies führt zu einem Temperaturverlauf vom warmen Reibkontakt in die kühlere Randzone. Oft wird angenommen, dass mit steigenden Temperaturen die Viskosität der Schmierstoffe abnimmt, der Schmierstoff dünnflüssiger wird und somit bevorzugt in die Zonen wandert, die Schmierstoff benötigen. Dies gilt aber nur dann, wenn die Kapillarkräfte, welche den Schmierstoff in den Kontakt ziehen, groß genug sind. Sind die Kapillarkräfte kleiner als die Marangonikraft infolge des Temperaturverlaufs, welche den Schmierstoff veranlasst aus dem Reibkontakt in die kühlere Lagerrandzone zu migrieren, so kommt es zu einem Trockenlaufen

¹ V-Research GmbH,
Stadtstraße 33, 6850 Dornbirn, A; stefan.klien@v-research.at

der Paarung und zu einem Versagen des Elements [9][10]. Auf Basis dieser These wird in dieser Arbeit das temperaturbedingte Migrationsverhalten sowie die Oberflächenspannung von Silikonöl auf verschiedenen Werkstoffen untersucht.

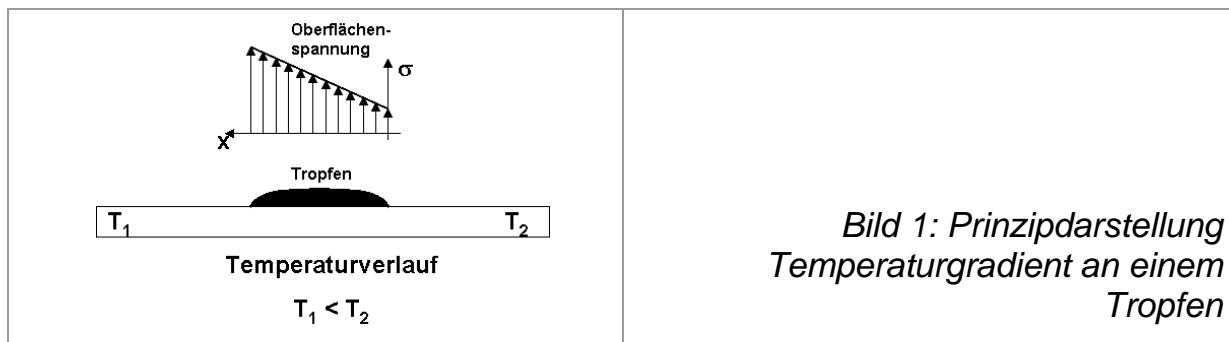


Bild 1: Prinzipdarstellung Temperaturgradient an einem Tropfen

2 DER MARANGONI-EFFEKT

Der Marangoni-Effekt wurde erstmals vom italienischen Physiker Carlo Giuseppe Matteo Marangoni (1840-1925) beschrieben [3]. Die im Gegensatz zur Auftriebskonvektion schwerkraftunabhängige Marangonikonvektion wird durch Oberflächenspannungsgradienten angetrieben. Sie ist daher nur an freien Oberflächen oder an Grenzflächen zweier Flüssigkeiten möglich [11]. Die Ursache für eine Schmierstoffmigration kann zum einen ein Oberflächenspannungsgradient auf der Festkörperoberfläche als auch ein Temperaturgradient sein [11]. Grundsätzlich kann die lokale Änderung der Oberflächenspannung der Festkörperoberfläche durch Konzentrationsunterschiede auf thermische, photochemische, elektrochemische und chemische Art und Weise hervorgerufen werden [11]. Weiterhin kann die gezielte physische Strukturierung der Oberfläche zur Bewegung von Tropfen führen [11]. Dies umfasst zum einen die lokale Änderung der Oberflächenrauigkeit und zum anderen eine gezielte regelmäßige, asymmetrische Strukturierung der Oberfläche. In der vorliegenden Arbeit wird aber nur die temperaturbedingte Tropfenmigration betrachtet.

Bei der temperaturbedingten Migration führt ein Oberflächenspannungsgradient eines Flüssigkeitsfilms zur Konvektion. Die Ursache für diesen Oberflächenspannungsgradienten liegt in der sich ändernden Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit der Temperatur (siehe Bild 2). Die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten sinkt mit steigender Temperatur. Das Resultat ist ein Oberflächenspannungsgradient von warm nach kalt. Das Entstehungsverhalten der temperaturbedingten Flüssigkeitsmigration wird durch drei Zeitskalen charakterisiert: die thermokapillare Zeitskala t_{therm} , die Gravitationszeitskala t_{grav} und die Diffusionszeitskala t_{diff} . Während die Gravitations- und die Diffusionszeitskala stabilisierend wirken, ist die thermokapillare destabilisierend [12]. Gleichung 2, Gleichung 3 und Gleichung 4

zeigen die Gleichungen zur Berechnung der Zeitskalen.

$$t^2_{therm} = \frac{\rho \cdot d^3}{\sigma_T \cdot \Delta T} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$t^2_{grav} = \frac{d}{g} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$t^2_{diff} = \frac{d^4}{\nu \cdot \kappa} \quad \text{Gleichung 4}$$

Für sehr dünne Flüssigkeitsfilme kann die Gravitations-Zeitskala vernachlässigt werden. Der relevante Parameter zur Bestimmung der Stabilität eines Flüssigkeitsfilms ist die Marangonzahl Ma (siehe Gleichung 5).

$$Ma = \frac{t^2_{diff}}{t^2_{therm}} = \frac{\sigma_T \cdot \Delta T \cdot d}{\rho \cdot \nu \cdot \kappa} \quad \text{Gleichung 5}$$

Unterliegt ein Tropfen oder ein Flüssigkeitsfilm einem horizontalen Temperaturgradienten, so versucht dieser das Ungleichgewicht durch Wärmeleitung auszugleichen. Ist dieser Stabilisierungsmechanismus nicht stark genug, so bildet sich eine Strömung im Flüssigkeitsfilm aus, deren treibende Kraft die sich ändernde Oberflächenspannung mit der Temperatur ist. Bild 2 zeigt einen Tropfen, der einem Temperaturgradienten unterliegt.

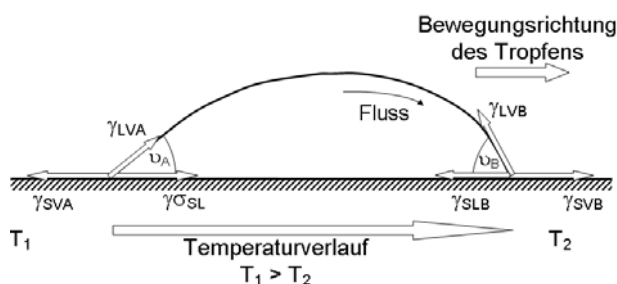


Bild 2: Tropfenmigration infolge eines Temperaturgradienten

Die Differenz in der Oberflächenspannung entlang eines Tropfens, von einem Temperaturgradienten hervorgerufen, verursacht einen Marangonifluss, da die Oberflächenspannung an der Front des spreitenden Tropfens größer ist als hinten [13]. Der Marangonifluss treibt den Tropfen vorwärts, trifft dabei aber auf Widerstand. Sobald der Tropfen sich zu bewegen beginnt, übersteigt der vordere Kontaktwinkel den hinteren und das Profil des Tropfens wird unsymmetrisch. Die Krümmung des hinteren Meniskusses ist geringer wie jene des vorderen. Dieser Krümmungsunterschied des sich ausdehnenden Tropfens erzeugt einen Druckunterschied im Tropfen, der wiederum einen Kapillarfluss erzeugt, der dem

Marangonifluss entgegen wirkt [13]. Der Tropfen bewegt sich nur, wenn der Oberflächenspannungsgradient den Kapillareffekt übersteigt. Hat sich ein Fluss im Tropfen ausgebildet, so wirkt diesem auch noch die Viskosität als bremsende Kraft entgegen.

3 OBERFLÄCHENSINNUNGMESSUNG

Die Messung der Oberflächenspannung des Öls gegen die untersuchten Werkstoffe wurde mittels Wilhelmy-Plattenmethode durchgeführt. Bei der Wilhelmy-Plattenmethode wird ein dünnes Plättchen mit bekannten Abmessungen senkrecht auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt. Die zu messende Flüssigkeit bildet am Plättchen eine Lamelle. Das Plättchen wird langsam aus der Flüssigkeit herausgezogen. Mit der Waage, die nach dem Anhängen des Plättchens auf Null eingestellt wird, wird die maximale Kraft gemessen, bei der die Lamelle abreißt [14]. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nicht gegen das sonst übliche Platinplättchen, sondern auch gegen andere Werkstoffe gemessen werden kann.

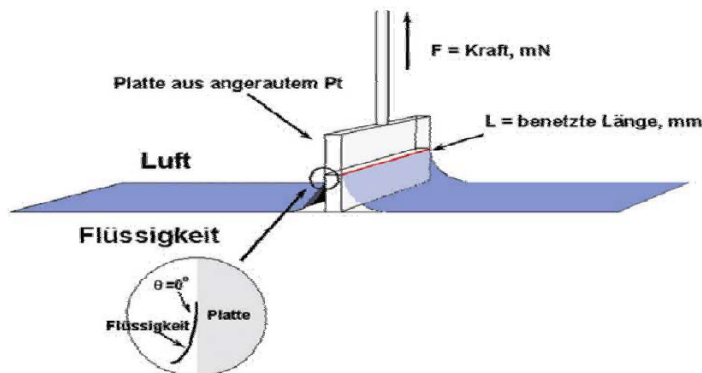


Bild 3: Oberflächenspannungsmessung mit der Wilhelmy-Plattenmethode

Da die treibende Kraft für die Marangoni-Migration die sich ändernde Oberflächenspannung mit der Temperatur ist, wurde in dieser Arbeit versucht, einen Bezug zwischen Oberflächenspannung und Migrationsgeschwindigkeit herzustellen. Zu diesem Zweck wurden für die Oberflächenspannungsmessung Plättchen mit dem gleichen Material und der gleichen Oberflächentopographie wie die Migrationsflächen gefertigt. Bild 4 zeigt beispielhaft für alle Werkstoffe die Oberflächentopographie von Stahl und Tabelle 1 die zugehörigen Rauheitskennwerte der Migrationsoberflächen. Wie zu sehen ist, wurden alle Flächen mit vergleichbaren Rauheitskennwerten sowie ohne Vorzugsrichtung der Bearbeitungsstruktur gefertigt. Für ein spezifisches Silikonöl wurden bei verschiedenen Temperaturen die Oberflächenspannungen mittels Wilhelmy-Plattenmethode gemessen. Bild 5 zeigt die Oberflächenspannungen der verschiedenen Werkstoffe gegen das Silikonöl. Entgegen den Erwartungen differenziert die Oberflächenspannung des Silikonöls für die unterschiedlichen Werkstoffe nur wenig. Um diesen Umstand genauer zu betrachten, wurden auch

noch Benetzungsversuche mit dem Silikonöl auf den unterschiedlichen Werkstoffen durchgeführt.

	Ra [μm]	Rz [μm]
Stahl	0,29	2,24
Bronze	0,34	2,58
Aluminium	0,30	2,62
Glas	0,34	2,11
PEEK	0,32	2,43
PTFE	0,33	2,41

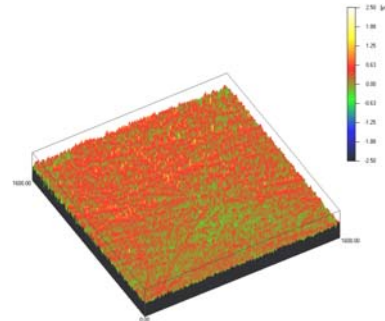


Tabelle 1: Rauheitskennwerte der untersuchten Oberflächen

Bild 4: Oberflächenstruktur der Stahl-Oberfläche

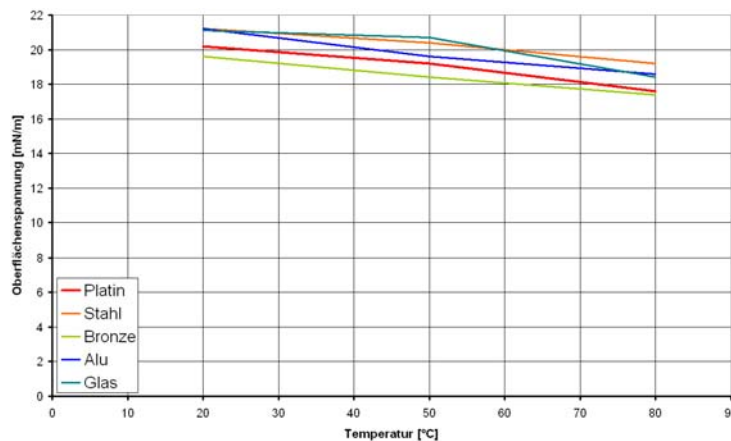


Bild 5: Oberflächenspannung des untersuchten Silikonöls gegen verschiedene Werkstoffe

Die Form eines Tröpfchens im mechanischen Gleichgewicht wird durch die Laplace Gleichung beschrieben [16]. Diese Gleichung stellt eine quantitative Verbindung zwischen dem Druckunterschied der umgebenden Dampfphase und der Flüssigkeit sowie der mittleren Krümmung der Flüssig-Dampf Grenzfläche und ihrer Oberflächenspannung her. Somit ergeben sich bei gleichem Umgebungsmedium, gleichem Öl und unterschiedlichen Oberflächenspannungen unterschiedliche Tropfendurchmesser. Bild 6 zeigt die Ergebnisse der Benetzungsversuche auf den verschiedenen Werkstoffen. Es wurden auch Versuche mit gezielt verunreinigten Oberflächen – Ultraschallreinigung mit Toluol (gereinigt) gegenüber Einölen der Oberfläche und Abwischen mit Mikrofasertuch (geölt) – durchgeführt. Wie die Abbildung zeigt, sind sowohl im gereinigten wie auch im geölte Zustand nur marginale Unterschiede im Tropfendurchmesser beobachtbar, was den Schluss zulässt, dass auch kaum Unterschiede in der Oberflächenspannung des Silikonöls bei den unterschiedlichen Werkstoffen bestehen. Ob es sich hierbei um eine spezielle Konstellation zwischen Öl und Oberflächenrauigkeit handelt, wird in Folgearbeiten untersucht. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Benetzungsverhalten wird beispielsweise in [15] beschrieben.

Auch die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur, welche die treibende Kraft für die temperaturbedingte Schmierstoffmigration ist, ist für alle Werkstoffe nahezu identisch (Bild 5).

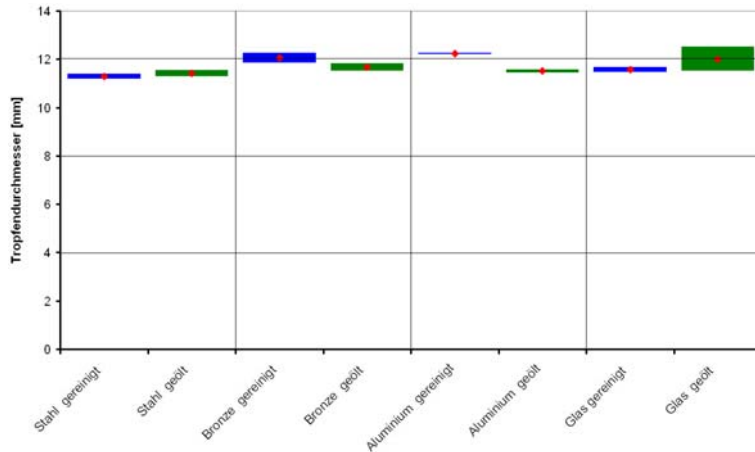


Bild 6: Tropfendurchmesser von Silikonöl auf verschiedenen Werkstoffen

4 MIGRATIONSVERSUCHE

Um das Migrationsverhalten von Öl infolge eines Temperaturgradienten zu untersuchen, wurden Versuche auf dem in [7] aufgebauten Versuchstand an Einzeltropfen mit einem Volumen von 10µl durchgeführt. In [7] und [8] sind der Versuchsaufbau sowie die Versuchsdurchführung näher beschrieben. Der Tropfen wurde so platziert, dass er über eine Strecke von 25mm migrierte, wobei die Temperatur an der Stelle, wo der Tropfen aufgesetzt wurde, 110°C und am Ende der Migrationsstrecke 50°C betrug. Dies entspricht einem Temperaturgradienten von 2,4°C/mm.

Da es bei der Oberflächenspannungsmessung durch das Eintauchen der Werkstoffprobe zu einer Benetzung der Werkstoffoberfläche vor der eigentlichen Messung kommt, wurde die These aufgestellt, dass dieser Zustand eher der Oberflächenspannung eines Öls auf einer geölten Oberfläche entspricht und somit besser mit den Ergebnissen aus den Migrationsversuchen korrelieren sollte. Bild 7 zeigt die Ergebnisse der Migrationsversuche im gereinigten und im geölten Zustand. Wie zu sehen ist, führten die Versuche auf der geölten Oberfläche im Vergleich zur gereinigten Oberfläche auf fast allen Oberflächen zu einer höheren Migrationsgeschwindigkeit. Lediglich auf Glas ist diese annähernd konstant geblieben, wobei dies mit der sehr speziellen Benetzungscharakteristik des Öls auf Glas zusammenhängt, was auf der geölten Oberfläche zu einem nicht konzentrisch spreitenden Tropfen führt.

Bei den bisherigen Migrationsuntersuchungen konnte kein Zusammenhang zwischen der Änderung der Oberflächenspannung und der Migrationsgeschwindigkeit hergestellt werden. Dies kann mit dem bisher vernachlässigten Kapillarfluss zusammenhängen. Untersuchungen zu dieser Thematik werden in weiterer Folge durchgeführt.

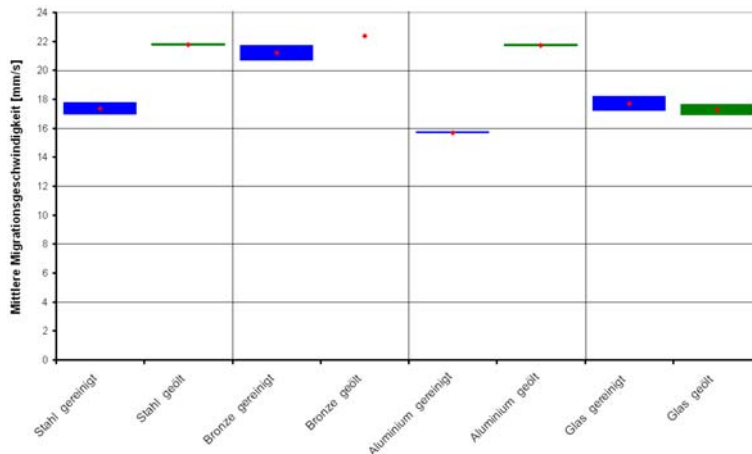


Bild 7: Mittlere Migrationsgeschwindigkeit auf den verschiedenen Werkstoffproben

Eine besondere Beobachtung wurde bei Migrationsversuchen auf PEEK gemacht. In Bild 8 ist zu sehen, dass die Tropfenfront bei der Migration auf PEEK sehr steil ist und eine halbringförmige Form annimmt, die nur 2mm breit ist. Während der Silikonöltropfen annähernd mit der Geschwindigkeit wie auf den anderen Werkstoffen migriert, bewegt sich der hintere Teil des Tropfens aber wesentlich schneller und bildet so die steile Tropfenfront und die Halbringform. Schon in [8] wurde beschrieben, wie sensibel Öl auf PEEK auf einen Temperaturgradienten reagiert. Die genauen Zusammenhänge müssen noch eruiert werden.

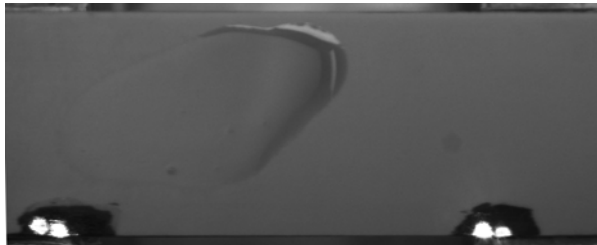


Bild 8: Tropfenmigration auf PEEK

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen des Marangoni-Effekts haben gezeigt, dass es auf allen untersuchten Werkstoffen zur temperaturbedingten Migration kommt. Entgegen den Erwartungen gab es aber keine Unterschiede der Migrationsgeschwindigkeit. Ob es sich hierbei um eine spezielle Konstellation zwischen Oberflächentopographie und Öl oder einem anderen Effekt handelt, muss in weiteren Untersuchungen ergründet werden.

6 DANKSAGUNG

Die Forschungsergebnisse wurden aus dem österreichischen Comet-Forschungsprogramm gefördert und bei der V-Research GmbH und im Exzellenzzentrum für Tribologie erarbeitet.

7 LITERATUR

- [1] P. Ch. Zielke: Über die Bewegung von Tropfen entlang chemisch behandelte Festkörperoberflächen", XIV International Symposium, Forschung - Praxis -Didaktik im modernen Maschinenbau, ISBN 3-9807963-8-8 (2004)
- [2] J. Thomson: On certain curious motion observable at the surface of wine and other alcoholic liquors. The London, Edinburgh, Dublin Philosophical Magazine Science vol. 10 (1855)
- [3] C. G. M. Marangoni: Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. Pogendorff's Annalen Physik Chemie 3 (1878)
- [4] J. A. Szymczyk: Berechnung der thermokapillaren Blasenbewegung in Flüssigkeiten unter Schwerelosigkeit für große Reynolds- und Marangoni-Zahlen. Dissertation Universität Essen (1985)
- [5] V. Hamp : Die Heilige Schrift. Verlag kath. Bibelwerk Stuttgart (1966)
- [6] M. G. Velarde: Interfacial Phenomena And The Marangoni Effect. Springer Wien, 2005. ISBN 3-211-83696-9
- [7] D. L. Yates: Method of reducing water spotting and oxide growth on a semiconductor structure; Pub. No.: US 2003/0192574 A1, Patent (2003)
- [8] W. Stehr: Die Bratwurst und der Lagerschaden. Dr. Tillwisch GmbH (2006)
- [9] S. Klien: Temperaturbedingte Schmierstoffmigration auf Tribo-Oberflächen. Diplomarbeit FH-Vorarlberg (2007)
- [10] S. Klien: Temperaturbedingte Schmierstoffmigration auf technischen Oberflächen. 50.GfT-Fachtagung 23.September 2009, Gesellschaft für Tribologie e. V. (2009)
- [11] M. Schweizer: Marangonikonvektion: Ihre Auswirkung auf die Schmelze und dem Kristall bei der Züchtung von Si, Ge und GeSi mit freien Schmelzzonen. Dissertation Universität Freiburg (2000)
- [12] S. J. Vanhook: Long-wavelength surface-tension-driven Bénard convection: experiment and theory. J. Fluid Mech. Vol. 345 (1997)
- [13] T. Darsh: Droplet Speeding on Surfaces. Science 26 January 2011, vol. 291 (2001)
- [14] A. Kopczyńska: Sonderdruck: Oberflächenspannung von Kunststoffen Messmethoden am LKT. preprint, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, (2010)
- [15] T. Baloniak: Oberflächenprozesse bei der Plasmaabscheidung von dünnen Fluor-Kohlenstoff-Filmen. Diplomarbeit an der Ruhruniversität Bochum (2007)
- [16] U. Mock: Über das Benetzungsverhalten polymermodifizierter Grenzflächen. Dissertation an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2004)