

Optimierte pflanzliche Antihaftoberflächen als Vorbild
für die Erzeugung hierarchisch strukturierter Metalloberflächen
mit anti-adhäsiven Eigenschaften

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Hans-Peter Wagner

aus

Rheinbach

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Neinhuis, Technische Universität Dresden
2. Gutachter: Prof. Dr. Wilhelm Barthlott, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Tag der Promotion: 19.01.2010

Erscheinungsjahr: 2010

INHALTSVERZEICHNIS**Vorwort**

1.	Einleitung.....	1
2.	Material und Methoden.....	7
2.1	Materialien.....	7
2.1.1	Pflanzenmaterial.....	7
2.1.2	Technische Materialien.....	9
	a) Metallene Werkstücke wie Musterplatten.....	9
	b) Materialien zur Oberflächenbearbeitung.....	9
	c) Beschichtungsmaterialien.....	10
2.2	Methoden.....	11
2.2.1	Methoden zur Herstellung fluorpolymerbeschichteter Muster.....	11
	a) Sandstrahlung.....	11
	b) Thermisches Spritzen.....	13
	c) Galvanisieren.....	14
	d) Mischen.....	15
	e) Handbeschichten.....	15
	f) Sintern.....	16
2.2.2	Methoden zur Herstellung mit Tetraetherlipid beschichteter Muster.....	17
2.2.3	Meßmethoden.....	18
2.2.3.1	Optische Methoden.....	18
	a) Raster-Elektronenmikroskopie.....	18
	b) Klassische Lichtmikroskopie	19
	c) Weißlichtinterferometrie.....	20
2.2.3.2	Taktile Methoden.....	21
2.2.3.3	Indirekte Quantifizierung.....	22
	2.2.3.3.1 Messung des Kontaktwinkels und Berechnung der Freien Oberflächenenergie.....	22
	2.2.3.3.2 Silberspiegeltest.....	25
2.2.3.4	Dynamische Differenzkalometrie (DSC).....	26
2.2.3.5	Antihafstests.....	27
	2.2.3.5.1 Abzugstests.....	27
	2.2.3.5.2 Antihafstests mit Mehl.....	28
3.	Ergebnisse.....	29
3.1	Rauheitsmessung nach Industriestandard.....	29
3.2	Oberflächendaten von Pflanzen.....	29
3.3	Oberflächendaten von Metalloberflächen.....	30
3.3.1	Rauheitsmessungen an Sandstrahlungen.....	31
3.3.1.1	Korrosion infolge der Oberflächenbearbeitung.....	34

3.3.2	Rauheitsmessungen an thermischen Spritzschichten.....	35
3.3.2.1	Thermische Spritzschichten in Kombination mit unstrukturierter Hydrophobierung.....	37
3.3.3	Erzeugung von Strukturlack.....	39
3.4	Oberflächenenergien beschichteter Oberflächen.....	51
3.5	Hierarchisch strukturierte Aluminiumoberflächen, beschichtet mit Tetraetherlipid (TEL).....	58
3.6	Adhäsionstests an den erzeugten Mustern.....	61
3.6.1	Tests mit Klebebändern.....	61
3.6.2	Tests mit Heißkleber unter Stempel oder im Ring.....	64
3.6.3	Tests mit karamellisiertem Zucker unter Stempel oder im Ring.....	66
3.6.4	Tests mit aufgestäubtem Mehl.....	67
4.	Diskussion.....	70
4.1	Zur Strukturierung von Metallen.....	70
4.1.1	Versuche mit unterschiedlicher Körnung des Strahlmaterials.....	74
4.1.2	Versuche mit unterschiedlicher Strahlintensität.....	75
4.1.3	Kombinationen von Strukturierungsmaßnahmen auf Metallen.....	75
4.2	Wirkung von Strukturlacken.....	77
4.2.1	Rauheit des Strukturlacks im Vergleich zur kombinierten Rauheit im Zusammenspiel mit der Vorstrukturierung.....	79
4.3	Bewertung der Oberflächenenergie.....	83
4.3.1	Kontaktwinkelmessungen.....	83
4.3.2	Oberflächenenergiebestimmung.....	91
4.3.3	Abrollwinkelmessungen.....	92
4.4	TEL-beschichtete Muster.....	92
4.5	Adhäsionsmessungen.....	95
4.5.1	Adhäsionsmessungen mittels Klebeband.....	95
4.5.2	Adhäsionsmessungen mittels Heißkleber.....	98
4.5.3	Adhäsionsmessungen an karamellisiertem Zucker.....	101
4.5.4	Vergleich der Adhäsionstests mit Klebern untereinander.....	101
4.5.5	Adhäsionstests mit Mehl.....	103
5.	Ausblick.....	104
6.	Zusammenfassung.....	105
7.	Literaturverzeichnis.....	107
8.	Abkürzungsverzeichnis.....	112
	Erklärung.....	113
	Danksagung.....	114
	Lebenslauf.....	115
	Anhang	

Vorwort

Speziell derjenige, der ein Studium der Biologie aus Interesse an der Natur begonnen hat, ist sich immer gewahr, dass die Natur teils nahe liegende, teils verblüffend andere Wege zum Erreichen eines Ziels eingeschlagen hat. Daher ist er meist voller Bewunderung für ihren Erfindungsreichtum. Egal, ob man nun alle bisher entdeckten Merkmale mit dem Darwin'schen Konzept der Evolution in Einklang bringen mag oder nicht, so ist doch unbestreitbar ein gewisser Pfiff hinter den Lösungen zu finden, die sich dem Betrachter bieten.

Um manche dieser Lösungen zu erklären, bedurfte es teilweise nur eines wachen Verstandes, häufig jedoch und v.a. in letzter Zeit zunehmend der Hochtechnologie des 20. Jahrhunderts – der Elektronen-Mikroskopie beispielsweise. Auch die deskriptiven Erklärungsansätze wurden immer weiter verfeinert, um Phänomene benennen und eingrenzen zu können, die sich der einfachen Anschauung immer weiter entzogen – etwa bei der Erklärung zum Verhalten eines Wassertropfens auf einer Oberfläche.

In früheren Zeiten war die Biologie ein Fach für gute Beobachter, gute Zeichner und teils etwas verschrobene Entdecker, die Borsten auf Fliegen zählten. Die Techniken haben sich etwas gewandelt – heute ist das Borstenzählen von der Gensequenzierung abgelöst worden. Durch den enormen technischen Fortschritt im letzten Jahrhundert wurden weite Teile der Biologie sehr versachlicht – jedoch: man hat es mit lebenden Systemen, mit Organismen zu tun. Die Biologie steht mitten in der sie umgebenden interdisziplinären akademischen Landschaft: die Biologie benötigt das Wissen der Physik, Chemie, der Ingenieurwissenschaften und auch Impulse aus den Geisteswissenschaften wie der Philosophie. Doch die Biologie gibt auch zurück: nicht zuletzt der neue Aspekt der Bionik, der Vereinigung von biologischen und technischen Lösungsansätzen und der angewandten Übertragung von biologischen Befunden, ist ein kleiner Teil dessen, was die Biologie den sie untersuchenden Menschen wieder geben kann.

„Wir stehen auf den Schultern von Riesen“, beschreibt der amerikanische Soziologe Robert K. Merton diesen Zustand bereits 1965.

Doch ein Blick nach unten ist angebracht, um den Boden unter den Füßen nicht zu verlieren. Das heißt: dieser Reichtum an Wissen dient dem menschlichen = gesellschaftlichen Fortschritt. Durch bewusstes Gestalten und bewusstes Leben wird die Entwicklung der Gesellschaft gefördert. Sie sollte daher mehr sein als nur ein diffuses Staatsgebilde, in dem der Einzelne immer mehr zu einem Kostenfaktor verkommt und an dem „der Schlaue“ meint sich bereichern zu können. Die Menschen befinden sich nicht per se in einer Konkurrenzsituation, nicht unter stetem Leistungsbeweis. Manche, die das verkünden, meinen auf den Schultern der Riesen zu stehen – dabei sind sie irgendwo in der Mentalität der Völkerwanderung stecken geblieben.

Der Mensch ist nur ein Teil der Natur. Und er LEBT. Dies ist in den letzten 30 Jahren enorm in den Hintergrund getreten. Es wäre gut, wenn es wieder mehr in den Vordergrund rücken würde!

1. Einleitung

Die Interaktion des für das Leben auf der Erde bedeutungsvollsten Elements – (Süß)Wasser in jeglicher Form – mit der belebten wie „leblosen“ Umwelt ist voller faszinierender Facetten.

Wasser kommt dampfförmig vor und schlägt sich auf kälteren Oberflächen nieder bzw. bildet atmosphärisch an Schwebestäuben Aggregate (Kondensation). Beides führt über die Zeit zur Bildung größerer Ansammlungen (Tropfen), die als Tau, Regen oder bei entsprechender Unterkühlung als Eiskristalle (Schnee und Raureif) mit Oberflächen mannigfaltigster Art in Kontakt kommen. Dies wird z.B. von Tauffängern im Pflanzen- und Tierreich ausgenutzt, u.a. von Moosen und Tillandsien (*Bromeliaceae*, Benzing et al., 1978) oder den hochspezialisierten Schwarzkäfern (*Tenebrionidae*, McClain et al., 1985) der namibischen Wüste.

Die Benetzung einer Oberfläche mit Wasser setzt v.a. voraus, dass die Energie der dargebotenen Oberfläche (auch Oberflächenspannung genannt) wesentlich höher ist als die des Wassers (72 N/m). Eine weitere Verfeinerung dieses Modells stellt die Zergliederung oder Aufrauung der Oberfläche dar, die die bereits hohe Oberflächenenergie verstärkt. Auf einem derart hydrophil „gemachten“ Festkörper spreitet ein Wassertropfen mit vollflächigem Kontakt zum Untergrund über die ganze Oberfläche, wie auf Steinen etc. leicht beobachtet werden kann. Am selben Beispiel ist im Zusammenhang mit flüssigem Wasser ein weiteres Phänomen zu beobachten: ist eine Oberfläche erst einmal völlig nass, findet keine weitere Benetzung, ggf. sogar keine weitere Spreitung der darauf tropfenden Regentropfen mehr statt, sondern das Wasser fließt oder spritzt davon.

Nun kann es sinnvoll sein, keine vollflächig nasse Oberfläche zu besitzen. Aus der Natur sind zahlreiche Beispiele bekannt, beispielsweise aus dem Pflanzenreich, da hier teilweise sehr große zusammenhängende Oberflächen ausgebildet werden, anhand derer die Beobachtung des Phänomens der Wasserabstoßung (Hydrophobie) bestens nachvollzogen werden kann (z.B. bei *Alocasia macrorrhiza*). Aber auch im Tierreich lassen sich Beispiele finden, z.B. wenn Wasservögel vollständiges Abperlen des Wassers vom Gefieder zeigen. Im Umkehrschluss setzt diese Anforderung eine möglichst geringe Oberflächenspannung des „Festkörpers“, also der Cuticula der Epidermiszellen oder des Keratins, voraus.

Interessanterweise kann auch hier wiederum eine starke Strukturierung der Oberfläche die Eigenschaften noch verstärken.

Beim Thema „Benetzung von Festkörperoberflächen mit Wasser“ werden also komplexerweise zwei völlig einander entgegengerichtete Phänomene (Benetzung mit Wasser bis zum völligen Nasswerden einerseits und Abstoßung des Wassers mit völlig trockenen Oberflächen andererseits) betrachtet, die mit demselben strukturellen Mechanismus – der Aufrauung der Oberfläche – erzielt werden.

Allerdings ist Festkörper nicht gleich Festkörper. Jeder „Festkörper“ ist durch seine chemischen Eigenschaften charakterisiert. Chemische Elementgruppen wie Silikate, Halbmetalle oder H4- und H6-Elemente der ersten drei Perioden des Periodensystems der Elemente ergeben in einer feinen Durchmischung eine äußerst hydrophile Matrix, die beispielsweise Mineralien bilden.

Im völligen Gegensatz dazu stehen Molekülverbindungen eigentlich nur sehr weniger Elemente – nämlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und der Halogene – die über Molekülgröße und/oder Seitenkettensubstituenten in der Lage sind, Wasser vollständig abzuweisen. Diese als Öle,

Fette und Wachse sowie im speziellen Fall der Halogenierung Fluorkohlenwasserstoffe bezeichneten Moleküle liegen dem eigentlichen Festkörper – also den Blattepidermiszellen einer Pflanze oder dem Chitinpanzer eines Insekts oder der Metalloberfläche eines industriellen Werkstücks – flächendeckend auf und verringern daher dessen eigentliche Oberflächenspannung wesentlich.

Zusätzlich zum Strukturparameter Rauheit der Festkörperoberfläche muss also auch die Chemie der Festkörperoberfläche in die Betrachtung mit einbezogen werden. Bei sehr dünnen Beschichtungen oder Imprägnierungen von hydrophilen Substraten mit hydrophoben Substanzen kann man jedoch meist die Chemie vom „Festkörper darunter“ nicht mehr trennen. Daher ist in vielen Publikationen und auch im Weiteren dieser Arbeit von hydrophoben Pflanzen- und Tieroberflächen die Rede.

Bereits von Johann Wolfgang von Goethe werden Beobachtungen berichtet, nach denen gewisse Pflanzenoberflächen nicht naß werden und außerdem nach jedem Regen wieder in makelloser Sauberkeit erscheinen. Auch im asiatischen Raum, in dem die Natur als wesentlicher Teil des menschlichen Daseins betrachtet wird, war dies bekannt; so wurde *Nelumbo nucifera* als Symbol für Reinheit zur Heiligen Lotosblume.

In Europa wurde dieser interessante Aspekt in wissenschaftlicherer Form aber erst im Jahr 1942 von H. Ziegenspeck publiziert (Ziegenspeck, 1942), und doch bedurfte es annähernd 50 weiterer Jahre systematischer, grundlagenforscherischer Arbeiten, bis sich dieses Phänomen mit dem Schlagwort „Lotus-Effekt“ umschreiben ließ (Baker & Parsons, 1971; Barthlott & Ehler, 1977; Barthlott, 1990, 1992, 1998; Barthlott & Neinhuis, 1997, 1998; Barthlott et al., 1998; Holloway & Baker, 1974; Jeffree, 1986, 1996; Koch et al., 2008a; Wagner et al., 1996; Wagner et al., 2003). Die genannten Arbeiten stehen auszugsweise für die wichtigsten Forschungen an Pflanzenoberflächen, daran erkannten Benetzungsphänomenen und strukturellen Erscheinungsbildern.

In den Materialwissenschaften und in der Industrie wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt eine wissenschaftliche Beschreibung des erkannten Phänomens der Benetz- oder Unbenetzbarkeit vorgenommen. Grundlegende Betrachtungen dazu wurden durch R.N. Wenzel (Wenzel, 1936, 1949) sowie A.B.D. Cassie und S. Baxter (Cassie & Baxter, 1944, Cassie, 1948) durchgeführt, die sowohl die Benetzung als auch die Unbenetzbarkeit des Materials zum Thema hatten. Wenzel beschäftigte sich dabei als Mitarbeiter des *Mellon Institute of Industrial Research in Pittsburg, USA*, mit der Imprägnierung von Textilien, Cassie und Baxter als Angestellte der britischen *Wool Industry Research Association in Leeds, GB*, mit wasserabweisenden Eigenschaften von wollenen Geweben. Interessanterweise beschäftigte sich ausgerechnet in Deutschland kein Ingenieur, sondern mitten im 2. Weltkrieg eine Naturkundler mit diesem Phänomen.

Mit der zufälligen Entdeckung des Polytetrafluorethylens PTFE 1938 durch R. Plunkett bei der Chemiefirma DuPont, USA (US-Patent, 1941) wurde mit den Fluorkohlenwasserstoffen eine Klasse von organischen Materialien (Fluorpolymere) entwickelt, die per se hervorragende wasser- sowie schmutzabweisende Eigenschaften aufweisen. Zum PTFE kamen weitere Materialien wie Perfluoralcoxy-Copolymer (PFA), Fluorethylenpropylen (FEP) oder Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) hinzu. Die chemische Industrie entwickelte weitere funktionelle Kunststoffe wie Polyphenylensulfid (PPS) oder Polyether-Etherketon (PEEK) und Polyetherketon (PEK) zur gezielten Anwendung in den

Bereichen Korrosionsschutz und Wasserabweisung bei gleichzeitig erhöhter Beständigkeit gegenüber abrasiven Kräften, die die reinen Fluorpolymere stark belasten.

Des Weiteren sind in der industriellen Anwendung Silane und Silikone – also anorganische Siliziumoxidverbindungen – von großer Bedeutung. Aufgrund der sehr großen Zahl von Produkten lassen sich hier selbst beispielsweise keine Produkt- und Herstellernamen nennen.

In allen Untersuchungen wird die Form eines Wassertropfens auf einer Festkörperoberfläche betrachtet, aus der an den Phasengrenzen Luft-Wasser-Festkörper der Wasserkontaktwinkel ermittelt wird. Hierzu wurden bereits im Jahr 1805 von T. Young (Young, 1805) experimentelle und theoretische Ausarbeitungen angefertigt.

Diese sehr frühen Betrachtungen gehen von idealen Festkörpern mit idealen Benetzungsvorgängen aus, d.h. die Festkörperoberfläche ist chemisch homogen und v.a. sehr glatt, der Wassertropfen wird vorsichtig aufgesetzt und ist völlig unbeweglich.

Die Praktiker betrachten nun dieselben Phänomene auf nicht-idealen Oberflächen, die eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Rauheit und/oder eine chemische Heterogenität aufweisen und die mitunter vibrieren. Dabei spalten sich die in den letzten 20 Jahren publizierten Erkenntnisse in zwei Bereiche auf:

- a) die Verfeinerung der Kontaktwinkel- und Benetzungstheorien von Young, Wenzel, Cassie & Baxter sowie
- b) die Erzeugung spezieller Oberflächenmodifikationen, die entweder super-hydrophile oder super-hydrophobe Eigenschaften aufweisen sollen.

Versuche an unterschiedlichen, nicht hydrophoben Materialien erbrachten weitere Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen Wasserkontaktwinkel und Material (Fowkes, 1964; Kaelble, 1970; Moy & Neumann, 1987; Owens & Wendt, 1969; Rabel, 1971; Van Oss & Good, 1989; Wu, 1971, 1973; Zisman, 1964). Diese Arbeiten rückten die energetischen Verhältnisse im betrachteten System zur zusätzlichen Erklärung stärker in den Vordergrund.

Ausnahmslos alle modernen Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß der Strukturierung des zu benetzenden Festkörpers und seiner Oberflächenchemie. Auszugsweise seien als die wichtigsten Autorenteams genannt: Bico et al., 1999, 2002; Bormashenko et al., 2006 a, b, 2007 a, b, c, 2009; Lafuma & Quéré, 2003; Marmur, 2003, 2004, 2006; Marmur & Bittoun, 2009; Meiron et al., 2004; McHale et al., 2004, 2005; Patankar, 2004 a, b; Quéré et al., 2003, 2008; Richard et al., 1999, 2000; Whyman & Bormashenko, 2008; Wolansky & Marmur, 1998, 1999; Wu et al., 2006 sowie Yoshimitsu et al., 2002, im biologischen Zusammenhang ist v.a. Burton & Bhushan, 2005 sowie Bushan et al., 2006 - 2009 zu nennen.

Herminghaus (Herminghaus, 2000) fasste den physikalischen Einfluss unterschiedlicher Strukturierungsskalen in folgender Formel zusammen:

$$\Sigma_2 \approx (1 - \omega_1)\Sigma_1 + \omega_1(\gamma + g_1\sigma(1 + (g_0 - 1)\omega_0)) \quad (1)$$

wobei Σ_1 = effektive Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und der Struktur,

$$\approx (1 - \omega_0)\Sigma_0 + \omega_0(\gamma + g_0\sigma)$$

Σ_0 = Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit,

γ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,

σ = Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Luft,

ω_0 = Anteil der Wasserfläche, die die Oberflächenstrukturen berührt,

g_0 bzw. g_1 = geometrischer Faktor zur Beschreibung der Oberfläche aller Strukturtäler

bedeutet.

Einfacher ausgedrückt ergibt sich die folgende Beziehung des Cosinus des makroskopischen Kontaktwinkels θ und der Oberflächenspannung hierarchisch strukturierter Festkörper:

$$\cos \theta_{n+1} = (1 - \omega_n) \cos \theta_n - \omega_n \quad (2)$$

$\cos \theta$ drückt den energetischen Zustand des vermessenen Tropfens aus: je grösser sein Wert ist (d.h. je kleiner θ), desto geringer ist die Gibb'sche Freie Energie, die der Tropfen hat. Auf rauen, nicht-hierarchisch strukturierten sowie nicht hydrophobierten Festkörpern würde dies den Benetzungszustand hervorrufen, den Wenzel beschrieben hat (das sog. Wenzel-Stadium).

Der Lotus-Effekt[®] beruht auf einer Kombination im μm - und sub- μm -Bereich unterschiedlich skalierten, flächendeckender Rauheiten oder Strukturen mit einer äußerst inerten Deckschicht. Bei Pflanzen bedeutet dies eine Strukturierung aus Blattadern, räumlich stark ausgeformten Epidermiszellen (epidermale Papillen) oder Faltungen der die Epidermis überdeckenden Cuticula sowie häufig kristalline epidermale Wachse. Diese hierarchisch aufeinander aufbauenden Strukturen (Herminghaus, 2000) vermindern die Kontaktfläche eines Schmutzpartikels oder Wassertropfens um bis zu 98% und bedingen solcherart den Selbstreinigungseffekt sowie exzellente hydrophobe Eigenschaften gegenüber einem Methanol-Wasser-Gemisch (Wagner et al., 2003).

1994 wurde der Selbstreinigungseffekt, basierend auf hierarchisch strukturierten hydrophoben Oberflächen unter dem Markennamen Lotus-Effekt[®] zum Patent angemeldet und 1998 zugesprochen (Barthlott, 1998). Bereits ein Jahr später wurde ein marktreifes Produkt eingeführt (Born & Ermuth, 1999) – eine Fassadenfarbe auf Micro-Siliconharzbasis wies durch die Erzeugung einer rauen Struktur in Kombination mit einer geeigneten Hydrophobierung einen Selbstreinigungseffekt auf.

Weitere industrielle Anwendungen waren jedoch schwierig zu verwirklichen. Ein Dachziegel mit Mikrorauhigkeit sollte entwickelt werden, der im Labor sehr gute Eigenschaften zeigte (Wagner, 2000), jedoch die in ihn gestellten Erwartungen in der Praxis enttäuschte.

Der Lotus-Effekt[®] ist mittlerweile populär (Forbes, 2005, 2009) und hat weltweite Beachtung gefunden. Seine theoretischen wie quantitativen Grundlagen noch sind jedoch nach wie vor Thema intensiver Forschung und Diskussion.

Zahlreiche Publikationen befassen sich mit dem Lotus-Effekt[®] und seiner Übertragung auf künstliche Materialien. Besonders herauszustellen sei an dieser Stelle Patankar (Patankar, 2004a, b), der einen Parametersatz feststellte, der - in der Theorie - einen Wassertropfen von dem aufgrund der Oberflächenrauheit zu erwartenden Wenzel-Stadium in das energetisch ungünstigere Cassie-Stadium überführte. Patankar entwickelte die Terminologie des „composite drop“ und des „composite contact“, die den nicht flächig benetzenden Zustand eines Tropfens, der auf den Strukturspitzen ruht, beschreibt. Seine theoretischen Betrachtungen resultieren in der Notwendigkeit, hierarchisch mehrfach strukturierte Oberflächen zu entwickeln, da eine einfache Struktur für die Erzeugung einer superhydrophoben Oberfläche wie des Lotusblatts nicht ausreichen würde. Er kommt jedoch in der genannten Publikation zu dem Schluss, dass die rechnerische Geometrie selbst unter Einbeziehung der theoretischen Hydrophobie eines wasserabweisenden Überzugs die gemessenen Kontaktwinkel auf dem Lotusblatt nicht erklären kann.

Um der Fragestellung nachzugehen, ob dem allgegenwärtigen Problem der Kratzempfindlichkeit der erzeugten Mikro- und Submikrostrukturen und die damit einhergehende Beeinträchtigung der Selbstreinigungskraft bzw. generell der anti-adhäsiven Eigenschaften der Oberfläche entgegen getreten werden konnte, wurde in einem Forschungsverbund mit der Erzeugung sehr rigider metallener Strukturen begonnen. Diese sollten zur Ausbildung stark anti-adhäsiver Eigenschaften mit einem sehr dünnen Hydrophobierungsmittel archaebakterieller Herkunft (*Thermoplasma acidophilum*, Wirkkomponente: Tetraetherlipid, Caldarcheol) beschichtet werden. Tetraetherlipide bilden eine Monolage auf dem Substrat (Bakowsky et al., 2000), wenn sie in einem starken unpolaren Lösungsmittel gelöst z.B. durch eine Tauchbeschichtung auf einen Festkörper aufgetragen werden. Die Ergebnisse dieses Forschungsprojekts zur Metallstrukturierung (Löthman et al., 2005) bilden die Grundlage für weitere, abgewandelte Versuche und die Grundlage für die vorliegende Arbeit. Die erzeugten metallenen oder metall-oxidischen Mikro- und Nanostrukturen stellen vielversprechende Substrate zur Herstellung von hierarchisch mikrostrukturierten, anti-adhäsiven Systemen dar.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Fragestellungen waren im Einzelnen:

- ist es möglich, durch standardisierte Methoden der Metallbearbeitung eine hierarchisch strukturierte, dauerhafte Oberflächenstruktur zu erzeugen?
- ist es möglich, solche Oberflächen mit hydrophoben Beschichtungsmaterialien selbstreinigend und anti-adhäsiv gegen Wasser, Klebstoff u.a. Substanzen zu gestalten?
- können hierarchische Mikro- und Nanostrukturen mittels strukturierter Beschichtungsmaterialien hergestellt werden?

Zur Entstehung dieser Promotionsarbeit:

2004 wurde in dem BMBF-geförderten Forschungsprojekt „Nanobiotechnologie: Antiadhäsive Oberflächen basierend auf mikro- und nanostrukturierten tetraetherlipidbeschichteten Metallen“ (s.o., ehem. Fkz: 13N8673-76, PT VDI Düsseldorf) mit der Planung und Durchführung einer Dissertation begonnen. Das projektierte Ziel – die Erzeugung funktioneller tetraetherlipidbeschichteter Oberflächen – wurde nicht erreicht. Das Teilziel jedoch, die Erzeugung mikro- und nanostrukturierter Metalle, zeigte vielversprechende Ergebnisse. Da jedoch erst im letzten Drittel des Projekts zu erkennen war, dass es zu keinen Versuchsreihen mit der neuen Oberflächenmodifikation kommen würde, war auch die Entstehung der Dissertation in Frage gestellt.

Aufgrund des hohen Potentials der Metalloberflächenbearbeitung wurde in einem weiteren 3-jährigen Anschlussprojekt, das innerhalb der BIONA-Fördermaßnahme beantragt wurde („Hierarchisch strukturierte Beschichtungen (HIRSTRU)“, Fkz: 01RB0704A, PT DLR Bonn), das bereits entwickelte Know-how mit der Beschichtungstechnologie von herkömmlichen Antihalt-Materialien kombiniert und erste Prototypen entwickelt.

Die vorliegende Arbeit beleuchtet einen Zwischenstand der bis zum Februar 2009 erreichten Forschungsergebnisse.

2. Material und Methoden

2.1 Materialien

2.1.1 Pflanzenmaterial

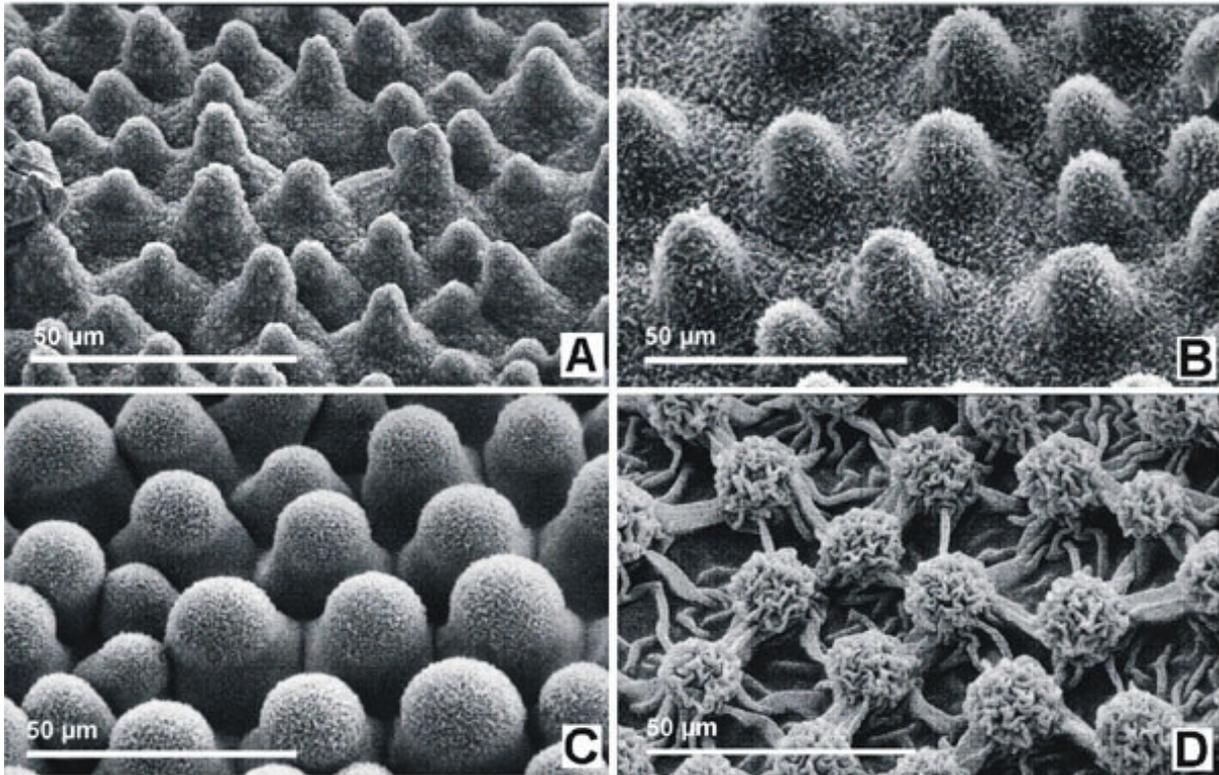


Abb. 2.1.1.1: Die pflanzlichen Vorbilder für die vorliegende Arbeit. Superhydrophobe Pflanzen weisen eine starke, jedoch relativ homogene Oberflächenstruktur auf, die aus Epidermispapillen sowie darüber gelagerten epicuticularen Wachsen bestehen. Diese hierarchische Strukturierung kann mit Wachskristallen in Röhrenform wie bei *Nelumbo nucifera* (A), oder in Schuppenform wie bei *Euphorbia myrsinites* (B) oder *Colocasia esculenta* (C) erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Faltung der Cuticula bei *Alocasia macrorrhiza* (D), auf der ein dünner Wachsfilm liegt.

Die Selbstreinigung natürlicher Oberflächen wurde sowohl im Tier- wie im Pflanzenreich beobachtet und beschrieben (Wagner, Neinhuis & Barthlott, 1996; Neinhuis & Barthlott, 1997). Die letztgenannte Publikation beschreibt über 200 selbstreinigende Pflanzenarten hinsichtlich ihrer Epidermisstruktur und der Form ihrer Wachskristalle. Diese Arbeit ist gemeinsam mit der von Barthlott und Wollenweber (Barthlott & Wollenweber, 1981) grundlegend für die spezielle Betrachtung der Selbstreinigungseigenschaften natürlicher Oberflächen. Mit dem Raster-Elektronenmikroskop (REM) wurden die hierarchisch strukturierten Oberflächen der untersuchten Pflanzen auf μm - und $\text{sub-}\mu\text{m}$ -Ebene charakterisiert und in Kombination mit der chemischen Zusammensetzung der epicuticularen Wachse klassifiziert.

Laubblätter zahlreicher krautiger Pflanzen, aber auch mancher Laub- und Nadelbäume weisen eine hierarchische Mikrostrukturierung auf, die aus bis zu drei sich überlagernden Skulpturen gebildet wird. Die Primärskulptur ist die Form der Epidermiszellen, die flach (z.B. bei *Brassica oleracea*), konvex (z.B. bei *Tropaeolum majus*), papillös (z.B. bei *Liriodendron chinense*) oder völlig andersartig (z.B. Trichome bei *Salvinia auriculata*) ausgebildet sein können.

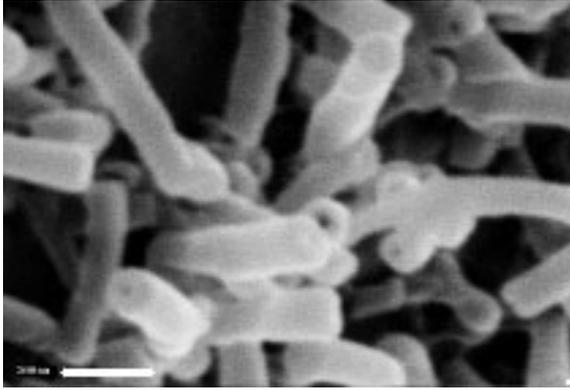


Abb. 2.1.1.2: REM-Bild der röhrenförmigen Wachskristalle aus der chemischen Hauptkomponente Nonacosan-10-ol von *Nelumbo nucifera*. Der Maßstabsbalken zeigt die Länge von 300 nm.

Die die Epidermiszellen abschließende Cuticula bildet die Sekundärskulptur. Sie kann flächig (z.B. bei *Pyrus communis*), aber auch in Falten (z.B. bei *Alocasia macrorrhiza*) über den Zellen liegen.

Über der Sekundärskulptur bilden die epicuticularen Wachse eine tertiäre Skulptur (Barthlott et al., 1998), die aus einem dünnen Wachsfilm (z.B. bei *A. macrorrhiza*), flächigen Wachskrusten (z.B. bei *Copernicia cowellii*) oder Kristallen gebildet sein kann. Kristalle bilden räumliche Gebilde, die in Form von Wachskörnern (z.B. bei *Aegiceras corniculatum*), Schuppen (z.B. bei *Colocasia esculenta*) oder komplizierten Strukturen vorliegen können, wie beispielsweise

feine Röhren aus den chemischen Hauptkomponenten β -Diketon (z.B. bei *Columellia oblonga*) und Nonacosan-10-ol (z.B. *Nelumbo nucifera*, s. Abb. 2.1.1.2).

Anhand einer Auswahl von 33 Pflanzenarten, die sich an der Arbeit von Neinhuis & Barthlott (1997) orientierte und die eine große Palette unterschiedlichster morphologischer und chemischer Eigenschaften umfasste, wurden die Strukturparameter der Pflanzen aufgenommen, die hervorragende Hydrophobie und Selbstreinigungseigenschaften und darüber hinaus eine sehr gute Unbenetzbarkeit gegenüber einem Methanol-Wasser-Gemisch aufwiesen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass solcherart hierarchisch mikrostrukturierte Pflanzenoberflächen die Kontaktfläche zu einem Staubpartikel oder einem Wassertropfen um bis zu 98% in Relation zu einer unstrukturierten Oberfläche reduzieren (Wagner, 2000; Wagner et al., 2003). Abb. 2.1.1.1 stellt eine sehr kleine Auswahl solcher Pflanzenoberflächen dar. Hinsichtlich ihrer systematischen Stellung und der Chemie ihrer epicuticularen Wachse bilden sie keine Einheit (s. Tab. 2.1.1.1). Durch die Gemeinsamkeit expliziter Eigenschaften sind sie jedoch repräsentativ für die besten Kombinationen aus hierarchisch aufgebauten Strukturebenen und einer hydrophoben äußersten Kontaktfläche, die gegenüber Wasser und Wasser-Methanol unbenetzbar und gegenüber aufgelagerten Kontaminationen selbstreinigend sind.

Artname	Familie	Akz.nr.	epic. Wachse	Epidermiszellform
<i>Alocasia macrorrhiza</i> (L.) G.Don.	Araceae	01194	Wachsfilm	papillös*
<i>Colocasia esculenta</i> (L.) Schott.	Araceae	04069	Schuppen	papillös
<i>Euphorbia myrsinites</i> L.	Euphorbiaceae	08048	Schuppen	konvex
<i>Nelumbo nucifera</i> ssp. <i>luteum</i> (Willd.)	Nelumbonaceae	11705	Röhrenchen	papillös

Tab. 2.1.1.1: Liste der in Abb. 2.1.1.1 dargestellten Arten. Ein * hinter der Epidermiszellform bedeutet, dass es sich um die Blattunterseite handelt. Alle Arten stammen aus den Gewächshäusern des Botanischen Gartens der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Untersuchungen an Repliken aus hydrophobem Kunststoff haben bereits gezeigt, dass eine Mikrostrukturierung durch die Abformung der Epidermiszellskulpturierung sehr gute Wasserkontakt-

winkel mit bis zu $157,8^\circ$ ergibt (Fürstner et al., 2005). Diesen Repliken mangelte es unterdessen an einer Strukturebene im sub- μm -Bereich, da die epicuticularen Wachse zum damaligen Zeitpunkt noch nicht mit abgeformt werden konnten. Erst eine neue Arbeit zeigt, dass dies erfolgreich möglich ist (Koch et al., 2008b).

Die Strukturparameter der ausgewählten pflanzlichen Vorbilder dienten daher als Ziel zur Erzeugung technischer, hierarchisch strukturierter Metalloberflächen mit anti-adhäsiven Eigenschaften.

2.1.2 Technische Materialien

Verwendung fanden in der Industrie standardmäßig eingesetzte Materialien. Dies ergab sich aus der grundsätzlichen, der Thematik unterliegenden Überlegung, die erzeugten hierarchischen Strukturen mit dem geringst möglichen Aufwand mit etablierter Technik in die Anwendung zu übertragen. Daher wurden v.a. die beim Industriepartner vorhandenen Ressourcen genutzt. Diese waren im Einzelnen:

- Metallene Werkstücke wie Musterplatten (auch Musterbleche genannt): es handelt sich hierbei um beim Industriepartner umfangreich eingesetzte Metallplatten in den Abmaßen $80 \times 50 \text{ mm}$ (Scheckkartengröße), die je nach Material eine Stärke von 2 mm für Aluminium (Al 99% und AlMg_3), $1,5 - 1,2 \text{ mm}$ für Edelstahl (V2A und V4A) und für Normalstahl (1.043 Baustahl) aufweisen. Zusätzlich zu diesen Mustern wurden Abmaßen in den Größen DinA6, DinA5 und teilweise DinA4 sowie stärkere Scheckkartengrößen mit bis zu 4 mm Stärke verwendet.
- Materialien zur Oberflächenbearbeitung: der Industriepartner bearbeitete alle zur Beschichtung überlassenen Werkstücke nach eigenen Maßgaben selbst, insofern ist ein umfangreiches Arsenal an Werkzeugen und Materialien vorhanden.

Im Einzelnen wurden im Rahmen der vorliegenden experimentellen Arbeit folgende Materialien eingesetzt:

- zur Aufrauung Strahlsande aus AlO_3 (Korund) in den Formen rotes Korund und weißes Edelkorund sowie Siliziumkarbid (SiC) in grauer Qualität. Die nachfolgende Tabelle stellt die Korngrößen nach Aussiebung dar.

F 10 = 1680 - 2380 μ	F 80 = 149 - 210 μ
F 12 = 1410 - 2000 μ	F 90 = 125 - 177 μ
F 14 = 1180 - 1700 μ	F 100 = 105 - 149 μ
F 16 = 1000 - 1410 μ	F 120 = 88 - 125 μ
F 20 = 841 - 1190 μ	F 150 = 63 - 105 μ
F 22 = 707 - 1000 μ	F 180 = 53 - 88 μ
F 24 = 595 - 841 μ	F 220 = 44 - 74 μ
F 30 = 500 - 707 μ	F 230 = 34 - 85 μ
F 36 = 420 - 595 μ	F 360 = 12 - 41 μ
F 40 = 354 - 500 μ	F 500 = 5 - 25 μ
F 46 = 297 - 420 μ	F 800 = 2 - 14 μ
F 54 = 250 - 354 μ	F 1000 = 1 - 10 μ
F 60 = 210 - 297 μ	F 1200 = 0,7 - 6,5 μ
F 70 = 177 - 250 μ	

Tab. 2.1.2.1: Strahlmaterialkorngrößen nach FEPA, Quelle Swarco-Vestglas

Die Strahlmaterialien sind kommerziell erhältlich z.B. in Deutschland bei den Firmen Swarco-Vestglas (Recklinghausen), Kuhmichel Abrasives (Ratingen) sowie Vulcan Inox (Wuppertal).

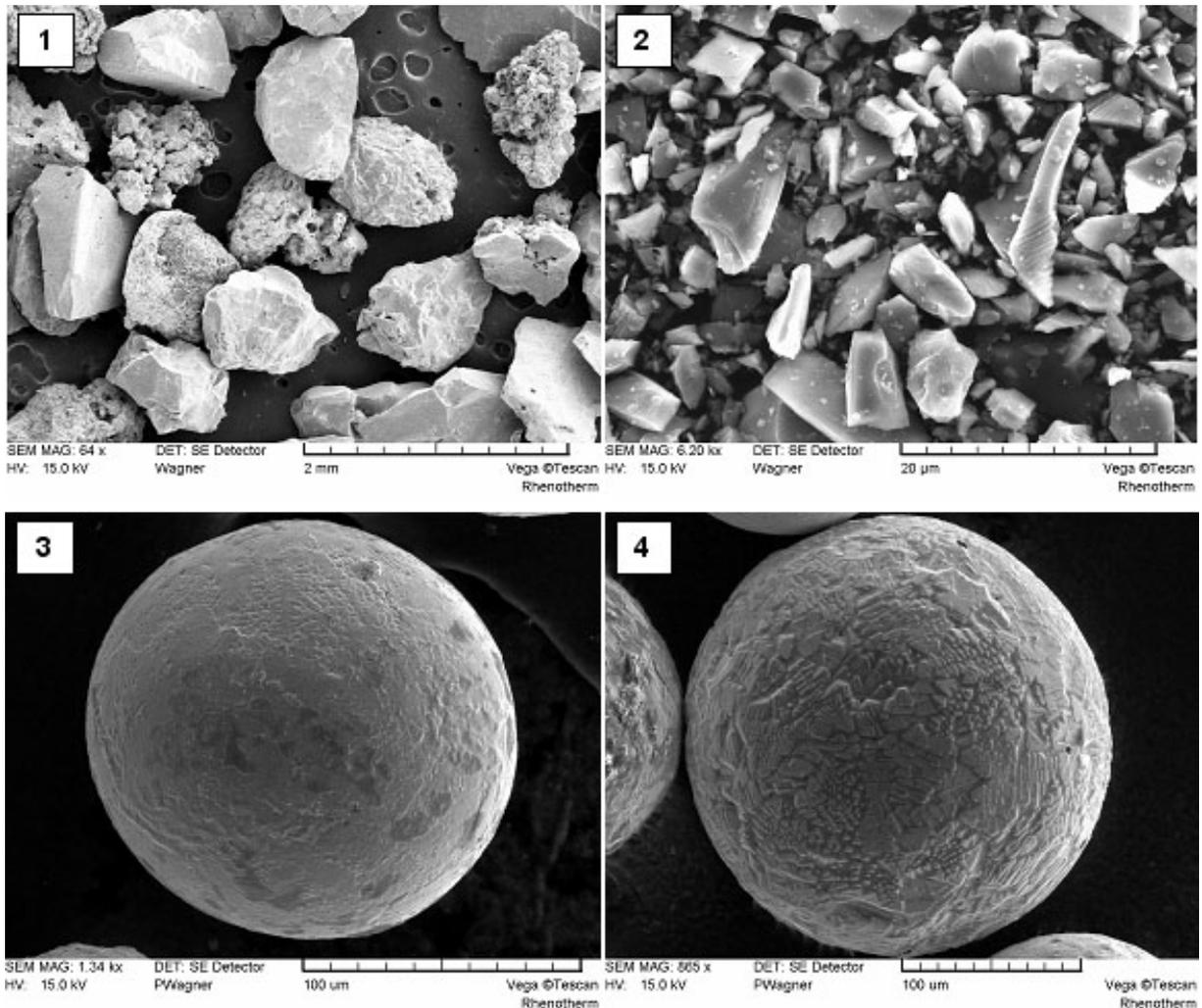


Abb. 2.1.2.1: Strahlmaterialien verschiedener Art und verschiedener Körnungen im Vergleich. 1 = Grobkorund F24, 2 = SiC F1200, 3 + 4 = shot-peening-Strahlperlen aus (3) austenitischem Edelstahl [„A1“] sowie (4) gratigen martensitischen Edelstahl [„A2“].

c) Beschichtungsmaterialien: zur Durchführung der Versuchsbeschichtungen wurden unterschiedlichste Formulierungen von fluorpolymerhaltigen Lacken verwendet.

Grundsätzlich werden zwei Formulierungsvarianten unterschieden:

1. Lösungsmittelbasierte Beschichtungsmaterialien – da Fluorpolymere sehr hydrophobe, kleinteilige Substanzen darstellen, ist eine gute Einmischbarkeit in Flüssigkeiten durch den Einsatz von organischen Lösungsmitteln erleichtert. Des Weiteren werden organische Lösungsmittel zur gezielten Beeinflussung des Sinterverhaltens der Beschichtung eingesetzt: durch die sehr unterschiedlichen Verdampfungspunkte ist es möglich, sehr homogene Schichtstrukturen zu erzeugen, da die Lösungsmittel nach und nach in einem Temperaturbereich zwischen 80 °C und 250 °C verdampfen. So werden Filmstörungen durch sog. „Aufkocher“ vermieden.

> Wasserbasierte Beschichtungsmaterialien: auch sie enthalten zwischen 5 und 20% des Gesamtvolumens organische Lösungsmittel, die der Filmbildung zuträglich sind. Der Hauptanteil der flüssigen Matrix besteht aber aus Wasser. Diese Materialien sind nicht immer einfach zu handhaben, da

- das Einmischen von Fluorpolymeren den Einsatz von Tensiden notwendig macht (bis zu 7% des Gesamtvolumens),
- die Beschichtungsformulierung frostempfindlich ist, was äußerst wichtig für den Speditionstransport und die sachgerechte Lagerung ist,
- das Material bei der Sprühapplikation sehr schnell abtrocknet und
- das Hauptlösungsmittel in einem (zum eigentlichen Sinterprozess gesehen relativ) niedrigen Temperaturbereich zwischen 80 °C und 150 °C verdunsten muss; je nach Schichtstärke kann es geschehen, dass die Oberfläche bereits trocken und geschlossen ist, während in den tieferen, näher zum Substrat gelegenen Schichten noch Wasser vorhanden ist, das sich als Dampf den Weg durch die Beschichtungsmatrix sucht und so zu Filmbildungsstörungen, sog. Aufkochen, führen kann. Des Weiteren verursacht es Korrosion an sandgestrahlten Bauteilen aus Stahl und teilweise selbst bei Edelstahl.

Wasserbasierte Beschichtungsmaterialien sind derzeit gesellschaftspolitisch sehr aktuell, da durch sie eine ressourcenschonende und umweltfreundliche Verarbeitung möglich scheint. Dies ist so nicht korrekt, aber die großen Lieferanten wie DuPont, Daikin Chemicals und andere haben im Jahr 2007/2008 einen großen Schritt in Richtung verbesserter Umweltverträglichkeit getan: die Perfluorooctansäure (PFOA), die speziell bei der Herstellung fluorpolymerer Rohdispersionen einen nicht zu vermeidenden Bestandteil ausgemacht hat, ist stark reduziert worden. PFOA ist insbesondere bei der Verarbeitung und im Sinterprozess problematisch, da die Dämpfe gesundheitsschädlich sind.

Weitere Gesundheitsrisiken der verarbeiteten Beschichtungsmaterialien liegen nahezu ausschließlich auf der Herstellungs- und Verarbeitungsseite – der Verbraucher erwirbt ein an sich vollkommen unbedenkliches und pflegeleichtes Produkt, wenn er sich an den Gebrauchshinweisen orientiert. Die weit verbreitete Sorge vor cancerogenen Fluorphosgen-dämpfen, die durch eine Überhitzung eines fluorpolymerbeschichteten Koch- und Bratutensils entstehen können, ist bei sachgerechtem Umgang auszuschließen.

Das berüchtigte „Teflonfieber“ tritt v.a. bei den Beschichtern auf, die Fluorpolymerstaubreste an einer Zigarette cracken und sich derart selber mit Fluorphosgen vergiften.

2.2 Methoden

2.2.1 Methoden zur Herstellung der fluorpolymerbeschichteten Muster

a) Sandstrahlung

Zur Sandstrahlung werden die entsprechenden Partikel mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche des zu bearbeitenden Werkstücks geblasen. Es gibt zwei grundsätzlich unterschiedliche Verfahren der Sandstrahlerzeugung:

- i. Injektorverfahren: hier wird über den Unterdruck an einer Venturidüse das Strahlmaterial aus seinem Reservoir vom vorbei streichenden Luftstrom mitgerissen. Dieses Verfahren ist

technisch sehr simpel und effizient, jedoch muss man im Auge behalten, dass der eingesetzte (und auf dem Manometer der Strahlkabine eingestellte Arbeitsluftdruck) nicht dem Druck an der Düsenöffnung entspricht – mithin keine echten Rückschlüsse auf den Druck, mit der die Sandstrahlung die Werkstückoberfläche bearbeitet, erlaubt. Erfahrungswerte besagen, dass der Strahldruck um ca. 10 - 15 % niedriger ist als der eingestellte Luftdruck.

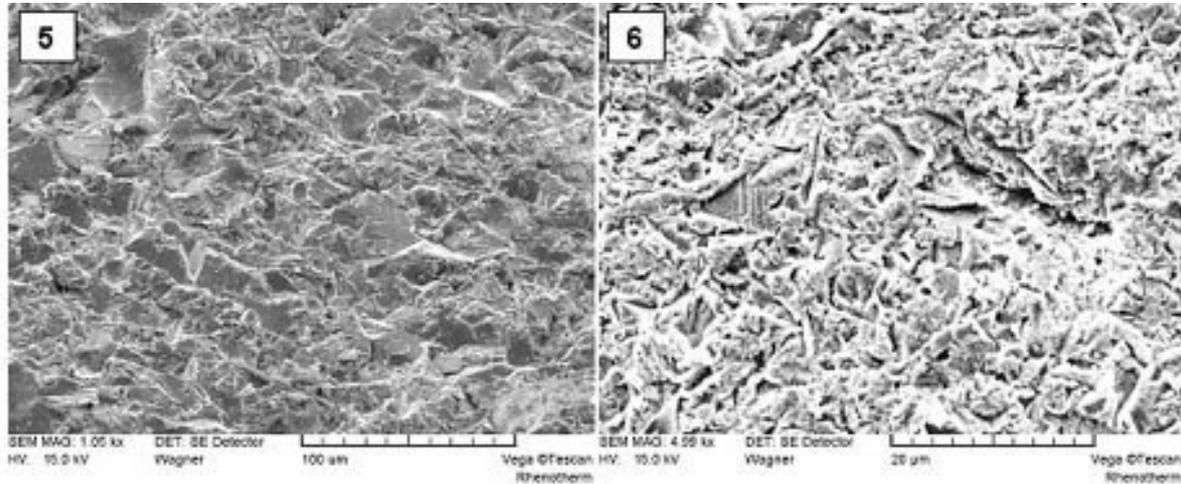


Abb. 2.2.1.1: Darstellung verschiedener Strahleffekte auf Metall (Aluminium), links ist eine Strahlung mit Korund F54 (250 - 354 µm), rechts mit SiC F500 (5 - 25 µm)

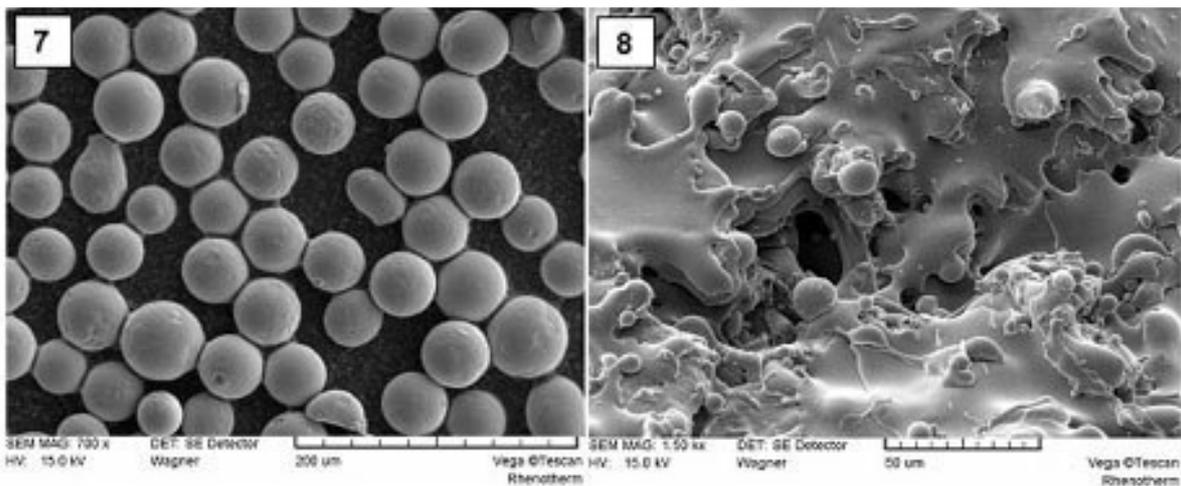


Abb. 2.2.1.2: Thermisches Spritzen; *Bild 7* zeigt das Spritzpulver Sulzer Metco® 15F im REM-Bild, *Bild 8* die damit gefertigte thermische Spritzschicht – man beachte die Poren und Hinterschneidungen. *Bild 9* zeigt die 3D-Darstellung der mit dem shot-peening-Material A1 (Edelstahl) erzeugten therm. Spritzschicht.



- ii. Druckstrahlen: das Strahlmaterial wird in einem konisch geformten Druckbehälter selbst unter Druck gesetzt und aus diesem durch die Düse beschleunigt – der Druck an der Düsenöffnung, d.h. der Druck der Strahlung, ist nahezu identisch mit dem eingestellten Arbeitsluftdruck.

Diese Apparaturen sind u.a. wegen der Förderung des Strahlmaterials technisch aufwendiger. Je nach Druckluftanlage kann eine Druckstrahlanlage mit einem erheblich höheren Druck arbeiten – bis zu 10 bar. Die Druckluftanlage des Industriepartners wurde im Laufe der Bearbeitungszeit auf einen Arbeitsdruck von 10 bar geregelt.

Sandstrahlen ist eine unkomplizierte Tätigkeit, so dass die Versuche zur Strukturierung mittels Sandstrahlung größtenteils durch den Autor selbst durchgeführt wurden.

Auch die Versuche mit Edelstahlstrahlperlen (shot-peening) und Strahlstäuben (Materialien ab einer Körnung von F230) wurden selbst durchgeführt. Es erwiesen sich jedoch die vorhandenen Anlagen als nicht optimal geeignet, v.a. die Edelkorund- und SiC-Stäube wurden nicht homogen im System verteilt.

Sandstrahlen ist richtungsunabhängig, wobei die besten Ergebnisse hinsichtlich der Produktionsbelange bei nahezu senkrecht geführtem Strahl und einem Düsenabstand von etwa 20 cm zum Substrat entstehen. Unter diesen Bedingungen ist das Abstrahlen alter Beschichtungsmaterialien oder von Rost und Schmutz mit einer einhergehenden Neuerzeugung der notwendigen Grundrauheit sehr ökonomisch. Sandstrahlungen, die in spitzen Winkeln ausgeführt werden, weisen eine unwesentlich geringere Rauheit auf, ihr Gesamterscheinungsbild ändert sich jedoch nicht.

b) Thermisches Spritzen

Eine weitere Methode der Aufrauung bzw. Erzeugung von Strukturen auf Werkstücken ist das thermische Spritzen, in der vorliegenden Arbeit das Flammsspritzen mit Pulvern und das Lichtbogenspritzen mit Draht. Beide Methoden werden verwendet, um z.B. eine andere oder größere Rauheit zu erzeugen, als mit Sandstrahlung möglich wäre oder um eine weitere metallene Zwischenschicht in die Gesamtbeschichtung einzuführen, die z.B. korrosionsschützend durch ihre Eigenschaft als Opferanode wirkt.

Beim thermischen Spritzen wird ein Pulver oder ein Draht erhitzt, verflüssigt und mit Stickstoffgas oder Druckluft auf die Oberfläche des Werkstücks getrieben (gespritzt).

Grundsätzlich werden dabei zwei unterschiedliche Verflüssigungsverfahren angewandt:

1. Acetylen-Sauerstoff-Gemisch: pulverförmige Spritzmaterialien werden in einer heißen Flamme verflüssigt. Um die Oxidbildung im Flammsspritzmaterial zu verringern, wird beim Pulverspritzen der Druckluft N_2 beigemischt.
2. Lichtbogen: Drahtspritzen erfolgt über das Aufschmelzen zweier Drahtenden im Kurzschluss-Verfahren. Die Beschleunigung des flüssigen Metalls auf das Werkstück erfolgt durch Druckluft – insofern sind die vom Industriepartner hergestellten Draht-Spritzschichten nicht oxidfrei, was für die zugrundeliegende Fragestellung jedoch ohne Belang war.

Das thermische Spritzen belastet die Oberfläche je nach Abstand der Spritzdüse mehr oder weniger – es ist durchaus möglich, Werkstücke aus Kunststoff mit metallischen oder keramischen Flammsspritzpulvern zu beschichten.

Thermische Spritzschichten sind porös (s. Abb. 2.2.1.2). Beim Industriepartner wurde kein sog. Hochgeschwindigkeitsflammspritzen angewandt, bei dem die verflüssigten Materialien mit sehr hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche des Werkstücks geschleudert werden, sondern die hier eingesetzten Drücke orientierten sich an den üblichen Arbeitsdrücken der Druckluftanlage (bis zu 9bar). Die eingesetzten Materialien lagern sich in Schichten ab und erzeugen so eine harte und teilweise sehr raue Oberfläche, in der jedoch Hinterschneidungen und Höhlen ausgebildet sind. Diese Porosität beeinflusste die Benetzbarkeit von Testoberflächen im Rahmen der vorliegenden Arbeit teilweise stark.

Das thermische Spritzen ist kein trivialer Bearbeitungsschritt. Insofern wurden alle in der vorliegenden Arbeit besprochenen Muster durch denselben beim Industriepartner beschäftigten Mitarbeiter angefertigt.

Verwendung fanden die in Tab. 2.2.1.1 genannten Materialien.

c) Galvanisieren

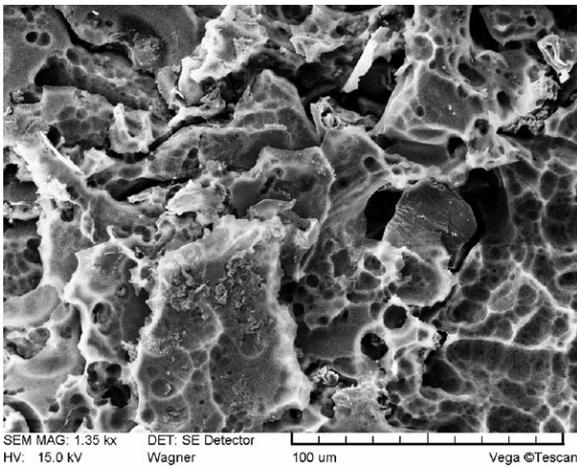


Abb. 2.2.1.3: REM-Aufnahme einer galvanisch strukturierten Aludrahtspritzschicht. Die bereits vor der Galvanisierung zerklüftete Oberfläche ist in noch kleinere Areale zerteilt.

Abb. 2.2.1.3 zeigt die galvanisch veränderte Oberfläche einer thermischen Spritzschicht aus Aluminiumdraht. Bei der galvanischen Behandlung handelt es sich um eine Hartanodisierung in Phosphorsäure ohne abschließendes Versiegeln (hot sealing) der Poren mit Wasserdampf – daher bleiben die porösen Oxidstrukturen erhalten und die erzeugten Oberflächen solcherart strukturiert. Es wurden unterschiedliche Kombinationen von Vorstrukturierungen (Strahlung, thermische Spritzschicht) und Galvanisierungen erprobt. Ein Nachteil der säurebasierten Oxidbildung ist die Erosion der äußeren Substratschicht zugunsten des Oxidaufbaus, die eine vorher

erzeugte Struktur teilweise umfangreich nivelliert. Eine einfache Sandstrahlung mit feinem Korund (F54) ist bzgl. der Tiefe der Rauheit nicht ausreichend – eine grobe Strahlung mit F24 erhält geeignet tiefe Täler, jedoch sind die horizontalen Abstände der Strukturspitzen (RS_m) weit auseinander gezogen.

Die so erzeugten Nanostrukturen (denn um solche handelt es sich faktisch) wurden zur Validierung ihrer Wirksamkeit zuerst mit Zonyl® FSP beschichtet, das einen sehr dünnen Film bildet (ca. 1 µm), der den Nanostrukturen folgt, und getestet. Diese Muster wurden als Referenzbeschichtung herangezogen.

Nach der erfolgreichen Probe wurden die Muster derselben Galvanik-Charge mit Tetraetherlipiden (Caldarchoel oder beidseitig Methyl-substituiert) beschichtet. Manche dieser Muster wurden – um die Hydrophobie und Anti-Adhäsivität gegenüber Klebebändern zu erhöhen – zusätzlich einseitig mit Fluoranilin substituiert.

d) Mischen

Die vom Industriepartner verwendeten Materialien bestehen aus Grundsubstanzen, die von namhaften Herstellern wie DuPont, Daikin, Asahi Glass o.ä. bezogen werden. Es handelt sich dabei entweder um Pulver, Pulverblends, Rohdispersionen oder fertige Beschichtungsformulierungen.

1. Pulver: müssen meist nicht gemischt werden, wenn sie in Pulverform appliziert werden. Ausnahmen kommen vor, wenn in Pulver Füllstoffe eingearbeitet werden sollen oder wenn Pulverblends aus zwei oder mehr Einzelpulvern hergestellt werden.
Sollen Pulver allerdings zur Füllung von wässrigen oder lösungsmittelbasierten Dispersionen verwendet werden, ist ein langwieriger Einmischvorgang auszuführen, da die Fluorpolymere sich sehr schlecht benetzen lassen. Das Einmischen in lösungsmittelbasierte Dispersionen ist meist weniger problematisch, in wässrige Dispersionen lassen sich Fluorpolymer-Pulver nur unter Zugabe von Netzmitteln (z.B. Neo's Phthergent™) einrühren. Insbesondere wässrige Dispersionen sind sehr Scherkräfte-sensitiv, so dass unbedingt die beste Rührergeometrie und Rührgeschwindigkeit ausprobiert werden sollte. Nichts desto trotz muss ein nicht zu geringer Energieeintrag erfolgen, um die meist in größeren Aggregaten eingemischten Fluorpolymerpartikel voneinander zu trennen und tatsächlich einzeln im wässrigen Medium zu dispergieren.
2. Dispersionen: wie oben beschrieben, können Dispersionen dem jeweiligen Einsatzzweck angepasst werden und mit Zusatzstoffen gefüllt werden. Füllungen nennt man die Zugabe von organischen oder anorganischen Feststoffen, wie z.B. Glimmer, Glas-Flakes, Kohlefasern, SiC-Partikeln, Pigmenten oder Fluorpolymer-Pulvern.
Es ist äußerst wichtig zu beachten, dass während des Mischens die Dispersion nicht geknackt wird, d.h. durch einen zu großen Energieeintrag wieder entmischt wird. Dies ist speziell bei FEP-Dispersionen ein sehr gravierendes Problem.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Erzeugung der wirkungsvollsten Musterbeschichtungen meist Roh-Dispersionen von DuPont verwendet, der der Strukturgeber erst nachträglich zugegeben wurde.

e) Handbeschichten

Die angemischten Beschichtungsmaterialien oder –pulver wurden mit Druckluft-Spritzpistolen auf die Oberfläche der Musterplatten gesprüht. Hierbei sind für fast jedes Material individuelle Parametersätze wie Substrat- und Verarbeitungstemperatur, Luftdruck, Düsenweite, Sprühabstand, Viskosität und Topfzeit des Beschichtungsmaterials zu beachten. Bei der Verwendung von Pulvern ist zudem noch die Herabregulierung der Absauganlage sowie ggf. die Erdung des Geräts und – bei professionellen Pulvermaschinen – die richtige Spannung der dem Werkstück induzierten Statik zu beachten.

Handbeschichtung ist Erfahrungssache. Insofern wurden etliche Einzelmuster und Serien durch Mitarbeiter der Industriepartner bearbeitet, speziell wenn es um mehrschichtige Versuchssysteme handelte.

Meist verwendet wurde eine Industriesprühpistole des Herstellers DeVilbiss™ Automotive Refinishing (ITW Ltd., USA), ausgestattet mit einer 2 mm-Düse.

Mit Silikonen wurden im Tauchvorgang beschichtet. Zu diesem Zweck wurde eine Beschichtungskammer hergestellt, in der die Musterplatten senkrecht eingetaucht werden konnten. Die Dauer der Beschichtung erfolgte über Zeitnahme und dann über die Entnahme der Platten per Hand, oder mit Hilfe der Materialprüfmaschinen Thümler TH23 (Thümler GmbH, Nürnberg, Deutschland) und Zwick BZ 2.5 (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland). Der Vorteil der maschinellen Tauchbehandlung liegt in der vordefinierten Eintauch- und Auszugsgeschwindigkeit, also in einer kontrollierten Gesamtbeschichtungsdauer.

f) Sintern

Die verwendeten Hydrophobierungs- und Beschichtungsmaterialien sind – bis auf die Ausnahme des Dünnsfilms Zonyl® FSP – nicht lufttrocknend, sondern müssen mit teilweise sehr hohen Temperaturen versintert werden.

Der Sinterprozess bedeutet in diesem Fall, dass die funktionellen Bestandteile des Beschichtungsmaterials nicht in gelöster Form vorliegen und beispielsweise durch Polykondensation eine Polymermatrix ausbilden (wie viele handelsübliche Lacke), sondern dass die einzelnen Fluorpolymerpartikel ineinander- oder sogar nur aneinander schmelzen müssen, um einen Film zu bilden. Die Schmelzpunkte der verwendeten (Fluor-) Polymere sind in Tab. 2.2.1.1 aufgeführt.

Polymer	Oberflächen- spannung [mN/m]	Schmelz- punkt [°C]	Verwendete Produkte
FEP	18,7 - 19,0	254 - 273	Daikin® NCX-1, DuPont™ Teflon® TE 9568
PFA	22,0	305 - 310	Daikin® Neoflon™ ACX-31, Dyneon™ T 184
PTFE	15,6 - 21,9	327 - 342	Dyneon™ TF9207, DuPont™ Teflon® 851N-204, 851N-224 & 852N-202
PPS	n.b.	280 - 285	Chevron Philips Ryton® PR11-10, -15
PEK	46,0	374	Victrex® PEEK-HT™ Polymer
PEEK	46,0	335 - 343	Victrex® Vicote™ 800-Serie

Tab. 2.2.1.1: Materialeigenschaften der verwendeten Thermoplaste und Fluorpolymere.

Polymere wie PTFE, PEK oder PEEK schmelzen auch nicht tatsächlich, sondern werden vielmehr gelartig weich, d.h. die Partikel zerfließen nicht, sondern stellen zu den benachbarten Partikeln allenfalls eine klebrige Verbindung her, die bei Temperaturrückgang bestehen bleibt. Besonders diese drei Beschichtungsmaterialien benötigen hohe Sintertemperaturen (380 - 420°C) oder alternativ dazu lange Sinterzeiten bei reduzierter Temperatur (mehrere Stunden bei 340 - 360°C, je nach Größe des zu beschichtenden Bauteils.). Die Zersetzung von Fluorpolymeren beginnt bei 340°C (je nach Typ), d.h. eine lange Sinterzeit greift die Oberfläche und die Matrix an.

Bei der Erzeugung von Beschichtungsmustern aus Blechen ist die Sinterzeit meist nicht von herausragender Bedeutung, da das Material sehr schnell die Umgebungstemperatur des Ofens

aufnimmt; große massive Bauteile, die mit Fluorpolymeren beschichtet werden sollen, stellen in jedem Einzelfall eine Herausforderung an die genaue Kalkulation der Sinterzeit oder der Sinter Temperatur dar. Für die vorliegende Arbeit war die Beachtung der Sinter Temperaturen dennoch von großer Bedeutung, da teilweise sehr nahe an den Schmelzpunkten der verwendeten Materialien experimentiert wurde. Dieses im Fachjargon „Untersintern“ genannte Anschmelzen ist produktionstechnisch nicht erwünscht, da die positiven Eigenschaften der Fluorpolymere nicht voll an der Beschichtungsoberfläche ausgebildet werden. Auch sind untersinterte Beschichtungen nicht kratzstabil und stark porös. Normalerweise werden untersinterte Beschichtungen noch einmal neu eingesintert. Die wirksamsten Strukturlacke, die im Rahmen der Versuche erzeugt wurden, entstanden durch den Auftrag von PTFE-Pulver mit einem Schmelzpunkt von 327°C auf eine basale Schicht einer luftgetrockneten wasserbasierten FEP- oder PFA-Dispersion (Schmelzpunkte 254 und 310°C). Die Kombination wurde am Schmelzpunkt des basalen Fluorpolymers eingesintert. Somit konnte das PTFE-Pulver nicht schmelzen und das unterliegende Fluorpolymer einerseits die PTFE-Partikel nicht verschlucken, andererseits auch nicht zu stark auseinander laufen.

Zur Sinterung standen ein Laborofen mit geringem Volumen sowie Produktionsöfen mit mehreren m³ Volumen zur Verfügung, in die die Musterteile selbstverständlich nur zu Chargen der täglichen Produktion hinzugefügt werden konnten. Alle verwendeten Öfen (richtiger: Kammetrockner) sind gasbeheizt und mit individuellen Steuerungseinheiten geregelt.

2.2.2 Methoden zur Herstellung mit Tetraetherlipid beschichteter Muster

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurden hierarchisch strukturierte Oberflächen mit einem hydrophoben, biologischen Beschichtungsmaterial beschichtet, das als Monolage aufgebracht wurde. Abb. 2.2.2.1 stellt die molekulare Struktur dieses Lipids dar, dessen Ursprung in der Hüllmembran spezieller Archaeobakterien, wie z.B. *Thermophilus acidophilus*, liegt. Diese Bakterien leben in äußerst unwirtlichen Habitaten, die heiß und sauer sind. Da die Bakterien durch die Umweltbedingungen nicht angegriffen werden, erforschte man den Aufbau ihrer Hüllmembran. Die isolierten, sehr langkettigen aliphatischen Lipide, die über vier Etherbrücken miteinander zu einer Doppelstruktur verbunden sind, weisen eine hohe Resistenz gegenüber Temperatureinflüssen, sauren und basischen Reagenzien sowie UV B-Strahlung auf. Durch die spezielle Doppelstruktur sind sie relativ starr und formstabil.

Die diesen Versuchen zu Grunde liegende Annahme, die in einigen Experimenten im Vorfeld positiv bestätigt worden war, der spontanen Selbstorganisation zu monomolekularen Schichten, gebildet aus aufrecht nebeneinander orientierten Molekülen. Tetraetherlipide bilden – dies war die grundlegende Idee – in einem rein unpolaren Medium gelöst sowohl in Lösung als auch beim Verdunsten des Lösungsmittels (i.d.R. Chloroform) auf der Oberfläche von Substraten durch spontane Selbstorganisation monomolekulare Schichten. Dies wurde in unterschiedlichen Untersuchungen auf glatten Oberflächen wie Glas bestätigt. Es konnte angenommen werden, dass dieses Verhalten auch auf einer hierarchisch strukturierten Metalloberfläche erhalten bleibt. Da sich die Technologie noch im Entwicklungsstadium befand, wurden nur die bereits genannten scheckkartengroßen Aluminiummuster „lipidiert“.

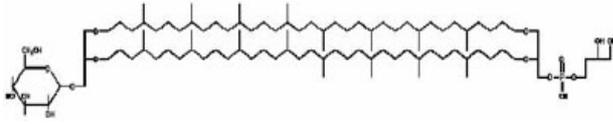


Abb. 2.2.2.1: Die Molekülstruktur des Tetraetherlipids, eines Caldarcheols. Beide Endgruppen sind einzeln funktionalisierbar und können z.B. mit Fluoranilin endständig substituiert werden. Die moleküleigene Hydrophobie ist allerdings auch ohne die Funktionalisierung sehr stark.

Dazu wurden TEL in Chloroform, später auch in Cyclohexan gelöst. Bis zu 8 Musterplatten, die in einem Inkubator, einer kleinen Kammer aus Teflon, senkrecht eingestellt werden konnten, wurden vollständig mit der TEL-Lösungsmittellösung umspült und randvoll befüllt. Das hermetisch verschlossene Gefäß wurde bei 80°C für etwa 8 - 12h inkubiert, danach geöffnet, die Musterplatten wurden abgespült und luftgetrocknet. Wegen der erheblich vergrößerten Oberfläche der

galvanisierten Proben war die Konzentration der TEL im Vergleich zu den Vorversuchen auf Glas stark erhöht, sowie die Inkubationszeit der Muster in der Lösung verlängert.

Es wurden ausschließlich galvanisierte Aluminiummuster verwendet, da nur bei diesem Substrat eine ausreichend flächendeckende Nanostrukturierung durch Aluminiumoxidstrukturen gegeben war. Die erzeugten Strukturen wurden mittels REM untersucht und dokumentiert. Eine Einteilung der Strukturgrößen in Rauheitsparameter musste mangels geeigneter Verfahren zur Auflösung der sehr kleinen Strukturen unterbleiben. Sie wurden zur Validierung ihrer Wirksamkeit zuerst mit Zonyl® FSP beschichtet, da es ebenfalls einen sehr dünnen Film bildet, der den Nanostrukturen folgt, und getestet. Diese Muster wurden als Referenzbeschichtung herangezogen.

2.2.3 Meßmethoden

2.2.3.1 optische Methoden

Zur anschaulichen Darstellung von Oberflächenrauheiten sind Stereolupen oder Mikroskope bedingt geeignet. Das Raster-Elektronenmikroskop hat wegen seiner sehr guten Tiefenschärfe bei der Darstellung stark strukturierter, sehr rauer Oberflächen aber genauso zur Darstellung sehr feiner Rauheiten eine exponierte Stellung innerhalb der optischen Analytik.

Problematisch ist bei der Darstellung von Rauheit der Blick von senkrecht oben auf die Oberfläche. Schaut ein Betrachter senkrecht von oben auf einen Karton mit Eiern, ist es ihm – wenn er die betrachtete Struktur nicht schon einmal aus einer anderen Perspektive gesehen hat – unmöglich, aus den runden Umrissen der Eier auf ihre tatsächliche Form und Höhe im Karton zu schließen.

a) Raster-Elektronenmikroskopie

Das Ankippen der Probe unter dem Elektronenstrahl eines REM (hier verwendet: Tescan® Vega 5130MM, Hersteller: TESCAN s.r.o., Brno, Tschechische Republik) ist eine äußerst wirksame Methode, einen räumlichen Eindruck der untersuchten Oberfläche zu vermitteln.

Macht man sich den Stereo-optischen Effekt zunutze, nachdem zwei aus unterschiedlichen Blickwinkeln aufgenommene Bilder desselben Objekts übereinandergelegt eine 3-dimensionale Information vermitteln, lassen sich aus licht- oder elektronenmikroskopischen Bildern Datensätze mit Höheninformation generieren. Die Firma Alicona (Alicona Imaging GmbH, Graz, Österreich) bietet mit ihrem Programm MeX[®] für genau diesen Zweck eine Plattform, mit der Stereobilder bezüglich ihrer Rauheit und Oberflächenstruktur quantifiziert werden können.

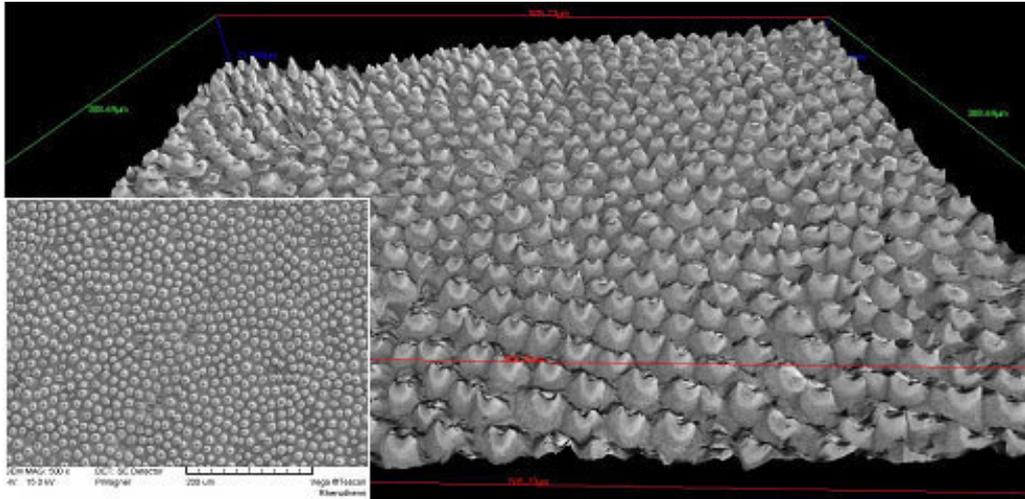


Abb. 2.2.3.1.1: 3D-Bild der Blattoberseite von *C. esculenta*, man beachte die eingekerbten Papillenspitzen; klein: die der 3D-Simulation zugrunde liegende REM-Aufnahme.

Selbstverständlich ist auch hier zu beachten, dass keine Methode artefaktfreie Datensätze erbringen kann:

- die generierten 3D-Bilder wirken wie mit einem Tuch überzogen, Flanken werden häufig glatt dargestellt, da sie aus zu eng beieinander liegenden Bezugspunkten der Referenzbilder interpoliert werden;
- die Höhendaten sind im „Rahmen der Messgenauigkeit“ genau, was bedeutet, dass sie im direktem Vergleich mit z.B. einem taktilen Messgerät um mehr als 10% abweichen;
- die Qualität der Messdatensätze ist sehr stark abhängig von einer sehr homogenen Graustufenverteilung des Originalbildes. Die generierten 3D-Bilder von z.B. Epidermispapillen von *Colocasia esculenta* (s. Abb. 2.2.3.1.1) demonstrieren das Problem: die Papillenspitze wird als eingedellter Trichter dargestellt, da es nicht möglich ist, den hellen Rand unterhalb der Papillenspitze im REM-Bild zu vermeiden.

b) Klassische Lichtmikroskopie

Die begrenzte Auflösung des normalen Lichtmikroskops steht der Aufsichtbetrachtung rauer Oberflächen entgegen. Wird allerdings ein Querschliff präpariert, ist die 1000-fache Endvergrößerung gewinnbringend einsetzbar, um Rauheiten im Profil zu betrachten. Auch hier macht die Technik verfeinerte Bildauswertungen möglich, indem das mit einer CCD-Kamera aufgenommene und skalierte Bild am PC-Bildschirm μm -genau ausgemessen werden kann.

Auf diese Weise ist es möglich, anhand 2-dimensionaler Bilder Messwerte für Höhen und Abstände von Erhebungen im Profil zu ermitteln.

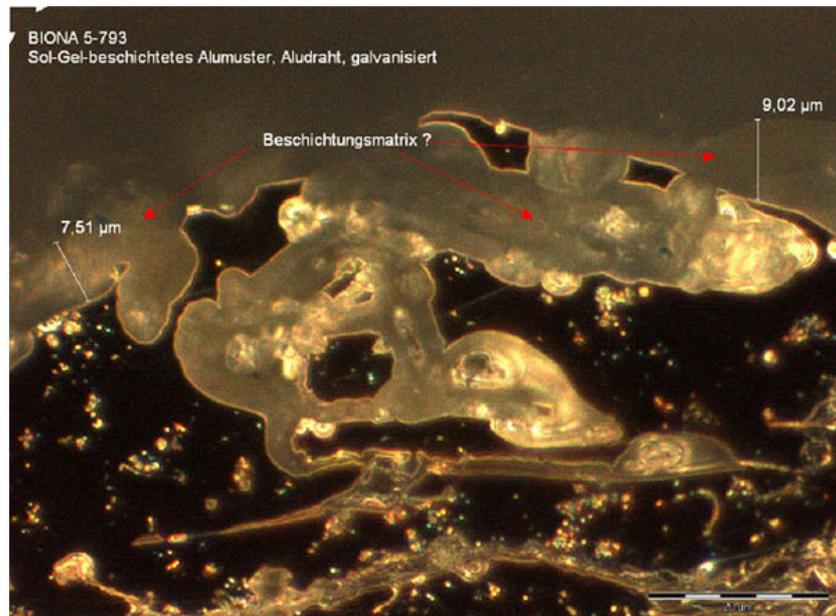


Abb. 2.2.3.1.2: Sol-Gel-beschichtete, galvanisierte Aludrahtspritzschicht, 1000-fache Vergrößerung. Auffällig sind die disloziert erscheinenden isolierten Anteile sowie die Risse innerhalb der Metallstruktur.

Durch die mechanische Präparation des Schliffs sind allerdings auch hier Artefakte möglich:

- wird ein nicht-spaltfrei abbindendes Einbettmaterial verwendet, ist es speziell bei transparenten Beschichtungen möglich, die Stärke der Beschichtung zu weit abzumessen, da der Spalt mit gemessen wird;
- durch die Schleif- und Poliergänge können Anteile der im Schliff zu untersuchenden Strukturen oder Beschichtungen verschmiert, verzogen oder sogar ausgebrochen werden;
- bei sehr stark strukturierten Oberflächen wie z.B. einer Aludraht-Spritzschicht ist es teilweise kaum möglich, zwischen echten Anschliffen der z.T. sehr schaumigen Spritzstruktur und verlagerten Anteilen zu unterscheiden.

c) Weißlichtinterferometrie

In den letzten Jahren eroberten berührungslos arbeitende Profilometer den Markt für Oberflächenmessgeräte. Das am Institut für Botanik befindliche und zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit zur Verfügung gestellte Micro-Prof[®] des Herstellers FRT (Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, Deutschland) spaltet mit Hilfe eines chromatischen Weißlichtsensors das zur Messung verwendete Licht in seine Spektralfarben auf. Die konfokal von der Probenoberfläche reflektierten Lichtwellenlängen werden zur Bildgenerierung genutzt. Die Probe wird in einem Raster unterhalb des Sensors verfahren. Der Vorteil einer solchen Methode besteht in der Schnelligkeit der Datenaufnahme, da über alle Spektralanteile des verwendeten weißen Lichts gleichzeitig Höheninformationen akquiriert werden und nicht wie beim klassischen Konfokalen Laser-Scan-Verfahren jeweils nur ein Ebene durch den konfokal reflektierten Strahl aufgenommen werden kann und so Bildstapel (sog. stacks) zur Berechnung gebildet werden müssen.

Auch diese Methode hat ihre Schwächen:

- Hinterschneidungen und Unterhöhungen können nicht dargestellt werden;
- sehr feine starke Strukturen streuen das Licht zu stark, so dass es keine konfokalen Anteile mehr gibt oder sind ggf. kleiner als die halbe Wellenlänge der kürzesten auftretenden Spektralfarbe;
- zu feine Krümmungsradien (lt. Hersteller $< 10 \mu\text{m}$) reflektieren ebenfalls keinen konfokalen Lichtanteil, so dass z.B. Papillenspitzen nicht in ihrer wirklichen Form dargestellt werden.

2.2.3.2 taktile Methoden

Oberflächenrauheiten sind ertastbar, insofern gibt es seit vielen Jahren erprobte und sowohl von der Industrie als auch vom DIN akzeptierte Messgeräte und Messverfahren. Allen Messgeräten gemeinsam ist die Abtastung der zu untersuchenden Oberfläche senkrecht von oben.

Bei dem für die vorliegende Arbeit genutzten Gerät handelte es sich um ein taktiles (berührendes) Freitast-Tastschnittgerät MAHR Perthometer[®] PGK 120 (Hersteller: Mahr GmbH, Göttingen, Deutschland) mit einem maximalen z-Hub von $1000 \mu\text{m}$.

Die Oberfläche wird mit einer Diamantspitze mit einem Radius von $2,0 \mu\text{m}$ abgetastet, die an einer kegelförmigen Verlängerung angebracht ist (s. Abb. 2.2.3.2.1). Die maximal mögliche Auflösung in z-Richtung beträgt lt. dem Hersteller $0,8 \text{ nm}$, die maximale laterale Auflösung $1 \mu\text{m}$, eine Profillinie kann aus bis zu 120000 Einzelmesspunkten bestehen. Das Gerät bietet die Möglichkeit, innerhalb eines festgelegten Abtastrasters Einzelprofillinien in einem minimalen Abstand von $10 \mu\text{m}$ nebeneinander zu legen und über die Auswertesoftware MahrSurf[®] MarWin[®] XT20 eine Topographie zu generieren. Derart ist es möglich, Messdatensätze anschaulich als photorealistische oder höhencodierte um die X-, Y- und Z-Achse bewegliche Bilddateien darzustellen. Da die Datensätze aus einer großen Anzahl von Profillinien bestehen (bei einer $2,5 \text{ mm}^2$ großen Messfläche exakt 251 Einzelprofile), sind der Ermittlung von Rauheitsdaten in Messrichtung (durch MarWin[®] XR20) oder von Höhendaten in Quer- und Diagonalrichtung nur weite Grenzen gesetzt.

Die taktile Rauheitsmessung und Topographiedarstellung arbeitet jedoch ebenfalls nicht artefaktfrei.

1. wegen des Abstands von $10 \mu\text{m}$ der Einzelprofillinien zueinander ist eine Rauheitsauswertung quer zu den Einzelprofilen nicht ratsam.
2. wegen der zwar sehr kleinen Messspitze, aber dem in Relation dazu sehr großen Halter ist die ortsgetreue Darstellung feiner Spitzen oder schmaler Täler ebenfalls begrenzt. Kann die Tastspitze wegen ihrer Größe nicht in den Zwischenraum zwischen zwei Erhebungen eindringen, wird die Tiefe des Tals falsch angezeigt. Sind die Erhebungen zu groß, wie bei stark strukturierten thermischen Spritzschichten, so sind die ermittelten Rauheitswerte zwar im Rahmen der Messgenauigkeit zutreffend, die Darstellung von Flanken zeigt dann jedoch häufig nur ein Abbild des Messspitzenhalters.
3. Hinterschneidungen oder Unterhöhungen sind durch ein tastendes Gerät nicht detektierbar.
4. obwohl die Tastspitze mit einem – scheinbar geringen – Anpreßdruck von $0,3 \text{ N}$ auf dem Material entlangfährt, ist dies bezogen auf die äußerste Spitze der Diamantspitze doch eine hohe Belastung/ cm^2 , mit der die abgetastete Oberfläche zerkratzt wird.

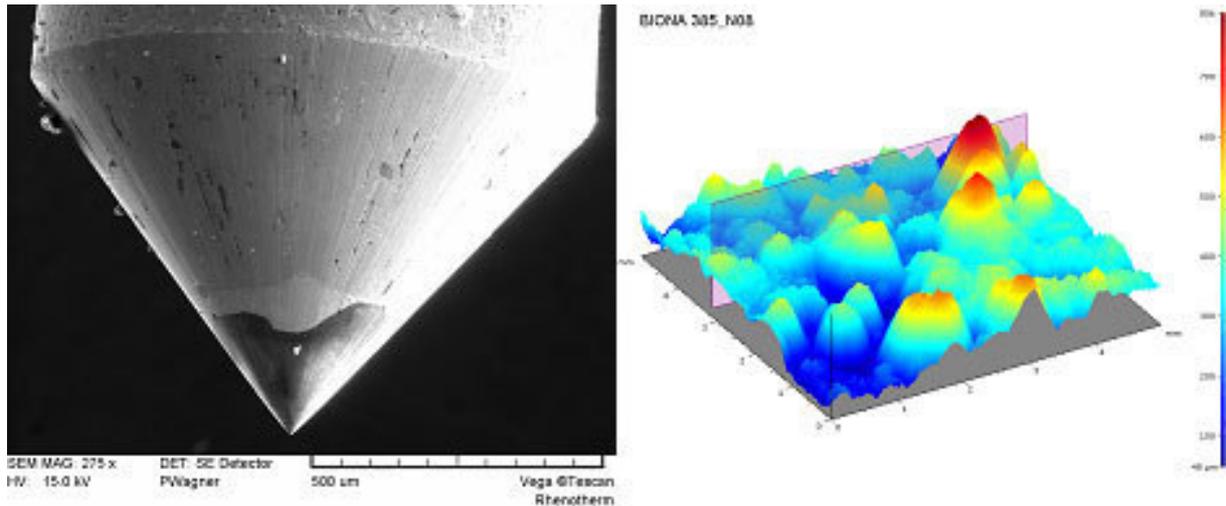


Abb. 2.2.3.2.1: links REM-Bild der Tastspitze, rechts Topographiebild einer Flammsspritzung mit der deutlichen Abbildungen der Tastspitze an den Flanken der Struktur

2.2.3.3 indirekte Quantifizierung

2.2.3.3.1 Messung des Kontaktwinkels und Berechnung der Freien Oberflächenenergie

Das Phänomen, dass unterschiedliche Oberflächen von unterschiedlichen Flüssigkeiten in verschiedener Form benetzt werden, kann zur indirekten Quantifizierung der Eigenschaften z.B. der Oberflächenenergie eines Festkörpers genutzt werden. Wasser ist wegen seiner gut charakterisierten Eigenschaften und wegen des Umstands, dass es auf unserem Planeten nahezu überall vorkommt und mit Oberflächen interagiert, eine geeignete Testflüssigkeit. Ein Tropfen Wasser, der mit einer Festkörperoberfläche in Kontakt kommt, wird sowohl durch seine Oberflächenspannung als auch durch die der Interaktionspartner im Versuchssystem (Gas, Festkörper) in eine bestimmte Form gezwungen. Ist die Oberflächen- oder auch Grenzflächenspannung des Wassers geringer als die Oberflächenenergie des Festkörpers, spreitet ein Tropfen und kann ggf. vollständig verlaufen (Kapillareffekte, wie z.B. beim Versickern von Wasser in porösen Böden, müssen gesondert betrachtet werden). Ist seine Oberflächenspannung jedoch höher als die des Substrats, kugelt sich der Tropfen ab – im Extremfall zu einer Kugel, die nur eine geringe Kontaktfläche zur Oberfläche des Substrats aufweist.

Für die vorliegende Arbeit wurden die theoretischen und praktischen Betrachtungen zur Kontaktwinkelanalyse auf rauen Oberflächen und deren Relevanz für die Berechnung der Oberflächenenergie des Festkörpers (surface free energy SFE_s) berücksichtigt, die Marmur zusammenfasste (Marmur, 2006). Er empfiehlt 1. die Verwendung großer Tropfen, 2. die Untersuchung achsensymmetrischer Tropfen, 3. als eine Möglichkeit die Vermessung des stabilsten sog. *apparent contact angles (APCA)*, also des makroskopisch erfassbaren statischen Kontaktwinkels. Die Verwendung der Fortschritt- und Rückschreitwinkel (*ADCA advancing-* bzw. *RCA receding contact angle*) wurde auch wegen der Betrachtungen in der genannten Publikation als nicht erheblich betrachtet, besonders, da Marmur explizit feststellt, dass es keine theoretische Untermauerung eines Zusammenhangs der Fort- und Rückschreitwinkel mit dem für die Berechnung der SFEs benötigten idealen Young-Kontaktwinkels (*YCA*) gibt. Eben dort wird auch der Unterschied zwischen dem *APCA*

und dem tatsächlichen Kontaktwinkel (*ACCA actual contact angle*) verdeutlicht, der zumindest bei der Betrachtung der Messwerte im Hinterkopf behalten werden muss: der *ACCA* liegt – für das menschliche Auge und die besten Messgeräte unsichtbar – zwischen den Tangenten an der Tropfensilhouette und der, die der Struktur tatsächlich folgt. Er kann also in den meisten Fällen größer als der gemessene Kontaktwinkel sein – bzw. er ist es. Um wie viel größer der *ACCA* sein könnte bzw. welchen Korrekturfaktor man verwenden müsste, ist bislang Gegenstand intensivster Forschung. Als 4. wichtigen Punkt empfiehlt Marmor die Verwendung zweier sehr unterschiedlicher (polarer und dispersiver) Testflüssigkeiten.

Das für die Arbeit verwendete Kontaktwinkelmessgerät ist in der Lage, zwei Testflüssigkeiten zu verwenden (*Aqua dest.* sowie Dijodmethan). Die unter definierten Bedingungen (Art der Flüssigkeit, Tropfenvolumen, Dosiergeschwindigkeit und –höhe) aufgetragenen Flüssigkeitstropfens werden in Seitenansicht betrachtet und an seiner Kontur der Kontaktwinkel zwischen den drei Phasengrenzen Gas (Luft), Liquid (z.B. Wasser) und Solid (Festkörper) ermittelt.

Er ist ein Maß für die hydrophilen oder –phoben Eigenschaften einer Festkörperoberfläche – berechnet nach der Young-Gleichung $\sigma_{lg} \cos\Theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$ (Young, 1805) – und ist in Kombination mit den Kontaktwinkelwerten einer völlig dispersiven (nicht unpolaren) Flüssigkeit – erhoben auf demselben Festkörper – zur Berechnung der Freien Oberflächenenergie (SFE) und der Grenzflächenspannung (IFT = interfacial tension) geeignet. Der SFE-Wert summiert sich aus den SFE-Teilwerten für die polare und disperse Testflüssigkeit.

Die Young-Gleichung eignet sich grundsätzlich am besten zur Beschreibung der Oberflächenenergie sog. idealer Festkörper, die glatt, eben und chemisch homogen sind. Ist der der Messung zugrunde liegende Festkörper jedoch aufgeraut, ändern sich die Verhältnisse: je rauer ein Festkörper ist, desto weniger korrelieren die Messwerte mit der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche.

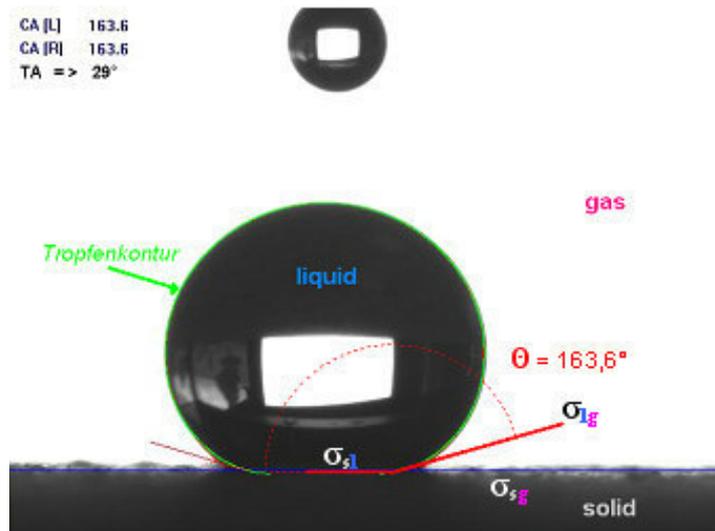


Abb. 2.2.3.3.1.1: an der Tropfenkontur gemessener Kontaktwinkel Θ zwischen den Phasengrenzen Festkörper-Gas σ_{sg} , Festkörper-Flüssigkeit σ_{sl} und Flüssigkeit-Gas σ_{lg}

Die Differenzierung der Oberflächenspannung unterschiedlicher Festkörper wird seit Jahren weiterentwickelt. Einer der ersten, der systematisch Oberflächenspannungswerte von Festkörpern ermittelte, war Zisman (Zisman, 1964). Anhand einer homologen Alkan-Reihe wurden Referenzwerte ermittelt. Der sog. Zisman-Plot ergibt einen linearen Graphen mit negativer Steigung: dieser

Zusammenhang ist aber nur dann richtig, wenn die polaren und dispersiven Wechselwirkungen der Testflüssigkeit und der Festkörperoberfläche gleich ist, was i.d.R. selten ist. Somit hilft diese Methode nicht bei der Auftrennung der Oberflächenspannung in den polaren und dispersiven Anteil. Daher erscheint diese Methode für den hier vorliegenden Spezialfall extrem strukturierter, fluorierter Oberflächen nicht mehr geeignet.

Die Arbeiten von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (Owens & Wendt, 1969; Rabel, 1971; Kaelble, 1970), resultierten in der sog. OWRK-Methode, die sich für Festkörpern mit einer zu erwartenden Oberflächenenergie $> 21 \text{ mN/m}$ („glattes“ PTFE = $22,5 \text{ mN/m}$) bzw. Kontaktwinkeln bis max. 105° besser anwenden lässt. Grundlage ist die geometrische Mittelung der Oberflächenspannungswerte von mehreren eingesetzten Testflüssigkeiten, die mit der Young-Gleichung kombiniert wird. Das Ergebnis ist eine Quadratische Gleichung mit dem allgemeinen Terminus $y = mx + b$. Graphisch dargestellt zeigt die resultierende Werteverteilung im Koordinatensystem aus x und y durch die Steigung der angelegten Regressionsgeraden die Oberflächenenergie des vermessenen Festkörpers an. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Y-Achse zeigt den polaren Anteil der Festkörperoberflächenenergie an; stark antiadhäsive Oberflächen (= geringe freie Oberflächenenergie) zeigen sehr stark angewinkelte Geraden. Die OWRK-Methode eignet sich mit mindestens zwei Testflüssigkeiten (z.B. Wasser + Dijodmethan) v.a. zur Quantifizierung von Metalloxiden u.ä., d.h. primär für raue oder poröse, jedoch nicht notwendigerweise hydrophobe Festkörper. In dem Zweiflüssigkeitenansatz von OWRK ergibt sich die Grenzflächenspannung aus der Summe der einzelnen Oberflächenspannungen der Einzelphasen, reduziert um die dispersiven (D) und polaren (P) Wechselwirkungen zwischen den Phasen. Die Wechselwirkungen werden als geometrische Mittelwerte berechnet:

$$\gamma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - 2(\sqrt{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P})$$

Die Methode nach Wu (Wu, 1971, 1973) wurde an Polymerschmelzen entwickelt, also an Materialien mit meist geringer Oberflächenspannung der Einzelphasen. Sie eignet sich daher besser als die beiden vorgenannten Ansätze zur Messung an Polymeren mit geringer Oberflächenenergie. Anstelle der geometrischen Mittelung der Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten wird das harmonische Mittel verwendet. Die anhand der eingesetzten quadratischen Gleichung ermittelten negativen Werte werden hinsichtlich ihrer Sinnhaftigkeit verworfen.

$$\gamma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - 4\left(\frac{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D}{\sigma_l^D + \sigma_s^D} + \frac{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P}{\sigma_l^P + \sigma_s^P}\right)$$

Im Großen und Ganzen laufen alle Berechnungsmethoden darauf hinaus, den YCA unter der speziellen Berücksichtigung des jeweiligen Test-Setups (differierende σ_s und σ_l) zu ermitteln.

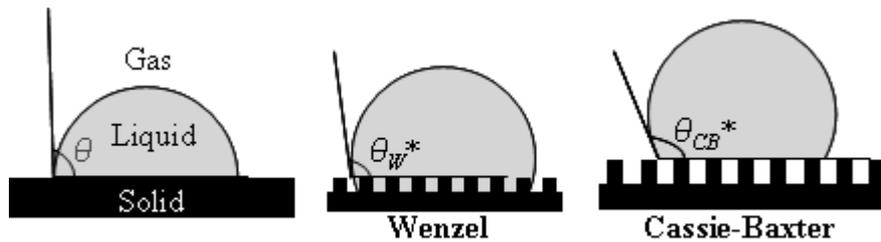


Abb. 2.2.3.3.1.2: Unterschiedliche Benetzungszustände einer Flüssigkeit auf unstrukturiertem und strukturiertem Untergrund. Im Fall von Liquid = Wasser stellt das linke Schema z.B. die Benetzung von Glas dar, das mittlere Schema die Benetzung von strukturiertem Metall und das rechte Schema die teilweise und im Extremfall vollständige Unbenetzbarkeit einer hydrophoben Oberfläche dar.

Bildquelle: Wikipedia

Benetzungsphänomene von Festkörpern wurden grundlegend bereits vor etlichen Jahrzehnten von Cassie-Baxter (Cassie & Baxter, 1944) und Wenzel (Wenzel, 1936) beschrieben. Es hat sich in der Wissenschaft durchgesetzt, bestimmte Phänomene bei der Benetzung von strukturierten, hydrophoben Festkörpern in zwei große Regime einzuordnen: a) Cassie-Baxter (C-B) beschreibt die Benetzung einer Mikrostruktur nur auf den Spitzen der Struktur, b) Wenzel beschreibt eine homogene Benetzung unterhalb der Tropfenauflandsfläche bis in die Täler einer Struktur hinein.

In beiden Fällen stellt sich ein hoher Kontaktwinkel ein, im C-B-Regime löst sich der Tropfen jedoch leicht, während er im Wenzel-Regime viel schwerer oder gar nicht von der Oberfläche zu entfernen (Maß = Abrollwinkel AW) bzw. es ist ein Silberspiegel durch die unter dem Tropfen verbleibende Luft zu erkennen (C-B) oder es findet Benetzung statt (Wenzel).

Wie weiter oben bereits dargestellt, ist das Messgerät Krüss DSA 100 (Hersteller: Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland) mit einer doppelten Dosiereinheit ausgestattet, die die Verwendung von Wasser als polarer und Dijodmethan als unpolare Testflüssigkeit erlaubt. Die Kontur des auf der Oberfläche abgesetzten Tropfens wird innerhalb einer vorgegebenen Messzeit mehrfach vermessen, so dass bei einer Messung bis zu 150 Einzelmesswerte pro Tropfenkonturhälfte genommen werden. Die Betriebssoftware DSA 3 errechnet daraus den resultierenden Mittelwert auf zwei Nachkommastellen genau.

2.2.3.3.2 Silberspiegeltest

Anhand der durch das oben beschriebene CB-Regime zwingend vorhandenen in der Struktur eingefangenen Luft, kann man die Güte einer hierarchischen Strukturierung ebenfalls beurteilen. Seinen Ausgangspunkt nahm dieser Versuch bei Untersuchungen an der Lotus-Blattoberseite, die unter Wasser getaucht völlig trocken bleibt und bei andauerndem Eintauchen erst nach Stunden benetzt werden kann. Wie in Abschnitt 3.4 in der Tab. 3.4.1 und in der Abb. 3.4.8 graphisch dargestellt (Beispielbild) und im Ergebnisteil dokumentiert ist, lassen sich auch künstlich erzeugte Proben damit bewerten.

Der Silberspiegel, der auch im Tierreich bei wasserlebenden Arthropoden wie der Wasserspinne *Argyroneta aquatica*, aber auch bei Wasserkäfern und Schwimmwanzen (besonders beim Rückenschwimmer *Notonecta glauca*) zu finden ist – er dient der Versorgung mit Sauerstoff unter Wasser – wird im Laufe der Zeit durch die Diffusion des gasförmigen Sauerstoffs ins Wasser hinein hinfällig, somit benetzt die Oberfläche. Ein weiteres Charakteristikum hydrophober Oberflächen ist

danach die Wiederherstellung der Superhydrophobie in kurzer Zeit durch das vollständige Abtrocknen der Oberfläche und dadurch der erneuten Freilegung der hydrophoben Oberflächenchemie.

2.2.3.4 Dynamische Differenzkalometrie (DSC)

Wie in Abschnitt 2.2.1 e) dargestellt, waren die Ergebnisse der Testbeschichtungen neben dem Erzielen einer geringen Schichtstärke im Wesentlichen abhängig vom Schmelzpunkt der verwendeten Materialien (Fluorpolymere). Eine geeignete Methode zur Feststellung sowohl des Schmelzpunkts von Reinstoffen und Blends als auch der in der Probe vorliegenden Kristallitform ist die Dynamische Kalometrie. Hierfür wird ein Dynamisches Differential-Kalorimeter (engl. differential scanning calorimetry DSC) benötigt, das in Form des Geräts Netzsch DSC 200 F3 Maya[®] (Hersteller: Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) zur Verfügung stand.

Ein DSC-Gerät funktioniert wie eine Kopplung aus Hochtemperaturofen und Feinwaage: mit dem genannten Gerät können in einem Temperaturbereich von -60 °C - $+600\text{ °C}$ sehr kleine Probenmengen (optimal 4 - 12 mg) von Festkörpern oder auch getrockneten Dispersionen aufgeschmolzen und wieder abgekühlt werden.

Die Probe wird in einem sog. Tiegel (in der vorliegenden Arbeit wurden solche aus Aluminium mit einer durchschnittlichen Masse von 38,1 mg verwendet) abgewogen und gemeinsam mit einer Nullprobe (einem leeren Tiegel) in vorher definierten Heizstufen erhitzt und wieder abgekühlt. Die beim Überschreiten der jeweiligen physikalischen Kennwerte wie Glaspunkt und Schmelzpunkt stattfindenden endo- oder exothermen Reaktionen der Probe können so im Verhältnis zur Nullprobe verzeichnet werden. Ihr Verlauf wird in einem Diagramm dargestellt, aus dem der Schmelzpunkt meist unproblematisch als mehr oder weniger deutlicher endothermer Peak herausgelesen werden kann (s. Abb. 2.2.3.4.1).

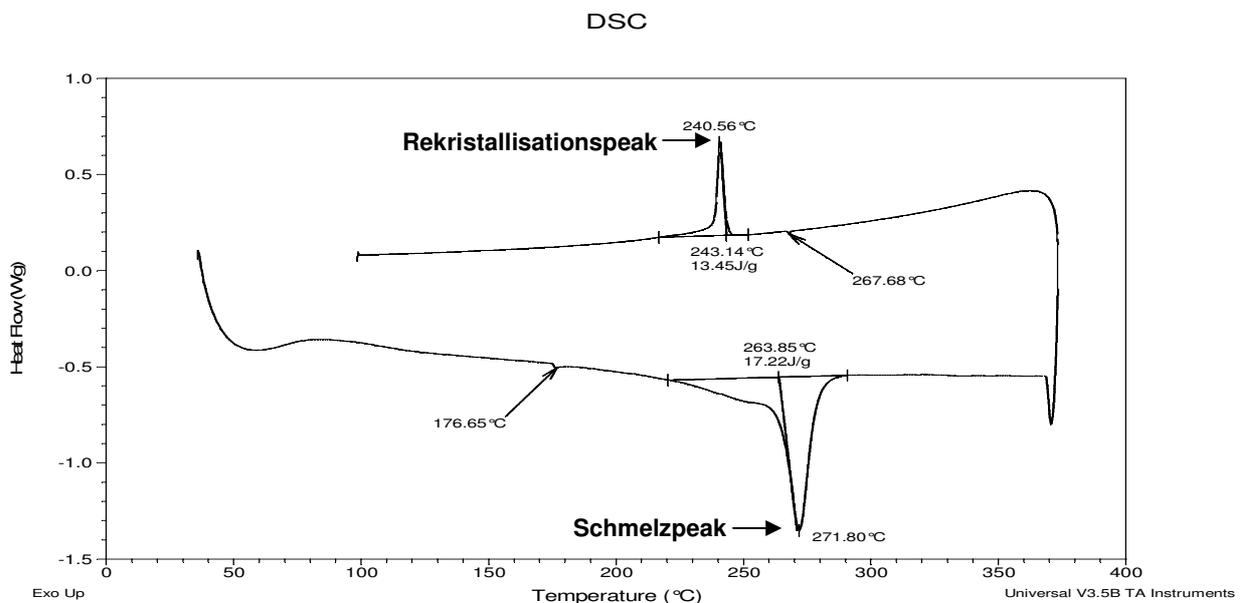


Abb. 2.2.3.4.1: Darstellung eines Schmelzpunktdiagramms am Beispiel von FEP. Der endotherme Schmelzpeak liegt bei $271,8\text{ °C}$, die exotherme Rekristallisation erfolgt bei diesem Muster bei $240,6\text{ °C}$. Die kaum merkbare Kurvenschwankung bei $176,7\text{ °C}$ stellt den Glasübergangspunkt dar. Der Bauch am Anfang der Messung sowie der scharfe „Peak“ bei 370 °C stellen Messartefakte dar.

Durch mehrere Kühl- und Heizzyklen (in der Regel 3) lassen sich sowohl die vorliegende Kristallitform der Probe (in der ersten Aufheizung) wie auch Artefakte z.B. durch das Zusammenschmelzen pulverförmiger Proben oder von Vibrationen ausgleichen, so dass die beiden genannten Größen sowie die Rekristallisationstemperatur sehr sicher abgelesen werden können. Bei Blends kann ein Ineinanderlaufen sowie eine tatsächliche gegenseitige Beeinflussung der Schmelz- und Rekristallisationstemperaturen beobachtet werden.

Anhand dieser ermittelten Kennwerte waren kombinierte strukturierte Beschichtungen wie auf den Mustern 231_E08 / 235_E08, die beispielsweise am Schmelzpunkt des einen Partners oder unterhalb des Schmelzpunkts des anderen Partners versintert wurden, möglich.

2.2.3.5 Antihafstests

Die entwickelten Oberflächen wurden nicht nur hinsichtlich ihrer Hydrophobie beurteilt. Auch die Messung der Antihaft-Eigenschaften gegenüber anderen Materialien ist eine interessante Größe. Es wurden dazu zwei Methoden ausgewählt.

2.2.3.5.1 Abzugstests

a) Abzugstests mit Klebebändern

Es handelt sich hierbei um ein in der Industrie verbreitetes Verfahren, das in der Europäische Norm EN 1939:2003 (DIN EN 1939) beschrieben wird. Diese Norm regelt u.a. die Anpresskraft und das zum Anpressen des Klebebands verwendende Material, die Wartezeit nach dem Anpressen sowie die Bestimmung der Klebkräfte bei einem Abzugswinkel von 90°. Die Firma Tesa® bietet für einen solchen Test ein extra angefertigtes Klebeband an (Tesa® Acrylat-Testklebeband 7475). Der Vorteil des Tesa®-Testbands liegt in seinem Aufbau: ein dicker (> 300 µm) Klebefilm ist unter einem Folienband aufgebracht. Die Folie reißt erst bei weit über 50 N und dehnt sich vorher irreversibel, d.h. die adhäsive Kraft des Klebers übersteigt nicht die Materialeigenschaften des Trägerfilms. Wichtig ist auch, dass Tesa® ein Verfallsdatum zu jeder Rolle angibt, so dass man beurteilen kann, ob der Kleber für vergleichende Versuche tauglich ist.

Andere Klebebänder können prinzipiell auch für Tests verwendet werden, sind aber wegen der nicht spezifizierten Zusammensetzung und Dicke der Klebermatrix sowie wegen der fehlenden Altersinformation des Produkts eher ungeeignet.

b) Abzugstests mit Hot Melt-Kleber

Handelsüblicher Heißkleber (Praktiker Baumarkt, Hausmarke „Budget“) wurde unter kreisrunden Metallstempel mit einer Fläche von 11 cm², die ein Gewicht von jeweils 60 - 70g aufwiesen, gestrichen. Die Stempel wurden vorher erhitzt, um einem zu schnellen Erstarren des Klebers entgegenzuwirken. Danach wurden sie auf die zu testende Oberfläche gesetzt und konnten an einer zentral eingeschraubten Öse von der Materialprüfmaschine abgezogen werden.

Außerdem wurden Stahlringe, die dieselbe Fläche von 11 cm² umfassten, als Abzugsform verwendet. Sie wurden auf eine zu testende Oberfläche gesetzt und Heißkleber wurde soweit eingefüllt, dass eine geschlossene Kleberfläche ausgebildet war. Kleber und Metall waren dadurch fest verbunden und gleichzeitig auf der Probenoberfläche verklebt. Durch drei Bohrungen im Winkel von 120° zueinander

konnten entweder Ösen oder Drahtzüge geschoben werden, um die so vervollständigte Testapparatur mit der Materialprüfmaschine abzuziehen.

c) Abzugstests mit Zucker

Um weitere stark haftende Materialien zu Testzwecken zu verwenden, wurde handelsüblicher Streuzucker karamellisiert und auf die zu testenden Oberflächen aufgebracht.

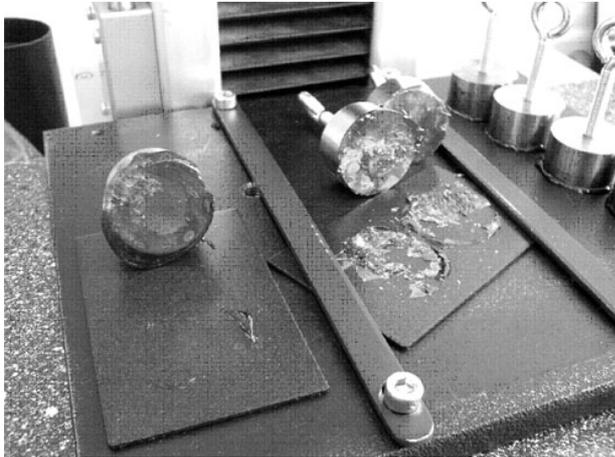


Abb. 2.2.3.5.1.1: Karamellierter Zucker unter abgezogenen Stempeln. Deutlich zu sehen ist die sehr unterschiedliche Verteilung der Karamellmasse sowie deren Ablöseverhalten von der Beschichtungsfläche.

Der Zucker wurde direkt nach der Karamellisierung wie der oben erwähnte Heißkleber in Stahlringe gefüllt oder unter Stempel verstrichen (s. Abb. 2.2.3.5.1), die auf die zu testenden Oberfläche bündig aufgelegt wurden. Beide Formen konnte an entsprechenden Ansatzpunkten angegriffen und mit der Materialprüfmaschine abgezogen werden.

Der karamellierte Zucker kühlte rasch ab, was teilweise zu größeren Unterschieden in der im Ring oder unter dem Stempel aufgetragenen Zuckermasse führte. Es konnten keine gleichen Schichtstärken erzeugt werden, auch eine Wulstbildung

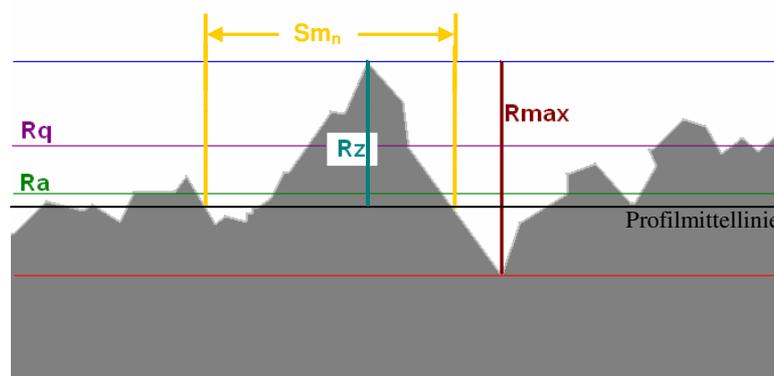
außerhalb der eigentlichen Testfläche war nicht immer zu vermeiden. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen, zerriss die Karamellmasse teilweise in sich. Die aufgezählten Fehlerquellen sind geeignet, das Ergebnis des Abzugstests zu verfälschen.

2.2.3.5.2 Antihafstests mit Mehl

Die Antihafteigenschaften der Muster wurden mit Mehl untersucht. Dazu wurde handelsübliches Weizenmehl Typ 405 möglichst gleichmäßig in einer feinen Lage auf den Testoberflächen verteilt. Es wurde in einer Testreihe durch Ankippen der Testoberflächen versucht zu entfernen. In einer zweiten Testreihe wurde es nach dem Auftragen mit Hilfe einer weiteren beschichteten Musterplatte auf die Testoberflächen gepresst. Danach wurde ebenfalls versucht, das Mehl durch Ankippen und dann im Weiteren durch Abspülen zu entfernen. Eine dritte Testreihe untersuchte das Antihafverhalten mit feuchtem Mehl.

3. Ergebnisse

3.1 Rauheitsmessung nach Industriestandard



- Ra** Arithmetischer Mittelwert der Höhen des Profils
- Rq** Quadratischer Mittelwert der Höhen des Profils
- Rz** Größte Höhe des Profils
- Rc** Mittlere Höhe der Profilunregelmäßigkeiten des Profils
- RSm** Mittlerer Abstand der Profilunregelmäßigkeiten des Profils
- Rmax** Größte Einzelrautiefe innerhalb der Mess-Strecke

Abb. 3.1.1: Grob-schematische Darstellung der Rauheitsindizes, die an einem Profil ermittelt werden können. Der arithmetische (Ra) sowie quadratische (Rq) Mittelwert liegen je nach Rauheitsverteilung mehr oder weniger weit von der Profilmittellinie weg. Diese ist der Hauptbezugspunkt.

3.2 Oberflächendaten von Pflanzen

Pflanzenart	Höhe [µm]	Distanz [µm]	Aspektv. H/D	Papillen / mm ²
<i>Nelumbo nucifera</i> ^(A)	15,1	19,3	0,80	3431
<i>Colocasia fallax</i>	16,9	20,3	0,83	2750
<i>Colocasia esculenta</i> ^(C)	15,3	21,9	0,70	2662
<i>Alocasia macrorrhiza</i> ^(D)	14,7	34,4	0,43	2002
<i>Euphorbia myrsinites</i> ^(B)	19,4	36,0	0,54	1265
<i>Liriodendron chinense</i>	55,8	59,7	0,93	737
<i>Tropaeolum majus</i>	8,4	49,6	0,17	?
<i>Baptisia australis</i>	6,9	36,3	0,19	?
<i>Eucalyptus gunnii</i>	6,0	25,5	0,20	?
<i>Euphorb. atropurpurea</i>	15,6	32,8	0,50	?

Tab. 3.2.1: Höhen- und Distanzmesswerte, aus denen das Aspektverhältnis der jeweiligen Pflanzenoberfläche berechnet wurde. Zusätzlich dazu die Anzahl der Papillen / mm², die für bestimmte, stark papillöse Arten ermittelt wurden (kleine Indizes verweisen auf Abb. 2.1.1.1). Die Pflanzen mit dem besten Selbstreinigungseffekt (nach Wagner et al., 2003) weisen ein Aspektverhältnis von $\pm 0,8$ sowie eine sehr hohe Papillenzahl (> 2000 Papillen / mm²) auf.

Abb. 3.2.1: Schematische Darstellung einer papillösen Pflanzenoberfläche und der Messwertnahme zur Berechnung des Aspektverhältnisses H/D . Im als günstigsten Fall erkannten Modell ist der Abstand der Papillen im Verhältnis zu ihrer Höhe etwa 0,8.

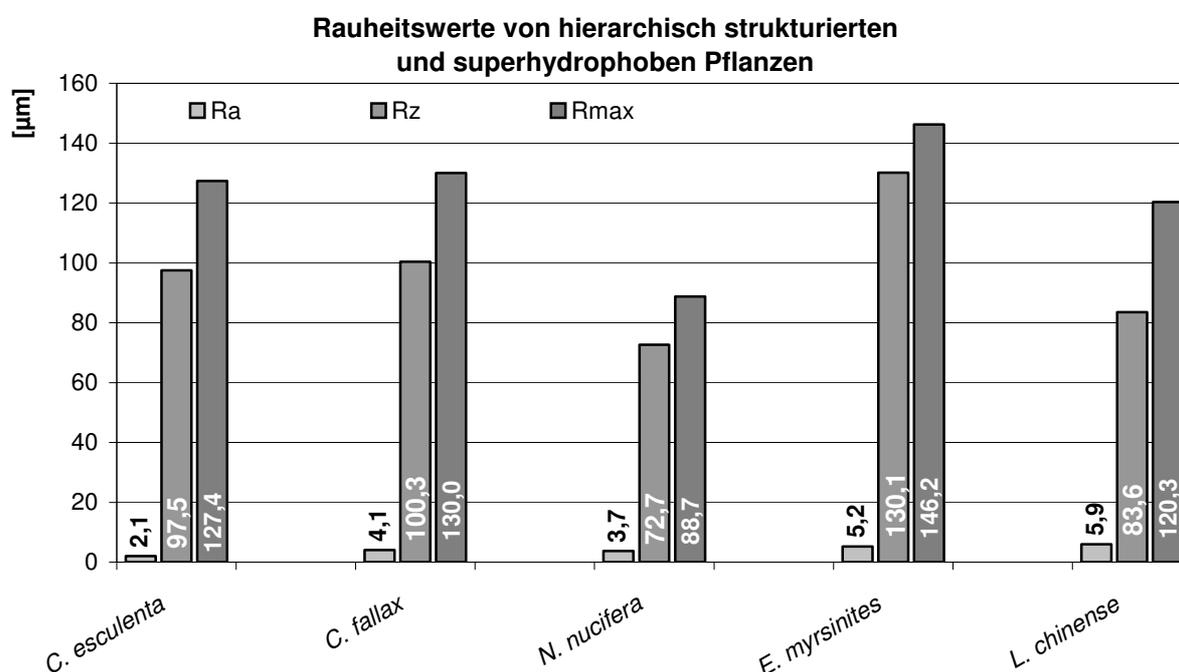
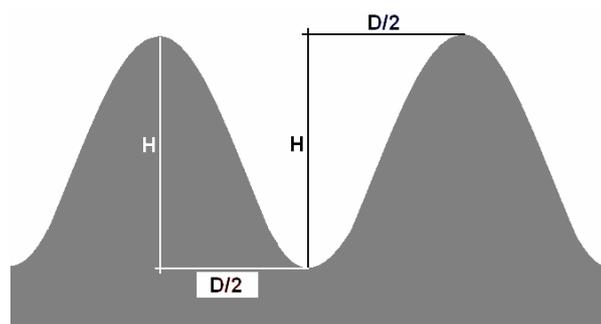


Abb. 3.2.2: Nach Normvorgaben ermittelte Rauheitsdaten von ausgewählten pflanzlichen Vorbildern. Zu beachten sind die jeweils sehr kleinen Ra -Werte, die auf eine sehr homogene Rauheit hinweisen. Der Unterschied zwischen Rz und $Rmax$ ist durch die Einbeziehung von Blattadern (va. Auswirkung auf Rz) und Stomata (Auswirkung auf $Rmax$) zu erklären.

3.3 Oberflächendaten von Metalloberflächen

Mit der ersten Fragestellung wurde untersucht, welche Strukturparameter mit den bei der Industrie etablierten Methoden zur Aufrauung von Metalloberflächen erzeugt werden können und in welchem Verhältnis Strukturen solcher Art zu den Zielstrukturparametern der pflanzlichen Vorbilder stehen. Metallsubstrate aus Edelstahl, Bau- oder Normalstahl und Aluminium wurden mit industriellen Standardmitteln (Strahlmittel: Korund, shot-peening-Strahlperlen) und -verfahren (Sandstrahlung) bearbeitet und darauf folgend mit einem Tastschnittgerät oder einem REM untersucht.

3.3.1 Rauheitsmessungen an Sandstrahlungen

Mittelwerte der durch Strahlung mit Feinkorund F90 - F70 erzeugten Rauheit auf Edelstahl, Normalstahl und Aluminium

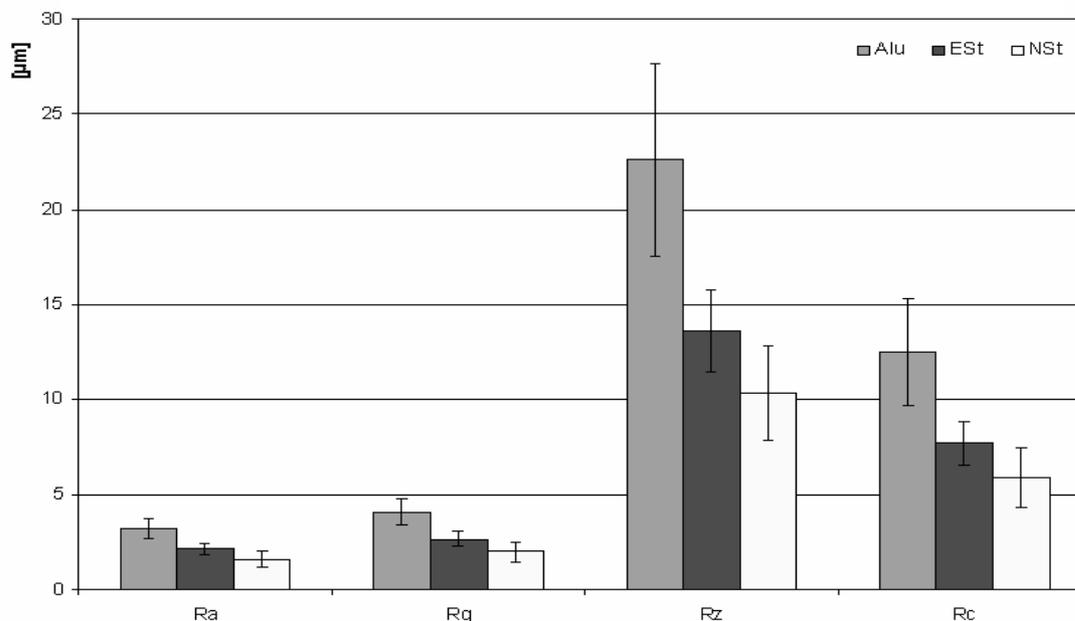


Abb. 3.3.1.1: Die Mittelwerte der Profilrauheiten von Strahlungen mit Feinkorund (F90 - F70) auf Aluminium, Edelstahl und (Normal-)Stahl. Das weiche Aluminium zeigt auch bei den feinen Körnungen die stärkste Oberflächenveränderung; n = 5.

Verteilung der mittleren Profilhöhenabstände (RSm) bei Feinkorundstrahlung mit ca. 6 bar Druck

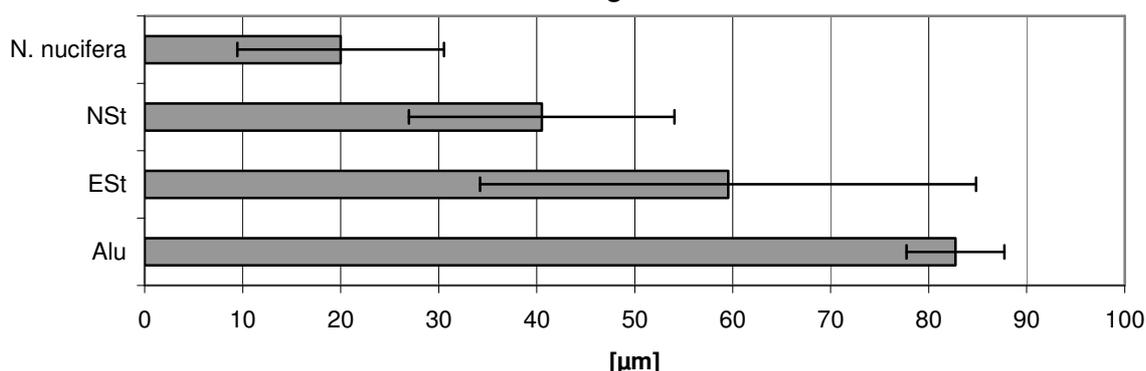


Abb. 3.3.1.2: Die Verteilung der mittleren Profilunregelmäßigkeiten (= Spitzen und Täler) auf Aluminium (Alu), Edelstahl (EST) und Normalstahl (NSt) (n = 5) in Relation zu der von *Nelumbo nucifera* (n = 20). Die Standardabweichung beim pflanzlichen Vorbild ist zwar offenbar die am breitesten gestreute, jedoch ist die Verteilung der Profilunregelmäßigkeiten auf den Metalloberflächen um mindestens das doppelte (bei Stahl NSt), wenn nicht sogar über 400% (Aluminium) über dem des pflanzlichen Vorbilds.

Abb. 3.3.1.3 a Mittelwerte der durch Strahlung mit Normalkorund F54 - F40 auf Edelstahl, Normalstahl und Aluminium erzeugten Rauheit

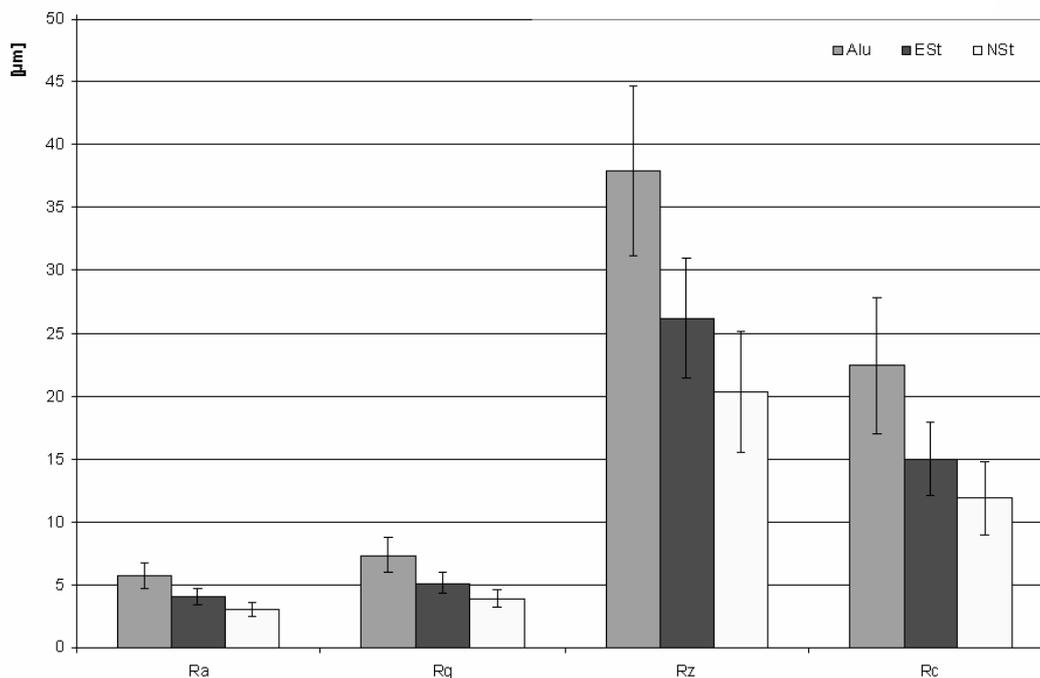


Abb. 3.3.1.3 b Mittelwerte der durch Strahlung mit Grobkorund F24 auf Edelstahl, Normalstahl und Aluminium erzeugten Rauheit

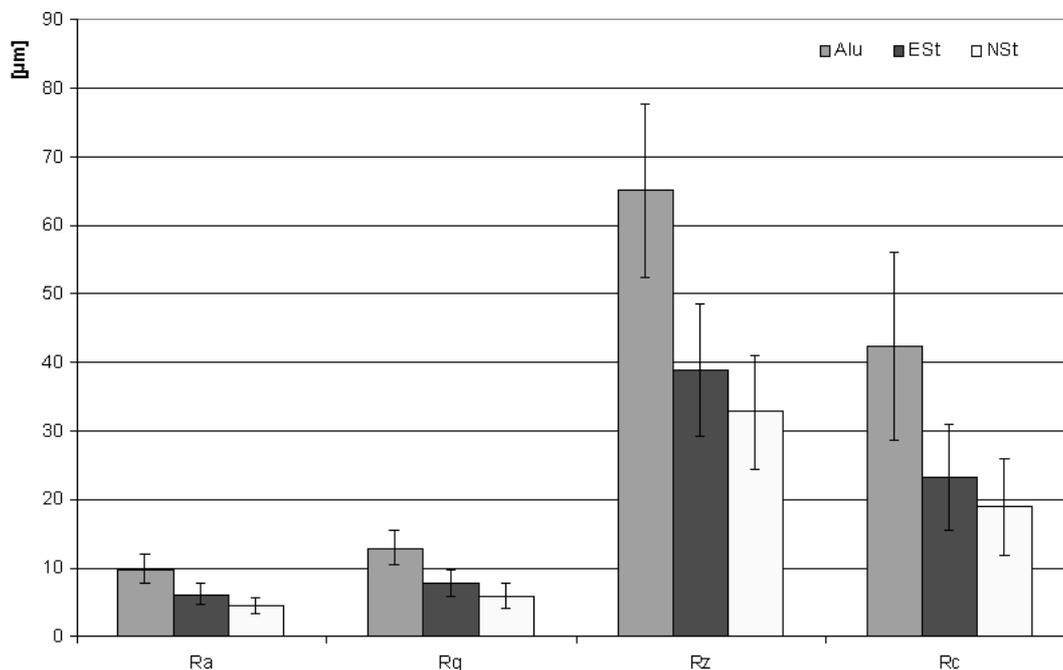


Abb. 3.3.1.3 a und b: Die beiden Diagramme verdeutlichen die Größenunterschiede der Rauheiten, die durch den Einsatz des als Normalkorund eingesetzten Mischgranulats (125 - 500 µm) und des sehr groben Grobkorund F24 (595 - 841 µm) verursacht werden. Nahezu alle ermittelten Rauheitsindizes verdoppeln sich annähernd (Ausnahme: *Rz*); $n = 15$.

Verteilung der Profilunregelmäßigkeiten bei Strahlung mit Normal- und Grobkorund (Druck ca. 6 bar)

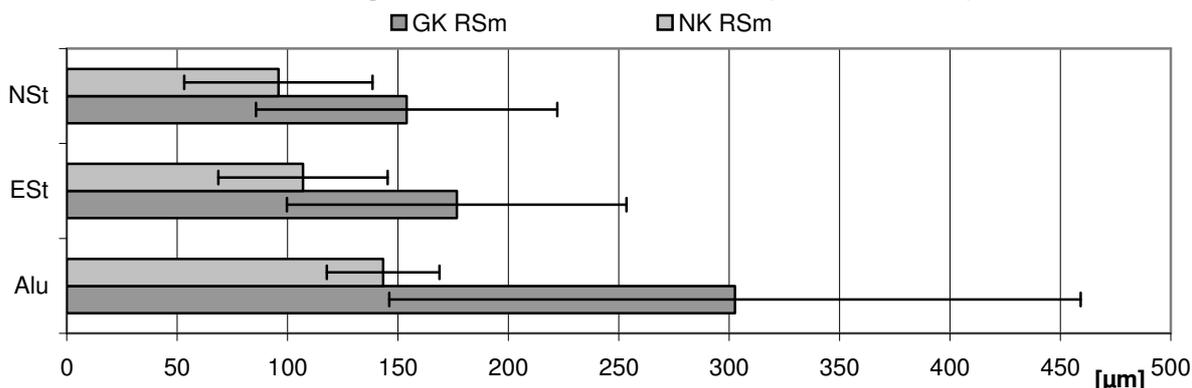


Abb. 3.3.1.4: Die Verteilung der Profilunregelmäßigkeiten (*RSm*) wird beim Einsatz von größerem Strahlmaterial ebenfalls größere Maßstäbe an. In keinem Fall wird die geplante Zielgröße erreicht, da selbst die kleinsten Profilunregelmäßigkeiten noch mehr als 50 µm „Wellenlänge“ aufweisen, wie bei der Strahlung von Normalstahl mit Normalkorund (*NK*). Die Aufrauung von Aluminium mit Grobkorund (*GK*) ist sehr stark und weist zudem die größte Standardabweichung der ermittelten Werte auf; n = 15.

Profilrauheit von Strahlungen

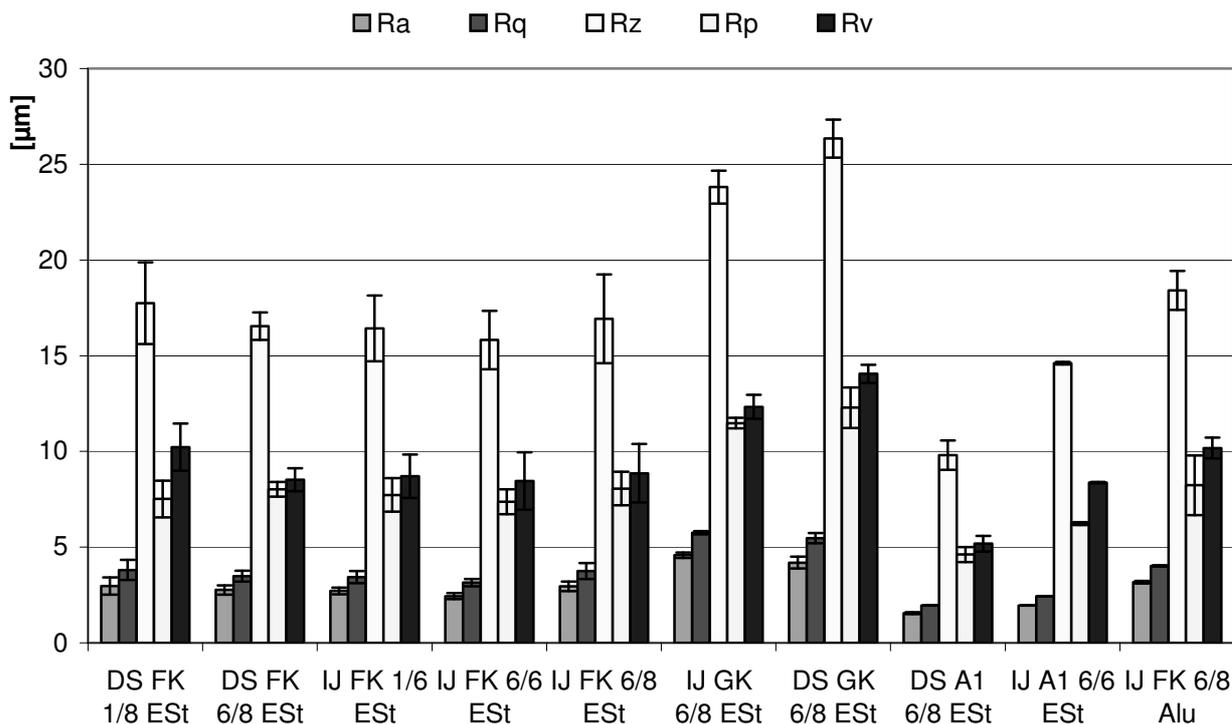


Abb. 3.3.1.5: Vergleich der Rauheitswerte von Strahlungen mit unterschiedlichem Strahlmaterial (Fein-/Grobkorund, shot-peening-Strahlperlen), verschieden oft und z.T. mit unterschiedlichen Drücken überstrahlt (1 = 1x und 6 = 6x überstrahlt mit 6 oder 8 bar) und in unterschiedlichen Strahlkabinen (DS = Druckstrahl-, IJ = Injektorstrahlkabine) erzeugt. Es ist zu erkennen, dass die Strahlintensität das Ergebnis zusätzlich zu den übrigen Parametern beeinflusst – allerdings nur schwach. Die Abkürzungen werden folgendermaßen gelesen: z.B. DS FK 1/8 Est = Druckstrahlkabine, Feinkorund, 1x gestrahlt mit 8 bar Druck, Substrat Edelstahl; n = 15.

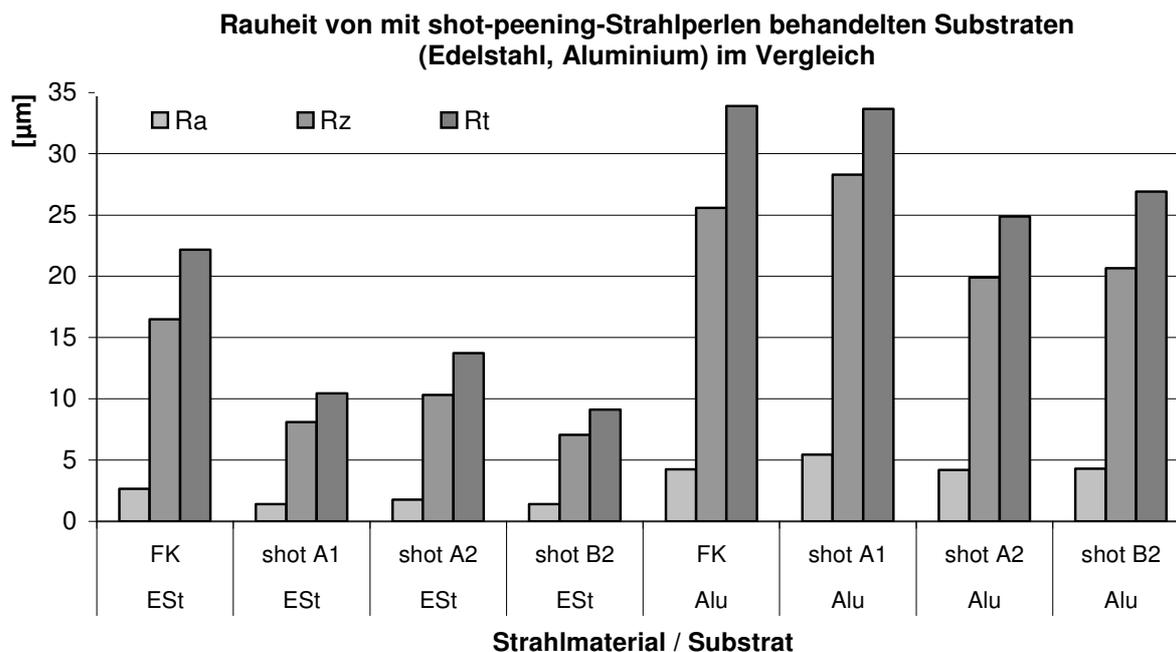


Abb. 3.3.1.6: Bei einem Strahldruck von ca. 10 bar beträgt die von shot-peening-Strahlperlen erzeugte Rauheit nur etwa 50% der des Korunds. Im Vergleich zum scharfkantigen, blockigen Korund verhalten sich die shot-peening-Strahlperlen vermutlich elastisch und absorbieren einen Teil der Aufprallenergie; ihre Rautiefe ist generell geringer als die von Feinkorund. Die größeren shot-peening-Partikel A2 und B2 erzeugen auf ihrem direkten Substrat-Pendant nicht unbedingt eine größere Rauheit – wohl aber auf dem weicherem Aluminium. Die feineren shot-peening-Partikel A1 strukturiert Aluminium fast so effizient wie Korund.

3.3.1.1 Korrosion infolge der Oberflächenbearbeitung

Durch die Sandstrahlung wird sehr viel Energie in die Substratoberfläche eingetragen, die z.T. in Form der Aufrauung verarbeitet wird. Ein anderer Teil verursacht eine Aktivierung der Oberfläche, da die schützende Oxidschicht, die jedes Metall umgibt, kurzfristig zerstört wird und reaktive Bindungsstellen schafft. Dies ist für Aluminium kein besonderes Problem, da dieses Metall keine schnelle oder gravierende Änderung durch die Oxidation mit Luftsauerstoff und Luftfeuchte erfährt. Auch bei Edelstahl ist eine Korrosion an der Luft sehr unproblematisch, wobei auch dieses Material unter bestimmten Voraussetzungen korrodieren kann – der Fachmann spricht dann vom sog. „Röten“. Normales Eisen und Baustahl rosten. Sollen normale Stähle nicht korrodieren, so werden sie nach ihrer Herstellung gefettet. Die Entfernung dieser Ölschicht führt bereits schnell zum ersten punktuellen Rostbefall, eine Strahlung eines Stahl führt zu einem sehr schnellen Rostbefall über die gesamte behandelte Fläche. Innerhalb eines Tages können so sandgestrahlte, der umgebenden Luftfeuchte ungeschützt ausgesetzte Oberflächen vollständig korrodieren. Vorgehend auf die folgenden Ergebnisabschnitte sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nach der Rauheitsdatenaufnahme zu Vergleichszwecken bevorzugt nur noch mit Aluminium und Edelmusterblechen gearbeitet wurde.

3.3.2 Rauheitsmessungen an thermischen Spritzschichten

Rauheitsmessungen an thermischen Spritzschichten sind im Vergleich zu Messungen von Strahlungsmustern komplizierter und fehlerbehafteter.

Mustercode	Substrat	Modifikation
102_A08	Aluminium	Strahlung Feinkorund 6 bar, Metcoloy® 5 ca. 150 µm
111_A08	Aluminium	Strahlung Feinkorund 6 bar, Diamalloy® 2001 „fein“
121_A08	Aluminium	Strahlung Feinkorund 6 bar, Metco® AC130 „fein“
254_E08	Edelstahl	Strahlung Feinkorund 8 bar, Metcoloy® 5 ca. 100 - 110 µm
262_E08	Edelstahl	Strahlung Grobkorund 8 bar, Metcoloy® 5 ca. 100 -110 µm
363_E08	Edelstahl	shot-peening „B2“ 8 bar, Metcoloy® 5 ca. 100 µm

Tab. 3.3.2.1: Aufzählung der durchgeführten Bearbeitungsschritte an den in Abb. 3.3.2.1 genannten Mustern.

Gründe hierfür sind: 1. thermische Spritzschichten sind – gleichgültig, ob durch das Aufschmelzen von Pulvern oder Draht – porös und weisen Krater oder Hinterschneidungen auf, 2. ihre Oberfläche ist mittleren und unteren µm-Bereich sehr stark strukturiert und 3. je nach Verarbeitung werden sehr große Rauheiten im oberen µm- bis mm-Bereich erzeugt. In Tabelle 3.3.2.1 werden die Muster sowie deren Bearbeitung näher erläutert.

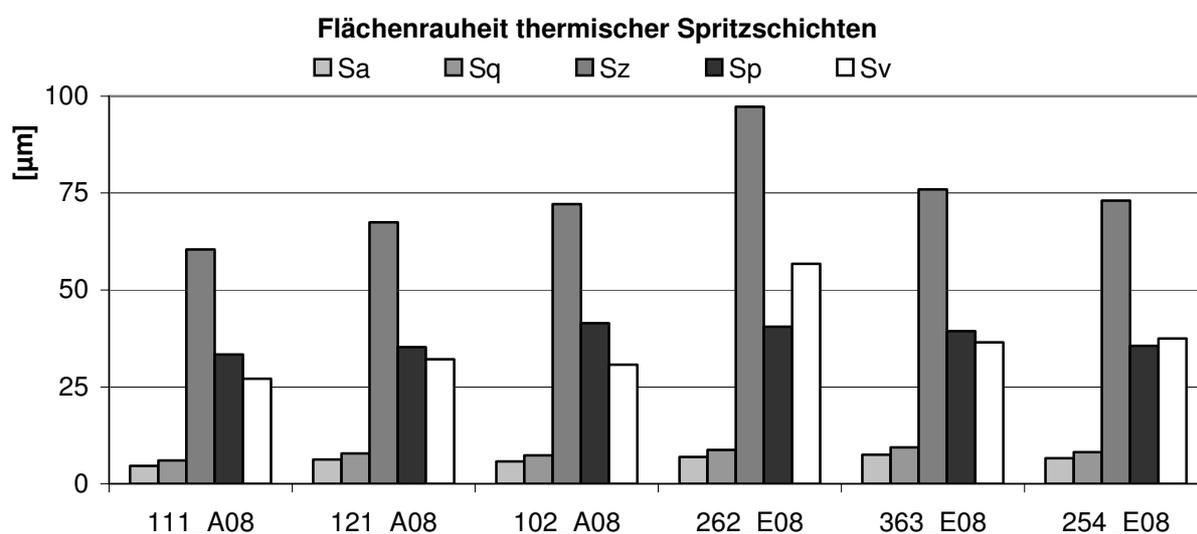


Abb. 3.3.2.1: Flächenparameter der Rauheit thermischer Spritzschichten (Pulver und Draht). Der Rauheitsindex „S“ entspricht dem „R“ der Profilrauheitswerte. Zur Zuordnung der jeweiligen Modifikation siehe Tab. 3.3.2.1. Die Muster sind nach der jeweiligen Spritzschicht sortiert.

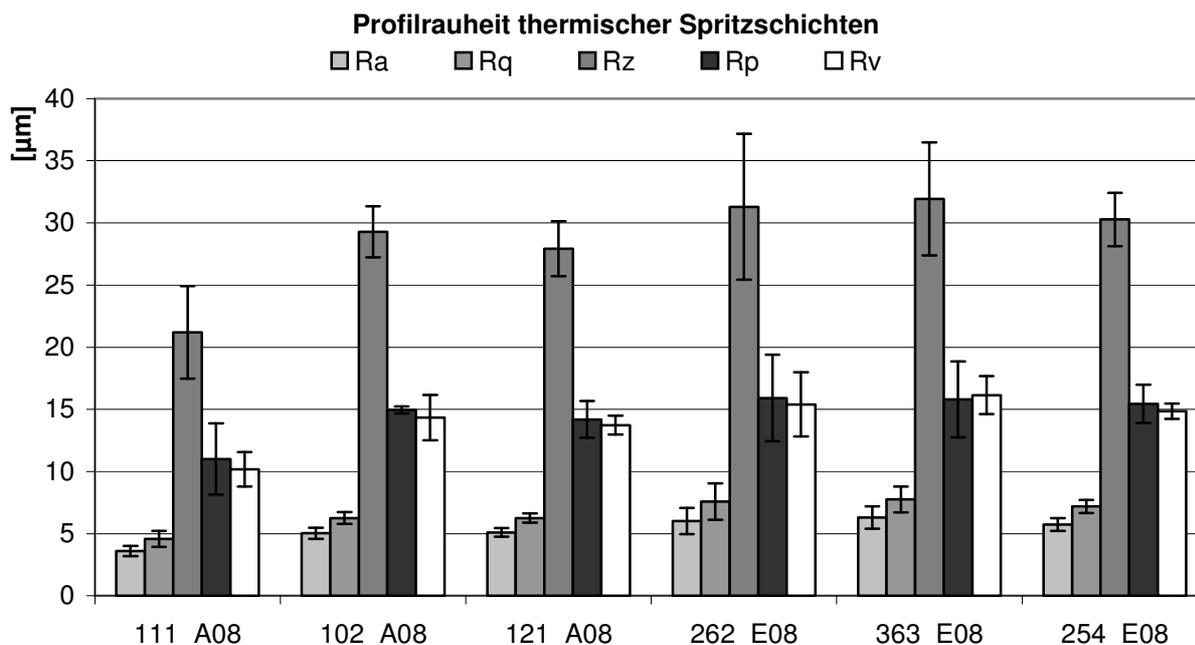


Abb. 3.3.2.2: Vergleich der Profilrauheitswerte der thermischen Spritzschichten. Zur Zuordnung s. Tab 3.3.2.1. Ausgewertet wurden jeweils fünf Profillinien pro Modifikation. Alle Messwerte sind erheblich geringer als die der Flächenauswertung; n = 5.

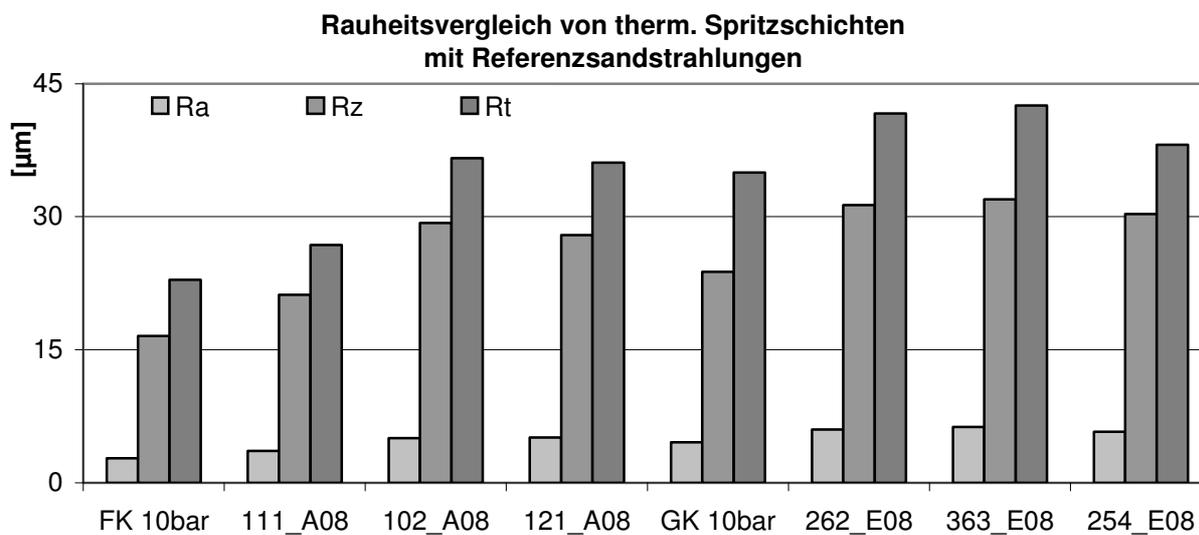


Abb. 3.3.2.3: Die durch die verwendeten Materialien erzeugte Rauheit liegt im Schnitt etwa 20% über den Werten der Sandstrahlungen aus Fein- oder Normalkorund.

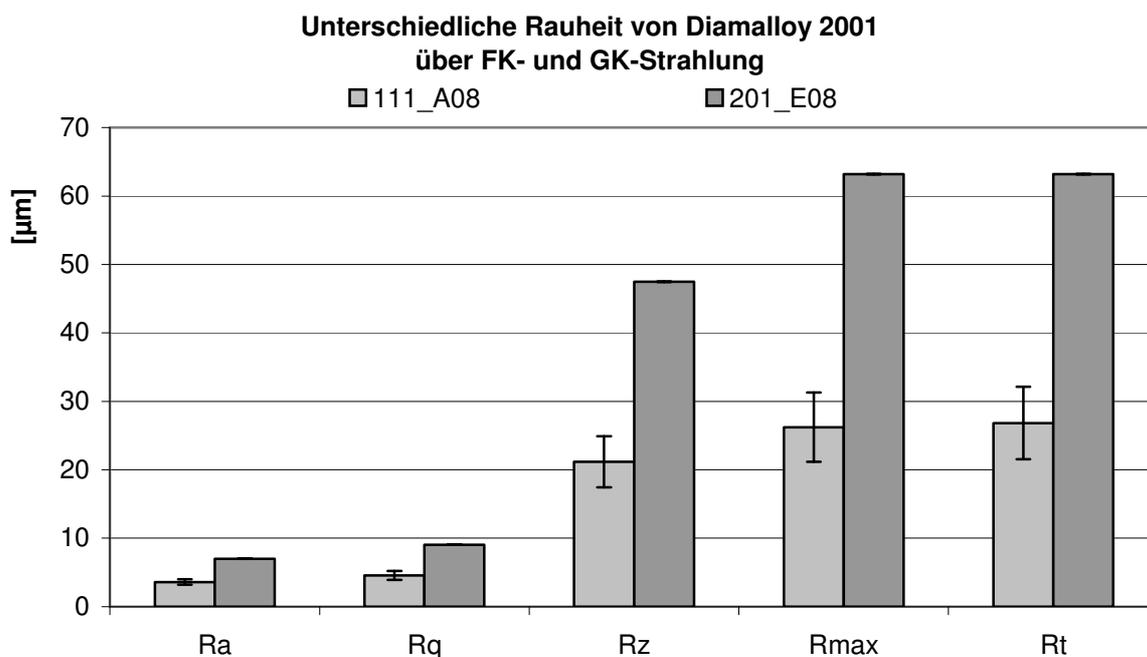


Abb. 3.3.2.4: Vergleich der Rauheit einer thermischen Spritzschicht aus Diamalloy® 2001 auf einer mit Feinkorund gestrahlten Oberfläche (111_A08) sowie einer mit Grobkorund gestrahlten Oberfläche (201_E08). Eine Strahlung mit Korund F24 kann eine Edelstahloberfläche derartig aufrauen, dass im Gegensatz zu feinkorundgestrahltem Aluminium die Rauheit etwa verdoppelt wird. Auch im Vergleich zu den in Abb. 3.3.2.3 dargestellten thermischen Spritzschichten über einer Grobkorundstrahlung sind die Werte von 201_E08 sehr hoch.

3.3.2.1 Thermische Spritzschichten in Kombination mit unstrukturierter Hydrophobierung

Um zu untersuchen, ob die feine Rauheit thermischer Spritzschichten gegebenenfalls schon ausreichend ist, um eine hierarchisch mikrostrukturierte Oberfläche zu erzeugen, wurden unterschiedliche thermische Spritzschichten mit dünnen Schichten von Fluorpolymerdispersionen beschichtet. Diese wässrigen Dispersionen enthielten entweder FEP (DuPont® TE-9568) oder PFA

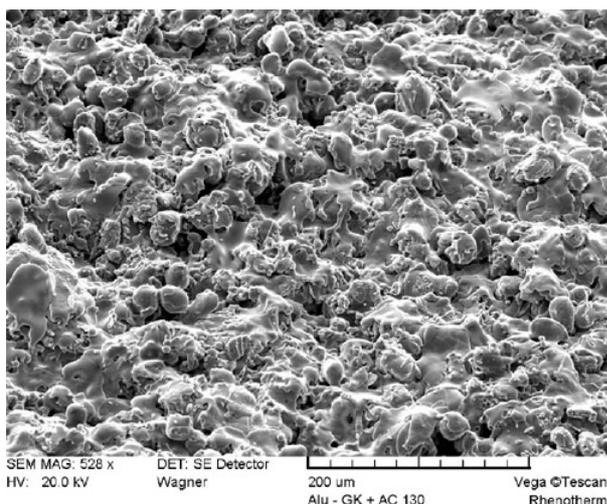


Abb. 3.3.2.1.1: Eine unbeschichtete ther. Spritzschicht aus Metco® (AC) 130.

(Dyneon T184). Sie wurden ohne Grundierung (Primer) direkt auf die thermische Spritzschicht appliziert und eingesintert. Als erste Modifikation sollen hier die Muster 122_A08 und 125_A08 vorgestellt werden. Die Vorbehandlung belief sich auf eine Sandstrahlung mit Feinkorund bei einem normalen Arbeitsluftdruck von ca. 6 bar. Die thermische Spritzschicht wurde mit dem keramischen Flammgespritzpulver Metco® (AC) 130 in einer feinen Schichtstärke ausgeführt (S. Abb. 3.3.2.1.1). Die Fluorpolymerbeschichtung mit der FEP-Dispersion (markiert mit T121 in der Musterliste im Anhang) weist eine Schichtstärke zwischen 10 und 30 μm auf.

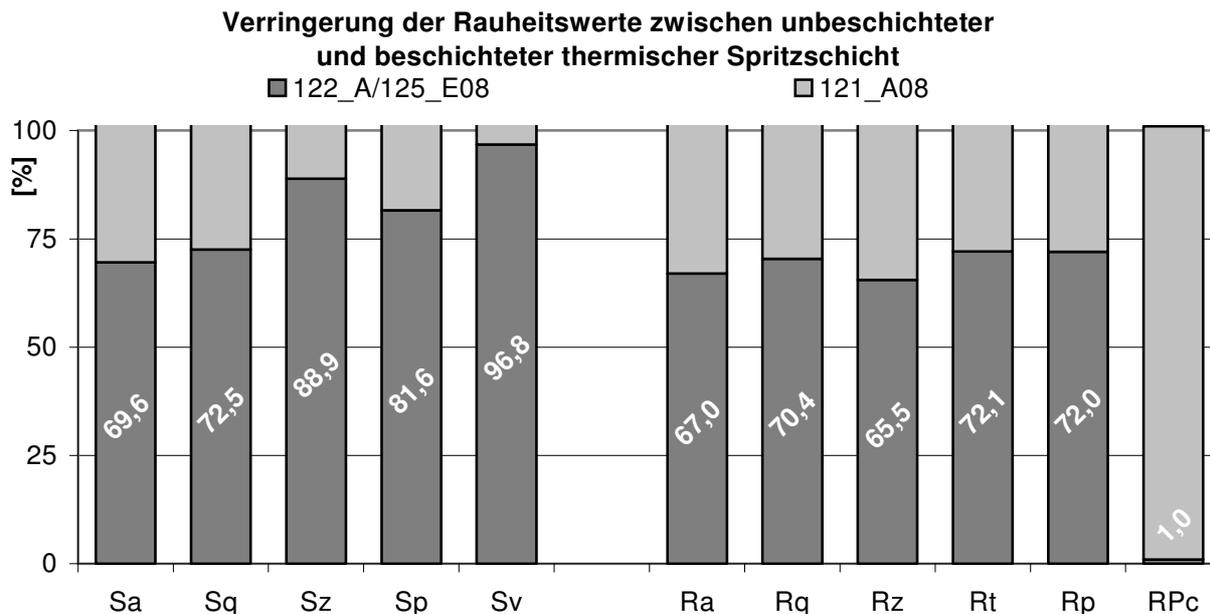


Abb. 3.3.2.1.2: Eine Beschichtung einer thermischen Spritzschicht mit einer dünnen Fluorpolymerschicht (TE-9568 (= T121), 10 μm) reduziert die erzeugte Grundrauheit um im Schnitt 25%. Die Spitzenzahl RPc (Spitzen/cm Messstrecke 0,5 μm oberhalb der Mittellinie des Profils) verändert sich fast gar nicht.

Die gleichen Versuche wurden mit den Mustern 124_A08 und 127_E08 durchgeführt. Das zur Beschichtung verwendete Fluorpolymer ist hier die PFA-Dispersion T184, die mit maximal 30 μm Schichtstärke aufgetragen wurde.

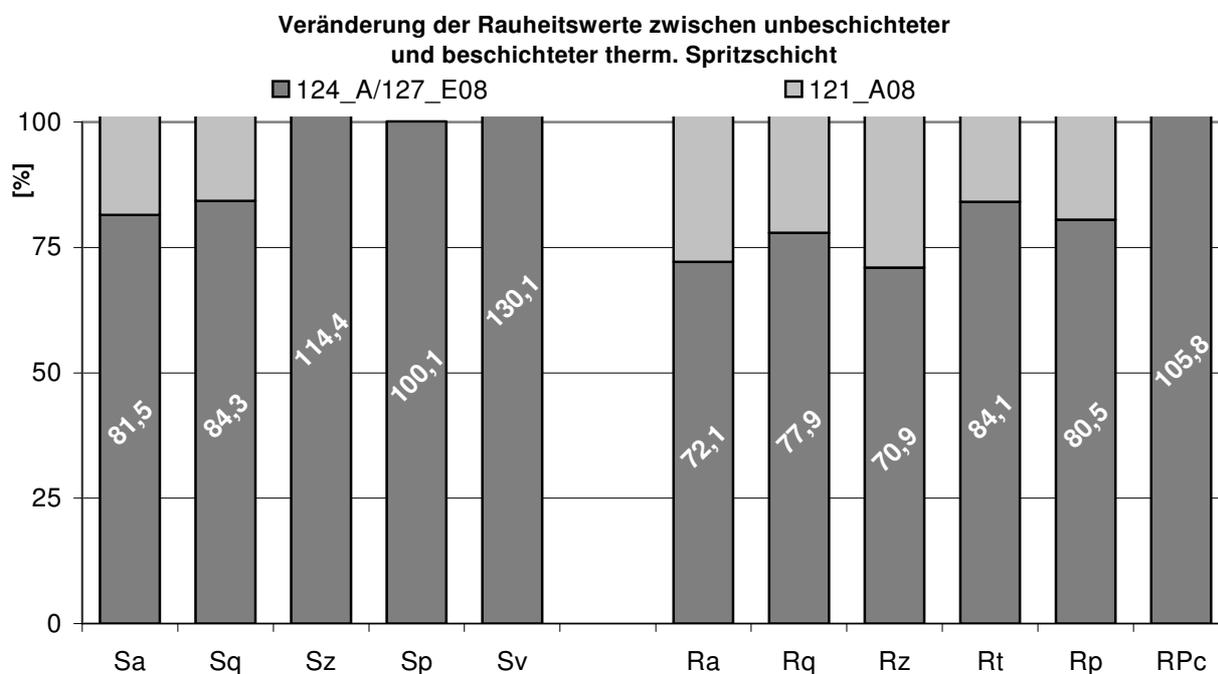


Abb. 3.3.2.1.3: Eine Beschichtung einer thermischen Spritzschicht mit einer im Vergleich zur Abb. 3.3.2.1.2 3x so dicken Fluorpolymerschicht (T184, 30 μm) reduziert einerseits die Grundrauheit um etwa 20%, erhöht aber gleichzeitig die Rautiefe Sz bzw. Rz , da die maximale Tiefe der Fläche Sv und größten Höhe Sp i.Ggs. zur Ausgangsrauheit um 14 bzw. 30% zugenommen haben.

Diese Ungenauigkeit in der applizierten Schichtstärke ergibt sich aus der Verarbeitungsproblematik transparenter und dünner Fluorpolymerbeschichtungen. Je nach Festkörpergehalt und Lösungsmittelmischung kann die Nass-Schichtstärke von der nach dem Einsintern effektiv übrig gebliebenen Trocken-Schichtstärke um bis zu 50% abweichen.

3.3.3 Erzeugung von Strukturlack

Um nicht nur mittels Sandstrahlung und thermische Spritzschichten alleine die passenden Rauheitsparameter zu entwickeln, wurden Lackmatrices aus FEP, PFA und PTFE mit Strukturgebern gefüllt bzw. überstrukturiert.

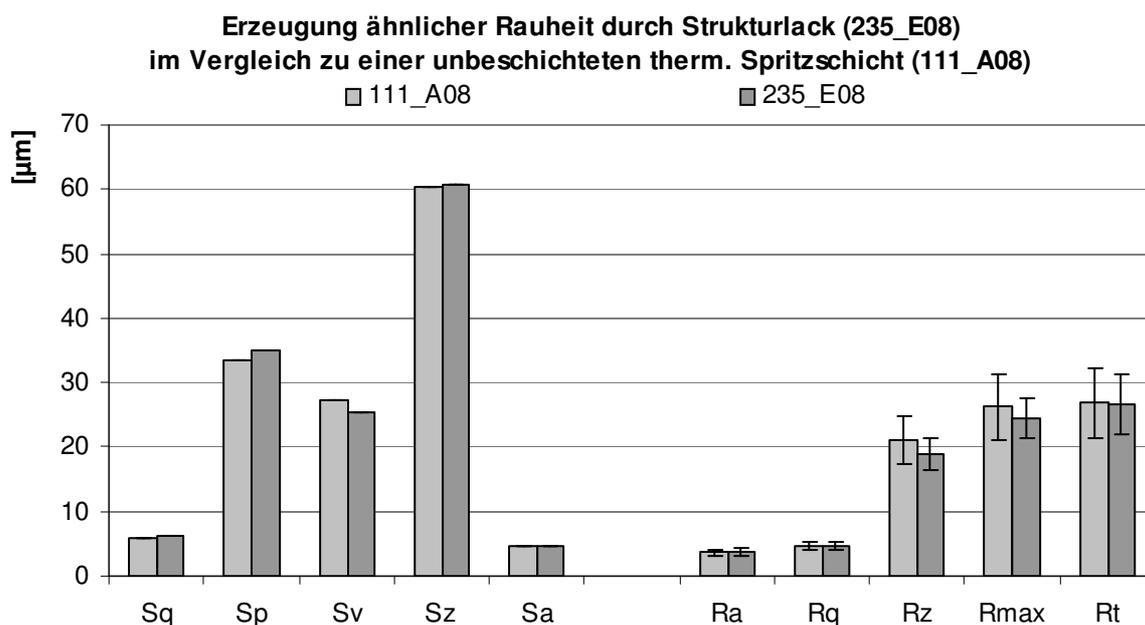
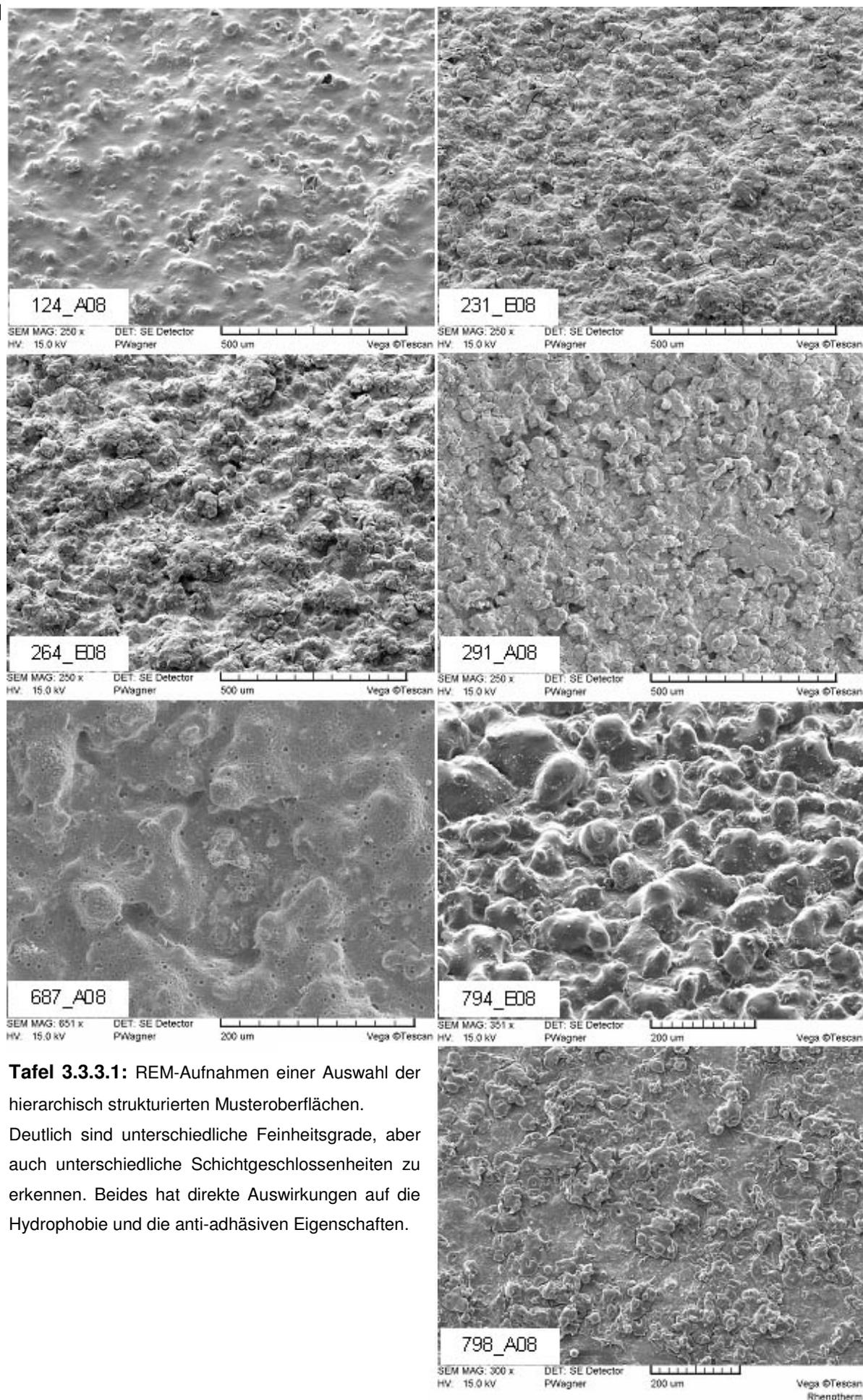


Abb. 3.3.3.1: Vergleich der Flächen- und Profiltrauheit von einer unbeschichteten thermischen Spritzschicht aus Diamalloy® 2001 (111_A08) und einer oben dargestellten Strukturlackbeschichtung (Silikatgefüllte PFA-Dispersion, überstrukturiert mit PTFE-Pulver). Die Rauheitswerte sind annähernd deckungsgleich.

In der folgenden Tafel 3.3.3.1 sind neben einer Ansicht einer unstrukturiert beschichteten thermischen Spritzschicht (124_A08) Beispiele für unterschiedliche Kombinationen aus Strukturlacken und unterliegenden Aufrauungen des Substrats dargestellt:

- 231_E08, 264_E08, 291_E08 sowie 798_A08 stellen Beispiele für den Strukturlacktyp aus einer PTFE-Pulver-Überstrukturierung über eine unterliegende Fluorpolymerdispersion, kombiniert mit einer thermischen Spritzschicht dar,
- 687_A08 zeigt einen mit faserförmigen Strukturgebern gefüllten PTFE-Lack auf einer thermischen Spritzschicht,
- 794_E08 einen mit PTFE-Pulver zu 30% des Festkörpergehalts des Basisbeschichtungsmaterials gefüllten FEP-Lack, appliziert auf einer Sandstrahlung.



Tafel 3.3.3.1: REM-Aufnahmen einer Auswahl der hierarchisch strukturierten Musteroberflächen. Deutlich sind unterschiedliche Feinheitsgrade, aber auch unterschiedliche Schichtgeschlossenheiten zu erkennen. Beides hat direkte Auswirkungen auf die Hydrophobie und die anti-adhäsiven Eigenschaften.

Zum besseren Verständnis, a) welche Rauheit mit einem Strukturlack erzeugt werden kann und b) welchen Einfluß die unterliegende Struktur auf die Gesamtrauheit ausübt, wurden ungestrahlte und mit Feinkorund gestrahlte Untergründe überschichtetet.

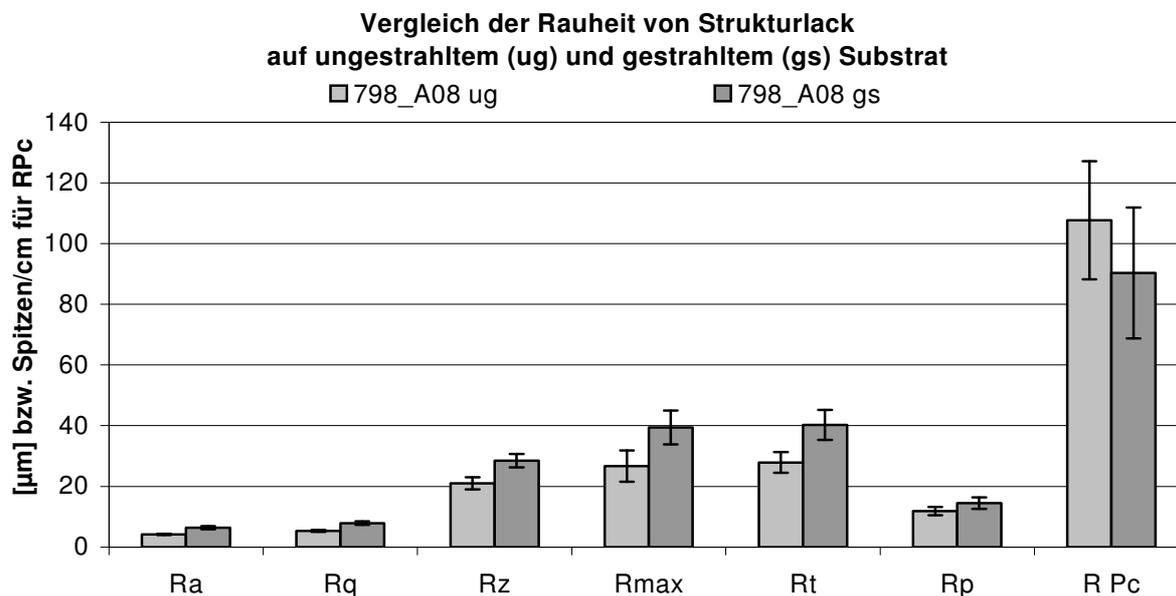


Abb. 3.3.3.2: Vergleich der durch einen Strukturlack auf Basis von FEP und PTFE erzeugten Rauheit auf derselben Musterplatte, die zur Hälfte ungestrahlt, zur anderen Hälfte mit Feinkorund bei 8 bar gesandstrahlt worden ist.

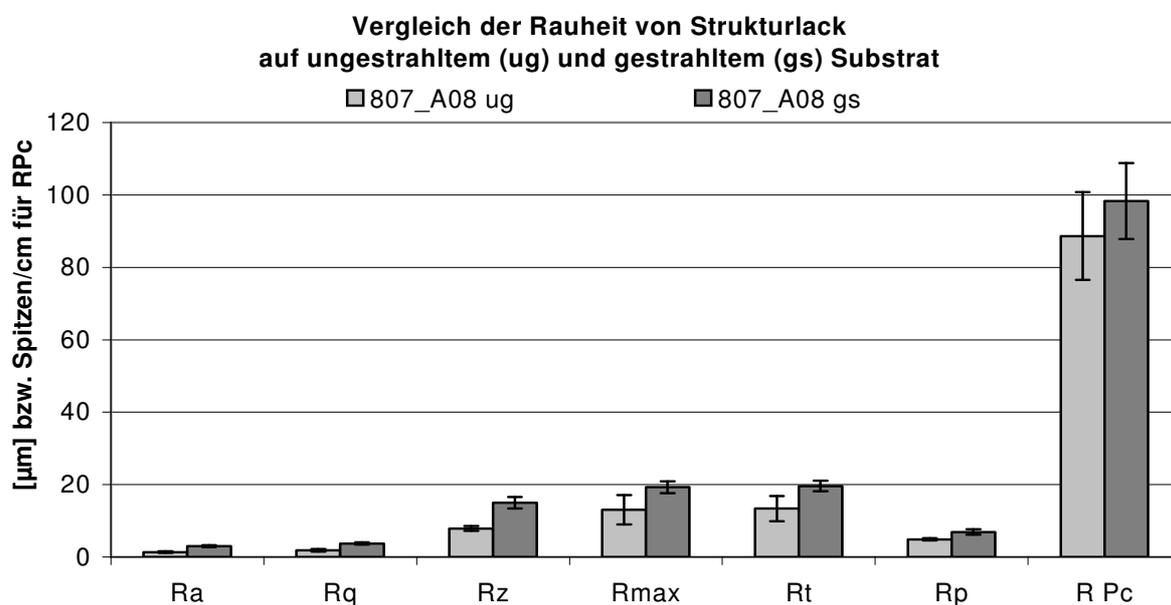


Abb. 3.3.3.3: Ein weiterer Vergleich der durch einen Strukturlack auf Basis von PFA und PTFE erzeugten Rauheit auf derselben Musterplatte, die zur Hälfte ungestrahlt, zur anderen Hälfte mit Feinkorund bei 8 bar gesandstrahlt worden ist.

Wie in Abb. 3.3.3.2 und .3 dargestellt, nimmt die Rauheit zwar grundsätzlich zu, der Wert der Spitzen oberhalb 0,5 μm der Basislinie (RPc) variiert jedoch (Abnahme bei Muster 798_A08, Zunahme bei Muster 807_A08).

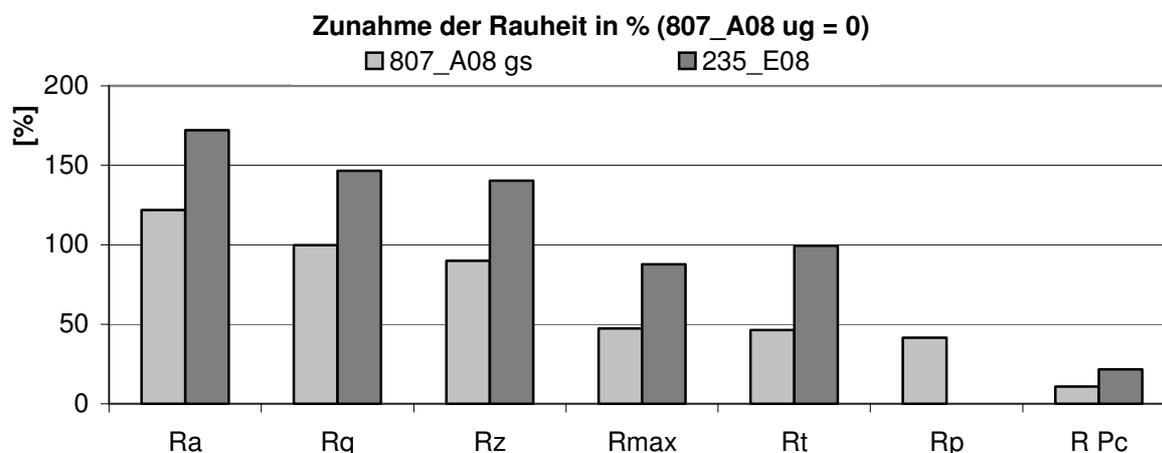


Abb. 3.3.3.4: Graphische Darstellung der Zunahme der Rauheit zwischen dem ungestrahlten, beschichteten Muster 807_A08 ug (hier gleich 0) und den unterstrukturierten Mustern 807_A08 gs sowie 235_E08. Ra sowie Rq sind mehr als doppelt so groß, auch die übrigen Werte zeigen einen starken Anstieg der Rauheit an. Die Spitzenzahl RPc steigt um 8 resp. 21,8%. Die Abkürzungen ug und gs stehen für ungestrahltes und sandgestrahltes Substrat.

Die Muster 794_E08 und 795_A08 wurden mit einem FEP-basierten Strukturlack beschichtet, in den 30% PTFE-Pulver, bezogen auf den Festkörpergehalt, eingemischt worden sind. Die erzeugte Rauheit ist im Vergleich zu den o.g. Mustern gröber und die übrigen Charakteristika (vergl. kommende Kapitel) weisen darauf hin, dass der optimale Rauheitsbereich verfehlt wurde.

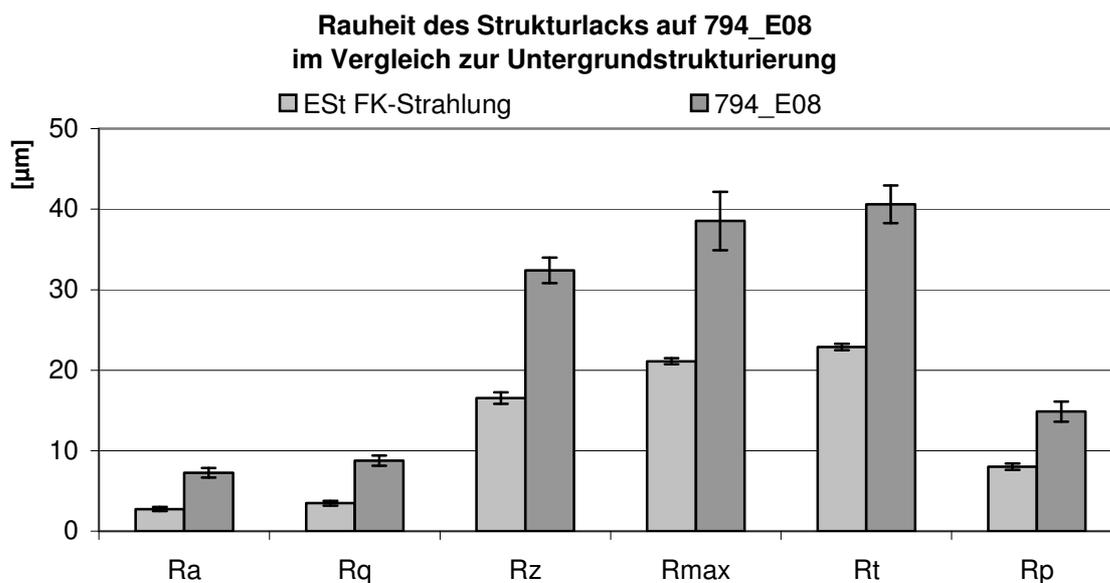


Abb. 3.3.3.5: Mit dem Muster 794_E08 wurde ein grober Strukturlack erzeugt, der die feine Rauheit der unterliegenden Sandstrahlung überdeckt. Die dargestellten Rauheitsparameter stellen in ihren Höhenwerten gute Werte dar, doch weist die (hier wegen der Skalierung nicht dargestellten) Spitzenzahl RPc von im Mittel 88 / cm darauf hin, dass die Strukturierung zu grob ist.

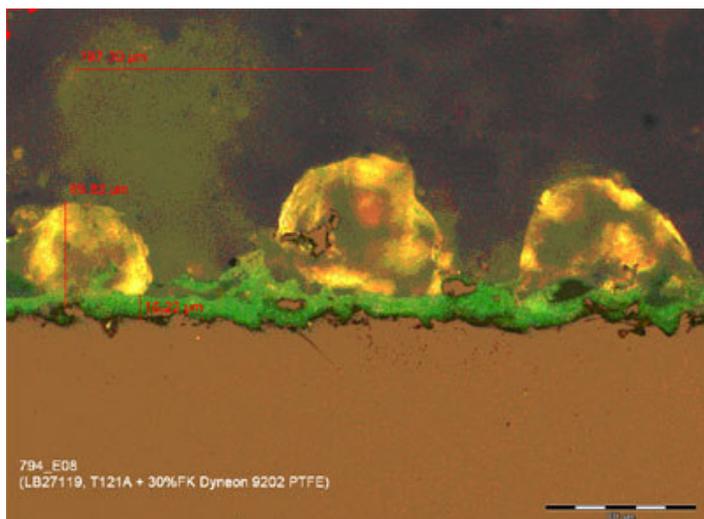


Abb. 3.3.3.6: Schliiffbild des Musters 794_E08. Deutlich zu erkennen ist die grobe Struktur. Die ermittelten Rauheitsparameter sind anhand des Bildes gut nachzuvollziehen. Ein Abstand von 197 µm (rote Linie oberhalb der Strukturen) von Spitzenscheitel zu Spitzenscheitel entspricht allerdings nicht den pflanzlichen Vorbildern.

Aufgrund der nicht optimalen Befunde der nur mit einer 10 - 30 µm „dick“ beschichteten thermischen Spritzschichten wurden strukturierte Beschichtungen auf die oben dargestellten Untergründe aufgetragen. Die Strukturierung konnte dabei durch Strukturgeber einerseits in der Beschichtungsmatrix sowie andererseits auf der Beschichtung erzeugt werden.

Als ein Beispiel für eine strukturierte Beschichtung über einer feinen Unterstruktur (thermische Spritzschicht aus Diamalloy® 2001 Flammgespritzpulver) sollen die Musterreihen 231 - 234_E08, beschichtet mit FEP als Basishydrophobierung, sowie 235 - 238_E08, beschichtet mit PFA, dienen. Von beiden Musterreihen wird exemplarisch ein Muster (**231_E08** und **235_E08**) besprochen.

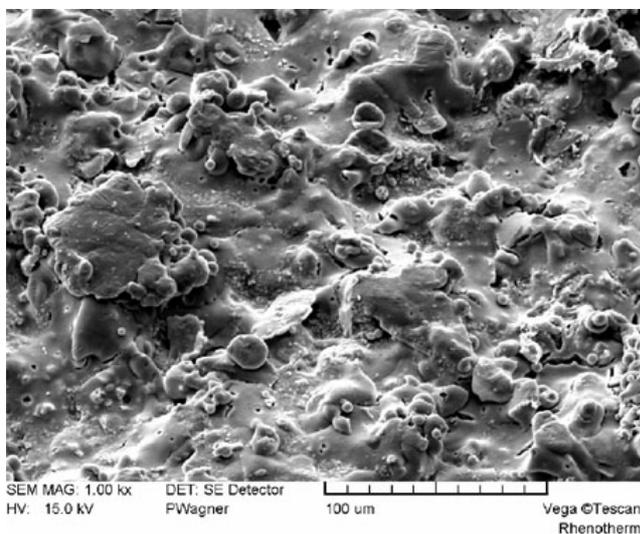


Abb. 3.3.3.7: stark strukturierte Beschichtungsoberfläche des Musters 235_E08

Die Modifikation dieser Doppelerie besteht aus einer sehr dünnen Beschichtungsmatrix aus Primer und der jeweiligen Fluorpolymerdispersion (ca. 15 µm Gesamtschichtstärke), auf die PTFE-Pulver nach einem bestimmten Verfahren aufgebracht wurde. Darunter liegt eine feine thermische Spritzschicht aus Edelstahl-Flammgespritzpulver Diamalloy® 2001. Anhand der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass die erzeugte Oberfläche aus flächigen Bereichen besteht, die überstrukturiert sind. Unklar ist, ob die flächigen Bereiche durch die thermische Spritzschicht oder ein Zusammenlaufen der Beschichtungsmatrix hervorgerufen wurden.

Da ein Temperaturprogramm sehr nah am Schmelzpunkt der Beschichtungsmatrix gefahren wurde (s. Kap. 2.2.1 f), bei dem durch „Untersintern“, d.h. dem Sintern am Schmelzpunkt eines Beschichtungsmaterials die Fließfähigkeit der Kunststoffe stark eingeschränkt wurde, liegt die Vermutung näher, es handele sich um flächige Bereiche des thermischen Spritzschicht.

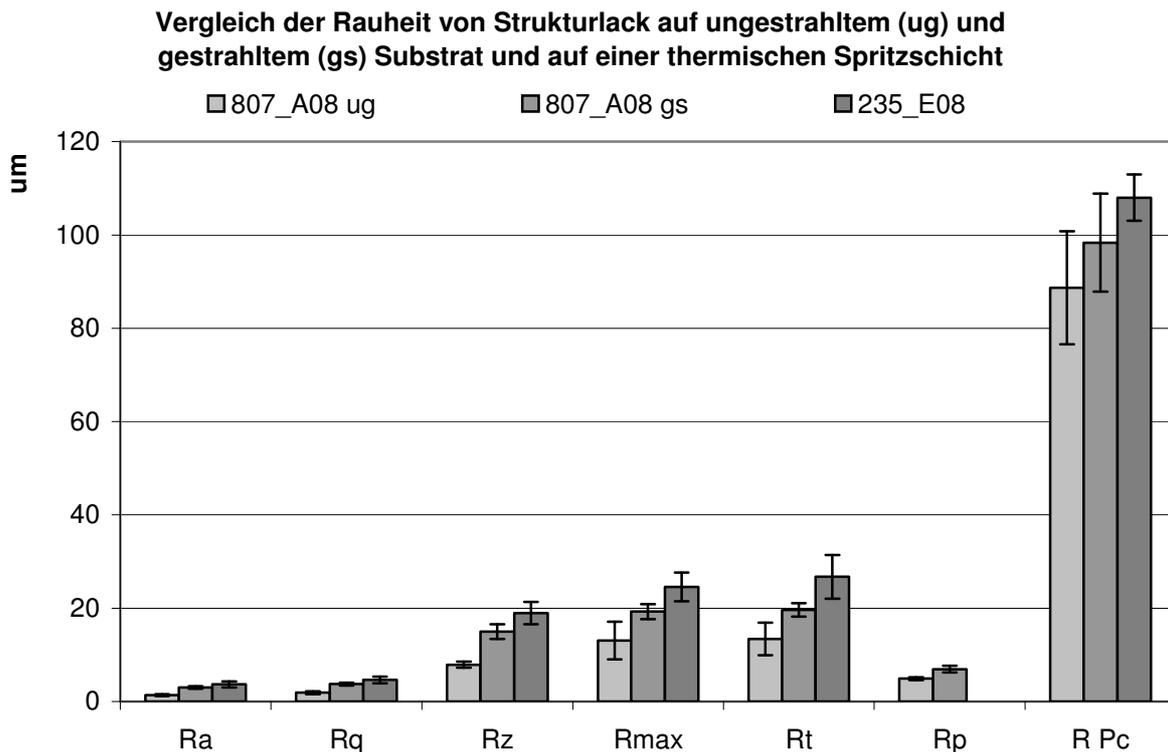


Abb. 3.3.3.8: Im Vergleich zu den beiden Darstellungen der Abb. 3.3.3.2 und .3 wird bei der Übersichtung einer starken Unterstruktur mit einer strukturierten Beschichtung deutlich, dass die Rauheit und die Spitzenzahl stark ansteigen.

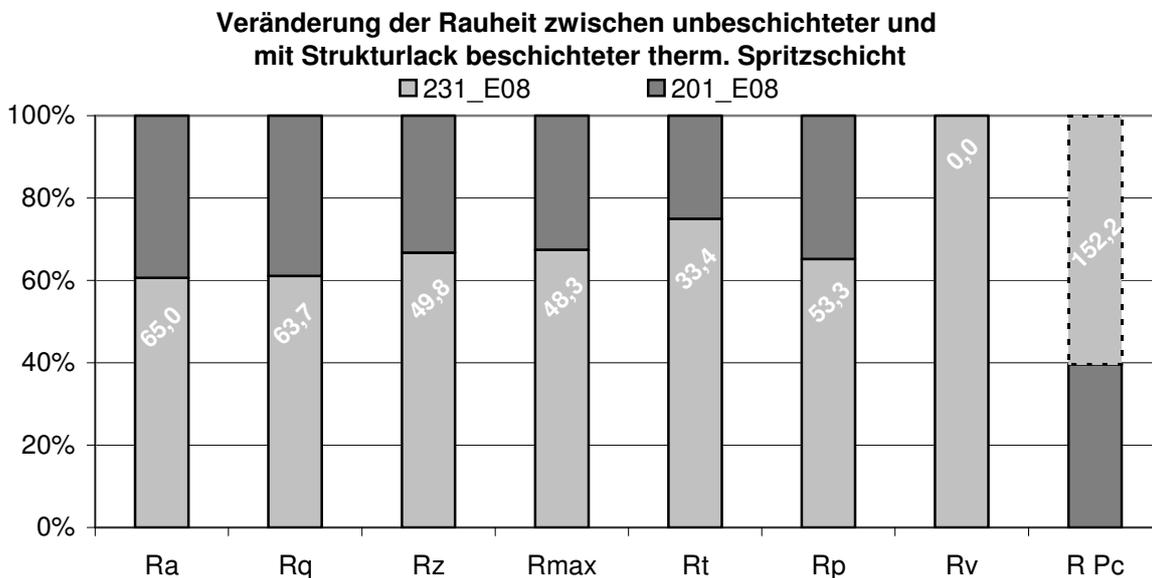


Abb. 3.3.3.9: Ein Vergleich mit der unbeschichteten Unterstruktur (Muster 201_E08 = 100%) verdeutlicht, dass beim Muster 231_E08 die Werte der allgemeinen Rauheit verringert sind, *RPc* jedoch um das 1,5-fache angestiegen ist.

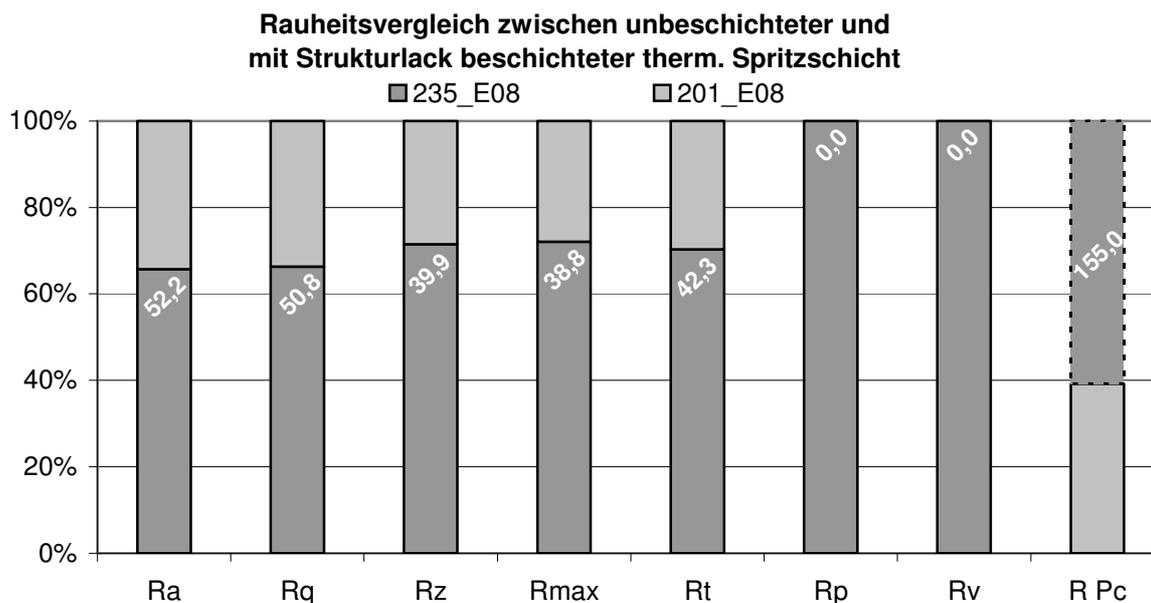


Abb. 3.3.3.10: Ein Vergleich mit der unbeschichteten Unterstruktur (Muster 201_E08 = 100%) verdeutlicht, dass auch beim Muster 235_E08 die Werte der allgemeinen Rauheit verringert sind, jedoch um generell etwa 10% stärker als bei 231_E08. Wie bei 231_E08 ist auch RPc um das 1,5-fache angestiegen.

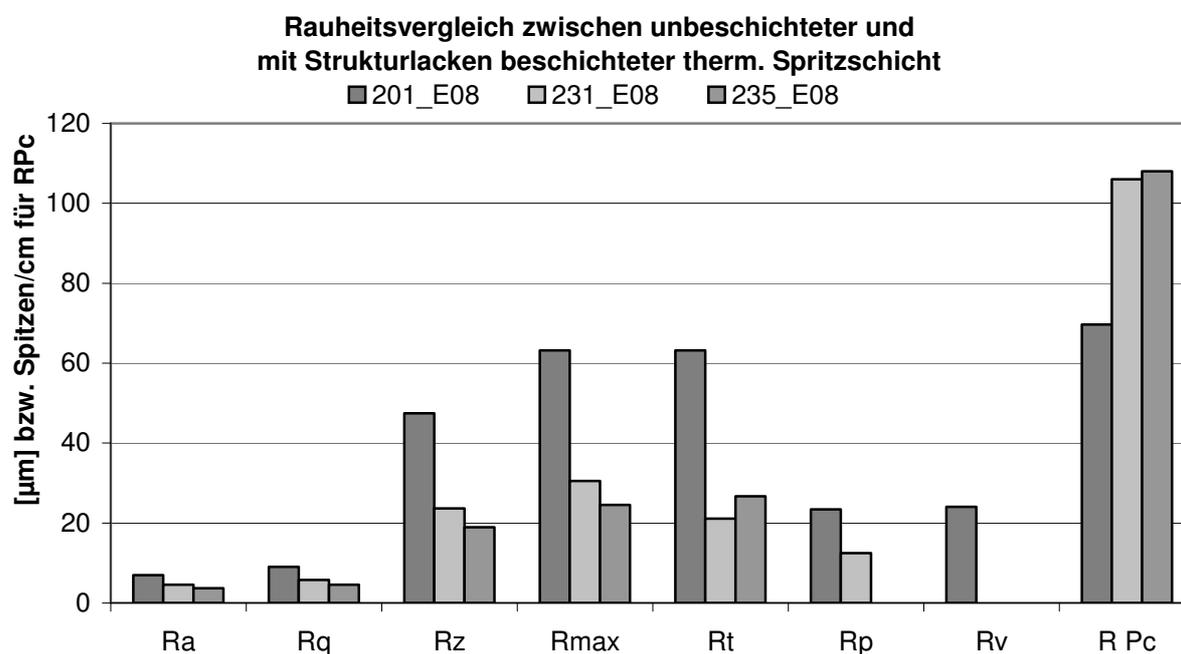


Abb. 3.3.3.11: Direkter Vergleich der Rauheitswerte der unbeschichteten thermischen Spritzschicht (201_E08) und der beiden mit FEP- (231_E08) sowie PFA-(235_E08) Dispersion und PTFE-Pulver hierarchisch strukturierten Modifikationen.

Ein weiteres Beispiel für eine strukturierte Beschichtung über einer Unterstruktur aus einer thermischen Spritzschicht (hier Metcoloy® 5-Draht) soll die Musterreihe 264_ - 267_E08 sein, davon exemplarisch Muster **264_E08**. Ähnlich wie beim oben besprochenen Muster 235_E08 wurde hier ein Strukturlack aufgebracht, mit dem Unterschied, dass statt PFA eine ansonsten vollkommen ähnliche FEP-Dispersion verwendet wurde. Die Schichtstärke ist ebenfalls analog zum Muster 235_E08.

Drahtspritzschichten bilden große Rauheiten, in der Abb. 3.3.3.12 repräsentiert durch das Muster 136_A08. Es sollte getestet werden, ob eine Strukturlackapplikation in Kombination mit dieser starken Unterstruktur zu einer stärker pflanzenanalogen, hierarchisch aufgebauten Rauheit führen würde, als bei weniger stark strukturierten Untergründen. Da die (unstrukturierten, ungefüllten) Beschichtungsmaterialien wie FEP- und PFA-Dispersionen wegen der hohen Sintertemperaturen von den Spitzen abfließen und sich in den Tälern zu sammeln, ebenen sie meistens die Rauheit ein, anstatt auf der Grundstruktur eine zweite, hierarchische Feinstruktur aufzubauen.

Im Vergleich zur Rauheit der ursprünglichen Spritzschicht ist auch genau dies beim Muster 264_E08 zu erkennen: alle Rauheitswerte sind deutlich reduziert, d.h. dass v.a. die Täler gefüllt wurden. Die Spitzenzahl (*RPC*) jedoch ist verdoppelt.

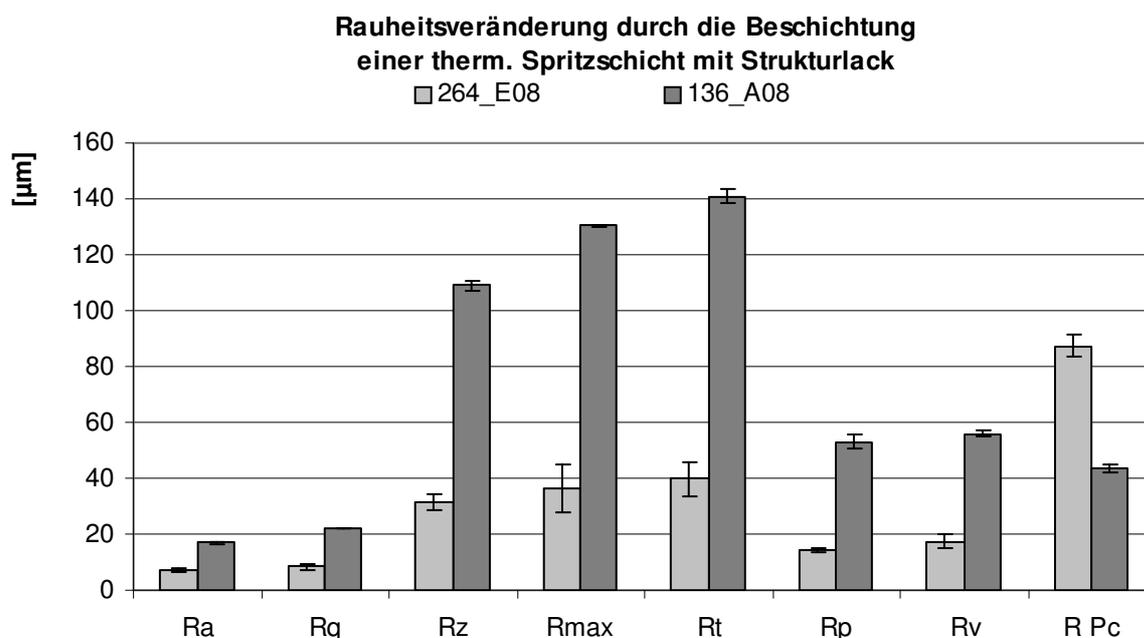


Abb. 3.3.3.12: Bei der Überschichtung der thermischen Drahtspritzschicht aus Metcoloy® 5 mit einem Strukturlack wird deutlich, dass die erzeugte große Rauheit ($R_{max} = 130,4 \mu\text{m}$) stark nivelliert wird, die Spitzenzahl *RPC* über der Bezugslinie sich jedoch verdoppelt hat. Hier wurde ebenfalls eine Strukturierung in der Nähe der Zielparameter gefunden, die zudem eine sehr gute Verklammerung zum Untergrund aufweist.

Auch die keramische thermische Spritzschicht aus Metco® (AC) 130 wurde für Überschichtungsversuche mit Strukturlack verwendet.

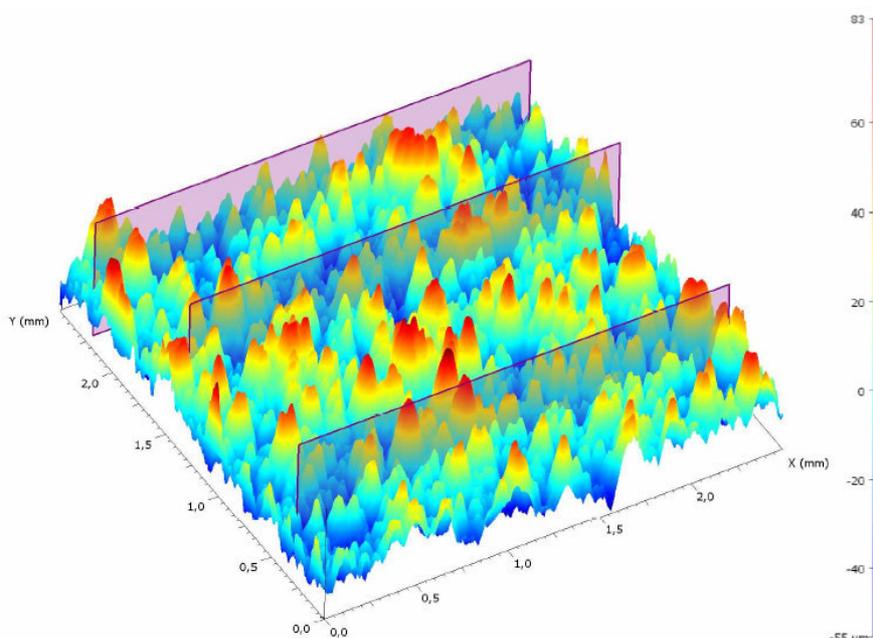


Abb. 3.3.3.13: Das Topographiebild des Musters 264_E08. Deutlich erkennbar ist nach wie vor der Einfluß der Unterstrukturierung, die durch die Beschichtung jedoch teilweise stärker geglättet wurde (z.B. durch Auffüllen der Täler und Abrunden von scharfen Graten).

Rauheitsvergleich zwischen beschichteter und unbeschichteter therm. Spritzschicht

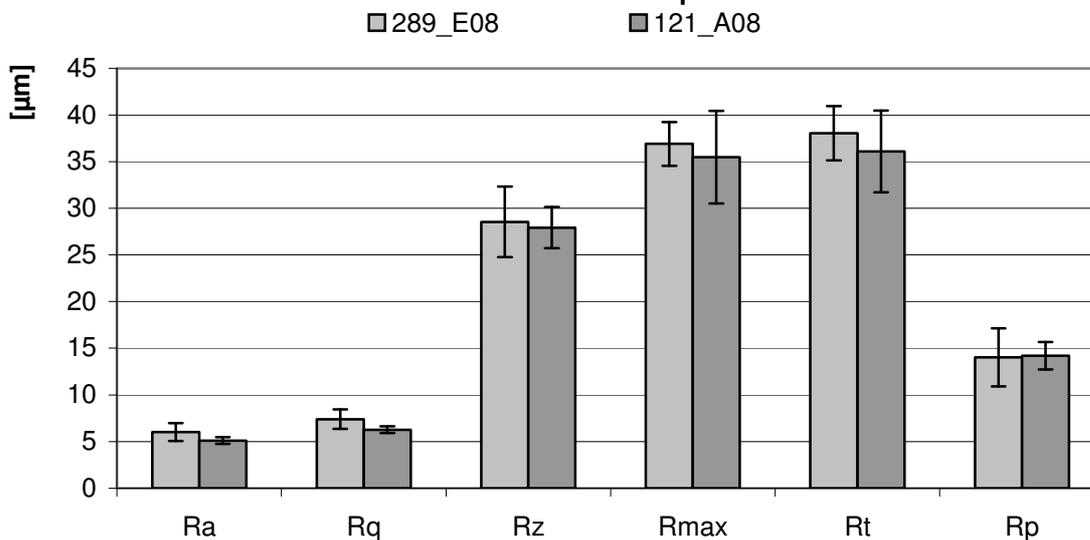


Abb. 3.3.3.14: Im direkten Vergleich der nativen und beschichteten therm. Spritzschicht fällt auf, dass im Gegensatz zu allen bisherigen Versuchsergebnissen das mit Strukturlack beschichtete Muster die – wenn auch nur geringfügig – größere Rauheitswerte aufweist.

Wie bereits beschrieben, bildet das keramische Flammgespritzpulver eine sehr feine, poröse Oberflächenstruktur (s. auch Abb. 3.3.3.16 obere Schicht). In Abb. 3.3.3.14 ist im direkten Vergleich der unbeschichteten (Muster 121_A08) und der mit Strukturlack beschichteten thermischen

Spritzschicht (Muster 289_E08) zu erkennen, dass die Rauheit des beschichteten Musters größer ist als die der nativen Spritzschicht.

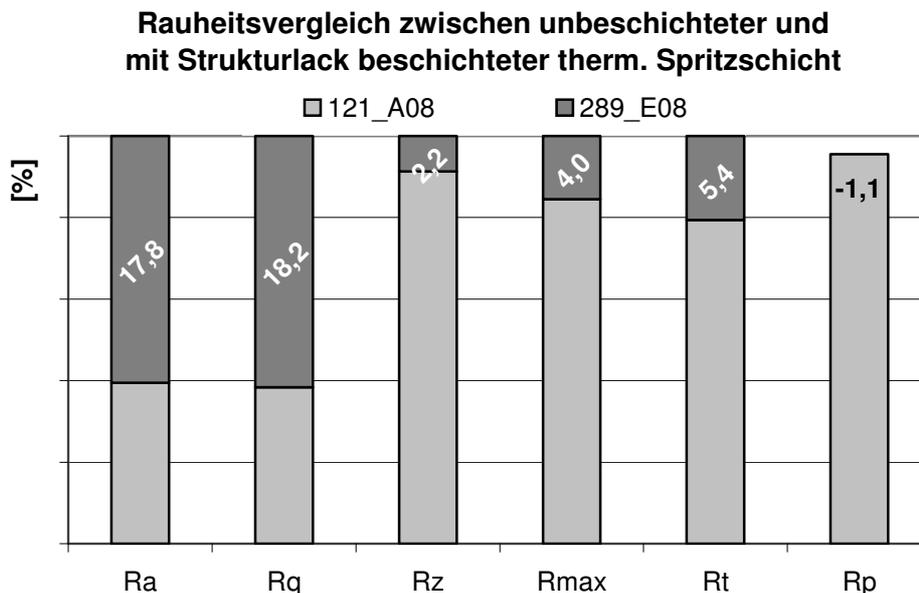


Abb. 3.3.3.15: Prozentuale Veränderung der Rauheitswerte von 289_E08 in Bezug zu 121_A08. Der arithmetische (R_a) sowie der quadratische (R_q) Mittelwert sind stark angestiegen, die übrigen Rauheitsindizes jedoch nur geringfügig. R_p (Höhe der größten Profilspitze) fällt um etwas mehr als 1% niedriger aus.

Zur Strukturierung wurde – neben dem Muster 794_A08 – eine weitere Modifikation eines gefüllten Beschichtungssystems getestet. Hierbei handelt es sich um eine Kombination aus zwei PTFE-haltigen Dispersionen von DuPont (851N-204 grün, 852N-202 transparent). 851N-204 wurde mit faserartigen Strukturgebern (Otsuka Chemical Co. Tismo[®], Dentall[®]) angefüllt und in einem ersten Versuch alleine sowie in einem zweiten Versuch als Unterschicht verwendet (Primer). 852N-202 diente im zweiten Versuchsansatz als abschließende Deckschicht von 851N-204.

Die Muster der Serie 684_E08 - 704_E08 wurden mit unterschiedlichen thermischen Spritzschichten vorstrukturiert:

- 684_E08 - 691_E08 mit verschieden stark strukturiertem Metcoloy[®] 5;
- 692_E08 - 699_A08 mit einer Kombinationen aus einer unterliegenden Metcoloy[®] 5-Struktur und einer darauf aufgetragenen keramischen Spritzschicht aus Metco[®] (AC) 130;
- 700_E08 - 703_A08 mit einer Kombination aus dem thermischen Spritzpulver Metco[®] 15F und Metco[®] (AC) 130 strukturiert;
- 704_E08 ist unstrukturiert und diente nur als Referenzmuster zur Bestimmung der Schichtstärke.

Die Beschichtungen sind jeweils etwa 10 - 15 μm stark.

In Abb. 3.3.3.18 ist zu erkennen, dass die sehr stark strukturierten Muster 687_A08 - 697_E08 in den Werten R_a , R_z und R_{max} den durch die pflanzlichen Vorbilder vorgegebenen Parametern angenähert sind, jedoch die Spitzenzahl RP_c selbst mit maximal 135 (697_E08) zu niedrig ist.

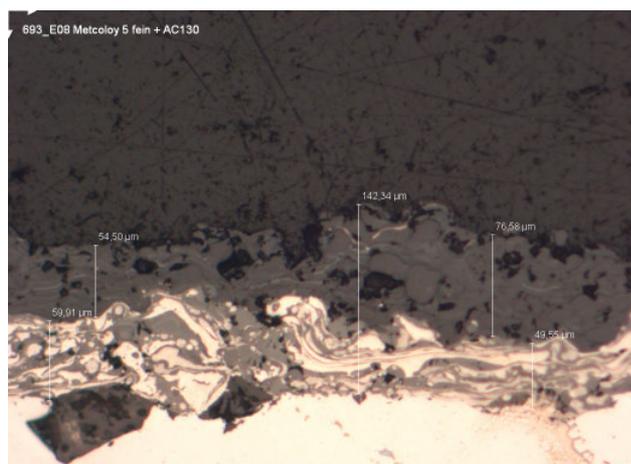


Abb. 3.3.3.16: Lichtmikroskopische Aufnahme (Vergr.: 100-fach) eines metallurgischen Schliffs zweier kombinierter thermischer Spritzschichten.

Der helle Bereich ganz unten ist das Basissubstrat aus Edelstahl, in dem zwei große Kerben erkennbar sind, die durch die Sandstrahlung mit Korund F24 verursacht wurden, und in die die darüber aufgetragene therm. Spritzschicht aus Metcoloy® 5-Edelstahldraht nicht eingedrungen ist. Diese ist als der helle, mit Schlieren durchzogenen Bereich über dem Substrat zu erkennen. Die „Schlieren“ werden durch unterschiedliche Oxidationszustände des gespritzten flüssigen Metalls verursacht. Darüber ist die dunkelgraue Schicht aus keramischen Flammgespritzpulver Metco® (AC) 130 zu erkennen, die sehr porös ist. Den Abschluss nach oben bildet das Einbettmaterial, das durch die Beleuchtungseinstellung des Mikroskops ebenfalls porös braun-grau erscheint. Die Messbalken im Bild zeigen die individuellen Werte der Schichtstärke von 59,01 µm links sowie 49,55 µm rechts für die Drahtspritzschicht und 54,5 µm links sowie 76,58 µm rechts für die Pulverspritzschicht. An der mächtigsten Stelle ist die kombinierte therm. Spritzschicht 142,34 µm stark. Es handelt sich hier um das Muster 693_E08.

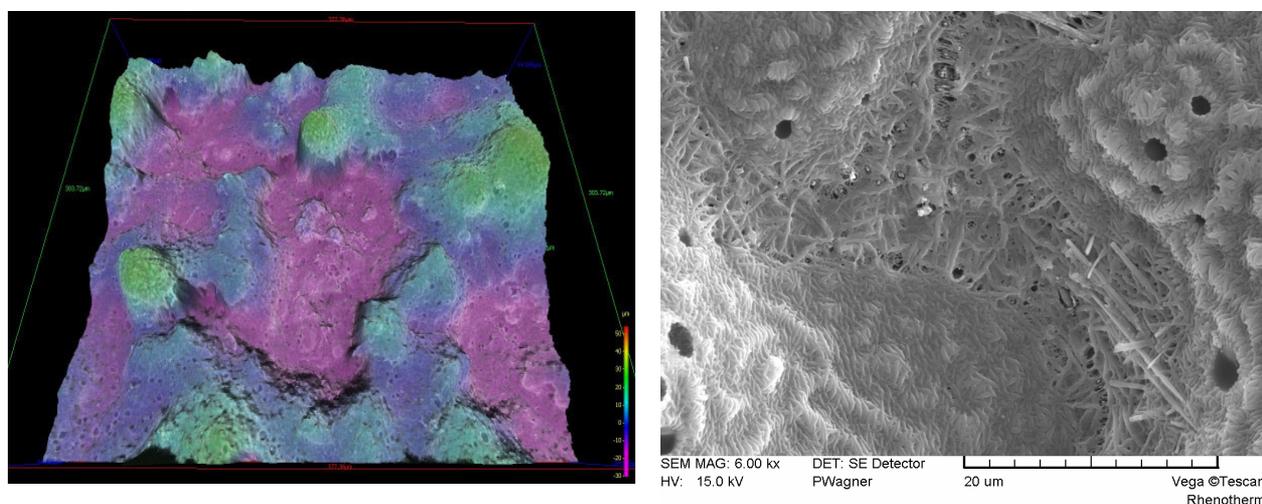


Abb. 3.3.3.17: REM-Aufnahmen der Muster 687_A08 (links, 3D-Rekonstruktion) und 702_A08. 687_A08 ist nur mit Metcoloy® 5 und einer Schicht aus mit faserförmigen Strukturgebern gefüllten PTFE-Lack (851N-204) beschichtet. Gut zu erkennen ist die grobe Struktur der unterliegenden thermischen Spritzschicht. 702_A08 ist zusätzlich noch mit Metco® (AC) 130 und einer ungefüllten klaren Deckschicht (852N-202) versehen und zeigt interessante Strukturen und Poren im unteren µm-Bereich.

**Rauheiten von therm. Spritzschichten, die mit einem mit faserförmigen
Strukturgebern gefüllten Lack beschichtet wurden**

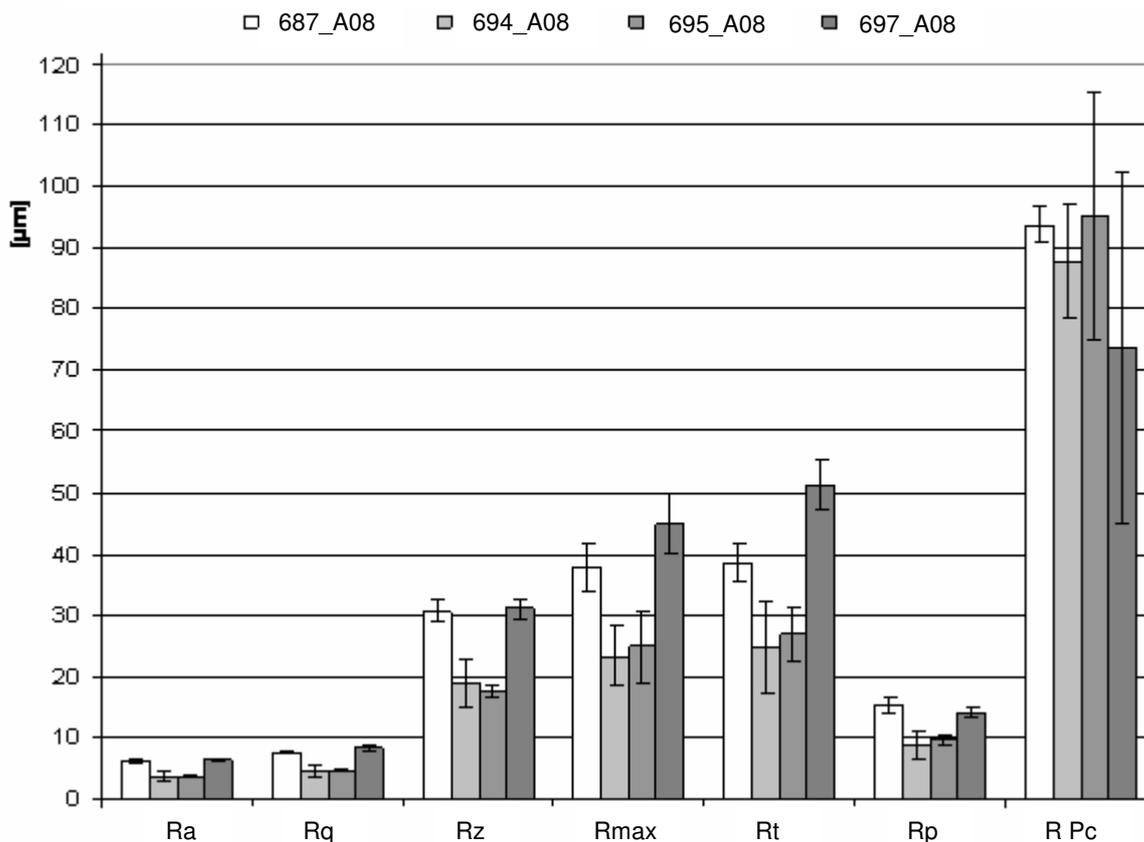


Abb. 3.3.3.18: Vergleich der durch teilweise kombinierte thermische Spritzschichten und Strukturlacke erzeugten Rauheiten. *Rz* und *Rt* zeigen an, dass die erzeugten Strukturen bei den Mustern 694_- und 695_A08 von ihren vertikalen Abmessungen im Zielbereich liegen. *RPc* lässt jedoch erkennen, dass die Strukturen weit voneinander entfernt liegen.

**Flächenrauheitsparameter thermischer Spritzschichten,
mit Strukturlack beschichtet**

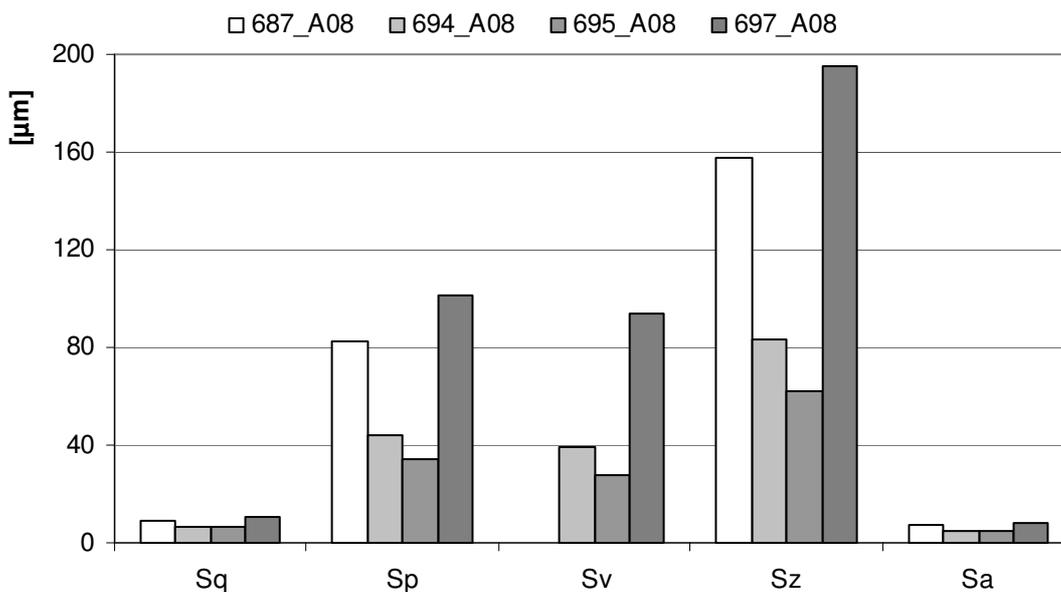


Abb. 3.3.3.19: Die Flächenrauheitsparameter der stark strukturierten Musterserie zeigen nochmals deutlicher, wie weit die Muster den eigentlichen Rahmen sprengen, auch wenn die *Sa*- und *Sq*-Mittelwerte niedrig wirken.

3.4 Oberflächenenergien beschichteter Oberflächen

Wie einleitend sowie im Material und Methodenteil beschrieben, sind Benetzungsphänomene immer Phänomene der Interaktion zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit, in diesem allgemeinen Fall in der sie umgebenden Gasphase.

Zur Feststellung der Benetzbarkeit sowie zur Berechnung der dabei auftretenden Verteilung der Grenzflächenenergien werden die Kontaktwinkel von Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit, standardmäßig Dijodmethan, gemessen und miteinander verglichen.

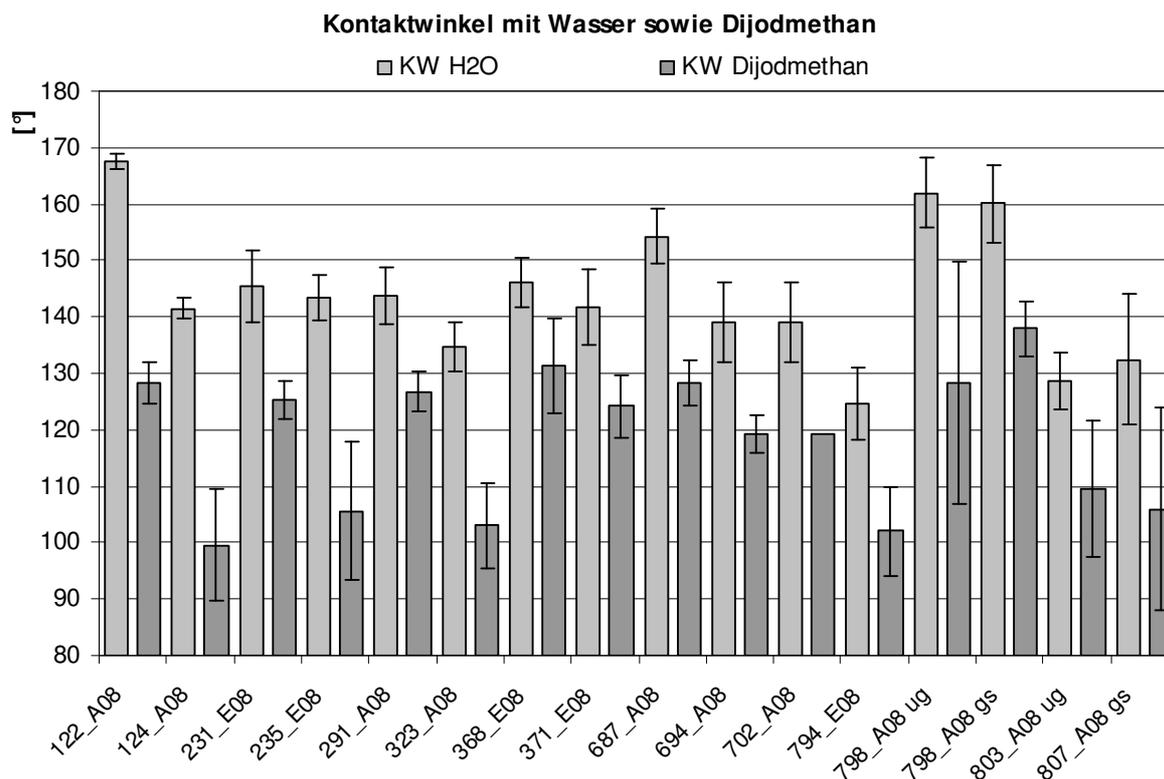


Abb. 3.4.1: Vergleich der Mittelwerte der Kontaktwinkel von Wasser und Dijodmethan auf den unterschiedlichen Mustern. Es fällt direkt links bei 122_A08 der extrem hohe Wert für Wasser auf, der trotz aller Strukturierungsmodifikationen der übrigen Muster nicht wieder erreicht wird. Der eher durchschnittliche Wert für Dijodmethan deutet an, dass diese Oberfläche trotzdem nur schlechte Oberflächenenergiwerte aufweisen wird. Diese Modifikation ist eine der ersten und mit dem geringsten Aufwand erzeugten hierarchischen Strukturierungen. Ein weiteres sehr gutes Ergebnis zeigt 798_A08 (Strukturlack aus FEP/PTFE), und zwar sowohl auf der ungestrahlten wie auf der gestrahlten Seite. 803_A08 ug- sowie 807_A08 gs (Strukturlack PFA/PTFE) zeigen dagegen unterdurchschnittliche Werte. Die Indizes *ug* und *gs* stehen für ungestrahltes und gestrahltes Substrat. (n = 10)

Als weiteres geeignetes Mittel zur Charakterisierung der Antihafteigenschaften oder Hydrophobie der Muster wurden die Winkel ermittelt, bei denen Wasser- und Dijodmethantropfen von jeweils 15 μ l Volumen von den Testoberflächen abrollen. Dazu wurden auf die horizontal gelagerten Oberflächen die Tropfen mit der automatischen Dosiereinheit appliziert und die Apparatur danach sofort mit einer Geschwindigkeit von ca. $1 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$ gekippt. Der Tropfen galt dann als rollend, wenn er aus dem Blickfeld der Kamera der DSA 100-Meßmaschine hinausgerollt war.

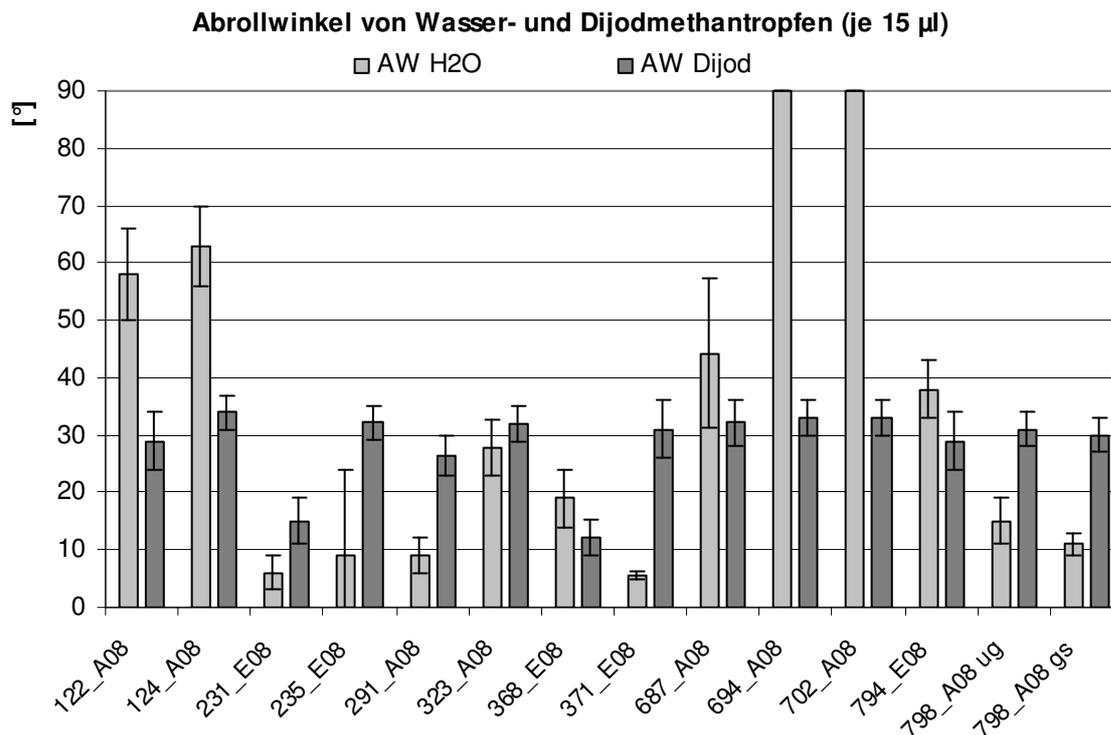


Abb. 3.4.2: Der Kippwinkel, bei dem ein Tropfen anfängt abzurollen, kann viel über die Interaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit aussagen. Die Erwartungen, dass mit Wasser Abrollwinkel unter 10° zu erzielen sind, werden nur von vier Mustern erfüllt, die alle PTFE-Partikel als äußere Struktur aufweisen. Die schlechtesten hier dargestellten Muster mit keinem messbaren Abrollwinkel haben stark strukturierte poröse Oberflächen aus PTFE. Die Abrollwinkel von Dijodmethan liegen bis auf zwei Ausnahmen (231_E08, 368_E08) in einem engen Bereich zwischen 27 und 33°. Die Indizes *ug* und *gs* stehen für ungestrahltes und gestrahltes Substrat. (n = 10)

Wie im Material und Methodenteil theoretisch vorgestellt, ist es möglich, aus den Kontaktwinkelergebnissen der beiden verwendeten Flüssigkeiten die Grenz- oder Oberflächenenergie des Festkörpers zu berechnen. Dieser IFT_s bzw. Total IFT genannte Wert setzt sich aus den beiden Anteilen der polaren (PolPt o. IFT_p) und dispersiven (DispPt oder IFT_d) Grenzflächenenergieanteilen zusammen. Wie die Abb. 3.4.3 deutlich darstellt, sind selbst die vom Hersteller des Messgeräts empfohlenen Berechnungsansätze nicht in der Lage, die starke Strukturierung und die damit teilweise erzeugten sehr hohen Kontaktwinkel sinnvoll in den Berechnungsalgorithmen zu berücksichtigen. Fast alle Muster mit sehr großen Kontaktwinkeln beider Testflüssigkeiten erhalten aufgrund dieser Analyseverfahren negative polare Anteile an der Oberflächenenergie. Der Vollständigkeit halber werden die Mess- bzw. Berechnungswerte hier mit angegeben und im Diskussionsteil kritisch hinterfragt.

In Abb. 3.4.3 sind die Oberflächenenergiwerte nach Wu angegeben. Die Berechnungen nach OWRK wurden wegen noch stärker negativer Teilwertergebnisse nicht weiter zur Auswertung verwendet, obwohl derzeit nicht eingeschätzt werden kann, ob sie möglicherweise doch für die Darstellung oder Einschätzung der extremen Antihafteigenschaften geeignet sind.

Eine Sonderposition nimmt hier das Muster 368_E08 ein: es handelt sich um eine galvanisch nanostrukturierte Edelstahl-Drahtspritzung, die mit Zonyl® FSP überschichtet wurde. D.h. dass es das einzige Muster (bzw. die einzige Kleinserie an Mustern) in der Testreihe ist, die tatsächlich hierarchisch nanostrukturiert ist – eine Eigenschaft, die die mit dickeren Fluorpolymerbeschichtungen versehenen Muster nicht in jedem Fall aufweisen können bzw. die bei diesen Mustern nicht gezielt erzeugt worden ist.

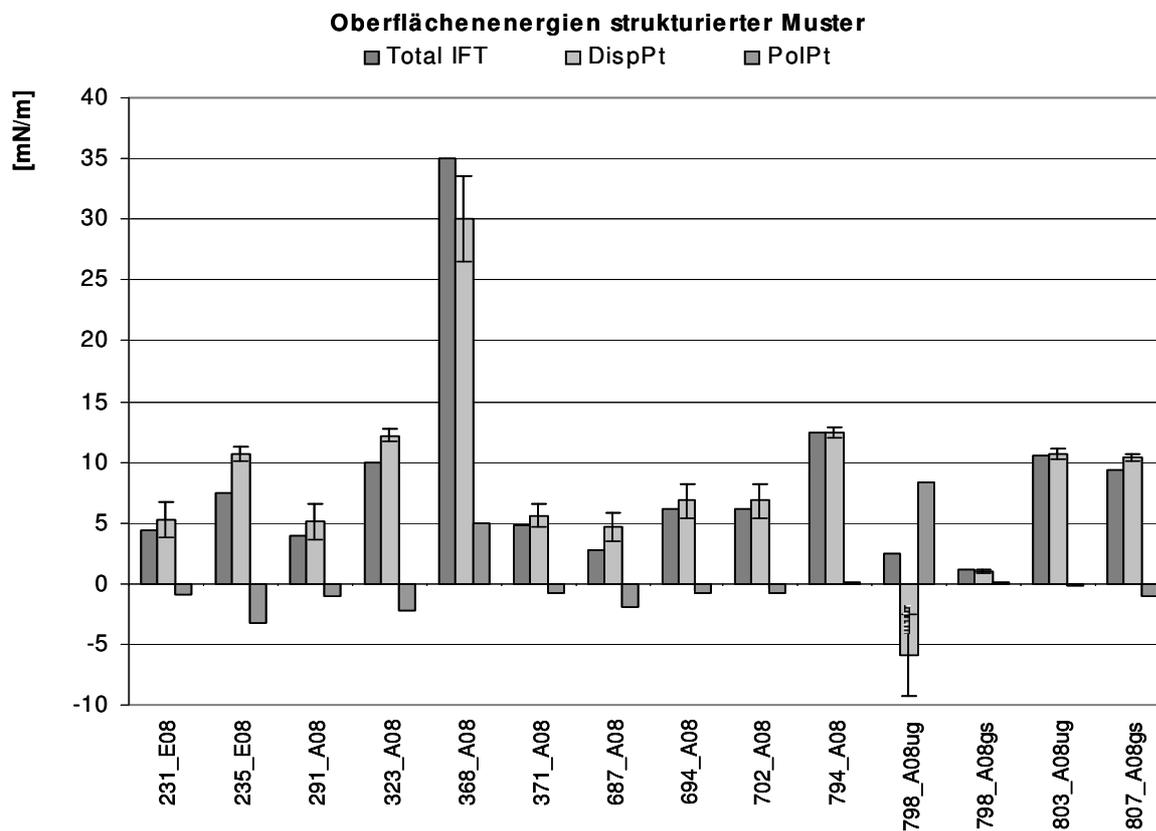


Abb. 3.4.3: Nach den Berechnungsansätzen von Wu (hier wiedergegeben) ergeben sich bei den besonders rauen Mustern negative Werte für den polaren Anteil an der Grenzflächenenergie. Dies ist an sich kein sinnvolles Ergebnis, wird hier aber v.a. für den Vergleich mit dem Muster 368_E08 sowie zu den Literaturwerten für PTFE (22,5 mN/m) ausgewiesen. Die Indizes *ug* und *gs* stehen für ungestrahltes und gestrahltes Substrat. ($n = 10$)

Die ermittelten Oberflächenenergiewerte können graphisch zu den gemessenen Abrollwinkeln in Bezug gesetzt werden. Die Annahme wäre, dass gerade die Muster, die eine besonders geringe Oberflächenenergie aufweisen, auch die geringsten Abrollwinkel zeigen.

Abb. 3.4.4 zeigt, dass die Mehrzahl der IFT-Werte in einem engen Bereich zwischen 1 und 10 mN/m schwanken, darüber hinaus gibt es nur zwei Werte und die extreme Standardabweichung des Musters 291_A08. Ein Zusammenhang zwischen den IFT-Werten einerseits und den Abrollwinkeln von Wassertropfen andererseits ist aber nicht erkennbar.

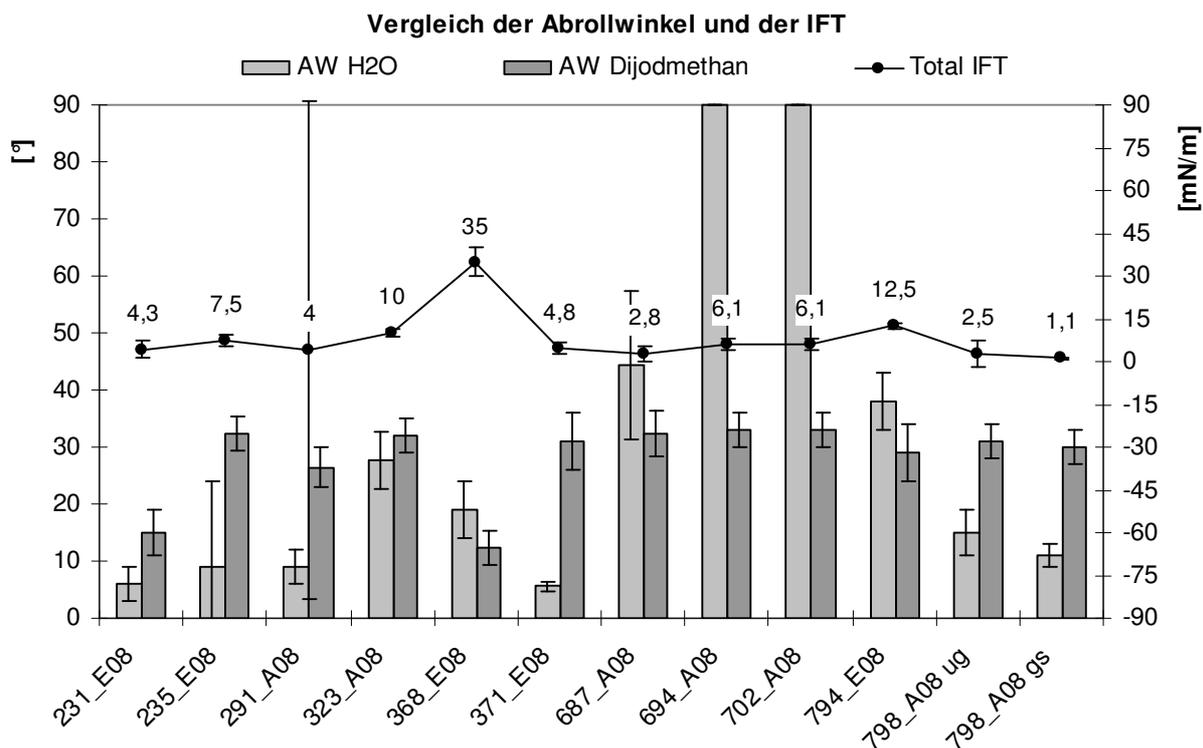


Abb. 3.4.4: Der Vergleich der berechneten Oberflächenenergie mit den ermittelten Abrollwinkeln lässt einen Zusammenhang höchstens erahnen. Wie oben und in der Diskussion beschrieben, ist 368_E08 trotz der errechneten IFT-Werte im Vergleich zu den übrigen Mustern sehr hydrophob, während IFT-Werte zwischen 0 und 10 mN/m sowohl bei äußerst geringen Abrollwinkeln von Wasser als auch bei statisch klebenden Tropfen ohne messbaren Abrollwinkel steht. Man beachte auch die erhebliche Schwankungsbreite der IFT-Werte speziell bei Muster 291_A08. Die Indizes *ug* und *gs* stehen für ungestrahltes und gestrahltes Substrat. (n = 10)

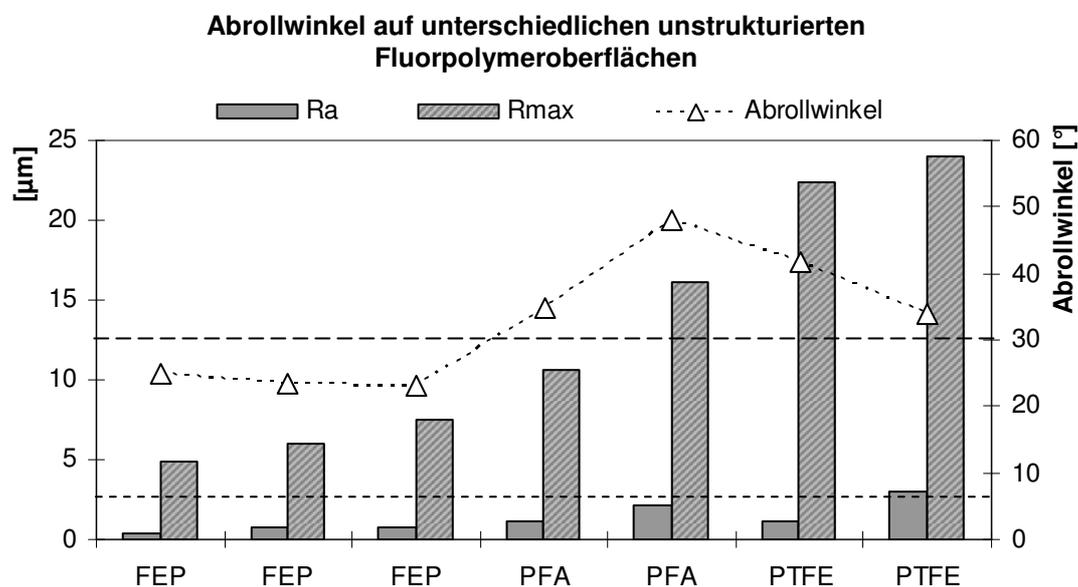


Abb. 3.4.5: Zur Verdeutlichung der Wirksamkeit einer hierarchischen Strukturierung sind die Abrollwinkel auf nicht bewusst strukturierten Fluorpolymeren dargestellt. Die Abrollwinkel bewegen sich um die 30° (lang gestrichelter Horizont), während *Ra* häufig weit unter 2,5 µm liegt (kurz gestrichelter Horizont). Eine Abhängigkeit der Abrollwinkel vom Fluorpolymertyp ist zu erkennen. (n = 10)

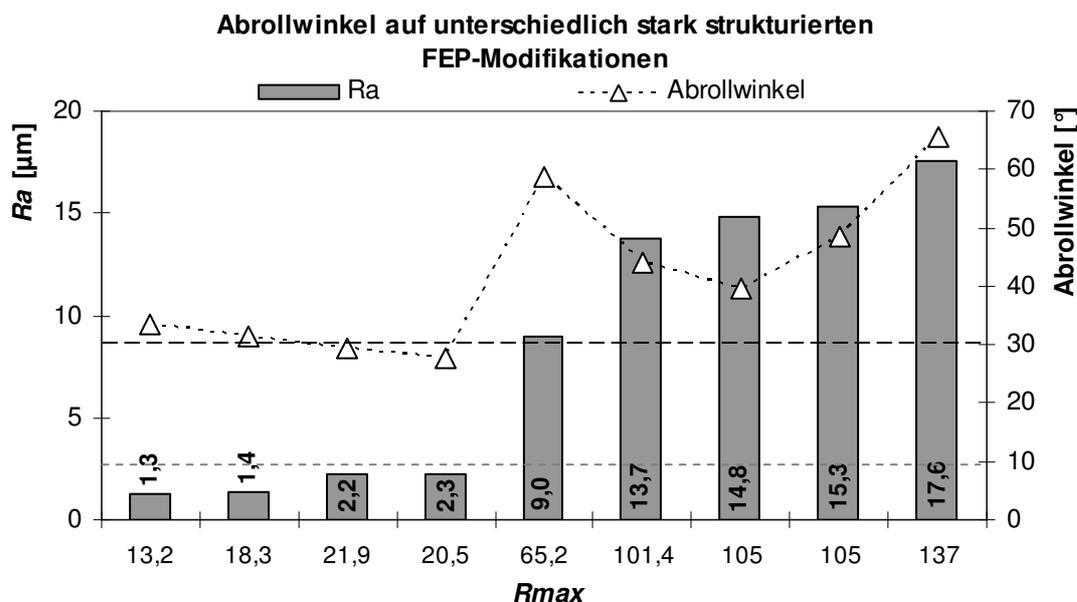


Abb. 3.4.6: Weiterführung der Versuche aus Abb. 3.4.5 mit Konzentration auf das am besten wirkende Fluorpolymer FEP, hier willkürlich strukturiert, jedoch ohne Hierarchieebenen. An der X-Achse sind die R_{max} -Werte verzeichnet. Anhand der Markierung bei 30° (lang gestrichelter Horizont) ist abzulesen, dass trotz zunehmender Strukturierung sich die Abrollwinkel nicht verbessern. Die kurz gestrichelte Linie markiert $R_a = 2,5 \mu\text{m}$ – bis zu diesem Rauheitswert bewegt sich der Abrollwinkel um die 30° . Dass ein kleiner R_{max} -Wert ebenfalls den Abrollwinkel beeinflusst, zeigt die Kombination der R_a - sowie R_{max} -Werte auf der X-Achse.

Dass der Abrollwinkel beeinflusst werden kann, wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, in der größere (d.h. schwerere) Tropfen auf den Musteroberflächen abgesetzt und abgerollt wurden. In Abb. 3.4.7 wird dargestellt, wie die Verdopplung des Flüssigkeitsvolumens die gemessenen Abrollwinkel um etwa 30° reduzierte.

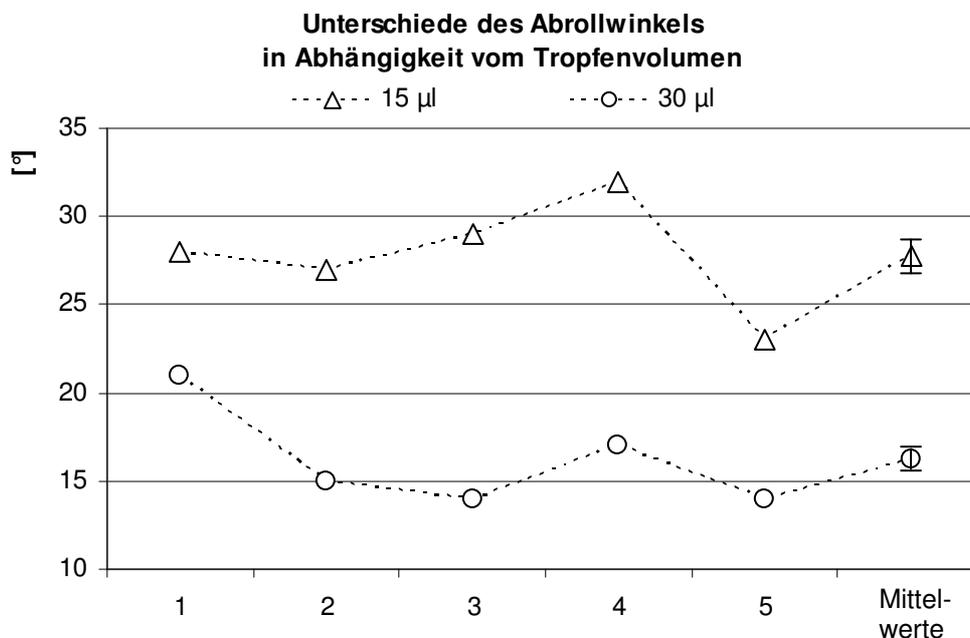


Abb. 3.4.7: Darstellung der Abhängigkeit des Abrollwinkelwertes vom Tropfenvolumen am Beispiel des Musters 323_A08. Deutlich ist zu erkennen, dass bei der Eliminierung der Ausreißer für $15 \mu\text{l}$ -Tropfen der Abrollwinkel im Mittel bei $21,4^\circ$, für $30 \mu\text{l}$ große Tropfen aber nur bei 12° gelegen hätte. Ohne Ausreißereliminierung betragen die Werte $27,8^\circ$ für $15 \mu\text{l}$ -Tropfen resp. $16,2^\circ$ für $30 \mu\text{l}$ -Tropfen. ($n = 5$)

In Abschnitt 3.5 wird ebenfalls anhand von Wasserkontakt- und Abrollwinkeln die Wirkung einer Beschichtung mit TEL beschrieben. Auch hier ist ein Einfluss der verwendeten Tropfenvolumina auf den Abrollwinkel festgestellt worden.

Die Strukturierung von Oberflächen kann durch den Silberspiegeltest sichtbar gemacht und in gewissen Maßen bewertet werden. Die in den Strukturen eingefangene Luft bildet die silbrig-glänzende Schicht zwischen Wasser und Festkörperoberfläche aus und bleibt mehr oder weniger lange erhalten – in Abhängigkeit vom Feinheitsgrad der Mikrostruktur. Wird die Luft verdrängt, benetzt die Oberfläche. Die Testergebnisse sind in Tab. 3.4.1 dargestellt.

Probe	Beschichtung	Spiegeltest								30min. Wiederholung
		15min	30min	45min	60min	90min	120min	3h	18h	
232_E08	FEP/PTFE	+	+	+	wenige kleine Tropfen	wenige kleine Tropfen	wenige Tropfen Rückstand	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
234_E08	FEP/PTFE	+	+	+	wenige kleine Tropfen	wenige kleine Tropfen	wenige Tropfen Rückstand	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
237_E08	PFA/PTFE	+	+	+	+	+	+	+	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung
238_E08	PFA/PTFE	+	+	+	+	+	+	+	wenige kleine Tropfen	wenige kleine Tropfen
266_E08	FEP/PTFE	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	wenige Tropfen Rückstand	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
267_E08	FEP/PTFE	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	wenige Tropfen Rückstand	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
289_A08	FEP/PTFE	+	+	+	wenige kleine Tropfen	wenige kleine Tropfen	wenige kleine Tropfen	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
290_A08	FEP/PTFE	+	+	+	+	+	wenige kleine Tropfen	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
295_A08	PFA/PTFE	+	+	+	+	+	+	wenige kleine Tropfen	teilweise Benetzung	wenige kleine Tropfen
296_A08	PFA/PTFE	+	+	+	+	+	+	+	teilweise Benetzung	wenige kleine Tropfen
374_A08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	volle Benetzung	volle Benetzung
378_A08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	mehrere Tropfen Rückstand	volle Benetzung	teilweise Benetzung
369_E08	PFA/PTFE	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
370_E08	PFA/PTFE	+	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	teilweise Benetzung	volle Benetzung	teilweise Benetzung
686_A08	PTFE	Benetzung an Abzugstelle	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	volle Benetzung	volle Benetzung
688_A08	PTFE	Benetzung an Abzugstelle	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung	volle Benetzung	volle Benetzung
705_E08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	+	+	+	+	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand
709_E08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	+	+	+	+	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand
713_E08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	+	+	+	+	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand
717_E08	Silikon	k. Spiegel, Wenzel-Regime	+	+	+	+	+	+	wenige Tropfen Rückstand	wenige Tropfen Rückstand

796_A08 A PTFE	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen Rückstand	vollständige Benetzung	teilweise Benetzung
796_A08 B PTFE	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen Rückstand	vollständige Benetzung	teilweise Benetzung
797_A08 A FEP/PTFE	+	+	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	vollständige Benetzung	teilweise Benetzung
797_A08 B FEP/PTFE	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	vollständige Benetzung	teilweise Benetzung
804_A08 A FEP/PTFE	+	+	+	+	+	+	kleine Tropfen Rückstand	vollständige Benetzung	teilweise Benetzung
804_A08 B FEP/PTFE	+	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung
806_A08 A FEP/PTFE	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung
806_A08 B FEP/PTFE	+	+	+	+	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	kleine Tropfen an Abzugstelle	teilweise Benetzung	teilweise Benetzung
813_E08 PFA/PPSO ₂	+	+	+	+	+	+	+	teilweise Benetzung	+
814_E08 PFA/PPSO ₂	+	+	+	+	+	+	+	teilweise Benetzung	kleine Tropfen an Abzugstelle

Tab. 3.4.1: Silberspiegeltest über die Dauer von 18h mit fluorpolymerbeschichteten hierarchisch strukturierten Oberflächen und silikonisierten Mustern, nachdem Klebebandabzugstests an ihren unbeschädigten Oberflächen durchgeführt worden waren. Aus diesem Grund wird der Abzugsstelle besondere Beachtung geschenkt. Speziell bei den Mustern 686_- / 688_A08 und vielen weiteren veränderte sich die Hydrophobie im Bereich, auf dem das Klebeband aufgeklebt gewesen ist. Die Muster 796_-, 797_-, 804_- und 806_A08 sind in die Abschnitte A (ungestrahlt) und B (Feinkorundstrahlung) unterteilt. Die Silikone sind gegenüber Wasser nicht besonders wirksam und halten keine Luft zwischen den Strukturen.

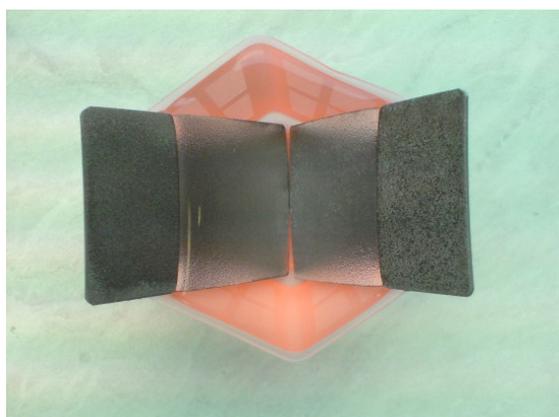


Abb. 3.4.8: Silberspiegeltest zweier nanostrukturierter, galvanisierter und mit Zonyl® FSP beschichteter Edelstähle (219_E08 und 279_E08).

Der Silberspiegeltest wurde auch an galvanisch nanostrukturierten Edelmustern durchgeführt, die mit Zonyl® FSP beschichtet waren, jedoch nicht im Rahmen der in Tab. 3.4.1 dargestellten Messreihe. Wie in den Abb. 3.4.1 ff durch das Muster 368_E08 repräsentativ dargestellt ist, zeigen sie abweichende Eigenschaften. Ihre SFE ist im Vergleich zu anderen Mustern hoch, die Kontakt- und Abrollwinkel sind nur im Mittelfeld. Bei „Freihanduntersuchungen“ mit manuell applizierten Wassertropfen zeigten sie anti-adhäsive Eigenschaften wie ein Lotusblatt (s. auch Abb. 5.1). Die Muster sind völlig unbenetzbar: fließendes Wasser, aufgesetzte Tropfen (20 µl) und Eintauchen in Wasser führt in keinem Fall zu Benetzung selbst kleiner Bereiche (siehe Abb. 3.4.8).

3.5 Hierarchisch strukturierte Aluminiumoberflächen, beschichtet mit Tetraetherlipid (TEL)

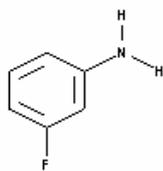


Abb. 3.5.1: Fluoranyl, das zur Fluorierung der TEL-Moleküle verwendet wurde.

Diese Muster wurden immer im direkten Vergleich zur Referenzbeschichtung mit Zonyl® FSP charakterisiert. Es wurden drei TEL-Varianten erprobt: das „normale“ Caldarcheol, Caldarcheol beidseitig substituiert mit jeweils einer CH₃-Endgruppe sowie fluoriertes Caldarcheol mit Fluoranyl am distalen Moleküle. Wie Abb. 3.5.1 erkennen lässt, ist das in ortho-Stellung einfach Fluor-substituierte Anilin ein recht großräumiges Molekül, das möglicherweise frei beweglich an der Caldarcheol-Endgruppe anhängt. Dies würde einige der im Folgenden präsentierten Ergebnisse erklären (s. dazu in der Diskussion).

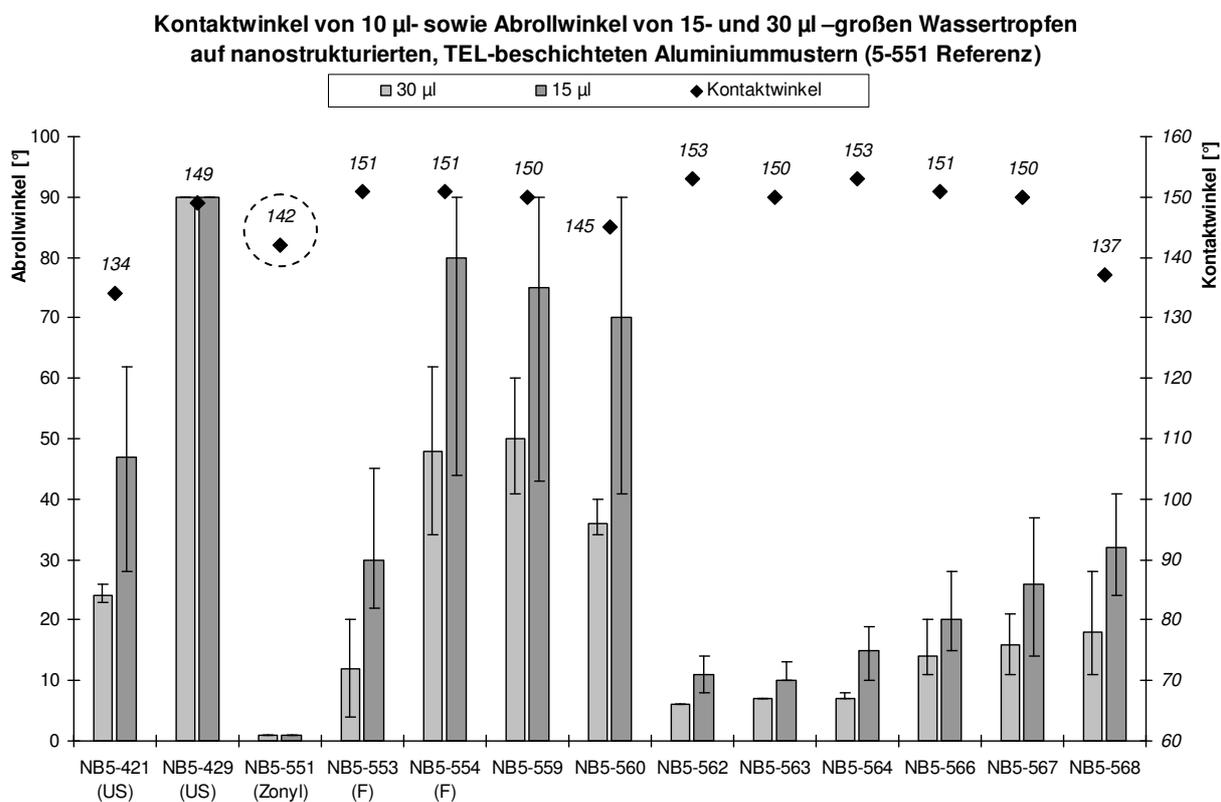


Abb. 3.5.2: Kontakt- und Abrollwinkel von Wassertropfen auf frischen TEL-beschichteten Mustern. Die Kontaktwinkel, gemessen an 10 µl-Tropfen, sind - mit Ausnahme der Muster 5-421 und 5-568 mit jeweils unter 140° - sehr gut und durchweg besser als das Ergebnis der Zonyl®-beschichteten Referenzoberfläche 5-551 (gestrichelter Kreis). Die Abrollwinkel hingegen sind für beide Tropfenvolumina generell schlechter im Vergleich zur Referenz und außerdem äußerst heterogen innerhalb der untersuchten Proben. (US) = Muster vor der Beschichtung mit Ultraschall behandelt, (F) = außenständige Fluoranyl-Endgruppe

Verteilung der Abrollwinkel TEL-beschichteter Muster über die Zeit

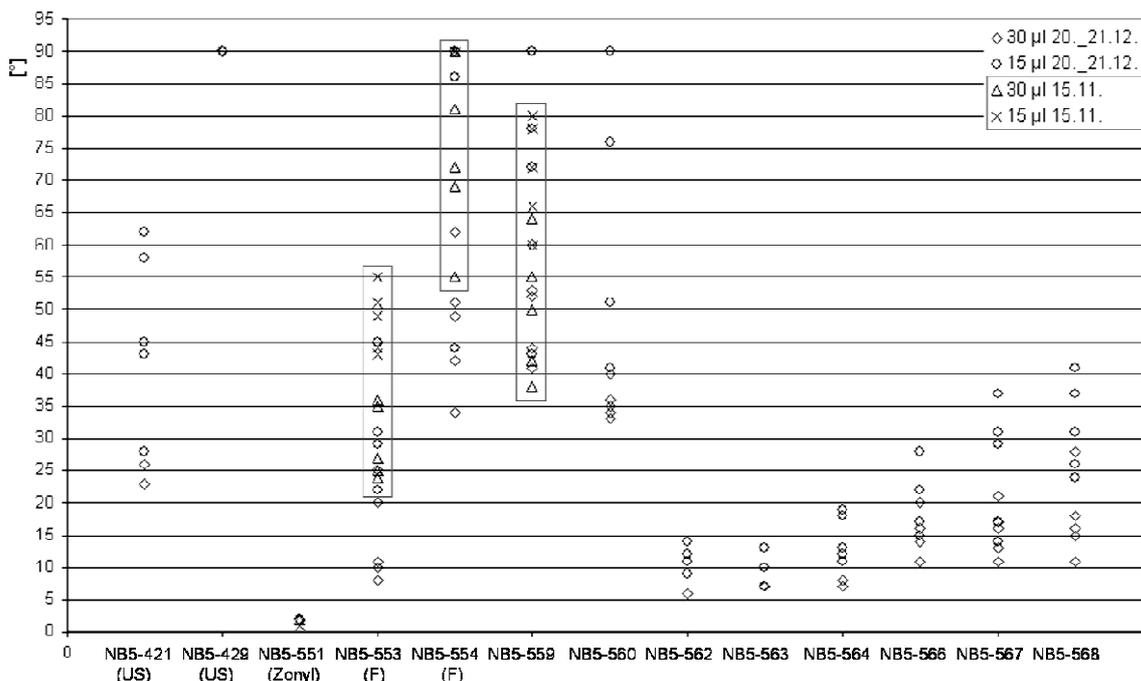


Abb. 3.5.3: Streuung der Einzelwerte der Abrollwinkel, aus denen die Mittelwerte des obigen Diagramms (Abb. 3.5.2) gewonnen wurden. Es werden zudem zwei zeitlich voneinander getrennte Messreihen an denselben Musteroberflächen dargestellt (Kasten bei den Mustern 5-553, 5-554 sowie 5-559), die die deutliche Veränderung der Abrollwinkel über die Zeit belegen.

Veränderung des statischen Kontaktwinkels auf hydrophobierten, mikrostrukturierten Oberflächen im Vergleich zur TEL-Beschichtung über die Zeit

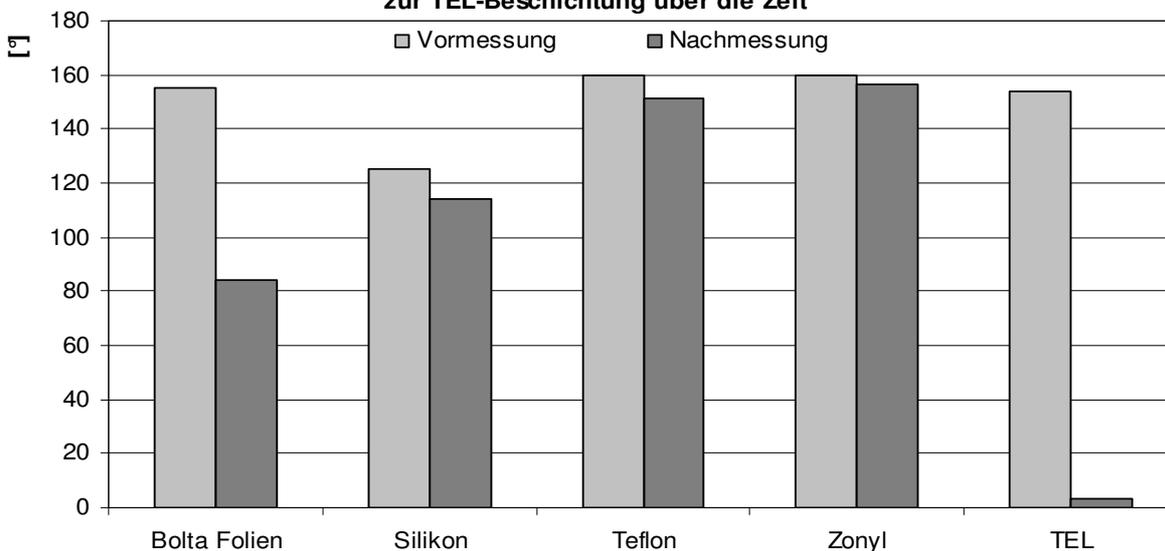


Abb. 3.5.4: Darstellung der zeitlichen Änderung im Benetzungsverhalten von TEL-beschichteten Oberflächen im Vergleich zu solchen mit handelsüblichen Hydrophobierungen beschichteten bzw. metalloxidischen Modifikationen (Bolta®). Die mit Teflon® und Zonyl® beschichteten Muster zeigen auch über einen Zeitraum von mehreren Minuten stabile Randwinkelmaße, während auf Silikon- und Metalloxidmustern langsam Benetzung eintritt. Die TEL-Oberflächen zeigen gar keine Stabilität.

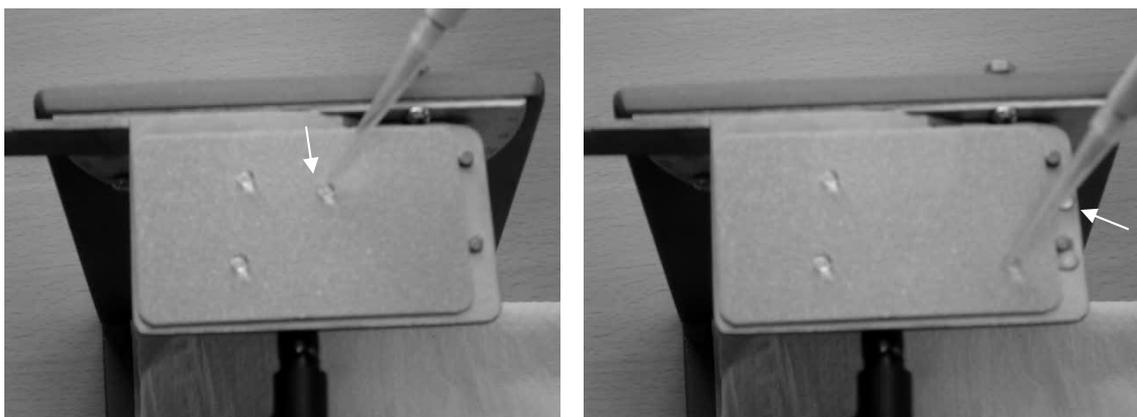


Abb. 3.5.5: Darstellung der sehr guten Kurzzeit-Hydrophobie einer TEL-beschichteten Oberfläche. Im *linken Bild*: ein Wassertropfen ($15 \mu\text{l}$) wird auf der waagerechten, leicht gewölbten Oberfläche abgesetzt (weißer Pfeil). Im *rechten Bild* sind dieser (weißer Pfeil) und ein weiterer Tropfen am rechten Rand des Halters neben der Musterplatte zu erkennen: sie rollten nach der Ablösung von der Pipettenspitze sofort ab. Außerdem zeigt das *rechte Bild* einen fünften Tropfen, der an der Pipettenspitze über die Oberfläche gezogen wird, ohne haften zu bleiben. I. Ggs. dazu verharren die beiden zuerst deponierten Tropfen auf der linken Plattenhälfte, ohne abzurollen. Dies ist ein Indiz für eine punktuell unvollkommene Beschichtung.

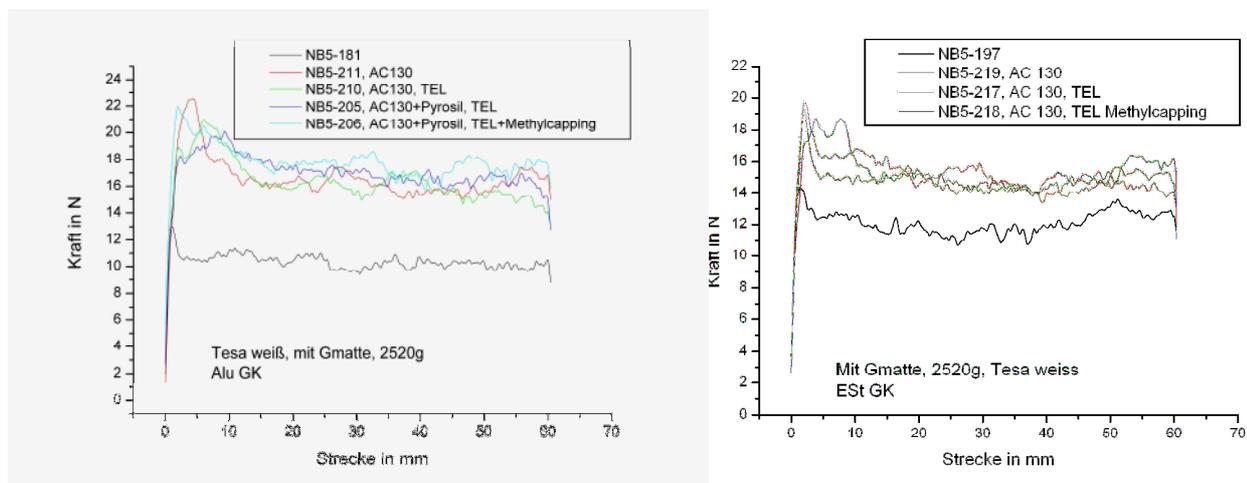


Abb. 3.5.6: Kraft-Weg-Diagramme zweier Adhäsionstestreihen, links als Substrat Aluminium, rechts Edelstahl, jeweils mit Korund F024 gestrahlt und z.T. mit einer keramischen thermischen Spritzschicht (Metco® AC 130) überdeckt. Mit dem Acrylat-Testklebeband von Tesa® wurde die Haftkraft von TEL-beschichteten Musteroberflächen und von unbeschichteten Referenzoberflächen bestimmt. Das Klebeband wurde jeweils mit einer 2520g schweren Metallrolle, die zur Vermeidung von Beschädigungen über eine über den Klebestreifen auf die Oberfläche gelegte Gummimatte gerollt wurde, angedrückt und danach abgezogen. Die TEL-beschichteten Oberflächen weisen das höchste Adhäsionspotential der getesteten Oberflächen auf. Dem gegenüber zeigen die Kraft-Meßlinien der unbeschichteten Metalle die niedrigsten Werte.

3.6 Adhäsionstests an den erzeugten Mustern

Wie in Kapitel 2.2.2.5 angesprochen, wurde versucht, die Kombination aus unterschiedlicher Rauheit und Oberflächenchemie mittels Anti-Adhäsionstest zu untersuchen.

3.6.1 Tests mit Klebebändern

Zur Ermittlung der Haftreibung der unterschiedlichen, mit Fluorpolymeren überschichteten Modifikationen und Strukturierungen, wurden angelehnt an die europäische und deutsche Industrienorm EN 1939:2003 (DIN EN 1939) mit einer Materialprüfmaschine Klebebandstreifen von Tesa® Acrylat-Klebeband abgezogen (= Abzugstest), die mit einer ca. 1000g schweren Walze zuvor auf die Oberflächen gepresst wurden.

Zur Bewertung der Ergebnisse ergeben sich mehrere Blickwinkel:

- die Wirkung des Fluorpolymers,
- die Wirkung der hierarchischen Strukturierung,
- die Wirkung der zusätzlichen Mikrostrukturierung der Fluorpolymeroberfläche.

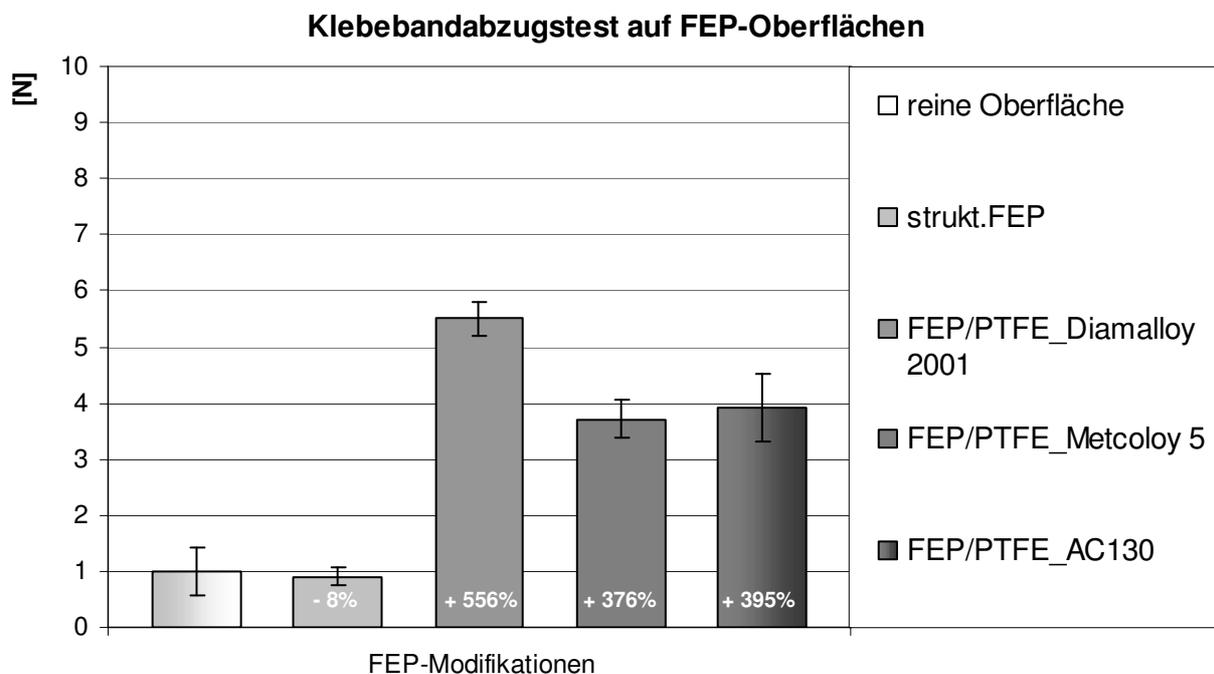


Abb. 3.6.1.1: Darstellung der Haftreibungskräfte in [N] auf FEP-Oberflächen. Als Referenzen wurden sowohl ein „glattes“ Muster (= reine Oberfläche), als auch ein beim Industriepartner bereits in der Produktion befindliches mikrostrukturiertes Muster herangezogen. Die übrigen Tests wurden an Musterserien hierarchisch strukturierter Modifikationen durchgeführt.

Es ist offensichtlich, dass eben diese Muster eine wesentliche Erhöhung der Adhäsionskräfte zwischen dem Kleber und der Oberfläche aufweisen. Die Haftkräfte der Modifikation 3 (FEP/PTFE über Diamalloy® 2001 therm. Spritzschicht) sind mehr als 5x so groß im Vergleich zur glatten Oberfläche als auch zu der strukturierten Oberfläche aus reinem FEP (vergl. prozentuale Angaben der Veränderung in Bezug zur „Reinen Oberfläche“).

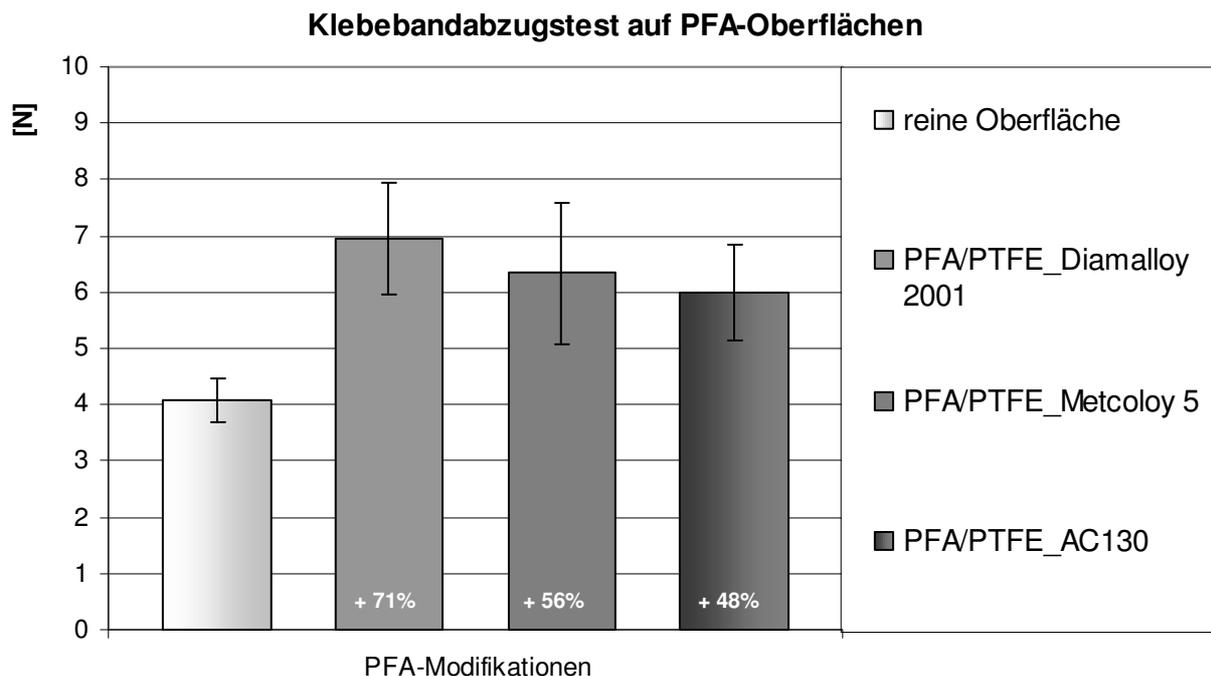


Abb. 3.6.1.2: Gegenüberstellung der Haftreibungskräfte in [N] auf PFA-Oberflächen. Als Referenz wurde ebenfalls ein glattes Muster herangezogen. Die übrigen Tests wurden an Musterserien hierarchisch strukturierter, PFA-basierter Modifikationen durchgeführt.

Auch hier zeigt sich, dass diese Muster eine deutliche Erhöhung der Adhäsionskräfte zwischen dem Kleber und der Oberfläche aufweisen (vergl. prozentuale Angaben der Veränderung in Bezug zur „Reinen Oberfläche“).

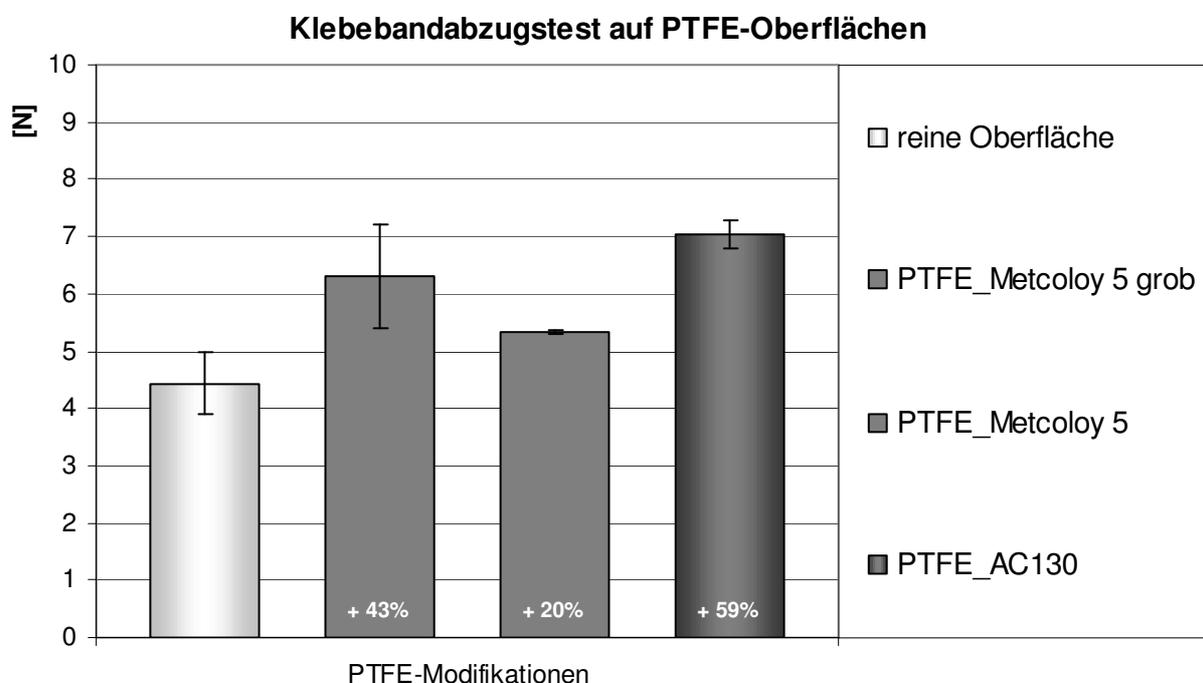


Abb. 3.6.1.3: Eine weitere Gegenüberstellung der Haftreibungskräfte in [N], hier auf PTFE-Oberflächen nach der bekannten Vorgehensweise. Der Anstieg der Adhäsionskräfte auf den hierarchisch strukturierten Mustern ist in diesem Fall nicht so dramatisch wie bei den vorher dargestellten Diagrammen, jedoch aber immer noch bemerkenswert (vergl. prozentuale Angaben der Veränderung in Bezug zur „Reinen Oberfläche“).

Änderung der Klebeband-Abzugskräfte in % zwischen unstrukturierter (= 0) und strukturierter Oberfläche

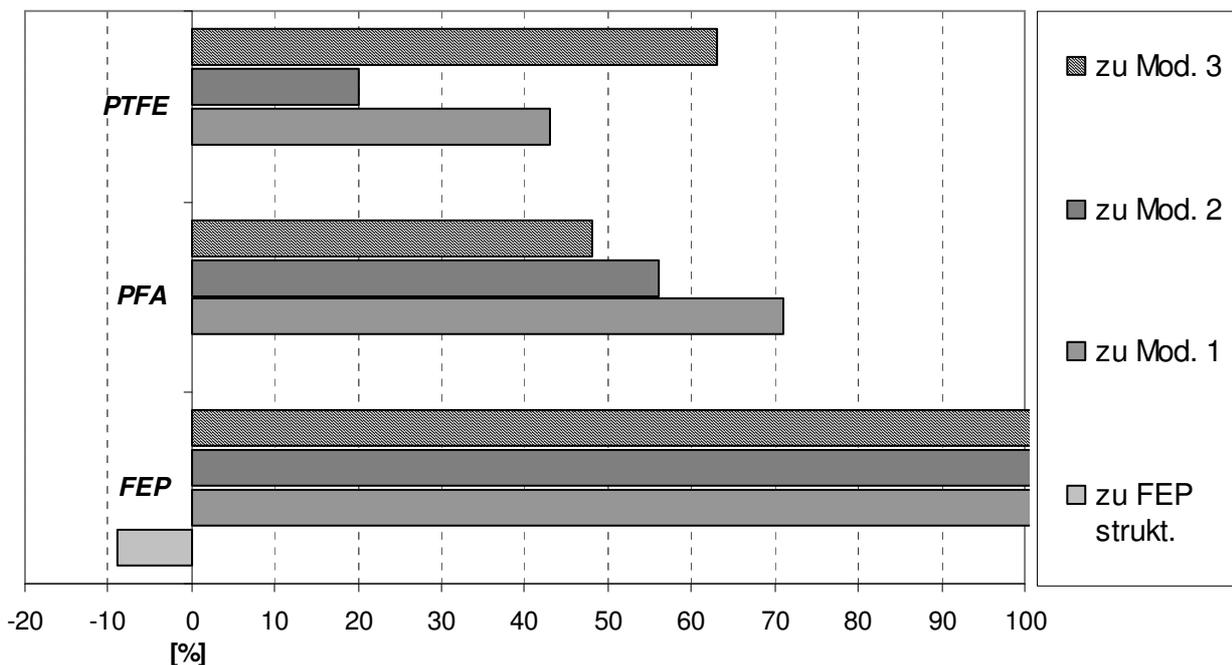


Abb. 3.6.1.4: Vergleich der prozentualen Änderung der Haftreibungskräfte auf allen fluorpolymerbeschichteten Mustern. Die Null-Linie symbolisiert den Abzugskraftwert der glatten Referenzprobe. Die Vergrößerung der Adhäsionskräfte auf den FEP-beschichteten Mustern sprengt den Rahmen der Darstellung – die jeweiligen Werte liegen bei einer Zunahme von 555, 376 und 395%. Dem gegenüber nehmen sich die Anstiege der Haftreibungswerte bei den übrigen Mustern moderat aus – aber immer noch sehr hoch.

Wie bereits in Abb. 3.7.1.1 zu erkennen ist, reduziert sich einzige auf der strukturierten FEP-Probe die Adhäsionskraft um 9%.

Änderung der Klebeband-Abzugskräfte in % unter den Modifikationen

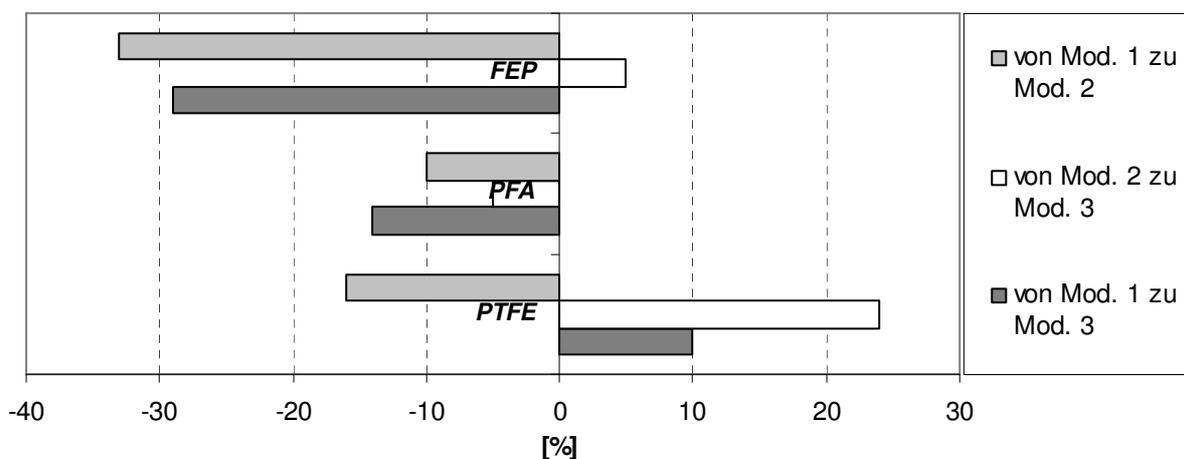


Abb. 3.6.1.5: Darstellung der Abzugskraftänderung zwischen den unterschiedlichen Modifikationen eines Basis-Fluorpolymers. Am größten sind die Sprünge bei FEP, am geringsten bei PFA. Diese beiden Gruppen zeigen eine einheitliche Reihung der Modifikationen, während bei PTFE nur Metcoloy® 5- mit Metco® (AC) 130-Modifikationen verglichen wird.

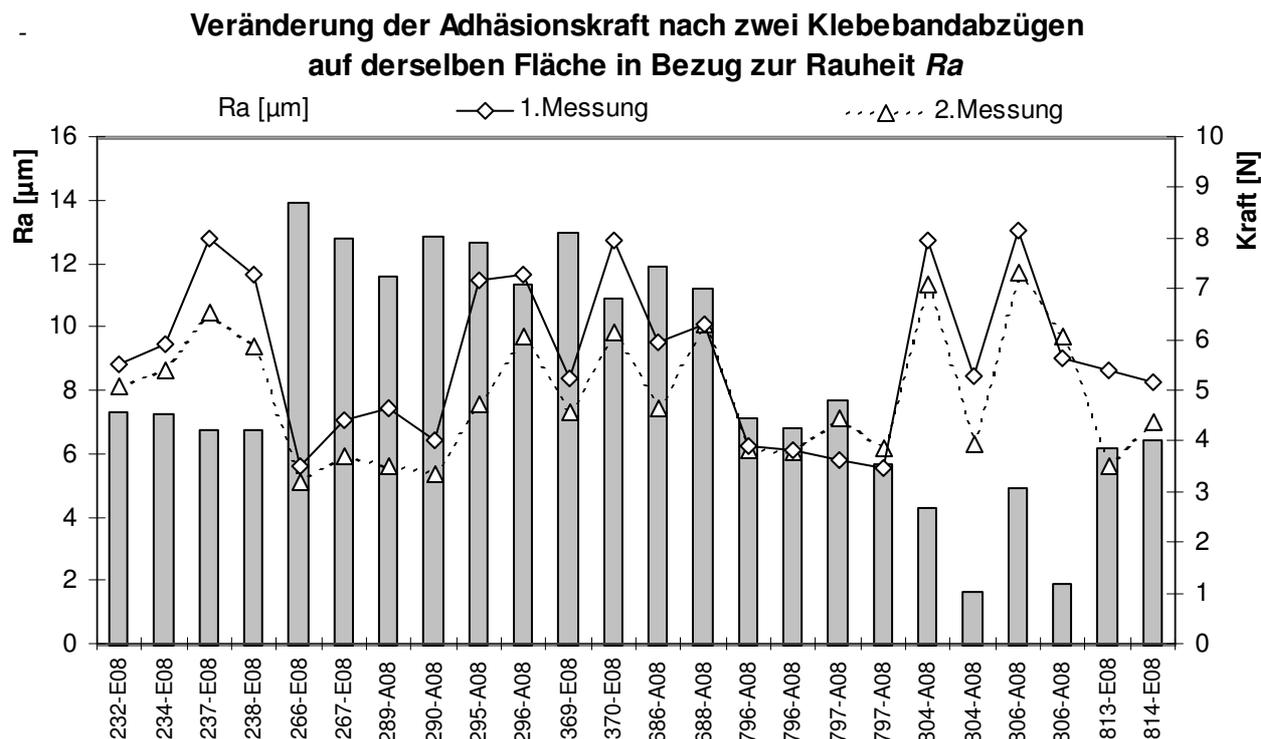


Abb. 3.6.1.6: Bei den Klebebandabzugstests wurden feinste Strukturanteile aus der Oberfläche heraus gerissen. Mit einer weiteren Testreihe auf genau derselben Fläche wurde ermittelt, ob sich hier eine Änderung der Adhäsionskräfte bemerkbar machen würde. Dies ist tatsächlich so, wenn auch in der Mehrzahl der getesteten Muster die Änderung der Haftreibung zwischen Klebeband und Oberfläche nicht bedeutend ist (Ausnahmen: 237_E08, 295_A08, 370_E08, 688_A08 sowie 804_A08). Nur bei Muster 806_A08 zeigt sich bei der 2. Messung ein höherer Kraftwert. Die Änderung der Rauheit durch das Herausreißen aus der Oberfläche ist aber generell so minimal, dass sie nicht darstellbar ist.

Das sehr gut haftende Acrylatklebeband veränderte durch seine Adhäsion manche Oberflächen der erzeugten Muster, v.a. der Muster, die durch PTFE-Pulver auf der Oberfläche überstrukturiert waren. Es wurden immer wieder Partikel aus der unterliegenden FEP- oder PFA-Matrix gerissen. Mittels Linienrauheitsmessung konnte keine Änderung der Rauheit ermittelt werden. Auch die Änderung der Abzugskräfte bewegt sich im Rahmen der bisher dargestellten Messgenauigkeit bzw. Messschwankungen. Bemerkenswert ist allerdings der einheitliche Trend zu verminderter Adhäsion.

3.6.2 Tests mit Heißkleber unter Stempel oder im Ring

Es wurde immer versucht, zwei Messreihen auf denselben Musteroberflächen durchzuführen. Jede Messreihe bestand aus fünf Einzelabzügen. Getestet wurden jeweils zwei unterschiedliche Beschichtungsmuster aus PTFE, PFA sowie FEP. Von FEP wurde eine nicht hierarchisch strukturierte Probe ($R_a = 2,3 \mu\text{m}$) untersucht.

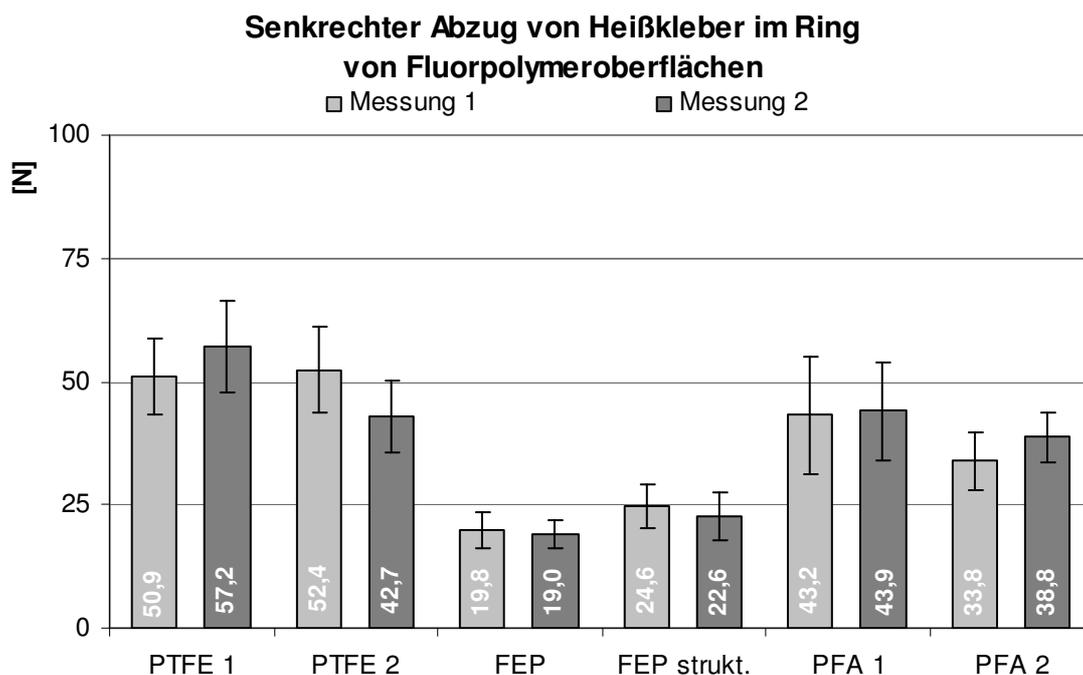


Abb. 3.6.2.1: Die Mittelwerte der Messreihen auf unstrukturierten Fluorpolymeroberflächen zeigen a) die hohe Adhäsion des Klebers auf PTFE sowie b) die teils beachtlichen Schwankungen der Werte selbst auf dem gleichen Substrat (PFA, PTFE). FEP scheint homogenere Eigenschaften aufzuweisen; zum verwendeten FEP mehr Erläuterungen in der Diskussion.

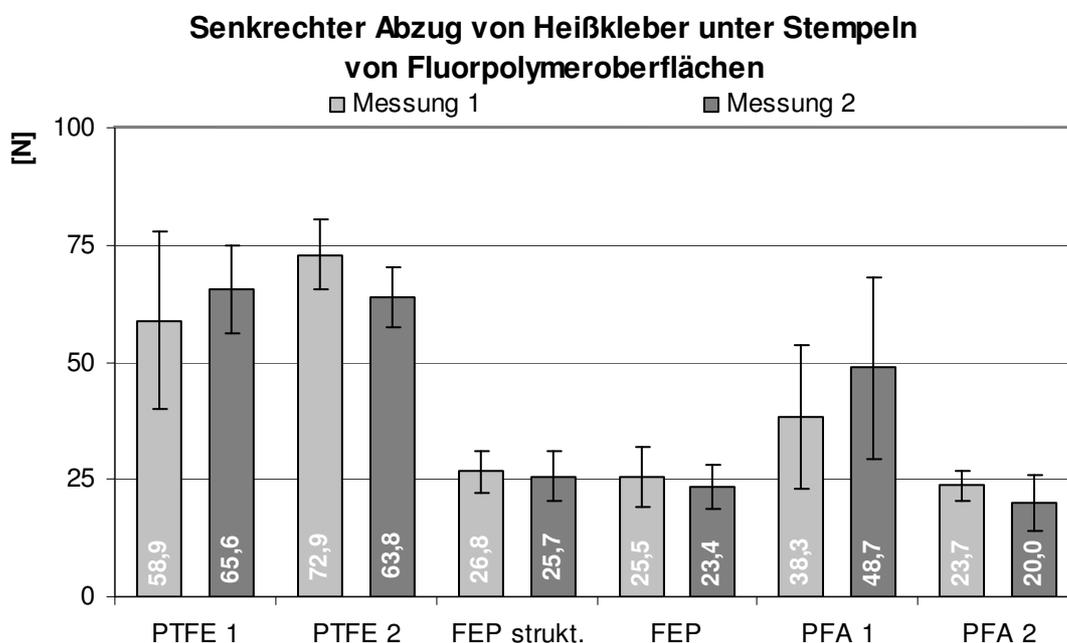


Abb. 3.6.2.2: Die Abzugsversuche mit Heißkleber unter den Stempeln zeigen teilweise höhere Werte. Der Grund dürfte in dem in der Diskussion beschriebenen flexiblen Verhalten des Kleberfilms liegen.

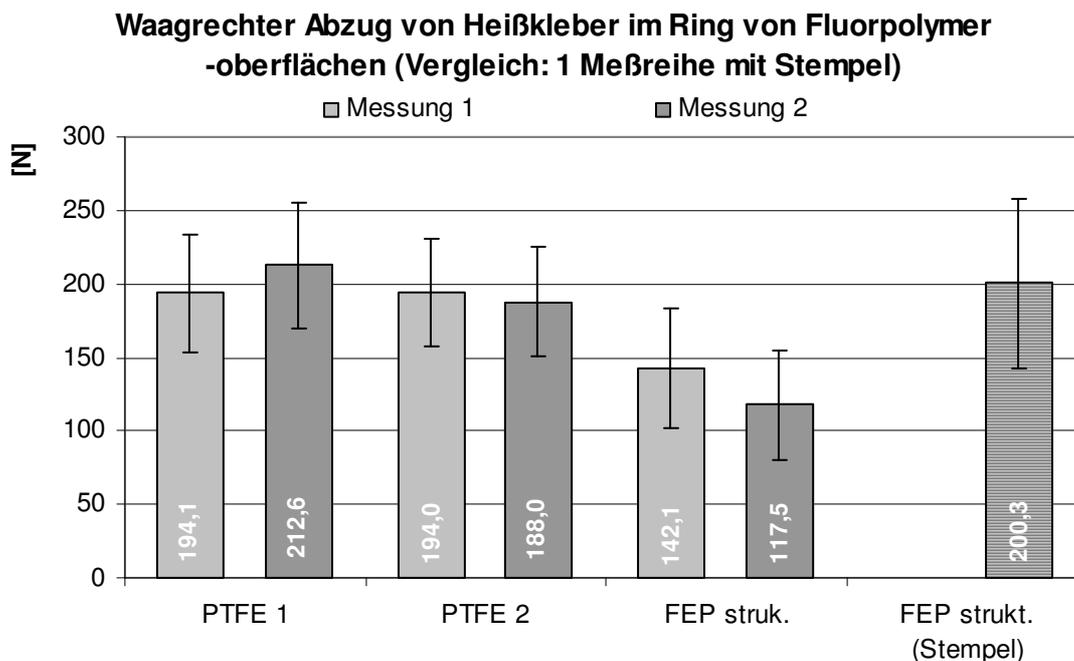


Abb. 3.6.2.3: Auf denselben Oberflächen wurden Messreihen seitlicher Abzugstests durchgeführt. Deutlich zu erkennen ist der dramatische Anstieg der benötigten Kraft im Vergleich zu den senkrecht ausgeführten Abzugstests. PFA ist in diesem Diagramm nicht berücksichtigt, da es nicht möglich war, Messergebnisse unterhalb 300 N (Abschaltgrenze des Kraftaufnehmers) zu erreichen. Zum Vergleich steht ganz rechts das Ergebnis einer Teil-Messreihe, die wg. unmöglicher Präparation und gleichfalls sehr hoher Messwerte nicht erfolgreich beendet werden konnte. Interessant sind die hohen Messwerte auch, weil kurzes Drücken oder leichte seitliche Stöße die Testapparaturen von der Oberfläche ablösen konnten.

Wie in Abb. 3.6.2.3 angemerkt, wurden weitere seitliche Abzugstests nicht durchgeführt, da angesichts der Vervielfachung der Abzugskräfte im Vergleich zu a) den senkrecht ausgeführten Versuchen und b) zu den Klebebandtests keine weiteren Aussage hinsichtlich der anti-adhäsiven Eigenschaften der Fluorpolymere getroffen werden konnten.

3.6.3 Tests mit karamellisiertem Zucker unter Stempel oder im Ring

Zu diesen Versuchen liegen keine in Diagrammen verarbeitbaren Daten aus Abzugsversuchen vor. Dies hat mehrere Gründe, die einerseits in der Präparation, andererseits am Material und in der Durchführung lagen.

- a) Präparation: einen einheitlich dicken Zuckerfilm in die Ringe oder unter die Stempel zu applizieren, war auch nach mehreren Versuchen nicht zufriedenstellend gelungen. Das Problem war, homogene Filme zu erzeugen sowie das Über- und Herausquellen der Karamellmasse an den Rändern zu verhindern.
- b) Material: karamellisierter Zucker erstarrt schnell bei der Unterschreitung seiner Schmelztemperatur, dabei bildet er Fäden (Zuckerwatte) und Schollen, d.h. ein Gemisch aus bereits erstarrten Anteilen, die in einer restlichen flüssig-zähen Matrix eingelagert sind. Solcherart ist die Erzeugung eines gleichmäßigen Zuckerfilms unmöglich.

- c) Durchführung: die mit Zucker auf die Fluorpolymeroberflächen aufgeklebten Testapparaturen waren extrem stoßempfindlich. Die Mehrzahl der Testapparaturen löste sich bereits beim Transport auf den Tisch der Materialprüfmaschine. Ebenfalls sehr häufig sprangen die Stempel oder Ringe beim Anbringen der Abzugseinrichtung an den Abzugsösen ab.

Ein Grund, weshalb die Versuche durchgeführt wurden, ist ein weit verbreiteter Einsatzbereich der getesteten Fluorpolymere: mit ihnen werden Formen, Träger und Walzen in der Lebensmittelindustrie antiadhäsiv beschichtet, z.B. für die Bonbonherstellung oder im Backwarenbereich. Zucker bzw. zuckerhaltige Flüssigkeiten sind also ein sehr häufig anzutreffendes Medium, das die Oberfläche von Geräten nicht verschmutzen oder das als Endprodukt leicht aus der Apparatur entfernt werden soll.

Die wenigen Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind nicht ausreichend interpretierbar, da es an identischen oder zumindest weitgehend identischen Versuchsbedingungen mangelte. Eine ausreichend hohe Anzahl an Versuchen konnte im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit nicht durchgeführt werden.

Erwähnung finden sie hier trotzdem, da es Versuche waren, die durchgeführt wurden und von denen eine Erkenntnis abgeleitet werden kann:

- unstrukturierte und hierarchisch strukturierte Fluorpolymerbeschichtungen sind extrem antiadhäsiv gegenüber Zucker.

3.6.4 Tests mit aufgestäubtem Mehl

Um neben Zucker ein weiteres Lebensmittel zu testen und um ein nicht-viskoses Testmedium zu untersuchen, wurden Versuchsreihen mit Mehl durchgeführt.

Diese Versuchsreihen teilten sich in drei Unterreihen:

1. Mehl wurde auf die Oberfläche gestäubt und durch Ankippen der Muster wieder entfernt;
2. das auf der Oberfläche aufgebrachte Mehl wurde mit einer weiteren Platte mit etwa 10 N Druck auf die zu testende Oberfläche gepresst und ebenfalls über Ankippen entfernt;
3. das auf den Oberflächen befindliche Mehl wurde mit fein zerstäubten Wasser befeuchtet und ebenfalls über das Ankippen der Muster entfernt.

Nach den Versuchen 1 und 2 wurden die Oberflächen mit Druckluft gesäubert, nach der 3. Versuchsreihe wurden sie unter fließendem Wasser mit einem Pinsel gereinigt.

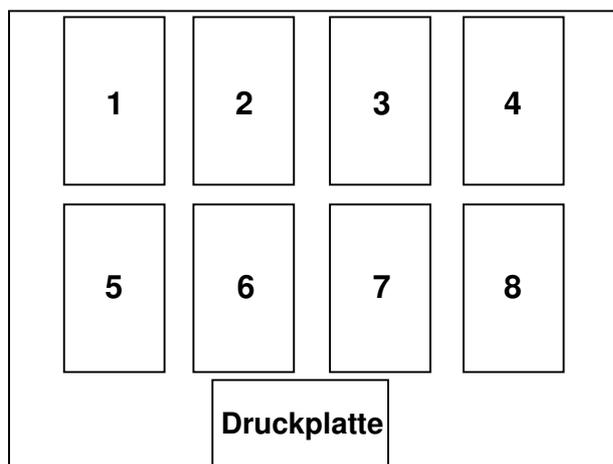


Abb. 3.6.4.1: Schema zur Zuordnung der hier dargestellten getesteten Beschichtungsmuster.

- 1 = unstrukturiertes PTFE-Muster
- 2 = 112_A08 (Serie Diamalloy[®] 2001 / FEP)
- 3 = 114_A08 (Serie Diamalloy[®] 2001 / PFA)
- 4 = 283_A08 (Serie Metco[®] AC 130 / PFA)
- 5 = 149_E08 (Serie Metcoloy[®] 5 / PFA)
- 6 = 790_E08 (Serie Strahlung / gefülltes FEP)
- 7 = 792_E08 (Serie Strahlung / gefülltes FEP)
- 8 = 291_A08 (Serie Metco[®] AC130 / FEP + PTFE)

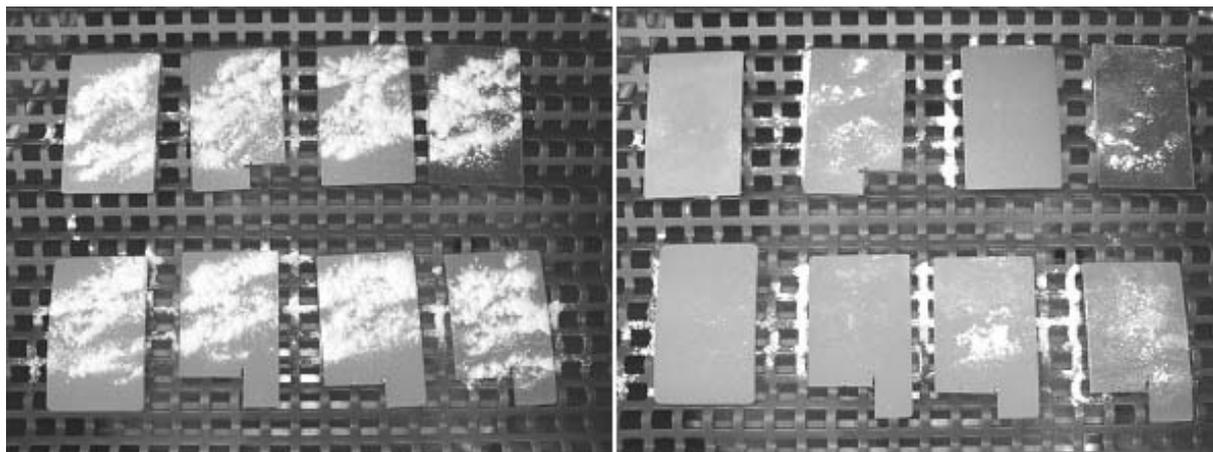


Abb. 3.6.4.2: Versuchsreihe 1 - Bestäubung hierarchisch strukturierter Oberflächen mit Mehl, links der Ausgangszustand, rechts nach erfolgter Entfernung. Die geringer strukturierten Muster zeigen im Vergleich zu den stärker strukturierten eine vollständigere Abreinigung.

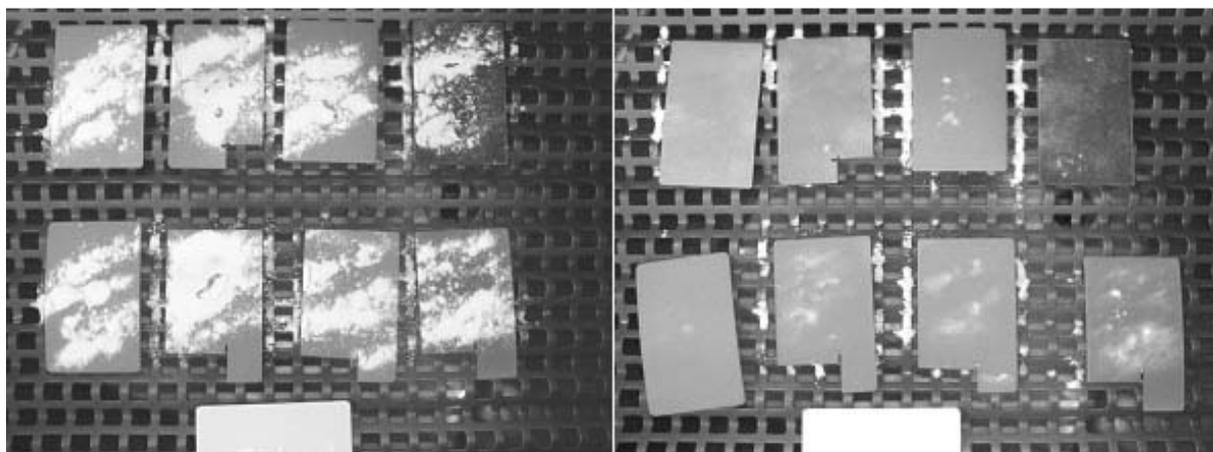


Abb. 3.6.4.3: Versuchsreihe 2 – Verpressen des Mehls auf den zu testenden Oberflächen, links der Ausgangszustand, rechts nach erfolgtem Reinigungsversuch. Alle Muster weisen gute Abreinigungseigenschaften auf. Unten in hellgrau die ebenfalls beschichtete Druckplatte.

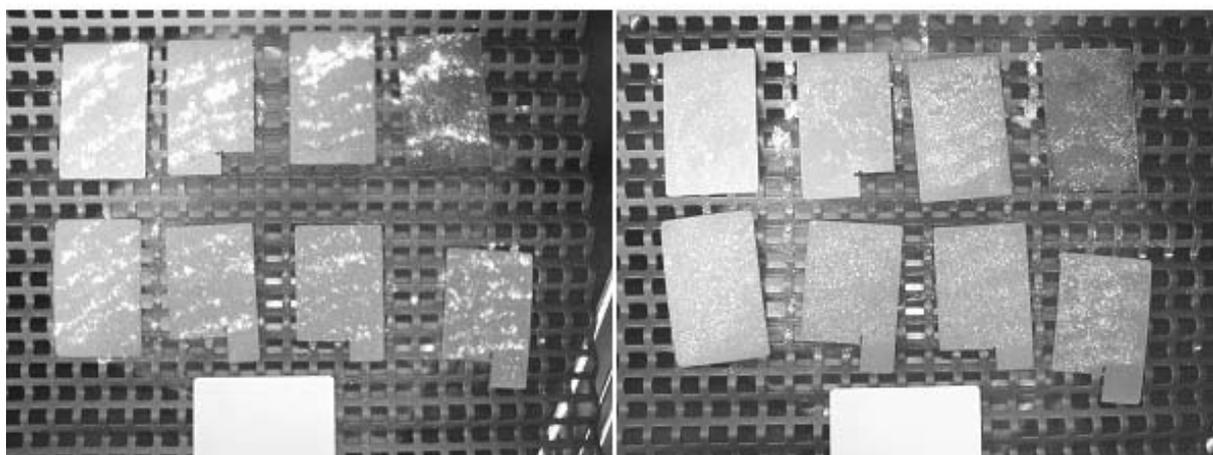


Abb. 3.6.4.4: Versuchsreihe 3 – angefeuchtetes Mehl auf den zu testenden Oberflächen, links der Ausgangszustand, rechts nach erfolgtem Reinigungsversuch. Größere Klumpen fallen ab, aber offenbar verklebt das durch die Feuchte aktivierte Gluten den feinen Mehlstaub in der Struktur, doch selbst das Referenzmuster aus PTFE zeigt ein deutlich kontaminierte Oberfläche.

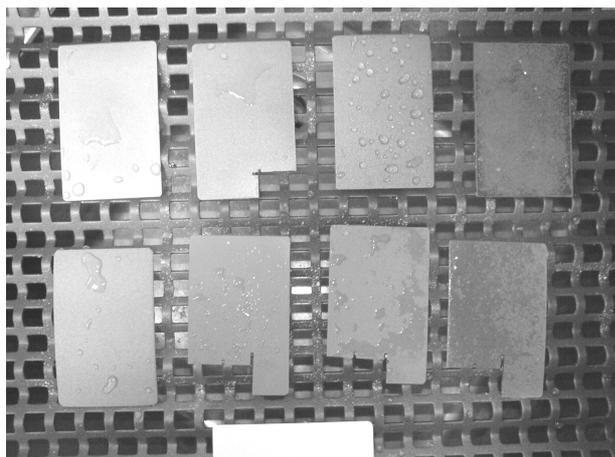


Abb. 3.6.4.5: Abreinigung der getesteten Muster nach dem 3. Versuch mit Wasser.

Deutlich ist zu sehen, dass das eingelagerte Mehl die hydrophoben Eigenschaften der Oberflächen der Muster Nr. 2, 6, 7 und 8 zerstört. Auf ihnen bilden sich größere und kleinere Wasserfilme. Die Platten Nr. 3, 4 und 5 zeigen einzelne Tropfen, die ursprünglichen Eigenschaften verschlechterten sich jedoch trotzdem. Die Platte Nr. 1 bleibt weitgehend unverändert.

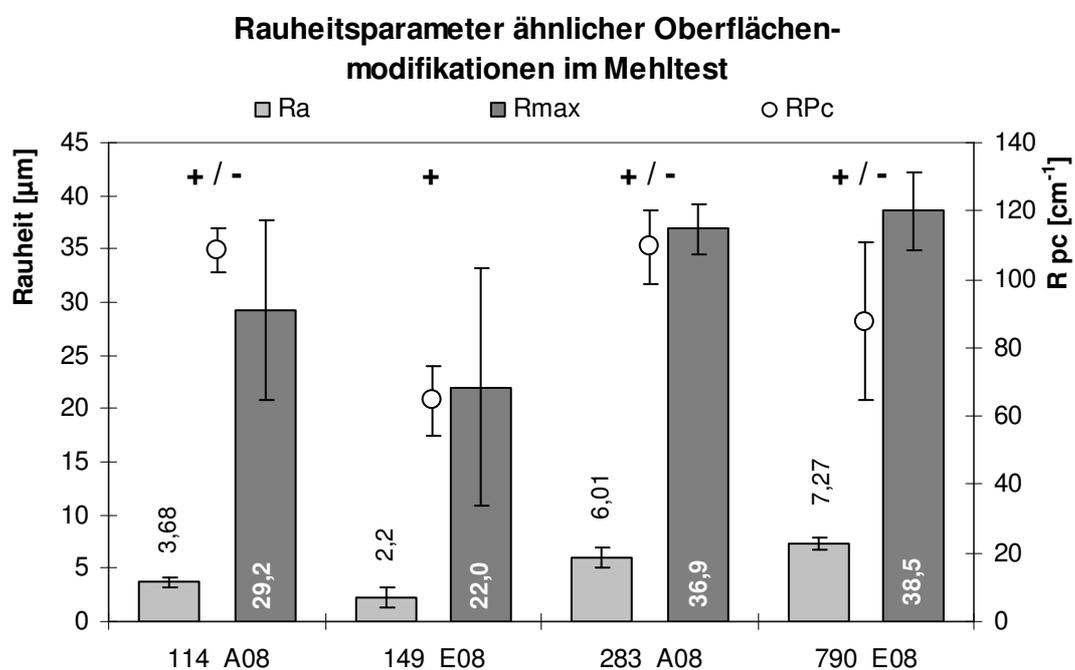


Abb. 3.6.4.6: Graphische Darstellung der im oben beschriebenen Test verteilten Rauheiten. Die Rauheitswerte wurden von Messwerten der Musterserien entnommen und stellen nicht die der individuellen Muster dar. Die getesteten Muster 283_/291_A08 können gemeinsam von 283_A08 repräsentiert werden. Mit + bzw. +/- ist oberhalb der Säulen die Abreinigungsleistung verzeichnet.

4. Diskussion

4.1 Zur Strukturierung von Metallen

Die Strukturierung von Metall sollte nur mit herkömmlichen Methoden, die der Industriepartner in seiner Produktion wandte, erfolgen – spezielle Techniken, wie Femtosekundenlaserimpulse o.ä. wurden nicht ins Auge gefasst.

Die Strukturierung mit Sandstrahlen ist eine etablierte Methode zur Reinigung und Aufrauung des Substrats, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal zur gezielten Strukturierung von Metallen innerhalb eines engen Strukturparameterrahmens eingesetzt wurde. Entsprechend gering waren die Erfahrungen, die diesem Ansatz zugrunde lagen. Es wurden verschiedene Körnungen (von F24 - F1200, s. Tab. 2.1.2.1), unterschiedliche Strahlmaterialien (Korund, Edelkorund, SiC, Edelstahl), verschiedene Strahldrücke (4,5 - 10 bar) sowie zwei unterschiedliche Strahlanlagen (Injektor-, Druckstrahlanlage) verwendet. Eine große Fülle an Ergebnissen, die z.T. nicht tiefgehend ausgewertet werden konnten, da dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit aufs Unendliche ausgedehnt hätten, wurden erbracht und in erster Linie nur hinsichtlich der von den untersuchten Vorbildpflanzen gewonnen Zielparameter (Höhe, Abstand, Aspektverhältnis = Rauheitswerte, s. Abschn. 2.1.1 und 3.1) untersucht.

Genauso wurde mit den erzeugten thermischen Spitzschichten verfahren – auch hier wurde durch die Fülle an eingesetzten Materialien (Edelstahl-Flammspritzpulver Diamalloy 2001 und Metco 15F, keramisches Flammspritzpulver Metco (AC) 130, Edelstahldraht Metcoloy 5 sowie Aluminiumdraht zur Erzeugung galvanisch bearbeitbarer Oberflächen) sowie durch die Variablen Spritzabstand und -druck eine große Masse an Oberflächenmodifikationen erzeugt, die sicherlich noch anhand weiterer Parameter untersucht werden können.

Selbst die kleinste Modifikationseinheit, die erzeugten Strukturlacke, sind doch so vielfältig (FEP-, PFA-, PTFE-Dispersionen, PTFE-, PPSO₂- und PPS-Pulver), dass auch hier die Differenzierung nur auf a) den erzielten Effekt hinsichtlich ihres anti-adhäsiven Verhaltens und b) wiederum ihrer Strukturparameterkonformität hinsichtlich der zugrundeliegenden pflanzlichen Größen stattfinden konnte.

Die erzeugten Muster wurden anhand industrieller Rauheitsstandards ausgewertet. Dies steht im Gegensatz zur ersten Bewertung der pflanzlichen Vorbilder nach Wagner et al. (2003). Die dieser Arbeit zugrunde liegenden 3D-Datensätze wurden nach ihrem Aspektverhältnis untersucht. Dies war möglich, weil die untersuchten Strukturen der pflanzlichen Oberflächen eine gewisse Homogenität aufwiesen und daher Werte für Höhe und Abstände der Strukturen unproblematisch erhoben werden konnten.

Anders bei technischen Oberflächen: die durch Sandstrahlung, shotpeening oder Flammspritzung erzielte Rauheit ist so heterogen, dass eine Auswertung analog der Pflanzenoberflächen nicht erfolgen konnte. Nun sind industrielle Rauheitsparameter nicht zur Bewertung einer bestimmten Rauheitsgrößenordnung entwickelt worden, sondern dienen ausschließlich zur Beschreibung der Oberflächenrauheit in weitgefassten Rahmen. Rauheitswerte wie z.B. *Ra* oder *Rmax* sind nicht geeignet, einem Betrachter eine plastische Vorstellung der tatsächlichen Strukturen auf einer Oberfläche zu ermöglichen.

Eine weitere Einschränkung der industriell ermittelten Rauheitswerte liegt in der Art der Ermittlung selbst (die Gefahr der Artefaktbildung bei den taktilen Verfahren wurde bereits in Abschn. 2.2.3.2 dargestellt), das zur Bewertung Profillinien herangezogen wurde. Diese haben eine zur vermuteten bzw. gemessenen Rauheit korrespondierende Messstrecke, sind also bei großer Rauheit länger als bei geringer Rauheit. Standardmäßig ist die längste Messstrecke 17,5 mm lang. Zur Filterung muss die Grenzwellenlänge L_c oder λ_c [mm] bestimmt werden, die i.d.R. gleich der Länge einer Einzelmessstrecke im Gesamtprofil ist. Die Einzelmessstrecke l_r ist 1/5 der Gesamtmessstrecke l_n . Anhand der Wahl von L_c wird das erzeugte Primärprofil über geeignete Filter formbereinigt, d.h. dass die im Profil vermutlich mit abgebildete Welligkeit = Form des Werkstücks oder des Untergrunds eliminiert wird. Des Weiteren werden festgelegte Bereiche der Profillinie am Anfang und am Ende nicht in die Auswertung einbezogen.

Die Anwendung variierender Filtermodi und Grenzwellenlängen bietet eine Möglichkeit der Beeinflussung der Rauheitswerte und ist geeignet, der noch subjektiveren Bewertung der Daten Tür und Tor zu öffnen.

Im Fall der vorliegenden Arbeit wurden die ermittelten Rauheitswerte ausschließlich mit dem vorgegebenen Standard-Gaussfilter und der in der Norm festgelegten Grenzwellenlänge L_c ausgewertet.

Dies kann jedoch bedeuten, dass kleinste Rauheiten durch die Wahl dieses Filters nicht repräsentiert sind. Da sich die ermittelten Rauheitswerte allerdings durchweg zwischen 5 und 100 μm bewegen, scheint eine genügend große Auflösung gegeben.

Die Methode der Rauheitsmessung ist industriell etabliert. Trotz alledem muss hier eine kritische Betrachtung angestellt werden, da diese Methode dazu geeignet ist, eine Messsicherheit vortäuschen, die tatsächlich nicht gegeben ist. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um die taktile Meßmethode oder die an Bedeutung gewinnende berührungslose Messung mittels unterschiedlicher Sensoren handelt. Dies stellte bei der Beurteilung der Strukturierungen ein nicht unerhebliches Problem dar, da Messwerte desselben Musters z.T. in Größenordnungen von mehr als 10% von einander abwichen. Als Beispiel verdeutlicht die Tab. 4.1.1 die Mittelwerte von taktilen Messungen an dem mit feinem shot-peening-Material bearbeiteten Muster 163_E08 dienen:

<i>Ra</i>	<i>Rz</i>	<i>Rmax</i>	<i>Datenaufnahme</i>	<i>Differenz [%]</i>		
<i>1,4</i>	<i>8,5</i>	<i>10,5</i>	<i>Einzelprofilinien, Filter DIN-konform</i>	<i>Ra</i>	<i>Rz</i>	<i>Rmax</i>
<i>1,6</i>	<i>9,8</i>	<i>12,3</i>	<i>exportierte Profillinien, Filter DIN-konform</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>17</i>
<i>± 0,66</i>	<i>± 0,77</i>	<i>± 2,83</i>				

Tab. 4.1.1: Vergleich der Rauheitswerte für das Muster 163_E08, die mittels einzelner Profillinien (obere Zeile) und mittels aus einem 3D-Datensatz exportierter Profillinien ermittelt wurden. Deutlich ist zu erkennen, dass die Messwerte um 14, 15 und 17% (rechte Spalte) voneinander abweichen, obwohl sie mit derselben Maschine auf derselben Probe genommen und mit derselben Software ausgewertet wurden. Eine Messungengenauigkeit von mehr als 10% ist problematisch.

Die Differenz der R-Werte ist auch deshalb besonders erstaunlich, weil es sich bei dem genannten Muster um eine relativ flach strukturierte Probe handelt, die zudem noch von einem größtenteils homogenen, runden Strahlmaterial behandelt wurde. Anders als bei einer Strahlung mit kantigem Korund, das unterschiedliche Abmessungen in Längs- und Querrichtung wie in der Höhe aufweist und daher eine stark heterogene lokale Rauheit erzeugt, wäre hier (163_E08) eine engere Streuung der Messwerte zu erwarten gewesen. Dieser Befund ist ausgesprochen hinderlich, wenn ein Ziel darin besteht, Strukturparameter in bestimmten Maßstäben zu erzeugen.

Die ermittelten Profilrauheiten sind nach DIN-Vorschrift teilweise in „Pakete“ gepackt, da die Definition (Kurzform) besagt, dass „ein Profilelement ... eine Profilerhebung mit einer benachbarten Vertiefung ... ist“.

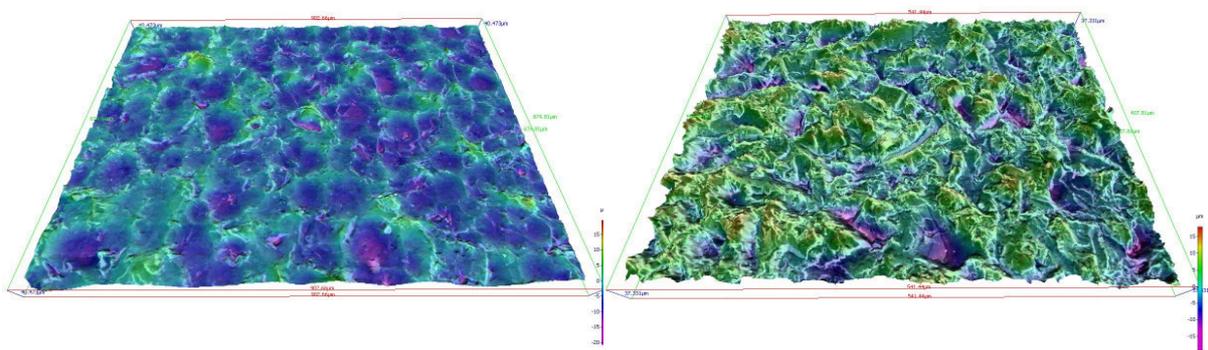


Abb. 4.1.1: 3D-REM-Darstellungen (DOMs) jeweils eines Strahlmusters links von shot-peening-Strahlmaterialien, rechts von Feinkorund, beides auf Aluminium. Anhand dieser miteinander verrechneten Stereobilder lassen sich Flächenrauheitswerte ermitteln – wenn die Erzeugung des DOM möglich ist.

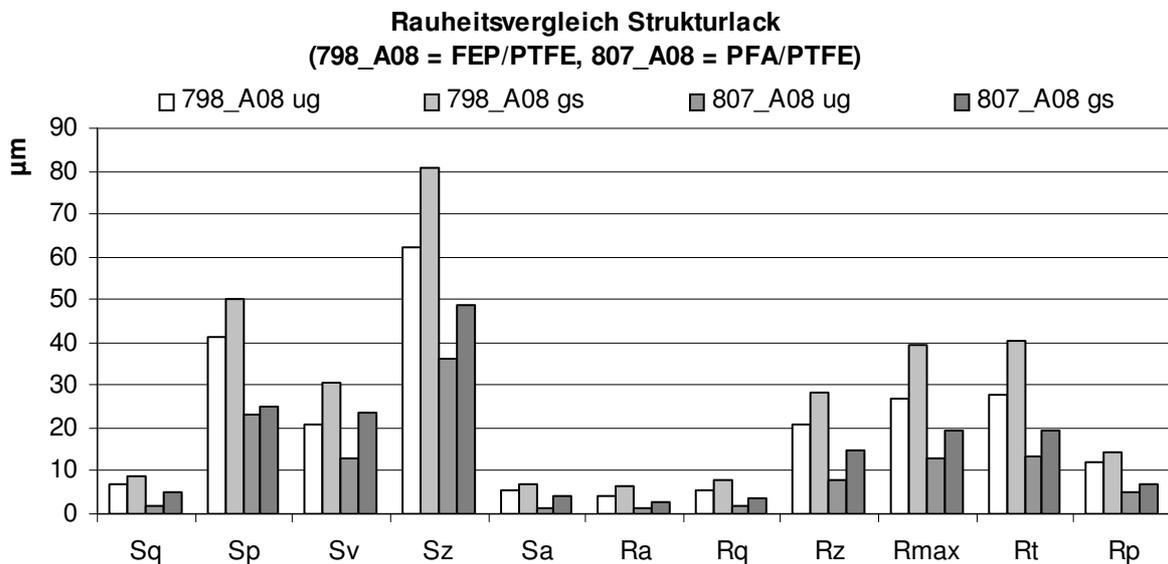


Abb. 4.1.2: Der prinzipielle und zu erwartende Unterschied zwischen der Aufnahme von Flächen- oder Profilrauheitswerten wird in dieser Abbildung deutlich. Durch die sehr hohe Anzahl von Messwerten über eine große Fläche fließen mehr und z.T. andere Strukturinformationen in die Mittelwerte ein, als die Auswertung einiger Profillinien ermöglicht. Daher unterscheiden sich die Flächenrauheitsparameter deutlich von denen der Profillinien.

Mittels der MeX-Software ist es möglich, im REM Stereobilder aufzunehmen und hinsichtlich ihrer dreidimensionalen Abmessungen zu vermessen und die sog. Flächenrauheit zu ermitteln. In Abb. 4.1.1 sowie 4.1.2 werden die optischen Eindrücke und die Messergebnisse vorgestellt. Bei optimaler Präparation und Bühnenführung können mittels REM-Stereobilddateien sehr feine Rauheiten abgebildet werden. Wie in den Abschn. 2.2.3.1a) und 2.2.3.2 dargestellt ist, ist jedoch eine gehörige Portion Skepsis bei der Auswertung dieser Datensätze angebracht. Des Weiteren muss beachtet werden, dass nicht jede Oberfläche, speziell mit einer (in dieser Arbeit untersuchten) Kombination aus sehr feiner und komplizierter Topographie für die Flächenanalyse geeignet ist.

Wie in Abb. 3.3.1.5 zu erkennen ist, ist die Rauheit einer Strahlung von vielen Faktoren gleichzeitig abhängig:

- a) Beschaffenheit des Substrats,
- b) Korngröße des Strahlmaterials,
- c) Form des Strahlmaterials,
- d) Strahl Druck,
- e) Anzahl der Strahlgänge / gestrahlte Fläche.

Im Einzelnen besprochen bedeutet dies für das zu erwartende Ergebnis:

zu a) zähe oder feste Metalle wie Stähle werden unter denselben Voraussetzungen immer etwas weniger stark aufgeraut als weiche Metalle wie Aluminium (s. Abb. 3.3.1.1 ff);

zu b) die Korngröße beeinflusst die Rauheit am meisten, da in ihr die Interaktionsfläche der Behandlung liegt (s. ebenfalls Abb. 3.3.1.1 ff);

zu c) scharfkantige, blockige oder runde Strahlmaterialien prägen die Oberflächenrauheit stark (s. Abb. 3.3.1.5). Das runde shot-peening-Strahlmaterial aus Edelstahl strukturiert dabei nicht so effizient wie die mineralischen Materialien (s. Abb. 3.3.1.6), da es sich plastisch verformt und so viel Energie, die ansonsten auf das Substrat übertragen wird, absorbiert. Die spröden Materialien wie Korunde oder SiC zerbrechen häufig und erodieren, was jedoch zunächst die Effizienz der Sandstrahlung nicht mindert.

zu d) weniger wichtig als vermutet, aber nicht unerheblich ist der Druck, mit dem sandgestrahlt wird (s. Abb. 3.3.1.5). Hier sind grobe Strahlmaterialien wie Grobkorund im Vorteil, da sie durch die Partikelgröße mehr Angriffsfläche für die Strahlluft sowie durch das höhere Eigengewicht mehr Energie in das Strahlgut eintragen. In der genannten Abbildung wird deutlich, dass der hohe Strahl Druck der Druckstrahlanlage (DS in der Abb. 3.3.1.5) bei dem groben Strahlmaterial besser zum Tragen kommt (Vergleich IJ FK 6/8 ESt mit DS GK 6/8 ESt, d.h. jeweils sechs Strahlgänge, ausgeführt mit 8 bar Druck [geschätzt bei IJ] in einer Injektorkabine IJ und einer Druckstrahlanlage DS auf Edelstahl);

zu e) überraschender Befund der Vorversuche, da das Gegenteil der Ergebnisse vermutet wurde. Tatsächlich verflacht eine mehrfache Überstrahlung derselben Fläche deren Rauheit leicht (ebenfalls Abb. 3.3.1.5). Vermutlich zerschlagen die wiederkehrenden Behandlungsgänge die primär erzeugte Aufrauung des Substrats und tragen ggf. sogar zu einer Härtung der Oberfläche bei (wozu das shotpeening eingesetzt wird). Trotz allem wird in der Industrie ein Strahlgut immer mehr als nur

einfach überstrahlt, um einerseits eine homogene, auf jeder Fläche gleiche Rauheit zu erzeugen und andererseits als Reinigungsschritt effizient zu wirken.

4.1.1 Versuche mit unterschiedlicher Körnung des Strahlmaterials

Die Annahme, dass die Körnung des verwendeten Strahlmaterials sich in der Rautiefe und Gestalt der erzeugten Oberflächenstrukturen ausdrückt, wurde bestätigt. Tatsächlich unterscheiden sich die Rauheitswerte der mit unterschiedlichen Korunden gestrahlten Metalle erheblich voneinander.

I.Ggs. zu den Versuchen mit sehr feinen Strahlmaterialien (Strahlstäuben) sind hier über z.B. den *Rz*-Wert brauchbare Strukturgrößen im Sinne der Zielparameter realisierbar: mittlere Profilspitzen von 11 - 23 µm lassen die begründete Vermutung zu, dass in der Fläche gesehen die Sandstrahlung ausreichend hohe Strukturen erzeugt.

Im Verlauf der Forschungsarbeiten musste allerdings festgestellt werden, dass mit einer Sandstrahlung in vielerlei Hinsicht nur suboptimale Strukturgrößen verwirklicht werden konnten. Nicht ausreichend war die Sandstrahlung mit Fein- oder Normalkorundmischungen in folgenden Modifikationen:

- a) Sandstrahlung als Unterstruktur zur Galvanisierung von Aluminiummustern: durch die Angriffe der im galvanischen Prozess genutzten Säure wurden die erzeugten Strukturen weitgehend nivelliert und – bildhaft gesprochen – von schroffen Graten und Klippen in eine wellige, flache Hügellandschaft umgeformt. Auf diesen Strukturen waren danach zwar Nanostrukturen (Al-Oxide) zu entdecken, aber die als notwendig erachteten Strukturparameter der pflanzlichen Vorbilder konnten solcherart nicht mehr erreicht werden. Versuche mit der ultradünnen Beschichtung Zonyl FSP zeigten zwar gute, jedoch nicht sehr gute bzw. superhydrophobe Eigenschaften mit Wasser.
- b) Sandstrahlung als alleinige Struktur: auch diese einfache Modifikation wurde mit Zonyl FSP getestet und als nicht ausreichend befunden. Es wurden keine guten hydrophoben Eigenschaften erzielt, Wasser und andere wasserbasierte Testmaterialien wie Honig oder Kleber klebten auf der Oberfläche an Strukturspitzen. Möglicherweise wurden die sehr scharfkantigen Spitzen der erzeugten Strukturen nicht mit Zonyl FSP abgedeckt und blieben infolgedessen adhäsiv. Des Weiteren konnte ein Einsacken der Testflüssigkeitstropfen in die Täler festgestellt werden, was zu der Erkenntnis führte, dass tatsächlich eine hierarchische Mehrfachstruktur zur effektiven Oberflächenaufrauung notwendig sein musste.

Im REM konnte beobachtet werden, dass durch die galvanische Bearbeitung die durch Sandstrahlung erzeugte Grobstruktur stark abflachte. Daher wurden die gleichen Experimente mit Grobkorund F24 durchgeführt, um das genannte Problem durch die extreme Rauheit dieser Sandstrahlung ausgleichen zu können. Dieses Ziel konnte auch erreicht werden und entsprechende Muster zeigten gute anti-adhäsive Eigenschaften.

Im weiteren Verlauf wurde die galvanische Strukturierung von Edelstählen experimentell untersucht. Auch hier wurden in einer Testreihe nur sandgestrahlte Muster verwendet, die Ergebnisse unterschieden sich nicht von denen der galvanisierten Aluminiummuster.

Sandgestrahlter Normalstahl wurde ebenfalls mit Zonyl FSP beschichtet: diese Testreihe führte jedoch zu keinem Ergebnis, da Normalstahl nach der Sandstrahlung extrem empfindlich gegenüber

Luffeuchte reagiert (s. Abschn. 3.3.1.1) und sofort von flächiger Korrosion befallen wird, was die Beschichtung mit Zonyl im wässrigen Beschichtungsbad nur noch beschleunigt. Normalstahlmuster sind zur Weiterverarbeitung ohne Korrosionsschutz ungeeignet.

Grundsätzlich stellen die galvanisch erzeugten Überstrukturen jedoch einen gravierenden Nachteil für die kommerzielle Anwendbarkeit der Modifikationen dar: sowohl die Aluminiumoxidstrukturen als auch die Ätzstrukturen der Edelstahlmuster sind nicht besonders stabil gegenüber klebenden Medien: schon einfache Tesafilmstreifen, die mit etwas Druck auf die Oberflächen gepresst wurden, wiesen nach dem Abzug eine flächendeckende Verschmutzung mit anhaftenden, abgerissenen Oxidstrukturen auf. Bei Zonyl-beschichteten Mustern zeigte sich zwar erstaunlicherweise kaum eine Verschlechterung der hydrophoben oder anti-adhäsiven Eigenschaften: es ist anzunehmen, dass Zonyl während des langwierigen Beschichtungs Vorgangs von mehr als 8h in Suspension auch Bereiche der Struktur unterwandert und so einerseits diese Teilbereiche der Fläche mit hydrophobiert, andererseits aber auch zur schlechten Haltbarkeit der erzeugten galvanischen Strukturen mit beiträgt.

4.1.2 Versuche mit unterschiedlicher Strahlintensität

Wie bereits weiter oben beschrieben, wurden im Vorlauf zu der eigentlichen Strukturzeugung umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt. Diese Strahlmuster, die den weiteren Strukturierungsmaßnahmen zugrunde lagen, wurden in drei Versuchsreihen eingeteilt: 1. die produktionstypische Strahlung, 2. Anzahl der Strahldurchgänge, 3. Variation des Strahldrucks. Da im Ergebnisteil in Abb. 3.3.1.5 graphisch auf einen in einer Voruntersuchung festgestellten Umstand Bezug genommen wird, dass nämlich mehrfach gestrahlten Oberflächen (hier 6 x) immer etwas geringere Rauheitswerte aufweisen, wird er hier kurz diskutiert, obwohl er bei der Erzeugung hierarchisch strukturierter Oberflächen letztendlich keine große Bedeutung hat.

Dass die mehrfache Überstrahlung die Rauheitswerte einer sandgestrahlten Metalloberfläche wieder etwas reduziert, ist nicht offensichtlich: die Auswirkung des Strahlmaterials auf ein Substrat sollte doch bei gleich bleibendem Strahldruck im Großen und Ganzen immer gleich sein. Zu Beginn wird jedoch offenbar eine stärkere Rauheit erzeugt.

Der einzig sinnvolle Erklärungsansatz ist, dass eine erneute Überstrahlung die vorher erzeugte Rauheit an manchen Stellen wieder einebnet. Die zuerst erzeugte große Rauheit des Untergrunds, die je nach verwendetem Strahlmaterial mehr oder weniger scharfkantig und tief in das gestrahlte Substrat eingeschnitten sein kann, wird vom folgenden Strahlmaterial umgeformt. Dabei werden Grate entschärft oder die tiefen Einschnitte überdeckt oder wieder zugedeckt.

4.1.3 Kombinationen von Strukturierungsmaßnahmen auf Metallen

Zu Beginn der Versuche wurde die Möglichkeit einer Kombination von unterschiedlichen Materialien zur Strukturzeugung nicht systematisch verfolgt – die unterliegende Sandstrahlung wurde als grundsätzlich notwendig zur Verklammerung der thermischen Spritzschichten aus Edelstahldraht bzw. Alu-Draht erachtet, was sie übrigens auch tatsächlich ist: ohne eine ausreichende Sandstrahlung bzw. Voraufrauung ist es ansonsten leicht möglich, die thermische Spritzschicht wie eine Haut vom Substrat abzuziehen.

Warum war dieser Versuch dennoch notwendig? Alle Versuche zur gezielten Strukturierung von Metallsubstraten im Bereich der botanischen Parameter begannen zuerst mit großer Unkenntnis der möglichen erzielbaren Effekte. Im Laufe der Versuchsreihen zeigte sich häufig, dass entweder die zuerst erzeugte Grundrauheit durch die darüber applizierte thermische Spritzschicht oder diese durch das Auftragen eines etwas zu dicken oder flüssigen Lackfilms nivelliert wurde. Daher war es notwendig, trotz der geplanten feinen Mikrostrukturen eine sehr grobe Vorstruktur zu erzeugen, in deren Tälern sich entweder das Flammgespritzmaterial verteilen oder das Beschichtungsmaterial ansammeln könnte, ohne die gewünschten Aspektverhältnisse bzw. Höhenausprägungen zu verringern.

Folgende zwei Strukturierungsmaßnahmen wurden kombiniert bzw. in ihrem Effekt verstärkt:

- a) grobe Sandstrahlung mit normal ausgeführter thermischer Spritzschicht,
- b) normal ausgeführte Sandstrahlung mit grober thermischer Spritzschicht.

Die Versuche zeigten, dass die Kombination zweier oder mehrerer Strukturierungsschritte bzw. –maßnahmen mit nicht unerheblichen Konsequenzen verbunden ist.

Zu a): wie Abb. 3.3.2.4 deutlich macht, wird durch eine sehr grobe Strahlung mit z.B. Korund F24 eine sehr große Grundrauheit erzeugt. Eine Edelstahloberfläche, die mit Korund F24 gestrahlt und danach mit einer thermischen Spritzschicht überdeckte wurde, weist im Gegensatz zu einer thermisch beschichteten, aber nur mit Feinkorund gestrahlten Aluminiumoberfläche eine in etwa die doppelte Rauheit auf. Und das, obwohl, wie bereits dargestellt, auf Aluminium mit feineren Sandstrahlpartikeln eine größere Rauheit als auf Stahl erzeugt werden kann.

Diese große Grundrauheit wird jedoch einerseits durch eine dicker gespritzte thermische Spritzschicht ebenfalls wieder nivelliert. Andererseits ist die gewünschte hierarchische Strukturierung nicht optimal, da zwar die durch die Partikelgröße bedingte Feinstruktur prinzipiell dieselbe bleibt, jedoch die Erhebungen der Grobstruktur so weit hervortreten, dass zwar einer Verflachung der Strukturen durch beispielsweise zu dick gespritztes Beschichtungsmaterial wirkungsvoll begegnet werden kann aber die Spitzen der groben Strukturen zu weit auseinander liegen.

Man erkaufte sich solcherart also einen Schutz vor der Struktureinebnung, indem man die Struktur zu grob einstellt.

Zu b): dasselbe gilt für die stärkere Strukturierung durch kombinierte thermische Spritzschichten, entweder aus demselben Material bei unterschiedlichen Drücken gespritzt oder aus unterschiedlichen Materialien, die grob unter fein appliziert werden. Abb. 3.3.3.16 zeigt eine solche Kombination aus unterliegendem Metcoloy 5-Edelstahldraht und darüber gelegter keramischer Metco (AC) 130.

Anhand dieses Bildes ist außerdem sehr gut zu erkennen, dass nicht nur die jeweils besten Eigenschaften der jeweiligen Materialien miteinander kombiniert werden – im Gegenteil erweisen sich die kombinierten thermischen Spritzschichten als extrem porös. Wie weiter unten anhand einiger Aufsichtsaufnahmen eines versickernden Tropfens dargestellt wird, verursacht diese hohe Porosität möglicherweise eine erleichterte Benetzung durch die Erzeugung eines Kapillarsogs.

Es wurden noch Versuche begonnen, die Poren der Struktur durch eine Imprägnierung mit einer sehr niederviskosen Fluorpolymerbeschichtung vor der eigentlichen Beschichtung zu verschließen. Diese Versuche konnten aber weder befriedigend beendet noch umfangreich ausgewertet werden.

Insgesamt wurde die Kombination unterschiedlicher starker Rauheitserzeugung im Rahmen der zu bearbeiteten Fragestellung nicht mehr weiter verfolgt, da die starke Porosität eine geschlossene Beschichtungsoberfläche unmöglich machte.

Eine weitere Unbekannte ist noch das Verhalten der aus Edelstahl gespritzten thermischen Spritzschichten gegenüber einer galvanischen Nanostrukturierung: da die Legierungen der beim Industriepartner verwendeten Edelstahlspritzmaterialien sehr unterschiedlich sind und sich im Rahmen der im Kooperationsprojekt durchgeführten Galvaniktests gezeigt hat, dass nicht jedes Material gut zur Nachstrukturierung geeignet ist, wurde hier ein Schwachpunkt der Konzeption erkannt und – da im Rahmen der geplanten Untersuchungen eine weitere Aufweitung der verwendeten Materialien nicht vorgesehen war – nicht weiter bearbeitet.

Eine Kombination mit der keramischen thermischen Spritzschicht aus Metco (AC) 130 erschien hinsichtlich der nicht durchführbaren, jedoch wünschenswerten galvanischen Nanostrukturierung als nicht weiter sinnvolle Variante, weiterhin deshalb nicht, da speziell hier die Ausbildung einer großen Porosität besonders ausgeprägt ist.

I.Ggs. zur sub- μ - bzw. nanoskalierten Rauheit des Musters 235_E08 bieten die besprochenen Kombinationen unterschiedlicher Strukturierungen hinsichtlich der gewünschten starken Aufrauung der Oberfläche und damit einhergehenden Reduzierung der Kontaktfläche keine echte Alternative. Wegen der höheren Gesamtrauheit könnte lediglich eine (dickere) Lackschicht verwendet werden.

4.2 Wirkung von Strukturlacken

Als dritte Variante der Strukturierung zusätzlich zum Sandstrahlen und thermischen Spritzen wurden Beschichtungsmaterialien mit eingearbeiteten Strukturgebern erzeugt.

Es bedeutete dies ein überaus kniffliger – und wie im Nachhinein festgestellt werden kann: unbefriedigender – Ansatz, die feinste hierarchische Struktur durch das Beschichtungsmaterial selbst zu erzeugen.

Auch hier war zu beachten, dass eine zu hohe Schichtstärke oder Mächtigkeit des applizierten Lackfilms die unterliegenden erzeugten Strukturen des Substrats und z.T. die eingearbeiteten Strukturgeber „verschluckt“. Dies ist weniger beim Einsatz von Ceramer[®] 20 μ m (PPSO₂) der Fall, obwohl bislang mindestens eine zwei- bis dreifache Schichtung der Strukturgeber im Beschichtungsauftrag zur Ausprägung von Strukturen auf der Oberfläche notwendig ist. Dies gilt umso mehr für den Fall, dass der Strukturlack alleine eine ausreichende hierarchische Strukturierung ohne die vorhergehende Strukturierung des Substrats erzeugen soll. Eine Füllung mit keramischen Nanopartikeln wie unten beschrieben wird ab Beschichtungsstärke ab 5 μ m auf jeden Fall unwirksam. Es wurden viele anorganische und organische Füllstoffe und Strukturgeber ausprobiert: solche, die in etwa im Zielbereich der erwünschten Strukturgrößen lagen (SiC und Edelmetalle der Körnungen F500 und F360), und andere, die entweder etwas größer (SiC F230, s. Tab. 2.1.2.1; PPS-Pulver, s. Tab. 2.2.1.1) oder etwas kleiner waren (PTFE-, PPSO₂-Pulver) und sog. Nanomaterialien wie NanoByk[®] (Byk Altana Chemie, Wesel, Deutschland; s. Abb. 4.2.1).

Das verwendete PTFE-Pulver Dyneon TF9207 hat eine Partikelgröße zwischen 1,5 und 10 μ m, die PPS-Pulver Ryton PR11-10 bzw. -15 zwischen 250 und 500 μ m sowie 15 und 20 μ m für die Ceramer 15 und -20-Pulver.

Ein grundsätzliches Problem stellte die Schwebefähigkeit der Strukturgeber, d.h. deren homogene Verteilung in der flüssigen Lackmatrix dar. Zur Eindickung wasserbasierter Dispersionen – wie sie den besprochenen Versuchsreihen hauptsächlich zugrunde lagen – sind Verdicker wie z.B. die flockige Kieselsäure Aerosil® (Degussa) mögliche, jedoch nicht in jedem Fall geeignete Hilfsstoffe.

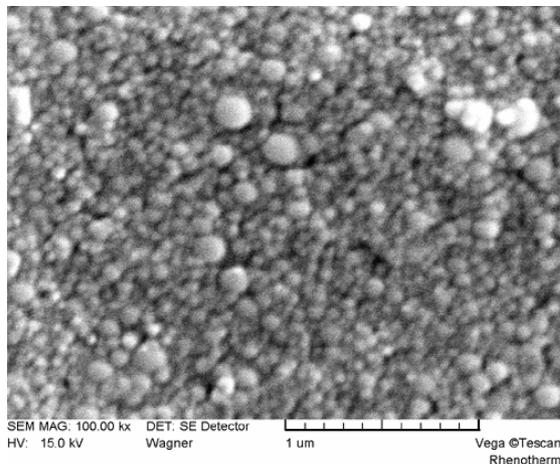


Abb. 4.2.1: REM-Bild eines getrockneten Ausstrichs eines keramischen Nanomaterials, man beachte den Maßstabsbalken.

Es stellte sich als nicht praktikabel heraus, mit Verdickern die Strukturgeber im Schwebезustand zu halten, da im Endeffekt die Eindickung der Dispersion einer homogenen und v.a. dünnen Verteilung des Beschichtungsmaterials entgegenstand. Speziell bei den schweren Füllstoffen, wie SiC und Edelkorund in den Körnungen F230 - F500 oder PPSO₂, gelang es bis zum Ende nicht befriedigend, ein Ausfallen der Strukturgeber bereits im Becher der Spritzpistole wirksam zu verhindern. Auch ein permanentes Schütteln der Pistole half nichts und bewirkte vielmehr eine weitgehende Nicht-Reproduzierbarkeit des Versuchansatzes.

Eine völlig gegensätzliche Schwierigkeit in der Reproduzierbarkeit verursachten die sog. Nanomaterialien wie das NanoByk: im konzentrierten Zustand zeigt dieses Material eine sämige weißliche Konsistenz. Eingemischt in Standardbeschichtungsmaterialien, z.B. der milchig-klaaren PTFE-Beschichtung DuPont 857-100, die als Decklack aufgetragen wird, konnte weder taktil noch mittels bildgebender Verfahren in Aufsicht oder im Schliff ein Nachweis erbracht werden, dass das Material überhaupt vorhanden war. Indirekt über Tests zur Kratzempfindlichkeit der damit gefüllten Beschichtungsoberfläche konnten Hinweise auf einen Effekt bzw. das Vorhandensein des Materials erbracht werden. Eine Strukturierung der Oberfläche war jedoch in keinem Versuchsansatz erzielt worden oder nachweisbar.

Die Zugabe des ebenfalls sehr feinen keramischen (K₂Ti₂O₅) Fasermaterials Tismo resp. Dentall lässt sich dagegen sehr gut nachvollziehen. Dentall wird zur Erzeugung einer Oberflächenableitfähigkeit des an sich elektrisch isolierenden FEP vom Industriepartner standardmäßig eingesetzt. Diese Beschichtung wird etwa 20 µm stark appliziert (Trockenschichtstärke). In dieser Schichtstärke ist es weder unerwünscht noch nachteilig für den Einsatzzweck, wenn die Fasern nicht parallel zur Oberfläche der Beschichtung orientiert sind. Das für die vorliegende Arbeit durchgeführte Experiment zur horizontalen Orientierung zur Oberfläche der Beschichtung, das klären sollte, ob die Fasern so zu einer feinen Riffelung der Oberfläche beitragen würden, brachte jedoch nicht dieses Ergebnis. Im Gegenteil muss man aufgrund von REM-Aufnahmen (s. Abb. 3.4.3.17 und 4.2.2) und der sehr schnellen (Teil-) Benetzbarkeit gerade der mit dieser Modifikation beschichteten Substrate davon ausgehen, dass die Fasern nicht in der hydrophoben Beschichtung eingebettet sind, sondern teilweise bloß liegen. Möglicherweise benetzt die Fluorpolymerbeschichtung nicht ausreichend oder sie fließt während des Sinterns teilweise ab, wodurch hydrophile Angriffspunkte geschaffen werden (siehe dazu auch später in der Diskussion).

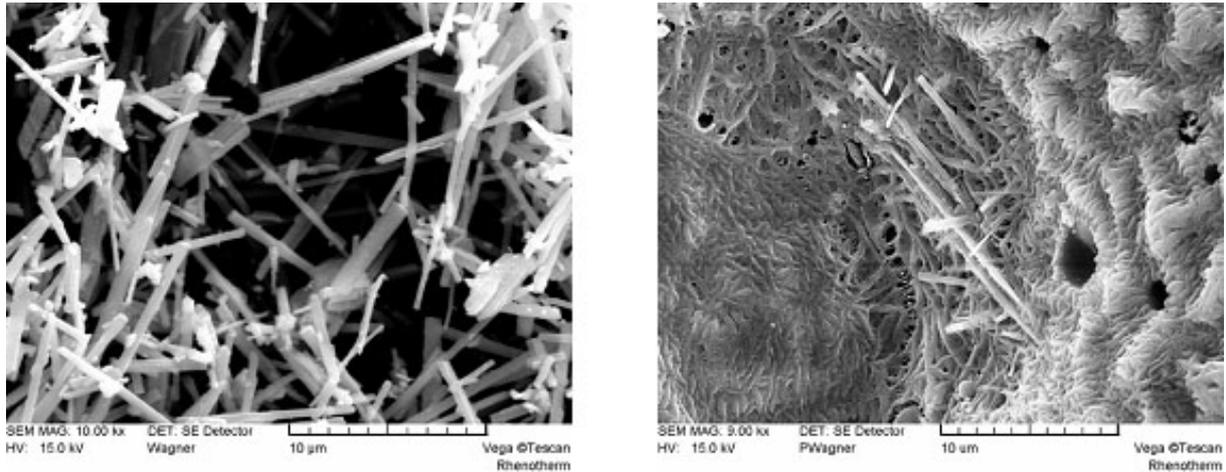


Abb. 4.2.2: Faserförmige Strukturgeber Tismo/Dentall, links eine Trockenprobe, rechts eingemischt in eine PTFE-Dispersion. Obwohl die Fasern sich sehr gut einmischen lassen, werden sie offenbar beim Sintervorgang an der Beschichtungs Oberfläche bloßgelegt.

4.2.1 Rauheit des Strukturlacks im Vergleich zur kombinierten Rauheit im Zusammenspiel mit der Vorstrukturierung

a) Rauheit eines FEP-PTFE-basierten Strukturlacks:

Im direkten Vergleich zwischen einem selbst erzeugten Strukturlack, der auf einer ungestrahlten Oberfläche aufgebracht ist und demselben Lack über einer Sandstrahlung (s. Abschn. 3.3.3, Abb. 3.3.3.2, -3 und -4) weisen die ermittelten Rauheitswerte darauf hin, dass die Erzeugung feiner bzw. sehr feiner Strukturen gelungen ist.

Der erzeugte Lack ist in allen Rauheitswerten bis auf RPC feiner als in seiner Kombination mit einer Sandstrahlung. Das legt nahe, dass die Strukturgeber eine feine Strukturierung möglich machen.

Anhand der mit dem REM erzeugten Bilder kann bei den Mustern 798_A08 sowie 807_A08 aber diese Ansicht nicht bestätigt werden.

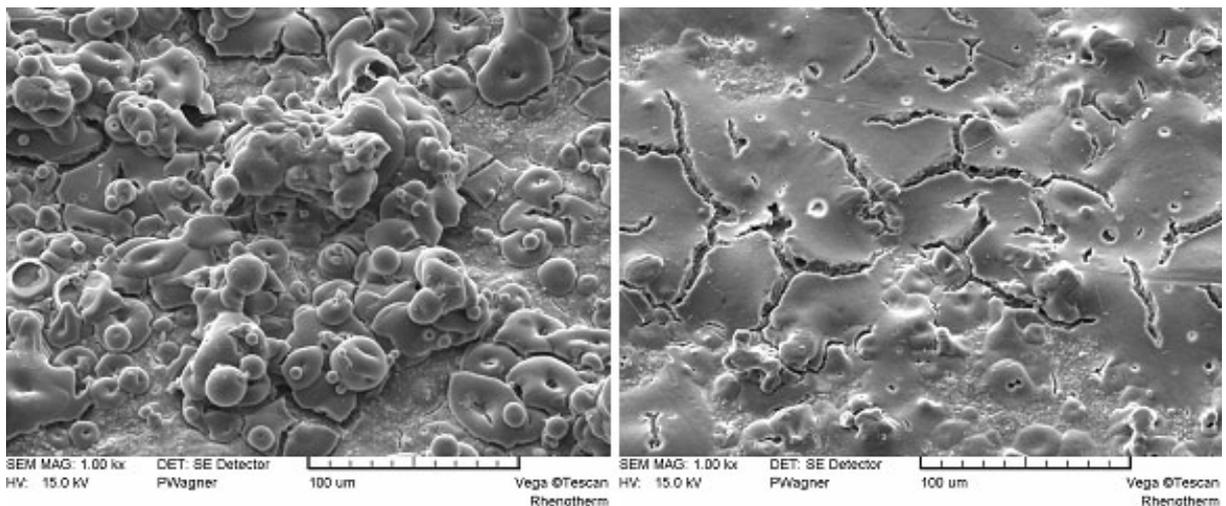


Abb. 4.2.1.1: REM-Aufnahmen der erzeugten Strukturlacke auf den ungestrahlten Seiten der Musterplatten 798_A08 (links) sowie 807_A08 (rechts). Es wird deutlich, dass auf 798_A08 tatsächlich eine Strukturierung, die auf den zugefügten Strukturgebern beruht, vorliegt. Auf 807_A08 wird die taktil gemessene feine Rauheit jedoch durch Beschichtungsfehler verursacht.

Wie die Abb. 4.2.1.1 verdeutlicht, handelt es sich bei beiden Strukturlackbeschichtungen um sehr unterschiedliche Ergebnisse, wovon eines den Anforderungen nicht genügt, da die ermittelten Rauheiten durch Fehler bei der Filmbildung (sog. Schlammriss) erzeugt werden, die mit der Strukturierung durch Strukturgeber nichts zu tun haben. Trotz allem ist eine den Parametern entsprechende Rauheit erzeugt worden.

Dies ist ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass eine rein taktile Messmethode zu ungenauen Messwerten führt.

Als Erklärung für das unbefriedigende Ergebnis der Modifikation auf 807_A08 ist denkbar, dass die im Vergleich zum Muster 798_A08 (beschichtet mit FEP und PTFE) relativ enge Nähe des Schmelzpunkts des für den Beschichtungsfilm verwendeten Fluorpolymers PFA (306 °C) zum Strukturgeber aus PTFE (324 °C) das Verschmelzen bzw. Einsinken des PTFE verursacht hat.

b) Rauheit eines FEP-PTFE-basierten Strukturlackes in Kombination mit thermischen Spritzschichten:

Die auf 798_A08 erprobte Beschichtung wurde auf Mustern mit thermischen Spritzschichten als Grundstruktur (z.B. 264_E08 – 267_E08 sowie 289_E08 – 292_E08) appliziert.

Nicht immer jedoch ist die Verteilung der Beschichtungsmaterialien optimal: wegen der hohen Sintertemperaturen neigen die Fluorpolymere dazu, von Strukturspitzen abzufließen und sich in den Tälern zu sammeln, wodurch sie die Rauheit verringern, anstatt sich auf der Grundstruktur gleichmäßig filmbildend zu verteilen.

Daher wurde mit rauen Drahtspritzschichten experimentiert. Wie in Abb. 3.3.3.12 zu erkennen ist, ist nach der Beschichtung des Musters 264_E08 (Serie 264_-267_E08) im Vergleich zur Rauheit der ursprünglichen Spritzschicht die der beschichteten Oberfläche stark reduziert: hier hat sich also Material zwischen den Spitzen angesammelt. Durch die Überstrukturierung mit Strukturgebern und deren Sinterung am Schmelzpunkt des filmbildenden Fluorpolymers ist *RPc* jedoch verdoppelt.

Auch hier zeigt sich, dass die kombinierte Überstrukturierung aus aufgepulvertem Material eine wirkungsvolle Methode ist. Als positiver Aspekt dieser Modifikation ist die sehr gute Verklammerung der Beschichtungsmaterialien zum Untergrund zu sehen, die diese Oberflächen in bestimmten Grenzen haltbarer oder dauerhafter macht, als eine flache Unterstruktur, die bei den Mustern 289_-292_E08 mit demselben Strukturlack beschichtet wurden. Diese Muster weisen i. Ggs. zum eben besprochenen Fall eine feine keramische Spritzschicht auf.

Anhand der 3D-Datensätze des REM ist zu dieser Modifikation eine Aussage über die Erzeugung extrem feiner Rauheiten möglich. Wie in Abb. 4.2.1.2 zu sehen, wurde in der Tat eine hierarchische Strukturierung erzeugt

Die MeX-Software bietet dem Anwender die Möglichkeit, die Anpassung der gewünschten Grenzwellenlänge graphisch zu verfolgen. Dies hat i.Ggs. zu den rein Eingabemasken-basierten Filtervariationen z.B. des Tastschnittgeräts den Vorteil, dass die Grenzwellenlänge gezielt zur Darstellung bestimmter, jedoch unbekannter Größen eingesetzt werden kann. Eine mögliche Verzerrung des Messergebnisses ist selbstverständlich möglich. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die Verteilung der Rauheiten bei zwei verschiedenen Grenzwellenlängen (L_c).

Die Abbildung 4.2.1.3a verdeutlicht, dass auf den Mustern 289_-292_E08 bei $L_c = 201 \mu\text{m}$ ein Großteil (etwa 74 %) der erzeugten Strukturgrößen zwischen -14 und $+14 \mu\text{m}$ liegen, d.h. dass in

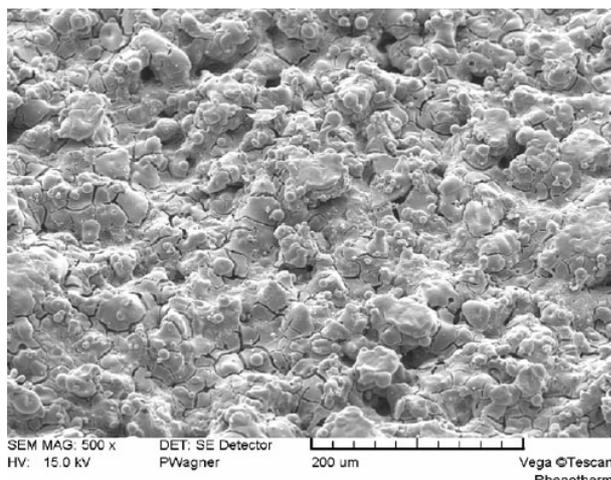


Abb. 4.2.1.2: Hierarchisch strukturierte Beschichtung der Muster 289_-292_E08, appliziert auf eine thermische Spritzschicht. Auch auf diesem Muster sind Artefakte des Trocken- und Sinterprozesses zu erkennen (Risse in der Beschichtungsmatrix), die aber i.Ggs. zu Muster 807_A08 nicht die Struktur dominieren. Diese Beschichtung wäre nicht korrosionsschützend.

etwa $\frac{3}{4}$ der Strukturen feiner bzw. kleiner in ihrer Höhe sind, als von den pflanzlichen Vorbildern vorgegeben ist (s. Abschn. 2.1.1).

Die Abbildung 4.2.1.3b zeigt dieselbe Oberfläche, die bei einer erheblich kleineren Grenzwellenlänge ($L_c = 47 \mu\text{m}$) analysiert wurde. Die bei der Erzeugung des oberen Histogramms herausgefilterten kurzwelligen Bestandteile des Rauheitsspektrums werden hier besonders betont. Es zeigt sich, dass innerhalb dieser Grenzwellenlänge etwa $\frac{3}{4}$ aller Rauheitswerte im Bereich zwischen -6 und $+6 \mu\text{m}$ angesiedelt sind. Eine feine Strukturierung ist offensichtlich nachweisbar – auch wenn Sinterartefakte wie Schlammrisse teilweise in diese Rauheitssummierung mit einbezogen wurden.

Werden beide Aussagen miteinander kombiniert, so erhält man von den Mustern 289_- 292_E08 das Bild einer hierarchisch fein strukturierten Oberfläche, deren Strukturen zum größten Teil innerhalb der durch die pflanzlichen Vorbilder gesetzten Parametersätze liegen. Ein Vergleich mit dem REM-Bild (Abb. 4.2.1.2) der Musteroberfläche unterstützt diese Auffassung.

Ungewohnt für das Auge des Betrachters ist allerdings die im Vergleich zu den pflanzlichen Vorbildern chaotischere Strukturierung, die hier nicht – wie bei Entstehungsprozessen in der belebten Natur – geometrischen Regeln folgt, sondern tatsächlich zufällig ist, mit einem gewissen Grad an Reproduzierbarkeit. Die möglicherweise notwendige hohe Ordnung der Strukturen, die die untersuchten Pflanzenoberflächen indizieren, ist bei dieser – und bei anderen in dieser Arbeit hergestellten technischen Oberflächen – nicht erzeugbar. Trotz alledem zeigen nahezu alle hier erzeugten, hierarchisch strukturierten, fluorpolymer- oder silikonbeschichteten Oberflächen eine Wirksamkeit entweder gegenüber Wasser oder gegenüber Klebstoffen oder sogar gegenüber beidem.

Wie bereits beschrieben, bildet das keramische Flammgespritzpulver eine sehr feine, poröse Struktur. Abb. 3.3.3.14 stellt dar, dass die Rauheit des beschichteten Musters im Gegensatz zu den übrigen Rauheits-Messergebnissen beschichteter therm. Spritzschichten größer ist als die der bloßen Spritzschicht. Wie auf der REM-Aufnahme (Abb. 4.2.1.2) zu erkennen, baut sich die Beschichtung regelrecht auf. Dabei werden größere Spitzenwerte erreicht, als bei der thermischen Spritzschicht alleine. Dies ist durchaus nicht optimal, da durch die an sich schon ausreichende feine Struktur der Spritzschicht eine gleichmäßige Übersichtung mit filmbildenden Fluorpolymer, auf das ebenfalls gleichmäßig verteilt die PTFE-Strukturgeber aufgebracht und eingesintert werden, das bessere Ergebnis verspräche.

Hier tritt eine methodische Schwachstelle der Versuchsdurchführung deutlich zutage: da hier ausschließlich mit bereits vorhandenen Produktionsmaterialien und -geräten gearbeitet und zudem eine Feinstverteilung des PTFE-Pulvers beim Industriepartner noch nie vorher erprobt wurde, fehlte die einerseits die Erfahrung sowie andererseits im Anschluss an die Entwicklung dieser Modifikation die notwendige Zeit zur Optimierung der Methode.

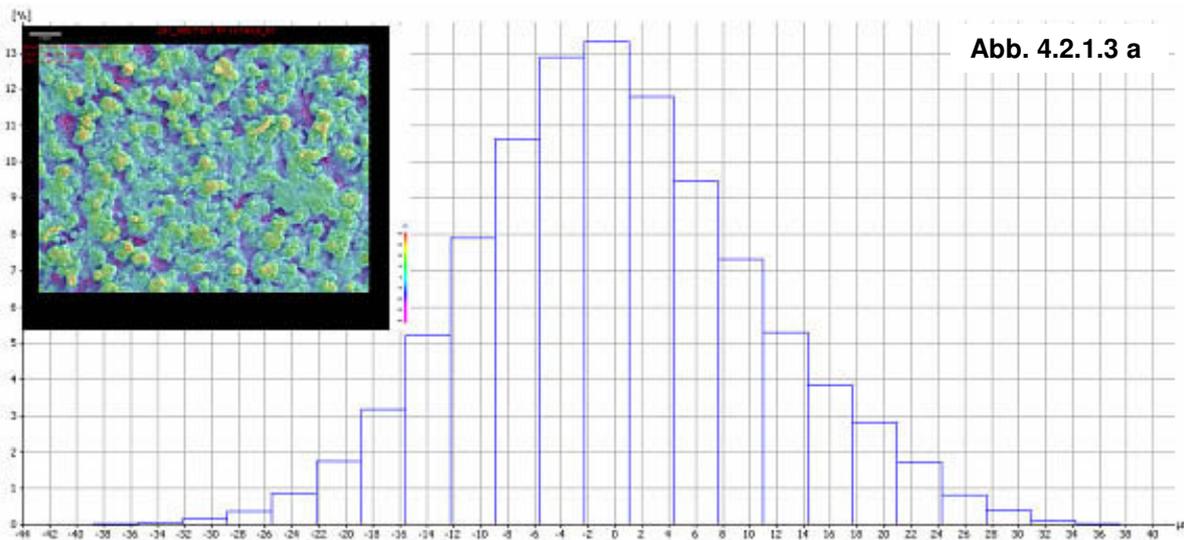


Abb. 4.2.1.3 a

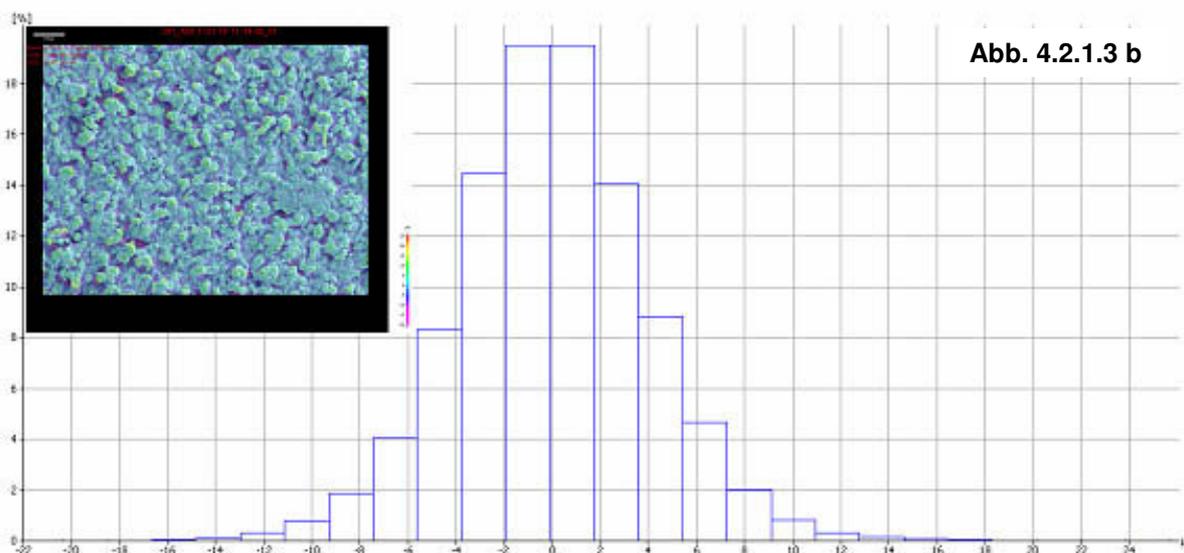


Abb. 4.2.1.3 b

Abb. 4.2.1.3 a und b: Rauheitsverteilung beim Muster 289_A08 (exemplarisch für die besprochenen Serie), im oberen Diagramm A bei der Grenzwellenlänge $L_c = 201 \mu\text{m}$, im unteren Diagramm B bei $L_c = 47 \mu\text{m}$. Durch die flexible Anpassung der Grenzwellenlänge werden jeweils andere Wellenlängen des Wertespektrums betont resp. herausgefiltert. Das obere Histogramm zeigt die Verteilung der Rauheitswerte im 10'er μm -Bereich, während das untere die Feinrauheit im unteren μm -Bereich dokumentiert.

c) Rauheit eines PTFE-basierten Strukturlacks in Kombination mit thermischen Spritzschichten:

Wie bereits in der generellen Besprechung zum Thema Strukturlack in der Diskussion unter 4.2 erwähnt, wurden Strukturlacke mit faserförmigen Materialien als Strukturgeber erprobt (siehe Abb. 4.2.2). Diese Modifikation wurde auf der Musterserie 684 - 702_A/E08 (s. Abb. 3.3.3.17) getestet. Diese Musterreihe ist nicht von stringentem Modifikationsaufbau geprägt, jedoch wegen eines

besonderen Aspekts durchaus wertvoll für die Beurteilung der artifiziellen Erzeugung hierarchisch aufgebauter, anti-adhäsiver Beschichtungen: einerseits sind die Strukturgrößen zu groß, um in das Zielschema der pflanzlichen Rauheitsparameter zu passen, andererseits ist jedoch wegen der ausschließlichen Verwendung von PTFE als Beschichtungsmaterial eine sub- μm -Struktur ausgeprägt (siehe dazu auch die Abb. 3.3.3.17 und 4.3.1.7). Dass trotz der bekanntermaßen starken Hydrophobie des PTFE und trotz der vorhandenen sub-Mikrostruktur keine Selbstreinigung oder keine Unbenetzbarkeit auftreten, sondern die Wassertropfen in der Struktur kleben, hat vermutlich drei Gründe: 1. der Strukturgeber bildet Benetzungssspots,

2. PTFE alleine ist nicht so hydrophob wie FEP bzw. eine Mischung aus Fluorpolymeren,
3. die Beschichtung bildet Mikroporen aus.

Bereits einer der drei Gründe würde ausreichen, um zumindest Kontaktwinkelmessungen deutlich negativ zu beeinflussen.

4.3 Bewertung der Oberflächenenergie

4.3.1 Kontaktwinkelmessungen

Die Messung der statischen Kontaktwinkel zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie hat sich ab einer bestimmten Modifikation als unabdingbar zur weiteren Unterscheidung von Oberflächeneigenschaften herausgestellt. Während der ersten Musterserien, die z.T. nur mit TEL hydrophobiert waren, wurde diese Methode im Vergleich zwischen den beschichteten Mustern und den Zonyl-beschichteten Referenzmustern aus den unter 3.6 dargestellten Umständen nur gelegentlich angewandt. Wie in Abb. 3.4.1 jedoch gut zu erkennen ist, wurden die Muster mit der Zeit so gut, dass ein feineres Analyseverfahren zur Differenzierung herangezogen werden musste: durch die Messung der Kontaktwinkel konnte festgestellt werden, dass - bis auf wenige Modifikationen - durchschnittlich 140° für Wasser sowie etwa 110° für Dijodmethan gemessen werden konnte. Im Vergleich zu frühen Mustern und unstrukturierten Beschichtungsoberflächen sind die strukturierten Oberflächen sehr gut ausgefallen.

Ebenfalls in Abb. 3.4.1 ist zu erkennen, dass eine relativ einfache Modifikation (122_A08) einen sehr hohen Kontaktwinkel zu Wasser aufweist, nämlich 168° . Es handelt sich hierbei um eine flache Sandstrahlung, überstrukturiert mit Metco (AC) 130 und abschließend hydrophobiert mit einer FEP-Dispersion, die zwischen 10 und 30 μm Schichtstärke aufweist. Beim Industriepartner ist bekannt, dass Fluorethylenpropylen (FEP) gegenüber wässrigen Medien teilweise eine bessere Hydrophobie bzw. Antihafteigenschaft aufweist als PTFE. Der Grund kann nicht seine Oberflächenspannung von 18,7 - 19,0 mN/m sein, denn PTFE deckt diesen Bereich ebenfalls ab (15,6 - 21,9 mN/m). Anhand dieser Zahlen (Krüss Informationen) ist allerdings der etwas weitere Bereich des PTFE bemerkenswert.

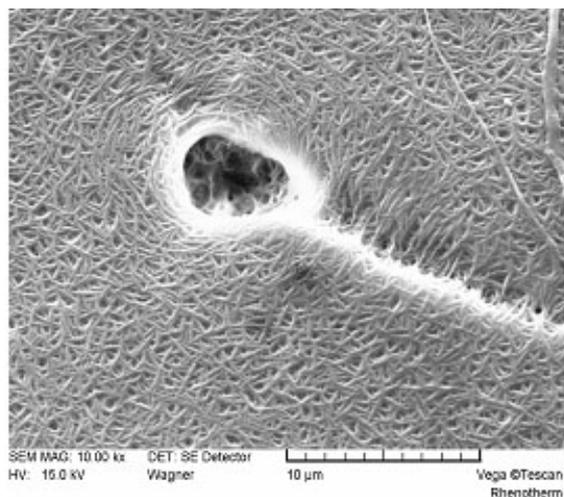


Abb. 4.3.1.1: Nahaufnahme einer PTFE-Beschichtung. Deutlich sind die netzartige Struktur, die aus aneinander liegenden PTFE-Molekülen gebildet wird, sowie eine größere Pore zu erkennen. Allerdings sieht nicht jede PTFE-Oberfläche so aus – warum ist bislang unklar.

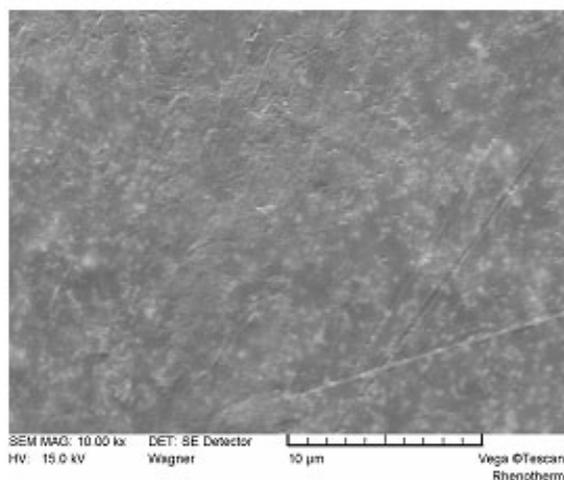


Abb. 4.3.1.2: Nahaufnahme einer PFA-Beschichtung mit derselben Vergrößerung wie in Abb. 4.3.1.1. Hier sind keine Öffnungen zwischen einzelnen Molekülen oder Partikeln sichtbar, da alle beteiligten Fluorpolymere sauber miteinander verschmolzen sind.

Diese weite Spanne könnte der Grund dafür sein, dass PTFE häufig nicht so gute Eigenschaften in Bezug auf die Hydrophobie der Beschichtungs-oberfläche aufweist wie FEP.

Da PTFE kein Thermoplast im eigentlichen Sinne ist, versintern die Moleküle nicht miteinander, vielmehr vergelen sie und kleben so aneinander. Dies führt zu netzartigen Strukturen (siehe Abb. 4.3.1.1), die gelegentlich von Poren gestört sein können. Diese nicht geschlossene Matrix aus PTFE verursacht auch die Wasserdampfdurchlässigkeit des PTFE, was bei der berühmten TEFLON®-Pfanne in der Unterwanderung der Beschichtung mit Wasserdampf und damit langfristig in der Ablösung der Beschichtung resultiert.

FEP und PFA hingegen verschmelzen bei der Überschreitung des Schmelzpunkts und bilden somit theoretisch völlig geschlossene und glatte Kunststoffoberflächen, wie in Abb. 4.3.1.2 zu erkennen ist (man beachte, dass dieselbe Vergrößerung vorliegt wie in Abb. 4.3.1.1).

Eine Gemeinsamkeit weisen alle eingesetzten Fluorpolymere im allgemeinen Schmelzverhalten auf: in Querschliffen ist zu erkennen, dass alle herkömmlich eingesinterten Beschichtungen von den Spitzen in die Täler der Mikrostrukturen ablaufen.

Aus diesem Grund wurde mit Sinteremperaturen am jeweiligen Schmelzpunkt experimentiert. Ein weiterer experimenteller Ansatz war das Aufbringen von Strukturgebern aus PTFE: diese Partikel wurden durch die deutliche Unterschreitung ihres Schmelzpunkts daran gehindert, zu verlaufen. Außerdem wurde durch die Sinterung am Schmelzpunkt des unterliegenden Fluorpolymers verhindert, dass es zu stark aufweicht und so die PTFE-Partikel verschluckt (siehe Abschn. 2.2.1 f)

Bei den in Abb. 3.4.1 besprochenen Musteroberflächen handelt es sich in sieben Fällen um solcherart erzeugte Modifikationen: 231_E08 (FEP/PTFE), 235_E08 (PFA/PTFE), 291_A08 (FEP/PTFE), 371_E08 (PFA/PTFE) sowie 798_A08 (FEP/PTFE), 803_A08 (PFA/PTFE) und 807_A08 (PFA/PTFE) wurden mit PTFE-Partikeln mikrostrukturiert.

Die Ergebnisse zeigen eine Überschneidung der Messwerte, die mit statischen Kontaktwinkelmessungen generiert wurden: der Wasserkontaktwinkel ist in allen Fällen höher als 140° , im Fall des Musters 798_A08 ug/gs sogar höher als 160° und der Dijodmethan-Kontaktwinkel liegt mit Ausnahme der Muster 235_E08 sowie 798_A08gs im Wertebereich zwischen 120° und 130° . Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass einerseits die Strukturdimensionen der Oberfläche sehr ähnlich sind. Andererseits ist die Chemie der Oberflächen sehr ähnlich, da die äußersten Strukturanteile immer aus demselben PTFE-Pulver (TF9207) hergestellt worden sind. Leider ist die Flächendeckung der PTFE-Partikel nicht so ausgefallen ist, dass ein Wassertropfen nur mit ihnen in Kontakt kommen würde (s. Tafel 3.3.3.1, Muster 231_E08, 264_E08, 291_A08 sowie 798_A08). D.h. dass das unterliegende Fluorpolymer (FEP, PFA) ebenfalls in Kontakt zur Flüssigkeit gerät.

Bei den Mustern 122_A08 und 798_A08 gs sind die Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten sehr ähnlich, obwohl die Strukturierung und die chemische Zusammensetzung der Oberflächen verschieden sind: die kombinierte Struktur aus PTFE-Partikeln auf FEP-Basismaterial einerseits und der Unterstrukturierung durch Sandstrahlung andererseits ist annähernd ebenso wirkungsvoll wie die FEP-Beschichtung des keramischen Flammgespritzuntergrunds. I.Ggs. zu den Ergebnissen auf der nicht sandgestrahlten Seite (798_A08 ug) ist die Streuung der Kontaktwinkel bei Dijodmethan geringer. Die Kontaktwinkel für Wasser sind fast identisch (162° für 798_A08 ug zu 160° für 798_A08 gs) und in den Spitzenwerten erreichen beide Strukturvarianten fast 168° - genauso viel wie bei 122_A08, bei dem PTFE keinen Einfluss hat.

Daraus resultieren drei Fragen:

1. ist es möglich, dass trotz der sehr unterschiedlichen Oberflächenenergiewerte der Fluorpolymere (s. Tab. 2.2.1.1) dies nur einen geringen Einfluss auf das Benetzungsverhalten ausübt?
2. ist es möglich, dass die PTFE-Partikel auf dem jeweiligen Basislack keine Wirkung haben?
3. welchen Einfluss hat die unterliegende Feinstruktur aus Sandstrahlung oder thermischer Spritzschicht?

Zur Beantwortung der Frage 1 kann festgestellt werden: anhand der Wasserkontaktwinkel ist eine Unterscheidung zwischen hierarchischen Strukturen aus PTFE auf Basis von FEP oder PFA unter Schwierigkeiten möglich. Dies belegen die Muster 231_E08, 235_E08, 291_A08 sowie 371_E08, die alle eine feinstrukturierte unterliegende Rauheit in Form von thermischen Spritzschichten und einen darauf applizierten Strukturlack aus PTFE-Partikeln und FEP- oder PFA-Basislack aufweisen. Alle Wasserkontaktwinkel bewegen sich im Rahmen von ca. 135° - 150° für Wasser. Die Kontaktwinkel für Dijodmethan unterscheiden sich dem gegenüber deutlich, doch ist eine Zuordnung zum Basisfluorpolymer trotzdem nicht möglich: einmal variieren die Kontaktwinkel zwischen 93° und 117° beim Muster 235_E08, ein andermal zwischen 118° und 130° für 371_E08 – beide Modifikationen sind mit dem kombinierten Strukturlack aus PTFE/PFA beschichtet.

Trotzdem zeigen die PFA-beschichteten Muster jedoch eine gemeinsame Tendenz: sie weisen im Vergleich zu einer FEP-Beschichtung jeweils die geringeren mittleren Kontaktwinkel sowie die größeren mittleren Abrollwinkel auf. (vergl. Abb. 3.4.1 und -2). Leider wurde versäumt, vom Musterpaar 122_/124_A08 (jeweils unstrukturiertes Beschichtungsmaterial, Schichtstärke 10 - $30\mu\text{m}$, über einer keramischer thermischer Spritzschicht Metco (AC) 130)) die Oberflächenenergie zu ermitteln. Da zu den an sich interessanten Wasserkontaktwinkeln von 168° resp. 142° schlechte

Abrollwinkel für Wasser von 58° resp. 63° ermittelt wurden, stellten diese sehr einfachen Modifikationen in der Entwicklung nur einen wenig beachteten Zwischenschritt dar. Eine Kombination von Fluorpolymeren mit unterschiedlichen Oberflächenenergiewerten verringert Unterschiede hinsichtlich des Benetzungsverhaltens, trotz allem üben sie einen messbaren Einfluss aus.

Die Antwort auf die Frage 2 lautet, dass die PTFE-Partikel als zusätzliche Überstruktur von Einfluss gewesen sind. Die unterschiedlichen Kontakt- sowie Abrollwinkel lassen sich bei aller gebotenen Vorsicht auf das unterliegende Fluorpolymer zurückführen. Tatsächlich strukturieren die PTFE-Partikel die Oberfläche oberhalb des Fluorpolymerbasislacks (s. Tafel 3.3.3.1 und Abb. 3.3.3.6 sowie 3.4.3.13). Anhand der Maßstabsbalken ist zu erkennen, dass eine feine und v.a. flächendeckende Überstrukturierung mittels der PTFE-Partikel nicht gelungen ist – es klaffen immer noch große Lücken zwischen den PTFE-Partikeln, die teilweise regelrechte Haufen gebildet haben. Unklar ist, ob in den „leer“ wirkenden Bereichen gar keine PTFE-Partikel vorliegen, oder ob sie sehr fein sind und evt. von Basislack „verschluckt“ wurden. Letzteres sollte durch das „Untersintern“ (vergl. Abschn. 2.2.1 f) verhindert werden. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, dass sehr feine Partikel aufgenommen worden sind. Um dazu fundierte Aussagen zu treffen fehlte die notwendige Feinanalytik, zumal es sich bei beiden Materialien um chemisch sehr ähnliche Verbindungen handelt.

Zur Beantwortung der Frage 3: die zugrunde liegende metallene Strukturierung aus unterschiedlichen thermischen Spritzmaterialien scheint nur eine sehr geringfügige Auswirkung auf das Benetzungsverhalten der untersuchten Probengruppe auszuüben. Wie in Abschnitt 3.3.2 dargestellt worden ist, reduziert sich die Rauheit der unterliegenden thermischen Spritzschicht beim Muster 122_A08 im Vergleich zu seinem unbeschichteten Referenzmuster um etwa 25%. Das prägt sich angesichts der Kontakt- und Abrollwinkel jedoch nicht nachteilig aus. Die mit Strukturlack aus PTFE-Partikeln beschichteten Muster (ausgenommen 687_A08, 694_A08, 702_A08 sowie 794_A08) weisen eine ebenfalls reduzierte Rauheit im Vergleich zu einer unbeschichteten thermischen Spritzschicht auf (s. Abb. 3.3.3.8 - .12). Einzige Ausnahme ist 289_E08, bei dem die sehr feine Rauheit der thermischen Spritzschicht etwas geringer ist als die des applizierten Strukturlacks (s. Abb. 3.3.3.14 und -.15). Die Muster 687_A08, 694_A08, 702_A08 bestehen aus einer anderen Variante eines gefüllten Strukturlacks, auf dem im weiteren Verlauf näher eingegangen wird. Auch war die Rauheit der unterliegenden Drahtspritzschicht größer (s. Abb. 3.3.3.16 und -17) als die der übrigen Muster, weshalb sie sich stärker auf die Oberfläche ausprägte. 794_A08 zeigt eine besonders grobe Strukturierung (s. Tafel 3.3.3.1 und Abb. 3.3.3.6), der es auf den Spitzen der erzeugten Struktur an Feinstrukturen im unteren μm -Bereich mangelte. Dies wird in den Kontakt- und Abrollwinkelwerten deutlich (Kontaktwinkel $125^\circ \pm 6^\circ$ sowie Abrollwinkel $38^\circ \pm 5^\circ$ für Wasser).

Sonderstellungen nehmen die mit Silikonen beschichteten Muster sowie 368_E08, das mit dem Fluornetzmittel Zonyl dünn beschichtet wurde, ein. Silikone haben als geschlossene Matrix keine hervorragenden hydrophoben Eigenschaften und können auch über eine Mikrostrukturierung des Substrats nicht darin gesteigert werden. Ausnahmen davon sind fluoridierte Silikone, die jedoch in die

vorliegende Arbeit nicht mit einbezogen wurden. Silikonbeschichtete Muster werden daher in der Betrachtung der Kontakt- und Abrollwinkel nicht weiter berücksichtigt.

368_E08 ist ein galvanisch nanostrukturiertes Substrat, das mit dem genannten Netzmittel hydrophobiert wurde – es handelt sich hierbei also um eine Oberflächenstrukturierung völlig anderer Dimension, als bei den übrigen Mustern. Diese Modifikation wird im weiteren Verlauf noch eingehender besprochen.

Unbefriedigend ist die Feststellung, dass manche Oberflächen einen sehr guten Kontakt- oder Abrollwinkel wegen der als Überstruktur aufgetragenen PTFE-Partikel aufweisen, während andere Muster aufgrund ihres Beschichtungsfilms aus PTFE besonders schlechte Werte haben.

Dieser Widerspruch ist nicht einfach zu erklären.

Eine Möglichkeit könnte die Chemie der verwendeten PTFE-Varianten sein: die Partikel (TF 9207) werden von Dyneon hergestellt, während die Dispersion (852N-202) von DuPont hergestellt wird. Es ist nicht davon auszugehen, dass beide Produkte über identische Rohstoffe und Hilfsstoffzusammensetzungen verfügen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass in der Dispersion selbst nach dem Sinterprozess noch Rückstände der beigemengten Chemikalien zu finden sind.

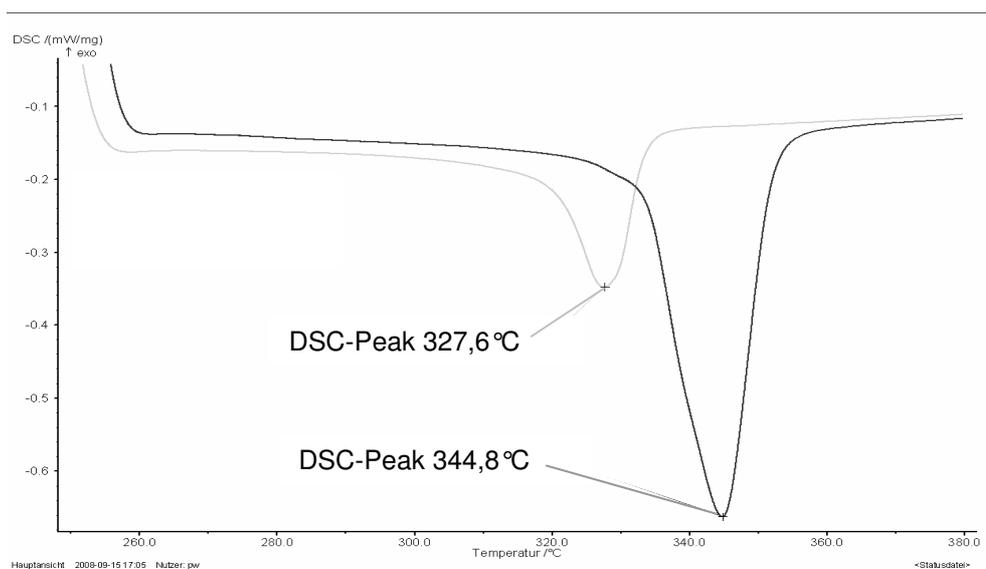


Abb. 4.3.1.3: Schmelzdiagramm von ungesintertem PTFE. In der Probe lag ungesintertes PTFE vor, was in der oberen Kurve durch den Schmelzpeak bei 327,6 °C angezeigt wird. Die Schmelztemperatur beim 2. Heizzyklus ist mit 344,8 °C bedeutend höher. Das zeigt, dass die Kristallitform des PTFE, die durch die Herstellung bedingt war, durch die thermischen Einflüsse des Sinterns (bzw. hier der Aufschmelzung) verändert worden ist.

Eine weitere Möglichkeit ist die Veränderung des kristallinen Zustands während des Sinterprozesses: da die Dispersion bei ca. 380 °C eingesintert wurde, die Partikel jedoch maximal der Schmelztemperatur des unterliegenden Fluorpolymers ausgesetzt waren (254 bzw. 306 °C), ist im zweiten Fall die Schmelztemperatur des PTFE mit ca. 327 °C nicht erreicht worden und mithin wurde die Kristallitform nicht verändert (s. Abb. 4.3.1.3).

Die beste Erklärung stellt jedoch die Strukturierung der Oberfläche dar: auch wenn die PTFE-Dispersion in einer sehr feinen Mikrostruktur versintert wurde, ist die durch den Auftrag der PTFE-Partikel erzeugte hierarchische Struktur in Kombination aus Rauheit und Chemie wahrscheinlich hydrophober als der aus der Dispersion erzeugte Film, der zusätzlich auch noch stark mikroporös ist (s. Abb. 4.2.2, 4.3.1.1 und -7).

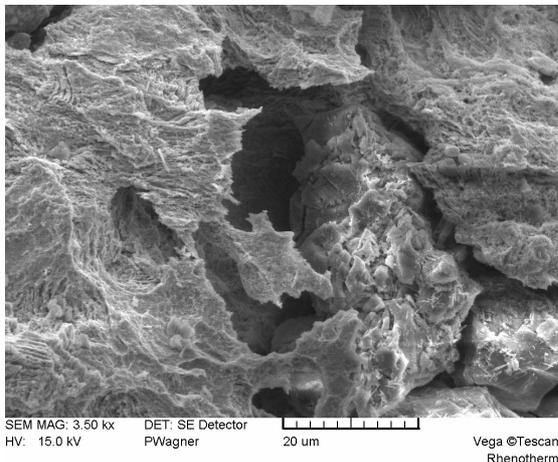


Abb. 4.3.1.4: REM-Aufnahme einer galvanisierten Edelstahloberfläche. Zu erkennen ist eine feine Struktur.

Innerhalb der getesteten Modifikationen nimmt 368_E08 eine Sonderposition ein: es handelt sich hierbei um eine galvanisch nanostrukturierte Metcoloy 5-Drahtspritzung, die mit dem Fluornetzmittel Zonyl FSP überschichtet wurde. Die Strukturierung ist extrem fein (siehe Abb. 4.3.1.4) und die Beschichtung ist so dünn, dass sie selbst mit dem REM nicht sichtbar gemacht werden konnte. Tests belegen jedoch eindeutig ihr Vorhandensein.

Diese Muster führen zur kritischen Betrachtung der verwendeten Testmethoden, da tatsächlich alle feinen Analysemethoden keine den makroskopischen Effekten entsprechenden Ergebnisse gebracht haben.

Makroskopisch bestehen die Muster nicht durch ihre Optik, da die dünne Beschichtung die galvanische Veränderung des Metalls nicht kaschiert. Gerade die galvanisch nanostrukturierten Edelstähle zeichnen sich eher durch eine Leder- oder Rostoptik aus.

Wie in Kap. 3.4 dargestellt, weisen sie jedoch völlig überraschende hydrophobe und anti-adhäsive Eigenschaften auf, da sie für kurze Zeiträume bis zu 30 Min. völlig unbenetzbar sind. So perlt fließendes Wasser genauso ab wie manuell aufgesetzte Tropfen (20 µl) und auch das Eintauchen in Wasser führt in keinem Fall zu Benetzung selbst kleiner Bereiche (siehe Abb. 3.4.8).

Die Messwerte der Kontaktwinkelmessung und die daraus resultierenden Oberflächenenergiewerte sowie die Kippwinkel untermauern diese Befunde leider nicht: mit ca. 135° ist der Kontaktwinkel mit Wasser nur durchschnittlich gut, ebenso der Abrollwinkel von nur 19° (±5°). Tropfen, die manuell mit einer Mikropipette direkt auf die Oberfläche gesetzt wurden, rollten schon bei leichtem Ankippen der Musterplatten.

Um mögliche hohe Einpress- oder Auftreffdrücke bei der Tropfendosierung durch die automatische Dosiereinheit zu vermeiden, wurden die Dosiergeschwindigkeit sowie -höhe variiert, doch auch dies führte nicht zu einheitlichen Ergebnissen innerhalb einer Messreihe von 10 Tropfen.

Außerdem treten bei den Zonyl-beschichteten, galvanisierten Edelstahloberflächen Effekte auf, die bei anderen, anders modifizierten Mustern (z.B. 694_A08, 702_A08), ebenfalls zu beobachten sind: eine Änderung des Benetzungsverhalten vom Cassie-Baxter- hin zum Wenzelstadium.

Innerhalb der Dosierzeit des 15 µl-Tropfens bzw. in der darauf folgenden Sekunde, während der die Apparatur zur Messung des Abrollwinkels gekippt wurde, „klebte“ der Tropfen auf der Oberfläche an.

Dies ist folgendermaßen zu erklären: beim ersten Kontakt zwischen Wasser und der Oberfläche überwiegen ausschließlich die durch die extrem mikrorauhe Oberfläche noch verstärkten hydrophoben Eigenschaften – der Tropfen kugelt sich sehr stark ab und kann durch leichtes Neigen der Oberfläche in rollende Bewegung gesetzt werden. Daher sind bei schnellem Auftropfen und anschließender Anwinkelung der Oberfläche sehr geringe Kippwinkel zu beobachten gewesen ($< 10^\circ$).

Ruht der Tropfen auf der Oberfläche, kompensiert in Teilbereichen der Tropfen-interne Laplace-Druck (P_{Laplace}) den hydrophoben Effekt der Verringerung der Oberflächenkontakte. Mit einem Binokular konnte beobachtet werden, wie unterhalb der Aufstandsfläche wenige Sekunden nach dem Aufsetzen des Tropfens die in der Struktur gefangene Luft verdrängt wurde und der „Silberspiegel“ dunkle Flecken bekam.

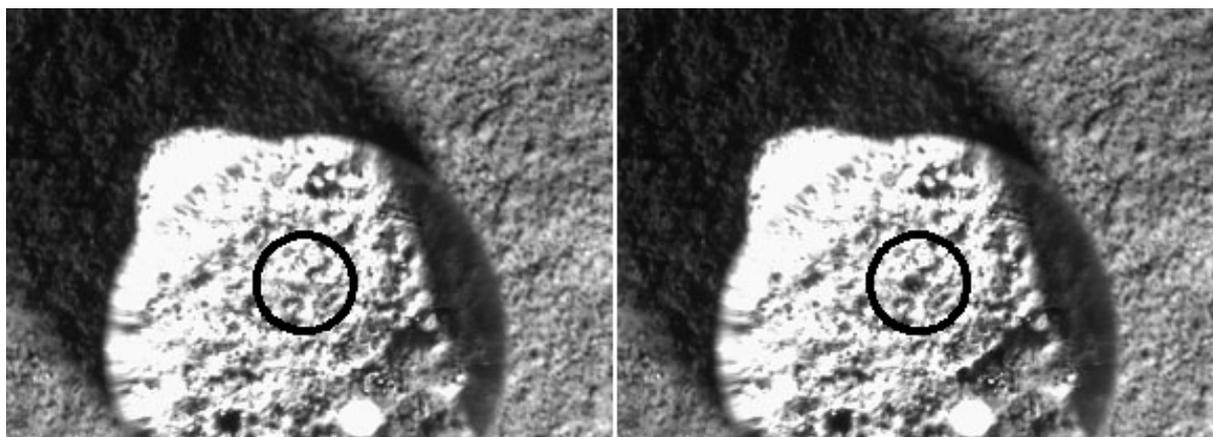


Abb. 4.3.1.5: Bildsequenz eines Benetzungsvorgangs auf dem Muster 687_A08. Beide Bilder wurden wenige Sekunden nacheinander aufgenommen und zeigen infolge von P_{Laplace} die Verdrängung der in der Struktur eingefangenen Luft (z.B. im Kreis) unterhalb der Tropfenaufstandsfläche in die Kapillaren der Beschichtung.

Damit werden Beobachtungen von Lafuma und Quéré (Lafuma & Quéré, 2003) widerlegt. Die beiden Autoren konnten keinen Übergang der Benetzungszustände von Cassie-Baxter nach Wenzel für Fluorpolymere feststellen. Bormashenko et al (2007b) geben dafür eine einleuchtende Erklärung: die hohe intrinsische Hydrophobie der von den beiden vorgenannten Autoren verwendeten Fluorpolymere habe einen sehr hohen P_{Laplace} erfordert. Außerdem geben Bormashenko et al. in der selben Publikation zu bedenken, dass größere Tropfen ($> 5 \mu\text{l}$) bereits durch ihr Gewicht („weight“) die Art und Weise der Benetzung beeinflussen. Im diskutierten Fall für die Musteroberflächen um Nr. 368_E08 ist dies sicherlich von großer Wichtigkeit, da davon auszugehen ist, dass der Maßstab der Porosität in etwa ähnlich dem in der Untersuchung Lafumas ist. Gleichwohl ist aber bekannt, dass größere Tropfen eher hohe Kontaktwinkel und eine Benetzung innerhalb des Cassie-Baxter-Regimes aufweisen (Marmur, 2006 sowie nochmals unterstützt durch Bormashenko et al., 2007).

Der beobachtete Effekt konnte auch bei PTFE-beschichteten Mustern mit einer vollkommen andersartigen Rauheit und Struktur nachgewiesen werden. Diese Oberflächen (687_A - 702_E08) stellen sich deutlich porös dar (siehe dazu Abb. 3.3.3.17 rechts sowie 4.3.1.5 und -6). Die Verdrängung der in der Struktur eingefangenen Luft konnte sogar im Film festgehalten werden. Bei diesen Mustern ist außer der Verwendung eines größeren Tropfenvolumens (im Vergleich zu Lafuma & Quéré, 2003) noch eine Vergrößerung der Porendurchmesser (1 - 3 μm) anzunehmen.

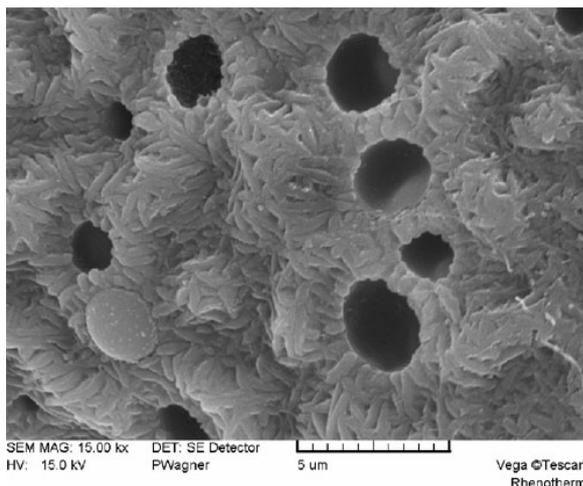


Abb. 4.3.1.6: REM-Aufnahme der PTFE-Beschichtung der Musterserie 687_A - 702_E08. Die Beschichtung zeigt eine eigene Mikrostruktur, die wahrscheinlich durch die PTFE-Moleküle selber verursacht ist. Andererseits sind Poren zu erkennen, durch die die unter dem Tropfen eingeschlossene Luft entweichen kann.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine größere Anzahl von unterschiedlichen Mustern hinsichtlich des Silberspiegels getestet.

Wie in Tab. 3.5.1 dargestellt ist, lassen sich die untersuchten Muster grob in drei Kategorien einteilen:

1. silikonbeschichtete Muster,
2. mit gefülltem PTFE beschichtete Muster (Serie 686_A08 - 704_A08 mit Ausnahmen), wie oben besprochen und
3. die mit PTFE-Partikeln überstrukturierten Muster auf FEP- und PFA-Basis.

Die unter Punkt 1 genannten Silikone zeichneten sich – wie bereits weiter oben erwähnt – nicht durch herausragende Hydrophobie aus. Der Vorteil der hier verwendeten handelsüblichen Silikone liegt im Bereich der Anti-Adhäsion speziell von Klebstoffen. Ihre schlechten Benetzungseigenschaften behalten sie selbst auf einem mikrostrukturierten Substrat bei. Außerdem ist nicht auszuschließen gewesen, dass der durch Tauchen erzeugte Silikonfilm beim Abtrocknen zerrissen ist und daher noch unbeschichtetes Substrat in Kontakt mit Wasser gekommen ist.

Die unter 2. erwähnten Muster zeigen das oben besprochene Phänomen der Mikroporosität der Beschichtung auf. Damit ist erklärlich, dass sie im Laufe der Versuchszeit schnell benetzen. Außerdem benetzten viele Oberflächen an der Stelle der vorausgegangenen Klebebandabzugstests schneller als auf dem Rest der Fläche (s. Tab. 3.4.1). Dies kann zwei Gründen haben: durch die hohe Klebkraft des Acrylat-Klebebands wurde a) teilweise die Oberfläche beschädigt bzw. b) setzte sich auch Kleber in den Strukturen ab, der durch seine hydrophilen Eigenschaften zur Benetzung beitrug.

Die in Punkt 3. zusammengefassten Muster weisen sehr gute Eigenschaften auf. Viele halten in den Strukturen Luft für bis zu drei Stunden, eins sogar bis zu 18h (Muster 238_E08). Warum dies so ist, lässt sich nicht erklären, da weder das „Geschwistermuster“ 237_A08 noch die Beschichtungskombination PFA + PTFE bei anderen Mustern eine derart ausgezeichnete Wirkung hat.

Hinsichtlich der Wirksamkeit der einzelnen Beschichtungsvariation und der Unterstruktur sind keine definitiven Zusammenhänge zu finden.

Ein Erklärungsansatz für das sehr unterschiedliche Langzeitverhalten der FEP/PTFE-, PFA/PTFE- sowie PFA/PPSO₂-Modifikationen kann die Geschlossenheit der Basis-Fluorpolymerbeschichtung sein: wie die Abbildungen auf Tafel 3.3.3.1 sowie die in den Abschnitten 3.3.3 und 4.2 dargestellten Beispiele für Strukturlacke zeigen, ist häufig die an ihrem Schmelzpunkt „eingesinterte“ FEP- oder PFA-Beschichtung rissig, möglicherweise, da sie zu dünn aufgetragen worden ist oder während des Auftrags bereits abtrocknete und so den Kontakt zum Substrat verloren hatte.

Die mit PFA/PPSO₂ beschichteten Muster stellen diesbezüglich eine Besonderheit dar, da die PFA-Beschichtung zur Aufnahme der 20 µm messenden Ceramer-Partikel etwas dicker gespritzt worden ist und daher rissfreier ist. Des Weiteren wurden viele Ceramer-Partikel durch den vorausgegangenen Klebeband-Abzugstest aus der Oberfläche gerissen, wodurch neue, feinere Strukturen verursacht wurden. Diese Prozedur ist allerdings kein geeigneter Weg zur Erzeugung solcher Beschichtungseigenschaften.

4.3.2 Oberflächenenergiebestimmung

Wie in Abschnitt 2.2.3.3.1 bereits ausführlich dargestellt wurde, ist die Art und Weise der Oberflächenenergieberechnung sowohl abhängig von der Messgenauigkeit der Apparatur als auch von den zur Berechnung verwendeten Theorien.

Der Wasserkontaktwinkel ist ein Maß für die Benetzungseigenschaften einer Festkörperoberfläche und wird in Kombination mit den Kontaktwinkelwerten einer völlig unpolaren Flüssigkeit – erhoben auf demselben Festkörper – zur Berechnung der Freien Oberflächenenergie SFE und der Grenzflächenspannung IFT verwendet. Der SFE-Wert summiert sich aus den SFE-Teilwerten für die polare und unpolare Testflüssigkeit. Wie weiter oben bereits dargestellt, ist das Messgerät Krüss DSA 100 mit einer doppelten Dosiereinheit ausgestattet, die den Einsatz von Wasser als polarer und Dijodmethan als unpolarer Testflüssigkeit erlaubt.

Für Fluorpolymere ist ein SFE-Wert von 14,6 mN/m angegeben, der sich auf Messungen auf gepresstem PTFE bezieht. Die Struktur dieser Referenzprobe ist vernachlässigbar klein, was sich als gravierendes Problem in den SFE-Werten strukturierter superhydrophober Oberflächen ausdrückt: u.U. werden negative Werte für den polaren Anteil berechnet (s. Abb. 3.4.3).

Im besten Fall könnte man so ein Ergebnis als den zahlenmäßigen Ausdruck von Superhydrophobie ansehen, aber es handelt sich hierbei um eine grundsätzliche Schwäche der zur Berechnung herangezogenen Ansätze von Zisman (1964), Fowkes (1964), Owen-Wendt-Rabel-Kaelble (1969, 1970, 1971) oder Wu (1971, 1973), die für mikrostrukturierte Festkörperoberflächen unzutreffend oder zumindest unzureichend sind. Alle genannten theoretischen Ansätze sind auf mehr oder weniger glatte Oberfläche bezogen. Der Ansatz von Van Oss & Good (1989) wurde im Laufe der letzten Versuchsreihen in Betracht gezogen, konnte aber vor Beendigung der Versuche nicht mehr umfangreich umgesetzt und ausprobiert werden. Auch wurde seitens der Experten der Fa. Krüss nicht uneingeschränkt dazu geraten, da auch hier es nicht klar ist, inwieweit diese Methode auf mikrostrukturierte Oberflächen passt (Dr. T. Skribanek, Krüss GmbH, persönliche Mitteilung). Daher musste im Rahmen der vorliegenden Arbeit bedauerlicherweise mit diesem methodischen Fehler umgegangen werden. Eine aktuelle Lösung der Problematik, Mikrostrukturen und Chemie einer Oberfläche realitätsnah zu berechnen, gibt es außerdem nicht.

4.3.3 Abrollwinkelmessungen

Wie in Abschnitt 3.4 bereits erwähnt, wurden 15 µl große Tropfen mittels der automatischen Dosiereinheit der Messapparatur auf die Oberfläche abgesetzt und durch sofortiges Ankippen der Probe zum Abrollen gebracht. Dazu wurde die CCD-Kamera des Messgeräts verwendet, die sowohl statisch die Tropfenkontur zur Kontaktwinkelberechnung als auch dynamisch Verformungen und Bewegungen der aufgesetzten Tropfen aufnehmen kann.

Der Tropfen musste aus dem Blickfeld der Kamera verschwinden, dann galt er als rollend. Häufig lief ein Tropfen über etliche Strukturspitzen hinweg, haftete aber nach wenigen mm Strecke an herausragenden Spitzen fest. Dieses von diversen Autoren „pinning“ (Bormashenko et al. 2007b, 2008a, b, 2009, Lafuma & Quéré 2003, Callies & Quéré 2005, Quéré 2008, Quéré et al. 2003) genannte Phänomen ist bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung für die Bildung besonders ausgeprägter Rückzugswinkel und einer entsprechend hohen Kontaktwinkelhysterese verantwortlich. Aufgrund dieses Effekts sind manche Abrollwinkelwerte höher, als wenn die ersten rollenden Bewegungen der vermessenen Tropfen zugrunde gelegt worden wären. So wären bis auf die Proben 687_-, 694_- sowie 702_A08 teilweise noch geringere Abrollwinkel zu verzeichnen gewesen.

Das gleiche gilt für die Abhängigkeit des eingesetzten Volumens zur Beschleunigung und Massenträgheit: wie in Abb. 3.4.7 und 3.5.2 dargestellt, lassen sich mit entsprechend voluminöseren = schwereren Tropfen kleinere Abrollwinkel erzielen. Im Rahmen der Versuchsreihen mit fluorpolymerbeschichteten Musteroberflächen wurde das Volumen der Tropfen auf 15 µl beschränkt. Gewisse Schwankungen, verursacht durch das Auspressverhalten der automatischen Dosiereinheit und gerade bei Dijodmethan wegen seiner größeren Dichte, waren nicht zu vermeiden.

4.4 TEL-beschichtete Muster

Wie im Material und Methoden-Teil dargestellt, sollte es sich bei der Beschichtung mit Tetraetherlipiden um eine ultradünne biologische Beschichtung mit weit reichenden positiven Eigenschaften handeln, u.a. mit Antihaf- und hydrophoben Eigenschaften.

Wie im Ergebnisteil 3.5 dargestellt, weisen die damit beschichteten hierarchisch strukturierten Aluminiummuster ambivalente Eigenschaften auf, die dem Beschichtungsmaterial zugeschrieben werden müssen. Der Beweis ist das durchweg hervorragende Verhalten der strukturierten Muster mit der Referenzbeschichtung Zonyl FSP. Diese kommerzielle Substanz bildet ebenfalls einen sehr dünnen, auf strukturierten Mustern nicht messbaren oder sichtbaren Film aus und die damit beschichteten Metallmuster wiesen nach der Beschichtung hervorragende Kontakt- sowie Abrollwinkel und sehr gute Antihafteigenschaften auf.

Die TEL-beschichteten Muster zeigten bei Tests mit Wasser (*Aqua dest.*, Raumtemperatur sowie fließendes Leitungswasser) überraschende Ergebnisse: einzelne Tropfen (10, 20, 30 und 40 µl), vorsichtig mit einer Pipette auf die Oberfläche gesetzt, zeigten innerhalb der ersten 30 Sekunden der Kontakt- oder Abrollwinkelmessung sehr hohe Werte: Kontaktwinkel bis 160°, Abrollwinkel unter 6° waren mögliche und nicht seltene Befunde.

Im Laufe der Messung verschlechterten sich die Werte häufig, aber nicht immer, genauso wie direkt nach der Tropfenapplikation sehr schlechte Werte gemessen werden konnten – auf denselben

Musteroberflächen, teilweise am selben Tag, manchmal bei Messungen mit einigen Tagen Zwischenraum.

Tests mit fließendem Wasser zeigten ähnliche Ergebnisse: teilweise waren die Muster vom Wasserstrahl völlig unbenetzt, teilweise wurden sie komplett benetzt. Wurden die Muster in den turbulenten Anteil des ausfließenden Wasserstrahls gehalten, der sich in Einzeltropfen auflöst, trat meist sofort massive Benetzung auf.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde ein Beregnungstest eingeführt, bei dem aus etwa 200 cm Fallhöhe Wassertropfen mit einem Volumen von annähernd 80 μl auf die Testoberflächen getropft wurden. Referenztests mit Zonyl FSP zeigten, dass die strukturierten Oberflächen zwar mit einer Anzahl sehr kleiner Tröpfchen, die durch das Auseinanderplatzen eines großen entstanden sind, bedeckt waren und die teilweise wegen ihres geringen Volumens nicht mehr abrollen konnten. TEL-beschichtete Muster zeigten aber stets eine sofortige Benetzung.

Diese unterschiedlichen Testergebnisse führten zu den folgenden Interpretationsansätzen:

- die TEL-Beschichtung bedeckt nicht die ganze Oberfläche, sondern lässt Teilbereiche bevorzugt in den Strukturtälern frei;
- die Struktur des Tetraetherlipids selbst garantiert keine absoluten hydrophoben und flächendeckenden Beschichtungseigenschaften.

Zur Hypothese A wurde folgendes Schema (Abb. 4.4.1) entwickelt: der vorsichtig aufgesetzte Wassertropfen berührt die TEL-beschichteten Bereiche und weist daher sehr hohe Kontakt- und niedrige Abrollwinkel auf.

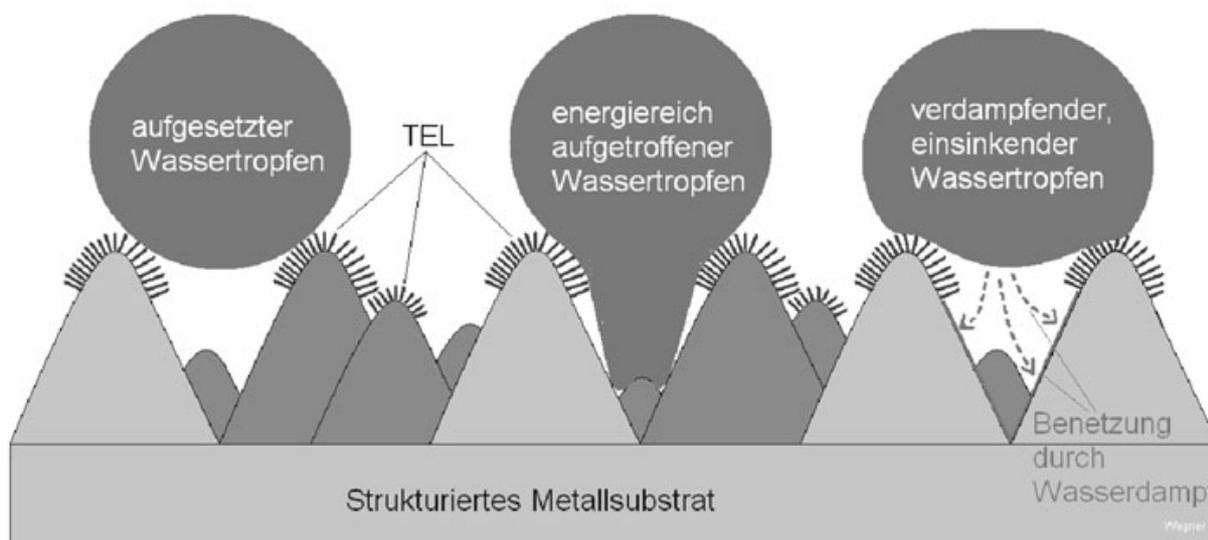


Abb. 4.4.1: Angenommene Verteilung der TEL-Beschichtung und die drei hypothetischen Benetzungsstadien. Links der vorsichtig mit der Pipette aufgesetzte Tropfen, in der Mitte der „Regentropfen“, der aus einer gewissen Höhe auftrifft, rechts die mögliche Benetzung unbeschichteter Strukturanteile durch verdunstende und wieder kondensierende Flüssigkeit. Da es sich beim Substrat um eine Mischung aus Aluminium und Aluminiumoxidanteilen handelt, ist diese von Natur aus sehr hydrophil (Kontaktwinkel $< 10^\circ$).

Ein aus einer gewissen Höhe aufgetropfter Tropfen verformt sich durch die Aufprallenergie und dringt in die mäßig oder unbeschichteten Strukturtäler vor. Dort benetzt er die nicht-hydrophobierten Bereiche, so dass eine komplette Benetzung erfolgt.

Für den Fall der schleichenden Kontaktwinkeländerung (Hysterese) ist vorstellbar, dass bedingt durch die Zeit sowie den im Tropfen herrschenden Laplace-Druck Evaporation stattfindet, Wasser in die Strukturtäler verdampft und durch Kondensation unterhalb der Tropfenaufstandsfläche zur Unterwanderung der hydrophoben Schicht beiträgt.

Diese Hypothese wird z.T. von den von Schuster et al. (2003) dargestellten Möglichkeiten, poröse Substrate flächendeckend mit TEL zu beschichten, unterstützt, da diese Autoren zur Stabilisierung der monomolekularen TEL-Schicht eine Grundierung aus bakteriellen S-Layer-Proteinen vorschlagen..

Die Hypothese B basiert auf experimentellen Beobachtungen der Arbeitsgruppe um Prof. Rothe, Institut für physiologische Chemie der Universität Halle/Wittenberg, dass monomolekulare TEL-Filme gelegentliche Schwankungen in der Strukturhöhe und –geschlossenheit aufweisen (Prof. U. Rothe, persönliche Mitteilung). Möglicherweise ist das an sich starre Tetraetherlipidmolekül als Grundgerüst (Caldarchoel) flexibel genug, mit beiden endständigen Methylgruppen gleichzeitig an ein Substrat zu binden und bogenförmig auf dem Substrat zu stehen. Dies hätte eine sehr ernsthafte Konsequenz: ein solcherart ausgerichtetes Molekül würde deutlich mehr Raum beanspruchen und den monomolekularen Film lokal stören. Möglicherweise wäre die Folge eine erleichterte Benetzung der Beschichtung bzw. des Substrats an einer solchen Fehlstelle.

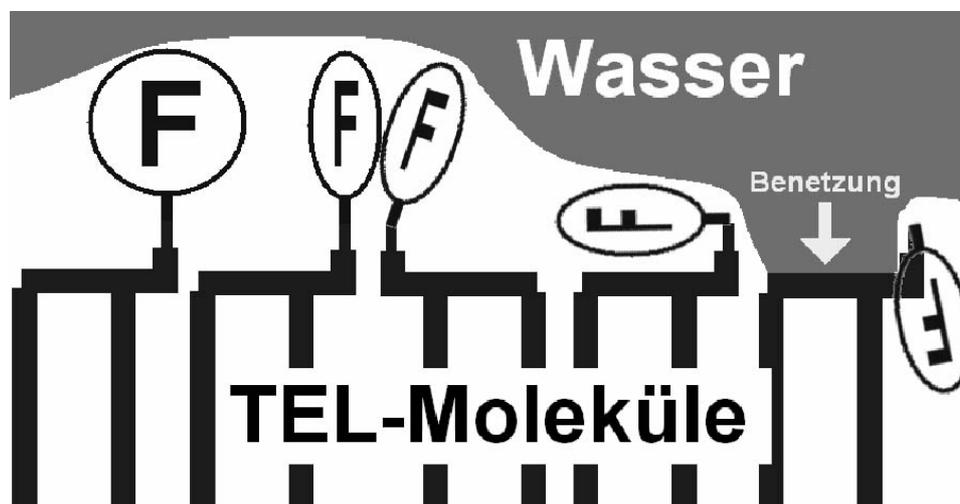


Abb. 4.4.2: Schematische Darstellung der Erklärungsansätze für die mangelhafte Wirkung der Fluoranilin-substituierten TEL-Modifikation. Ganz links dargestellt ist die vermeintliche Stellung des Fluoranilins auf dem außenstehenden TEL-Molekülende. Fluoranilin beansprucht sicherlich einen größeren Raum, so dass eine sterische Interferenz zwischen Fluoranilin-Endgruppen nicht unmöglich erscheint. Im rechten Bildteil dargestellt ist die Hypothese, dass der unpolare fluorierte Ring eine hohe Affinität zu anderen unpolaren Schichtanteilen hat. Da angenommen werden darf, dass der Fluoranilinring beweglich ansitzt, ist möglich, dass er sich vom Wasser wegdreht und vielleicht sogar in die TEL-Molekülschicht abtaucht. Dies ist auch bei Fluorpolymeren beobachtet worden (Prof. Neinhuis, persönliche Mitteilung). Beides - wie auch ein räumliches Aneinandergeraten der Ringe - hätte eine starke Beeinträchtigung der Eigenschaften der TEL-Beschichtung zur Folge, die bis zur punktuellen Benetzung führen könnte, die immer wieder beobachtet wurde.

Die an den TEL-beschichteten Mustern durchgeführten Antihafptests mit Testklebebändern zeigen deutlich, dass im Gegensatz zu beispielsweise Fluorpolymeren die Tetraetherlipide selbst keine inertten Eigenschaften gegenüber anderen Substanzen aufweisen. Im Gegenteil zeigen die Versuchsergebnisse sehr deutlich, dass die TEL-beschichteten Muster eine deutlich höhere Adhäsion zum Testklebeband haben, als die unbeschichteten Oberflächen. Dies spricht für eine deutliche Interaktion des Klebers mit den Methylgruppen oder aliphatischen Ketten der Moleküle.

Dass auch die mit Fluoranilin anstatt mit Methyl endständig substituierten TEL keine wesentlich besseren Eigenschaften aufweisen liegt vermutlich daran, dass der Fluoranilinring an seiner einzigen Bindung sehr flexibel, möglicherweise dreh- und knickbar auf dem TEL-Molekül sitzt und die abstoßenden Eigenschaften des Fluoratoms entweder die C-C-Bindungsenergie überkompensieren oder in Kombination mit dem im Verhältnis zum Gesamtmolekül recht großen Anilinring zumindest dazu beitragen, dass das Fluoranilin eher in die aliphatischen Bereiche der Schicht eintaucht, als abstoßende Eigenschaften nach außen zu transportieren.

Zur Beschichtung mit Tetraetherlipiden lässt sich abschließend vermerken, dass offenbar doch noch zuwenig über die genauen chemischen Abläufe der Filmbildung oder Bindung an das Substrat bekannt sind, um zuverlässige Vorhersagen zur Beschichtungsqualität zuzulassen. Des Weiteren ist möglicherweise die Potenz einer vollständig gesättigten langen aliphatischen Molekülkette – die nicht ölige Eigenschaften aufweisen soll – nicht ausreichend, um befriedigende hydrophobe aber auch allgemein antiadhäsive Eigenschaften auszubilden.

4.5 Adhäsionsmessungen

Die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Oberflächenmodifikationen sollten im besten Fall in mehrfacher Hinsicht anti-adhäsiv sein – also nicht nur gegen Wasser oder wässrige Medien, sondern auch gegenüber anderen Materialien wie Klebstoffen o.ä.. Von den handelsüblichen und beim Industriepartner produzierten Beschichtungen ist bekannt, dass durch sie die Kraft, die zum Abzug eines Acrylat-Klebestreifens aufgewendet werden muss, von ca. 12,7 N für unbehandelten, kalt gewalzten Edelstahl auf bis zu 0,9 N reduziert werden kann (bei einer gleichzeitigen Kontaktwinkeländerung von $\pm 40^\circ$ auf $\pm 110^\circ$). Die Erwartungen an die hierarchisch strukturierten Beschichtungsmodifikationen mit den sehr hohen Kontaktwinkelergebnissen waren entsprechend hoch.

4.5.1 Adhäsionsmessungen mittels Klebebandabzug

Im Kapitel 3.6.1 werden die Abzugskräfte, die benötigt werden, um einen 20 mm breiten Tesa-Acrylat-Klebebandstreifen, der mit ca. 9,81 N (Masse = 1000 g) auf die Oberfläche gepresst worden ist, dargestellt.

In jedem Fall der hierarchisch mikrostrukturierten Oberflächenmodifikationen auf der Basis von FEP, PFA und PTFE sowie einem Gemisch davon werden Abzugskräfte ermittelt, die höher sind als bei einer weitgehend unstrukturierten Oberfläche aus reinem Fluorpolymer.

In Abb. 3.6.1.1 ist gut zu erkennen, dass zwischen nicht-strukturierten und in unterschiedlichen Größenordnung strukturierten FEP-basierten Oberflächenmodifikationen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Anheftung des verwendeten Testklebers zur Oberfläche bestehen: hier werden drastische Anstiege der Adhäsionskräfte um bis zu 500% gemessen – wenn die Oberfläche mikrostrukturiert und mit PTFE-Partikeln überstrukturiert ist.

Dies ist nicht leicht zu erklären.

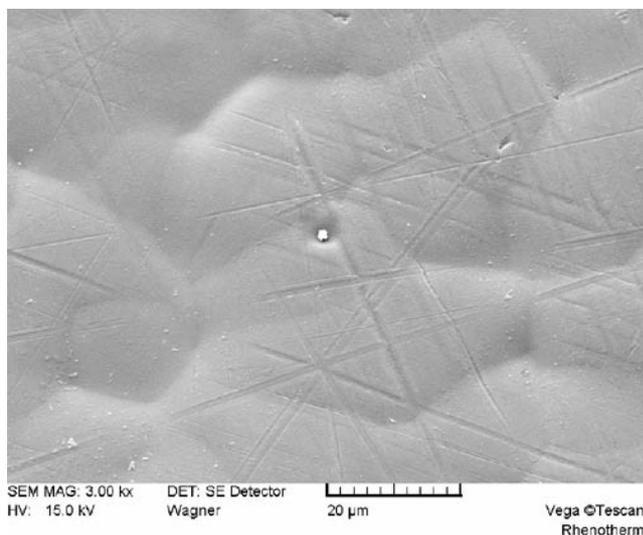


Abb. 4.5.1.1: Unstrukturierte Oberfläche einer FEP-basierten Beschichtung. Zur Vorstellung der damit verglichenen hierarchisch strukturierten Oberflächen vgl. Tafel 3.3.3.1, Muster 231_E08, 265_E08 und 798_A08.

Die sog. „reine Oberfläche“, also eine makroskopisch glatte Oberfläche (Abb. 4.5.1.1), weist sehr geringe Kräfte auf (ca. 1 N), die zum Abzug des Klebebands benötigt werden. Diese Kräfte treten jedoch periodisch auf: der Abzug eines Klebebands von einer glatten Fluorpolymeroberfläche erfolgt ruckweise und zeigt im Kraft-Weg-Diagramm der Materialprüfmaschine ein deutliches Sägezahnprofil (Abb. 4.5.1.2). Die Haftkraft des Klebers steigt bis zu einem gewissen Wert an und lässt ganz plötzlich nach. Wie in Abb. 4.5.1.1 zu erkennen ist, ist eine FEP-Oberfläche tatsächlich sehr geschlossen – aber nicht wirklich glatt, es lassen sich, je nach Muster, Rauheitsindizes von $Ra = 0,6 \mu\text{m}$ sowie $Rmax$ bis zu $2 \mu\text{m}$ ermitteln.

Es handelt sich dabei aber eher um Dellen in der Beschichtung als um spitze oder gar regelmäßige Strukturen. Es fehlen also konkrete, einzelstehende Anheftungspunkte wie Protrusionen, Papillen o.ä., an denen der Kleber sich quasi- dreidimensional festhaften könnte. Gerade FEP zeigt ansonsten ganz exzellente Antiadhäsionseigenschaften, v.a. in Bezug auf wässrige Medien.

Dieses als Stick-Slip-Effekt benannte Phänomen – d.h. eine schnelle Abfolge von Haften, Verspannen, Trennen und Abgleiten – tritt in offensichtlicher Form zumeist in Lagern o.ä. auf, die dadurch knarzen. In Fall der abrupten Ablösung des Klebestreifens wird die Zugkraft der Maschine über die Haftreibungskraft des Klebers erhöht, was zum Ablösen des Klebers führt. Sobald sich das Klebeband ablöst, sinkt die Reibung vom höheren Haft- auf kleineren Gleitreibwert, was zu einer noch schnelleren Ablösung des Klebers führt. Dies verursacht den deutlich hörbaren Abzugssprung, der zu einer Erschlaffung des Klebebands führt. Die Folge ist, dass der geschilderte Prozess von Neuem beginnen muss, da nach der Erschlaffung des Klebebands keine kontinuierliche Zugkraft angelegt werden kann.

In Abb. 3.6.1.1 werden auch die unterschiedlichen Unterstrukturierungen der Muster, also die thermischen Spritzschichten, genannt. Wie in Kap. 2.2 beschrieben, resultieren die verwendeten verschiedenen Flammgespritzmaterialien aufgrund ihrer Partikelgröße oder Verarbeitung in unterschiedlichen Rauheiten, was in Abschnitt 3.3.2 näher dargestellt wird. Auf den Einfluß des erzeugten Strukturlacks aus aufgelagerten PTFE-Partikeln wird in Abschnitt 3.3.3 näher eingegangen.

Die Abb. 3.3.2.1 und .2 zeigen, wie die Rauheitswerte der jeweiligen thermischen Spritzschichten sich darstellen: Modifikationen mit Diamalloy 2001 weisen gegenüber unterschiedlichen Metcoloy 5-Drahtspritzschichten immer geringere Rauheitswerte sowie nach der Beschichtung mit Strukturlack weiter verringerte Rauheiten auf (Abb. 3.3.3.9 und -.10). Es liegt also eine feine Rauheit vor, die teilweise durch die verwendeten thermischen Spritzmaterialien verursacht worden ist, teilweise durch die überlagernden PTFE-Partikel. Dasselbe gilt für die Modifikation mit dem Flammgespritzpulver Metco (AC) 130: auch hier wird eine i.Ggs. zu Metcoloy 5 feinere Rauheit erzeugt.

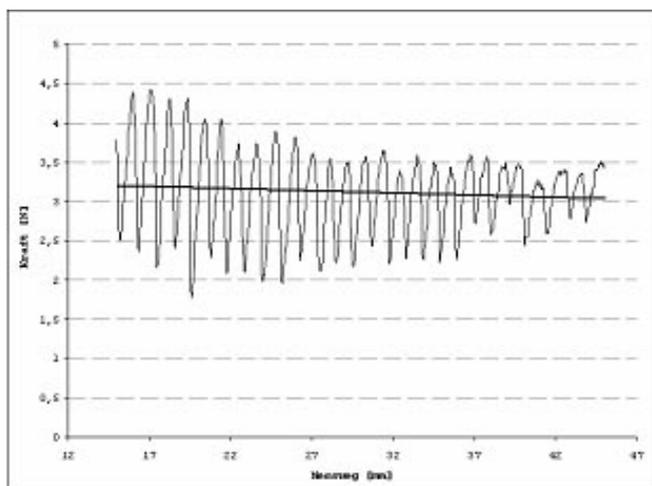
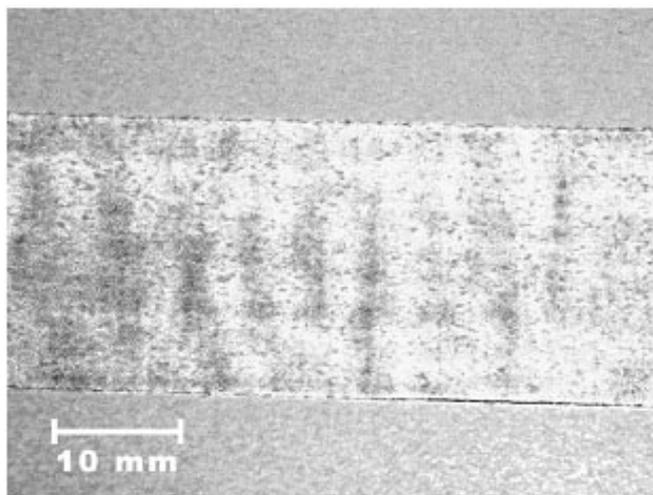


Abb. 4.5.1.2: oben Sägezahnprofil eines Klebebandabzugs von einer glatten Fluorpolymeroberfläche, wie sie in Abb. 4.5.1.1 zu sehen ist. Die Mittellinie deutet an, dass die mittlere Kraft ca. 3,2 N beträgt. Wegen der Geschwindigkeit des Abzugs fällt die Kraftkurve niemals auf den Wert „0“ zurück.

unten Ein Klebeband nach einem entsprechenden Abzug: deutlich ist die Verformung des Klebers und Trägerfilms durch die Kraftspitzen zu erkennen.



Die oben getroffenen Feststellungen gelten sowohl für die Beschichtungsmodifikationen aus FEP + PTFE-Partikeln als auch für PFA + PTFE-Partikel.

Abb. 3.6.1.2 stellt im Prinzip das gleiche Ergebnis für die PFA-basierten Modifikationen dar. Es ergeben sich kleinere Abweichungen: der generelle Unterschied zwischen der reinen PFA-Oberfläche und den Modifikationen aus kombinierten thermischen Spritzschichten und Strukturgebern ist nicht so erheblich wie bei den eben besprochenen FEP-Modifikationen – die Abzugskräfte nehmen „lediglich“ zwischen etwa 50 und 70% zu. Auch ist die Haftreibung zur Modifikation über Metco (AC) 130 geringfügig geringer als zu der über Metcoloy 5, wobei die breiten Schwankungsbalken diese Aussage relativ machen. Grundsätzlich bleibt die generelle Tendenz zur deutlichen Zunahme der Kraft zwischen Klebestreifen und Oberflächenmodifikation.

Das gilt eingeschränkt auch für die in Abb. 3.6.1.3 dargestellten Verhältnisse auf PTFE-Modifikationen. Es liegt hier jedoch durch die andersartige Beschichtung eine abweichende Oberflächengestaltung und –chemie vor, da hier eine mit Strukturgebern gefüllte Filmbildende PTFE-Dispersion als ausschließliches Beschichtungsmaterial verwendet wurde, ohne weitere zusätzliche Strukturgeber aufzutragen.

Des Weiteren ist zu beachten, dass eine Überschichtung von Diamalloy 2001-Spritzschichten nicht getestet worden ist. Angesichts der Ergebnisse und basierend auf den Erfahrungen mit den anderen

Fluorpolymer-Varianten darf man vermuten, dass die Abzugskräfte in einem solchen Fall ebenfalls höher gewesen wären als über Metco (AC) 130.

Trotz der großen Schwankungsbalken bei der groben Metcoloy 5-Modifikation ist ersichtlich, dass auch hier wieder die Musterserie mit Metco (AC) 130 die höchsten Abzugskräfte erfordert.

Dieser allgemeine Befund lässt sich bzgl. des Adhäsionsverhaltens einer Oberflächenmodifikation gegenüber Acrylatklebern folgendermaßen deuten:

1. PTFE hat sowohl als Film als auch zusätzlich aufgetragener Strukturgeber keinen positiven Einfluß;
2. eine sehr feine unterliegende Rauheit, wie sie die thermischen Spritzmaterialien Diamalloy 2001 sowie Metco (AC) 130 erzeugen, prägt sich trotz der Übersichtung mit Fluorpolymeren soweit aus, dass sie ebenfalls die Adhäsion des Klebers erhöht;
3. eine wesentliche Vergrößerung der unterliegenden Struktur, die durch die Musterserie 254_ - 276_E08 repräsentiert wird (Sandstrahlung bei 8 bar), hat im Gegensatz dazu offenbar keine bemerkbare positive Auswirkung.

Es ist an sich erstaunlich, dass Kleber sich überhaupt so gut an Fluorpolymeroberflächen anheften kann. Dies ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit einerseits der recht starken Filmdicke geschuldet, die das Tesa-Acrylat-Testklebeband auszeichnet sowie andererseits selbstverständlich den verwendeten Matrixchemikalien.

Aufgrund dieses Charakteristikums wurden alternativ weitere handelsübliche Klebebänder evaluiert. Da es sich bei diesen Klebebändern jedoch um preiswerte Massenware handelte, konnte eine vergleichbare Kleberzusammensetzung und -schichtdicke zwischen unterschiedlichen Produktionschargen nicht vorausgesetzt werden, wohingegen das Testklebeband der Fa. Tesa genau spezifiziert und mit Haltbarkeitsdaten ausgestattet sind.

4.5.2 Adhäsionsmessungen mittels Heißkleber

Eine weitere Versuchsreihe beschäftigte sich mit flächig-punktuelle aufgebrachten Klebmatrizes. Die Annahme hinter diesen Versuchen war, in einem ersten Schritt die chemischen Eigenschaften der verwendeten Fluorpolymere zu quantifizieren und im nächsten Schritt den Einfluß der hierarchischen Struktur der Oberflächen feststellen zu können. Im Gegensatz zum vorher beschriebenen Experiment mit Acrylat-Klebeband wurde vermutet, dass die flüssige Klebermatrix beim Abbinden solcherart beeinflusst würde, dass es nur zu einer Verklammerung mit den Strukturspitzen käme.

Die Ergebnisdiagramme in Abschnitt 3.6.2 verdeutlichen die – nach den Erfahrungen mit den Acrylatklebeband-Abzügen unerwarteten – Haftkräfte, die zwischen Klebermatrix und Fluorpolymeroberfläche entwickelt werden. Eine Einschätzung der tatsächlichen Kräfte-Relation zwischen diesen beiden Testaufbauten wird in Abschnitt 4.5.4 gegeben.

Es treten deutliche Schwankungen der Messwerte sowohl zwischen den Oberflächenbeschichtungen als auch innerhalb desselben Beschichtungstyps und auch v.a. innerhalb der jeweiligen individuellen Messreihe auf. Es ist nicht möglich, zweimal denselben Kraftwert auf derselben Oberfläche zu ermitteln. Dies ist auch deshalb erstaunlich, weil dieselben Mustersoberflächen für die Testreihen

verwendet wurden, da sie nach erfolgten Tests keine makros- oder auch mikroskopischen Beschädigungen oder Abnutzungen aufwiesen.

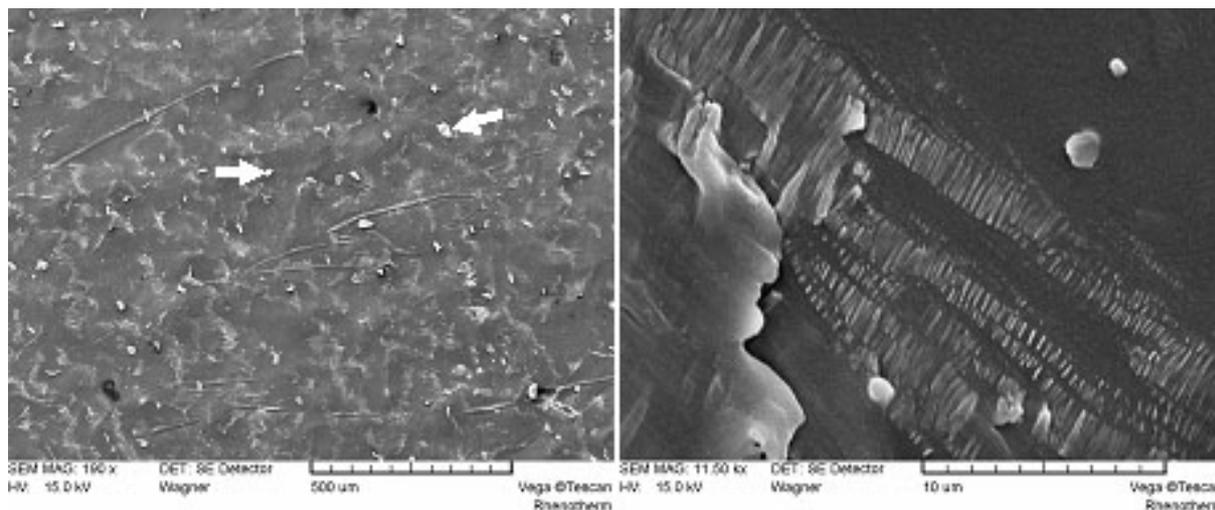


Abb. 4.5.2.1: REM-Aufnahmen der Unterseite einer abgezogenen Heißkleberfläche. Im linken Bild ist einerseits am Riffelmuster der Kleberunterseite zu erkennen, dass der Kleber den Feinheiten der Fluorpolymeroberfläche folgt. Die weißen Pfeilköpfe zeigen außerdem Bereiche starker punktueller Haftung. Diese Deformationen der Klebermatrix, die auf hohe Haft- und Zugkräfte hindeuten, sind im rechten Bild bei sehr hoher Vergrößerung dargestellt.

Bei den senkrechten Abzugstests stellen sich die FEP-basierten Oberflächen als sehr gut dar: zur Ablösung des Heißklebers werden die geringsten Kräfte benötigt und auch die Streuung der Einzelmesswerte liegt mit Werten unter 5 N für die Versuche mit Ring sowie bis 6,29 N zwar im Bereich von 25% der Gesamtkraft, im Vergleich zu den anderen Ergebnissen aber doch in einem engen Spektrum. Dem gegenüber stehen Schwankungen von bis zu 19,35 N bei PFA- sowie 19,1 N bei PTFE-Mustern, was auf die jeweilige Serie bezogen mehr als 1/3, nämlich 39,7% resp. 32% Abweichung vom Mittelwert ausmachen.

Wie bereits mehrfach bemerkt, weisen FEP-basierte Oberflächen bei vielen praktischen Anwendungen sehr gute Anti-Adhäsions- und Reinigungseigenschaften auf, sowie eine sehr dichte und weitgehend porenfrei versinterte Oberfläche auf. Nachteilig ist ihre geringere Abrasionsbeständigkeit, doch hatte dies für die besprochenen Versuche keinerlei ausschlaggebende Bedeutung.

Abb. 4.5.2.1 zeigt eine von PTFE abgezogene Kleberfläche, die ein Negativ der Beschichtungs-oberfläche darstellt und flächendeckend punktuelle Haftstellen aufweist, die wegen ihrer länglich ausgezogenen Form kleinen Nasen gleich über die Kleberfläche ragen – hier hatte sich der Heißkleber sehr gut verklammert, jedoch ist die Frage nach dem „woran?“ nicht befriedigend zu beantworten: PTFE-Oberflächen sind – wie bereits weiter oben besprochen – i.Ggs. zu beispielsweise FEP nicht sehr glatt und homogen, aber die Vielzahl der Anheftstellen lässt doch Zweifel aufkommen, ob die PTFE-typische Rauheit allein ein ausreichender Grund für derart viele Haftstellen bieten würde. Eine Untersuchung von Heißkleberoberflächen, die von anderen Fluorpolymeroberflächen abgezogen wurden, stützt diese Vermutung. Es sind zwar häufig – aber nicht immer – weniger „Nasen“ zu erkennen, doch ihr Vorhandensein und die Tatsache, dass es selbst auf FEP im Vergleich zum

Klebebandabzug der 5 - 20-fachen Kraft bedarf, den Kleber von der Oberfläche zu entfernen, spricht für ein sehr enges Anschmiegen an und für eine sehr gute Haftung zum Untergrund.

Zusätzlich zum senkrechten wurde auch ein horizontaler Abzug getestet. Der Grund hierfür war die Beobachtung, dass trotz der hohen Kraftwerte, die der Abzug der Testapparaturen von einer „unstrukturierten“, d.h. nicht hierarchisch strukturierten Fluorpolymeroberfläche erforderte, immer wieder einmal bei der Präparation sowohl angeklebte Stempel als auch Ringe nach leichten seitlichen Stößen einfach von den Testoberflächen abfielen. Es konnte festgestellt werden, dass leichter seitlich ausgeübter Druck (parallel zur Testoberfläche) häufig zur Ablösung der Teststempel oder -ringe ausreichte.

Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um ein sprödebruch-ähnliches Phänomen. Im Testsystem aus flexiblem Kleber und unelastischem Metall wird zwischen diesen beiden Partnern eine Phasengrenze erzeugt, die bei der Überschreitung der Spaltbruchspannung schlagartig auseinander bricht. Unterstützt wird diese Interpretation durch die sehr hohe Zugkraft, die angelegt werden musste, um einen Stempel in der horizontalen Abzugsrichtung von unstrukturierten Fluorpolymermustern zu lösen. Die Ergebnisse an sind in Abb. 3.6.2.3 dargestellt und zeigen, dass im Gegensatz zur experimentellen Annahme noch höhere Abzugskräfte (bis zu 5-fach höher) erforderlich waren, als für die senkrechte Ablösung derselben Testapparaturen.

Aus drei Gründen wurden diese Versuche nicht mehr fortgeführt:

1. es war nicht nachvollziehbar, welche Materialeigenschaft durch diese Versuche überhaupt getestet wurde: es kann angenommen werden, dass mit dieser Versuchsanordnung eher das elastische Modul der Kleberhaut als tatsächlich die Haftreibung zwischen Kleber und Oberfläche gemessen wurde;
2. der zur Verfügung stehende Kraftaufnehmer der Materialprüfmaschine war bis maximal 300 N geeignet. Auch wenn in Abb. 3.6.2.3 „nur“ Abzugskräfte bis maximal 269,9 N dargestellt sind, mussten einzelne Messungen wegen der Sicherheitsabschaltung der Materialprüfmaschine verworfen werden;
3. mit den zur Verfügung stehenden Mitteln und Räumlichkeiten waren artefaktfreie und sichere Messungen nicht zu gewährleisten: so dehnten sich beispielsweise die Zugdrähte und Halteösen der Testapparaturen. Dies hatte geschoßartig abspringe Teststempel oder -ringe zur Folge. Auch hielten weder die Beschichtungsmuster noch der Probentisch der Prüfmaschine solchen Belastungen stand und verbogen sich.

Interessant ist auf jeden Fall der Unterschied zwischen Stempel- und Ringabzügen. Die Mittelwerte der dargestellten Messungen unterscheiden sich um etwa 3,5 N zwischen den Messreihen mit Heißkleber und Ring und Heißkleber und Stempel.

Eine mögliche Erklärung kann sein, dass sich der etwa 1 mm starke Kleberfilm, der sich im Ring ausbildet, wegen seiner Flexibilität weiter verformt: in ausnahmslos allen Versuchen konnte beobachtet werden, dass der Kleberfilm sich vom Rand des Rings – wo auch die Abzugskräfte direkt wirkten – in Richtung Zentrum lösten und sich in einer Beule auszog. Dieses Verhalten ist auch von

Klebefilmen unter sehr fest haftenden Etiketten bekannt. Aufgrund dieser elastischen Verformung (nach kurzer Zeit der Lagerung war die Kleberfläche wieder makroskopisch glatt) reduzierte sich im Laufe des Abzugs die haftende Fläche sukzessive. Dies führte jedoch nicht zu einem ähnlichen Resultat wie bei der Ablösung des Acrylatklebebandes, das auch sukzessive und mehr oder weniger kontinuierlich von der Oberfläche entfernt wird. Eine Einschätzung dieser Befunde wird in Abschnitt 4.5.4 vorgenommen.

4.5.3 Adhäsionsmessungen an karamellisiertem Zucker

Diese Versuche wurden unternommen, um eine andere klebrige Substanz, die wiederum auf wässriger Basis beruhte, hinsichtlich des Aspekts der Anwendungen hierarchisch strukturierter Oberflächen im Lebensmittelbereich zu untersuchen.

Aus den bereits in Abschnitt 3.6.3 dargestellten Ergebnissen lässt sich erkennen, dass Adhäsionsmessungen an karamellisiertem Zucker mit dem beschriebenen Testaufbau nicht durchgeführt werden konnten. Wegen seiner Eigenschaften – wie schnelles Aushärten bei Unterschreitung der Schmelztemperatur, die Bildung brüchiger kristalliner Schichten und die wegen der Schmelzung in Handarbeit häufig voneinander abweichenden Karamellqualitäten – konnte die zur Messung von Heißkleber erprobte Methode nicht verwendet werden.

Die Beobachtungen während der Präparationen und auch die Ergebnisse einiger erster Versuchsreihen lassen ihn allerdings als Testmaterial in Kombination mit anderen Methoden durchaus als geeignet erscheinen, klebte er doch teilweise sehr fest auf den glatten Fluorpolymernmustern und war nur mit Gewalt und viel warmen Wasser wieder von der Oberfläche zu entfernen.

Aber auch bei diesen Versuchen konnten die gleichen Beobachtungen wie beim Heißkleber gemacht werden: kurze seitliche Stöße führten meist zur kompletten Ablösung der Testapparatur (Stempel oder Ringe)

Die völlige Uneinheitlichkeit bei der Präparation und bei teilweise folgenden Abzugstests führte jedoch zur Entscheidung, ihn als Testmedium nicht weiter zu verwenden. Weitere Tests wurden nicht mehr unternommen.

4.5.4 Vergleich der Adhäsionstests mit Klebern untereinander

Die Versuchsreihen, die auf klebrigen Medien basierten, stellen eine Variation derselben Fragestellung dar: bewirkt die hierarchische Strukturierung der Oberfläche eine Verminderung der Adhäsion zu klebrigen, nicht notwendigerweise wasserlöslichen Medien.

Aus diesem Grund wurden die beiden Klebervarianten gewählt. Die Vergleichbarkeit der Testreihen und der erbrachten Ergebnisse ist allerdings nur eingeschränkt:

- die Klebermatrizes bestehen wahrscheinlich aus grundlegend unterschiedlichen chemischen Komponenten, auch wenn die Klärung dieser Frage unbeantwortet bleiben musste. Es ist davon auszugehen, dass für das Klebeband einen Klebstoff mit sehr hohem Acrylatanteil verwendet wird. Die Inhaltsstoffe für den Heißkleber aus dem Baumarkt dürften vielfältiger sein. Es wurde jedoch keine Recherche danach betrieben, da diese Informationen letztendlich nicht zur Interpretation der Testreihen benötigt wurden.

- die Aufbringung brachte äußerst unterschiedliche Probleme und Präparationsergebnisse mit sich: das Aufkleben und Festdrücken eines Klebestreifens ist sehr einfach durchzuführen, ebenso sein Greifen und Einspannen in die Abzugsvorrichtung der Materialprüfmaschine. Anders ist es dagegen mit den selbst konstruierten Testapparaturen, unter oder in denen sich eine homogene Kleberfläche ausbilden sollte.
- der Ablauf des Abzugs unterscheidet sich deutlich: die etwa 50 mm lange und 20 mm breite Fläche unterhalb des Acrylatklebestreifens wie auch die ca. 11 cm² messende Fläche unter den Stempeln oder im Ring sind in ihrer Größe vergleichbar – nicht jedoch im Verlauf des Abzugs.

Der Klebebandstreifen wird um 90° geknickt nach oben abgezogen und stellt eine kontinuierliche Abfolge von 20 mm breiten, aber nur wenigen µm tiefen Fronten dar, Ausnahmen bildeten da sicherlich die Abzüge auf den glatten Oberflächen, die aufgrund des oben beschriebenen Stick-Slip-Effekt in einem Sägezahnprofil resultierten. Die Kleberseite des solcherart abgelösten Klebestreifens zeigt deutliche, teilweise mm-breite Querrippen, d.h. hier war der abgelöste adhäsive Bereich/Zeit sehr viel größer als bei einem kontinuierlichen Abzugsverlauf.

Beim Abzug des Klebers unter dem Stempel und innerhalb des Rings kann man theoretisch annehmen, dass er vollflächig abgelöst wird. Auch wenn das der Idealfall ist und in der Praxis doch Randbereiche oder Störungsbereiche zu einer Abfolge von Ablösevorgängen führen, ist doch immer eine größere Kontaktfläche des Klebers zum Untergrund durch die senkrecht auf sie einwirkende Abzugsvorrichtung betroffen, als beim Klebebandabzug. Die höheren Werte der Stempel- und Ringabzugsversuche sind damit zum Teil erklärt.

Unbefriedigend beantwortet bleibt die Frage nach der Verhältnismäßigkeit zwischen den Abzugsergebnissen. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln war eine Berechnung der Tiefe der Front des Klebebands nicht möglich. Trotzdem erscheint es angebracht, die gemessenen Kräfte beim Klebeband- und Stempel-/Ringabzug, z.B. die 0,99 N auf einer glatten FEP-Oberfläche beim Klebebandabzug mit den 26 N zum Abzug des Stempels (23,6 N beim Abzug des Rings) zu vergleichen und in Bezug zu setzen.

Nimmt man an, dass die Klebebandfront tatsächlich genau 20 mm breit und etwa 50 µm tief ist, bezieht sich die mittlere Abzugskraft auf die Abfolge von ca. 1 mm² großen Arealen innerhalb der Messzeit von 30 s. Da innerhalb dieser Messzeit etwa 1,7 mm Klebebandlänge in der Sekunde abgezogen werden, was einer abgelösten Fläche von ca. 33 mm² entspricht, kann man annehmen, dass pro Sekunde 33 der berechneten Kleberfronten von der Oberfläche abgelöst werden.

Der Vergleich der Messwerte der Abzüge von a) Acrylatklebeband sowie b) Heißkleber von FEP lässt folgende rechnerische Beziehung zu:

Es wird angenommen, dass $F_{(A)} \sim F_{(B)}$

Dabei sind: $A = 1 \text{ mm}^2$ (rechnerische Fläche der abgezogenen Front des Kleberfilms 20 mm x 0,05 mm)

$B = 1100 \text{ mm}^2$ (tatsächliche Fläche des Heißklebers unter dem Stempel oder im Ring)

was bedeutet, dass $B = 1100 A$

Aus diesem Verhältnis kann man bei aller gebotenen Vorsicht folgende Näherung ableiten:

1. **Klebeband: $50 \text{ mm} / 30 \text{ s} = 1,666 \text{ mm/s} \Rightarrow 20 \text{ mm} \times 1,666 \text{ mm} = 33,333 \text{ mm}^2/\text{s} \approx 33 \text{ A/s}$** ,
abgezogen mit einer mittleren Kraft $F_{(A)} = 0,99 \text{ N}$

2. **Ring oder Stempel: Fläche B abgelöst in 1 s mit einer mittleren Kraft $F_{(B)} = 26 \text{ N}$**

$\Rightarrow B/s \Leftrightarrow 33 \text{ A/s} = 1100 / 33 = \Delta F = 33,33$ daraus ergibt sich $F_{(A)} \times \Delta F = F_{(B)}$

Das Ergebnis dieses Berechnungsansatzes ergibt einen Verhältnisunterschied von 33,33 zwischen dem Abzug eines Stempels oder Rings im Vergleich zum Klebebandabzug.

In der Realität hat sich die Abzugskraft jedoch nur um ca. den Faktor 26 für eine 33x größere Fläche erhöht.

Unter realen Versuchsbedingungen ist nicht anzunehmen, dass für ein mechanisches System aus Metalldrähten und ringförmigen Ösen die Abzugskraft linear zunimmt. Die oben dargestellte Berechnung weist eine Zunahme der mittleren Abzugskräfte (vom Klebebandabzug zum Ring- oder Stempelabzug) um den Faktor 33 auf. Durch die plastische, z.T. unelastische Verformung von Teilen der Messapparatur (Kabel wurden gedehnt, Ösen wurden gestreckt) geht Energie „verloren“: dies könnte der Betrag von ca. 7 - 10 N sein, der fehlt, um die Kraft zum Abzug eines Stempels oder Rings in einen linearen Bezug zur Kraft zu setzen, die beim Klebebandabzug benötigt wird. Zusätzlich zur Verformung der Metallteile der Messapparatur konnte beim Ablösevorgang der Stempel oder Ringe plötzliches, sprunghaftes Loslösen beobachtet werden. Auch dies ist durch den Stick-Slip-Effekt erklärbar, jedoch in diesem Fall mit der Einschränkung, dass es hierbei nur um die einmalige Überkompensation der Haftreibung des Klebers handelt. Die weiter oben erwähnte Beobachtung, dass der Kleber – zumindest im Ring – sich teilweise in einer Beule ablöste, steht diesem Ansatz entgegen, da sich dann im Laufe der Abzugszeit sukzessive Kleberbereich von der Substratoberfläche ablösen konnten. Setzt man jedoch voraus, dass die Klebefläche unter den Stempeln nicht derart elastisch verformbar ist, ist ein Vergleich der beiden Klebertestreihen u.U. möglich.

4.5.5 Adhäsionstests mit Mehl

Die in Abschnitt 3.6.4 dargestellten Testergebnisse umfassen die Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an hierarchisch strukturierten Oberflächen gewonnen wurden. Nicht dargestellt sind Erkenntnisse an unstrukturierten Fluorpolymerbeschichtungen aus PFA, PFA / PTFE und PTFE. Gerade Mehle (egal, ob Getreidemehle, Abriebe oder Gesteinsstäube) neigen zur Aggregation auf den Oberflächen, an denen sie entlang gleiten. Insofern ist eine solche Problematik an jeder Schütte, Rutsche, in jeder trichterförmigen Verjüngung eines Förderkanals mit großer Sicherheit vorhersagbar. Daher ist bei Anlagenherstellern wie –betreibern der Wunsch nach einer Oberflächenmodifikation, die dieses Verhalten unterbindet oder zumindest verzögert, sehr groß.

Da Mehl ein abrasives Medium ist, ist es eigentlich nicht sinnvoll, es auf einer kratzempfindlichen Oberflächenmodifikation einzusetzen. Die kommerziellen unstrukturierten Oberflächenbeschichtungen bestanden daher meist aus PTFE oder einer Mischung aus PFA und PTFE, da diese Fluorpolymere wegen ihrer hohen Einsintertemperatur fester und unempfindlicher werden. Trotzdem ist keine Beschichtung in der Lage, zuverlässig Mehlaggregationen zu unterbinden.

Die getesteten strukturierten Oberflächenmodifikationen konnten dies auch nicht. Interessant ist jedoch die Verschmutzungsneigung der unterschiedlichen Muster, die in den Abb. 3.6.4.2 -5 dargestellt ist.

Trotz einer rauen Oberfläche, die durchaus nicht so fein strukturiert ist, wie z.B. die Oberfläche der Blattoberseite von *Nelumbo nucifera*, verschmutzen nicht alle Modifikationen gleich stark.

Die Abb. 3.6.4.6 stellt die Rauheit der getesteten Oberflächen in Bezug zur Abreinigungsleistung dar und stellt fest, dass eine hohe Spitzenzahl und in drei der vier dargestellten Modifikationen nicht hilfreich gegen die Verschmutzung mit Mehl wirkt.

Dies ist erklärbar, stellt doch jede Spitze einen Widerstand auf der Oberfläche dar, an dem sich Kontamination verankern und ausbreiten kann. Die für die vorliegende Arbeit erzeugten hierarchischen Oberflächenmodifikationen haben aufgrund der nicht erreichten Mikro- und Nanoskalierung der biologischen Vorbilder auch nicht das erwünschte Wirkungspotenzial insbesondere gegen trockene, staubige Kontaminationen.

Generell lässt sich aber immerhin die Aussage aufgrund der Versuchsreihen treffen, dass PFA-basierte, nicht überstrukturierte Beschichtungen in diesem speziellen untersuchten Fall gute Reinigungsergebnisse aufweisen.

5. Ausblick

Mit weiterer Optimierung bei a) der Erzeugung von Nanostrukturen auf Lackmatrizes, b) der Schichtgeschlossenheit der „dickschichtigen“ ($> 2,5 \mu\text{m}$) Beschichtungsmaterialien sowie c) der Erhaltung der erzeugten Unterstrukturierung, sind künstliche anti-adhäsive Oberflächen, bestehend aus Metall (-oxiden) und Fluorpolymer-basierten oder Fluor-silikon-basierten Beschichtungsmaterialien und mit Charakteristika entsprechend den pflanzlichen Vorbildern, in kurzer Zeit herstell- und einsetzbar, wie bereits im Konzept des in der BIONA-Maßnahme geförderten Forschungsprojekts „HIRSTRU“ (Fkz: 01RB0704A) dargestellt.

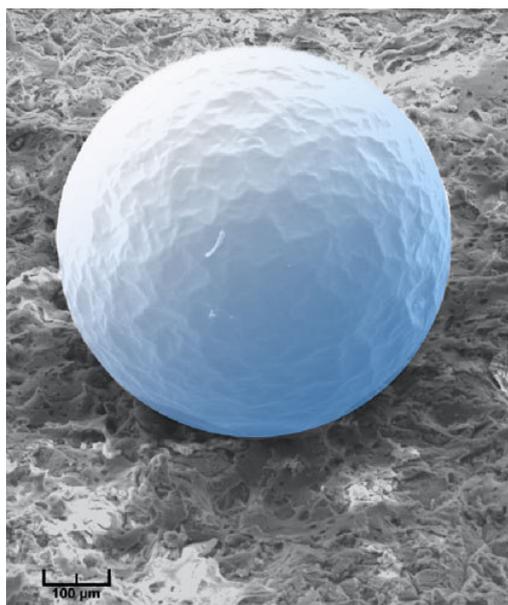


Abb. 5.1: Eine hierarchisch strukturierte Metalloberfläche mit anti-adhäsiven Eigenschaften. Dargestellt ist eine galvanisierte Edelstahloberfläche, die mit Zonyl FSP beschichtet wurde. Auf ihr ruht ein Tropfen einer „überzuckerten“ wässrigen Lösung. Der Tropfen nahm im Elektronenmikroskop durch die Verdunstung des Wassers diese facettierte Gestalt an. Die Aufnahme wurde nachträglich eingefärbt.

6. Zusammenfassung

Die Erzeugung technischer (künstlicher) hierarchisch strukturierter Oberflächen ist mit in der Industrie standardmäßig eingesetzten Mitteln und Methoden möglich und erscheint als eine geeignete Methode, den an pflanzlichen Antihaftoberflächen entdeckten und erforschten Selbstreinigungseffekt technisch umzusetzen.

Die Strukturparameter der pflanzlichen Vorbildsysteme lassen sich mit den Methoden der Galvanisierung im nm-Bereich nachvollziehen, jedoch mit Einbußen auf der μm -Strukturebene. Funktional beschichtet werden können diese Oberflächen nur mit sehr dünnenschichtigen Substanzen.

Hierarchischen Strukturen auf μm -Ebene lassen sich über unterschiedliche Wege erzielen:

- a) über eine Kombination aus Sandstrahlung und einer thermischen Spritzschicht, die mit geeigneten Beschichtungsmaterialien dünn überschichtet wird,
- b) über Strukturlacke auf Fluorpolymerbasis, die entweder nur auf die Sandstrahlung oder auf die o.g. Kombination appliziert werden. Ebenfalls ist eine hierarchische Mikrostruktur durch den gezielten Auftrag pulverförmiger Fluorpolymere auf einen fluorpolymerhaltigen Basislack und die schonende Verschmelzung beider Materialien am Schmelzpunkt des Basislacks möglich und Erfolg versprechend.

Die so erzeugten Oberflächen sind wasserabweisend und z.T. unbenetzbar. Die Messung der Oberflächenenergie und der Kontakt- sowie Abrollwinkel für Wasser und Dijodmethan zeigen einerseits hervorragende SFE-Werte, andererseits haften $15\ \mu\text{l}$ große Wassertropfen teilweise sehr fest. Dieser Umschlag der Benetzung weg vom Cassie-Baxter- hin zum Wenzel-Regime zeigt einerseits Verarbeitungsfehler bei der Erzeugung geschlossener, nicht poröser Schichten und Strukturlacke auf der unterliegenden metallischen Strukturierung sowie andererseits die Notwendigkeit einer flächendeckenden Nanostruktur auf.

Die Messung der Kräfte, die benötigt werden, um sowohl Testklebebänder als auch Klebestempel von den erzeugten Oberflächen abzuziehen, ergab höhere Werte, als sie bei den pflanzlichen Vorbildern zu erwarten wären. Die erzeugten Mikrostrukturen bieten der Klebermatrix aufgrund der bisher auf Strukturlacken nicht flächendeckend erzeugbaren Nanostruktur gute Verklammerungsmöglichkeiten, des Weiteren bilden sie eine feste Unterlage, die die Ablösung des Klebers durch die Opferung eines Teils der Oberfläche nicht erleichtern kann. Eine Regenerationsfähigkeit der erzeugten Oberflächen wurde nicht erforscht. Strukturierte Silikonbeschichtungen zeigen eine sehr gut Anti-Adhäsion gegenüber Klebern und Klebebändern, jedoch keinerlei gute Eigenschaften im Zusammenhang mit Wasser. Gegenüber pulverförmigen Materialien (Mehl) ist bei den mikrostrukturierten Oberflächen i.Ggs. zu den pflanzlichen Vorbildern keine Wirksamkeit zu erkennen, da die Strukturierung auf der nm-Ebene bislang nicht erzeugt werden kann.

Mit weiterer Optimierung bei a) der Erzeugung von Nanostrukturen auf Lackmatrizes, b) der Schichtgeschlossenheit der „dickschichtigen“ ($> 2,5\ \mu\text{m}$) Beschichtungsmaterialien sowie c) der Erhaltung der erzeugten Unterstrukturierung, sind künstliche anti-adhäsive Metalloberflächen mit den Charakteristika der pflanzlichen Vorbilder, in kurzer Zeit herstell- und einsetzbar, wie bereits im Konzept des in der BIONA-Maßnahme geförderten Forschungsprojekts „HIRSTRU“ (Fkz: 01RB0704A) dargestellt.

Summary

Creating hierarchical structured technical (artificial) surfaces by means of industrial standard procedures is possible and appears to be a suitable method for the technical application of the self-cleaning effect, discovered and investigated on anti adhesive plant leave surfaces.

By means of galvanization structural parameters of nm scale can be performed but with losses concerning the μm scale. Only very thin films of suitable coating material can be applied for functionalization.

Micro metrically structured hierarchical surface structures can be achieved on different ways:

- a) a combination of sand blasting and thermal spray coating hierarchical structures can be performed at μm scale,
- b) using structured lacquers made of fluoropolymer. Both sand blasted surface altering and combined surface structuring can be coated with such structured coatings. Hierarchical micrometrical structuring can be achieved also applying specifically fluoropolymer powder on top of fluoropolymer basecoat sintered carefully at the melting point of the basecoat.

Surfaces created this ways are water-repellent and in some cases completely non-wetting. The measurement of interfacial tension and apparent contact angle both of water and di-iodomethan indicate very good surface free energy but drops of 15 μl volume can stick to some surfaces. This means a shift from Cassie-Baxter towards Wenzel wetting-regime and indicates i. the need for ubiquitous nanometrical surface roughening and ii. porosity and flaw of the coating material.

Using peeling test with sticky tape or hot melt glue increased force is necessary compared to those assumed on plant surfaces. This is because of the strong and rigid micro structuring of structured lacquers – lacking nm-scale roughness – which provides glue with numerous adhesive alternatives. Moreover peeling-off the glue is not relieved by eradication of surface structure material, which does not stick to the glue but retains on the substrate. Regenerating the structured surface modification was not an objection of the investigational work. Structured surfaces coated with silicone are extremely anti-adhesive against glue and sticky tapes but do not show any performance with water.

The created micro structured surfaces show no efficacy with powdery contamination like flour, as unlike in the natural system a nm-scaled roughening is missing.

Some features have to be optimized: a) there must be nm-scale structures on top of structured coatings; b) coating films of $> 2,5 \mu\text{m}$ thickness have to be smoothed and pores have to be eliminated, c) the basal structure made by sand blasting and thermal spraying has to be saved.

If these features can be improved the illustrated way, artificial anti adhesive metal surfaces showing the characteristics of the plant model can be made within short time, like illustrated in the timetable of the BMBF-funded research project “HIRSTRU” (Fkz: 01RB0704A) within BIONA research program.

7. Literaturverzeichnis

- Baker EA, Parsons E. 1971. Scanning electron microscopy of plant cuticles. *Journal of Microscopy* **94**: 39-49.
- Bakowsky U, Rothe U, Antonopoulos E, Martini T, Henkel L, Freisleben HJ. 2000. Monomolecular organization of the main tetraeter lipid from the *Thermoplasma acidophilum* at the water-air interface. *Chemistry and Physics of Lipids* **105**: 31-42.
- Barthlott W. 1990. Scanning electron microscopy of the epidermal surface in plants. In: Claugher D, (ed.) *Scanning electron microscopy in taxonomy and functional morphology*. Systematics Association Special Volume No. 41. Oxford: Clarendon Press, 69-94.
- Barthlott W. 1992. Die Selbstreinigungsfähigkeit pflanzlicher Oberflächen durch Epicuticularwachse. In: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (Hrsg.) *Klima- und Umweltforschung an der Universität Bonn*, 117-120.
- Barthlott W. 1998. Europäisches Patent 95927720.3/0772514: Selbstreinigende Oberfläche von Gegenständen sowie Verfahren zur Herstellung derselben.
- Barthlott W, Ehler N. 1977: Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten. *Tropische und Subtropische Pflanzenwelt* **19**: 367-567.
- Barthlott W, Neinhuis C. 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**: 1-8.
- Barthlott W, Neinhuis C. 1998. Lotus-Effekt und Autolack: Die Selbstreinigungsfähigkeit mikrostrukturierter Oberflächen. *Biologie in unserer Zeit* **28**: 314-321.
- Barthlott W, Wollenweber E. 1981. Zur Feinstruktur, Chemie und taxonomischen Signifikanz epicuticularer Wachse und ähnlicher Sekrete. *Tropische und Subtropische Pflanzenwelt* **32**: 7-67
- Barthlott W, Neinhuis C, Cutler D, Ditsch F, Meusel I, Theisen I, Wilhelmi H. 1998. Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *The Botanical Journal of the Linnean Society*. **126**: 237-260.
- Benzing DH, Seemann J, Renfrow A. 1978. The foliar epidermis in Tillandsioideae (Bromeliaceae) and its role in habitat selection. *American Journal of Botany* **65**(3): 359-365.
- Bhushan B. 2009a. Biomimetics: lessons from nature - an overview. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **367**: 1445-1486.
- Bhushan B, Jung YC. 2006a. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. *Nanotechnology* **17**: 2758-2772.
- Bhushan B, Jung YC. 2006b. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. 8th International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, Montpellier, FRANCE.
- Bhushan B, Jung YC. 2007a. Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces. 12th International Conference on Vibrations at Surfaces, Erice, ITALY.
- Bhushan B, Jung YC, Niemietz A, Koch K. 2009b. Lotus-Like Biomimetic Hierarchical Structures Developed by the Self-Assembly of Tubular Plant Waxes. *Langmuir* **25**: 1659-1666.
- Bhushan B, Jung YC, Koch K. 2009c. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **367**: 1631-1672.
- Bhushan B, Jung YC, Koch K. 2009d. Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **25**: 3240-3248.

- Bhushan B, Koch K, Jung YC. 2008a. Nanostructures for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter* **4**: 1799-1804.
- Bhushan B, Koch K, Jung YC. 2008b. Biomimetic hierarchical structure for self-cleaning. *Applied Physics Letters* **93**
- Bhushan B, Nosonovsky M, Jung YC. 2007b. Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces. *Journal of the Royal Society Interface* **4**: 643-648.
- Bico J, Marzolin C, Quéré D. 1999. Pearl Drops. *Europhysics Letters* **47**: 220-226.
- Bico J, Thiele U, Quéré D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **206**: 41-46.
- Bormashenko E, Bormashenko Y, Whyman G, Pogreb R, Stanevsky O. 2006a. Micrometrically scaled textured metallic hydrophobic interfaces validate the Cassie-Baxter wetting hypothesis. *Journal of Colloid and Interface Science* **302**: 308-311.
- Bormashenko E, Stein T, Whyman G, Bormashenko Y, Pogreb R. 2006b. Wetting Properties of the Multiscaled Nanostructured Polymer and Metallic Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **22**: 9982-9985.
- Bormashenko E, Bormashenko Y, Stein T, Whyman G, Bormashenko E. 2007a. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennaes, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition. *Journal of Colloid and Interface Science* **311**: 212-216.
- Bormashenko E, Bormashenko Y, Stein T, Whyman G, Pogreb R, Barkay Z. 2007b. Environmental Scanning Electron Microscopy Study of the Fine Structure of the Triple Line and Cassie-Wenzel Wetting Transition for Sessile Drops Deposited on Rough Polymer Substrates. *Langmuir* **23**: 4378-4382.
- Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, Erlich M. 2007c. Cassie-Wenzel Wetting Transition in Vibrating Drops Deposited on Rough Surfaces: Is the Dynamic Cassie-Wenzel Wetting Transition a 2D or 1D Affair? *Langmuir* **23**: 6501-6503.
- Bormashenko E, Bormashenko Y, Whyman G, Pogreb, Musin A, Jager R, Barkay Z. 2008a. Contact Angle Hysteresis on Polymer Substrates Established with Various Experimental Techniques, Its Interpretation, and Quantitative Characterization. *Langmuir* **24**: 4020-4025
- Bormashenko E, Pogreb, R, Stein T, Whyman G, Erlich M, Musin A, Machavariani V, Aurbach D. 2008b. Characterization of rough surfaces with vibrated drops. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**: 4056-4061
- Bormashenko E, Stein T, Pogreb R, Aurbach D. 2009. „Petal Effect“ on Surfaces Based on Lycopodium: High-Stick Surfaces Demonstrating High Apparent Contact Angles. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**: 5568-5572.
- Born A, Ermuth J. 1999. Copyright by nature - Neue Micro-Siliconharzfarbe mit Lotus-Effekt für trockene und saubere Fassaden. *Farbe & Lack* **3**: 96-104.
- Burton Z, Bhushan B. 2005. Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces. 7th International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, Cancun, MEXICO.
- Callies M, Quéré D. 2005. On water repellency. *Soft Matter* **1**: 55-61.
- Cassie ABD. 1948. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society* **3**: 11-15.
- Cassie ABD, Baxter S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **40**: 546-551.

- Forbes P. 2005. The gecko's foot. Bio- inspiration – Engineered from Nature. Fourth Estate, 272 S.
- Forbes P. 2009. Selbstreinigende Materialien - Blütenrein dank Lotus-Effekt. In: Spiegel Online, www.spiegel.de / wissenschaft / natur / 0,1518.
- Fowkes FM. 1964. Attractive Forces at Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* **56**: 40-52.
- Fürstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel, P. 2005. Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **21**: 956-961
- Herminghaus S. 2000. Roughness-induced non wetting. *Europhysical Letters* **52**: 165-170.
- Holloway PJ, Baker EA. 1974. The aerial surfaces of higher plants. In: Hayat, M.A. (ed.) *The principles and techniques of scanning electron microscopy*. Van Nordstrand Rheinhold, New York, 181-205.
- Jeffree CE. 1986. The cuticle, epicuticular waxes and trichomes of plants, with refernce to their structure, functions and evolution. In: Juniper, B.E., Southwood, S.R. (eds.) *Insects and plant surface*. Edward Arnold, London. 23-63.
- Jeffree CE. 1996. Structure and ontogeny of plant cuticles. In: Kerstiens, G. (ed.) *Plant Cuticles*. BIOS Scientific Publishers, Oxford; 33-82.
- Kaelble DH. 1970. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion* **2**: 66-81.
- Koch K, Bhushan B, Barthlott W. 2008a. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter* **4**: 1943-1963.
- Koch K, Schulte AJ, Fischer A, Gorb SN, Barthlott W. 2008b. A fast, precise and low-cost replication technique for nano- and high-aspect-ratio structures of biological and artificial surfaces. *BIOINSPIRATION & BIOMIMETICS* **3**: 10 S.
- Koch K, Bhushan B, Barthlott W. 2009. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. *Progress in Materials Science* **54**: 137-178.
- Krüss GmbH. 2009. Internet: <http://www.kruss.de/de/theorie/substanzdaten/festkoerper.html>
- Lafuma A, Quéré D. 2003. Superhydrophobic states. *Nature Materials* **2**: 457-460.
- Löthman P, Neinhuis C, Rothe U. 2005. Nanostructuring of Monomolecular Tetraetherlipid Surfaces. *Proceedings of EUROMAT* **9**: 5-8.
- Marmur A. 2003. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? *Langmuir* **19**: 8343-8348.
- Marmur A. 2004. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir* **20**: 3517-3519.
- Marmur A. 2006. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* **2**: 12-17.
- Marmur A, Bittoun E. 2009. When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations. *Langmuir* **25**: 1277-1281.
- McClain E, Seely MK, Hadley NF, Gray, V. 1985. Wax Blooms in Tenebrionid Beetles of the Namib Desert: Correlations with Environment. *Ecology* **66**(1): 112-118.
- McHale G, Shirtcliffe NJ, Newton MI. 2004. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **20**: 10146-10149.
- McHale G, Aqil S, Shirtcliffe NJ, Newton MI, Erbil HY. 2005. Analysis of Droplet Evaporation on a Superhydrophobic Surface. *Langmuir* **21**: 11053-11060.

- Meiron TS, Marmur A, Saguy IS. 2004. Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **274**: 637-644.
- Moy E, Neumann AW. 1987. Solid/Liquid Interfacial Tensions from contact Angle Data and Direct Force Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **119**: 296-297.
- Neinhuis C., Barthlott W. 1997. Characterization and Distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany* **79**: 667-677
- Owens D, Wendt R. 1969. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **13**: 1741-1747.
- Patankar NA. 2004a. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. *Langmuir* **20**: 7098-7102.
- Patankar NA. 2004b. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars. *Langmuir* **20**: 8209-8213.
- Plunkett R. US Patent 2.230.654 vom 04.02.1941.
- Quéré D. 2008. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research* **38**: 71-99.
- Quéré D, Lafuma A, Bico J. 2003. Slippery and sticky microtextured solid. *Nanotechnology* **14**: 1109-1112.
- Rabel W. 1971. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* **77**(10): 997-1005.
- Richard D, Quéré D. 1999. Drops rolling on a tilted non-wettable solid. *Europhysical Letters* **48**: 286-291.
- Richard D, Quéré D. 2000. Bouncing water drops. *Europhysical Letters* **50**: 769-775.
- Schuster B, Weigert S, Pum D, Sára M, Sleytr UB. 2003. New Method for Generating Taetraether Lipid Membranes on Porous Supports. *Langmuir* **19**: 2392-2397.
- Van Oss CJ, Good RJ. 1989. Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers: the role of polar and apolar interfacial free energies. *Journal of macromolecular science. Chemistry* **26**: 1183-1203.
- Wagner P. 2000. Vermessung der dreidimensionalen Struktur pflanzlicher Oberflächen und ihre Bedeutung für den Lotus-Effekt. Diplomarbeit an der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn.
- Wagner P, Fürstner R, Barthlott W, Neinhuis C. 2003. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *Journal of Experimental Botany* **54**: 1295-1303.
- Wagner T, Neinhuis C, Barthlott W. 1996. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica* **77**: 213-225.
- Wenzel RN. 1936. Resistance of solid surface to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **28**: 988-994.
- Wenzel RN. 1949. Communication to the editor: Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry* **53**: 1466-1467.
- Whyman G, Bormashenko E, Stein T. 2008. The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters* **450**: 355-359.
- Wolansky G, Marmur A. 1998. The Actual Contact Angle on a Heterogeneous Rough Surface in Three Dimensions. *Langmuir* **14**: 5292-5297.

Wolansky G, Marmur A. 1999. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **156**: 381-388.

Wu S. 1971. Calculation of Interfacial Tensions in Polymer Systems. *Journal of Polymer Science* **43**: 19-30.

Wu S. 1973. Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion. *The Journal of Adhesion* **5**: 39-55.

Wu Y, Saito N, Nae FA, Inoue Y, Takai O. 2006. Water droplets interaction with super-hydrophobic surfaces. *Surface Science* **600**: 3710-3714.

Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K. 2002. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **18**: 5818-5822.

Young T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society London* **95**: 65-87.

Ziegenspeck H. 1942. Zur physikalischen Chemie unbenetzbarer besonders bewachster Blätter. *Kolloid-Zeitschrift* **3**: 401-403.

Zisman WA. 1964. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry* **43**: 1-51.

8. Abkürzungsverzeichnis

Parameter-Abkürzung zur Rauheitsmessung an Profillinien und Flächen

(nach MAHR MarWin XR20/XT; Alicona MeX 5.0.1 = *; Krüss DSA 3 = +)

- Flächenrauheit

Sa	Arithmetischer Mittelwert der Höhen der ausgewählten Fläche
Sq	Quadratischer Mittelwert der Höhen der ausgewählten Fläche
Sp	Größte Höhe der ausgewählten Fläche
Sz	Maximale Höhe der ausgewählten Fläche
Sv	Maximale Tiefe der ausgewählten Fläche
Svk	Reduzierte Riefentiefe, mittlere Tiefe der Profiltäler unterhalb des Kernbereiches
Ssk	Schiefe der ausgewählten Fläche
Sk	Kernrautiefe, Höhe des Kernbereiches
Spk*	Reduzierte Spitzenhöhe, mittlere Höhe der herausragenden Spitzen über dem Kernbereich
Smr1*	Materialanteil, der Anteil der Oberfläche, der aus Spitzen über dem Kernbereich besteht
Smr2*	Materialanteil, der Anteil der Oberfläche, der die Last trägt
Vmp*	Materialvolumen der obersten Spitzen der Oberfläche (ml/m ²)
Vmc*	Materialvolumen des Kernbereichs der Oberfläche (ml/m ²)
Vvc*	Leervolumen des Kernbereichs der Oberfläche (ml/m ²)
Vvv*	Leervolumen der Täler der Oberfläche (ml/m ²)
Vvc/Vmc*	Verhältnis von Vvc Parameter zu Vmc Parameter

- Profilrauheit

Ra	Mittlere Rauheit des Profils
Rq	Quadratische Rauheit des Profils
Rt	Gesamthöhe des Rauheitsprofil
Rz	Gemittelte Höhe des Rauheitsprofils
Rmax	Maximale Höhe des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessstrecke
Rp	Höhe der größten Profilspitze des Rauheitsprofil
Rv	Tiefe des größten Profiltals des Rauheitsprofil
Rc	Mittlere Höhe der Profilunregelmäßigkeiten des Rauheitsprofils
RSm	Mittlerer Abstand der Profilunregelmäßigkeiten des Rauheitsprofils
R Pc	Spitzen pro cm

- Oberflächenenergie (+)

SFE	Freie Oberflächenenergie
IFT	Oberflächenspannung
KW	Kontaktwinkel
AW	Abrollwinkel

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den verwendeten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Kempen, den 31.10.2009

Danksagung

Hrn. Prof. Dr. Wilhelm Barthlott, Nees-Institut für Biodiversität der Universität Bonn, danke ich ganz besonders herzlich nicht nur für die freundliche Übernahme des Co-Referats und die sehr entgegenkommende Möglichkeit, die vorliegende Promotionsarbeit bei ihm zu vollenden, sondern auch für den zusätzlichen Ansporn während des Endabschnitts meiner Promotion – das hat mir sehr geholfen.

Ebenso danke ich sehr herzlich meinem Doktorvater Hrn. Prof. Dr. Christoph Neinhuis, Institut für Botanik der Technischen Universität Dresden, der meine Promotionsarbeit über ihre Entstehungszeit hinweg geduldig und mit großem Engagement begleitete und mit anregenden Diskussionen förderte sowie mir die Gelegenheit eröffnete, das vorliegende Thema in der Industrie zu bearbeiten.

Der Geschäftsführung des Industriepartners danke ich für die freundliche Gelegenheit, meine wissenschaftliche Arbeit zu großen Teilen in ihrem Unternehmen durchführen zu können.

Sowohl bei der Geschäftsführung als auch beim Leiter der F&E-Abteilung der Firma Nehlsen-BWB Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH & Co.KG möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie seinen Projektträgern VDI, Düsseldorf und DLR, Bonn danke ich für die großzügige Förderung sowie die engagierte Betreuung der von ihnen geförderten Forschungsprojekte in den Förderrichtlinien Nanobiotechnologie und BIONA.

Herzlichen Dank auch den Mitarbeitern und Kollegen an den Instituten der Universitäten Dresden und Bonn, namentlich den Hrn. Reik Nitsche und Markus Günther, für die vertrauensvolle und fruchtbare Zusammenarbeit sowie den Kollegen beim Industriepartner, insbesondere dem F&E-Team sowie Hrn. Egor Baier.

Meinen ganz persönlichen Dank spreche ich den Familienangehörigen und Freunden in meinem privaten Umfeld aus, die in all den Jahren nicht müde wurden, an mich zu glauben und mich immer zum richtigen Zeitpunkt unterstützten.

Besonders herzliche danke ich meiner Mutter und meinem leider viel zu früh verstorbenen Vater, dass sie mir die Möglichkeit zum Studium der Biologie ermöglichten.

Ganz innigen Dank schulde ich meiner lieben Frau Claudia für alles!

Anhang**I VERWENDETE MATERIALIEN**

(Die Symbole © ® ™ werden in dieser Liste nicht verwendet. Dies bedeutet jedoch nicht, dass irgendeine Bezeichnung frei oder ungeschützt wäre. Dies muss im Einzelfall geprüft werden)

a) Strahlmaterialien (HERSTELLER – PRODUKTBEZEICHNUNG)

Kuhmichel Abrasive GmbH	Glasperlen 0,2 mm
Kuhmichel Abrasive GmbH	SiC F360
Kuhmichel Abrasive GmbH	SiC F500
Kuhmichel Abrasive GmbH	SiC F800
Kuhmichel Abrasive GmbH	SiC F1200
Swarco Vestglas GmbH	Korund F24
Swarco Vestglas GmbH	Korund F54
Swarco Vestglas GmbH	Korund F70
Swarco Vestglas GmbH	Korund F90
Swarco Vestglas GmbH	Edelkorundkorund F230
Swarco Vestglas GmbH	Edelkorundkorund F360
Swarco Vestglas GmbH	Edelkorundkorund F500
Swarco Vestglas GmbH	Edelkorundkorund F800
Swarco Vestglas GmbH	Edelkorundkorund F1200
Vulkan Inox GmbH	Edelstahl shot-peening-Perlen austenitisch
Vulkan Inox GmbH	Edelstahl shot-peening-Perlen martensitischen

b) Materialien zur Erzeugung thermischer Spritzschichten (HERSTELLER – PRODUKTBEZEICHNUNG)

Sulzer Metco Coatings GmbH	Metcoloy 5
Sulzer Metco Coatings GmbH	Aluminiumdraht 99,5%
Sulzer Metco Coatings GmbH	Metco Diamalloy 2001
Sulzer Metco Coatings GmbH	Metco 130
Sulzer Metco Coatings GmbH	Metco 105 SFP
Sulzer Metco Coatings GmbH	Metco 15 F
Sulzer Metco Coatings GmbH	Metco 36 C

c) Beschichtungsmaterialien und Füllstoffe (HERSTELLER – PRODUKTBEZEICHNUNG)

3M-Dyneon GmbH	T 184
3M-Dyneon GmbH	TF 9207
Ceramer	Ceramer 15
Ceramer	Ceramer 20
Chevron Phillips	Ryton PR 11-10
Chevron Phillips	Ryton PR 11-15

Daikin Chemical Europe GmbH	Neoflon ACX-31
Daikin Chemical Europe GmbH	Neoflon NCX-1
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	851N-204 One-Coat/Primer Green
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	851N-224 High-build Green
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	852N-202 High-build Clear
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	857-100
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	857-110
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	856W00200
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	856W00204
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	857-303
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	857-400
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	TE-9568
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	Zonyl FSP
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	Zonyl FSA
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	532-8110
DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH	Teflon AF
GRACE Davison	Syloid CP4
GRACE Davison	Syloid 621
ILAG Industrielack AG	LB 17212
ILAG Industrielack AG	LB 22435
ILAG Industrielack AG	LB 26407
ILAG Industrielack AG	LB 27119
ILAG Industrielack AG	LB 28283
ILAG Industrielack AG	LB 28534
Otsuka Chemical Co.	Tismo
Otsuka Chemical Co.	Dentall
Wacker Chemie AG	Elastosil N199
Weilburger Coatings GmbH	05-1231-703243
Weilburger Coatings GmbH	12-1231-703292
Whitford GmbH	Xylan 8840
Whitford GmbH	Xylan 8870
Victrex Europa GmbH	Vicote
Victrex Europa GmbH	PEK

d) Metallene Substrate

Edelstahl V2A, V4A

Stahl 1.043

Aluminium rein 99,5%

Aluminium-Magnesium-Legierung ALMg₃

Bolta Werke GmbH CuO-Folie

II Erzeugte Musteroberflächen

Musterplatten im BIONA-Projekt										
Abkürzungen	GK, NK, FK = Sandstrahlung mit Grob-, Normal- und Feinkorund (F16, F24, F40)									
	CrNi = Chrom-Nickel-Draht (Edelstahl)									
	xy μ = gemessene Schichtstärke in μm									
4_2008	* = Handprogramm 80°C_0,5 h_150°C_0,3h_260°C_0,3h_370°C_1,0h									
lfd. Nr.	Werkstoff	Jahr	Beschreibung der Bearbeitung bei Rhei	Weiterbearbeitung / Tests	Weiterbearbeitung / Tes	MAHR	REM	Schliff	Krüß	
1	A	08	Aludrahtflammspritzung sehr fein							
100	A	08	zu Galvanisierung zu Nehlsen-BWB							
101		08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 30 μm stark		?	?	?	?	
102	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ 6 Durchgänge						
103		08								
104		08								
105		08								
106		08								
107		08								
108		08								
109		08								
110		08								
111	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		x	x		x	
112	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark				x		
113	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 10 μm stark		?	?	x		
114	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 30 μm stark			?	x		
115	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, Diamalloy 2001 fein		x				
116	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, Diamalloy 2001 fein						
117	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, Diamalloy 2001 fein						
118	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, Diamalloy 2001 fein						
119	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark				x		
120	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark			x			
121	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		x	x			
122	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark				x	xx	
123	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 10 μm stark						
124	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 30 μm stark		x	?	?	x	
125	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		x	x		x	
126	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark				x		
127	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 10 μm stark		?	?	?	x	
128	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 30 μm stark						
129	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	da kaum verformt, Metco AC 130 fein						
130	A	08	GK, 8 bar			x	x			
131	A	08	FK, 6 bar geringer Druck, da kaum verformt			x				
132	E	08	FK, 6 bar geringer Druck, da kaum verformt			x				
133	E	08	GK, 8 bar			x	x			
134	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		?	x	?	?	
135	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		?	x	?	?	
136	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 100 μ 2 Durchgänge			x				
137	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 100 μ 2 Durchgänge							
138	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ				x			
139	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ							
140	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 180 μ							
141	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 180 μ	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		x	?	x	?	
142	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ	T121, entweder 10 - o. 30 μm stark		?	?	x	?	
143	E	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ							
144	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ							
145	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 150 μ							
146	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 180 - 200 μ							
147	A	08	GK, 8 bar, CrNi-Drahtspritzung ca. 180 - 200 μ							
148	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 10 μm stark						
149	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 30 μm stark						
150	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck,	Dyneon-PFA T184 ca. 10 μm stark						

II Erzeugte Musteroberflächen

151	A	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck, Dyneon-PFA T184 ca. 30 µm stark					
152	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck, Dyneon-PFA T184 ca. 10 µm stark		?	?	?	x
153	E	08	FK, 6 bar oder weniger geringer Druck, da kaum verformt, CrNi-Drahtspritzung ca. 200µ 8 Durchgänge					
154	A	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA		x			
155	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA		x	x		
156	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
157	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
158	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
159	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
160	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
161	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
162	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
163	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA		x			
164	E	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA		x			
165	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA		x			
166	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
167	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
168	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
169	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
170	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
171	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
172	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
173	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
174	N	08	Strahlen mit shot-peening-Material ALPHA					
175	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse		x			
176	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
177	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse		x			
178	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
179	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material ALPHA, 4 Schichten		x			
180	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
181	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material ALPHA, 6 Schichten		x			
182	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material ALPHA, 6 Schichten					
183	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material ALPHA, 8 Schichten aus c.a 30cm Entfernung;nach WH		x			
184	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material ALPHA, 8 Schichten aus c.a 30cm Entfernung					
185	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse		x			
186	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
187	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
188	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
189	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material an BWB zur Analyse					
190	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 5 Schichten					
191	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 5 Schichten					
192	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 5 Schichten					
193	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 8 Schichten					
194	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 8 Schichten					
195	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 8 Schichten					
196	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 8 Schichten					
197	E	08	FK-Strahlung, Flammspritz mit Material BETA, 8 Schichten					
198	E	08	FK-Strahlung solo vor der Flammspritz mit Material ALPHA/BETA					
199	E	08	FK-Strahlung solo vor der Flammspritz mit Material ALPHA/BETA					
200	E	08	ungestrahlt, Alukeramik CERAL 34 ca. 60µm	Zonyl	x			
201	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 ca. 100 µm		x			
202	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 T121A + Syloid CP4*		x			
203	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 T121A + Syloid CP4*					
204	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 T184 *					
205	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 T184 + Syloid 621 5%*		x			
206	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
207	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
208	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
209	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
210	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
211	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	mit Rückgabe an Rhth				
212	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	zurückhalten				
213	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	zurückhalten				
214	E	08	GK-Strahlung ca. 8 bar, Diamalloy 2001 an BWB zur Nanostrukturierung	zurückhalten				

II Erzeugte Musteroberflächen

343	N	08	shot-peening mit Material "A2", Druck etwa 8 bar		x			
344	N	08	shot-peening mit Material "A2", Druck etwa 8 bar					
345	N	08	shot-peening mit Material "A2", Druck etwa 8 bar					
346	N	08	shot-peening mit Material "A2", Druck etwa 8 bar		x			
347	N	08	shot-peening mit Material "A2", Druck etwa 8 bar					
348	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
349	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar		x			
350	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
351	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
352	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
353	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
354	E	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
355	N	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
356	N	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
357	N	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
358	N	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar		x			
359	A	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
360	A	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
361	A	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
362	A	08	shot-peening mit Material "B2", Druck etwa 8 bar					
363	A	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), Cr/Zonyl		x		x	xx
364	A	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), CrNi Metcoloy 5 ca. 100 µm					
365	A	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), CrNi Metcoloy 5 ca. 100 µm					
366	A	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), CrNi Metcoloy 5 ca. 100 µm					
367	A	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), Referenz Strahlen					
368	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), Cr/Zonyl				x	x
369	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kab T184 * + Syloid 621 + TF9207 gepulvert					
370	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kab T184 * + Syloid 621 + TF9207 gepulvert					
371	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kab T184 * + Syloid 621 + TF9207 gepulvert					x
372	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kab T184 * + Syloid 621 + TF9207 gepulvert		xx	x		xx
373	E	08	shot-peening mit Material "B2", HD-Kabine, Druck max. (etwa 8 bar), Referenz Strahlen		x			
374	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 "normal" + 1x weiter Abstar N199 10%ig			x		
375	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 "normal" + 1x weiter Abstand		x			
376	E	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 5h 410°C		x			
377	E	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 1h 360°C				x	
378	A	08	shot-peening mit "B2", HD-Kabine, Druck max., Metcoloy 5 + 1x weiter N199 10%ig					
379	A	08	shot-peening mit "B2", HD-Kabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 5h 410°C					
380	E	08	shot-peening mit "B2", HD-Kabine, Druck max., Metcoloy 5 + 1x weiter Abstand					
381	E	08	shot-peening mit "B2", HD-Kabine, Druck max., Metcoloy 5 + 1x weiter Abstand				x	
382	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 5h 410°C		x	x	x	
383	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 mit 1,7bar Druck + 1x weiter Abstand					
384	N	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 1h 360°C			x	x	
385	N	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 mit 1,7bar Druck + 1x weiter Abstand		x			
386	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 1h 360°C		xx		x	
387	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 mit 4 bar Druck + 1x weiter Abstand					
388	N	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcol 857-110 + 4% SiC F500, 5h 410°C			x	x	
389	N	08	GK, Injektorkabine, Druck max., Metcoloy 5 mit 4 bar Druck + 1x weiter N199 10%ig					
390	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken		x			
391	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
392	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
393	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
394	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
395	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
396	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
397	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
398	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
399	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
400	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
401	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
402	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
403	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
404	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
405	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					
406	A	08	GK, Injektorkabine, Druck max. an TU DD zu Referenzzwecken					

II Erzeugte Musteroberflächen

663	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
664	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
665	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
666	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
667	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
668	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
669	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
670	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
671	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
672	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
673	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
674	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
675	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
676	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
677	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
678	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein	an BWB für Galvaniktests					
679	E	08	DinA5-Muster, GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung	an BWB für Galvaniktests					
680	E	08	DinA5-Muster, GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung	an BWB für Galvaniktests					
681	E	08	DinA5-Muster, GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung	an BWB für Galvaniktests					
682	E	08	DinA5-Muster, GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung	an BWB für Galvaniktests					
683	E	08	DinA5-Muster, GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung	an BWB für Galvaniktests					
684	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit normalen Abstand, fein (WH-# 1)						
685	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit normalen Abstand, fein	N199 10%ig		x		x	
686	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit normalen Abstand, fein	PTFE 010808					
687	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit normalen Abstand, fein	PTFE 010808		x	x	x	xx
688	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit großem Abstand, fein	PTFE 010808					
689	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit großem Abstand, fein	PTFE 010808_-202 6µm 070808					x
690	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit großem Abstand, fein (WH-# 1a)					x	
691	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 mit großem Abstand, fein	N199 10%ig		x	?	x	
692	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 2)						
693	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 2)	N199 10%ig		x		x	x
694	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 2)	PTFE 010808_-202 6µm		x	x	x	xx
695	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung fein Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 2)	PTFE 010808		x	x	x	xx
696	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung sehr grob Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 3)						
697	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung sehr grob Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 3)	PTFE 010808_-202 6µm		x		x	
698	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung sehr grob Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 3)	N199 10%ig					
699	A	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung sehr grob Metcoloy 5, überschichtet mit AC 130 (WH-# 3)						
700	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, überschichtet mit AC 130 (WH-# 4)						
701	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, überschichtet mit AC 130 (WH-# 4)	N199 10%ig		x		x	
702	A	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, überschichtet mit AC 130 (WH-# 4)	PTFE 010808_-202 6µm		x		x	
703	A	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, überschichtet mit AC 130 (WH-# 4)	PTFE 010808		x			
704	A	08	Referenzmuster zur Beschichtung PTFE 010808 (851-224 + 852-202 + 5% SiC F500 + 5% Tismo)						x
705	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht grob	N199 10%ig		x			
706	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht großer Abstand						
707	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht großer Abstand						
708	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht großer Abstand						
709	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit großem Abstand	N199 10%ig		x			
710	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit großem Abstand						
711	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit großem Abstand						
712	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit großem Abstand						
713	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit 3 bar O2-Druck bei norm. Abstand	N199 10%ig		x			
714	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit 3 bar O2-Druck bei norm. Abstand						
715	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit 3 bar O2-Druck bei norm. Abstand						
716	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal, letzte Lage mit 3 bar O2-Druck bei norm. Abstand						
717	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht dünn	N199 10%ig		x			
718	E	08	GK-Strahlung, CrNi-Drahtspritzung Metcoloy 5 normal, letzte Schicht dünn Metco 15F						
719	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal	T184 SiC F500 5% ca.		x			
720	E	08	GK-Strahlung, Metco 15F normal	T184 SiC F500 5% ca. 60-70µm					
721	A	08	ungestrahlt, ILAG X600 weiß feinst strukturiert, schlecht gesintert	Zonyl		x	x		
722	N	08	ungestrahlt, ILAG X600 schwarz feinst strukturiert, schlecht gesintert			x	x		
723	N	08	FK gestrahlt, ILAG X600 schwarz stark strukturiert, schlecht gesintert			x	x		
724	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests					
725	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests					

II Erzeugte Mustersoberflächen

726	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
727	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
728	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
729	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
730	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
731	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
732	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
733	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
734	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
735	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
736	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
737	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
738	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
739	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
740	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
741	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
742	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
743	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
744	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
745	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
746	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
747	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
748	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
749	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
750	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
751	A	08	GK-Strahlung, 8 bar	an BWB für Galvaniktests				
752	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
753	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
754	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
755	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
756	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
757	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 sehr rau					
758	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
759	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
760	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
761	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
762	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
763	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Metco 36C rau					
764	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
765	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
766	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
767	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
768	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
769	E	08	GK-Strahlung, Metcoloy 5 rau + Diamalloy 2001 sehr rau					
770	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
771	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
772	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
773	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
774	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
775	E	08	GK-Strahlung, Metco 36C rau					
776	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
777	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
778	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
779	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
780	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
781	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 grob					
782	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
783	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
784	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
785	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
786	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
787	E	08	GK-Strahlung, Diamalloy 2001 normal/fein					
788	E	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S T121A + 7%FK Syloid CP4			x		x x
789	A	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S T121A + 7%FK Syloid CP4					

II Erzeugte Musteroberflächen

790	E	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 7%FK Ansilex 93 Kaolin		x		x	
791	A	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 7%FK Ansilex 93 Kaolin					
792	E	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 7%FK SiC F1000 + 5%FK PPSO2 20µm		xx	x	x	
793	A	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 7%FK SiC F1000 + 5%FK PPSO2 20µm					
794	E	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 30%FK TF9207		xx	x	x	
795	A	08	Strukturgeber- und Füllungstests: FK-S	T121A + 30%FK TF9207					xx
796	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h				
797	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h				
798	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h	xx	xx	xx	
799	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h				xx
800	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h				
801	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T121A abgel. + TF9207 gep.	254 °C, 1,5h				
802	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h				
803	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h				
804	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h				
805	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h				
806	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h				
807	A	08	FK-Strahlung halb, halb ungestrahlt, LB	T184 abgel. + TF9207 gepul.	306 °C, 1,0h	xx	xx	xx	
808	A	08	Referenzmuster zu modifizierten Muste	T121A + TF9207 gepulvert	254 °C, 1,0h				
809	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621	305 °C, 0,6h	x			
810	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621	305 °C, 0,6h				
811	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621	305 °C, 0,6h				
812	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621 + PPSO2 gepulvert		x			
813	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621 + PPSO2 gepulvert					
814	E	08	FK-Strahlung beidseitig, LB 27119 +	T184 * + Syloid 621 + PPSO2 gepulvert					
815	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	Rückstellmuster, Schliff					
816	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	an NanoSol		x	x	x	x
817	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	an NanoSol					
818	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC 130						
819	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC 130						
820	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	Rückstellmuster, Schliff					
821	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	an NanoSol		x	x	x	x
822	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC	an NanoSol					
823	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC 130						
824	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + AC 130						
825	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	Rückstellmuster, Schliff					
826	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	an NanoSol		x	x	x	x
827	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	an NanoSol					
828	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Diamalloy 2001						
829	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Diamalloy 2001						
830	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	Rückstellmuster, Schliff					
831	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	an NanoSol		x	x	x	x
832	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Di	an NanoSol					
833	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Diamalloy 2001						
834	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 30 µm + Diamalloy 2001						
835	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	Rückstellmuster, Schliff					
836	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	an NanoSol		x	x	x	x
837	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	an NanoSol					
838	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC 130 fein						
839	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC 130 fein						
840	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	Rückstellmuster, Schliff					
841	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	an NanoSol		x	x	x	x
842	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC	an NanoSol					
843	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC 130 fein						
844	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 20 µm + AC 130 fein						
845	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	Rückstellmuster, Schliff					
846	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	an NanoSol		x	x	x	x
847	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	an NanoSol					
848	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC 130 fein						
849	E	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC 130 fein						
850	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	Rückstellmuster, Schliff					
851	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	an NanoSol		x	x	x	x
852	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC	an NanoSol					
853	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC 130 fein						

II Erzeugte Musteroberflächen

854	A	08	GK-Strahlung + Metcoloy 5 "fein" + AC 130 fein					
855	E	08	ungestrahlte Referenz	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen		x		
856	E	08	ungestrahlte Referenz	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen				
857	E	08	FK-gestrahlt	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen				
858	E	08	FK-gestrahlt	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen				
859	A	08	GK-gestrahlt	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen				
860	E	08	GK-gestrahlt	LB 27119 + T184/PFA + Glasperlen				
861	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	an NanoSol				
862	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900			
863	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum	T121 + TF 9207, nachge	x		x xx
864	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900	x	x	x xx
865	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Rückstellmuster, Schliff			x	x
866	A	08	DinA5, ungestrahlt für Eloxierer (WH # 1)					
867	A	08	DinA5, ungestrahlt für Eloxierer (WH # 1)					
868	A	08	DinA5, Glasperlen-gestrahlt für Eloxierer (WH # 2)					
869	A	08	DinA5, Glasperlen-gestrahlt für Eloxierer (WH # 2)					
870	A	08	DinA5, NK-gestrahlt für Eloxierer (WH # 3)					
871	A	08	DinA5, NK-gestrahlt für Eloxierer (WH # 3)					
872	A	08	DinA5, GK-gestrahlt + Aludraht fein für Eloxierer (WH # 4)					
873	A	08	DinA5, GK-gestrahlt + Aludraht fein für Eloxierer (WH # 4)					
874	A	08	DinA5, GK-gestrahlt für Eloxierer (WH # 4a)					
875	A	08	DinA5, GK-gestrahlt für Eloxierer (WH # 4a)					
876	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	an NanoSol				
877	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum				
878	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900 + PPSO2-Pulver			
879	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900 + TF9207-Pulve	x	x	
880	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (2 bar, eine Lage)	Rückstellmuster, Schliff			x	x
881	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (zwei Lagen, Norr	an NanoSol				
882	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (zwei Lagen, Norr	Plasmaakt., T121 im Vakuum	T121 + TF 9207	x	x	
883	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (zwei Lagen, Norr	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900			
884	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (zwei Lagen, Norr	Plasmaakt., T121 im Vakuum	LO 900	x	x	
885	E	08	F24, Metcoloy 5 grob (zwei Lagen, Norr	Rückstellmuster, Schliff			x	x
886	E	08	F24, AC 130 fein (WH/VE # 3)	an NanoSol				
887	E	08	F24, AC 130 fein (WH/VE # 3)					
888	E	08	F24, AC 130 fein (WH/VE # 3)					
889	E	08	F24, AC 130 fein (WH/VE # 3)		Zonyl			
890	E	08	F24, AC 130 fein (WH/VE # 3)	Rückstellmuster, Schliff			x	x
891	A	09	FK, Strukturlack 35 µm, Ra 4 µm	Rückstellmuster, Schliff				
892	A	09	FK, Strukturlack 35 µm, Ra 4 µm	an Nanosol				
893	A	09	FK, Strukturlack 35 µm, Ra 4 µm	an Nanosol				
894	A	09	FK, Strukturlack 35 µm, Ra 4 µm	an Nanosol				
895	A	09	FK, Strukturlack 35 µm, Ra 4 µm	an Nanosol				