forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2018

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 18795 N

Herstellung von neuartigen polymeren Wärmetauscherfolien mit mikrostrukturierten Oberflächen für die Tropfenkondensation (µHeat)

Laufzeit:

01.07.2015 – 30.06.2018

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Oberhausen

TU Kaiserslautern
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TVT)

iuta.de

Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18795 N

Thema

Herstellung von neuartigen polymeren Wärmetauscherfolien mit mikrostrukturierten Oberflächen für die Tropfenkondensation

Berichtszeitraum

01.08.2015 - 31.07.2018

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für thermische Verfahrenstechnik

Oberhausen, 30.10.18	Dr.-Ing. Dennis Schlehuber	[redacted]
Ort, Datum		
Kaiserslautern, 30.10.18	Prof. Hans-Jörg Bart	
Ort, Datum		

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhalt

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 2
1.1 AP1: Theoretische Betrachtung zur Strukturierung der Wärmeübertragerfolie 3
1.1.1 Grundlagen Tropfenkondensation 3
1.1.2 Einfluss der Material- und Struktureigenschaften 5
1.1.3 Struktur-Design 6
1.2 AP2: Entwicklung und Umsetzung eines Verfahrens zur Lasermikrostrukturierung und Herstellung von Werkzeugen 12
1.2.1 Vorversuche 12
1.2.2 Probenvorbehandlung/ Probennachbehandlung 14
1.2.3 Versuchsplan für Edelstahl und Nickel 14
1.2.4 Nickel und Edelstahl nach 24 h Standzeit 17
1.2.5 Gitterstrukturierungen auf Edelstahl und Nickel 25
1.2.6 LIPSS auf Kupfer 29
1.2.7 Direktstrukturierung von Kupfermatrizen 34
1.2.8 Herstellung von Prägematrizen 38
1.3 AP3: Entwicklung und Umsetzung eines Mikroabformverfahrens für die Polymerfolien 40
1.3.1 Prägen von PPS-Kunststofffolien 43
1.3.2 Übertragung der Strukturen auf große Flächen 51
1.3.3 Prägen von PEKK-Kunststofffolien 52
1.4 AP4: Experimentelle Überprüfung der Tropfenbildung und Effizienz der Wärmeübertragung 55
1.4.1 Polymereigenschaften 55
1.4.2 Kondensationsverhalten und Wärmeübertragungsmessungen 68
1.5 AP5: Versuchsbegleitende Analytik 69
2 Verwendung der Zuwendung 69
3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 69
4 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 70
4.1 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen insbesondere für KMU 70
4.2 Innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten der erzielten Ergebnisse 70
4.3 Plan zum Ergebnistransfer 71
4.4 Projektbezogene Publikationen 73
5 Quellen 76

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Das Projekt µHeat ist in fünf Arbeitspakte (AP) unterteilt, die in Abbildung 1-1 dargestellt sind. Die Arbeiten zur Entwicklung des Herstellverfahrens und der Demonstratoren (Polymerfolien, Prägematrizen) werden entlang der kompletten Wertschöpfungskette abgewickelt. Zum Abschluss des Vorhabens sollen Konzepte und Methoden zur großflächigen Herstellung von polymeren Wärmeübertragerfolien für Kondensationsanwendungen soweit optimiert und entwickelt sein, dass diese Folien für technische Anwendungen in entsprechenden Modulen genutzt werden können. Der Modulbau ist nicht mehr Teil der Tätigkeiten bei *µHeat*.

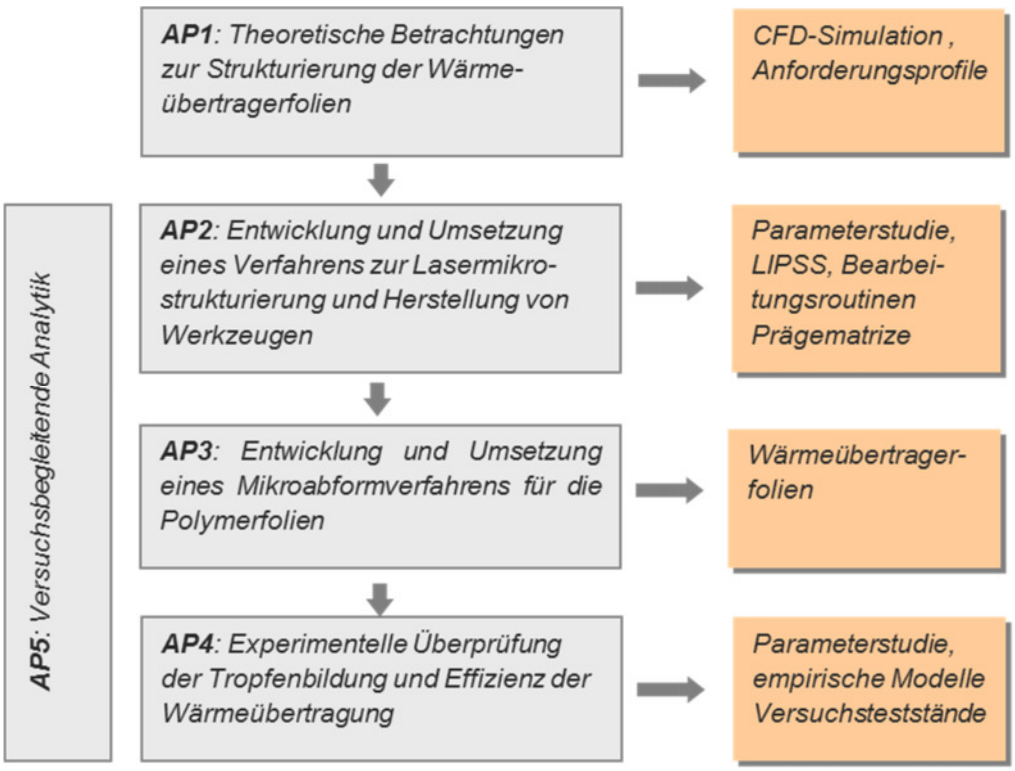


Abbildung 1-1: Arbeitspakete des Projektes µHeat und Ziele.

Die Ziele aus AP1 und AP2 konnten erreicht werden. Bei AP3 konnte zwar gezeigt werden, dass eine übertragen der mikrostrukturierten Prägematrizen auf kleinen Flächen (bis zu 10 x 10 mm²) möglich ist, eine Übertragung auf größere Flächen war allerdings nur eingeschränkt erfolgreich. Im weiteren Verlauf des Projektes werden deshalb für die Parameterstudien in AP 4 unbehandelte, geprägte sowie mit Metall verstärke Polymerfolien genutzt. In weiteren Versuchen, die nicht mehr bestand dieses Projektes sind, müssten weitere Studien zur Abformung von größeren

mikrostrukturierten Proben durchgeführt werden. Über die LIPSS[1] hinausgehende Strukturen, die erst im Verlauf des Projektes entwickelt wurden, bieten weiteres Potential für technische Ansätze.

1.1 AP1: Theoretische Betrachtung zur Strukturierung der Wärmeübertragerfolie

Ziel von AP1 ist ein tieferes Verständnis der Tropfen-Oberflächen-Interaktion bei Tropfenkondensation, um eine geeignete Oberflächenstrukturierung für eine möglichst stabile und effiziente Tropfenbildung zu finden. In diesem Kapitel werden zunächst die erarbeiteten Grundlagen bezüglich der Tropfenkondensation dargestellt und dann ein entwickeltes Wahrscheinlichkeitsmodell zur Abschätzung einer geeigneten Oberflächenstruktur vorgestellt.

1.1.1 Grundlagen Tropfenkondensation

Die Kondensation von Dampf ist in vielen industriellen Bereichen von großer Bedeutung. Folglich ist es von wirtschaftlichem Interesse, den Kondensationsprozess so effizient wie möglich zu gestalten, um sowohl Investitions- als auch Betriebskosten zu sparen. Abgesehen von der Bauweise des Wärmeübertragers und seinen Materialeigenschaften[1] hat die Oberflächenbenetzbarkeit einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeübertragungsleistung. Im Allgemeinen werden mehrere Arten der Kondensation unterschieden, nämlich Film-, Tropfenkondensation und Mischformen davon. Im Gegensatz zur konventionellen Filmkondensation ist die Wärmeübertragungsfläche während der Tropfenkondensation durch Kondensat in Form unterschiedlich großer Tropfen bedeckt. Tropfenkondensation verspricht einen 4 bis 28-fach höheren Wärmeübergangskoeffizienten α_{TK} im Vergleich zur Filmkondensation[2,3] und eine mehr als dreifache Verbesserung des Wärmedurchgangskoeffizienten k[3,4]. Die erhöhte Wärmeübertragungsrate auf Oberflächen mit geringer Benetzbarkeit ist zurückzuführen auf (i) die Verringerung des thermischen Widerstandes durch einen Kondensatfilm, (ii) eine bessere Entfernung der Flüssigkeit aufgrund schnellerer Tropfenablösung und (iii) höheren Wärmeübertragungsraten durch sehr kleine Tropfen[5]. Die meisten Studien untersuchen die Kondensation von Wasserdampf, jedoch sind üblicherweise verwendete Wärmeübertragungsoberflächenmaterialien, wie z.B. Stahl, hydrophil. Daher ist es üblich, die Benetzbarkeit durch Beschichtungen, Oberflächenstrukturen oder durch deren Kombination zu verringern, um Tropfenkondensation zu ermöglichen. Vier funktionelle Oberflächen sind besonders vielversprechend in Zusammenhang mit Tropfenkondensation: (i) glatte hydrophobe Oberflächen, (ii) mikro- und nanostrukturierte superhydrophobe Oberflächen, (iii) hydrophil/hydrophobe Oberflächen und (iv) Schmierstoff getränkte Oberflächenstrukturen[6]. Die Kondensatablösemechanismen können je nach Oberflächenbeschaffenheit variieren: So wird oftmals ein gravitationsbedingtes Abrollen der Tropfen beobachtet, jedoch ist auch ein Abspringen sehr kleiner koaleszierender Tropfen (<100 µm) durch einen Energieüberschuss möglich, sowie auch

[1] LIPSS: Laser induced periodic surface structure

Tropfentransport durch eine Differenz des Laplace-Drucks. Die industrielle Umsetzung solcher Oberflächenmodifikationen ist jedoch eine Herausforderung. Auf der einen Seite dürfen die Oberflächenmodifikationen nur einen vernachlässigbar kleinen thermischen Widerstand stellen, auf der anderen Seite bestimmt ihre Robustheit und Stabilität, ob die Benetzungseigenschaften im Kondensationsprozess stabil bleiben.

Abhängig vom industriellen Anwendungsgebiet sind weitere Aspekte wie (i) Toxizität, (ii) Kompatibilität mit dem gesamten Dampfsystem im Falle einer Beschichtungsdegradation, (iii) Handhabung und (iv) Investitionskosten zu berücksichtigen[7]. Daher wird die Tropfenkondensation bisher hauptsächlich unter Laborbedingungen untersucht und nur selten in industriellen Anlagen realisiert. Die Entwicklung neuer Oberflächentechnologien und Beschichtungsoptionen hat jedoch das industrielle Interesse an Tropfenkondensation erneut entfacht, da in Zeiten steigender Energiepreise und schwindender Ressourcen die Möglichkeit zur Kostensenkung und zur Steigerung der Wärmeübertragungseffizienz besteht.

Tropfenkondensation kann fast alle Wärmeübertragungsprozesse mit Dampf-Flüssigkeits-Phasenübergang verbessern. Mögliche Einsatzgebiete sind die Meerwasserentsalzung und Wärmekraftanlagen[8]. Dampfkondensatoren gehören dort zu den wichtigsten Komponenten im Prozess und bieten daher ein großes Potenzial für Kosteneinsparungen oder Effizienzsteigerungen[3].

Die Benetzbarkeit wird über den Kontaktwinkel definiert. Dieser wurde erstmal von Young[9] für eine glatte, homogene Oberfläche als Gleichgewicht der Oberflächenspannungen beschrieben:

$$cos\theta_0 = \frac{\sigma_{FG} - \sigma_{FFL}}{\sigma_{FLG}} \qquad 1.1$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung der verschiedenen Grenzflächen (FG: fest-gas, FFL: fest-flüssig, FLG: flüssig-gas) und θ_0 der intrinsische Kontaktwinkel an der 3-phasen-Grenzlinie. Es wird zwischen superhydrophilen, hydrophilen, hydrophoben und superhydrophoben Oberflächen unterschieden (Abbildung 1-2 a). Um die wasserabweisenden Eigenschaften von strukturierten Oberflächen abzuschätzen wird sich oftmals der Modelle von Wenzel[10] und Cassie & Baxter[11] bedient. Für homogen strukturierte Oberflächen lässt sich damit der reale Kontaktwinkel gut abbilden, obgleich diese Modelle nach neueren Erkenntnissen physikalisch widersprüchlich sind[12]. Einen physikalischeren Ansatz bietet diesbezüglich Extrand, der die Kontaktliniendichte für die Benetzungsart (homogen, heterogen) auf strukturierten Oberflächen verantwortlich macht und den Kontaktwinkel als lokale Kombination der intrinsischen Benetzungseigenschaften und der Oberflächengeometrie berechnet[13] (vgl. Abbildung 1-2 b).

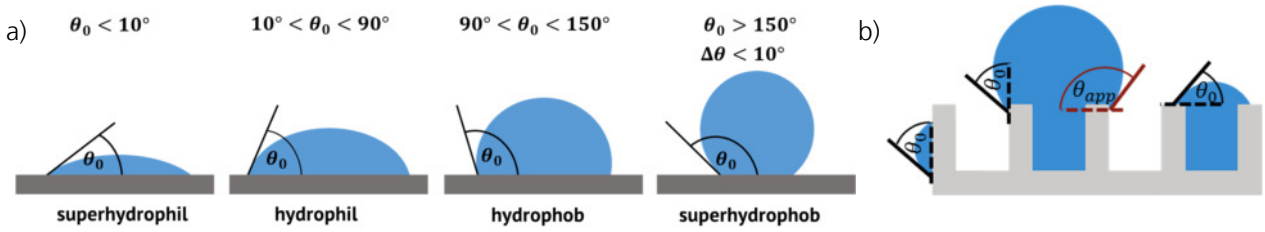
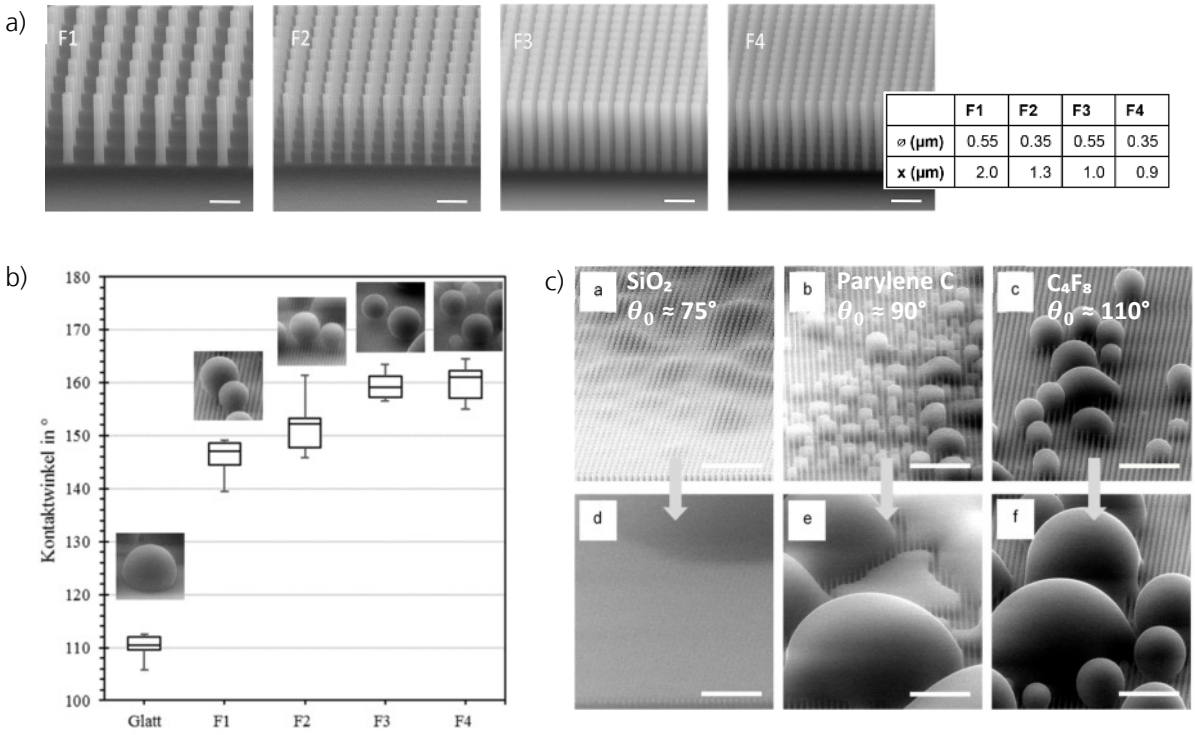


Abbildung 1-2: a) Definition verschiedener Benetzungsarten. b) Der intrinsische Kontaktwinkel bleibt konstant. Durch geometrische Veränderungen der Oberfläche erscheint er jedoch größer (θ_{app}).

Die Abbildung der Tropfenkondensation gelingt mit diesen Modellen jedoch nicht und bisher fehlt es an einem zuverlässigen Ansatz, um das Oberflächendesign für eine stabile Tropfenkondensation zu überprüfen. Es lässt sich lediglich festhalten, dass superhydrophobe Oberflächen mit hohem Kontaktwinkel und geringer Hysterese $\Delta\theta$ (geringem Unterschied zwischen dem dynamischen Rück- und Fortschreitwinkel) die besten Voraussetzungen für eine stabile Tropfenkondensation mitbringen.

1.1.2 Einfluss der Material- und Struktureigenschaften

Um den Einfluss unterschiedlicher Material- und Struktureigenschaften auf die Stabilität der Tropfenbildung zu erörtern, wurde eine Parameterstudie durchgeführt[14]. Unterschiedliche Säulengeometrien wurden in Si-Wafer geätzt (Abbildung 1-3 a) und mit unterschiedlich hydrophoben Materialien beschichtet. In Abbildung 1-3 b ist der Einfluss der Strukturskalierung zu erkennen: Strukturen F1-F4 wurden mit teflonartigem C_4F_8 beschichtet ($\theta_0 \approx 110°$) und die Tropfenbildung in einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) verfolgt. Aus den Aufnahmen ließen sich die Kontaktwinkel ableiten, die im Vergleich zur glatten, C_4F_8 beschichten Si-Oberfläche weitaus höher ausfielen. Des Weiteren war zu erkennen, dass je dichter die Säulen angeordnet waren, desto rundere Kondensattropfen sich ausbildeten. In Abbildung 1-3 c ist ein Vergleich der Kondensation auf einer Oberflächenstrukturierung (F1) zu erkennen; jeweils beschichtet mit hydrophilem SiO_2, hydrophobem Parylene C und hydrophoberem C_4F_8. Je hydrophober das Oberflächenmaterial, desto stabilere Tropfenbildung konnte beobachtet werden. Neben dem makroskopisch messbaren Kontaktwinkel, für den möglichst hohe Werte mit geringer Hysterese erstrebenswert sind, wurden mit der Parameterstudie auch mikroskopische Bedingungen an die Oberfläche identifiziert. So steigt die Stabilität der Tropfenkondensation sowohl mit der Hydrophobizität des Oberflächenmaterials, als auch mit zunehmend feiner Strukturskalierung.



	F1	F2	F3	F4
⌀ (µm)	0.55	0.35	0.55	0.35
x (µm)	2.0	1.3	1.0	0.9

Abbildung 1-3: a) Geätzte Säulengeometrien auf Si-Wafern im DRIE-Verfahren (deep reactive ion etching). Die Strukturparameter sind der eingeblendeten Tabelle zu entnehmen (h ≈ 5.1 µm). Maßstabsbalken = 2 µm. b) Vergleich der Kontaktwinkel auf glattem und unterschiedlich strukturierten Oberflächen (beschichtet mit C_4F_8). c) Vergleich des Kondensationsverhaltens auf F1 bezüglich unterschiedlich hydrophober Beschichtungen. Maßstabsbalken = 20 µm. Die Parameterstudie wurde in Kooperation mit der AG Oesterschulze, TUK (DRIE-Verfahren zur Säulenherstellung) und Marcus Koch, INM Saarbrücken (ESEM Aufnahmen) durchgeführt.

Ein Vergleich mit Struktur-Design-Modellen aus der Literatur von Enright et al.[15] und Lo et al.[16] ergab jedoch nur eine bedingte Übertragbarkeit auf die eigenen Erkenntnisse. Daher wurde ein eigenes Modell erarbeitet, um ein geeignetes Oberflächendesign für eine stabile Tropfenkondensation abschätzen zu können.

1.1.3 Struktur-Design

Hauptsächlich zwei Faktoren beeinflussen eine stabile Tropfenkondensation: Die Tropfenwachstumsmechanismen und die Tropfennukleationsdichte, die Einfluss nimmt, ob und wie schnell benachbarte Tropfen koaleszieren. Die Wachstumsmechanismen werden in der initialen Phase (direkte Kondensation) hauptsächlich durch die Oberflächeneigenschaften (Struktur und Material) diktiert, während die Prozessparameter die Nukleationsdichte stark beeinflussen. Je höher die Übersättigung im Kondensationsprozess, desto mehr Tropfen bilden sich auf der Oberfläche und deren geringere Distanz kann zu verfrühtem Tropfenwachstum durch Koaleszenz und folglich Oberflächenflutung, führen; auch bei ideal ausgewählten Oberflächenstrukturparametern. Dieses Kapitel stellt theoretische Überlegungen vor, um eine geeignete Oberfläche für eine stabile Tropfenkondensation abzuschätzen.

1.1.3.1 Einzeltropfenwachstum

Die Material- und Oberflächeneigenschaften beeinflussen das Einzeltropfenwachstum. Mögliche reale Wachstumsszenarien auf Säulenstrukturen sind in Abbildung 1-4 dargestellt.

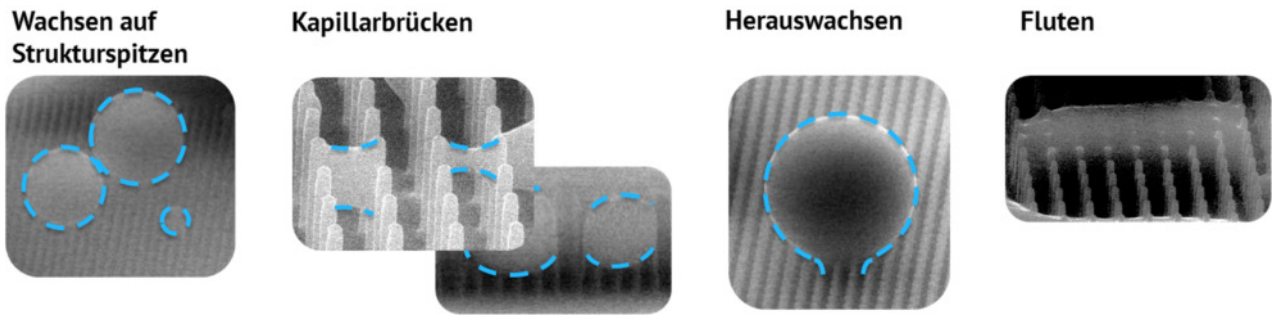


Abbildung 1-4: Wachstumsszenarien auf Säulenstrukturen bei Kondensation. Kondensationsexperimente am ESEM wurden mit freundlicher Unterstützung von Marcus Koch, INM Saarbrücken, durchgeführt.

Letztendlich kann ein bestimmtes Wachstumsphänomen auf einer strukturierten Oberfläche auf Wahrscheinlichkeiten reduziert werden. Zunächst wäre die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Nukleationsort zu nennen, der sich für eine chemisch homogene Säulenstruktur (Abbildung 1-5 a) rein geometrisch bestimmen lässt. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit auf einer der Säulenmerkmale (Strukturspitze: Top, Strukturseite: Sides, Strukturboden: Bottom) lässt sich mit Gleichung 1.2 definieren:

$$P(Top) = \frac{L_D}{L_{tot}}, \qquad P(Sides) = \frac{2 \cdot L_H}{L_{tot}}, \qquad P(Bottom) = \frac{L_B}{L_{tot}} \qquad 1.2$$

Abbildung 1-5 b zeigt berücksichtigte Einzeltropfenwachstumsphänomene bezüglich der möglichen Nukleationsorte. Folgende Annahmen wurden getroffen:

- Gravitation vernachlässigbar → Skalierung der Struktur vernachlässigbar
- Gleichverteilung der Tropfenkeimorte
- Symmetrisches Tropfenwachstum
- Nur vertikales Tropfenwachstum zwischen den Säulen
- Berührung des Strukturbodens (sowohl bei Nukleation als auch bei Tropfenwachstum) führt zum Fluten

Daraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten eines nicht-benetzenden Tropfenwachstums in Abhängigkeit des Nukleationsortes und des intrinsischen Benetzungsverhaltens:

Strukturmerkmal	$\boldsymbol{\theta_0 \geq 90°}$		$\boldsymbol{\theta_0 < 90°}$	
Spitze	$P(NW_{Top}) = 1$	1.3	$P(NW_{Top}) = 1$ wenn $R_d^{max} > CT \cdot L_X$	1.4
Seite	$P(NW_{Side}) = \frac{L_H - R_d^{max}}{L_H}$	1.5	$P(NW_{Side}) = 0$	1.6
Boden	$P(NW_{Bottom}) = 0$	1.7	$P(NW_{Bottom}) = 0$	1.8

Bei Kondensation auf der Strukturspitze für intrinsische Kontaktwinkel $\theta_0 < 90°$ wird angenommen, dass der Tropfen an den Strukturecken pinnt, bis θ_0 an der Strukturseite ausgebildet ist (vgl. Abbildung 1-5 b, oben rechts) und dann sukzessive beim Wachsen die Säule herabwandert. Berührt der Tropfen die Nachbarsäule, so kollabiert der Tropfen entweder auf die Strukturspitzen oder in die Strukturzwischenräume. Als Kollapsbedingung wurde CT eingeführt. Dies ist lediglich ein Faktor, der beschreibt, ab welcher Überlappung mit der Nachbarsäule ein Kollabieren auf die Strukturspitzen und somit weiterhin nicht-benetzendes Wachstum möglich ist (hier: $CT = 1{,}5$). Nicht-benetzendes Wachstum an den Strukturseiten ist nur für $\theta_0 \geq 90°$ möglich, sofern der Nukleationsort hoch genug liegt und der Tropfen auch nach Ausbildung einer Kapillarbrücke mit der Nachbarsäule und nach symmetrischem Wachstum die Strukturspitze eher berührt als den Strukturboden. Auf Grund des Laplace-Druck-Unterschiedes der Tropfenkrümmung ist ab dann ein Herauswachsen aus der Struktur möglich (vgl. Abbildung 1-5 b, unten rechts). Aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Nukleationsortes und der Wahrscheinlichkeit für nicht-benetzendes Einzeltropfenwachstum ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit für gewünschte Tropfenausbildung auf der definierten Struktur (vgl. Abbildung 1-5 c):

$$P_{tot}(NW) = P\left(NW_{Top}\right) \cdot P(Top) + P(NW_{Side}) \cdot P(Sides) \qquad 1.9$$

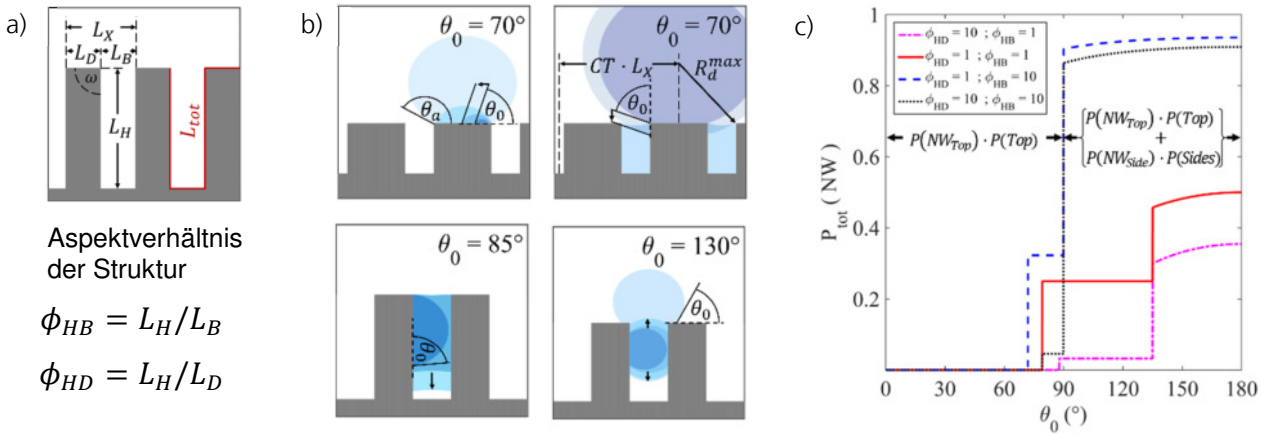


Abbildung 1-5: a) Simulierte Säulenstruktur b) Berücksichtigte Wachstumsszenarien c) Gesamtwahrscheinlichkeit für nicht-benetzendes Tropfenwachstum in Abhängigkeit des Nukleationsortes und des intrinsischen Kontaktwinkels für verschiedene Säulengeometrien (definiert über aufgeführte Aspektverhältnisse in a)

Ein Vergleich mit experimentellen Daten bestätigt eine gute Übereinstimmung mit der Vorhersage durch das Wahrscheinlichkeitsmodell bezogen auf das Einzeltropfenwachstum (siehe Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1: Vergleich experimenteller und simulierter Benetzungswahrscheinlichkeit. Insbesondere die Randbereiche mit klarer Unterscheidung zwischen benetzendem oder nicht-benetzendem Tropfenwachstum sind mit dem simplen Wahrscheinlichkeitsansatz gut abgebildet. Für genauere Vorhersagen müssten weitere Wachstumsphänomene, wie gemischte Tropfenmorphologien und horizontales Tropfenwachstum zwischen der Struktur, berücksichtigt werden.

Quelle exp. Daten	**Dampf-gemisch**	Θ_0 (°)	**Säulengeometrie**			**Exp. Ergebnisse**	P_{tot} **(NW) berechnet**
			L_H **(µm)**	L_X **(µm)**	L_D **(µm)**		
Mulroe et al.	Dampf/Luft	113,5	0,75	0,081	0,034	NW	93%
Enright et al.	Reindampf	121,6	6,1	2	0,3	NW	72%
Enright et al.	Reindampf	121,6	6,1	4	0,3	Mix	47%
Su et al.	Dampf/N2	42	15	25	10	W	0%

1.1.3.2 Nukleationsdichte

Tropfenkondensation ist sehr empfindlich gegenüber den gewählten Prozessparametern. Während nicht-kondensierbare Gase das Tropfenwachstum hemmen, führen zu hohe Übersättigungen zu einer Oberflächenflutung aufgrund der erhöhten Anzahl an Tropfenkeimen, die in einem frühen Stadium koaleszieren und einen Film bilden. Hier fängt die Strukturskalierung an maßgeblich Einfluss zu nehmen, ob ein Tropfen ungestört wachsen kann oder durch einen Nachbarn gestört wird (vgl. Abbildung 1-6). Der intrinsische Kontaktwinkel θ_0 des Oberflächenmaterials hat ebenfalls Einfluss auf die Anzahl der aktiven Nukleationsstellen, wie Zhao und Beysens experimentell zeigten[17] und Sheng et al. simulierte[18]: je höher der intrinsische Kontaktwinkel ist, desto geringer ist

die Keimstellendichte N_s pro m² Oberfläche und damit die Wahrscheinlichkeit für koaleszenzbedingtes Oberflächenfluten. Der Einfluss der Oberflächenstruktur ist noch nicht vollständig elaboriert und die Ergebnisse sind widersprüchlich. Einerseits wurde durch verschiedene experimentelle Arbeiten eine bevorzugte Tropfennukleation innerhalb der Oberflächenrauigkeit gezeigt[19]. Insbesondere an der Strukturbasis keimen Tröpfchen; vermutlich aufgrund einer verringerten Keimbildungsenergiebarriere[20]. Andererseits berichteten Wen et al. über eine bevorzugte Nukleation auf Strukturspitzen, wenn der Abstand der Säulen von der Größenordnung des erwarteten minimalen Nukleationsradius r_{min} ist[21].

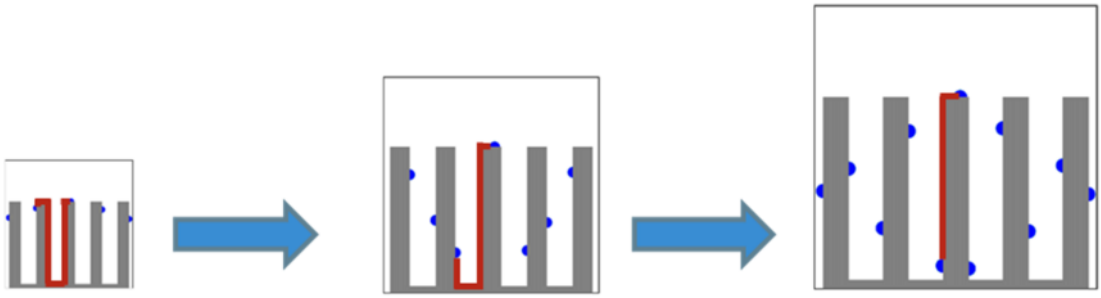


Abbildung 1-6: Einfluss der Strukturskalierung auf die Wahrscheinlichkeit eines ungestörten Tropfenwachstums. Für eine konstante Nukleationsdichte und daraus ableitbarem Tropfenabstand l_c erlauben fein skalierte Strukturen ungestörtes Tropfenwachstum durch direkte Kondensation, während sich bei grob skalierte Strukturen mehrere Tropfen auf einem Strukturmerkmal befinden können und verfrüht koaleszieren.

Eine Formel zur Vorhersage der Nukleationsdichte wurde von Rose vorgeschlagen[22]:

$$N_s = \frac{0.037}{r_{min}^2} \qquad 1.10$$

Der minimale Nukleationsradius r_{min} berechnet sich mit[23]

$$r_{min} = \frac{2T^S\sigma_{fl}}{\rho_{fl}\Delta h\Delta T_{sub}}, \qquad 1.11$$

wobei σ_{fl} die Oberflächenspannung und ρ_{fl} die Dichte des Kondensats sind, Δh die Verdampfungsenthalpie ist und ΔT_{sub} die Unterkühlung als Differenz zwischen der Sättigungstemperatur T^S und der Oberflächentemperatur T_{Wand}. Jedoch ist dieser Ansatz bekannt dafür, zu überdimensionieren, was mit einem Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur bestätigt werden kann (vgl. Abbildung 1-7 a).

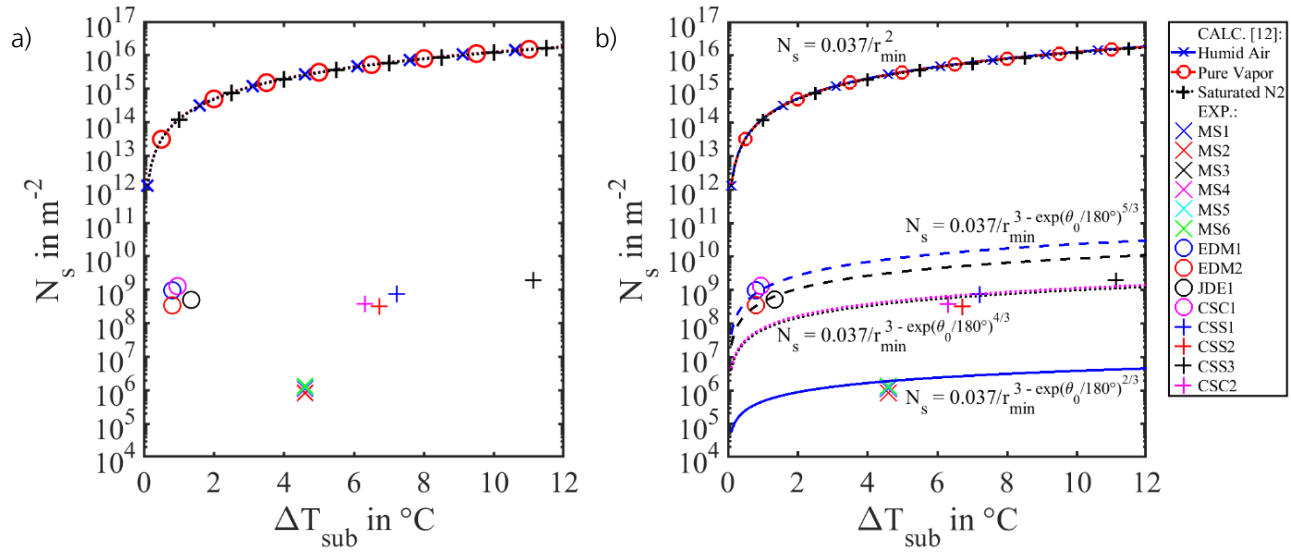


Abbildung 1-7: a) Vergleich der berechneten Nukleationsdichte nach Gleichung 1.10 mit experimentell bestimmten Nukleationsdichten aus der Literatur (MS1-6[24], EDM1-2[25], JDE1[26], CSS1-3[27] und CSC1-2[28]). Dabei stehen die Markierungen jeweils für x/durchgezogene Linie: feuchte Luft, o/gestrichelte Linie: Reindampf, +/gepunktete Linie: gesättigtes N_2. b) Grafische Darstellung der neu entwickelten Korrelation (Gl. 1.12) auf Basis der experimentellen Daten im Vergleich zu Gl. 1.10 und den experimentellen Daten. Gl. 1.12 gibt die experimentellen Daten gut wieder. Innerhalb einer Dampfgemisch-Gruppe entspricht die gleiche Farbcodierung den jeweils zugrundeliegenden experimentellen Daten. Zu beachten ist, dass sich einige der berechneten Ergebnisse, die auf den experimentellen Daten basieren, aufgrund ähnlicher oder gleicher Daten überlappen (MS1-MS6, EDM1 & EDM2, JDE1 & CSC1, CSS1-CSS3).

Innerhalb der experimentellen Daten ist ein Gruppieren der Datenpunkte bezüglich des kondensierten Dampfgemisches erkennbar (x: feuchte Luft, o: Reindampf, +: gesättigtes N_2). Um sowohl Dampfgemisch als auch intrinsisches Benetzungsverhalten besser berücksichtigen zu können wurde daher eine erweiterte Formel zur Abschätzung der Nukleationsdichte entwickelt (Oberflächenrauheit bleibt unberücksichtigt). Es gilt:

$$N_s = \frac{0.037}{r_{min}^{3-\exp\left(\frac{\theta_0}{180}°\right)^A}} \left[\frac{m^{3-\exp\left(\frac{\theta_0}{180}°\right)^A}}{m^2}\right], \qquad 1.12$$

wobei Faktor A

- 5/3 für Reindampf
- 4/3 für gesättigtes N2
- 2/3 für feuchte Luft

ist. Abbildung 1-7 b zeigt die Korrelation im Vergleich zu den entsprechenden experimentellen Daten. Die Gleichung sagt die experimentellen Daten gut voraus und reduziert den Berechnungsfehler von mehreren Größenordnungen (mit Gl. 1.10) auf unter eine Größenordnung

(mit Gl. 1.12). Abweichungen können von anderen Faktoren herrühren, die noch nicht in der Gleichung berücksichtigt wurden (z. B. Oberflächenrauheit) und der Herausforderung, zuverlässige experimentelle Daten zu erzeugen. Weitere Parameterstudien sind erforderlich, um die Anwendbarkeit dieser Korrelation zu überprüfen. Für den Augenblick scheint es jedoch eine vernünftige Erweiterung des ursprünglichen Ansatzes von Rose zu sein und erlaubt auch eine Abschätzung der Flutungswahrscheinlichkeit einer Oberflächenstruktur abhängig der gewählten Prozessparameter.

Unter der Annahme, dass die Oberfläche flutet, sobald sich mehr als zwei Tropfenkeime innerhalb des Strukturzwischenraums befinden, gilt für die Flutungswahrscheinlichkeit *P(W)* einer Säulengeometrie (vgl. Abbildung 1-5 a):

$$P(W) = \frac{2 \cdot (L_{tot} - L_D - l_c)}{L_{tot}}, \qquad 1.13$$

wobei der Tropfennukleationsabstand l_c nach Enright et al.[29] definiert ist als

$$l_c = \frac{1}{\sqrt{4N_S}} \, . \qquad 1.14$$

Gleichzeitig kann über diesen Zusammenhang auch ein Prozessparameterbereich für einen definierten Tropfennukleationsabstand (Empfehlung: $l_c/L_{tot} \geq 2$) auf einer gegeben Oberfläche berechnet werden.

1.2 AP2: Entwicklung und Umsetzung eines Verfahrens zur Lasermikrostrukturierung und Herstellung von Werkzeugen

1.2.1 Vorversuche

In diesem Kapitel werden zunächst die Vorüberlegungen zur Versuchsplanung und die Vorversuche beschrieben. Im Vorfeld der Laserbearbeitung wird die Fokussieroptik ausgewählt. Diese bestimmt den Fokusdurchmesser des Laserstrahls und somit die mögliche Einwirkfläche auf dem Werkstoff. Hierzu stehen vier telezentrische f-Theta Objektive mit Brennweiten von: 32 mm, 56 mm, 103,2 mm und 163 mm zur Verfügung mit denen der Laserstrahl unterschiedlich stark fokussiert werden kann. Der Fokusdurchmesser (d_f) ist abhängig von der Beugungsmaßzahl (M^2), der Wellenlänge (λ), der Brennweite der Fokussieroptik (f) und dem unfokussierten Rohstrahldurchmesser (d_0) – siehe Formel 1.15.

$$d_f = 4 \cdot M^2 \cdot \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot d_0} \qquad 1.15$$

Die theoretischen Fokusdurchmesser für die verschiedenen Brennweiten bei einer Beugungsmaßzahl von M^2=1,12 einer Wellenlänge von 343 nm und einem Rohstrahldurchmesser von 5 mm sind in Tabelle 1-2 zusammengefasst.

Tabelle 1-2: Fokusdurchmesser nach Formel 1.15

Brennweite f [mm]	32	56	103,2	163
Fokusdurchmesser d_f [µm]	3,13	5,48	10,10	15,95

Tabelle 1-2 zeigt, dass mit der größten Brennweite von f = 163 mm der größte Fokusdurchmesser d_f mit 15,95 µm und somit die maximale Einwirkfläche des Lasers realisiert wird. Aufgrund der großflächigen Strukturierung werden die Versuche zur Erzeugung der LIPSS mit einer Brennweite von f = 163 mm durchgeführt. Im Rahmen von ergänzenden Versuchen zu direktstrukturierten Strukturen wird die Optik mit der Brennweite f = 56 mm eingesetzt.

Aufgrund der Gauß'schen Intensitätsverteilung des Laserstrahls und der Materialeigenschaften weicht der tatsächliche Abtragsdurchmesser von dem theoretischen Fokusdurchmesser ab. In Abbildung 1-8 sind die Abtragsdurchmesser bei unterschiedlichen Energien für die Materialien Nickel und Stahl bei einer Optik mit der Brennweite von 163 mm dargestellt. Die tatsächlichen Abtragsdurchmesser dienen als Grundlage zur Berechnung der Fluenz.

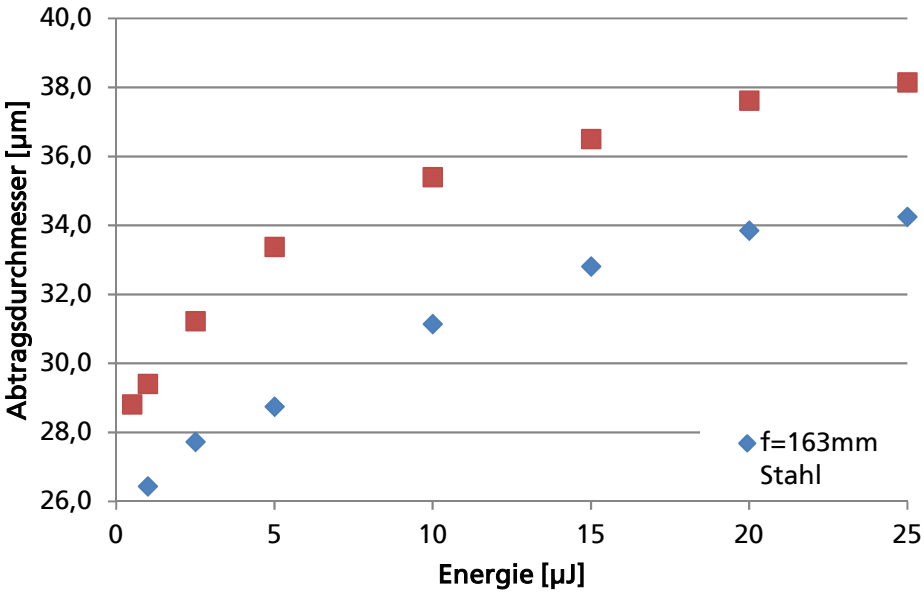


Abbildung 1-8: Abtragsdurchmesser bei unterschiedlichen Energien

1.2.2 Probenvorbehandlung/ Probennachbehandlung

Vor der Laserstrukturierung werden die Proben aus Nickel und Stahl vorbehandelt, um die Ergebnisse untereinander zu vergleichen und um die Versuche reproduzieren zu können. Die Nickelproben werden in einem galvanischen Herstellprozess erzeugt und weisen eine spiegelnde Oberfläche auf. Eine mechanische Vorbehandlung ist nicht notwendig. Die Vorbehandlung der Edelstahlproben erfolgt in Anlehnung der Versuchsdurchführung in [29] [30] [31] und wird in zwei Prozessstufen gegliedert. Die erste Stufe beinhaltet zunächst eine mechanische Oberflächenbearbeitung zur Erzeugung einer glatten Oberflächenstruktur. Dabei wird die Oberfläche des Werkstoffs durch einen Polierprozess geglättet. Die Oberfläche der einzelnen Proben ist in Abbildung 1-9 dargestellt. Die unpolierte Edelstahlprobe weist zur polierten Probe deutliche Walzspuren auf. Der Polierprozess beseitigt diese und erzeugt eine homogenere Oberfläche.

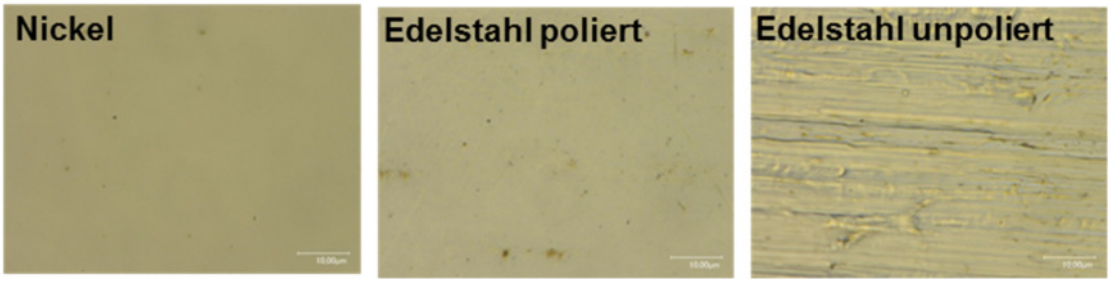


Abbildung 1-9: Aufnahmen der Oberfläche von den verschiedenen Werkstoffen bei 5000-facher Vergrößerung

Die zweite Prozessstufe ist eine chemische Oberflächenbehandlung. Dabei wird die Probe fünf Minuten in einem Acetonbad mit Ultraschall gereinigt. Aceton entfernt Verschmutzungen und Fette, welche z. B. durch Fingerabdrücke und durch Rückstände der Polierpaste entstehen. Die Ultraschallfunktion unterstützt die Reinigungsfunktion, indem sogenannte Kavitationsblasen an der Werkstoffoberfläche entstehen, welche lose anhaftende Schmutzpartikel entfernen. Die Proben werden darauf mit VE-Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet. Diese Schritte durchlaufen alle metallischen Proben im Vorfeld der Laserbearbeitung.

Nach der Laserstrukturierung wird die Probe erneut für 5 Minuten in einem Ultraschallbad mit VE-Wasser behandelt. Nach der Reinigung erfolgt die Trocknung an Luft für 24 Stunden.

1.2.3 Versuchsplan für Edelstahl und Nickel

Die zu variierenden Parameter sind die Energie, die Brennweite, der Pulsüberlapp und die Anzahl an Wiederholungen. Der Spotdurchmesser ist wie bereits in Kapitel 1.2.1 dargestellt abhängig von der eingesetzten Energie. Die Fluenz wird durch die eingesetzte Energie und den verwendeten Spotdurchmesser berechnet. Der Schraffurabstand bzw. der Pulsüberlapp in y-Richtung wird wiederum anhand des verwendeten Spotdurchmessers bestimmt. In Tabelle 1-3 sind die im Rahmen des Versuchsplan variierten Parameter dargestellt.

Tabelle 1-3: Versuchsplan für Nickel- und Edelstahlproben

	Edelstahl	**Nickel**
Energie [µJ]	**0,5 / 1,0 / 2,5 / 5,0 / 10,0 / 15,0**	**0,5 / 1,0 / 2,5 / 5,0 / 10,0 / 15,0**
Brennweite [mm]	163	163
Spot [µm]	Entsprechend eingesetzter Energie	Entsprechend eingesetzter Energie
Fluenz [J/cm²]	Entsprechend eingesetztem Spotdurchmesser	Entsprechend eingesetztem Spotdurchmesser
Pulsüberlapp [%]	**0 / 20 / 40 / 60 / 80**	**0 / 20 / 40 / 60 / 80**
Schraffurabstand Δy [µm]	Entsprechend Overlap und eingesetztem Spotdurchmesser	Entsprechend Overlap und eingesetztem Spotdurchmesser
Wiederholung [WDH]	**1 / 5 / 10 / 25 / 50 / 100**	**1 / 5 / 10 / 25 / 50 / 100**

Diese erstellten Proben werden über eine Kontaktwinkelmessung ausgewertet. Für Referenzmessungen werden zehn Messungen auf Edelstahl (poliert und unpoliert) sowie auf Nickel an unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1-4 zusammengefasst.

Tabelle 1-4: Ergebnisse der Referenzmessungen auf Edelstahl und Nickel

	Messungen Kontaktwinkel [°]										**Mittelwert [°]**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	
Edelstahl (poliert)	77	76	76	74	76	73	75	74	76	77	**75**
Edelstahl (unpoliert)	77	76	75	74	78	74	78	78	79	74	**76**
Nickel	74	71	66	75	76	70	70	66	74	70	**71**

Die Mittelwerte der Edelstahlproben sind nahezu identisch und haben keinen signifikanten Unterschied im Gegensatz zur Nickelprobe. Die Oberflächenenergie der Edelstahlproben ist höher durch die mechanische Oberflächenbearbeitung. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit von Mikrorauheiten bzw. Inhomogenitäten auf der Oberfläche der Edelstahlproben deutlich höher infolge des Herstellungsprozesses. Diese Rauheit kann als zusätzlicher Widerstand bei der Ausbreitung des Wassertropfens dienen und somit geringfügig den Kontaktwinkel erhöhen. Eine grafische Auswertung der Referenzmessung ist in Form eines Boxplot-Diagramms in Abbildung 1-10 zu sehen. Die Referenzmessungen dienen als Richtwert bzw. Indikator für die Benetzungs-eigenschaften der Oberfläche nach der Laserbearbeitung.

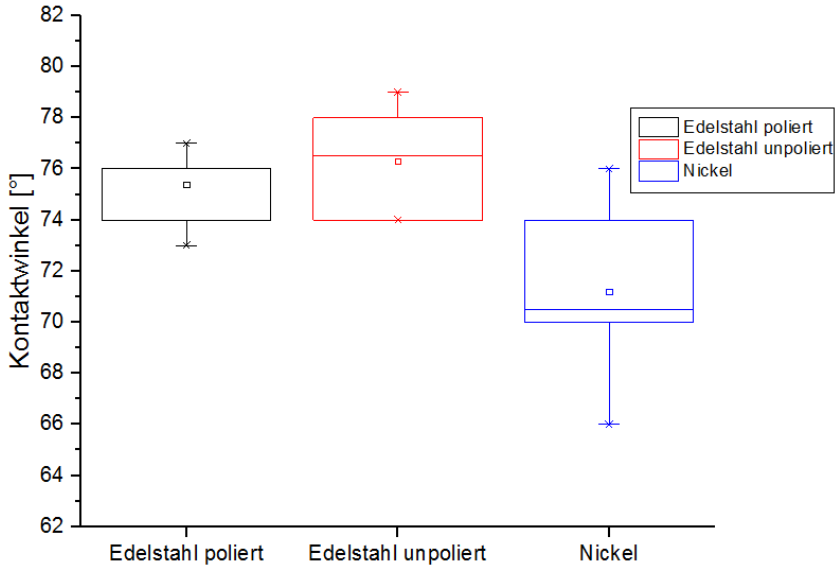


Abbildung 1-10: Boxplot-Diagramm zur Referenzmessung

Die strukturierte Fläche ist direkt nach der Laserbearbeitung hydrophil, nach einer Standzeit von ungefähr einem Tag an Luftatmosphäre weist die strukturierte Fläche hydrophobe Eigenschaften auf. Dieses Phänomen wird bereits von Kietzig[32] beobachtet und ein exponentielles Wachstum des Kontaktwinkels festgestellt, wobei nach einem Tag bereits der Maximalwert bei der Kontaktwinkelmessung erreicht wird. Für die nachfolgenden Versuche wird die Standzeit der Proben auf 24 h festgesetzt.

In den Versuchen zur Erzeugung der superhydrophoben Oberflächen wurde auf den strukturierten Nickelproben eine zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels festgestellt. Dabei sank der Kontaktwinkel nachdem der Wassertropfen auf die strukturierte Fläche aufgetragen wurde (Abbildung 1-11).

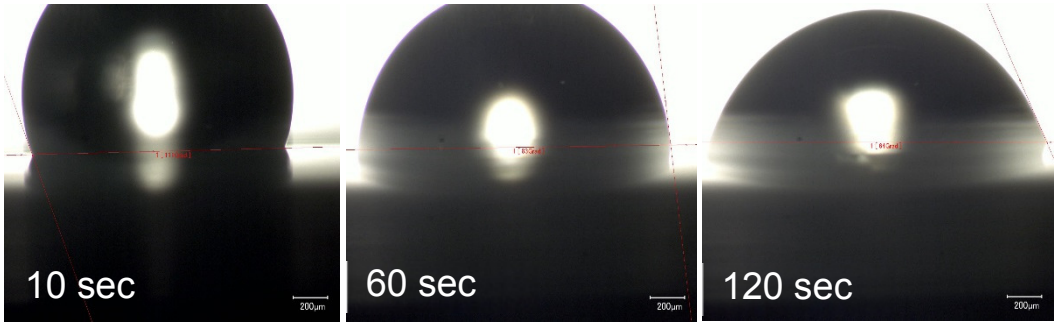


Abbildung 1-11: Kontaktwinkel auf Nickelstrukturierung nach 10, 60 und 120 sec

Im Rahmen dieser Untersuchung werden zwei Proben intensiver betrachtet. Auf jeder Fläche erfolgen zwei Kontaktwinkelmessungen im Abstand von 10, 60 und 120 Sekunden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1-12 dargestellt. Die Werte beziehen sich auf die Mittelwerte aller Flächen auf einer Probe. Es zeigt sich, dass bereits nach 60 Sekunden ein Abfall von über 20 ° möglich ist, weitere 60 Sekunden später sinkt der Kontaktwinkel nochmals um mehr als 10°. Dementsprechend

erfolgt eine Wandlung des Benetzungszustands innerhalb von 120 Sekunden von hydrophob zu hydrophil. Die zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels zeigt sich nur bei Nickel.

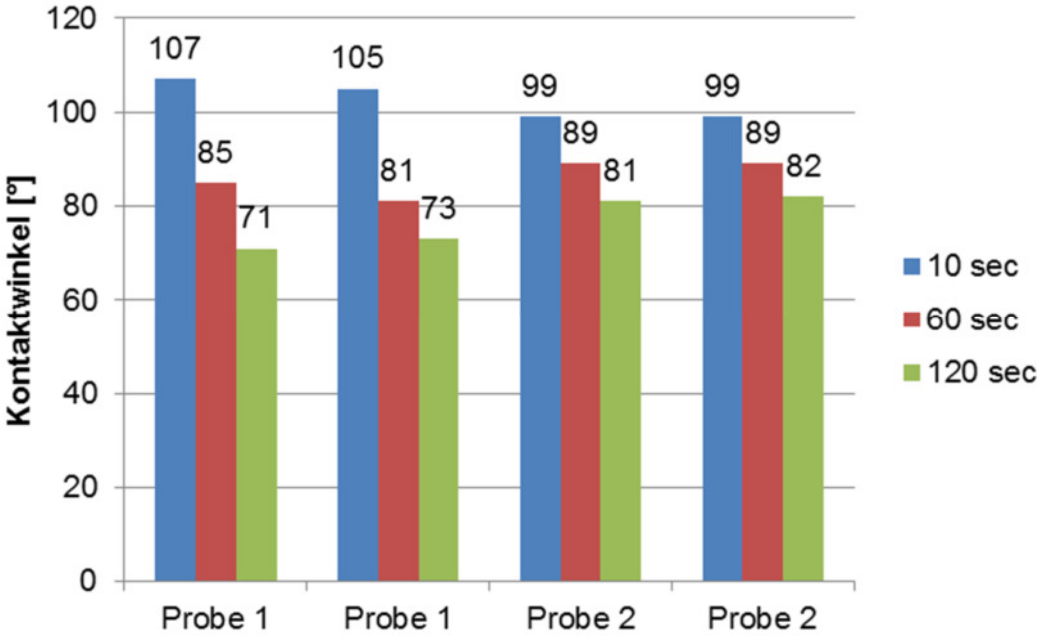


Abbildung 1-12: Ergebnisse zur Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels auf Nickel

1.2.4 Nickel und Edelstahl nach 24 h Standzeit

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Aufgrund der großen Anzahl an Messwerten und Parametern wird eine einfache grafische Darstellung mit den Mittelwerten der Ergebnisse angestrebt. Hierbei wird für die beiden Werkstoffe jeweils ein Diagramm erstellt. Jedes Diagramm beschreibt den Einfluss von Overlap bzw. Anzahl der Wiederholungen auf den Kontaktwinkel. Zusätzlich wird noch mit der einfachen Varianzanalyse (ANOVA = Analysis of Variance) geprüft, ob es signifikante Unterschiede zwischen den Overlaps bzw. Wiederholungen innerhalb einer Energie gibt. Die ANOVA prüft, ob die Mittelwerte mehrerer Stichproben identisch sind oder es eindeutige Unterschiede gibt. Die ausführlichen Messwerte zu den einzelnen Versuchen sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Sowohl Nickel als auch Edelstahl weisen bei den Laserstrukturierungen über den Energiebereich von 0,5 bis 15 µJ keine superhydrophoben Eigenschaften auf. Bei Nickel werden maximale Kontaktwinkel von 122 ° und bei Edelstahl 121 ° erreicht (Abbildung 1-13). Die dazugehörigen Parameter sind nachfolgender Tabelle 1-5 zu entnehmen.

Tabelle 1-5: Parameter zu den maximalen Kontaktwinkeln auf Edelstahl und Nickel mit der Brennweite f = 163 mm

	Energie [µJ]	Overlap [%]	Δy [µm]	Spot [µm]	Fluenz [J/cm²]	WDH	KW [°]
Nickel	15	60	14,6	36,5	1,43	1	122
Edelstahl	10	80	6,2	31,1	1,31	5	121

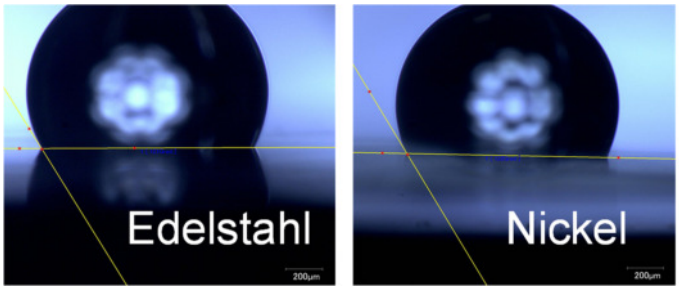


Abbildung 1-13: Maximaler Kontaktwinkel auf Edelstahl (links) und auf Nickel (rechts) nach 24 h Standzeit

Aufgrund eines Leistungsverlust des Lasers kann lediglich eine maximale Fluenz von 1,31 J/cm² auf Edelstahl bzw. 1,15 J/cm² auf Nickel erreicht werden. Zur Realisierung von höheren Fluenzen wird die Optik mit f = 56 mm eingesetzt. Mittels ANOVA wird der Einfluss von Overlap und Wiederholungen auf den Kontaktwinkel bei beiden Werkstoffen untersucht. Die Variation des Overlaps hat bei beiden Werkstoffen über den gesamten Energiebereich signifikante Einwirkungen auf den Kontaktwinkel. Zudem kann statistisch nachgewiesen werden, dass die höchsten Kontaktwinkel bei nahezu allen Energien mit einem Overlap von 60 % erreicht werden. Abbildung 1-14 zeigt die Auswertung des Overlaps für beide Werkstoffe bei einer Energie von 15 µJ. Bei der Variation des Overlaps ändert sich signifikant der Kontaktwinkel. Die maximalen Kontaktwinkel werden bei einem Overlap von 60 % erreicht. Dies wird für nahezu alle Energien beobachtet. Lediglich die Versuche mit 0,5 µJ auf Nickel weisen mit 118 ° die höchsten Kontaktwinkel bei 0 bzw. 20 % Overlap auf. Im direkten Vergleich liegen die Kontaktwinkel über den gesamten Energiebereich bei Nickel etwas höher als beim Edelstahl.

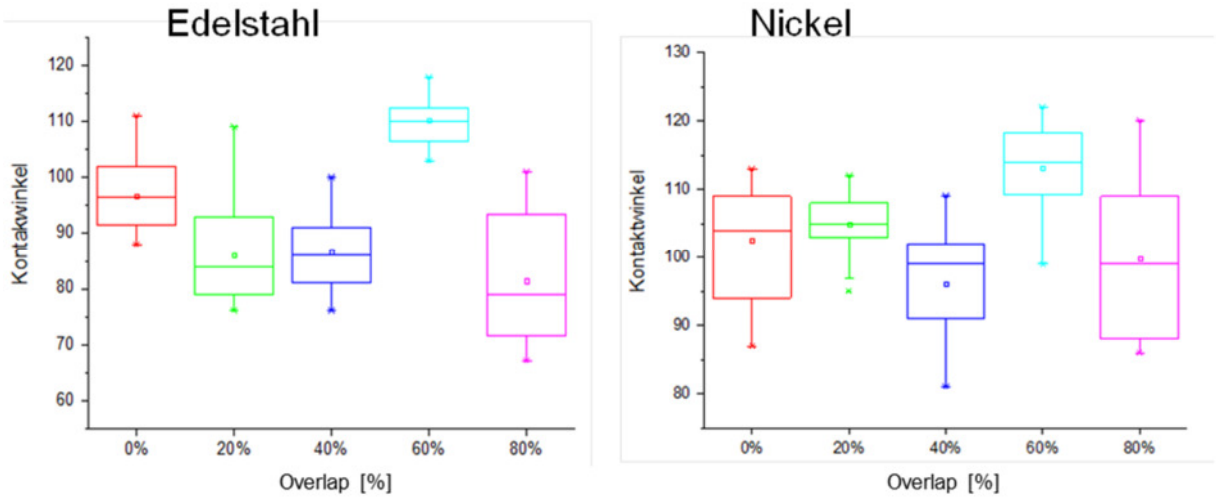


Abbildung 1-14: Boxplot-Diagramme des Overlaps auf Edelstahl (links) und Nickel (rechts) bei 15 µJ

Die Auswertung der Wiederholungen zeigt, dass diese bei 15 µJ auf Nickel und bei 15 bis 5 µJ auf Edelstahl keinen signifikanten Einfluss auf den Kontaktwinkel haben (Abbildung 1-15). Dementsprechend gibt es bei diesen Energien keinen Unterschied in den Benetzungseigenschaften

auf beiden Werkstoffen zwischen einer Fläche mit einer Bearbeitungswiederholung und einer Fläche mit 100 Bearbeitungswiederholungen.

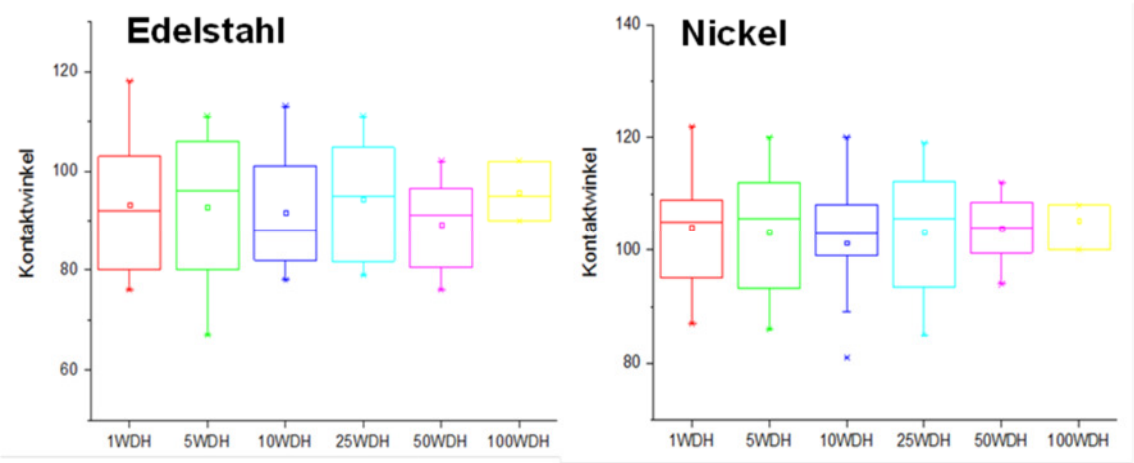


Abbildung 1-15: Boxplot-Diagramme der Wiederholungen auf Edelstahl (links) und Nickel (rechts) bei 15 µJ

Die weiteren untersuchten Energien weisen einen deutlichen Einfluss der Wiederholungen auf den Kontaktwinkel auf. Dies ist in der Boxplot-Auswertung für die Versuche bei 1 µJ in Abbildung 1-16 zu sehen. Der Kontaktwinkel ist bei beiden Werkstoffen bei einer Wiederholung am geringsten, steigt bei fünf und zehn Wiederholungen wieder an bzw. erreicht in diesem Bereich seinen Maximalwert. Ab zehn Wiederholungen sinkt der Kontaktwinkel wieder um bei 100 Wiederholungen nochmals eine Steigerung zu erfahren.

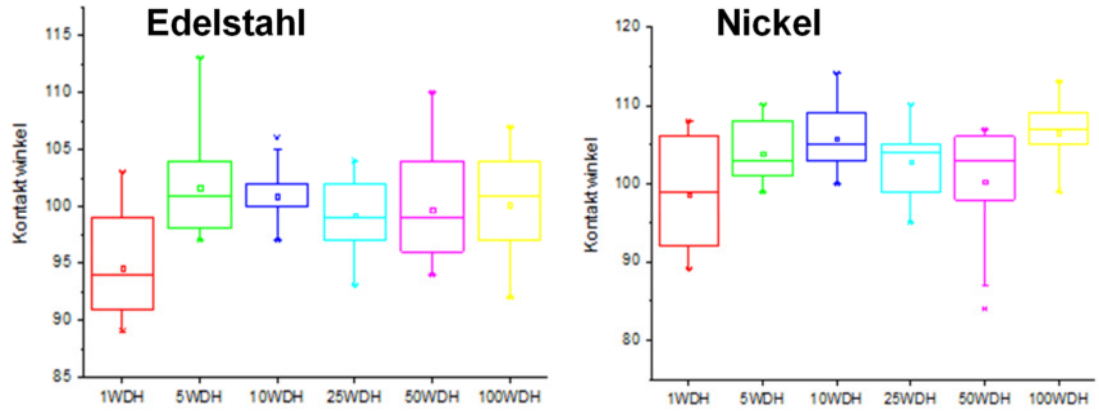


Abbildung 1-16: Boxplot-Diagramme der Wiederholungen auf Edelstahl (links) und Nickel (rechts) bei 1 µJ

Die weiteren Energien mit bedeutendem Einfluss der Wiederholungen auf den Kontaktwinkel sind in Abbildung 1-17 zusammengefasst. Dabei handelt es sich um die Mittelwerte von mehreren Kontaktwinkelmessungen über den gesamten Overlap-Bereich bei der jeweiligen Wiederholung. Bei beiden Werkstoffen ist der Kontaktwinkel bei einer Wiederholung am geringsten. Im Bereich von einer bis zehn Wiederholungen erfolgt eine Steigung des Kontaktwinkels, wo zum Teil bereits die

Maximalwerte erreicht werden (Edelstahl Maximalwerte bei 2,5 und 1 µJ / Nickel Maximalwerte bei 10 und 0,5 µJ). Ab zehn Wiederholungen sinkt der Kontaktwinkel um bei 100 Wiederholungen wieder anzusteigen bzw. seinen Maximalwert (bei Edelstahl 0,5 µJ und bei Nickel 10, 5, 2,5 und 1 µJ) zu erreichen. Der Unterschied der Maximalwerte bei 100 Wiederholungen und der Maximalwerte, welche bereits bei fünf bzw. zehn Wiederholungen erreicht werden, beträgt lediglich 5 °. In Relation zur mindestens 10-fach längeren Bearbeitungszeit ist diese Diskrepanz verhältnismäßig gering. Demzufolge können aussagekräftige Ergebnisse bereits im Bereich von einer bis zehn Wiederholungen erreicht werden.

Zur Realisierung von höheren Fluenzen zur Erstellung von LIPSS wird ein Optikwechsel vorgenommen. Hierzu wird die Brennweite mit f = 56 mm eingesetzt. Dadurch kann ein theoretischer Spotdurchmesser von 5,48 µm (Tabelle 1-2) erreicht werden. Die Überprüfung mittels Punktematrix liefert folgende Durchmesser und daraus resultierende Fluenzen (Tabelle 1-6):

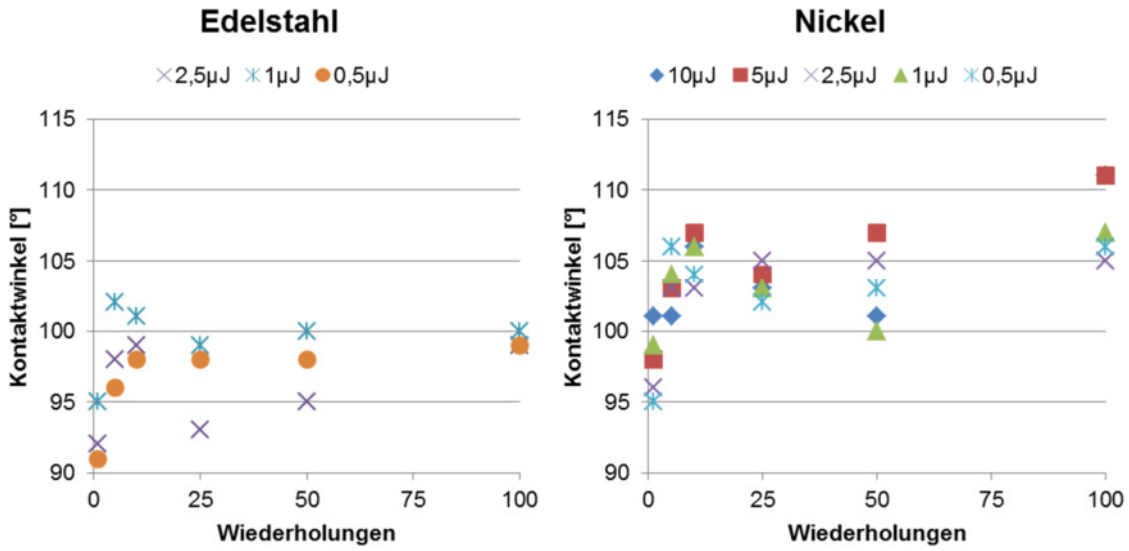


Abbildung 1-17: Signifikanter Einfluss der Wiederholungen auf den Kontaktwinkel bei Edelstahl (links) und Nickel (rechts)

Tabelle 1-6: Ausgemessener Spotdurchmesser und berechnete Fluenz für Edelstahl mit f = 56 mm bei verschiedenen Energien

	Brennweite [mm]	Energie [µJ]	Mittelwert Ø [µm]	Berechnete Fluenz [J/cm²]
Edelstahl	**56**	2,5	12,3	**2,09**
		5	13,1	**3,70**
		10	14,4	**6,17**

Aufgrund der höheren Energie bei dieser Brennweite und der besseren Wärmeleitfähigkeit von Nickel gegenüber Edelstahl werden die Versuche auf Edelstahlproben durchgeführt. Hierbei werden

die Energien 2,5, 5 und 10 µJ gewählt um einen kontinuierlichen „Fluenzübergang“ zwischen den Brennweiten zu erhalten. Es wird der komplette Overlap-Bereich geprüft und die Standzeit beträgt bei allen Proben 24 h. Die höchsten Kontaktwinkel mit 128 ° und 136 ° werden bei einer Energie von 2,5 µJ erreicht (Abbildung 1-18).

Wobei höhere Energien zu erwarten wären, möglicherweise wird bereits die Maximalenergie überschritten und es erfolgt ein verstärkter Materialabtrag. Die dazugehörigen Parameter sind der nachfolgenden Tabelle 1-7 zu entnehmen.

Tabelle 1-7: Parameter zu den maximalen Kontaktwinkeln auf Edelstahl mit der Brennweite f = 56 mm

	Energie [µJ]	Overlap [%]	Δy [µm]	Spot [µm]	Fluenz [J/cm²]	WDH	KW [°]
Edelstahl	2,5	60	4,9	12,3	2,1	25	136
		80	2,5	12,3	2,1	50	128

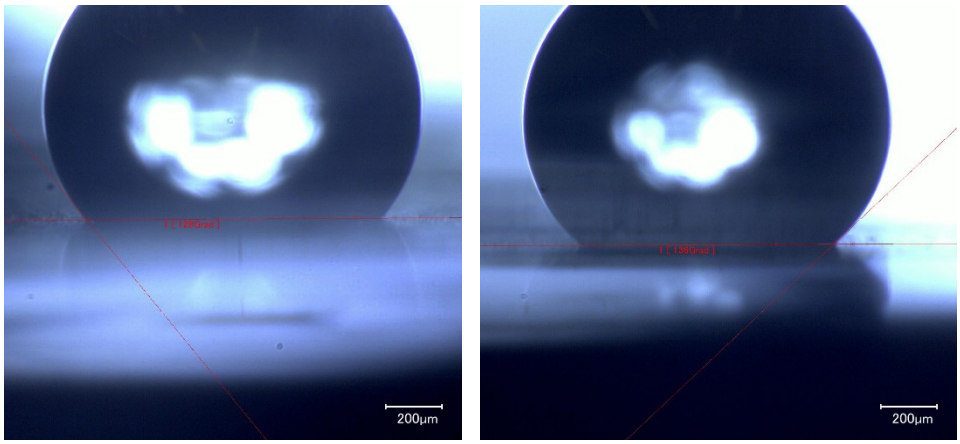


Abbildung 1-18: Maximaler Kontaktwinkel auf Edelstahl mit Brennweite f = 56 mm, links: 80 % OL und rechts: 60 % OL

Die Proben, welche mit 10 µJ erstellt werden, sind hydrophil bzw. der Kontaktwinkel beträgt < 90 °. Im Allgemeinen sind große Teile der Flächen bei allen Energien inhomogen strukturiert (siehe Abbildung 1-19). Dadurch werden große Schwankungen bei der Kontaktwinkelmessung beobachtet. Die statistische Auswertung für die Proben mit 2,5 µJ und 5 µJ beweist, dass sich die Variation des Overlaps signifikant auf den Kontaktwinkel auswirkt. Bei 2,5 µJ gilt dies auch für die Wiederholungen. Weitere Zusammenhänge zwischen den Proben können nicht festgestellt werden.

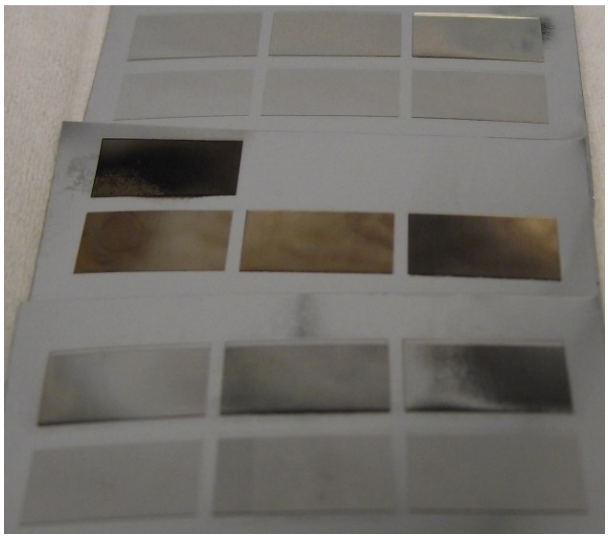


Abbildung 1-19: Inhomogene Strukturierung bei verschiedenen Energien mit f = 56 mm

Aufgrund der inhomogenen Strukturierung und den damit verbundenen Problemen bei der Kontaktwinkelmessung wird die Optik gewechselt und die weiteren Versuche mit der Brennweite f = 163 mm durchgeführt.

Im zweiten Abschnitt der Versuchsreihe ist die Zielvorstellung, durch einen höheren Energieeintrag in das Material, die Hydrophobie zu erhöhen. Hierbei wird der Schraffurabstand in y-Richtung unabhängig vom Spotdurchmesser reduziert auf 80, 90, 95 und 97,5 %. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse wird der Overlap mit 60 %, die Energie mit 10 µJ und die Bearbeitungswiederholungen mit 1, 5 und 10 gewählt. Nach 24 h wird der Kontaktwinkel der Flächen gemessen. Die dazugehörigen Parameter sind der Tabelle 1-8 zu entnehmen.

Tabelle 1-8: Parameter für Versuche mit reduziertem y-Linienabstand

	Energie [µJ]	**Overlap [%]**	**Spot [µm]**	**WDH**	**Δy [µm]**			
					80%	**90%**	**95%**	**97,5%**
Edelstahl	10	60	31,1	1 / 5 /10	6,2	3,1	1,6	0,8
Nickel	10	60	33,3	1 / 5 /10	6,7	3,3	1,7	0,9

Bei den Nickelproben wird die Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels verstärkt und eine aussagekräftige Auswertung ist dementsprechend nicht möglich. Für die weiteren Versuche wird auf Nickel als Versuchsmaterial verzichtet. Die Edelstahlproben weisen hohe Kontaktwinkel von 145 ° (Abbildung 1-20) und zum Teil superhydrophobe Eigenschaften auf. Die Kontaktwinkelmessung auf den superhydrophoben Oberflächen gestaltet sich schwierig, da der Wassertropfen selbst unter Druck nicht abgelegt werden kann.

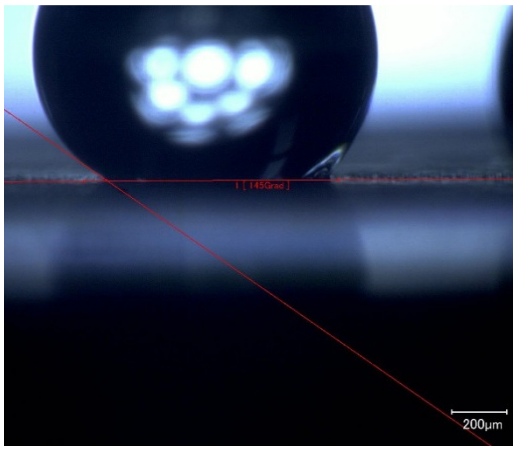


Abbildung 1-20:Kontaktwinkel auf Edelstahl (60 %, 10 µJ, y=1,6 µm, 10 WDH)

Die statistische Auswertung zeigt, dass die höchsten Kontaktwinkel mit einem Schraffurabstand von y =1,6 µm bzw. 95 % erreicht werden. Dies ist in Abbildung 1-21 dargestellt. Nach dem Erreichen des maximalen Kontaktwinkels bei y = 1,6 µm erfolgt bei weiterer Reduzierung des Abstandes auf 0,8 µm eine Absenkung des Kontaktwinkels.

Weiterhin ist auf der Oberfläche der Strukturierungen eine Schwarzfärbung zu erkennen, welche möglicherweise auf eine Oxidation zurück zu führen ist. Durch den hohen Pulsüberlapp trifft eine relativ große Anzahl an Laserpulsen bereits strukturiertes Material. Dadurch wird wiedererstarrte Schmelze erneut aufgeschmolzen und oxidiert [36]. Außerdem könnte diese Schwarzfärbung durch die Legierungselemente verursacht werden. Diese können in ihrer lokalen Konzentration schwanken und unterschiedlich mit der Laserstrahlung wechselwirken und dadurch verschiedene Oxide auf der Oberfläche bilden. Wobei in [37] mittels fs-Laserpulsen eine Farbänderung auf Gold und Aluminium erzwungen wird. Möglicherweise können diese Theorien in weiteren Untersuchungen auf das Phänomen der Schwarzfärbung übertragen werden.

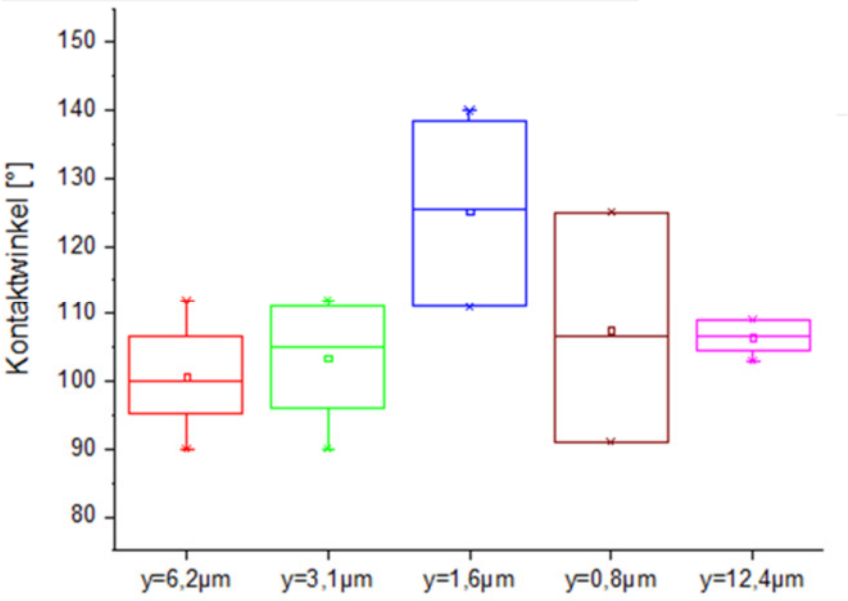


Abbildung 1-21:Einfluss y-Schraffurabstand auf Kontaktwinkel bei 10 µJ und 60 % Overlap

Zur weiteren Untersuchung der superhydrophoben Oberflächen werden REM-Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen erstellt (Abbildung 1-22). Diese zeigen konische Mikrostrukturen auf der Oberfläche. Im rechten Teilbild sind mögliche Nanopartikel auf den konischen Mikrostrukturen zu vermuten. Diese haben eine periodische Anordnung und weisen nahezu identische Abstände auf. Eine schärfere Auflösung bzw. weitere Vergrößerung ist anlagentechnisch nicht möglich.

Die Ergebnisse der Reduzierung des y-Abstandes sind nicht konform mit der Aussage von Wu[33] worin die Mikrostrukturen durch den zentralen Anteil des Lasers mit hoher Energiedichte erzeugt werden und der äußere Teil des Laserstrahls, welcher eine deutlich niedrigere Energiedichte besitzt, die Nanostrukturen erzeugt. Vielmehr wird die Aussage von Long[34] unterstützt, die besagt, dass durch den hohen Pulsüberlapp Bereiche zwei Laserscans ausgesetzt werden und sich dadurch mehr Nanopartikel ergeben. Dabei erhöht sich die Anzahl der Mikrostrukturen mit steigender Anzahl an Bearbeitungswiederholungen.

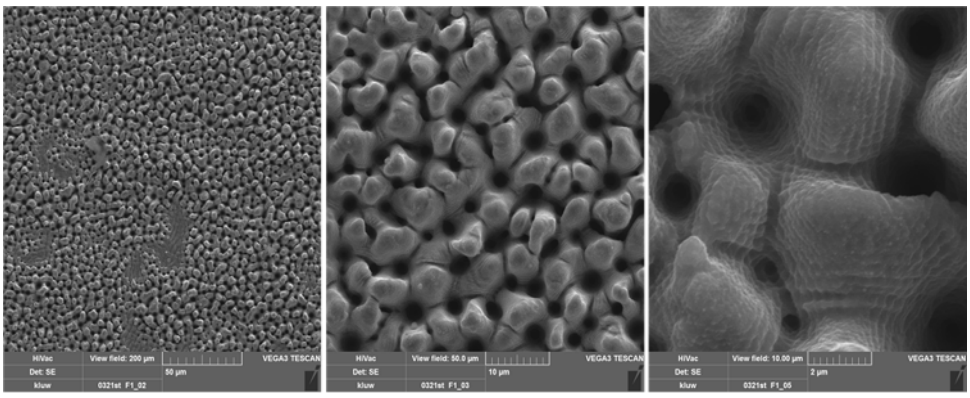


Abbildung 1-22: REM-Aufnahmen von konische Mikrostrukturen mit möglichen Nanopartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen (Laserparameter: 10 µJ, 60 %, y=1,6 µm, 10 WDH)

Anhand der erhaltenen Laserparameter zur Erstellung von superhydrophoben Oberflächen werden weitere Versuche durchgeführt. Dazu sollen die Auswirkungen eines variierenden Overlaps mit 40 bzw. 60 % und verschiedener Energien (1 und 5 µJ) untersucht werden. Ziel ist es, eine mögliche Korrelation zwischen Overlap, Energie und Bearbeitungswiederholungen bei reduziertem Schraffurabstand zu ermitteln. Somit könnte ein breites Parameterspektrum zur Erstellung von superhydrophoben Oberflächen (SH-OF) abgebildet werden. Die Parameter zur Erzeugung superhydrophober Oberflächen auf Edelstahl sind in Tabelle 1-9 zusammengefasst.

Tabelle 1-9: Laserparameter zur Erzeugung superhydrophober Oberflächen

	Energie [µJ]	Overlap [%]	Spot [µm]	WDH	Δy [µm]	SH-OF
Edelstahl	10	60	31,1	10	1,6	□
	10	40	31,1	25	1,6	□
	5	60	29,5	50	1,5	□
	5	80	29,5	10 / 25	1,5	□

Die Erzeugung superhydrophober Oberflächen korreliert mit dem Energieeintrag. Die Senkung der Energie in Form des Overlaps von 60 auf 40 % oder der Energie von 10 auf 5 µJ impliziert mehr Bearbeitungswiederholungen zur Steigerung der Hydrophobie. Im umgekehrten Fall kann bei einer Energie von 5 µJ und der Steigerung des Overlaps von 60 auf 80 % die Wiederholungsanzahl von 50 auf 25 bzw. 10 WDH gesenkt werden. Die Versuche mit 1 µJ erreichen einen maximalen Kontaktwinkel von 121 °. Demzufolge ist der Energieeintrag zu gering.

1.2.5 Gitterstrukturierungen auf Edelstahl und Nickel

In dieser Versuchsreihe wird die Bearbeitungsstrategie geändert. In den vorherigen Versuchen wird eine horizontale Linienschraffur erzeugt. Diese soll durch eine zusätzliche vertikale Schraffur erweitert werden. Das resultierende Muster soll einem Gitter entsprechen. Das Ziel ist einerseits durch einen höheren Energieeintrag in das Material die Hydrophobie zu erhöhen, andererseits durch die Gitterstruktur das Cassie-Baxter Benetzungsmodell zu simulieren und somit den Kontaktwinkel zu erhöhen. Weiterhin wird mit dieser Bearbeitungsstrategie versucht, die zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei Nickel zu reduzieren.

Die Versuchsreihe teilt sich in zwei Abschnitte auf. Im ersten Abschnitt wird eine Versuchsmatrix für Edelstahl und Nickel erstellt. Hierbei wird je Versuch der x- oder der y-Abstand variiert. Bei entsprechendem Overlap gibt es auf beiden Werkstoffen einen festen Wert für den Abstand in x- und y-Richtung. Dieser wird bei der Variation nochmals um 50 % reduziert. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse wird der Overlap mit 60%, die Energie mit 10 µJ und die Bearbeitungswiederholungen mit 1, 5 und 10 WDH gewählt. Nach 24 h wird der Kontaktwinkel der Flächen gemessen. Die

Parameter für die Versuchsmatrix sind der Tabelle 1-10 zu entnehmen. Zu beachten ist, dass zu Beginn die Schraffurlinien in y-Richtung (vertikal) erstellt werden, danach folgen die Linien in x-Richtung (horizontal). Daraus ergibt sich bei 10 WDH folgender Ablauf: 10 WDH in y-Richtung anschließend 10 WDH in x-Richtung. Somit handelt es sich um insgesamt 20 Bearbeitungswiederholungen.

Tabelle 1-10: Versuchsmatrix zur Gitterstruktur auf Edelstahl (St) und Nickel (Ni)

Versuch	Brennweite [mm]	Energie [µJ]	WDH	Spot [µm]		Δy [µm]		Δx [µm]	
				St	Ni	St	Ni	St	Ni
1	163	10	1 / 5 / 10	31,1	33,3	12,4	13,3	-	-
2	163	10	1 / 5 / 10	31,1	33,3	12,4	13,3	12,4	13,3
3	163	10	1 / 5 / 10	31,1	33,3	6,2	6,7	12,4	13,3
4	163	10	1 / 5 / 10	31,1	33,3	6,2	6,7	6,2	6,7
5	163	10	1 / 5 / 10	31,1	33,3	12,4	13,3	6,2	6,7

Eine Intention dieser Bearbeitungsstrategie ist, die zeitliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels auf den Nickelproben zu reduzieren. Dies kann nicht erreicht werden. Die Zeitabhängigkeit wird eher verstärkt und eine aussagekräftige Auswertung ist dementsprechend nicht möglich, wohingegen sich bei den Edelstahlproben neue Erkenntnisse durch die Gittermatrix ergaben. Durch die Auswertung mittels ANOVA konnte festgestellt werden, dass der Abstand in x-Richtung einen größeren Einfluss auf den Kontaktwinkel hat als der Abstand in y-Richtung (Vgl. Abbildung 1-23).

Aus der Abbildung 1-23 wird ersichtlich, dass das Hinzufügen und die Änderung des Schraffurabstandes in x-Richtung maßgeblich die Hydrophobie und somit den Kontaktwinkel steigert. In anschließenden Versuchen wird der x-Abstand stetig reduziert. Die weitere Reduzierung auf 3,1 und 1,6 µm bewirkt eine weitere Steigerung des Kontaktwinkels sowie die Erzeugung von superhydrophoben Oberflächen (Abbildung 1-24). Diese werden bei 10 WDH und y = 12,4 µm bzw. x = 1,6 µm erreicht. Der höhere mittlere Kontaktwinkel bei x = 3,1 µm in Abbildung 1-24 ergibt sich dadurch, dass bei diesem Abstand mehrere höhere Kontaktwinkel gemessen werden, welche bei der Probe mit x = 1,6 µm aufgrund der Superhydrophobie nicht messbar sind.

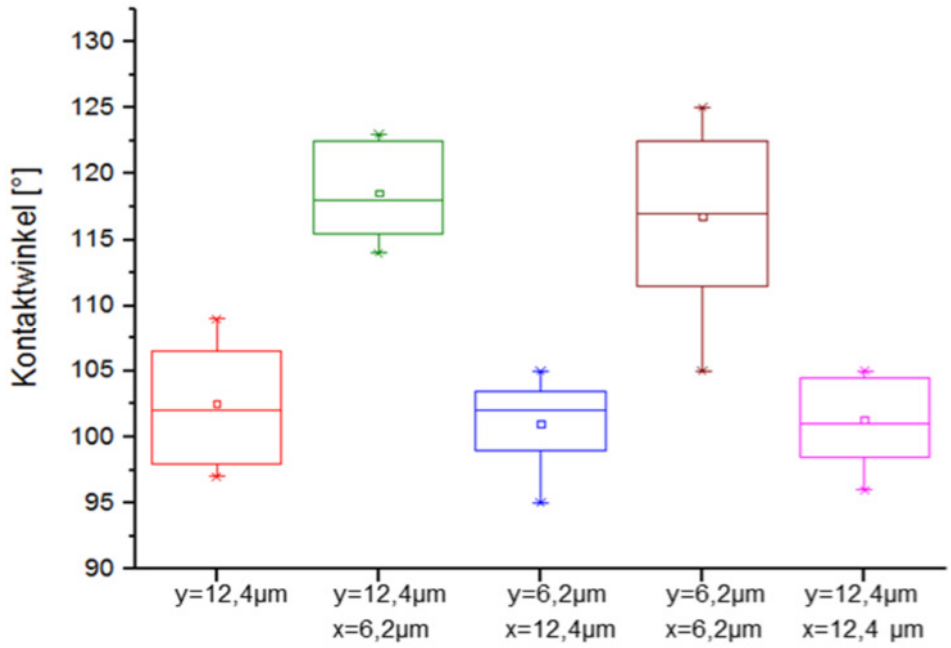


Abbildung 1-23: Boxplot-Diagramm zur Gitterstruktur auf Edelstahl

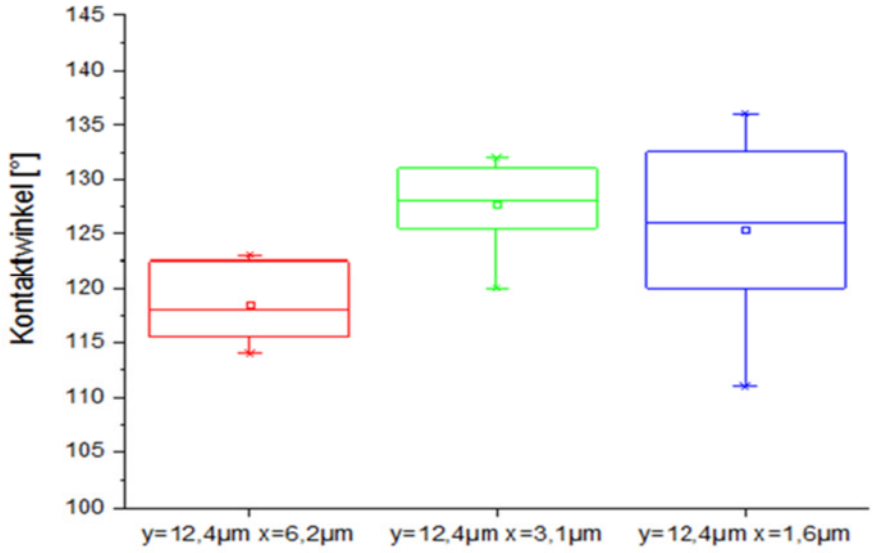


Abbildung 1-24: Boxplot-Diagramm bei Reduzierung des x-Abstandes auf Edelstahl

Die Laserparameter zur Erzeugung von superhydrophoben Oberflächen auf Edelstahl mittels Gitterstruktur sind nachfolgender Tabelle 1-11 zusammengefasst.

Tabelle 1-11: Laserparameter für superhydrophobe Oberflächen auf Edelstahl durch Gitterstruktur

	Energie [µJ]	Overlap [%]	Spot [µm]	WDH	Δy [µm]	Δx [µm]	SH-OF
Edelstahl	10	60	31,1	10	12,4	1,6	□

Im zweiten Abschnitt dieser Versuchsreihe ist die Zielsetzung mit Hilfe der Gitterstruktur auf der Oberfläche das Cassie-Baxter Benetzungsmodell (Vgl. Kap 1.1.1) zu simulieren. Dadurch soll eine

Steigerung der Hydrophobie erreicht werden. In Abbildung 1-25 sind verschiedene Ergebnisse der Gitterstrukturierung dargestellt.

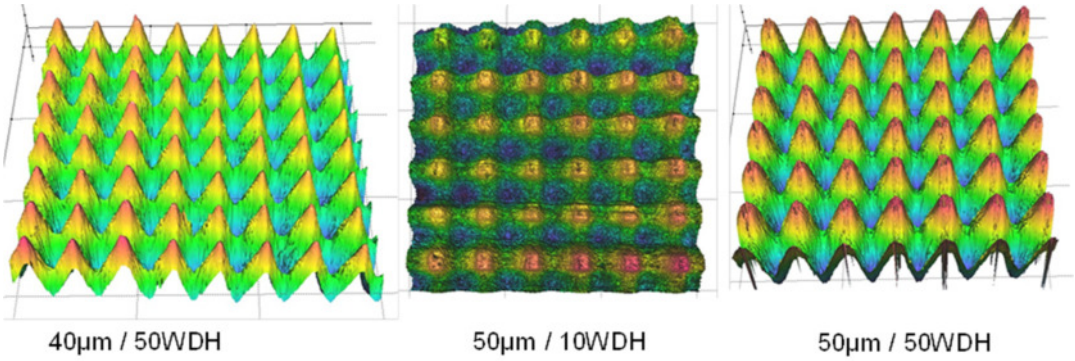


Abbildung 1-25: Gitterstruktur zur Simulation des Cassie-Baxter Benetzungsmodells

Zur Erzeugung der Strukturen werden die Brennweiten $f = 163$ mm und $f = 56$ mm eingesetzt. Aufgrund des kleineren Spotdurchmessers bei $f = 56$ mm können theoretisch filigranere Strukturen erzeugt werden. Die Anzahl der Wiederholungen werden um das Zehnfache erhöht um ausreichend tiefe Gräben bzw. hohe Säulen zu erstellen. Aufgrund des kleineren Spotdurchmessers bei $f = 56$ mm wird die Energie und somit die Fluenz reduziert. Die einzelnen Parameter sind der nachfolgenden Tabelle 1-12 zu entnehmen.

Tabelle 1-12: Versuchsmatrix zur Simulation des Cassie-Baxter Benetzungsmodells auf Edelstahl

Versuch	Brennweite [mm]	Energie [µJ]	Spot [µm]	WDH	Δy= Δx [µm]
1	**163**	10	31,1	10 / 50 / 100	10 / 20 / 30
2	**163**	5	29,5	10 / 50 / 100	40 / 50 / 60
3	**163**	1	27,0	10 / 50 / 100	70 / 80 / 90
4	**56**	2,5	11,0	10 / 50 / 100	10 / 15 / 20 / 25
5	**56**	1	11,0	10 / 50 / 100	10 / 15 / 20 / 25
6	**56**	0,5	11,0	10 / 50 / 100	10 / 15 / 20 / 25
7	**163**	10	31,1	10 / 50 / 100	32 / 34 / 36 / 38

Die Auswertung mittels Kontaktwinkelmessung kann keine superhydrophoben Oberflächen bei beiden Brennweiten feststellen. Die höchsten Kontaktwinkel mit 112 ° werden mit der Brennweite von $f = 163$ mm und einem x-y-Abstand von 40 µm erzeugt. Hierzu ist eine Energie von 10 µJ und 100 Wiederholungen notwendig. Darauf folgen die Kontaktwinkel, welche bei einem x-y-Abstand von 30 µm erzeugt werden. Die Senkung der Energie auf 5 bzw. 1 µJ vermindert den Kontaktwinkel ebenso wie die Erhöhung und Reduzierung des x-y-Abstandes. Bei einer Energie von 10 µJ konnten bereits bei einem x-y-Abstand von 60 µm Kontaktwinkel von < 90 ° beobachtet werden. In einer

weiteren Betrachtung wird der Abstand zwischen 30 und 40 µm näher untersucht. Aufgrund des verwendeten Spotdurchmessers bei einer Energie von 10 µJ mit 31,1 µm, wäre in diesem Bereich mit einer feineren Struktur zu rechnen. Hierzu werden Intervalle von 2 µm festgelegt. Mit 115 ° werden die höchsten Kontaktwinkel bei einem x-y-Abstand von 32 µm und 100 Wiederholungen erreicht. Die weitere Erhöhung des Abstandes reduziert die Hydrophobie.

Der Wechsel der Optik mit der Brennweite *f* = 56 mm beinhaltet einen kleineren Spotdurchmesser mit 11,0 µm und somit die Erzeugung feinerer Strukturen. In Abbildung 1-26 ist ein Ausschnitt der erzeugten Strukturen abgebildet. Dabei wird festgestellt, dass ein x-y-Abstand von 10 µm zu gering ist, dennoch werden hier die höchsten Kontaktwinkel mit 109 ° gemessen. Die Erhöhung des Abstandes auf 15 µm erzeugt infolge der Bearbeitungsstrategie ein „Rillenmuster“ und die zweithöchsten Kontaktwinkel mit 105 °. Bei den x-y-Abständen mit 20 und 25 µm wird die gewünschte Säulenstruktur erzeugt, jedoch betragen die Kontaktwinkel bei allen drei untersuchten Energien unter 90 °.

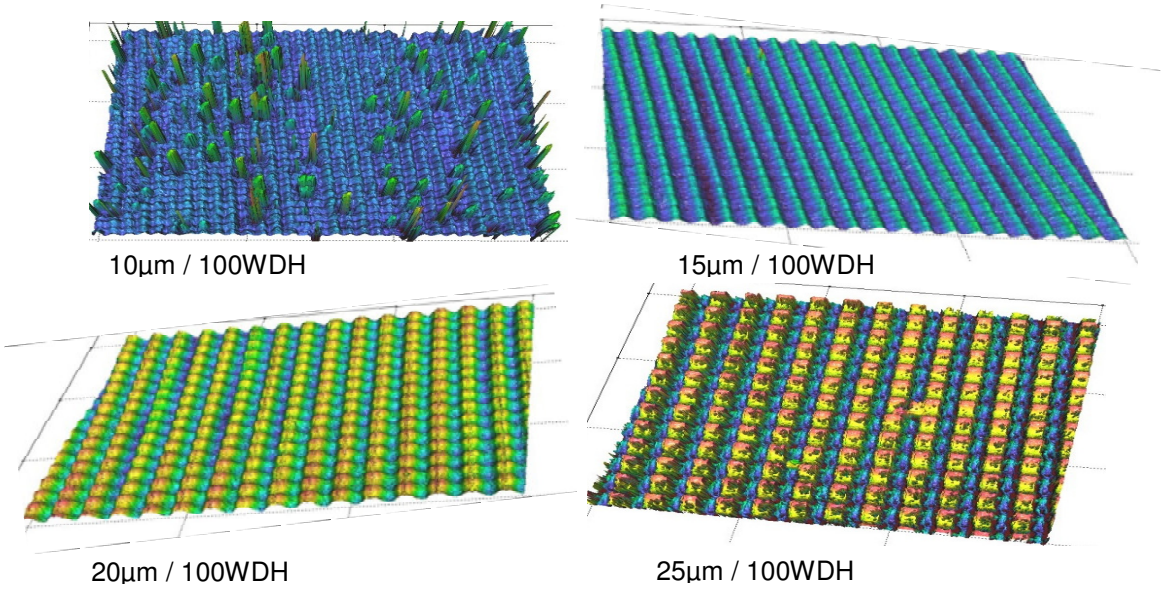


Abbildung 1-26: Gitterstruktur bei variierendem x-y-Abstand mit der Brennweite f = 56 mm und 10 µJ

1.2.6 LIPSS auf Kupfer

Ergänzend zu den Untersuchungen auf Edelstahl und Nickel werden auf Basis der Literaturwerte aus Long et al.[35] und Fan et al.[36] weitere Parameterstudie zur Erzeugung von LIPSS auf Kupfer durchgeführt. Diese Parameterstudien unterschieden sich nach dem Herstellverfahren und sind eingeteilt in LIPSS per Schraffurverfahren und LIPSS per Perkussionsverfahren. Ausgehend von dem Parametersatz, bei dem Long et al. die höchsten Kontaktwinkel erzielen werden die Parameter nach dem Perkussionsverfahren variiert (siehe

Tabelle 1-13).

Tabelle 1-13: Laserparameter nach Long et al.

Laserfluenz	Pulsüberlapp y-Richtung	Pulsüberlapp x-Richtung	Anzahl Pulse
0,43 J/cm²	nicht bekannt	nicht bekannt	1018

Im Rahmen der Parameterstudie werden alle Kombinationen aus einem Pulsüberlapp in x-Richtung von 0 %, 20 %, 40 % und 60 % und einem Pulsüberlapp in y-Richtung von 0 %, 20 %, 40 %, 60 % und 80 % variiert. Diese 20 möglichen Kombinationen werden jeweils bei einer Laserfluenz von 0,29 J/cm², 0,48 J/cm² und 0,67 J/cm² variiert.

Eine exemplarische REM Aufnahme der erstellten Strukturen ist in Abbildung 1-27 dargestellt. Die Laserparameter für diese Struktur liegen bei einem x-Pulsüberlapp von 20 % und y-Pulsüberlapp von 40 %. Die Laserfluenz beträgt 0,48 J/cm².

Der direkte Vergleich zwischen den hier erstellten Strukturen und den Strukturen aus der Literatur zeigt signifikante Unterschiede. Während die hier erstellten Proben eher noppenartige, hierarchische Strukturen ähnlich zu der Oberfläche einer Lotusblume aufweisen, zeigen die Bilder in der Literatur rillenartige Strukturen. Mögliche Gründe hierfür liegen bei dem verwendeten Laser. Während hier ein UV-Laser mit einer Wellenlänge von 343 nm verwendet wird, nutzen Long et al. einen Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Eine Änderung der Wellenlänge kann zu anderen Effekten und Ausbildungen von LIPSS führen. Ein weiterer Grund für die Unterschiede in den Strukturen kann an dem Fokusdurchmesser des eingesetzten Laserstrahls liegen. Der theoretische Fokusdurchmesser in den Untersuchungen von Long et al. beträgt 25 µm. Ein direkter Vergleich der Strukturen ist jedoch von untergeordneter Bedeutung. Im Wesentlichen soll im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Laserparameter auf den Kontaktwinkel untersucht werden.

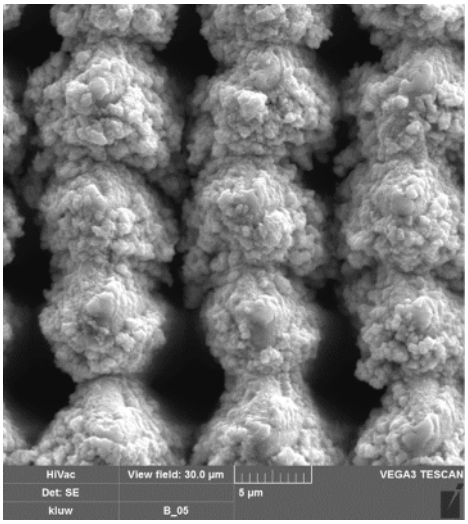


Abbildung 1-27: REM-Aufnahme LIPSS per Perkussionsbohren

Die Kontaktwinkel auf den Strukturen, die bei verschiedenen Fluenzen und verschiedenen Pulsüberlappungen in y-Richtung hergestellt werden, sind in Abbildung 1-28 dargestellt. Alle Strukturen weisen im Gegensatz zu dem Kontaktwinkel von unstrukturiertem Kupfer, der bei 79 ° liegt, hydrophobe Eigenschaften auf. Der Pulsüberlapp in x-Richtung beträgt 0 %. Eine allgemeingültige Aussage zum Einfluss der Laserfluenz bei gleichem Pulsüberlapp lässt sich nicht treffen. Betrachtet man lediglich den Pulsüberlapp, ist der Trend erkennbar, dass die Kontaktwinkel mit steigendem Pulsüberlapp ansteigen. Für einen Pulsüberlapp von 80 % und einer Laserfluenz von 0,48 J/cm² kann kein Kontaktwinkel bestimmt werden, da der Tropfen bei der Messung nicht abgelegt werden konnte. Hier ist davon auszugehen, dass die Oberfläche superhydrophobe Eigenschaften aufweist.

Ein möglicher Einfluss dafür, dass kein Trend zwischen den verschiedenen Fluenzen zu erkennen ist, liegt in den geringen Schrittweiten zwischen den verglichenen Fluenzen. Bei einer Defokussierung des Laserstrahls vergrößert sich die Fläche des Laserspots, wodurch die Fluenz sinkt (siehe Abbildung 1-29). Eine mögliche Ursache der Defokussierung kann auf die Einstellung der Laseranlage zurückzuführen sein, da die Fokuslage des Lasers manuell mit einer Kamera erfasst wird. Die benutzerabhängige Messunsicherheit bei der Einstellung der Fokuslage wird hier auf 20 µm abgeschätzt. Des Weiteren wird die Fokuslage nur am Mittelpunkt der Probe aus einer Fläche von etwa 250 x 250 µm² ermittelt. Durch Schwankungen in der Materialdicke sind weitere Fokusabweichungen zwischen 20 und 50 µm möglich. Wie in Abbildung 1-29 dargestellt, beträgt bei einer Fluenz von 0,67 J/cm² im Fokus beispielsweise die Fluenz bei einer Defokussierung von 50 µm nur noch 0,43 J/cm². In diesem Fall läge die Ist-Fluenz von 0,67 J/cm² somit noch niedriger als die Soll-Fluenz von 0,48 J/cm².

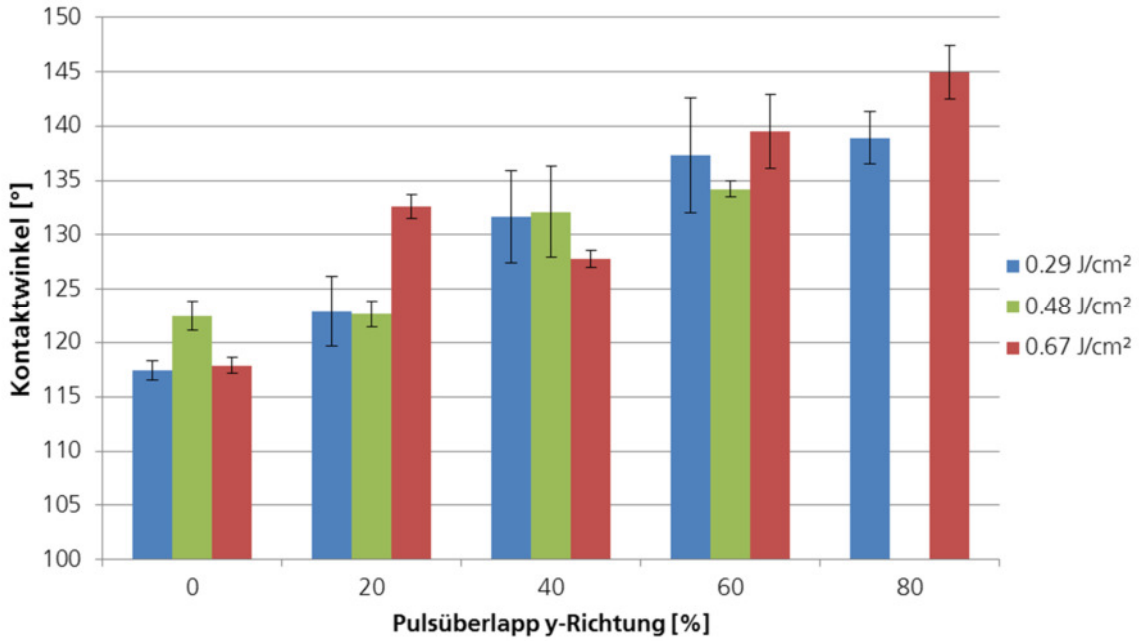


Abbildung 1-28: Kontaktwinkelmessungen LIPSS per Perkussionsbohren

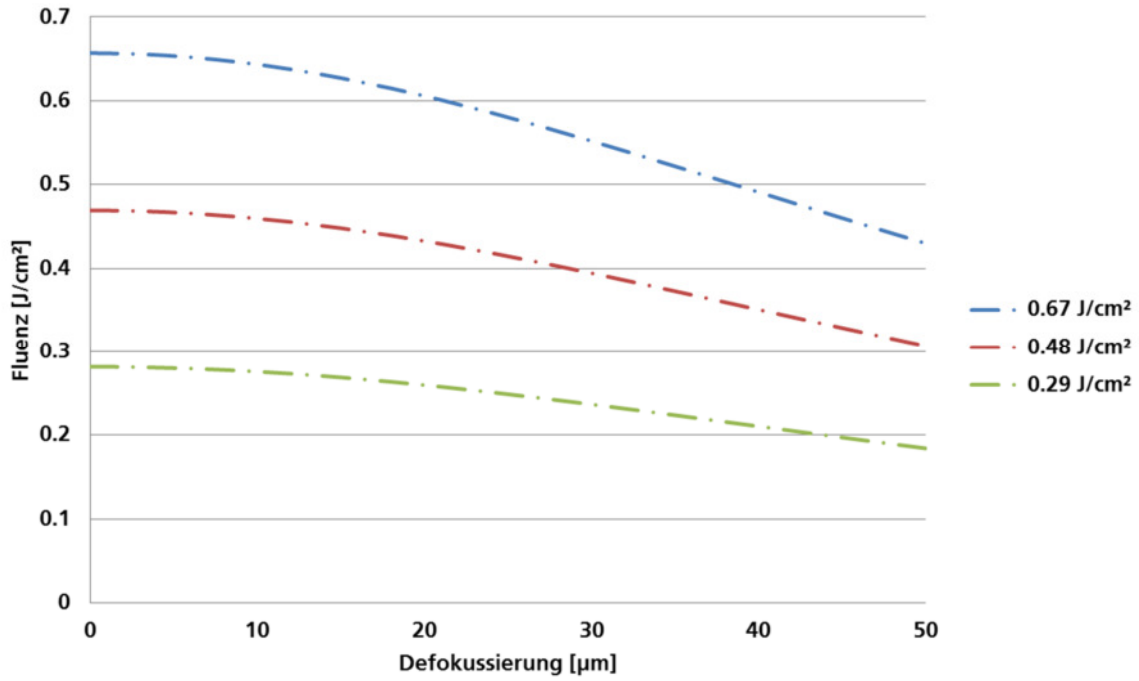


Abbildung 1-29: Fluenz bei Defokussierung

In weiteren Versuchen werden LIPSS über das Schraffurverfahren nach /Fan15/ hergestellt. Ähnlich wie LIPSS per Perkussionsverfahren wird eine Parameterstudie per Schraffurverfahren basierend auf den bekannten Parametersätzen der Literatur durchgeführt, wo der höchste Kontaktwinkel von 159 ° bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mm/s erreicht wird. Da Fan et al. einen Femtosekunden-Laser mit einer Wellenlänge von 1040 nm einsetzen, der mit dem in dieser Arbeit eingesetzten

Lasersystem nicht verglichen werden kann. Aus Erfahrungswerten wird die Laserfluenz auf 1,41 J/cm² eingestellt. Diese Fluenz liegt im optimalen Bereich zwischen der Abtragsschwelle (ca. 0,3 J/cm²) und der thermischen Schwelle (ca. 5 J/cm²) von Kupfer. Im Rahmen dieser Parameterstudie werden die Scangeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 2,5 m/min variiert. Die Schraffurabstände betragen in senkrechter und waagerechter Richtung 12 µm. Eine REM-Aufnahme der Struktur bei 0,5 m/min ist in Abbildung 1-30 dargestellt. Die erstellten Strukturen sind mit den Strukturen aus Fan et al. und den Strukturen, die mit dem Perforationsverfahren hergestellt werden, vergleichbar.

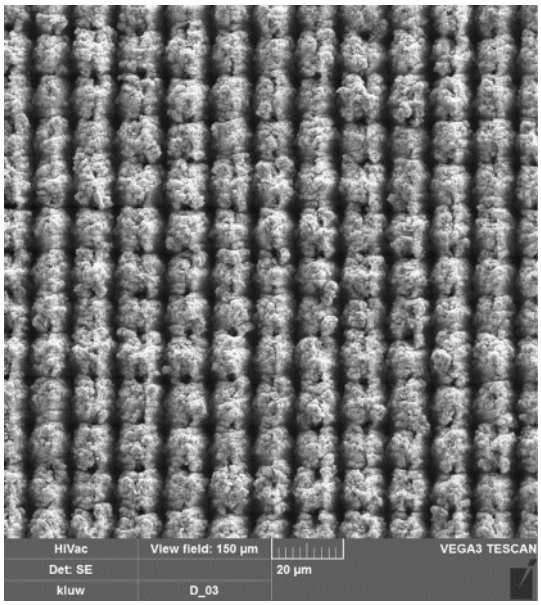


Abbildung 1-30: REM-Aufnahme LIPSS per Schraffur-Verfahren

Die Kontaktwinkelmessungen sind in Abbildung 1-31 zusammengefasst. Ein eindeutiger Einfluss der Schraffurgeschwindigkeit in dem hier untersuchten Bereich ist nicht zu erkennen, da die Abweichung im Bereich des Messfehlers liegt. Die gemessenen Kontaktwinkel liegen bei allen Proben im Bereich

im 150 ° und somit an der Grenze zwischen hydrophoben und superhydrophoben Oberflächen.

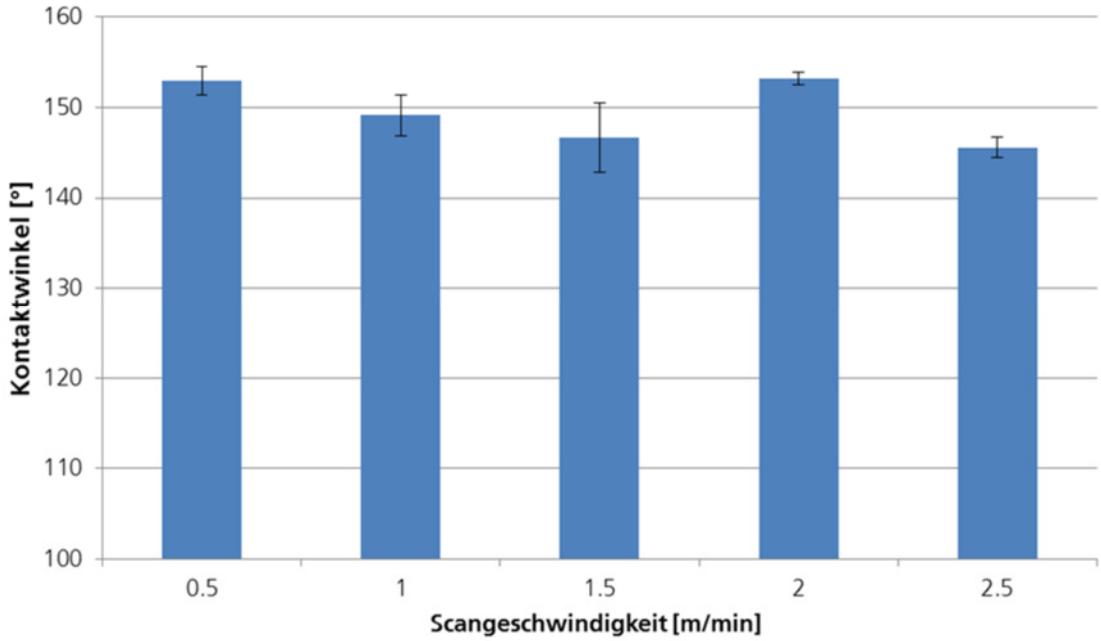


Abbildung 1-31: Kontaktwinkelmessungen der LIPSS per Schraffur-Verfahren

1.2.7 Direktstrukturierung von Kupfermatrizen

Auf Basis der Untersuchungen von Sommers et al. werden mittels Laserdirektstrukturierung Rillenstrukturen erstellt, die superhydrophobe Eigenschaften aufweisen sollen. Da bei diesen Strukturen nicht der Laserparameter abhängige Effekt der Selbstorganisation untersucht werden soll, sondern direkt der Schraffurabstand, wird hier auf bekannte Parametersätze aus der Mikrosiebherstellung zurückgegriffen. Die untersuchten Scangeschwindigkeiten betragen 0,5 und 1 m/min. Bei sinkenden Scangeschwindigkeiten sind tiefere Rillen zu erwarten, da durch den Laser lokal eine höhere Energie eingebracht wird, was einen höheren Materialabtrag zu Folge hat. Der Rillenabstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt liegt zwischen 24 und 40 µm und die Rillenbreite beträgt 12 µm. In Abbildung 1-32 ist eine Rillenstruktur mit einen Abstand von 32 µm dargestellt.

Ein möglicher Einfluss dafür, dass kein Trend zwischen den verschiedenen Fluenzen zu erkennen ist, liegt in den geringen Schrittweiten zwischen den verglichenen Fluenzen. Bei einer Defokussierung des Laserstrahls vergrößert sich die Fläche des Laserspots, wodurch die Fluenz sinkt (siehe Abbildung 1-29). Eine mögliche Ursache der Defokussierung kann auf die Einstellung der Laseranlage zurückzuführen sein, da die Fokuslage des Lasers manuell mit einer Kamera erfasst wird. Die benutzerabhängige Messunsicherheit bei der Einstellung der Fokuslage wird hier auf 20 µm abgeschätzt. Des Weiteren wird die Fokuslage nur am Mittelpunkt der Probe aus einer Fläche von etwa 250 x 250 µm² ermittelt. Durch Schwankungen in der Materialdicke sind weitere Fokusabweichungen zwischen 20 und 50 µm möglich. Wie in Abbildung 1-29 dargestellt, beträgt bei einer Fluenz von 0,67 J/cm² im Fokus beispielsweise die Fluenz bei einer Defokussierung von 50 µm

nur noch 0,43 J/cm². In diesem Fall läge die Ist-Fluenz von 0,67 J/cm² somit noch niedriger als die Soll-Fluenz von 0,48 J/cm².

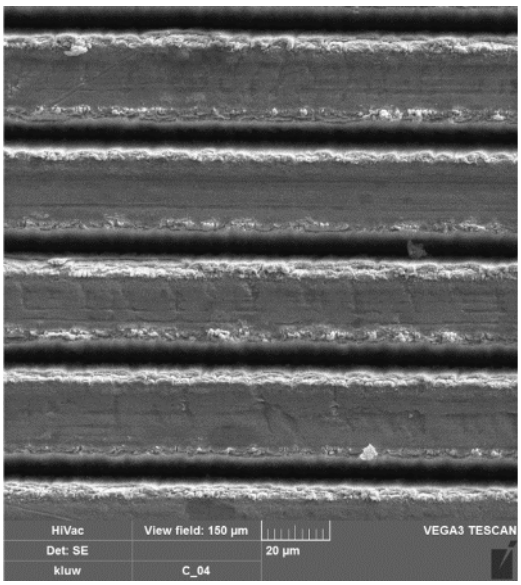


Abbildung 1-32: REM-Aufnahme Rillen-Struktur

Entsprechend der Aussagen von Sommers et al. [37] können hohe Kontaktwinkel bei geringen Rillenabständen erreicht werden. Mit zunehmendem Rillenabstand und daraus resultierend auch einer größeren Auflagefläche für einen Wassertropfen nimmt der Kontaktwinkel ab (siehe Abbildung 1-33). Unterschiede bei der Benetzbarkeit, die auf unterschiedliche Scangeschwindigkeiten zurückzuführen sind, sind hier nicht zu erkennen, da für die Benetzbarkeit der Oberfläche die Tiefe der Rillenstruktur von untergeordneter Bedeutung ist.

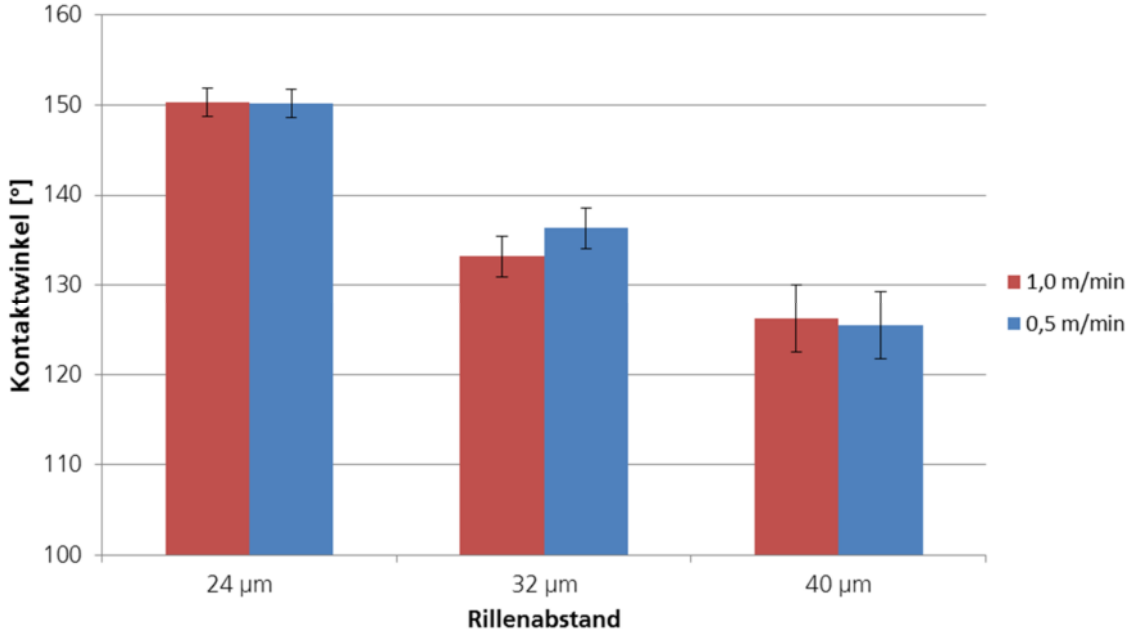


Abbildung 1-33: Kontaktwinkel bei verschiedenen Rillenstrukturen

Für die Herstellung der in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Säulengeometrien oder Borstenstrukturen wird eine Porenstruktur mit verschiedenen Porenabständen und Porentiefen erstellt. In dem späteren Prägeprozess wird durch die Porenstruktur die negative Struktur in Form von Borsten erstellt. Die Parameter für die Perforation werden, wie bereits bei der Herstellung der Rillenstruktur, auf Basis von gewonnen Erfahrungen der Mikrosiebherstellung gewählt. Die eingesetzte Fluenz beträgt 1,41 J/cm². Die Porentiefe wird über die Einwirkzeit variiert. Bei höheren Einwirkzeiten wird mehr Puls auf dieselbe Stelle gegeben und die Pore wird tiefer. In einleitenden Versuchen wurde ein Porenabstand von 20 µm gewählt. Der Porendurchmesser beträgt etwa 12 µm. Für spätere Prägeversuche wurden noch weitere Porenstrukturen mit Porenabständen von 8, 10 sowie 15 µm erstellt, die jedoch hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften nicht untersucht wurden. Abbildung 1-34 zeigt ein REM-Bild mit der beschriebenen Porenstruktur. Die Einwirkzeit bei dieser Probe liegt bei 1 ms.

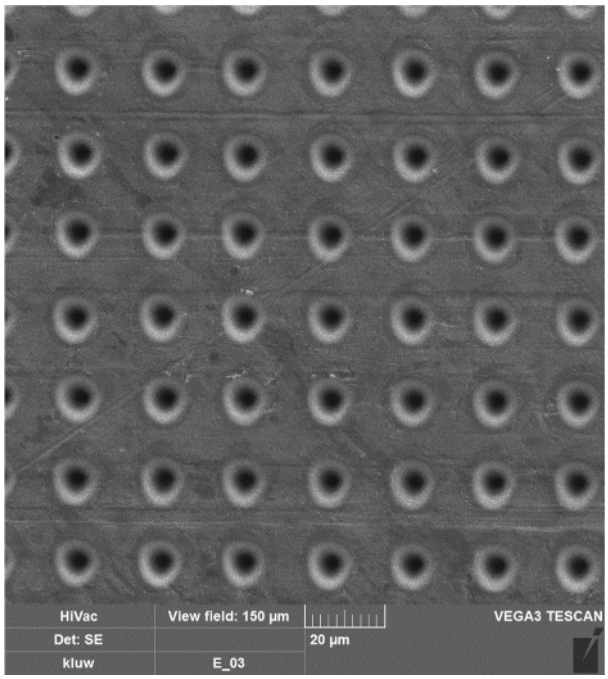


Abbildung 1-34: REM-Aufnahme Porenstruktur

Die erstellten Strukturen weisen ebenfalls – entgegen den Erwartungen - hydrophobe Eigenschaften auf. Mit steigender Einwirkzeit und somit auch tieferen Poren steigt der Kontaktwinkel. Der höchste Kontaktwinkel liegt bei 119 ° und wird bei einer Porenstruktur, die mit 4 ms Einwirkzeit hergestellt wird, erreicht. Abbildung 1-35 zeigt die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen.

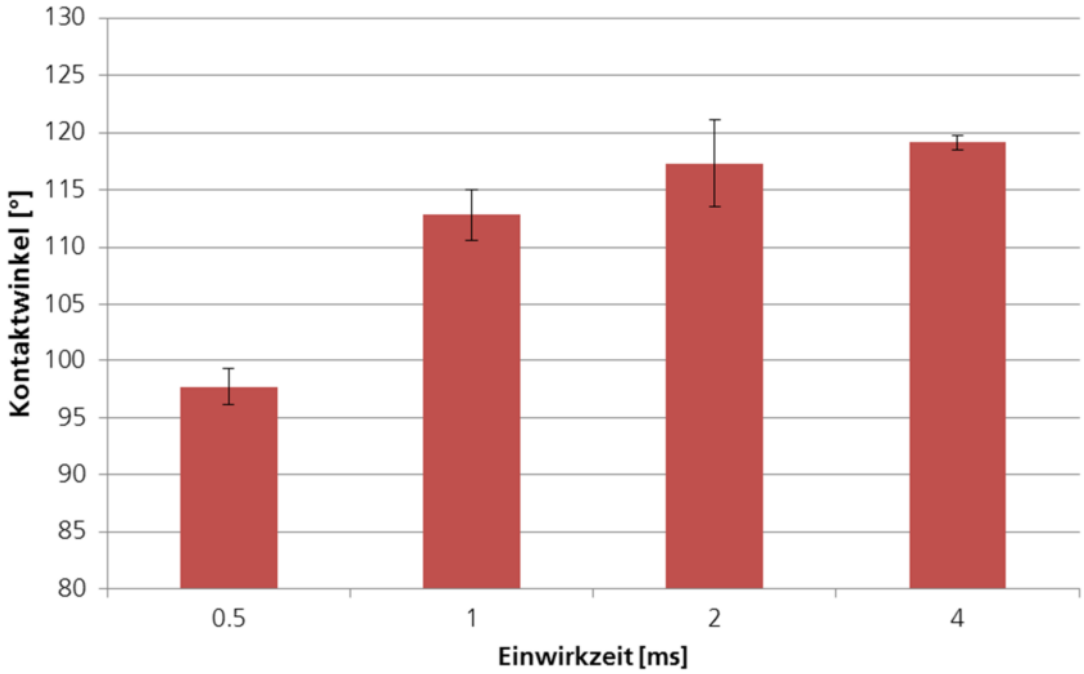


Abbildung 1-35: Kontaktwinkel bei Porenstrukturen

Durch die Porenstruktur verringert sich bei einer quadratischen Lochstruktur, wie auch bei der Rillenstruktur, die Oberfläche, wodurch der Kontaktwinkel im Vergleich zu einer unbearbeiteten Kupfermatrize erhöht wird. Für einen Porenabstand l_{Pore} und einen Porendurchmesser d_{Pore} verringert sich die Fläche um den Faktor β nach Formel 1-16:

$$\beta = \frac{A_{gesamt}}{A_{Pore}} = \frac{(l_{Pore})^2}{\frac{\pi}{4} {d_{Pore}}^2} \qquad 1\text{-}16$$

Für die untersuchten Oberflächen sind der Porendurchmesser und der Porenabstand konstant und so auch der Faktor β gleich. Die Erhöhung des Kontaktwinkels mit steigender Einwirkzeit kann deshalb nicht ausschließlich auf die Reduzierung der Oberfläche zurückgeführt werden. Ein möglicher weiterer Faktor kann eine erhöhte Gratbildung bei längeren Einwirkzeiten sein. Durch die Gratbildung liegt gegebenenfalls der Wassertropfen nicht auf der Kupferoberfläche, sondern auf dem Grat einer Pore, wodurch die Oberfläche weiter verringert wird. Da die Porenstruktur nur als Prägematrize eingesetzt werden soll, wird dieses Phänomen nicht weiter untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Herstellung von (super-)hydrophoben Oberflächen mit dem hier gewählten Verfahren erfolgreich umgesetzt werden kann. Die in der Literatur beschriebenen Werte zur Herstellung von LIPSS können bei ähnlichen Laserparametern nachgestellt werden. Die Kontaktwinkel dieser Strukturen für Kupfer liegen im Bereich zwischen 115 ° und 150 °. Durch die Direktstrukturierung von Rillenstrukturen können Kontaktwinkel von bis zu 152 ° erreicht werden. Verglichen mit den unstrukturierten Kupfermatrizen, die einen

Kontaktwinkel von 79 ° aufweisen, kann der Kontaktwinkel durch die Oberflächenstrukturierung um bis zu 73 ° erhöht werden.

1.2.8 Herstellung von Prägematrizen

In Rahmen dieser Arbeit werden basierend auf den in 1.2.6 beschriebenen Literaturstellen zwei verschiedenen Verfahren zur Herstellen von LIPSS gewählt, um mittels Lasertechnik superhydrophobe Oberflächen in Kupfer zu erzeugen. Da diese hierarchischen, periodischen Strukturen im Positiv sowie im Negativ ähnlich aussehen, können LIPSS-Strukturen direkt geprägt werden. Bei der Herstellung von Rillen- und Borstenstrukturen hingegen muss das Negativ mittels Laserablation in die Kupfermatrize eingebracht werden. Die untersuchten Probenfelder haben eine Größe von 5 x 5 mm² bis zu 10 x 10 mm². Die gesamte Prägematrize hat eine Größe von 58 x 58 mm². Um möglichst viele verschiedenen Strukturen innerhalb eines Prägeversuchs abzubilden, werden pro Prägematrize bis zu neun verschiedene Strukturen auf eine Prägematrize eingebracht. Abbildung 1-36 zeigt eine Prägematrize mit drei verschiedenen Feldern.

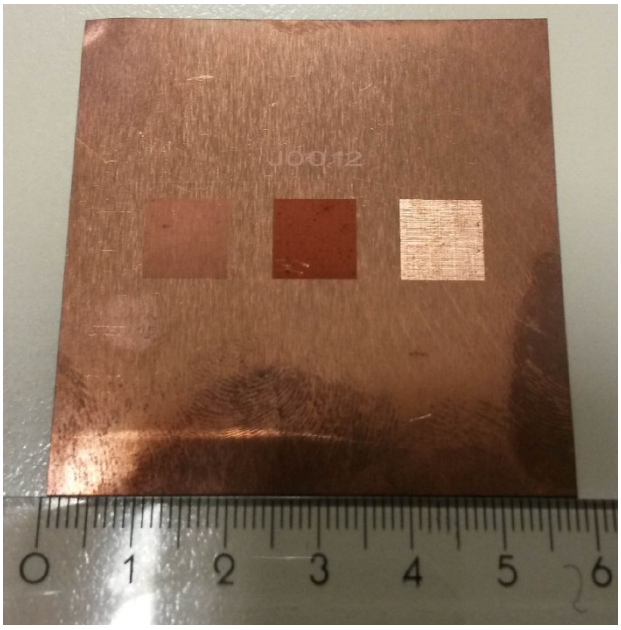


Abbildung 1-36: Prägematrize

In weiteren Arbeiten wird die Übertragbarkeit der Laserparameter auf größere Probenflächen überprüft. Dazu werden Flächen von einer Größe von etwa 50 x 50 mm² strukturiert (siehe Abbildung 1-37).

Aufgrund der optischen Eigenschaften kann auf eine inhomogene Strukturierung der Proben geschlossen werden. Diese ist auf das Laserprofil zurückzuführen, dass von einem optimalen Gauß'schen Strahlprofil abweicht (siehe Abbildung 1-38).

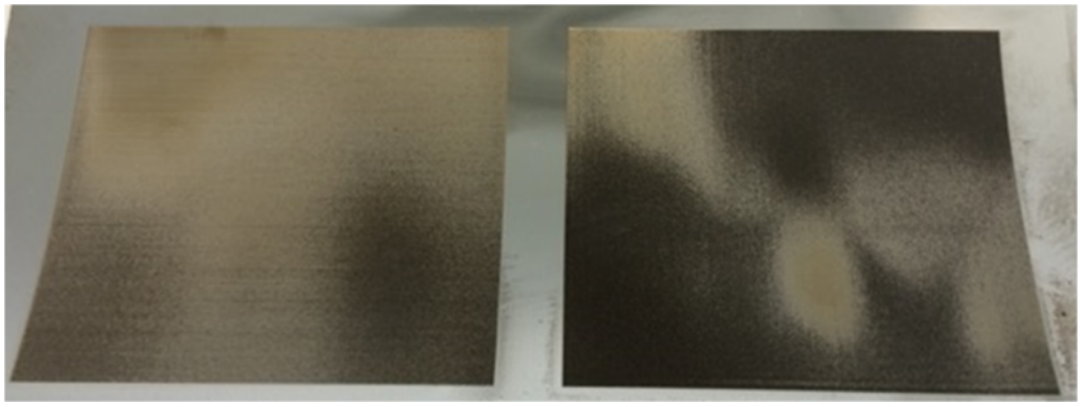


Abbildung 1-37: Prägematrizen mit einer strukturierten Fläche von 42 x 42 mm²

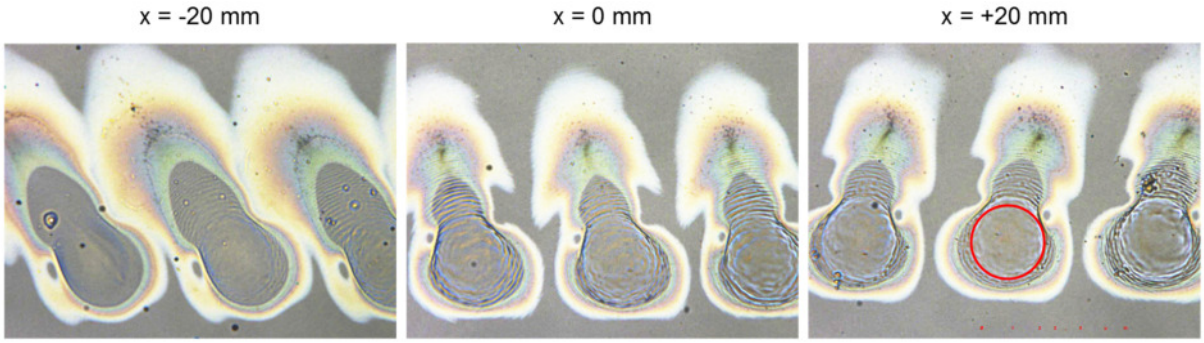


Abbildung 1-38: Laserspot bei unterschiedlichen Ablenkungen in x-Richtung.

Zur Herstellung von großen Prägematrizen werden deshalb mehrere einzelne kleine Felder nebeneinander strukturiert. Abbildung 1-39 zeigt exemplarisch eine Prägematrize mit 25 einzelnen Feldern von je 20 x 20 mm² (=> 10 x10 cm Gesamtfläche). Auch hier erkennt man bereits Inhomogenitäten in der Struktur, weshalb im weiteren Verlauf die maximale Größe eines einzelnen Felders auf 10 x10 mm² beschränkt wird.

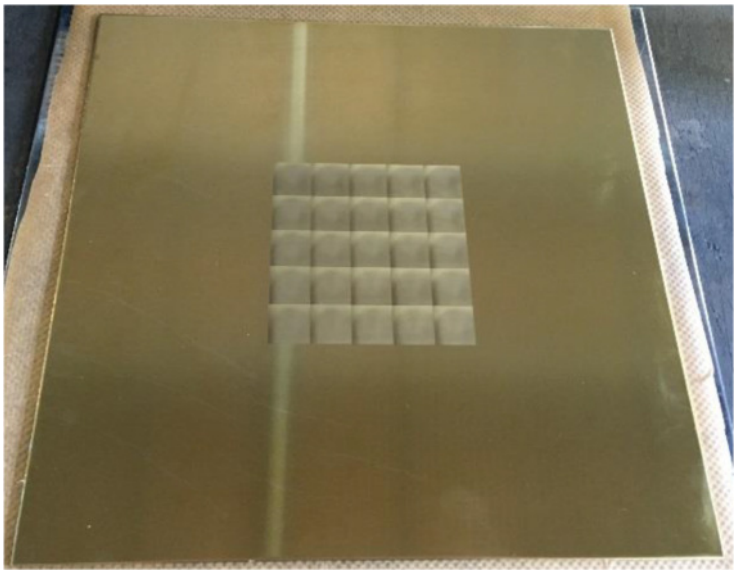


Abbildung 1-39: Prägematrize bestehend auf mehreren einzeln strukturierten Feldern

1.3 AP3: Entwicklung und Umsetzung eines Mikroabformverfahrens für die Polymerfolien

Über Parameterstudien wurden die Werkstoffe Polycarbonat (PC), Polyetheretherketon (PEEK), Polysulfon (PSU), Polyphenylensulfid (PPS) sowie Polyethersulfon (PES) hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Mikroabformung untersucht. Die Auswahl der Werkstoffe fand aufgrund von Literaturangaben und Gesprächen mit dem projektbegleitenden Ausschuss statt. Im späteren Projektverlauf wurde zusätzlich Polyetherketonketon (PEKK) als Werkstoff getestet.

Die Abformung der Metall-Matrizen (vergl. AP 2) wurden mittels einer Heißpresse im Labormaßstab durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei zwei verschiedene Methoden in Abhängigkeit von dem eingesetzten Werkstoff: Beim Heißprägen bzw. Warmumformen (z. B. PC) wird der Werkstoff geschmolzen und auf Temperatur gehalten, sodass während der Abformung keine Verfestigung des Werkstoffs auftritt. Erst im Anschluss an die Formgebung wird der Werkstoff abgekühlt. Um höhere Genauigkeiten zu erreichen, findet die vollständige Abkühlung in der Form statt. Beim Kaltprägen bzw. der Kaltumformung (z. B. PEEK) hingegen findet die Prägung des Materials bei einer Temperatur unterhalb der Erweichungstemperatur statt. Streng genommen handelt es sich bei den in diesem Projekt verwendeten Parametern um eine »Halbwarmumformung«, da unterstützend mit Wärme gearbeitet wurde. Die verwendeten Kunststofffolien hatten einer Dicke von 100 bzw. 125 µm (Tabelle 1-14).

Tabelle 1-14: Verwendete Folienmaterialien und deren Erweichungs- bzw. Schmelztemperaturen[38]

Material	Dicke [µm]	T_G [°C]	T_M [°C]
PEEK, teilkristallin	100	145	335-345
PEEK-LF, teilkristallin	125	145	335-345
PEEK, amorph	100	145	-
PEKK, amorph	125	165	(391)
PSU, amorph	125	190	-
PES, amorph	125	225	-
PPS, amorph	125	85	(285)
PC	250	150	220-260

Wesentliches Qualitätskriterium bei der Abformung ist die fehlerfreie Ablösbarkeit des Polymers von der Prägematrize sowie die Auflösung der geprägten Strukturen. Daher fanden - genau wie bei den in AP 2 vorgestellten Arbeiten zur Herstellung der Prägematrizen – an den geprägten Folien Untersuchungen mit einem Konfokalmikroskop und Kontaktwinkelmessungen statt.

Zu Beginn des Projekts wurden für jeden Werkstoff geeignete Prägeparameter identifiziert. Auf der verwendeten Edelstahl-Matrize befanden sich 40 strukturierte Felder, die sich in Art der Struktur (Schraffurmatrix, Schraffurgitter, Schraffurlinien, CLP) sowie Schraffurabstand unterschieden. Zur Herstellung der Muster wurden Temperatur, Druck sowie Dauer des Prägeprozesses variiert. Anhand der abgeformten Folien war eine erste Einschätzung möglich, welche Größenordnung an Strukturen abformbar ist und welche Werkstoffe geeignet sind. Es hat sich gezeigt, dass bei Werkstoffen, die aufgrund der Temperaturlimitation der eingesetzten Heißpresse (max. 300 °C) nicht vollständig aufgeschmolzen werden können das beste Prägeergebnis bei Temperaturen kurz über der Glasübergangstemperatur T_G (5 – 10 °C) erzielt wird. Die Versuchsreihe hat gezeigt, dass die Abformung verschiedener Strukturen und Größenordnungen möglich ist, allerdings zeigten bei den getesteten Folien die verschiedenen PEEK-Werkstoffe die schlechteste Abformungsqualität (Abbildung 1-40).

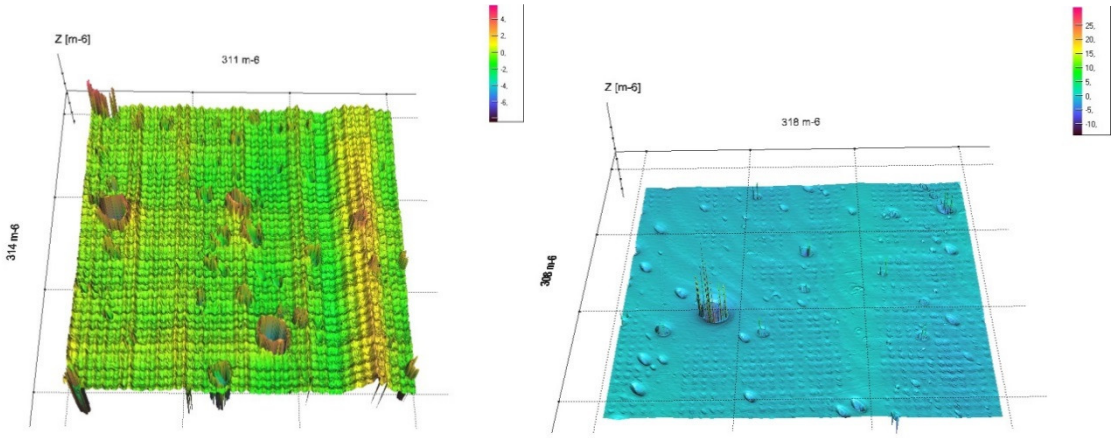


Abbildung 1-40: Schraffur-Gitter mit Abstand 8 µm, Aufnahme Topographie mittels µSurf/Nanofocus, links: PC mit Fehlstellen, die von der Matrize abgeformt wurden; rechts: teilkristallines PEEK-LF mit Fehlstellen durch die Matrize sowie nicht bzw. nur schwach geprägten Bereichen

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass vor allem bei sehr feinen Strukturen schon bei der Strukturierung mittels Laser Fehlstellen entstehen, die ebenfalls auf die Polymerfolie übertragen werden (Abbildung 1-40). Des Weiteren ist die Oberfläche der gewalzten Edelstahlbleche uneben, so dass eine qualitative Auswertung der Prägequalität über die Strukturtiefe nicht möglich war. Bei dem Werkstoff PSU kam noch hinzu, dass dieser nach dem Erwärmen auf der Edelstahl-Matrize sehr stark haftet, so dass ein Entformen nicht möglich war. Der Einsatz eines Trennsprays führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Aus diesen Gründen war es erforderlich in einer weiteren Versuchsreihe verschiedene Metalle auf ihre Eignung als Matrize hin zu überprüfen. Als Alternative zu der zuvor verwendeten Edelstahl-Matrize haben sich Matrizen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel gezeigt. Auf diesen sind auch bei feineren Strukturen keine Fehlstellen vorhanden, so dass die Voraussetzungen für eine qualitativ hochwertige Abformung gegeben sind. Der Werkstoff PSU ließ sich auf Ni-Matrizen abformen, allerdings wurde die Folie durch die

Erwärmung so spröde, dass bei der Entformung Spannungsrisse und teilweise Defekte aufgetreten sind (Abbildung 1-41). Eine Prägung bei niedrigeren Temperaturen führte zu unzureichenden Prägeergebnissen.

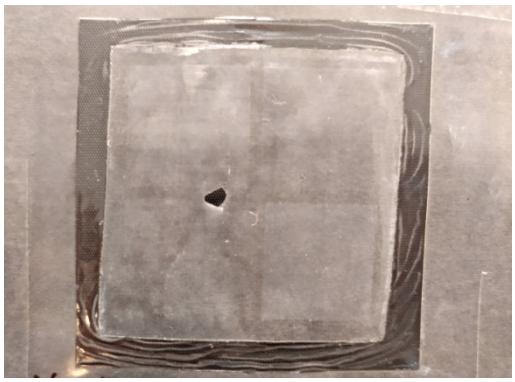


Abbildung 1-41: PSU-Folie nach Abformung einer Ni-Matrize (200 °C, 400 bar, 2 min); Die Folie wurde durch die thermische Behandlung spröde und reißt bei der Entformung

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden die vielversprechendsten Werkstoffe (PPS, PES und PEEK) für die nachfolgenden Versuche zur Abformung von LIPSS ausgewählt. Zwar zeigt PEEK im Vergleich zu PPS und PES ein schlechteres Abformverhalten, die Eigenschaften des PEEK für den späteren Einsatzzweck sind den beiden anderen Polymeren jedoch überlegen. Bei dieser Versuchsreihe wurde Kupfer als weiteres Matrizen-Material eingeführt.

Je nach Struktur bzw. eingebrachter Laserleistung sind die strukturierten Felder der Matrizen verfärbt (siehe Abbildung 1-42). Hierbei handelt es sich um Verbrennungsrückstände, die bei der Abformung auf die Kunststofffolie übertragen werden. Inwieweit Aussagen zur Entformbarkeit, Prägequalität sowie resultierende Eigenschaften hierdurch beeinflusst werden, wurde für PPS genauer untersucht (vergl. Kapitel 1.3.1).

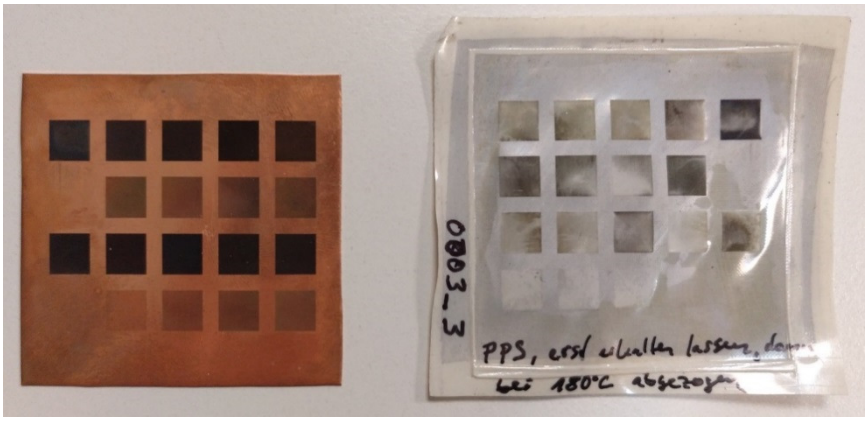


Abbildung 1-42: Cu-Matrize (links) und Abformung mit einer PPS-Folie (rechts), Verbrennungsrückstände wurden auf die Kunststofffolie übertragen

Bei der Entformung war es zum Teil notwendig die geprägten Folien im erwärmten Zustand abzuziehen, um ein Reißen zu verhindern. Dies war vor allem bei den LIPSS-Strukturen der Fall,

weswegen davon ausgegangen werden kann, dass Hinterschneidungen in der Struktur in Kombination mit einer guten Abformbarkeit des Werkstoffs (hohes Fließen, so dass auch Hinterschneidungen gefüllt werden) zu einer mechanischen Verankerung auf der Matrize führen. Durch das Erwärmen beginnt der Werkstoff unter Kraftaufbringung zu fließen und die Folie kann entformt werden. Allerdings wird hierdurch die ursprüngliche, durch den Laser erstellte Struktur, verändert und es entstehen langgezogene Spitzen. Diese Spitzen können jedoch einen positiven Einfluss auf das Benetzungsverhalten der geprägten Folien haben.

Letztendlich hat sich der Werkstoffe PPS in Kombination mit verschieden strukturierten Kupfermatrizen als geeignet zur Herstellung von Mikroabformungen erwiesen. Im Folgenden werden die Ergebnisse detailliert dargestellt.

1.3.1 Prägen von PPS-Kunststofffolien

Für die Ermittlung der optimalen Prägeparameter wird eine mikrostrukturierte Prägematrize mit definierten Noppen-Strukturen eingesetzt. Diese Prägematrize wird über eine senkrechte und horizontale Schraffur des Lasers hergestellt. Abhängig von den eingesetzten Prägeparametern wird die Prägematrize unterschiedlich detailliert abgebildet. Ziel dieser Vorversuche ist es, die gesamte Noppenstruktur in dem Polymer abzubilden. Dazu wird mittels Konfokalmikroskop sowohl an der Prägematrize als auch an den abgeformten Polymerproben die Strukturtiefe an fünf verschiedenen Stellen untersucht. Abbildung 1-43 zeigt die Noppenstruktur der Kupfermatrize (links) sowie die geprägte Polymerfolie (rechts), die das Negativ der Noppenstruktur darstellt.

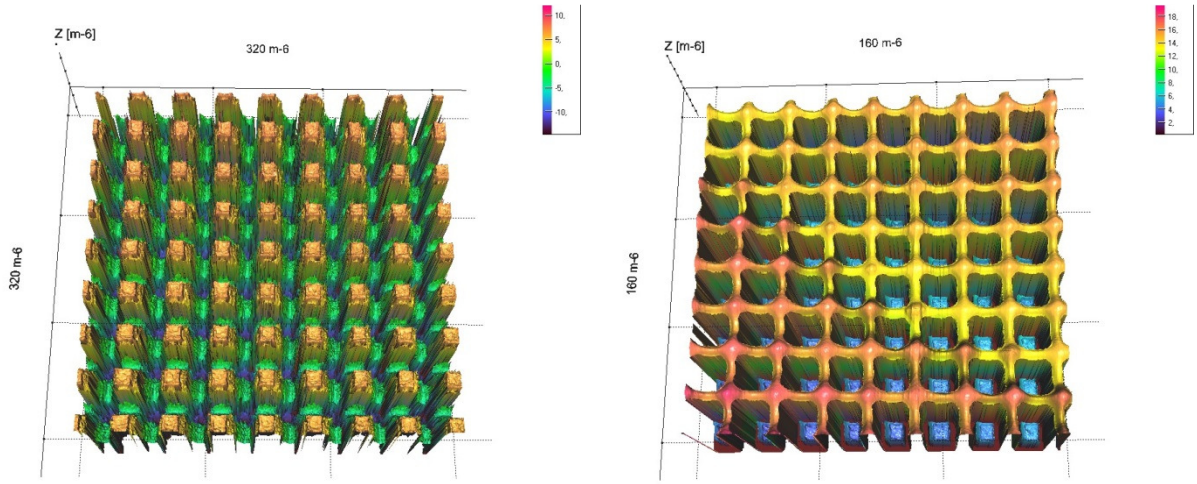


Abbildung 1-43: Kupfermatrize (links) und geprägte Polymerfolie (rechts)

Im Rahmen der Vorversuche werden die Parameter Druck von 50, 200 und 400 bar sowie Pressdauer von 2, 10 und 30 Minuten variiert. Die Temperatur während des Prägevorgangs liegt bei 180 °C und damit unterhalb des Schmelzpunkts von PPS. Bei einer Vielzahl von Proben kann anhand des Abformverhaltens oder auf Basis von optischen Eigenschaften der Polymerstruktur eine gute Übertragung der Strukturen ausgeschlossen werden, weshalb diese Strukturen nicht analysiert

werden. Abbildung 1-44 zeigt die Strukturtiefe der Noppenstruktur der Kupfermatrize sowie die Strukturtiefe der untersuchten Polymerfolien bei unterschiedlichen Prägeparametern.

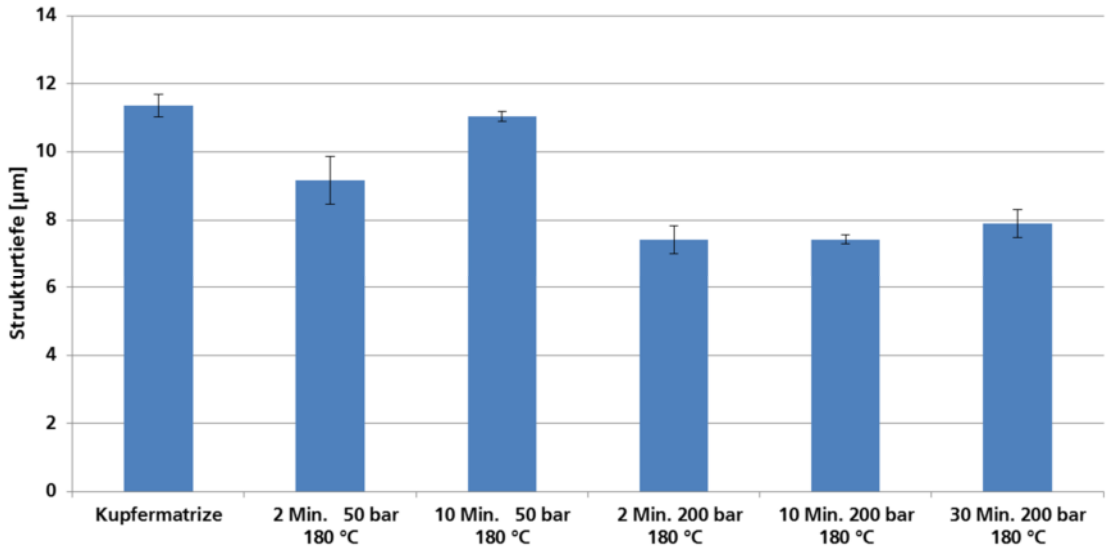


Abbildung 1-44: Strukturtiefe der Matrize sowie der PPS-Proben bei unterschiedlichen Prägeparametern

Die Strukturtiefe der untersuchten Kupfermatrize beträgt 11,3 µm. Bei einer Prägedauer von 2 Minuten und 50 bar Druck kann die Struktur nicht komplett abgebildet werden. Durch Erhöhung der Prägedauer auf 10 Minuten kann eine mittlere Strukturtiefe von 11,1 µm erreicht werden. Im Rahmen der Messunsicherheit ist davon auszugehen, dass bei dem Parametersatz die Struktur komplett geprägt wird. Entgegen der Annahme, dass durch die Erhöhung des Prägedrucks die Struktur besser abgebildet wird, liegt die Strukturtiefe bei einem Prägedruck von 200 bar unabhängig von der Prägedauer bei etwa 7,5 µm. Ein möglicher Grund, dass bei höheren Drücken die Matrize schlechter abgeformt wird, liegt möglicherweise nicht in dem eigentlichen Prägeprozess, sondern in der Entformung. Wird das Polymer mit hohen Drücken in die Prägematrize gepresst, werden auch Hinterschneidungen in der Struktur abgebildet, die bei geringeren Drücken nicht abgebildet werden. Bei dem Entformungsvorgang bleiben Teile des Polymerwerkstücks in der Prägematrize hängen und die Strukturen reißen ab.

Aufgrund der hier dargestellten Ergebnisse aus den Vorversuchen wird in den folgenden Abformungen der folgende Parametersatz aus Tabelle 1-15 verwendet:

Tabelle 1-15: Parameter Prägeversuche

Parameter	Wert	Einheit
Prägedruck	50	bar
Prägedauer	10	Minuten
Prägetemperatur	180	°C

LIPSS

Für die Übertragung von LIPSS auf die Polymerfolie werden Matrizen erstellt, auf denen je fünf verschiedene LIPSS-Strukturen sind, die sowohl nach dem Perforations- als auch nach dem Schraffurverfahren hergestellt sind. Die Parameter stammen aus den Untersuchungen aus Kapitel 1.2.6 und weisen hohe Kontaktwinkel auf. In Tabelle 1-16 und Tabelle 1-17 sind die Laserparameter für Strukturen nach dem Perforations- und Schraffurverfahren zusammengefasst.

Tabelle 1-16: Parameter LIPSS Perforationsverfahren

Laserfluenz [J/cm²]	Pulsüberlapp X-Richtung	Pulsüberlapp Y-Richtung
0,48	20	0
0,48	20	20
0,48	20	40
0,48	20	60
0,48	20	80

Tabelle 1-17: Parameter LIPSS Schraffurverfahren

Laserfluenz [J/cm²]	Scangeschwindigkeit [m/s]
1,41	0,5
1,41	1
1,41	1,5
1,41	2
1,41	2,5

Die Prägestempel, auf denen LIPSS-Strukturen aufgebracht waren, könnten bei den Parametern aus Tabelle 1-15 weder bei Raumtemperatur noch im warmen Zustand direkt nach der Prägung abgeformt werden. Die Polymerproben sind so stark in der Oberfläche verankert, dass die Proben nur in kleinen Stücken abgelöst werden können. Abbildung 1-45 zeigt eine Mikroskopaufnahme. Im linken Teil des Bildes ist die LIPSS Struktur zu erkennen (schwarz); auf dieser Struktur befinden sich noch Polymerreste (weiß).

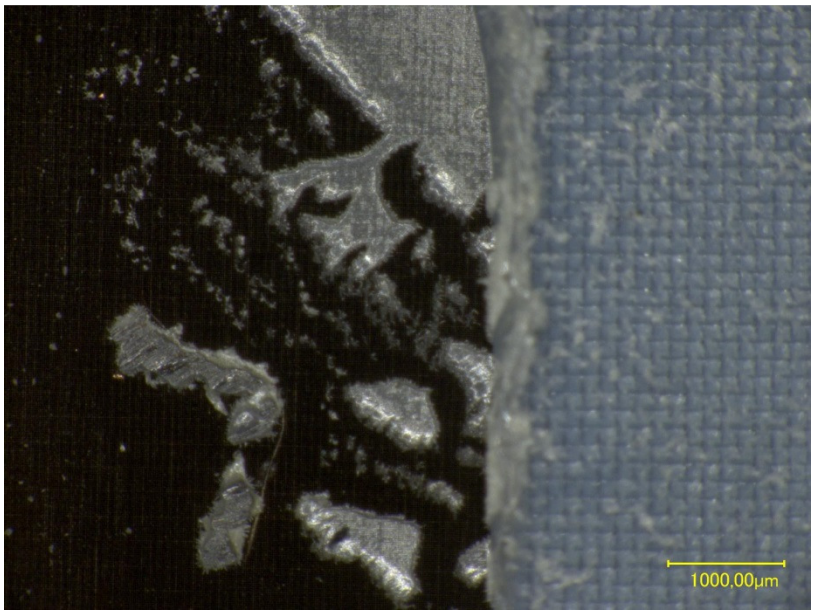


Abbildung 1-45: LIPSS-Strukturen mit Polymerresten

Eine Anwendbarkeit der abgelösten Reststücke ist nicht gegeben. Exemplarisch wird in Abbildung 1-46 der Kontaktwinkel mit einem 5 µl Wassertropfen gezeigt. Da die Kunststoffprobe stark deformiert ist und der Wassertropfen nicht auf einer ebenen Fläche aufliegt, ist eine Auswertung dieser Messungen nicht zielführend und wird nicht weiterverfolgt. Zusammenfassend kann aber gesagt werden, dass der Kontaktwinkel auf den LIPSS-Strukturen im hydrophoben Bereich liegt.

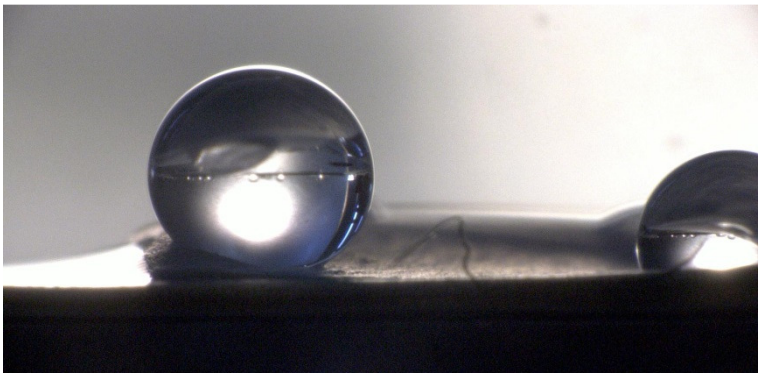


Abbildung 1-46: Kontaktwinkel auf Polymerresten

Rillenstruktur

Einleitende Prägeversuche der Rillenstruktur werden mit vier verschiedenen Strukturen durchgeführt und sowohl bei Raumtemperatur als auch direkt nach dem Prägen bei etwa 180 °C abgeformt. Als Matrize für die Abformungen werden bei der Laserbearbeitung folgende Parameter aus Tabelle 1-18 verwendet. Das Ablösen der Strukturen erfolgt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Temperatur von etwa 180 °C direkt nach der Prägung. Die Struktur lässt sich komplett ablösen, allerdings wird hierzu ein erhöhter Kraftaufwand benötigt.

Tabelle 1-18: Parameter Rillenstrukturen

Laserfluenz [J/cm²]	Rillenabstand [µm]	Scangeschwindigkeit [m/s]
1,41	24	1
1,41	24	0,5
1,41	32	1
1,41	32	0,5

Die Kontaktwinkelmessungen aus Abbildung 1-47 zeigen, dass die Strukturen alle im hydrophoben Bereich, jedoch unter dem Kontaktwinkel der Prägematrizen liegen. Die Kontaktwinkel der Strukturen, die direkt nach der Prägung bei etwa 180 °C abgelöst werden, zeigen in allen untersuchten Fällen höhere Kontaktwinkel. Der maximale gemittelte Kontaktwinkel von 135,7 ° wird bei einem Schraffurabstand von 24 µm und 1 m/min Schraffurgeschwindigkeit erreicht.

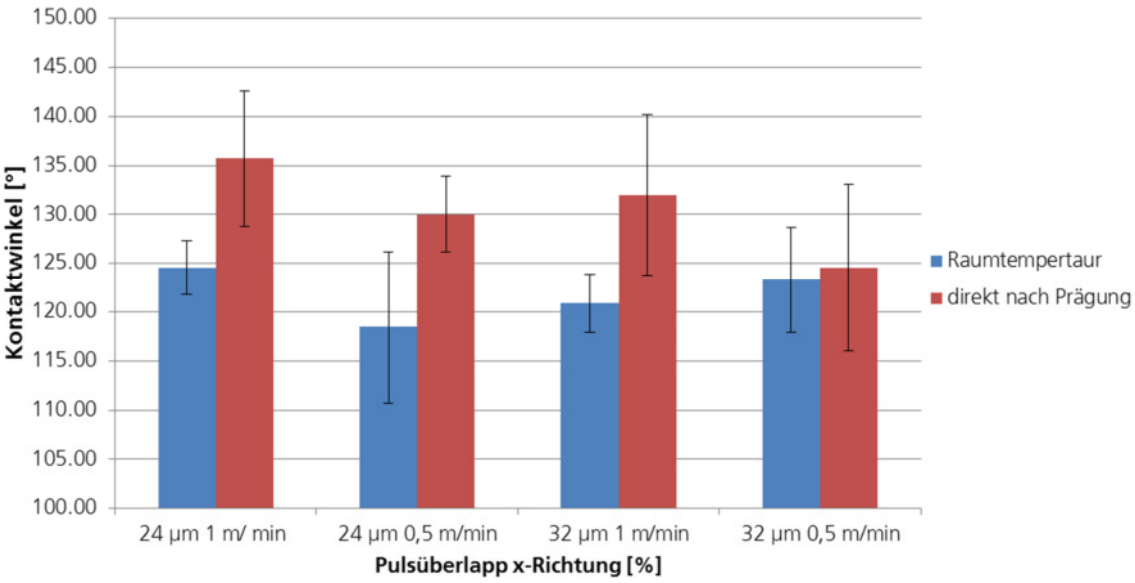


Abbildung 1-47: Kontaktwinkel auf Rillenstrukturen

Die Standardabweichung der Kontaktwinkelmessungen auf der Rillenstruktur ist bedeutend höher als die Standardabweichung der bisher dargestellten Messungen auf den Metallstrukturen und den abgeformten LIPSS-Strukturen. Der Kontaktwinkel ist stark von dem Ort auf der Struktur abhängig, an dem der Tropfen abgelegt wird, was für eine starke Inhomogenität der Struktur spricht. Die Mikroskopaufnahmen zeigen, dass die Rillenstruktur sowohl bei der kalt und auch warm entformten Struktur nicht detailgetreu abbildet wird, sondern langgezogene Artefakte ausbildet (siehe Abbildung

1-48). Diese langgezogenen Strukturen sind auf falsche Präge- bzw. Ablöseparameter zurückzuführen. In weiteren Untersuchungen müssen die Prägeparameter angepasst werden.

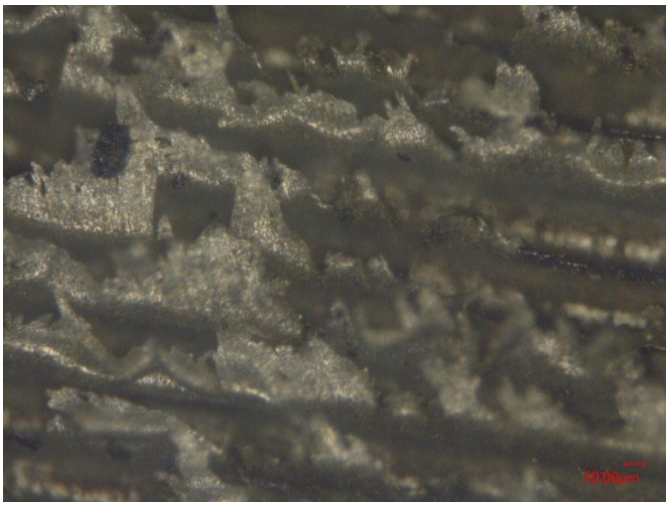


Abbildung 1-48: Geprägte Rillenstrukturen

Borstenstruktur

Durch die Abformung der Porenstruktur entsteht in dem geprägten Polymer eine Borstenstruktur, die der Struktur des Rückenschwimmers[39] ähnelt. Im Rahmen dieser Arbeit werden Polymerstrukturen mit Prägematrizen mit einem Porenabstand von 20, 15, 10 und 8 µm sowohl in hexagonaler als auch linearer Anordnung untersucht. Durch unterschiedliche Einwirkzeiten werden unterschiedlich tiefe Poren erzeugt. Die untersuchten Strukturen sind in Tabelle 1-19 zusammengefasst.

Tabelle 1-19: Parameter Borstenstruktur

Laserfluenz [J/cm²]	Porenabstand [µm]	Einwirkzeit [ms]
1,41	20	Jeweils 0,5 / 1 / 2 / 4
1,41	15	Jeweils 0,5 / 1 / 2 / 4
1,41	10	Jeweils 0,5 / 1 / 2 / 4
1,41	8	Jeweils 0,5 / 1 / 2 / 4

Die Borstenanzahl pro Quadratmillimeter beträgt zwischen 15625 und 2500 Borsten und liegt höher als die in der Literatur angegeben Werte von 1000-4000 Borsten/mm². Die Proben werden, wie auch die zuvor untersuchten Proben, bei Raumtemperatur kalt sowie direkt dem Prägen bei etwa 180°C warm abgeformt. Für die warme Entformung liegen die Strukturen im superhydrophoben Bereich (siehe Abbildung 1-49). Obwohl die Kontaktwinkelmessungen eine hohe Standardabweichung aufweisen, ist der Trend erkennbar, dass der Kontaktwinkel bei längeren Strukturen (längere

Einwirkzeiten) steigt. Es zeigt sich allerdings auch, dass die Standardabweichung der warm abgeformten Strukturen größer ist, was auf eine nicht reproduzierbare Abformung schließen lässt. Ein Unterschied zwischen den Strukturen, die in Poren mit 4 oder 2 ms Einwirkzeit erzeugt werden, sind nicht zu erkennen. Des Weiteren wird bei allen Strukturen mit Ausnahme der 1 ms Strukturen der höchste Kontaktwinkel bei einem Poren- bzw. Borstenabstand von 8 µm erreicht. Mit steigendem Borstenabstand verringert sich der Kontaktwinkel. Für möglichst hohe Kontaktwinkel müssen also die Borsten möglichst eng beieinanderliegen und möglichst lang sein.

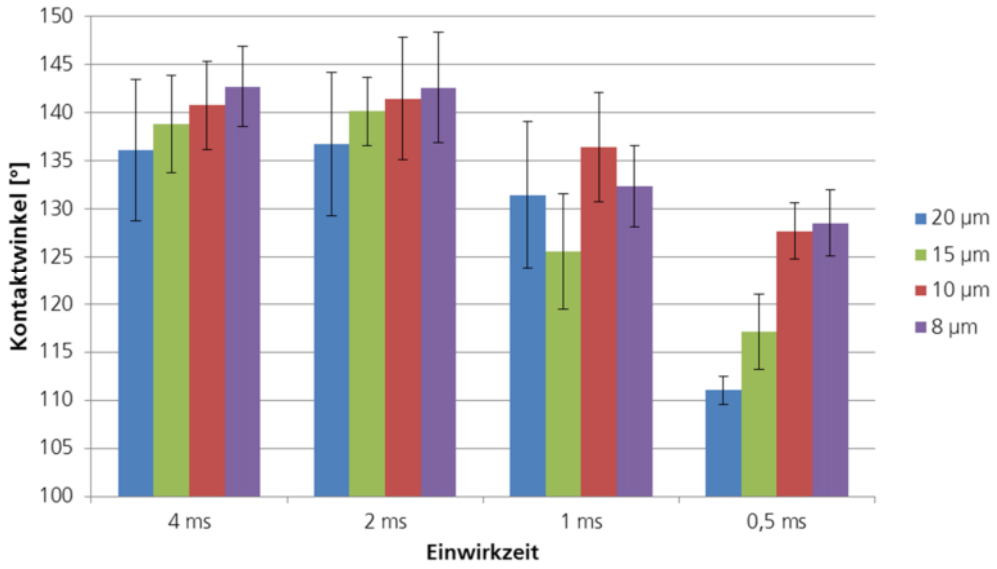


Abbildung 1-49: Kontaktwinkel der geprägte Borstenstrukturen (heiße Entformung)

Bei der Entformung unter kalten Bedingungen lassen sich nur Strukturen mit einem Borstenabstand ab 15 µm ablösen. Abbildung 1-50 zeigt die Kontaktwinkel für einen Borstenabstand von 20 µm bei kalter und heißer Entformung. Die gemessenen Kontaktwinkel der kalt entformten Strukturen liegen bedeutend unterhalb der Kontaktwinkel der heißen Entformung.

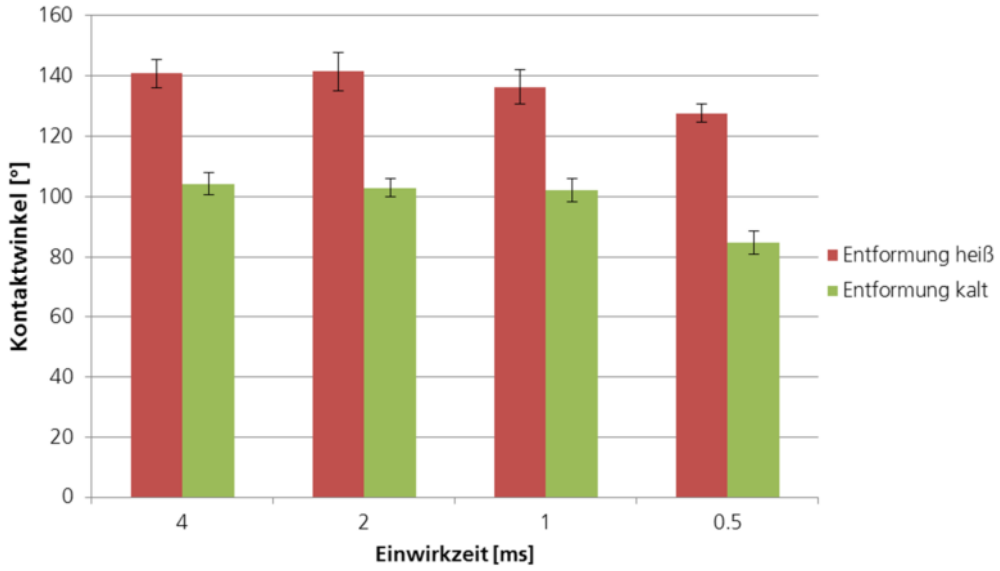


Abbildung 1-50: Vergleich der Kontaktwinkel bei Borstenstrukturen (Abstand 20 µm) bei heißer und kalter Entformung

Der Unterschied der Kontaktwinkel bei unterschiedlichen Entformungstemperaturen ist auf die Strukturausbildung zurückzuführen. Während bei einer kalten Entformung die Strukturen bereits erstarrt sind, sind bei heißer Entformung die Strukturen noch etwas fließfähig. Beim Entformen unter heißen Bedingungen werden die Strukturen länger gezogen und erhalten hierdurch eine Struktur ähnlich der Struktur eines Rückenschwimmers, die hydrophobe Eigenschaften aufweist. Abbildung 1-51 zeigt die Borstenstruktur bei kalter und heißer Entformung.

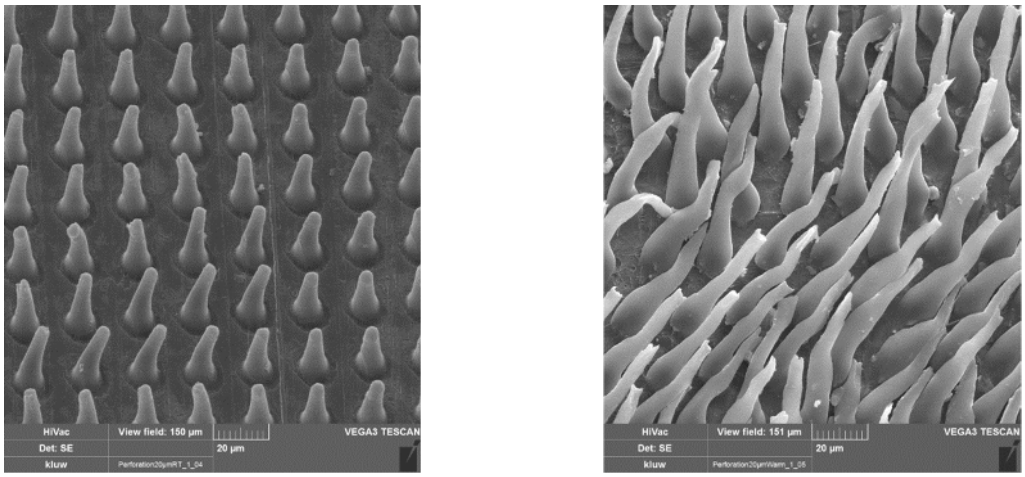


Abbildung 1-51: Abgeformte Borstenstruktur bei kalter (links) und heißer (rechts) Entformung

Die Hydrophobizität dieser Strukturen ist somit abhängig von dem Entformungsprozess, der bisher nur am Rande betrachtet wurde. Wiederholungsversuche, bei denen dieselbe Struktur viermal hintereinander heiß abgeformt wird, sind in Abbildung 1-52 dargestellt und zeigen, dass die Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. Die Prägeparameter sind bei allen Untersuchungen gleich. Lediglich die Entformung wird manuell vorgenommen und kann variieren, da beispielsweise die Entformung bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgt oder die Ablösegeschwingkeit oder -winkel

in den Untersuchungen nicht konstant gehalten werden kann. In folgenden Arbeiten sollte daher das Phänomen der langezogenen Borsten näher untersucht werden.

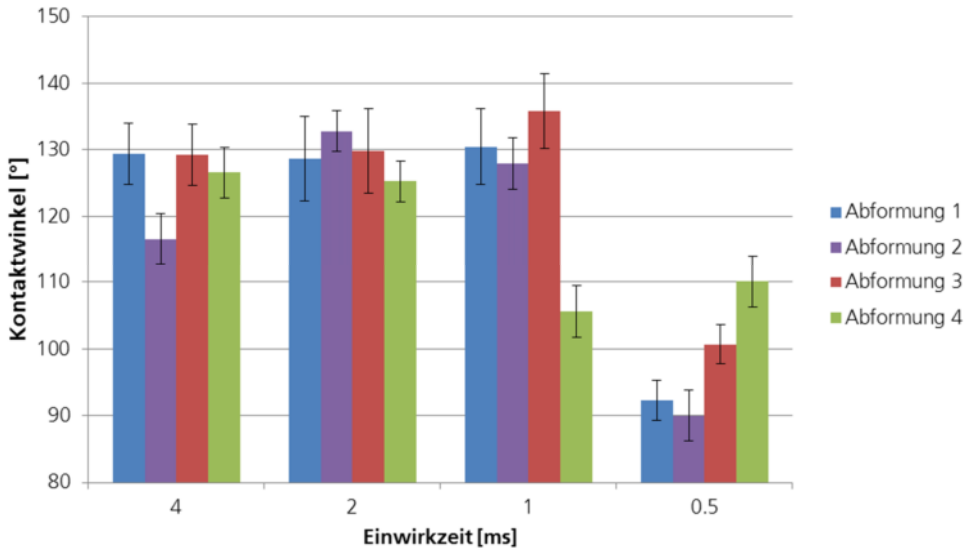


Abbildung 1-52: Vergleich der Abformungen bei gleichen Prägebedingungen

1.3.2 Übertragung der Strukturen auf große Flächen

Die Matrizen mit großflächig strukturierten Bereichen (s. Abbildung 1-53) wurden ebenfalls mit PPS abgeformt. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass diese größeren Flächen nicht mit den gleichen Parametern, wie die bisher getesteten Strukturfelder abgeformt werden können. Es fand eine erneute Parameterstudie statt, bei der die Prägetemperatur variiert wurde. Des Weiteren wurden mehrere Lagen Polymerfolie eingelegt, um die Abformgenauigkeit zu erhöhen. Einzelne Muster wurden auch mit Metallgittern ausgerüstet. Ziel war die mechanischen Eigenschaften für die Anwendungstests in AP 4 zu verbessern.

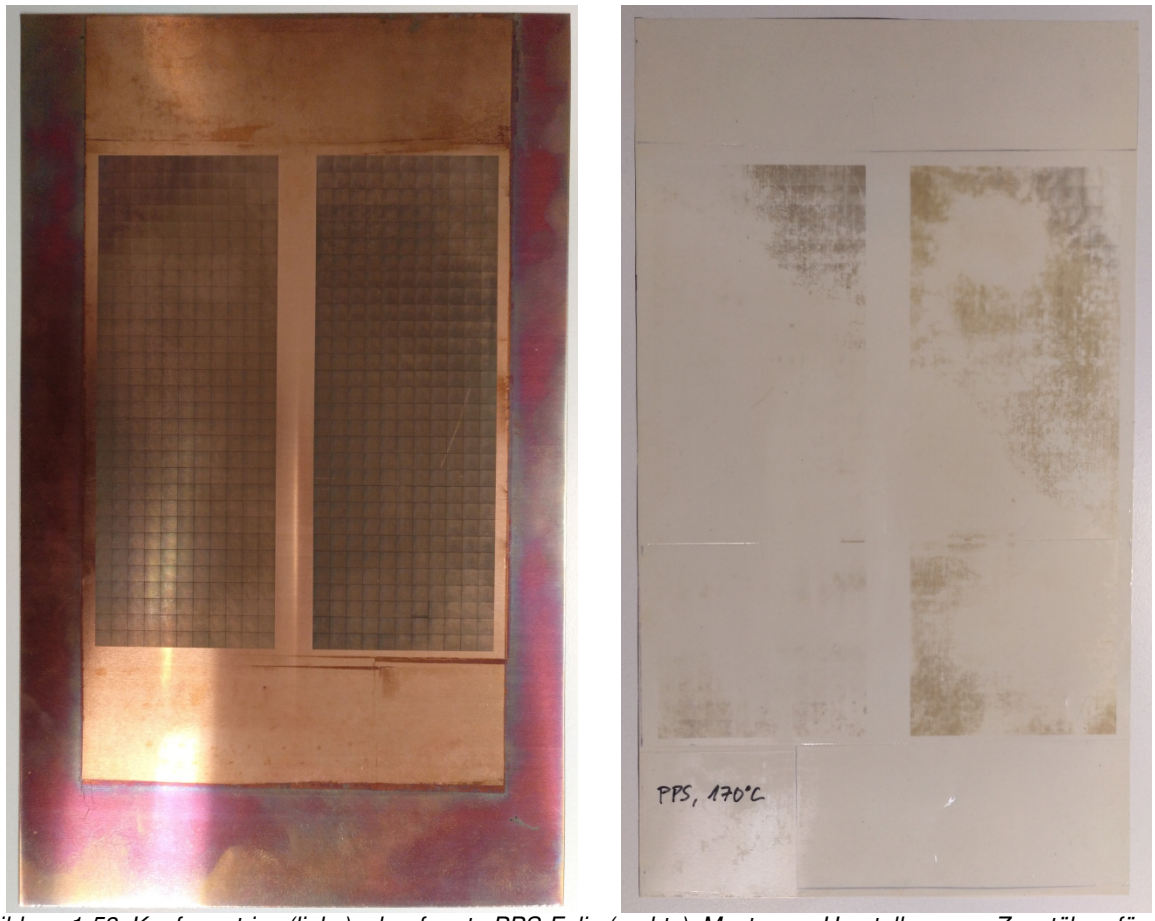


Abbildung 1-53: Kupfermatrize (links), abgeformte PPS-Folie (rechts), Muster zur Herstellung von Zugstäben für AP 4

Die Prägequalität dieser Muster war schlechter, als die zuvor erreichten Prägequalität bei kleineren Strukturfeldern. Dennoch wurden die Proben für erste Versuche an die TU KL übergeben. Weitere Versuchsreihen zur Verbesserung der Prägequalität fanden anschließend nicht statt, da die Versuche im Rahmen von AP 4 gezeigt haben, dass PPS aufgrund der Quelleigenschaften für den vorgesehenen Anwendungsfall nicht geeignet ist.

1.3.3 Prägen von PEKK-Kunststofffolien

Aufgrund der unzureichenden mechanischen Eigenschaften der PPS-Folien während der Anwendungstests (AP 4) wurde gegen Ende des Projekts eine zusätzliche Versuchsreihe mit PEKK durchgeführt (s. Abbildung 1-54), da dieser Werkstoff für die spätere Anwendung ebenfalls hervorragende mechanischen Eigenschaften aufweist. In einem ersten Schritt wurden unter Variation von Prägedauer, Temperatur und Druck geeignete Prägeparameter identifiziert. Zum Beispiel konnten bei 170 °C, 400 bar und einer Prägedauer von 10 Minuten Strukturen geprägt werden, die ohne Deformation der Folie entformt werden konnten.

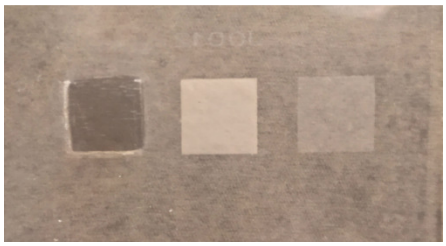


Abbildung 1-54: Geprägte PEKK-Folie mit drei verschiedenen LIPSS-Strukturen

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Versuchsplan erstellt, bei dem Prägetemperatur (155 °C, 165 °C, 175 °C), die Prägedauer (2 min, 10 min, 30 min) sowie der Prägedruck (50 bar, 200 bar, 300 bar) variiert wurden. Ziel war eine wissenschaftliche Auswertung hinsichtlich des Einflusses dieser drei Parameter auf die Abformqualität bzw. auf die resultierenden Kontaktwinkel. Auf der Matrize befanden sich unterschiedliche Strukturgeometrien - unter anderem LIPSS - weswegen die Folien warm entformt wurden. Allerdings war es durch die Variation der Parameter und die Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen nicht immer möglich alle Strukturfelder zu entformen, weswegen eine Auswertung hinsichtlich des Einflusses der Prägeparameter auf die resultierenden Strukturen nicht möglich ist. Als Kriterium für eine gute Struktur wurde daher der Kontaktwinkel gewählt. Die höchsten Kontaktwinkel von 146° auf LIPSS Strukturen (Perkussionsverfahren, 0,67J/cm²) wurden bei 165 °C, 50 bar und einer Prägedauer von 10 Minuten erreicht. Die abgeformten Felder wiesen allerdings Verkokungsrückstände von der Laserbearbeitung auf. In folgenden Versuchen wurde die verwendete Matrize zehnmal hintereinander abgeformt. Die gemessenen Kontaktwinkel auf den polymer Proben sind in Abbildung 1-55 zusammengefasst. Man erkennt deutlich einen Trend, dass der Kontaktwinkel mit der Anzahl der Abformung abnimmt. Die hydrophoben Eigenschaften der abgeformten LIPSS Strukturen ist also nicht auf die geprägte Geometrie sondern sehr wahrscheinlich auf Nanopartikel, die von der Prägematrize auf die Polymerfolie im Prägeprozess übertragen werden, zurückzuführen. Die Übertragung von LIPSS Strukturen in PEKK ist deshalb nicht zielführend.

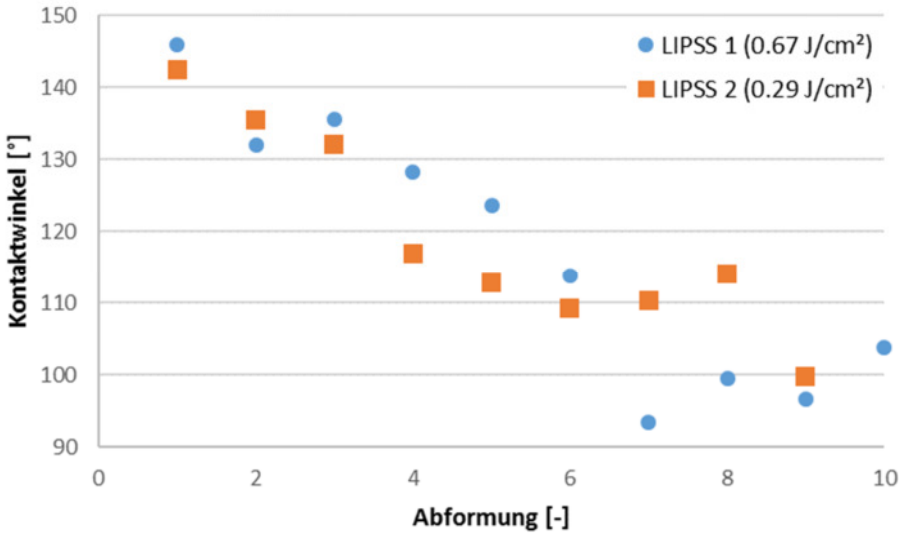


Abbildung 1-55: Kontaktwinkel auf LIPSS Strukturen bei mehrfacher Abformung einer Matrize

Die Kontaktwinkel der in PEKK geprägten Borstenstrukturen liegen zwischen 98 und 123 ° und damit unterhalb der Kontaktwinkel, die in PPS erreicht wurden. Bei keinem der geprägten Strukturen konnten, trotz heißer Entformung, langgezogene Borsten erreicht werden. Abbildung 1-56 zeigt exemplarisch eine geprägte Borstenstruktur in PEKK.

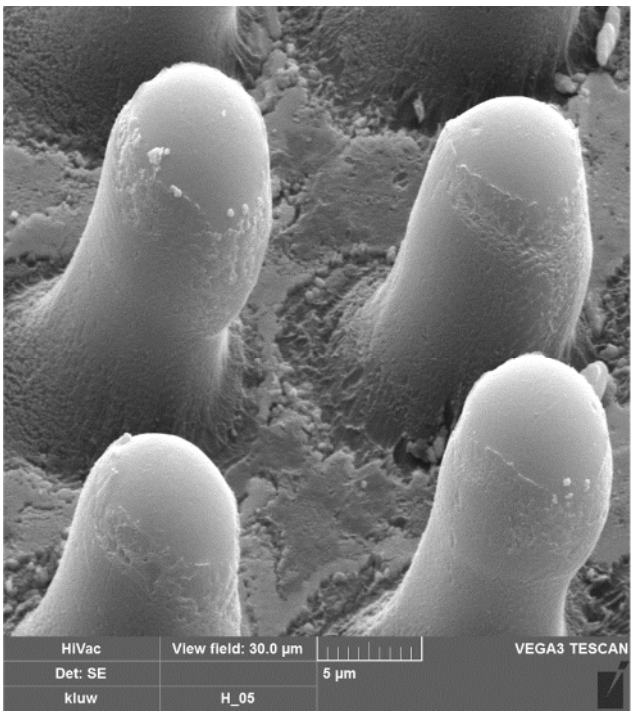


Abbildung 1-56: Borstenstruktur in PEKK

Die Herstellung und Abformung von großflächig strukturierten Matrizen war aufgrund der fortgeschritten Projektlaufzeit nicht mehr möglich und ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

1.4 AP4: Experimentelle Überprüfung der Tropfenbildung und Effizienz der Wärmeübertragung

In diesem AP wurden sowohl die Polymereigenschaften zur Identifizierung eines geeigneten Polymers für die Wärmeübertrageranwendung bestimmt, als auch das Kondensationsverhalten und die Wärmeübertragung auf geprägten Oberflächen untersucht. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Materialeigenschaften und dann auf die Kondensationsexperimente eingegangen.

1.4.1 Polymereigenschaften

Die Polymerfolien wurden von zwei Herstellern bezogen (Lipp-Terler und Solvay). Die Polymere beider Hersteller zeigten ähnliches Verhalten bei den Belastungstests. Lipp-Terler Folien zeigten eine höhere Festigkeit bei den Kriechversuchen, schnitten jedoch ein wenig schlechter bei den Druckversuchen ab. Dies ist auf vermehrte Kratzer in der Oberfläche durch den Zuschnitt beim Hersteller zurückzuführen. Übersichtshalber werden nachfolgend nur die Ergebnisse der Solvay Folien präsentiert. In Tabelle 1-20 sind die untersuchten Polymere zusammengefasst.

Tabelle 1-20: Übersicht der untersuchten Polymere der Stärke 125 µm.

Material	***Lite GmbH (Lipp-Terler)***	***Solvay-Gruppe***	***Glasübergangstemperatur***
Polyetheretherketon	Lite TK-LF	KetaSpire	143 °C
Polyetherketonketon	---	Cypek	159 °C
Polyethersulfon	Lite S	Veradel	230 °C
Polyphenylensulfid	Lite P	Fortron	92 °C
Polysulfon	Lite U	Udel	190 °C

1.4.1.1 Kriechbeständigkeit

1.4.1.1.1 Prüfkörper und Prüfstand

Die Folien wurden in Anlehnung an den Probenkörper Typ 1B nach DIN EN ISO 20753:2014 zugeschnitten. Verwendete Geometrie ist in Abbildung 1-57 ersichtlich.

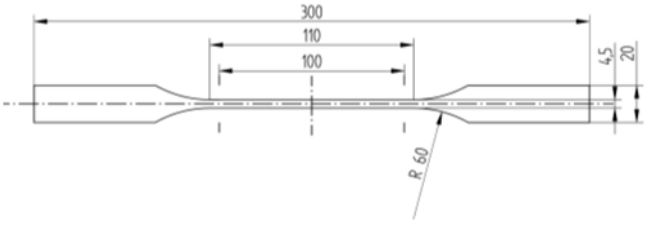
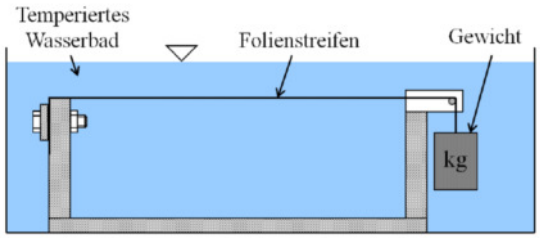


Abbildung 1-57: Probenzuschnitt. Die Messtrecke beträgt 100 mm.

Zur Untersuchung der Probenkörper wurden zwei Prüfstände mit je 6 Messpositionen verwendet (siehe Abbildung 1-58). Für geringe Belastungen bis 15 MPa dienten Messinggewichte und eine Edelstahlaufhängung unter Berücksichtigung der Auftriebskraft als kontinuierliche Belastung in einem 70°C temperierten VE-Wasserbad. Für höhere Belastung bis zu 45 MPa wurden Konstantkraftfedern verwendet. Tabelle 1-21 zeigt die jeweils aufgebrachte Kraft in N.

a)



b)

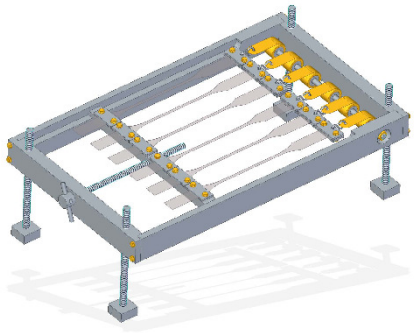


Abbildung 1-58: a) Gewichte ziehen kontinuierlich am Probenkörper [Diplomarbeit Ames]. b) Konstantkraftfedern dienen zur konstanten Belastung der Probenkörper.

Tabelle 1-21: Mittelwerte der verwendeten Belastungen. Die Gewichte beinhalten die Gewichte aller zur Belastung beitragender Körper. Die Kraft der Federn wurd in 70 °C Wasser unter Zuhilfenahme eines Newtonmeters validiert und befindet sich für die kleinen Federn innerhalb des Toleranzbereichs des Herstellers. Für die großen Federn fällt der Wert um 5 N kleiner aus.

Gewicht	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***
F Gewichte klein in N	0.77	0.78	0.79	0.78	0.78	0.78
F Gewichte groß in N	8.92	8.89	8.89	8.90	8.90	8.90
F Federn klein (22N) in N	21.85	21.26	20.48	22.11	21.11	21.10
F Federn groß (35N) in N	30.97	30.62	30.35	31.22	30.75	30.56

1.4.1.1.2 Kriechbeständigkeit

Der Zeitstand-Zugversuch wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 899-1(2003) durchgeführt. Die Prüfkörper wurden über einen Zeitraum von bis zu 1000 h mit einer konstanten Spannung belastet, die sich aus der angelegten Gewichts-/Zugkraft F und dem Probenkörperquerschnitt berechnet:

$$\sigma = \frac{F}{A} \qquad 1.17$$

Dabei berechnet sich die Fläche A als Produkt der Probenkörperhöhe h und der minimalen Messstreckenbreite b. Für die Messinggewichte (m_M) mit Edelstahlaufhängung (m_E) ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichten ρ_i von Messing (M), Edelstahl (E) und Wasser (W):

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{m_M \cdot g \cdot \frac{\rho_M - \rho_W}{\rho_M} + m_E \cdot g \cdot \frac{\rho_E - \rho_W}{\rho_E}}{b \cdot h} \qquad 1.18$$

Die Kriechdehnung berechnet sich aus dem Verhältnis der Längenänderung zur ursprünglichen Messstreckenlänge:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}. \qquad 1.19$$

Als Referenzwerte L_0 wurde die Messstrecke des trockenen Probenkörpers verwendet. Eine vorherige 24 h Quellung und Messung der ‚gequollenen' Messstrecke der schon eingespannten Proben als Referenzwert erwies sich als zu ungenau. Eine Darstellung bezüglich gequollener Probenkörper wurde daher verworfen.

Die Fehlergrenzen der Spannung und der Kriechdehnung ergeben sich aus der Abweichung der Gewichts-, Kraft-, und Längenmessung nach Tabelle 1-22.

Für die Gewichte ergibt sich:

$$\Delta\sigma = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial m_M}\right| \cdot \Delta m_M + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial m_E}\right| \cdot \Delta m_E + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial \rho_l}\right| \cdot \Delta\rho_l + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial b}\right| \cdot \Delta b + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right| \cdot \Delta h, \qquad 1.20$$

$\Delta\sigma$ für die Federn ist:

$$\Delta\sigma = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial F}\right| \cdot \Delta F + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial b}\right| \cdot \Delta b + \left|\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right| \cdot \Delta h, \qquad 1.21$$

und die Fehlerabweichung der Kriechdehnung ist

$$\Delta\epsilon = \left(\left|\frac{\partial\epsilon}{\partial L_0}\right| \cdot \Delta L_0 + \left|\frac{\partial\epsilon}{\partial L}\right| \cdot \Delta L\right) \cdot 100. \qquad 1.22$$

Tabelle 1-22 Übersicht der berücksichtigten Messfehler in der Fehlerbetrachtung

Fehlergröße	***Messfehler***					
Δm in g	0,01					
ρ_W in kg/m³	0,57					
Δh in mm	0,0125					
Δb in mm	0,01					
ΔL in mm	0,15					
	Federposition					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
$\Delta F_{Feder22N}$ in N	0,56	0,82	0,83	0,74	0,47	0,10
$\Delta F_{Feder35N}$ in N	0,8	0,50	0,65	0,47	0,68	0,62

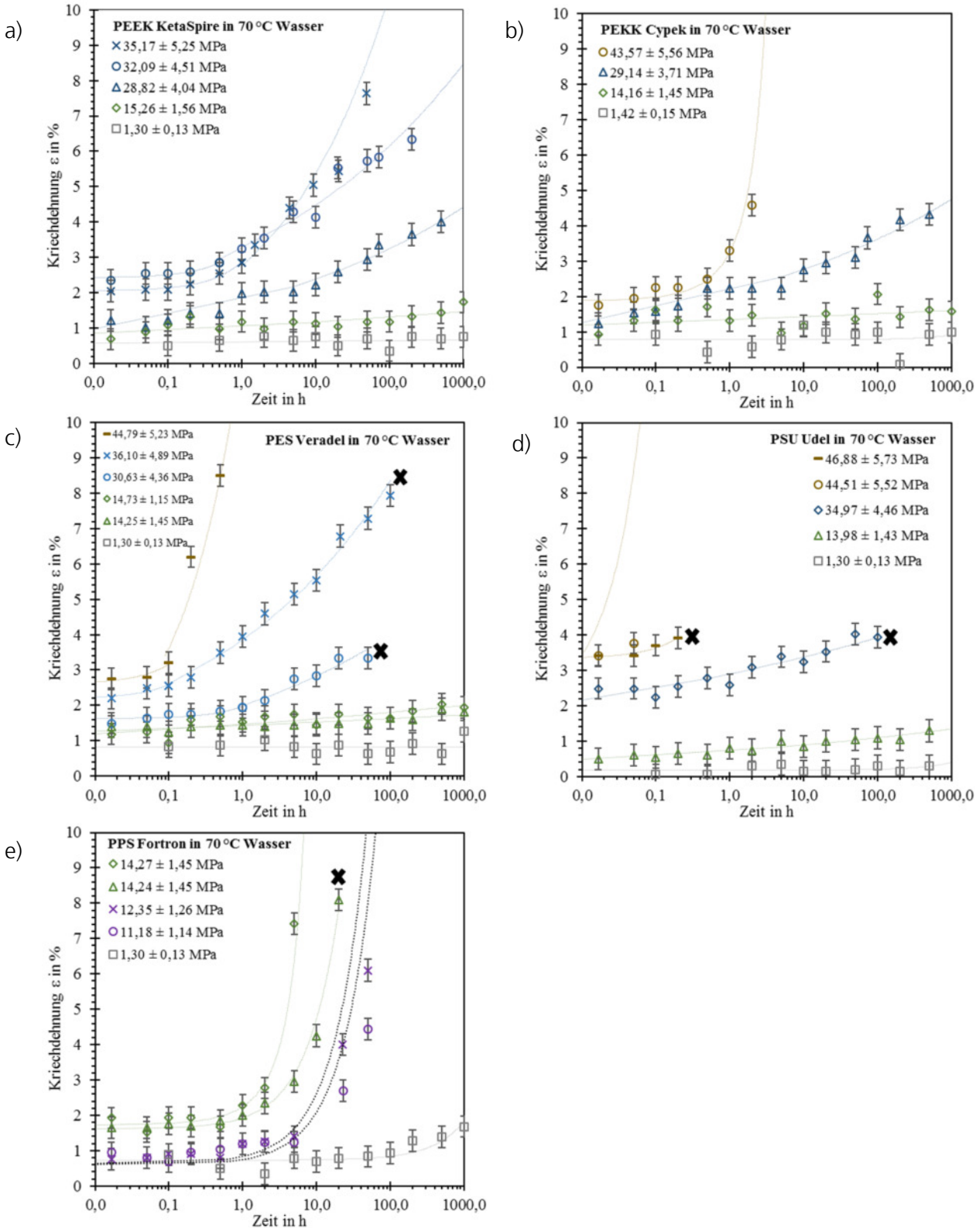


Abbildung 1-59: Kriechdehnung der untersuchten Solvay Polymere bezogen auf die trockene Grundlänge der Messstrecke. Links jeweils die gesamten Verläufe, rechts auf eine maximale Kriechdehnung von 10% reduziert. Kreuze signalisieren ein Werkstoffversagen durch Riss. Plötzlich abflachende Kriechverläufe signalisieren eine ausgeschöpfte Messstrecke. Die Kriechverläufe sind durch Trendlinien angenähert.

Abbildung 1-59 stellt die gemessenen Kriechverläufe der untersuchten Solvay Polymere dar. PEEK and PEKK zeigten die höchste Festigkeit (Abbildung 1-59 a und b). Hierbei muss erwähnt werden, dass das PEEK der Lite GmbH bezüglich der Kriechbeständigkeit dem Solvay Produkt weitaus überlegen war, wie in Abbildung 1-60 dargestellt (vgl. mit Abbildung 1-59 a).

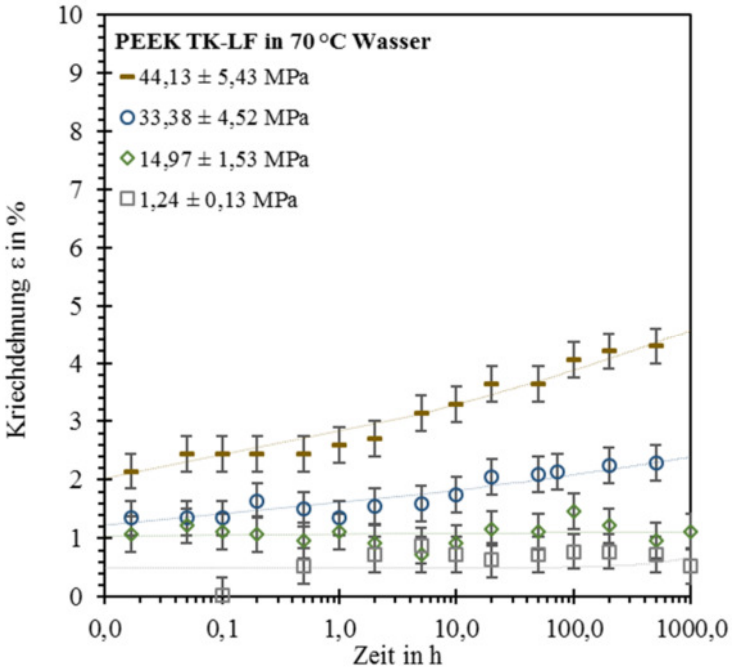


Abbildung 1-60: Kriechverläufe von PEEK TK-LF des Herstellers Lipp-Terler. Auch bei hoher Belastung von ca. 45 MPa ist die Kriechdehnung weitaus geringer als bei dem Solvay Produkt (vgl. Abbildung 1-59 a). Die Kriechverläufe sind durch Trendlinien angenähert.

PES und PSU haben höhere Belastungen zunächst gut ausgehalten, neigten jedoch zum Werkstoffversagen durch Riss. Die maximal erreichte Kriechdehnung variierte dabei stark (vgl. Abbildung 1-59 c+d). PPS zeigte sich als unbeständigstes Material und versagte schon bei geringer Belastung von ca. 15 MPa deutlich (vgl. Abbildung 1-59 e). Im Zuge der Versuche gab es Komplikationen mit Verunreinigungen im Wasserbad durch Klebestreifen zur Markierung der Messstrecke. Trotz marginaler Lösungsmittelanteile zeigten sich insbesondere PES und PSU empfindlich gegenüber Spannungsrissbildung (siehe Abbildung 1-61). Laut[40] erklärt sich dies durch:

„[Diese amorphen Kunststoffe] sind empfindlich für Spannungsrissbildung durch polare organische Lösungsmittel. So können z.B. Chemikalien wie Ethanol die spannungsarmen Teile nicht angreifen, jedoch zu einer Spannungsrissbildung an mechanisch belasteten Teilen führen. Eine zuverlässige Aussage über die Beständigkeit eines Kunststoffes für eine bestimmte Anwendung ist nur durch einen Test unter Praxisbedingungen möglich.“

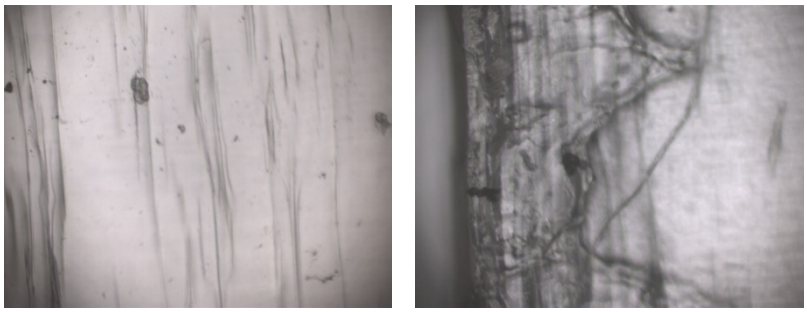


Abbildung 1-61: Spannungsrissbildung am Beispiel PSU.

1.4.1.1.3 Kriechbeständigkeit eines PPS-Kompositwerkstoffes

Für den Anwendungsfall einer strukturierten Oberfläche als Trennwand in einem flüssig-Dampf-Polymerwärmeübertrager zur Erhöhung der Wärmeübertragung durch Tropfenkondensation ist PPS interessant. Dieses relativ weiche Material lässt sich nämlich in einem Prägeprozess gut verformen und hydrophobierende Strukturen damit aufbringen. Die geringe Kriechbeständigkeit kann durch die Integration eines feinen Metallgitters verbessert werden und wurde im Folgenden untersucht. Verwendet wurde dafür das Solvay Produkt PPS Ryton, welches sich durch eine verbesserte thermische- und Formstabilität auszeichnet. Des Weiteren ist dieses Produkt im Gegensatz zu PPS Fortron auch NSF zertifiziert, also für die Anwendung in Trinkwasserprozessen zugelassen. Die Kriechbeständigkeit wurde sowohl für den (i) unbehandelten Kunststoff, den (ii) thermisch behandelten Kunststoff (Industriepresse, 175 °C, 50 bar, 10 min), für durch (iii) Prägung strukturierte Probenkörper und durch (iv) Metallgitter verstärkte Probenkörper untersucht. Abbildung 1-62 gibt einen Überblick über die gemessenen Kriechdehnungen. PPS Ryton scheint zunächst ein ähnliches Kriechverhalten wie PPS Fortron zu haben: Schon bei ca. 12 MPa Belastung ist eine starke Verformung zu beobachten (siehe Abbildung 1-62 a). Nach thermischer Behandlung (Durchlaufen des Prägeprozesses ohne Strukturierung) steigt jedoch die Kriechbeständigkeit um ein Vielfaches und der Werkstoff zeigt auch bei hoher Belastung von über 40 MPa nur geringes Kriechen (vgl. Abbildung 1-62 b). Die thermische Behandlung scheint die Festigkeit des Werkstoffes zu erhöhen. Ähnliches Verhalten konnte auch für PPS Fortron beobachtet werden. Inwiefern Druck- und Temperatureinwirkung die Polymerstruktur verändern bleibt zu untersuchen. Eine erwartete Abnahme der Kriechbeständigkeit durch Spannungsspitzen an Strukturkanten bleibt, wie in Abbildung 1-62 c zu erkennen, aus. Demnach zeigt auch das thermisch behandelte, strukturierte PPS eine erhöhte Festigkeit im Vergleich zum unbehandelten PPS. Bezüglich der Polymere mit eingeprägtem Metallgitter ist keine starke Verbesserung der Festigkeit gegenüber der anderen thermisch behandelten Folien zu erkennen. Die Verbindung zwischen Polymer und Metallgitter war größtenteils mangelhaft, so dass Zuschnitt der Probenkörper oder Belastung zur Trennung beider Werkstoffe führte, wie in Abbildung 1-63 dargestellt.

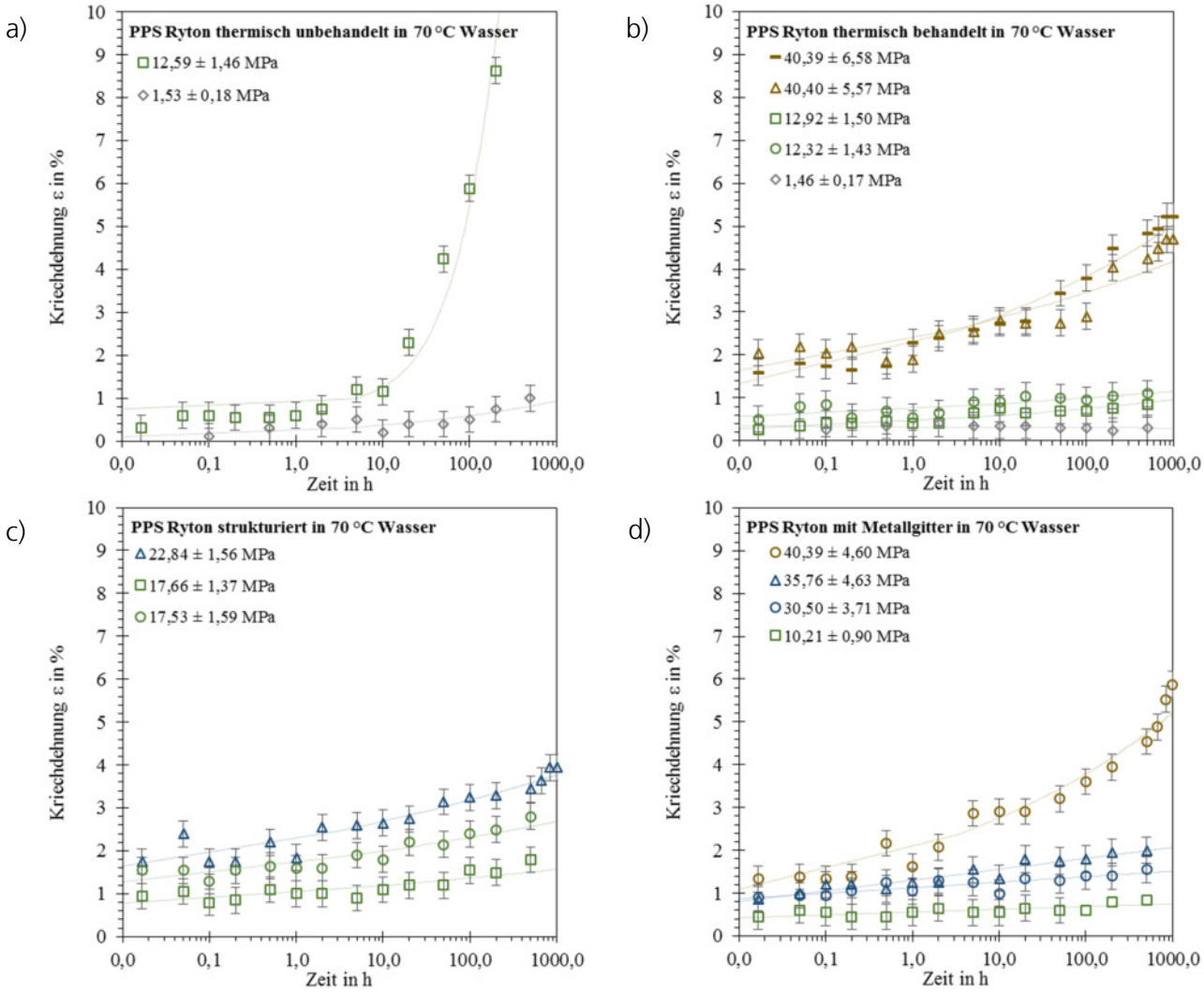


Abbildung 1-62: Kriechverhalten von PPS Ryton: a) unbehandelt, b) thermische behandelt (175 °C, 50 bar, 10 min), c) strukturiert durch Prägung und d) mit eingeprägtem Metallgitter. Die Kriechverläufe sind durch Trendlinien angenähert. PPS Fortron zeigte selbiges Verhalten.

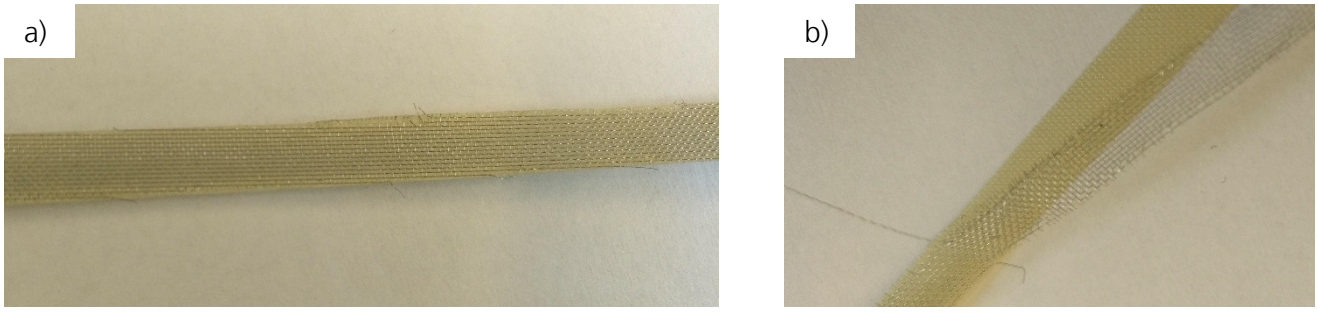


Abbildung 1-63: PPS Ryton Prüfkörper vor (a) und nach (b) dem Kriechversuch. Schon bei der unbehandelten Probe sind durch den Zuschnitt ausgefranzte Ränder zu erkennen. Teilweise Lösung des Metallgitters vom Polymer ist bei der Aufnahme nach der Belastung im Kriechversuch zu erkennen.

1.4.1.2 Druckbeständigkeit

1.4.1.2.1 Prüfstand

Der konstruierte Prüfstand erlaubt die Untersuchung mehrerer Größen. In Abbildung 1-64 ist das Grundgerüst gezeigt. Eine Polymerfolie wird in den Rohrflansch eingelegt und zunächst über einen Klemmring fixiert. Ein weiterer Spannring mit einem Innendurchmesser von 5 cm dient dazu die Polymerfolien jeweils ähnlich stark vorzuspannen. Verfügbare Drehmomentenschlüssel >3 Nm erwiesen sich als überdimensioniert und verformten die Folien stark. Die Muttern wurden daher per Hand angezogen und das aufgewendete Drehmoment auf ca. 0,3 Nm bestimmt.

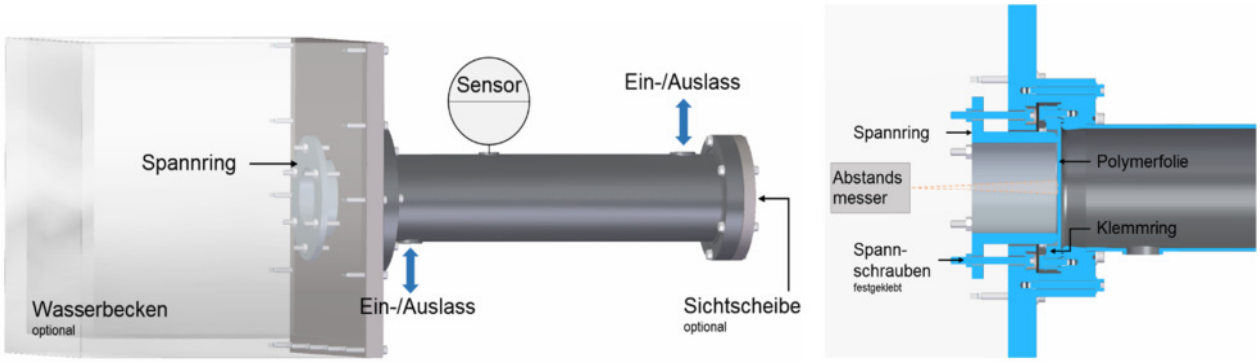


Abbildung 1-64: Grundgerüst des Prüfstandes.

Der Prüfstand wurde zur Bestimmung verschiedener Messgrößen verwendet:

i) **Untersuchung der maximalen Druckbelastung der Polymerfolien** (ohne Wasserbecken): Das Rohr wird mit Wasser gefüllt und der Drucksensor genullt. Bei geschlossenem Auslass wird der Druck im Rohr durch Zuführung von weiterem Wasser langsam erhöht bis die Polymerfolie reißt und Druckabfall messbar ist. Als Wasserquelle diente der Kühlwasserkreislauf des Technikums mit maximalem Druck von ca. 4,8 bar, je nach momentanem Wasserverbrauch im Technikum. Untersuchungen wurden sowohl für unbehandelte, vorkonditionierte und bedampfte Folien durchgeführt. Die Vorkonditionierung beinhaltete eine 10 min/ 1 h/ 8 h Bedampfung der Folien vor der Druckbelastung.

ii) **Untersuchung der maximalen Wölbung der Polymerfolie** (ohne Wasserbecken): Parallel zu den ‚trockenen' Druckversuchen ohne gleichzeitige Bedampfung (unbehandelte und vorkonditionierte Folien) wurde ein Ultraschallabstandssensor auf die Polymerfolie gerichtet. Dieser Sensor erfasste die Ausdehnung der Polymerfolien bei steigender Druckbelastung.

iii) **Untersuchung der Dampfbeständigkeit** (mit Wasserbecken): In das Rohr wird Dampf eingeleitet. Im Wasserbecken befindet sich Kühlwasser. Über einen Zeitraum von 1 h

wird die Polymerfolie mit Dampf belastet und bezüglich ihrer Beständigkeit gegenüber der Dampfbelastung untersucht.

iv) **Untersuchung von Dampfdiffusion durch die Polymerfolie** (mit Wasserbecken): Bei Wärmeübertragungsmessungen im Vorfeld fiel die Bildung zahlreicher Bläschen an der Polymeroberfläche auf Kühlwasserseite auf. Dampfdiffusion schien eine mögliche Erklärung und sollte nochmals abgeklärt werden. Dafür wurde Dampf durch das Rohr geleitet und die Blasenbildung im Wasserbecken an der Polymerfolie optisch verfolgt. Bei Installation der Sichtscheibe ist zusätzlich Dampfkondensation im Durchlicht gut zu verfolgen. Auch bei Installation des opaken Deckels ist dies zwar durch Auflicht möglich, jedoch die Schattenbildung der kondensierenden Tropfen weniger ausgeprägt.

1.4.1.2.2 Ergebnisse

Bei Untersuchungen zur Dampfbeständigkeit und Dampfdiffusion kristallisierte sich heraus, dass PES und PSU für den Einsatz in Dampfumgebung ungeeignet sind. Der statische Druck der Wassersäule resultierend aus dem gefüllten Wasserbecken wölbte die PES Folie merklich. Die Dampfbelastung bei 100 °C führte zur Verfärbung des Werkstoffes (siehe Abbildung 1-65 a). Wohlgemerkt liegt die Glasübergangstemperatur von PPS nur bei 92 °C. PSU hielt dem geringen Druckunterschied zwischen Wasser- und Dampfseite auch nicht aus. Das Material riss entlang der Auflagekante bei Dampfbelastung (siehe Abbildung 1-65 b). Die Kombination von Spannungs- und Temperaturbelastung scheint für beide Werkstoffe zum Materialversagen zu führen. Daher wurde sich für die Untersuchungen des Maximaldrucks für vorkonditionierte oder bedampfte Folien auf PEEK, PEKK und PES beschränkt.

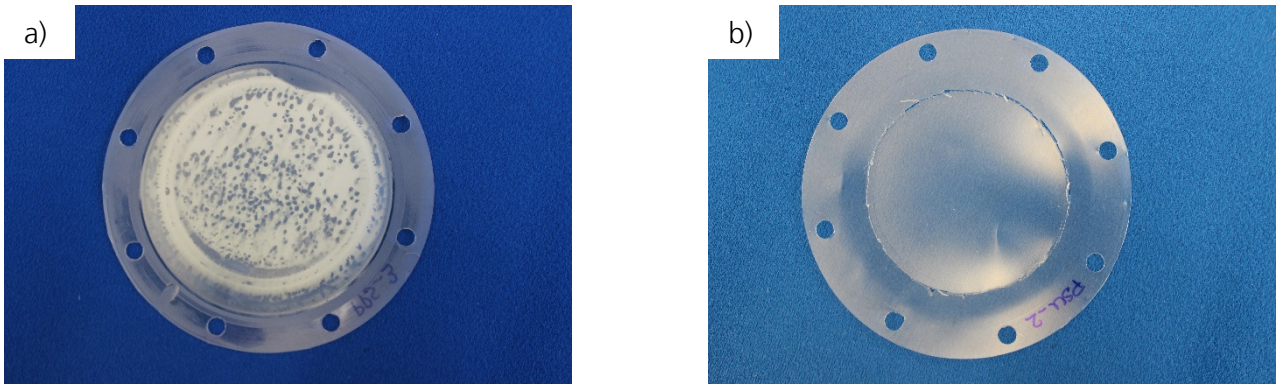


Abbildung 1-65: a) Verfärbung von PPS nach wenigen Minuten Dampfbelastung. b) Zerstörte PSU Probe.

Abbildung 1-66 a zeigt die maximal messbaren Drücke für unbedampfte, vorkonditionierte und bedampfte Polymerfolien als Mittelwert von mindestens 3 Messungen. Da ein Einfluss der Druckzunahme auf die Beständigkeit der Folien nicht auszuschließen ist, wurde versucht diese im

gleichen Rahmen zu halten. Die jeweilige mittlere Steigerung für die Polymere ist in Tabelle 1-23 aufgeführt.

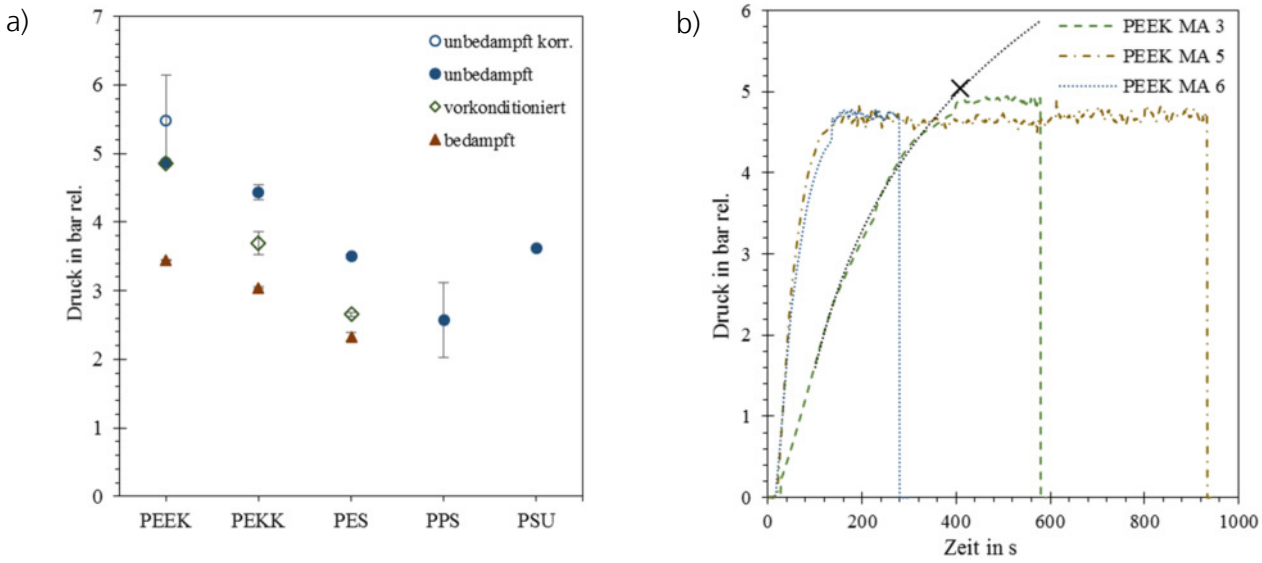


Abbildung 1-66: a) Maximale Druckbelastung der Solvay Polymerfolien. b) Typische Druckverläufe von PEEK bei maximalem Leitungsdruck. Fehlerbalken entsprechen der kalkulierten Standardabweichungen.

Da die Art der Vorkonditionierung (10 min, 1h, 8 h) auf den gemessenen Maximaldruck keinen Einfluss nahm, sind die Werte insgesamt gemittelt dargestellt. Unbedampft, also wie von Solvay geliefert, sind die Polymerfolien am druckbeständigsten. Durch Vorkonditionierung oder gleichzeitige Bedampfung nimmt die Druckbeständigkeit deutlich ab. Lediglich bei PEEK scheint eine Vorkonditionierung keinen Einfluss auf die Druckbeständigkeit zu haben (Überlappung der Punkte in der Graphik). Wohlgemerkt sind die Werte für unbedampftes und vorkonditioniertes PEEK am Leitungsdruckmaximum gemessen. Die Folien sind also nicht sofort geplatzt, sondern konnten dem Druck über eine gewisse Zeit standhalten, bevor es zum Materialversagen kam (siehe Abbildung 1-66 b). Eine Interpolation auf den hier erreichbaren Maximaldruck bei kontinuierlicher Drucksteigerung ist möglich und wurde für das unbedampfte PEEK durchgeführt. Dafür wurden die Kurvenverläufe mit einer logarithmischen Trendlinie angenähert. Es wurde angenommen, dass bei 30% des Zeitraums zwischen Überschreiten von 4,5 bar bis zum Riss der maximale Druck erreicht wurde. Dies ist beispielhaft in Abbildung 1-66 b dargestellt. In Abbildung 1-66 a ist der korrigierte Mittelwert der unbedampften PEEK Folien eingetragen.

Tabelle 1-23: Mittlere Erhöhung des Druckes

Mittlere Druckzunahme in mbar/s	***PEEK***	***PEKK***	***PES***	***PPS***	***PSU***
unbedampft	55	59	111	75	106
vorkonditioniert	48	85	125	-	-
bedampft	46	54	157	-	-

Die Haltedauer bei maximalem Leitungsdruck macht zudem deutlich, dass es sich bei aufgeführten Werten keineswegs um Dauerbelastungswerte handelt. Diese wurden in einem weiteren Versuch für vorkonditionierte und bedampfte Folien bei 2 bar (PEEK, PEKK) bzw. 1 bar (PES) für einen Zeitraum von 1 h für je 3 Proben überprüft (siehe Tabelle 1-24). PES ist bedampft im Schnitt nach 15 min gerissen.

Tabelle 1-24: Dauerbelastungsprüfung bei 2 bar (PEEK, PEKK) bzw. 1 bar (PES) für mindestens 1 h.

	PEEK	***PEKK***	***PES***
vorkonditioniert	✓	✓	✓
bedampft	✓	✓	✗

Die Wölbung der Polymere bei Werkstoffversagen schwankte zum Teil stark und hing zudem von der Versagensart ab (punktueller Riss oder Aufplatzen). Beispiele zerstörter Polymerfolien sind in Abbildung 1-67 aufgeführt. Generalisiert zeigte PES die schwächste Dehnung bei Werkstoffversagen von ca. 5 mm. Mit etwa 15 mm Wölbung versagte das PEKK. Höchste mittlere Dehnung erreichte PEEK mit ca. 30 mm. PES war anfällig für punktuelle Risse im Material, was auf lokale Inhomogenität im Material hinweist. Bei PEKK war die Belastungsfläche zum Teil fädrig durchsetzt. Übergänge zwischen gedehntenund ungedehnten Material waren deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 1-67 b, Probenrand).

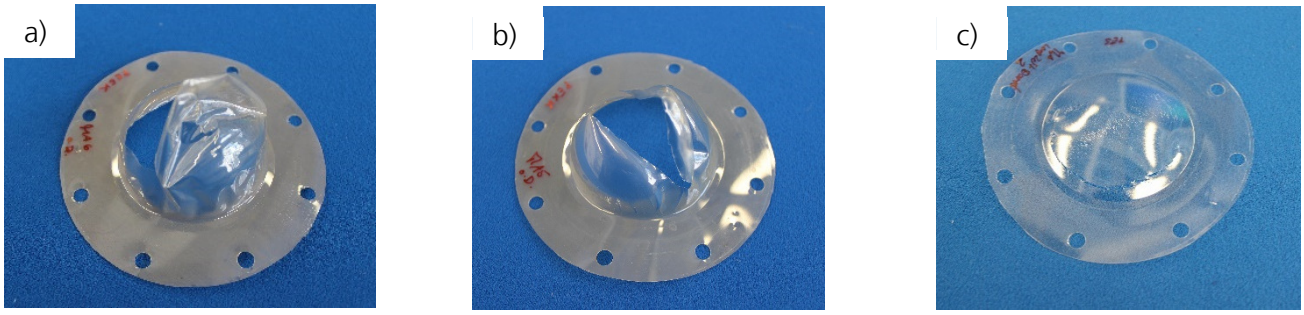


Abbildung 1-67: Typische Verformung der Polymere nach Zerstörungsversuch: a) PEEK, b) PEKK, c) PES.

Zur Untersuchung möglicher Dampfdiffusion durch die Polymerfolien wurde das Wasserbecken gefüllt und die Blasenbildung an der Polymeroberfläche auf Wasserseite beobachtet. Um Ausgasen des verwendeten Wassers auszuschließen wurde das Wasser unterschiedlich präpariert. Sowohl Kühlwasser aus der Leitung als auch Leitungswasser und VE-Wasser in abgestandener, erhitzter oder gekochter Form wurden verwendet. Eine Dampfdiffusion ist auch nach sorgfältiger Versuchsdurchführung nicht komplett auszuschließen, jedoch war der Einfluss der Wasser-präparation eindeutig. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Blasenbildung auf der Polymeroberfläche durch Ausgasen von im Wasser gelösten Stoffen bei Erwärmung zu begründen ist. Dies sollte in Anbetracht eines erhöhten thermischen Widerstandes durch Gasblasenbildung an der Kühlwasserseite für die praktische Anwendung berücksichtigt werden.

1.4.1.3 Wasseraufnahme

Laut Literatur[41] ist eine Wasseraufnahme unter 1% wünschenswert, um Quellung und Degradation der Polymere im Wassermilieu gering zu halten. Die Polymere wurden in Anlehnung an ASTM D570 (Wasser Absorption von Kunststoffen im Tauchbad) in einem Wasserbad von 70 °C untersucht. Die Polymere beider Hersteller zeigten ähnliche Absorptionseigenschaften. Polymerproben der Größe 4 cm x 6.5 cm wurden zunächst bei 50 °C über 24 h getrocknet und nachfolgend deren Trockengewichte bestimmt. ASTM D570 spezifiziert verschiedene Verfahren zur Wasserabsorption, von 24h- Messung bis zur wiederholten Messung über einen längeren Zeitraum. Zunächst war das Wasseraufnahmeverhalten über einen Zeitraum von 150 h (bis zur augenscheinlichen Sättigung) von Interesse. ASTM D570 suggeriert wohlgemerkt größere Messzwischenräume. Die Proben wurden in Döschen (gefüllt mit VE Wasser) in das temperierte Wasserbad gestellt. Für eine Messung wurde die Probe zunächst mit einem Luftstrahl von Wassertröpfchen befreit und dann mit einer Feinwaage gewogen. Der Verlauf ist in *Abbildung 1-68* a zu erkennen. Die Proben wurden im Anschluss nochmals bei 50 °C getrocknet und das Trockengewicht aufgenommen. Dieses fiel insgesamt kleiner aus. Dies ist nach ASTM D570 wasserlöslichen Materialien im Polymer zu schulden (mittlere Differenz zum vorherigen Trockengewicht von 0,06%). Die Ergebnisse einer nochmaligen Messung dieser Polymerproben über 24 h zeigt Abbildung 1-68 b. Ein Vergleich beider relativer Massenzunahmen nach 24 h weicht um durchschnittlich 11% ab. Dies resultiert wahrscheinlich aus den Trockenphasen der Langzeitmessung (6% im Vergleich zu 150 h). Abgesehen von PES Veradel liegt die Wasseraufnahme der Polymere unter den geforderten 1%.

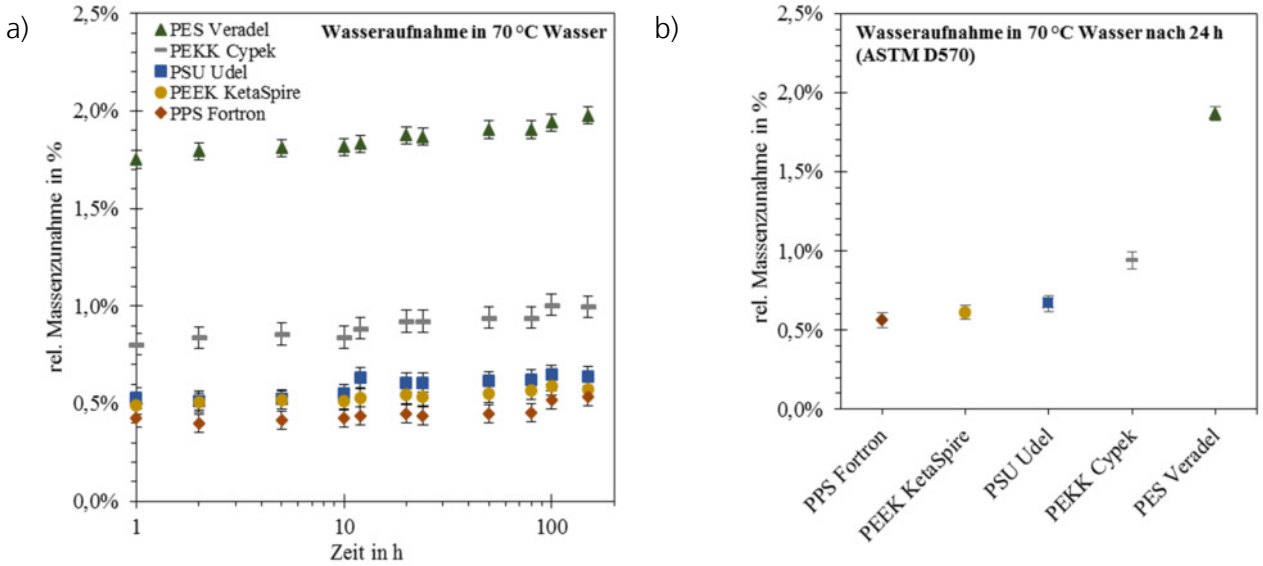


Abbildung 1-68: Wasserabsorption der Solvay Polymerfolien (a) im Langzeittest und (b) nach 24 h.

Der Mittelwert der rel. Massenzunahme wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n=3} f(m_{0,i}, m_{j,i}) = \frac{1}{3}\left(\frac{(m_{j,1} - m_{0,1})}{m_{0,1}} + \frac{(m_{j,2} - m_{0,2})}{m_{0,2}} + \frac{(m_{j,3} - m_{0,3})}{m_{0,3}}\right). \qquad 1.23$$

Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerbetrachtung bezüglich der Messunsicherheit der Waage von 0,0001 g. Der Fehler berechnet sich aus

$$\Delta f = \frac{1}{3}\Delta m\left(\frac{m_{j,1}}{m_{0,1}^2} + \frac{m_{j,2}}{m_{0,2}^2} + \frac{m_{j,3}}{m_{0,3}^2} + \frac{1}{m_{0,1}} + \frac{1}{m_{0,2}} + \frac{1}{m_{0,3}}\right). \qquad 1.24$$

1.4.1.4 Zusammenfassung

Tabelle 1-25 gibt eine Gesamtübersicht über die untersuchten Materialeigenschaften der Polymerfolien. Nur PEEK und PEKK scheinen für einen Einsatz in einem Dampf-flüssig Polymerwärmeübertrager geeignet zu sein.

Tabelle 1-25: Gesamtübersicht untersuchter Materialeigenschaften der Solvay Folien. Die modifizierten PPS Ryton Folien sind exkludiert. Kriechbeständigkeit für Belastungen mit weniger als 5% Kriechdehnung nach 1000 h Belastung.

Materialeigenschaft	**Zusatz**		**Material**				
			PEEK	**PEKK**	**PES**	**PSU**	**PPS**
Kriechbeständigkeit in MPa 70 °C, 1000 h	Beständigkeit < 5% Kriechdehnung	min. max	28,82 ± 4,04 32,09 ± 4,51	29,14 ± 3,71 43,57 ± 5,56	14,73 ± 1,15 30,63 ± 4,36	13,98 ± 1,43 34,97 ± 4,46	1,30 ± 0,13 14,24 ± 1,45
	Art des Versagens		Dehnung	Dehnung	Riss	Riss	Dehnung/ Riss
max. Druckbeständigkeit Wasser	unbedampft		> 4,88 ± 0,0	4,44 ± 0,1	3,50 ± 0,0	3,63 ± 0,0	2,57 ± 0,5
	vorkonditioniert		> 4,85 ± 0,0	3,69 ± 0,17	2,66 ± 0,0	✗	✗
	bedampft		3,45 ± 0,0	3,04 ± 0,0	2,33 ± 0,1	✗	✗
Druckdauerbelastung 1 h	vorkonditioniert		2 bar ✓	2 bar ✓	1 bar ✓	✗	✗
	bedampft		2 bar ✓	2 bar ✓	1 bar ✗	✗	✗
max. Auswölbung Kühlwasser	normierte ⌀ Prüffläche/ Auswölbung vorkonditioniert/ bedampft	min. max.	0,22 0,76	0,11 0,80	0,07 0,12	✗ ✗	✗ ✗
Gasdurchlässigkeit			konnte nicht eindeutig ausgeschlossen werden				
Wasseraufnahme 24 h, 70 °C			0,6 Ma.-%	0,9 Ma.-%	1,9 Ma.-%	0,6 Ma.-%	0,5 Ma.-%
Sonstiges	**NSF zertifiziert**		✓	✗	✓	✓	✗
	Abformbarkeit		ok	ok	gut	adhäsiv	gut
	Festigkeitserhöhung (PPS Ryton)		Einprägen von Metallgitter, thermische Vorbehandlung				

1.4.2 Kondensationsverhalten und Wärmeübertragungsmessungen

Es wurden Wärmeübertragungsversuche mit Sattdampf durchgeführt. Dafür wurde ein zylindrischer Wärmeübertrager mit Wasserreservoir konstruiert. Eine Heizspirale erhitzt das Wasser im Vorratsbehälter bis zur Sättigungstemperatur. Über eine Vakuumpumpe wird diese reguliert. Jedoch wurden zunächst nur Versuche bei Atmosphärendruck gefahren. Zwei Messkammern erlauben dabei den direkten Vergleich der Wärmeübertragungsleistung zweier Polymerfolien bei gleichen Prozessbedingungen. Der Aufbau ist in Abbildung 1-69 gezeigt.

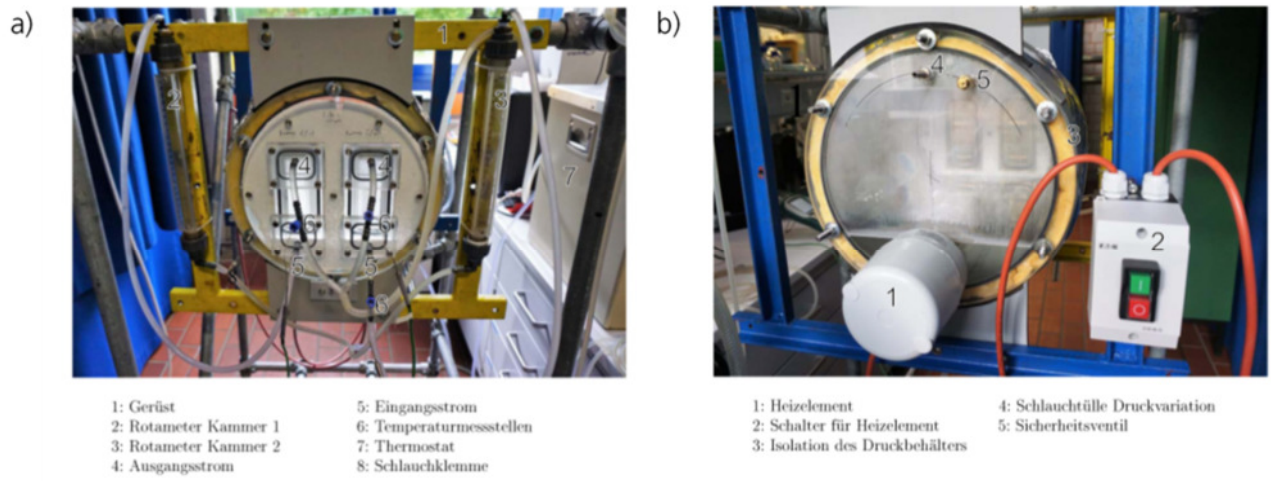


Abbildung 1-69: Konstruierter Wärmeübertrager zur Untersuchung der Wärmeübertragung durch Polymerfolien a) Vorderansicht, b) Rückansicht.

Unterschiedliche Polymere wurden untersucht (PES, PPS, PC). Die Wärmeübertragung durch die strukturierten Polymerfolien waren stets vergleichbar mit der einer unstrukturierten Polymerfolie. Jedoch war zu erkennen, dass die eingeprägte Struktur die Tropfenablösung hemmte und dadurch flutete (Beispiel in Abbildung 1-70 b). Auf der unstrukturierten Folie blieb die Tropfenbildung erhalten.

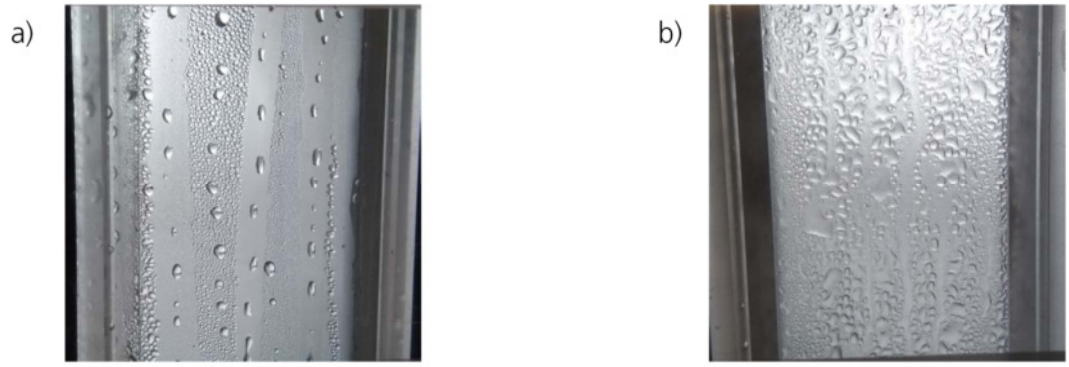


Abbildung 1-70: Vergleich des Kondensationsverhaltens einer a) unstrukturierten und b) strukturierten PES Polymerfolie.

Während die Prägestruktur für einen aufgesetzten 3 µl Tropfen hydrophobe Eigenschaften zeigen mag, ist zu berücksichtigen, dass die Kondensation weitaus komplexer ist. Prozessparameter, Tropfenwachstum sowie auch der Umstand, dass nukleierende Tropfen mit Radien einiger

Nanometer sehr klein sind, erfordern eine entsprechend klein skalierte Oberflächenstruktur. Kondensationsversuche im ESEM machen dies deutlich (Abbildung 1-71). Eine signifikante Steigerung der Wärmedurchgangskoeffizienten kann nur durch eine frühere Tropfenablösung durch eine (super-)hydrophobierende Oberflächenbehandlung in Kombination mit verbesserter Kühlwasserführung realisiert werden.

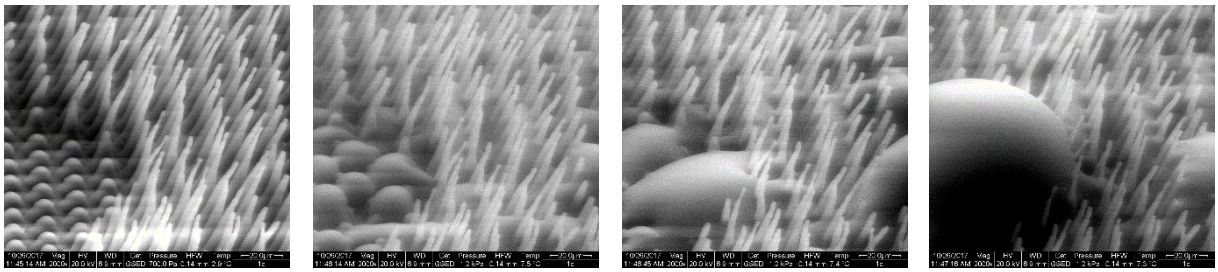


Abbildung 1-71: Links: Kondensat zwischen den Strukturen formt sich nur vereinzelt zu Tropfen (PPS, 15 µm Säulenabstand, mit Offset). Statischer Kontaktwinkel von ca. 140° spiegelt sich bei Kondensation nicht wieder.

1.5 AP5: Versuchsbegleitende Analytik

Während der Arbeitspakete 2 bis 4 wurden mittels optischer Messtechnik (z.B. Konfokal- und Rasterelektronenmikroskopie) eingesetzt, um die Qualität der Prägeprozesse (Abformgenauigkeit, evtl. Prägeausfälle) und der Laserstrukturierung (Periodizität, Geometrie) zu beurteilen. Über Kontakt- und Abrollwinkelmessung wird die Hydrophobie der geprägten Oberflächen beurteilt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den einzelnen Arbeitspaketen dargestellt.

2 Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle	Jahr	Einsatz	Personenmonate /Stunden
TU KL		Wissenschaftler	34,5 PM
UMSICHT		Wissenschaftler	26 PM

Der zahlenmäßige Nachweis über die eingesetzten Fördermittel erfolgt in den Verwendungsnachweisen, die beim Projektträger gesondert eingereicht werden.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten wurden mit Ausnahme einer leichten Verzögerung wie im Arbeitsplan vorgesehen durchgeführt. Art und Umfang der Arbeiten waren zur Zielerreichung angemessen. Wissenschaftler, Techniker und studentische Hilfskräfte haben ergebnisorientiert zusammengearbeitet.

4 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

4.1 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen insbesondere für KMU

Das wissenschaftliche Know-how wurde bei allen Partnern in ihren jeweiligen Fachgebieten deutlich erweitert und ihre Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Forschungsinstituten ausgebaut. Der Know-how-Gewinn erleichtert mittelfristig die Umsetzung der Forschungsergebnisse vorrangig bei KMU ausgehend von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschuss. Durch die Zusammenarbeit der beiden Partner konnte die gesamte Wertschöpfungskette von der Thermodynamik über die Verfahrensentwicklung bis hin zur polymeren Prägetechnik abgedeckt werden, was den Transfer in den Markt erheblich erleichtert.

In einem Nachtreffen nach Abschluss des Projekts wurden neue wissenschaftlich-technische Ansätze identifiziert, um die Abformung der Wärmeübertragerfolien zu verbessern. Eine Idee ist der Einsatz von Trennmitteln, um das Polymer einfacher von der Matrize zu Lösen. Des Weiteren wurden Laser-Mehrstrahlbearbeitungsverfahren diskutiert, um parallel mehrere Felder zu bearbeiten, was geringere Prozesszeiten bewirken würde.

Die im Projekt erarbeiteten wissenschaftlichen Erkenntnisse wurden und werden von den Projektpartnern an Auszubildende, Studenten, Abschlussarbeiter und Doktoranden durch Ausbildungseinheiten, Vorlesungen, Studien-, Abschluss- und Doktorarbeiten weitergegeben. Zudem erfolgt die Präsentation auf nationalen und internationalen Tagungen und Konferenzen.

Bei den Wirtschaftszweigen, die von technischen Entwicklungen von polymeren Wärmeübertragern profitieren, handelt es sich beispielsweise um die Lasertechnik und Polymertechnik. Das Produkt kann in der Chemischen Industrie, der Verfahrenstechnik sowie der Umwelttechnik Anwendung finden. Während die Chemietechnik überwiegend durch große Konzerne vertreten ist, sind gerade die Laser-, Polymer-, Verfahrens- und Umwelttechnik weitestgehend von kleinen und mittelständischen Unternehmen bestimmt. Wärmeübertrager mit polymeren Wärmeübertragerfolien können in zahlreichen Kondensationsprozessen metallische, korrosions- sowie foulinganfällige Wärmeübertragersysteme ersetzen, zum Beispiel bei der thermischen Meerwasserentsalzung.

Die technischen und wirtschaftlichen Erfolgsaussichten werdenzudem aufgrund der Übertragbarkeit des Kombinationsverfahrens aus Laser- und Abformtechnik für die Massenproduktion auch in anderen Branchen als sehr hoch eingeschätzt. Die Übertragung des Abformverfahrens auf einer Folienheißprägeanlage erlaubt eine effiziente, kontinuierliche Produktion der superhydrophoben Polymerfolien als „Rolle-auf-Rolle“ Verfahren zu deutlich geringeren Kosten.

4.2 Innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten der erzielten Ergebnisse

Die enge Begleitung des Projekts seitens des projektbegleitenden Ausschuss‘ hat das Interesse gerade der KMU deutlich werden lassen. Die technische Realisierbarkeit der Herstellung

hydrophober mikrostrukturierter Oberflächen als Kombinationsverfahren von Laserstrukturierung und Mikroabformung wurde gezeigt. Wesentliche Voraussetzung für eine Umsetzung von mikrostrukturierten Wärmeübertragerfolien ist eine großflächige Übertragbarkeit der Mikrostrukturen in Polymerfolien. Dazu eignen sich Rolle-zu-Rolle-Verfahren, die auch eine schnelle Ermittlung der Prägeparameter erlauben.

4.3 Plan zum Ergebnistransfer

Ein Plan zum Ergebnistransfer auch über das Projekt hinaus ist nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

Instrumente	Beschreibung	Ziel/angesprochene Märkte	*Q1*	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	*Q7*	Q8	*Q9*	*Q10*	*Q11*	*Q12*	*n.P.*
Beratung des PBAs	Fortschrittsbericht, Diskussion, Festlegung der weiteren Vorgehensweise	Projektbegleitender Ausschuss		✓			✓		✓					✓	
Infomaterial	Jahresbericht, Flyer, Produktblätter	Ausgewählte Unternehmen, Kunden, Kontakte					✓								
Veröffentlich-ungen	Fachzeitschriften, z.B. Laser+Photonik, Lasertechnik Journal, Appl. Surface Sci.	Fachpublikum mit Breitenwirkung			✓				✓	✓					
Vorlesungen	Projektziele und -ergebnisse werden kommuniziert	Studenten	✓	✓		✓	✓				✓	✓			
Pressearbeit	Pressemitteilungen; Radio, Fernsehen; Internet (www.nano-water.de)	Breitenwirksame Veröffentlichungen							✓						
Netzwerke, Verbände	FhG Verbünde/Allianzen (Produktion, Nanotechnik), Dechema, VDI, VDMA, BDE, IVAM,	Partner, Kunden der Fraunhofer Gesellschaft und der TU Kaiserslautern													
Gremienarbeit, Multiplikatoren	Mitarbeit in diversen VDI-Ausschüssen	Experten aus Industrie und Wissenschaft						✓	✓	✓	✓	✓			
Messe	IFAT, Hannover Messe, Achema	Zielgerichtete Ansprache potenzieller Kunden													
Kongresse, Tagungen	nANO meets water, Conference on Heat Exchanger Fouling an Cleaning, ProcessNet	Zielgerichtetes Marketing (Kunden zum Produkt bringen)		✓	✓				✓						
Direktaquisition	telefonische Ansprache; Kundenbesuche	Diverse Firmen				✓									

Legende:
n.P.: nach Projektlaufzeit
✓ durchgeführt

<u>Treffen des projektbegleitenden Ausschuss (PA):</u>

17.02.2016, 09.08.2016, 23.05.2017, 11.10.2018

Die Teilnehmer des projektbereitenden Ausschusses haben sich auch nach der Projektlaufzeit noch bereiterklärt, für weitere Diskussionen und Beratungen zur Verfügung zu stehen. Ergänzend zu den

unten aufgelisteten Publikationen wird derzeit eine Dissertation erstellt, die Anfang 2019 abgeschlossen sein wird. Die Projektergebnisse werden intensiv mit wissenschaftlichen Experten der Ruhr-Universität Bochum diskutiert und fließen in den Inhalt von Lehrveranstaltungen mit ein. Zusammenfassend wird die Realisierbarkeit zur Planung des Ergebnistransfers als sehr hoch eingeschätzt.

4.4 Projektbezogene Publikationen

Vorträge:

- M. Ahlers, S. Pohl, A. Ataki, H.-J. Bart: „Polymerwärmeübertrager“, Tag der Verfahrenstechnik, 25. Sept 2015, Fraunhofer ITWM, Kaiserslautern
- D. Schlehuber: „Photonik in der Verfahrenstechnik“, UMSICHT zur Sache; 22. Oktober 2015, Oberhausen
- M. Ahlers, D. Schlehuber, H.-J. Bart: „Tropfenkondensation“, 26. Außerordentliches Seminar, 02. April - 09. April 2016 Sulden am Ortler, Italien
- M. Ahlers, S.-J. Ernst, S. Pohl, A. Ataki, H.-J. Bart: „Innovative Wärmeübertrager: Energetische Reduzierung von CO2“, RCR-NanoKAT-Symposium, 30. Sept 2016, Rotunde, Kaiserslautern
- D. Schlehuber, M. Ahlers, H.-J. Bart, C. Eloo, I. Gehrke: „Laser-Oberflächenstrukturierung zur Optimierung verfahrenstechnischer Bauteile“, 12. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 14. März -16. März 2017, Zeulenroda
- M. Ahlers, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Hydrophobe Polymerfolien für den Einsatz in Wärmeübertragern: Untersuchungen zur Strukturierung und Werkstoffauswahl“, 27. Außerordentliches Seminar, 18. März - 25. März 2017, Sulden am Ortler, Italien
- M. Ahlers, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Morphologieeffekte – Wärmeübertragung“, Tag der Verfahrenstechnik, 16. Okt 2017, Fraunhofer ITWM, Kaiserslautern
- D. Schlehuber: „Laser-Oberflächenstrukturierung zur Optimierung verfahrenstechnischer Bauteile“, GFH Workshop LaserImPulse, 28.06.2018, Deggendorf

Poster & Kurzvortrag:

- M. Ahlers, D. Schlehuber, H.-J. Bart: „Tropfenkondensation aus mikrostrukturierten Polymerfolien“, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 1. März - 3. März 2016, Kassel.

- M. Ahlers, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Tropfenkondensation auf Polymerfolien durch Mikrostrukturierung“, Doktorandenseminar Verfahrenstechnik, 25. Juli - 26. Juli 2016, Bad Kreuznach
- M. Ahlers, M. Koch, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Tropfenkondensation unter die Lupe genommen“, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, 16. Feb - 17. Feb 2017, Bruchsal
- M. Ahlers, H.-J. Bart: „Dropwise condensation on structured surfaces: Probability simulations“, Doktorandenseminar Verfahrenstechnik, 30. Juli -31. Juli 2018, Landau
- M. Ahlers, H.-J. Bart: „Surface design for dropwise condensation: A theoretical approach“, 16th International Heat Transfer Conference, 10. Aug – 15. Aug 2018, Beijing, China

Poster:

- M. Ahlers, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Herstellung mikrostrukturierter Polymerfolien für Wärmeübertrager: Abformbarkeit und hydrophobe Eigenschaften“, Infotag: Advanced Materials, 5. Dez 2016, Dechema, Frankfurt
- M. Ahlers, M. Koch, B. Lägel, S. Klingel, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart: „Surface design for dropwise condensation: A theoretical and experimental study“, 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, 17. Juli – 19. Juli 2017, Portoroz, Slowenien.

Praktikums- & Abschlussarbeiten:

- F. Leuwer (2018): Konstruktion und Anwendung eines Werkstoffprüfstandes für Polymerfolien, Studienarbeit
- A. Welsch (2018): Konstruktion eines Kontaktwinkelmessgeräts mit Temperiereinheit zur Analyse der Benetzungseigenschaften von superhydrophoben Kunststofffolien, Diplomarbeit
- A. Bucken-Emden (2018): Tropfenkondensation: Eine Machbarkeitsstudie, Forschungsprojekt
- M. Steinebach (2018): Einsatzbereiche von Polymerwärmeübertragern, Forschungsprojekt
- M. Seitz (2018): Entwicklung eines Prüfstands zur Untersuchung der Wärmeübertragung optimierter Oberflächen, Studienarbeit
- K. Gros (2017): Historische Entwicklung und numerischer Vergleich mit Matlab von Wärmeübertragungsmodellen bei Tropfenkondensation, Bachelorarbeit
- D. Schlehuber (2017): Entwicklung einer Verfahrenskombination zur Herstellung von superhydrophoben Oberflächen
- A. Chakraborty (2017): Summer internship on dropwise condensation, Praktikum
- L. Levy (2017): Optimierung eines Kontaktwinkelmessgerätes, Projektarbeit

- Z. Bealu (2016): Reaktivierung und Optimierung eines MatLab Codes zur Berechnung der Wärmeübertragung bei Tropfenkondensation, Studienarbeit
- C. Berger (2016): Experimentelle Untersuchung der hydrophoben Eigenschaften von Polymerfolien nach Alterung, Masterarbeit
- K. Giovagnoli (2016): Mechanismen der Tropfenkondensation: Ein Überblick, Bachelorarbeit
- Y. Juresa (2016): Eine Literaturrecherche zu (super-)hydrophoben und hydrophob/hydrophilen Oberflächen, Bachelorarbeit
- D. Tikvic (2016): Optimierung der laserbasierten Herstellung großflächiger superhydrophober Oberflächen für verfahrenstechnische Bauteile, Masterarbeit

Veröffentlichungen:

- D. Schlehuber, M. Ahlers, H.-J. Bart, C. Eloo, I. Gehrke (2017): Laser-Oberflächenstrukturierung zur Optimierung verfahrenstechnischer Bauteile, In: Tagungsband 12. ThGOT Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 5. Kolloquium Dünne Schichten in der Optik, INNOVENT e.V., ISBN 978-3-00-055614-2.
- M. Ahlers, M. Koch, B. Lägel, S. Klingel, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, H.-J. Bart (2017): Surface design for dropwise condensation: A theoretical and experimental study, In: Proceedings of the 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, p. 436-441, ISBN: 978-1-77592-140-0.
- M. Ahlers, D. Schlehuber, C. Eloo, I. Gehrke, M. Koch, J. Menges, H.-J. Bart (2018): Tropfenkondensation auf superhydrophoben Polymeroberflächen, In: Tagungsband 13. ThGOT Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 11. Thüringer Biomaterial-Kolloquium, INNOVENT e.V., ISBN 978-3-00-058187-8.
- M. Ahlers, H.-J. Bart (2018): Surface design for dropwise condensation: A theoretical approach, In: Proceedings of the 16th International Heat Transfer Conference, p. IHTC16-23802.
- M. Ahlers, H.-J. Bart (2018): Oberflächendesign hydrophober Oberflächen für die Tropfenkondensation, CIT, p. 1211, doi:10.1002/cite.201855176.
- M. Ahlers, A. Buck-Emden, H.-J. Bart (2018): Is dropwise condensation feasible? A review on surface modifications for continuous dropwise condensation and a profitability analysis, Journal of Advanced Research, eingereicht.
- M. Ahlers, H.-J. Bart (2018): Dropwise condensation: On the nucleation site density, Nanoscale Research Letters, eingereicht.

5 Quellen

1 Bart HJ, Scholl S (eds.). Innovative heat exchangers. 1st ed. Cham: Springer International Publishing; 2018.

2 Schmidt E, Schurig W, Sellschopp W. Versuche über die Kondensation von Wasserdampf in Film- und Tropfenform. Technische Mechanik und Thermodynamik 1930; 1(2):53–63.

3 Paxson AT, Yagüe JL, Gleason KK, Varanasi KK. Stable dropwise condensation for enhancing heat transfer via the initiated chemical vapor deposition (iCVD) of grafted polymer films. Adv. Mater. 2014; 26(3):418–23.

4 Preston DJ, Mafra DL, Miljkovic N, Kong J, Wang EN. Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer. Nano Lett. 2015; 15(5):2902–9.

5 Bonner RW. Correlation for dropwise condensation heat transfer: Water, organic fluids, and inclination. Int. J. Heat Mass Transfer 2013; 61:245–53.

6 Sablowski J, Unz S, Beckmann M. Dropwise condensation on advanced functional surfaces - theory and experimental setup. Chem. Eng. Technol. 2017; 40(11):1966–74.

7 Watson RCH, Birt DCP, Honour CW, Ash BW. The promotion of dropwise condensation by montan wax. I.: Heat transfer measurements. J. Appl. Chem. 1962; 12(12):539–46.

8 Attinger D, Frankiewicz C, Betz AR, Schutzius TM, Ganguly R, Das A et al. Surface engineering for phase change heat transfer: A review. MRS Energy & Sustainability 2014; 1:1645.

9 Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. Philos Trans R Soc Lond. 1805; 95(0):65–87.

10 Wenzel RN. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. Ind. Eng. Chem. 1936; 28(8):988–94

11 Cassie ABD, Baxter S. Wettability of Porous Surfaces. Trans. Faraday Soc. 1944; 40:546.

12 Gao L, McCarthy TJ. How Wenzel and Cassie Were Wrong. Langmuir 2007; 23(7):3762–65.

13 Extrand CW. Remodeling of Super-hydrophobic Surfaces. Langmuir 2016; 32:8608-12

14 Ahlers M, Koch M, Lägel B, Klingel S, Schlehuber D, Gehrke I et al. Surface design for dropwise condensation: A theoretical and experimental study. In: JP Meyer, editor. Proc. HEFAT13. Portorož; 2017, p. 436–441.

15 Enright R, Miljkovic N, Al-Obeidi A et al. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale. Langmuir 2012; 28(40):14424–32.

16 Lo CW, Wang CC, Lu MC. Scale effect on dropwise condensation on superhydrophobic surfaces. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014; 6(16):14353–59.

17 Zhao H, Beysens D. From Droplet Growth to Film Growth on a Heterogeneous Surface: Condensation Associated with a Wettability Gradient. Langmuir 1995; 11(2):627–34.

18 Sheng Q, Sun J, Wang Q et al. On the onset of surface condensation: formation and transition mechanisms of condensation mode. Sci Rep 2016; 6:30764.

19 Mouterde T, Lehoucq G, Xavier S et al. Antifogging abilities of model nanotextures. Nat Mater 2017; 16(6): 658–63.

20 Qu X, Boreyko JB, Liu F et al. Self-propelled sweeping removal of dropwise condensate. Appl. Phys. Lett. 2015; 106(22): 221601.

21 Wen R, Li Q, Wu J et al. Hydrophobic copper nanowires for enhancing condensation heat transfer. Nano Energy 2017; 33: 177–183.

22 Rose JW. Further aspects of dropwise condensation theory. Int. J. Heat Mass Transf. 1976; 19(12): 1363–70.

23 Graham C, Griffith P. Drop size distributions and heat transfer in dropwise condensation. Int. J. Heat Mass Transf. 1973; 16(2): 337–46.

24 Mulroe MD, Srijanto BR, Ahmadi SF et al. Tuning Superhydrophobic Nanostructures To Enhance Jumping-Droplet Condensation. ACS Nano 2017; 11(8): 8499–510.

25 Miljkovic N, Enright R, Wang EN. Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces. ACS Nano 2012; 6(2): 1776–1785.

26 Miljkovic N, Enright R, Nam Y et al. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. Nano Lett 2013; 13(1): 179–87.

27 Enright R, Miljkovic N, Al-Obeidi A et al. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale. Langmuir 2112; 28(40): 14424-32.

28 Enright R, Miljkovic N, Dou N et al. Condensation on Superhydrophobic Copper Oxide Nanostructures. J. Heat Transfer 2013; 135(9): 91304.

29 Wu, Bo ; Zhou, Ming ; Li, Jian ; Ye, Xia ; Li, Gang ; Cai, Lan: Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. In: Applied Surface Science 256 (2009), Nr. 1, S. 61–66

30 ANNE-MARIE KIETZIG , MEHR NEGAR MIRVAKILI , SAEID KAMAL , PETER ENGLEZOS: Laser-Patterned Super-Hydrophobic Pure Metallic Substrates: Cassie to WenzelWetting Transitions.

In: Journal of Adhesion Science and Technology (2011), Nr. 25, S. 2789–2809 – Überprüfungsdatum 2015-10-01

31 LONG, Jiangyou ; FAN, Peixun ; ZHONG, Minlin ; ZHANG, Hongjun ; XIE, Yongde ; LIN, Chen: Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures. In: Applied Surface Science 311 (2014), S. 461–467

32 Anne-Marie Kietzig , Mehr Negar Mirvakili , Saeid Kamal , Peter Englezos: Laser-Patterned Super-Hydrophobic Pure Metallic Substrates: Cassie to WenzelWetting Transitions. In: Journal of Adhesion Science and Technology (2011), Nr. 25, S. 2789–2809

33 Wu, P. H. ; Cheng, C. W. ; Chang, C. P. ; Wu, T. M. ; Wang, J. K.: Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds. In: Journal of Micromechanics and Microengineering 21 (2011), Nr. 11, S. 115032

34 Long, Jiangyou ; Fan, Peixun ; Zhong, Minlin ; Zhang, Hongjun ; Xie, Yongde ; Lin, Chen: Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures. In: Applied Surface Science 311 (2014), S. 461–467

35 Jiangyou Long, Peixun Fan, Minlin Zhong∗, Hongjun Zhang, Yongde Xie, Chen Lin; Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated bypicosecond laser induced periodic nanostructures ;2014

36 Peixun Fan, Dingwei Gong, Dafa Jiang, Hongjun Zhang, Lin Li; Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: From Lotus Leaf to Rose Petal; 2015

37 Andrew D. Sommers, Tyler J. Brest, Khalid F. Eid; Topography-Based Surface Tension Gradients to Facilitate Water Droplet Movement on Laser-Etched Copper Substrates; DOI: 10.1021/la402424d; 2014

38 Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 30. Ausgabe, Hanser, 2007

39 Petra Ditsche-Kuru, Erik S. Schneider, Jan-Erik Melskotte; Superhydrophobic surfaces of the water bug Notonecta glauca: a model for friction reduction and air retention; 2011

40 POLYTRON Kunststofftechnik GmbH & Co. KG, Chemikalienbeständigkeit verschiedener Kunststoffe, 2011.

41 Raman R, Mantell S, Davidson J, Wu C. A Review of polymer materials for solar water heating systems. Trans. ASME 2000;122: 92-100.