



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN



Diplomarbeit

**Erzeugung von Mikrorillenstrukturen mittels
Additive Manufacturing und deren
Auswirkungen auf die Benetzbarkeit und
die tribologischen Eigenschaften**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs (Dipl. Ing oder DI)

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Philipp TASCHNER

Mat. Nr. 01226952

unter der Leitung von

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Carsten Gachot und Univ.-Prof. Dr. Jürgen Stampfl

E307 – Institut für Konstruktionswissenschaften und

Produktentwicklung eingereicht an der Technischen Universität Wien -

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Unterschrift

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, September, 2019

Unterschrift

Danksagung

Mit folgenden Worten möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Umsetzung der vorliegenden Arbeit mental als auch fachlich unterstützt haben.

Besonders meinem Betreuer Herrn Univ. –Prof. Dr. –Ing. Carsten Gachot, Leiter der Forschungsgruppe für Tribologie am Institut für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung, danke ich für die äußerst kompetente Betreuung meiner Diplomarbeit. Neben der inhaltlichen Betreuung möchte ich mich auch für die Möglichkeit, die durchgeführte Arbeit im Rahmen einer Fachkonferenz präsentieren zu dürfen, bedanken.

Herrn Univ. –Prof. Dr. Jürgen Stampfl danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie durchführen zu können.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Assistenten der jeweiligen Institute, MSc. Jürgen Kollmer und MSc. Hakan Göcerler für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung verschiedener Aufgaben bedanken.

An dieser Stelle geht auch ein großer Dank an MSc. Philipp Grützmacher und den Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes unter Leitung von Prof. Dr. Frank Mücklich, ohne die ein großer Teil dieser Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Besonders meinen Eltern Brigitte und Harald, sowie meiner Lebensgefährtin Julia gilt ein spezieller Dank für die jahrelange Förderung und Unterstützung in allen Phasen meines Studiums. Euch möchte ich deshalb diese Arbeit widmen.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	2
1. Abstract	4
2. Einleitung.....	4
3. State of the Art	6
3.1. Polymerisation	6
3.1.1. Photopolymerisation	6
3.1.2. Photoinitiator & Photosensibilisator.....	7
3.1.3. Absorption eines photosensitiven Systems.....	8
3.1.4. Herstellung der reaktiven Spezies	9
3.1.5. Laserinduzierte Photopolymerisation	10
3.2. Additive Manufacturing.....	11
3.2.1. Badbasierte-Photopolymerisation	12
3.2.2. Stereolithographie.....	13
3.2.3. „Hot Lithography“	14
3.2.4. Digital Light Processing	15
3.3. Tribologie.....	16
3.3.1. Schmierungs Zustände	16
3.3.2. Oberflächenstrukturierung	19
3.3.3. Laserinduzierte Topographien	20
3.3.4. Reibungseigenschaften von strukturierten Oberflächen	21
3.3.5. Rauheit der Oberflächenstruktur	22
3.3.6. Benetzung der Oberfläche	28
4. Methoden	31
4.1. Konstruktion	31
4.2. Probenherstellung	31

4.2.1.	Hot Lithography Anlage	31
4.2.2.	Digital Light Processing Anlage	32
4.2.3.	Materialien	32
4.3.	Messmethoden	33
4.3.1.	Digitalmikroskop.....	33
4.3.2.	Messschraube.....	34
4.3.3.	Weißlichtinterferometrie	34
4.3.4.	Infrarotspektroskopie	35
4.3.5.	Tribometer	37
4.3.6.	Kontaktwinkelmessung	38
4.3.7.	Shore-Härtemessung.....	39
5.	Ergebnisse	40
5.1.	Belichtungsstudie Lithographie.....	40
5.2.	Belichtungsstudie Digital Light Processing	42
5.3.	Herstellung der Serien 1&2	43
5.4.	Herstellung Serie 3.....	44
5.5.	Herstellung Serie 4.....	48
5.6.	Finale Serie - Hot Lithography	53
5.6.1.	Topographiemessung mittels WLI.....	54
5.6.2.	Chemische Zusammensetzung mittels FTIR	57
5.6.3.	Shore Härte mittels Durometer	62
5.6.4.	Benetzungsverhalten mittels Kontaktwinkelmessung	64
5.6.5.	Tribologische Eigenschaften mittels Tribometer	66
5.7.	Herstellung Serie 5.....	70
5.8.	Finale Serie - Digital Light Processing.....	72
5.8.1.	Topographiemessung mittels WLI.....	73

5.8.2.	Chemische Zusammensetzung mittels FTIR	76
5.8.3.	Shore Härte mittels Durometer	80
5.8.4.	Benetzungsverhalten mittels Kontaktwinkelmessung	82
5.8.5.	Tribologische Eigenschaften mittels Tribometer	84
6.	Interpretation	87
6.1.	Topographie	87
6.2.	Chemische Zusammensetzung	89
6.3.	Shore Härte	90
6.4.	Benetzungsverhalten.....	90
6.5.	Tribologische Eigenschaften	91
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	92
8.	Abbildungsverzeichnis.....	95
9.	Tabellenverzeichnis.....	97
10.	Literaturverzeichnis.....	98

1. Abstract

In den letzten Jahren wurden vermehrt Studien bezüglich der reibungsreduzierenden Eigenschaften verschiedenster Oberflächenstrukturen durchgeführt. Diese Strukturen haben in den meisten Fällen eine Dimension von ein paar Mikrometern und müssen je nach Anwendungsfall speziell adaptiert werden. Der technische Fortschritt im Additive Manufacturing macht es möglich, Bauteile mit Strukturen in genau dieser Größenordnung herzustellen. Dies ermöglicht einen relativ schnellen und kostengünstigen Zugang zur Herstellung und Analyse neuartiger Topographiemuster. Des Weiteren bietet eine Herstellung mittels Additive Manufacturing (AM) die Möglichkeit, die Oberflächenstruktur schon im Bauprozess zu fertigen. Somit kann eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, welche durch eine nachträgliche Strukturierung entstehen kann, verhindert werden.

In dieser Arbeit soll darauf eingegangen werden, ob es tatsächlich möglich ist brauchbare Oberflächenstrukturen mittels AM herzustellen. Zusätzlich sollen die dabei genutzten Technologien verglichen und eine Gegenüberstellung mit nachträglich laserstrukturierten Proben durchgeführt werden. Dabei sind vor allem die chemische Veränderung, die Strukturgeometrie, das Benetzungsverhalten der Oberflächen sowie die tribologischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung.

2. Einleitung

Die verstärkte Forschung und der technische Fortschritt im Bereich des Additive Manufacturing machen diese Techniken für viele neue Anwendungsbereiche interessant und wirtschaftlich erschwinglich. „3D-Drucker“ sind heutzutage bereits für jedermann unter 500 € zu haben und ermöglichen es somit auch dem ambitionierten Laien zu Hause diverse Bauteile additiv zu fertigen. [1] Des Weiteren führte der Fortschritt in der Laser- und Belichtungstechnik sowie der Materialforschung zu einer drastischen Verbesserung der Auflösung im Bereich der Aushärtung mittels Photopolymerisation.

Die für diese Arbeit relevanten Methoden basieren auf der sogenannten „Badbasierten Photopolymerisation“ und ermöglichen die Herstellung von Bauteilen mit Auflösungen von ca. 25-50 μm . [1, 2] Durch eine derartig hohe Auflösung können diese Technologien genutzt werden, um Oberflächenstrukturen herzustellen, die bis dato nur durch

nachträgliche Behandlung möglichst glatter Oberflächen realisiert werden konnten. Diese Verfahren bieten somit einen relativ schnellen und kostengünstigen Weg, neuartige Topographiemuster anzufertigen. Zusätzlich entfällt bei der Herstellung mittels AM der nachträgliche Temperatureinfluss, welcher die chemische Zusammensetzung des Polymers verändern kann.

Die gezielte Reibungsoptimierung durch Oberflächenstrukturen wurde in den letzten Jahren zu einem der bedeutendsten Bereiche in der tribologischen Forschung. Die für diese Arbeit besonders relevanten Strukturen führten in verschiedenen Studien und Anwendungen zu einer Reibungsreduktion und Verringerung des Verschleißes in den unterschiedlichen Reibungsregimen. Der Fokus lag dabei hauptsächlich auf Oberflächen mit kreisförmigen Einbuchtungen, jedoch wurden auch andere Strukturen wie Rillen, Quadrate und Dreiecke untersucht. [3-8] Neuartige Studien, wie die Arbeit von Gachot et al. [9], setzen sich zudem auch mit komplexeren Oberflächenstrukturen, die die Eigenschaften eines Quasikristalls nachahmen sollen, auseinander. Der Forschungsbereich der Oberflächenstrukturierung gilt allgemein als sehr vielversprechend und kann eine wichtige Rolle in der Effizienzsteigerung diverser technischer Anlagen und Maschinen spielen. [7, 10] Damit können die dabei entwickelten Strukturen auch einen wichtigen Beitrag zur Erreichung der gesetzten Klimaziele leisten. [11-14]

Das Benetzungsverhalten solcher Strukturen ist zusätzlich von Bedeutung, da für spätere Anwendungen nicht nur der Einsatz in trockenen Reibregimen interessant ist. Hierbei können bestimmte Oberflächenstrukturen das Abperlverhalten bzw. die Ausbildung eines Films deutlich beeinflussen. Diese Effekte werden bis jetzt hauptsächlich von der Natur genutzt, wie zum Beispiel auf den Flügeln eines Schmetterlings [15] und finden in den letzten Jahren immer mehr Anwendung in technischen Applikationen. [16, 17]

3. State of the Art

Um den praktischen Teil dieser Arbeit besser verstehen zu können, müssen diverse Grundlagen in der Chemie, der Anwendungstechnik sowie der Tribologie erklärt werden. Die nachfolgenden Kapitel sollen dem Leser einen ausreichend großen Überblick über diese Bereiche geben.

3.1. Polymerisation

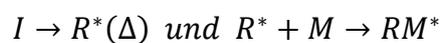
Eine Polymerisation beruht darauf, dass viele Monomereinheiten zusammengefügt werden und ein Makromolekül bilden. (1)

1 - Polymerisation



Die Initiation geschieht dabei durch den Zerfall eines Moleküls bzw. einer chemischen Bindung und wird meistens durch einen thermischen Prozess ausgelöst. Dadurch entsteht eine reaktive Spezies (z.B. Radikale), welche sich an das erste Monomer anlagern kann. Die dabei entstehenden Einheiten lagern sich wiederum an weitere Monomere an und lösen eine Kettenreaktion aus. (2)

2 - Initiation



Anstelle einer thermischen Aktivierung können auch andere Stimuli genutzt werden, um die Reaktion zu starten. Dabei hat sich das Belichten eines Harzes mit einer geeigneten Lichtquelle als sehr einfach und zuverlässig herausgestellt. Wird diese Methode verwendet, bezeichnet man die Reaktion als Photopolymerisation. [18]

3.1.1. Photopolymerisation

Die grundlegende Idee ist, durch Belichtung eines flüssigen Monomers ein festes Polymer zu bilden. Hierfür wurden verschiedenste Methoden entwickelt, welche sowohl im kommerziellen als auch im wissenschaftlichen Sektor Anwendung finden. Die dabei genutzte Photopolymerisation setzt ein gutes Zusammenspiel des photoinitiierenden Systems, des polymerisierbaren Mediums und der verwendeten Lichtquelle voraus.

Der Term „Photopolymerisation“ beschreibt im Allgemeinen zwei verschiedene Reaktionskonzepte, welche in Abbildung 1 zu sehen sind. Eine photoinduzierte Polymerisation ist eine Kettenreaktion in der ein Photon eine initiiierende Spezies aktiviert und eine große Anzahl an Monomereinheiten in die Reaktion miteinbezogen wird. Eine Photovernetzungs-

Photoinduced radical polymerization



Photocrosslinking reaction

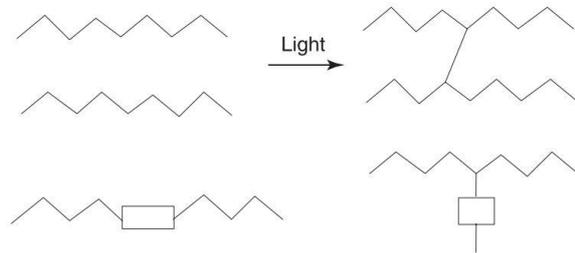


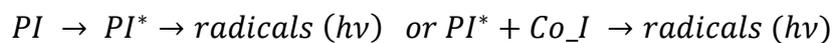
Abbildung 1 – Photopolymerisation [18]

reaktion beschreibt einen Prozess in dem Vernetzungen zwischen bereits vorhandenen Makromolekülen entstehen. Die bei der photoinduzierten Polymerisation entstehenden Makromoleküle müssen nicht zwingend in linearer Form entstehen, vielmehr entsteht ein 3-dimensionales Molekül. Ein photopolymerisierbares Ausgangsmaterial besteht aus einem Monomer/Oligomer, einem Photoinitiator oder einem Photoinitiator-System und verschiedenen Additiven. Der Photoinitiator bzw. das Photoinitiator-System hat eine herausragende Rolle, da es das Licht absorbiert und die aufgenommene Energie in eine reaktive Spezies (angeregte Zustände, Radikale, Kationen, Anionen) umwandelt und die Reaktion startet. [18]

3.1.2. Photoinitiator & Photosensibilisator

Ein Photoinitiator absorbiert das Licht und führt zu einer initiiierenden Spezies z.B. Radikale. Er kann auch in Kombination mit einem Co-Initiator verwendet werden, welcher selbst nicht das Licht absorbiert aber mit dem Photoinitiator die reaktive Spezies bildet.

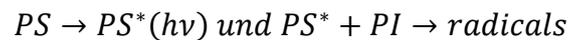
3 - Photoinitiation



Ein Photosensibilisator absorbiert das Licht und übergibt die dabei aufgenommene Energie an einen Photoinitiator. Diese Reaktion wird als photosensibilisierter Initiationsprozess bezeichnet. Der Initiator und der Sensibilisator sind die grundlegenden Komponenten eines photosensitiven Systems und für die Absorptionseigenschaften

verantwortlich. Grundsätzlich beschreibt der Term „Photosensibilisierung“ eine Reaktion bei der es zu einem Energieübergang von einem Photosensibilisator zu einem Photoinitiator kommt. Dieser Vorgang erzeugt einen angeregten Initiator welcher anschließend reagiert als wäre er direkt angeregt worden. In fluiden Medien erfolgt der Energieübergang durch einen Kollisionsmechanismus, daher ist die Reaktion diffusionsabhängig. Als Konsequenz spielt die Viskosität des Ausgangsmaterials eine wichtige Rolle, da eine geringe Viskosität eine höhere Diffusionsrate begünstigt. [18-20]

4 - Photosensibilisierung



3.1.3. Absorption eines photosensitiven Systems

Die immer komplexer werdenden Anforderungen an das photosensitive System haben dessen Auslegung, von der Absorption von UV-Licht, zur Absorption von Infrarot- oder anderen Frequenzen nicht sichtbaren Lichts verschoben. Dabei sollte das Absorptionsspektrum des Initiators sehr gut zum Emissionsspektrum der Lichtquelle passen. Ein Teil des einfallenden Lichts wird oft durch das Material gefiltert und ist somit nicht mehr für das photosensitive System verfügbar. [18, 20]

Dieser Effekt wird als innerer Filtereffekt bezeichnet und kann durch folgende Faktoren hervorgerufen werden:

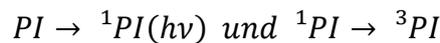
- Eingearbeitete Pigmente
- Additive
- Produkte einer Photolyse

3.1.4. Herstellung der reaktiven Spezies

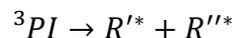
Die Reaktion der Monomere/Oligomere mit der reaktiven Spezies, welche das erste reaktive Monomer bildet, wird als Initiationsreaktion bezeichnet. Eine weiterführende Kettenreaktion erlaubt das Ausbilden einer Makromolekülkette.

Das photosensitive System kann auf einem einfachen Photoinitiator (Type I) oder auf verschiedenen Initiator/Co-Initiator (Type II), Initiator/Sensibilisator, etc. Systemen basieren. Typ I Initiatoren sind einzelne Moleküle, die, wenn sie mit Licht einer passenden Wellenlänge belichtet werden, in radikale Fragmente aufbrechen. Typ II Photoinitiator Systeme haben eine andere Funktionsweise. Hier spendet der Co-Initiator ein Wasserstoffatom an das lichtabsorbierende Molekül, wodurch dann die benötigte radikalische Spezies entsteht. Somit beruht die Funktionsweise der radikalischen Initiatoren auf zwei verschiedenen Prozessen: Entweder auf der homolytischen Spaltung oder auf einer Wasserstoffübertragung und einem damit verbundenen Ladungstransfer. [1]

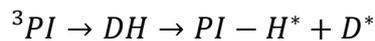
5 - Anregung eines Photoinitiators



6 - Homolytische Spaltung



7 - Wasserstoffdonator



8 - Ladungstransferkomplex



Die Initiationsrate R_i , welche mit der Polymerisationsrate R_p verknüpft ist, ist eine Funktion des absorbierten Lichts I_{abs} und der Quantenausbeute ϕ_i . [18-20]

9 - Initiationsrate

$$R_i = \phi_i I_{abs}$$

3.1.5. Laserinduzierte Photopolymerisation

Bei der radikalischen Photopolymerisation kann es nach dem Abschalten der Lichtquelle zur weiteren Polymerisation kommen. Dieses Phänomen gilt als ein möglicher Posteffekt („dark polymerization“) und beruht auf den weiterhin vorhandenen freien Radikalen im System. Bei der normalen radikalischen Polymerisation ist dieser Effekt relativ gering. Bei der laserinduzierten Photopolymerisation treten diese Effekte jedoch in größerem Ausmaß auf.

Die Polymerisationsreaktion ist in Anwendungen wie dem „Laser direct imaging“ und der Stereolithographie besonders effektiv und erlaubt dabei den Aufbau eines festen Polymers durch einen intensiven Laserpuls, nach welchem das Material in wenigen Sekunden ausgehärtet ist. Der Puls erzeugt eine hohe Intensität von reaktiven Spezies. Diese Intensität führt zu 2 Effekten: Erstens wird dadurch die Polymerisationsrate drastisch erhöht und zweitens wird der gelöste Sauerstoff bereits in einer sehr frühen Phase der Belichtung aufgebraucht. Die benötigte Zeit bis zum Erreichen des Gel-Punkts wird genutzt, um die benötigte Schwellenergie E_{th} zu definieren.

10 - Schwellenergie

$$E_{th} = I_{abs}t_{th}$$

Bei der Verwendung eines Laser-Systems reicht bereits ein einziger Puls aus, um eine einheitliche Oberfläche zu bilden. Die Wiederholungsrate der Laserpulse führt zu einer Veränderung im Molekulargewicht und der Polymerausbeute.

Eine Erhöhung der Laserintensität führt zu einer vermehrten Bildung von freien Radikalen, daher reduziert sich die allgemeine Kettenlänge. Dieser Effekt hat direkte Auswirkungen auf die Materialeigenschaften. [18]

3.2. Additive Manufacturing

Additive Manufacturing (AM) alias „3D-Druck“ bzw. „Rapid-Prototyping“ ermöglicht es, virtuelle Modelle, welche zuvor mit Hilfe einer Computer Aided Design (CAD) Software konstruiert wurden, in reale Bauteile umzuwandeln. Es ist dabei möglich Bauteile aus Metall, Keramik oder Kunststoff, ohne die Verwendung eines speziell angefertigten Werkzeugs bzw. einer Hart- oder Nachbearbeitung, zu fertigen. Beim AM wird das Modell digital „gesliced“ und die dabei erhaltene Schichtinformation an die Anlage übermittelt. Die Produktionsanlage baut dann das gewünschte Bauteil Schicht für Schicht auf. In den letzten Jahren haben sich vor allem durch die Reduktion der Anlagenkosten einige neue Anwendungsgebiete neben den typischen High-tech-Anwendungen entwickelt. Auch die Anzahl von Herstellungsmethoden steigt stetig an.

Im Entwurf der DIN EN ISO/ASTM 52900 werden, in Anlehnung an die amerikanische Version, verschiedene Begriffe sowie Prozesse des Additive Manufacturing definiert. [21]

Durch folgende Definitionen können die verschiedenen Herstellungsmethoden gut klassifiziert werden:

- **Freistrah-Bindemittelauftrag** (en. binder jetting):
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem ein flüssiges Bindemittel gezielt auf Pulvermaterialien aufgebracht wird, damit diese sich verbinden.
- **Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung** (en. directed energy deposition)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem eine fokussierte Wärmeenergie verwendet wird, um Materialien während des Auftrags durch Schmelzen zu vereinigen.
- **Materialextrusion** (en. material extrusion)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem Werkstoffe gezielt durch eine Düse oder Öffnung aufgetragen werden. Zu dieser Kategorie können unter anderem fused deposition modeling (FDM), fused filament fabrication (FFF), 3D dispensing und 3D bioplotting gezählt werden.

- **Freistrahl-Materialauftrag** (en. material jetting)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem Tropfen des Ausgangsmaterials gezielt aufgetragen werden.
- **Pulverbettbasiertes Schmelzen** (en. powder bed fusion)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem Wärmeenergie gezielt Bereiche eines Pulverbetts schmilzt. Hierzu können Verfahren wie Selektives Lasersintern (SLS) sowie electron beam machining (EBM) gezählt werden. Diese Prozesse können sowohl für Metalle als auch für Polymere verwendet werden.
- **Schichtlaminierung** (en. sheet lamination)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem Materialfolien verbunden werden, um ein Bauteil zu formen.
- **Badbasierte Photopolymerisation** (en. vat photopolymerisation)
Ist ein Prozess der additiven Fertigung, in dem flüssiges Photopolymer in einem Bad gezielt durch lichtaktivierte Polymerisation ausgehärtet wird. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden fallen in diese Kategorie und werden in den Absätzen 3.2.1 - 3.2.4 genauer beschrieben.

3.2.1. *Badbasierte-Photopolymerisation*

Unter dem Begriff „Badbasierte-Polymerisation“ werden alle Technologien zusammengefasst, die als lithographiebasierte Systeme bezeichnet werden. Dies umfasst viele Laser- und Digital-Light-Processing-Anlagen (DLP). Die Technologien können auf zwei verschiedene Arten ausgeführt werden: Entweder in einer „top-down“ oder in einer „bottom-up“ Variante. Bei der „Top-Down“ Methode trifft der fokussierte Laserstrahl über zwei bewegliche Spiegel von oben auf das auszuhärtende Material. Danach wird die Bauplattform nach unten gefahren und eine weitere Materialschicht aufgetragen. Ein Nachteil eines solchen Setups ist, dass die Wanne immer vollständig mit Material gefüllt werden muss. Daher wurde die „Bottom-up“ Methode entwickelt. Bei dieser Ausführung trifft der Laser von unten durch eine transparente Wanne auf das zu belichtende Material. Die Bauplattform taucht dabei so tief in die Wanne ein, dass der Spalt zwischen Wanne und Plattform genau der gewünschten Bauteilschichtdicke entspricht. Als Alternative zu den Verfahren mit einer Laserquelle wurden die DLP-

Systeme entwickelt. Bei diesen Systemen werden Hochleistungsleuchtdioden als Belichtungsquelle verwendet. Die Lichtstrahlen werden dann über einen sogenannten DMD-Chip (Digital Micromirror Device) gesteuert. Dabei kann jeder Spiegel (heutzutage ca. 2 Mio. Spiegel auf einem Chip) so angesteuert werden, dass er der Lichtquelle entweder zu- oder abgewandt ist. Damit lässt sich die zu belichtende Fläche sehr genau über die einzelnen Pixel belichten. Der große Vorteil solcher Anlagen liegt darin, dass sie alle Pixel gleichzeitig belichten und somit die jeweilige Schicht schnell aufbauen können. Jedoch können gewölbte oder runde Konturen nur gerastert durch die Pixel dargestellt werden. Dies kann zu sichtbaren Stufeneffekten am fertigen Bauteil führen. [22]

3.2.2. *Stereolithographie*

In den frühen 80er-Jahren wurde von Kodama et al. [23] die erste Methode zum Bau eines Festkörpers mittels selektiver Belichtung eines Photopolymers beschrieben. 1986 wurde das erste Mal in einem US-Patent von Charles W. Hull [24] der Begriff „Stereolithographie“ (SLA) definiert. In SLA Anlagen werden kohärente Lichtquellen, normalerweise Laser mit Wellenlängen im UV-Bereich, verwendet, um die Polymerisation und die Vernetzungsreaktion eines flüssigen Ausgangsmaterials auszulösen. Einer der bedeutendsten Vorteile der Stereolithographieanlagen ist das hohe Auflösungsvermögen, welches nur durch die Laserspotgröße des fokussierten Laserstrahls limitiert ist. Somit können Auflösungen von typischerweise 25-50 μm realisiert werden. [22],[1] Bei der SLA wird die Belichtung durch eine gezielte Steuerung des Laserstrahls mit Hilfe mehrerer Spiegel innerhalb eines sogenannten Galvanoscanners durchgeführt. Wie bei vielen Additive Manufacturing Methoden typisch, wird auch bei der Stereolithographie das Bauteil schichtweise aufgebaut. Die benötigte Zeit, um eine Schicht herzustellen, ist dabei davon abhängig wie schnell der Laserspot die zu belichtende Kontur abfahren und die Anlage die Bauplattform für den nächsten Bauschritt vorbereitet kann. Die Schichtinformation wird dabei als Set von Koordinaten und definierten Winkeln der verschiedenen Spiegel bereitgestellt. Die vertikale Auflösung (z-Komponente) ist von der Lichteindringtiefe abhängig. Die Eindringtiefe kann über die chemische Zusammensetzung des Photopolymer-Harzes modifiziert werden. Wie auch schon zuvor erwähnt, ist der größte Zeitaufwand während der Bauschritte nicht

die Belichtung an sich, sondern die Vorbereitung der nächsten Schicht für den Belichtungsschritt. Dabei spielt vor allem die Viskosität des Ausgangsmaterials eine sehr wichtige Rolle. Um die Fließeigenschaften zu optimieren, werden oft nicht-reaktive Additive bzw. Lösungsmittel beigemischt. [1]

3.2.3. „Hot Lithography“

Moderne additive Fertigungsverfahren, wie die Stereolithographie, erlauben den Aufbau von präzisen dreidimensionalen Bauteilen mit herausragender Genauigkeit. [25] Konventionelle Materialien mit niedriger Viskosität im Ausgangszustand sind aber nach der Aushärtung spröde und haben eine niedrige Glasübergangstemperatur. Dadurch sind sie nur bedingt für technische Anwendungen geeignet. [2] Diese Eigenschaften sind auf die hohen Vernetzungsgrade und das niedrige Molekulargewicht der Standard-Photopolymere zurückzuführen. Um Bauteile mit einem Eigenschaftsprofil, ähnlich dem von Bauteilen aus Standardpolymeren wie PP und ABS, herstellen zu können, wurden von einem Spin-Off der TU Wien spezielle Photopolymere entwickelt. Diese Polymere haben ein sehr hohes Molekulargewicht und sind bei Raumtemperatur hoch viskos und klebrig. Die entwickelten Materialien eignen sich somit nicht um in einer Standard-Stereolithographie Anlage verarbeitet zu werden. Daher wurde parallel zu den verbesserten Photopolymeren auch ein neues Anlagensetup entwickelt. Das viskose, photosensitive Material wird dabei über eine beheizte Beschichtungseinheit aufgetragen. Die UV-Lasereinheit befindet sich unterhalb der beheizten transparenten Wanne. Die beheizte Bauplattform taucht auch hier, wie bei einer normalen „Bottom-up“ Konfiguration, von oben in die mit Material gefüllte Wanne ein. Der dabei entstehende Spalt entspricht der gewünschten Bauteilschichtdicke (zwischen 0,01 und 0,1 mm). Die dabei mögliche Auflösung ist mit der hohen Auflösung der Standard-Stereolithographie vergleichbar. [26] Das Pro-

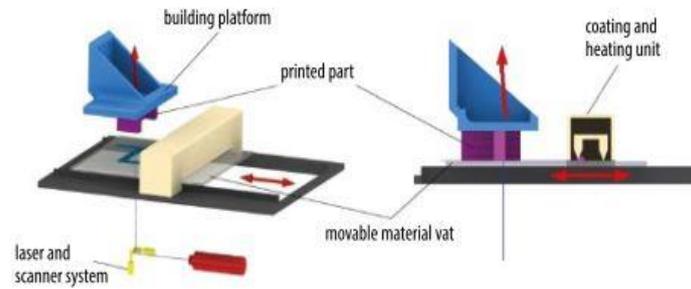


Abbildung 2 - Prozessschema einer Hot Lithography Anlage [2]

zess wird in der nächsten Phase beschrieben.

zessschema der Anlage wird in Abbildung 2 dargestellt. Auflösungslimitierende Faktoren sind, wie auch bei der Stereolithographie, die Laserspotgröße und die Feinfühligkeit der Bauplattformstellmotoren. [1]

3.2.4. Digital Light Processing

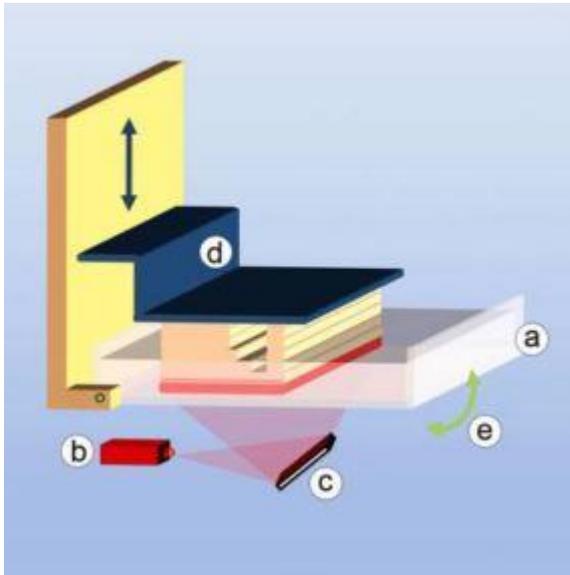


Abbildung 3 - Aufbau einer Digital Light Processing Anlage [1]

Das Digital Light Processing ist der Stereolithographie sehr ähnlich, da es auch eine Art von selektiver Belichtung nutzt, um ein Bauteil Schicht für Schicht aufbauen kann. Im Gegensatz zur SLA wird hier aber eine Bauteilschicht in einem Schritt durch eine maskierte Lichtquelle belichtet und nicht von einem Laserspot abgefahren. Durch diese Art der Belichtungstechnik ist die Belichtungszeit beim DLP um einiges geringer als bei der Stereolithographie. Die Information für jede Schicht der Struktur wird dabei

als eine Art schwarz-weiß Bild interpretiert. Diese Bilder werden durch einen Digital Micromirror Device (DMD) Chip dargestellt, wobei die maximale Auflösung im Bereich von 0.01-0.05 mm liegt. Diese hängt vor allem von der Anzahl und Größe der Pixel (Spiegel) der Einheit ab. [1] Die vertikale Auflösung ist die kleinstmögliche Schichtdicke

und ist vor allem von der Lichteindringtiefe und der daraus resultierenden Aushärtedicke abhängig. Sie kann durch verschiedene lichtabsorbierende Additive angepasst werden. Des Weiteren können diverse Zusatzstoffe auch genutzt werden, um negative Effekte durch Streulicht zu verhindern. Dadurch lassen sich mit diesem Verfahren nicht nur un-

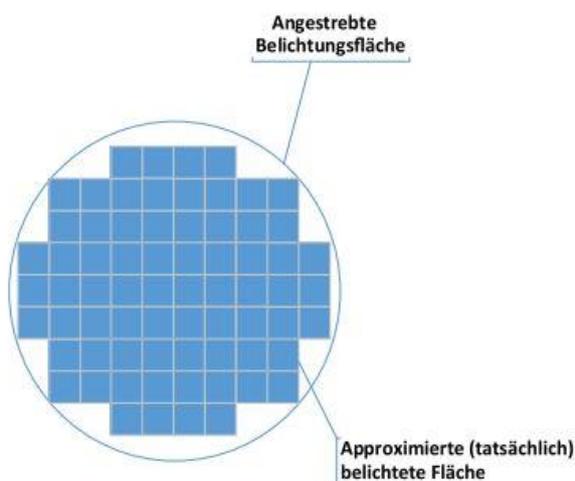


Abbildung 4 - Approximierte Fläche eines runden Bauteils mittels DLP [22]

gefüllte sondern auch Materialien mit Metall- oder Keramikpartikeln verarbeiten. Ein Nachteil dieser Technologie ist die abgestufte Darstellung von gekrümmten Konturen. Dieser Darstellungsfehler entsteht durch die Approximation der gewünschten Fläche mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Pixel. Somit entstehen bei der Herstellung in einer DLP-Anlage keine perfekt runden Bauteile. Das zuvor beschriebene Belichtungsprinzip ist in Abbildung 4 dargestellt. [22]

3.3. Tribologie

Die Tribologie kann wie folgt definiert werden: „*Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.*“ [27]

Damit umfasst sie ein sehr umfangreiches technisches Gebiet, welches bereits im Reich der Sumerer bzw. Ägypter Anwendung fand. [28] Durch den heutigen technischen Fortschritt hat sich eine Vielzahl an Möglichkeiten entwickelt, um die Reibungseigenschaften und den Verschleiß verschiedener Bauteile zu beeinflussen. Das Hauptaugenmerk liegt aber weiterhin hauptsächlich auf der Minimierung von Reibung, wie zum Beispiel in den Arbeiten von Braun et al. [29] und Etsion et al. [7] beschrieben. Es gibt aber auch Anwendungen in denen eine erhöhte Reibung von Vorteil ist, wie zum Beispiel bei Bremsbelägen und reibschlüssigen Verbindungen. [30-32] In einer Zeit, in der Ressourcenschonung und die Reduktion des ökologischen Fußabdrucks wichtige Themen sind, werden Ingenieure vor neue Herausforderungen gestellt: So sollen die Ausfallrate sowie die Effizienz heutiger Anlagen verbessert und zeitgleich geeignete Alternativen zu umweltbelastenden Stoffen und Materialien gefunden werden. [33]

3.3.1. *Schmierzustände*

Das Reibungs- und Verschleißverhalten eines tribologischen Kontakts wird vor allem durch den vorliegenden Reibungs-/Schmierzustand beeinflusst. Im Allgemeinen wird zwischen Festkörperreibung, Grenzreibung, Mischreibung, Flüssigkeitsreibung und Gasreibung unterschieden. [27]

- **Festkörperreibung**
liegt vor, wenn reine Kontaktflächen zweier Feststoffe ohne Schmierung einer Reibbeanspruchung unterliegen.
- **Grenzreibung**
gilt als Sonderfall der Festkörperreibung, bei der der Schmierfilm nicht bzw. nicht mehr vorhanden ist. Dabei tritt die Reibung zwischen festen Grenzschichten, mit gegenüber dem Grundmaterial modifizierten Eigenschaften, auf. Die Grenzschichten auf den Kontaktflächen sind molekulare Filme, die vom Schmierstoff erzeugt werden. Die hydrodynamische Wirkung ist bei der Grenzreibung vernachlässigbar, da die vorhandene Schmierstoffmenge nicht ausreicht, um den Spalt zu füllen.
- **Flüssigkeitsreibung**
liegt vor, wenn eine vollständige Trennung beider Kontaktpartner durch einen flüssigen Schmierfilm realisiert wird. Somit gibt es keine Berührungen zwischen den einzelnen Rauheitsspitzen mehr und die gesamte Belastung wird über den durch den Schmierfilm aufgebauten Druck übertragen. Die auftretende Reibung wird nur durch die chemische Struktur des Schmierstoffes bestimmt.
- **Gasreibung**
ist der Flüssigkeitsreibung sehr ähnlich, jedoch werden die Kontaktpartner durch einen gasförmigen Film getrennt.
- **Mischreibung**
beschreibt den Zustand zwischen Grenzreibung und Flüssigkeitsreibung. Die beiden Bauteile werden nicht mehr vollständig durch den Schmierfilm voneinander getrennt. Dadurch kommt es in bestimmten Teilbereichen zum Kontakt zwischen den Oberflächen. Somit wird die gesamte Belastung teilweise durch einen Festkörperkontakt und teilweise durch den Schmierfilm übertragen.

Je nachdem wie der Schmierdruck zur vollständigen Trennung erzeugt wird unterscheidet man verschiedene Schmierungsarten:

- **Hydrostatische-Schmierung**
beschreibt eine Schmierungsart, bei der der Druck durch eine Pumpe außerhalb des Kontaktbereiches erzeugt wird.

- Hydrodynamische und elastohydrodynamische Schmierung
 bei dieser Schmierungsart wird der Schmierdruck durch die Relativbewegung der Bauteile erzeugt. Das Schmieröl wird in einem sich verengenden Schmier-spalt gefördert, welcher normalerweise eine minimale Spalthöhe von $>1 \mu\text{m}$ aufweist. Bei der hydrodynamischen Schmierung sind dabei die Belastungen so gering, dass die Verformung der Kontaktpartner vernachlässigt werden kann. Bei der elastohydrodynamischen (EHD) Schmierung müssen, aufgrund der hohen Pressungen, die Verformungen bei der Analyse der Reibungsverhältnisse berücksichtigt werden. Die minimale Schmier-spalthöhe überschreitet hier normalerweise einen Wert von $0,1 \mu\text{m}$, wobei durch die anwachsende Kontaktfläche mit zunehmender Last, die Spalthöhe eine geringere Normalkraft-Abhängigkeit aufweist als bei hydrodynamischer Schmierung.

Der Verlauf der Reibkraft in Abhängigkeit von der Reibgeschwindigkeit für hydrodynamische Schmierung wird in der sogenannten „Stribeck-Kurve“ dargestellt, siehe Abbildung 5. Dabei werden die verschiedenen charakteristischen Bereiche der Kurve, den vorhin definierten Reibungszuständen zugeteilt.

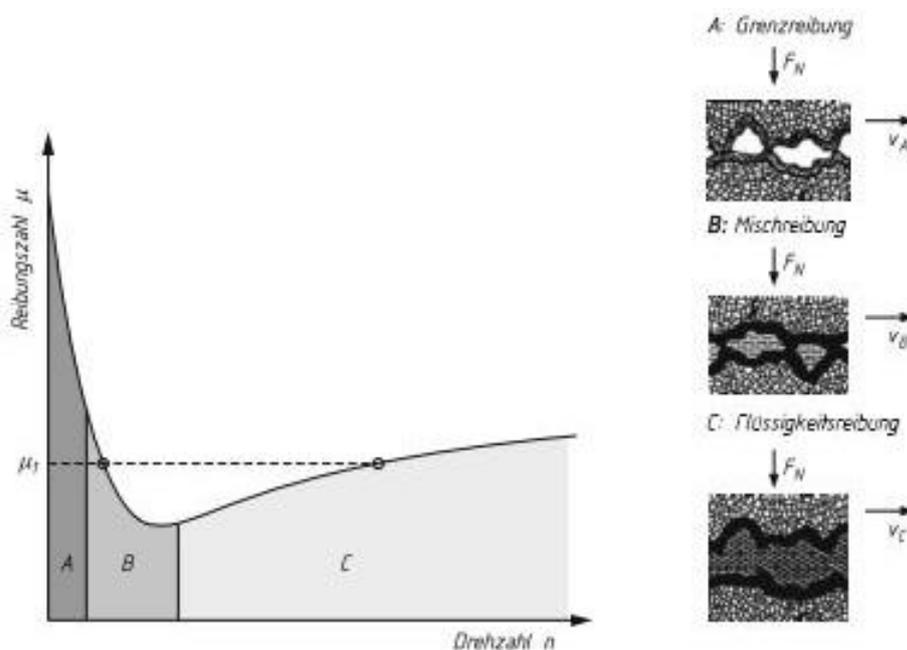


Abbildung 5 - Stribeck-Kurve für ein hydrodynamisch geschmiertes Radialgleitlager [27]

3.3.2. Oberflächenstrukturierung

Die Oberflächenstruktur und die Rauheit haben eine beachtenswerte Auswirkung auf die Reibung und auf den Verschleiß. Speziell designte Rillen, Einbuchtungen bzw. Muster im Mikro- bis Nanometer-Bereich können die Eigenschaften, sowohl bei trockener Reibung als auch bei geschmierten Kontakten, deutlich verbessern. Zum Beispiel zeigt eine Studie zu laserstrukturierten Topographien auf Kolbenringen, dass diese den Treibstoffverbrauch um 4% reduzieren können. Im Ausstoß konnten dabei keine gravierenden Veränderungen festgestellt werden. [7] Auch in anderen Anwendungen können Oberflächenstrukturen von Vorteil sein, da sie in bestimmten Ausmaßen als Schmierstoffreservoirs oder als Sammelbereich für verschlissenes Material fungieren und somit einem gravierenden Schaden vorbeugen können. [8] Der rasche technologische Fortschritt in den letzten Jahren hat viele verschiedene Technologien zur Oberflächenstrukturierung hervorgebracht bzw. wirtschaftlich nutzbar gemacht. Eine dieser Technologien ist das Laserstrukturieren, welches seine ersten Anwendungen im Bereich der Gestaltung von magnetischen Speichermedien gefunden hat. [6] Aufgrund der auftretenden Haftung zwischen Lesekopf und Scheibe ist es hierbei notwendig, eine Oberflächenstrukturierung durchzuführen. Dabei ermöglichte das Laserstrukturieren bereits 1991 eine Reduktion und Stabilisierung des allgemeinen Reibkoeffizienten im Vergleich zur mechanischen Strukturierung. [34] Um die Speicherdichte der Medien weiter zu erhöhen, muss der Abstand zwischen Lesekopf und Scheibe reduziert werden. Dieser geringe Abstand bedingt eine relativ glatte Oberfläche, welche zu einer stärkeren Haftung führt. Um diese zu verhindern, wurde das sogenannte „zone texturing“ entwickelt. Dabei wird nur der Bereich der Scheibe strukturiert, welcher für den Start/Stop des Mediums vorgesehen ist. [35] Ein wenig später fand das Laserstrukturieren auch in anderen Bereichen Anwendung. 1999 veröffentlichten Etsion et al. [36] ihre Arbeit bezüglich der Optimierung von Dichtungsflächen mittels Laserstrukturierung. Dabei konnte gezeigt werden, dass, im hydrodynamischen Schmierbereich, die aufgebrachten Strukturen eine deutliche Verbesserung der Dichtungsleistung ermöglichen.

3.3.3. Laserinduzierte Topographien

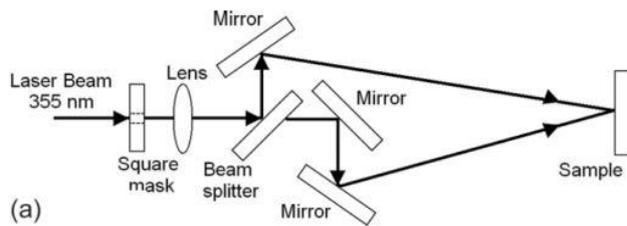


Abbildung 6 - Schematisches Setup – Laserinterferenz [37]

Wie schon zuvor erwähnt, wurde die Laserstrukturierung für spezielle Anwendungen entwickelt. Dennoch wurde die Technologie für weitere Applikationen adaptiert und ist mittlerweile in der Oberflächenstrukturierung etabliert. Die einfache La-

serstrukturierungstechnik ist aber nur schwer nutzbar, sofern man komplexere Strukturen in kurzer Zeit auf die Oberfläche aufbringen möchte. [37] Der Laser muss hierfür die Oberfläche an den gewünschten Bereichen abfahren und so das Material nach und nach aufschmelzen. Da dieser Prozess relativ lange dauert, wurde die direkte Laserinterferenz-Strukturierung entwickelt, welche die Interferenz mehrerer Laserstrahlen nutzt, um komplexe Strukturen in einem einfachen Verfahrensschritt herstellen zu können. [38] Um bei dieser Methode eine bestimmte Struktur produzieren zu können, muss zunächst die benötigte Energieverteilung auf der Oberfläche berechnet werden. Dabei handelt es sich um ein inverses Problem, da, ausgehend von der gewünschten Oberflächenstruktur, die Konfiguration der elektromagnetischen Wellen ermittelt wird. [38] Meist wird für die Strukturierung ein Laserstrahl durch ein spezielles Linsen- und Spiegelsetup in zwei oder mehrere Strahlen geteilt. Dadurch kann eine gezielte Interferenz der Strahlen erreicht werden. Ein solches Grundsetup wird in Abbildung 6 dargestellt, wobei die Winkel und Abstände für die jeweiligen gewünschten Strukturen angepasst werden müssen. Das Energieniveau, der auf die Oberfläche treffenden Strahlen, kann entweder durch eine Kombination von Polarisator und doppelbrechenden Phasenplättchen oder einen mechanischen Verschluss eingestellt werden. Der sich an der Oberfläche ausbildende Temperaturgradient, zwischen den Positionen der maximalen und minimalen Laserintensität, erzeugt auch einen Spannungsgradienten. Dieser führt dazu, dass sich das geschmolzene Material in die Bereiche der niedrigen Intensität bewegt. Dadurch entsteht nach dem Erstarren des Materials eine sinusähnliche Oberflächenstruktur. [39]

3.3.4. *Reibungseigenschaften von strukturierten Oberflächen*

Die zusätzlich aufgebrachtene Oberflächenstrukturen haben je nach Schmierungs-
bereich verschiedene Aufgaben bzw. Effekte. Im vollgeschmierten Kontakt ist eine Ver-
minderung der Reibung durch eine Erhöhung der Tragfähigkeit möglich. Dieser Effekt
wird als Kavitationseffekt von Oberflächenstrukturen unter hydrodynamischen oder
elastohydrodynamischen Bedingungen bezeichnet. Gerade in diesem Schmierungs-
bereich zeigen einige Studien eine starke Reduzierung des Reibungskoeffizienten und
eine Steigerung der Lebensdauer durch die aufgebrachtene Strukturen. [40-42] In der
Arbeit von Scaraggi et al. [42] konnte mit einer rechteckigen Gitteranordnung von Mik-
rolöchern der Reibungskoeffizient in allen untersuchten Reibungsregimen (Grenzrei-
bung bis hydrodynamische Flüssigkeitsreibung) stark reduziert werden. Am stärksten
war die Reduktion, um etwa 50 %, im Bereich der hydrodynamischen Flüssigkeitsrei-
bung.

Im Bereich des Mischkontakts können aufgebrachtene Strukturen, zum Beispiel verschie-
dene Grübchen, als Schmiermittel-Reservoir dienen und damit dem Schmiermittel eine
Möglichkeit bieten, um wieder in den Kontaktbereich zu fließen.

Im trockenen Kontakt können Mikrostrukturen abgetragenes Material aufnehmen und
somit aus der Kontaktzone entfernen. Dies verzögert die Verschleißprozesse und er-
möglicht eine längere Lebensdauer. Dieser Effekt kann auch im geschmierten Bereich
auftreten und den Verschleiß reduzieren. [43] Eine Studie von Gachot et al. [44] hat
Linienstrukturen in genau diesem Reibungsregime untersucht. Es konnte festgestellt
werden, dass der Reibkoeffizient sowohl von der Periodizität als auch von der relativen
Ausrichtung der Struktur zur Bewegungsrichtung abhängig ist.

Eine wichtige Rolle im Bereich des trockenen Kontakts mit gerillter Oberfläche spielt
das Verhältnis der Größe des Kontaktpartners zur Rillenbreite. Dabei zeigt die Studie
von Sung et al. [45] bei einem Verhältnis von 1/25 und 1/50 eine Erhöhung und bei
einem Verhältnis von 1/100 keine Erhöhung des Reibkoeffizienten im Vergleich zu ei-
ner glatten Oberfläche. Dies wird auf ein mögliches Verhaken des Gegenkörpers, in
diesem Fall einer Kugel, an der Rillenkante zurückgeführt. Damit zeigt sich, dass beim

Design der Mikrostrukturen ein besonderes Augenmerk auf die relativen Geometrien gelegt werden muss, um die gewünschten Reibeigenschaften erzielen zu können.

Um über verschiedene Reibungsregime hinweg verbesserte Reibungseigenschaften erzielen zu können sind, nach einer Studie von Hsu et al., [3] Kombinationen von Strukturen für hydrodynamischen Kontakt und Grenzschmierung von Vorteil. Diese sogenannten „Multiscale surface textures“ sind für die Praxis besonders interessant, da vor allem Bauteile in Motoranwendungen während ihres Lebenszyklus in mehreren Reibungsregimen arbeiten und funktionieren müssen. Durch eine solche Anordnung von Mischstrukturen konnte eine deutliche Reibungsreduzierung von bis zu 80 % erzielt werden.

3.3.5. *Rauheit der Oberflächenstruktur*

Die Ermittlung der Rauheit spielt für die Reibungseigenschaften einer Oberfläche eine wichtige Rolle.

In einer Arbeit von Gadelmawla et al. [46] wurden einige Rauheits-Parameter im Zusammenhang mit der von den Autoren entwickelten Analysesoftware beschrieben.

- **Arithmetischer Mittenrauwert R_a**

Dieser Wert ist der meist genutzte Rauheitsparameter und ist als Mittelwert der absoluten Abweichung des Rauheitsprofils von der Mittellinie über die untersuchte Länge definiert. Dabei gibt er keine Informationen über die Wellenlänge des Profils und ist relativ unsensibel gegenüber kleinen Profiländerungen.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx$$

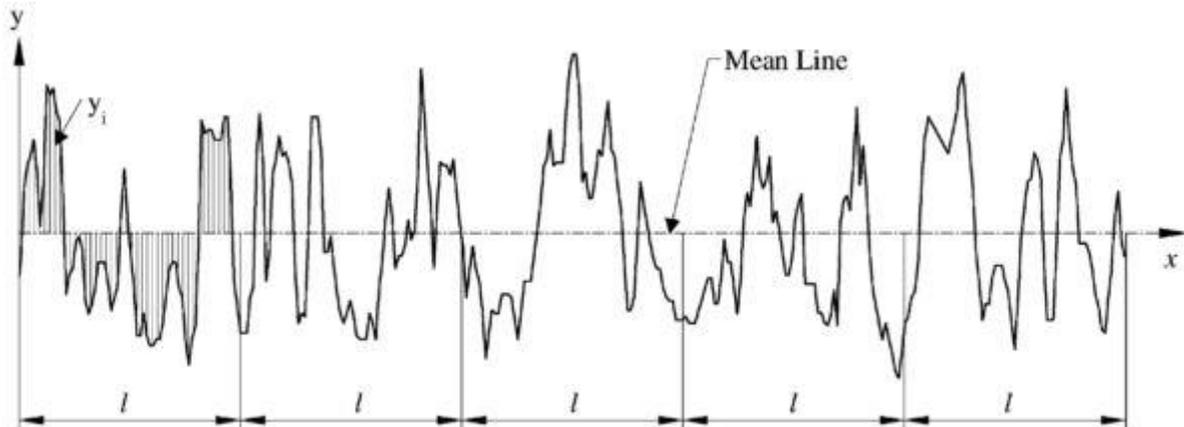


Abbildung 7 - Graphische Darstellung Arithmetischer Mittenrauwert [46]

- **Quadratische Rauheit R_q**

Dieser Wert beschreibt die Standardabweichung der Höhenverteilung und ist dabei sensibler als der arithmetische Mittenrauwert gegenüber großen Abweichungen von der Mittellinie.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l [y(x)]^2 dx}$$

- **Höhe der größten Profilspitze R_p**

Ist als Maximalhöhe des Profils über der Mittellinie innerhalb der untersuchten Länge definiert.

- **Tiefe des größten Profiltals R_v**

Ist als Maximaltiefe des Profils unterhalb der Mittellinie innerhalb der untersuchten Länge definiert.

- **Mittlere Höhe der Profilspitzen R_{pm}**

Ist als Mittelwert der Maximalhöhen der untersuchten Abschnitte des Profils definiert.

13 - Mittlere Höhe der Profilspitzen

$$R_{pm} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n R_{pi} \right)$$

- **Mittlere Höhe der Profiltäler R_{vm}**

Ist als Mittelwert der Maximaltiefen der untersuchten Abschnitte des Profils definiert.

14 - Mittlere Höhe der Profiltäler

$$R_{vm} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n R_{vi} \right)$$

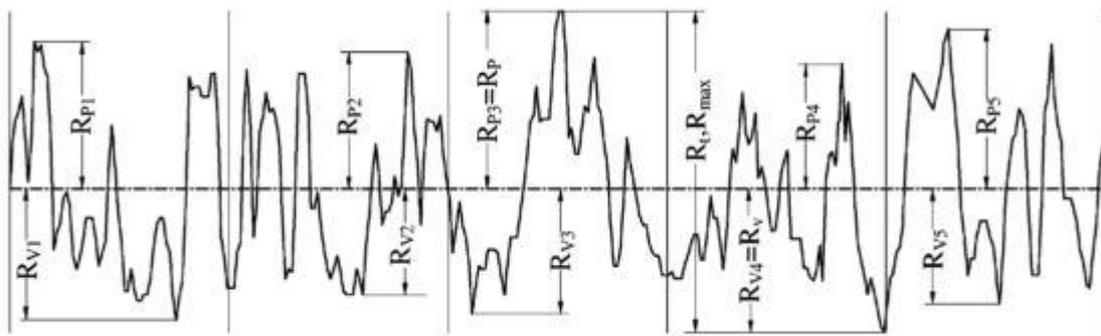


Abbildung 8 - Graphische Darstellung diverser Parameter [46]

- **Schiefe R_{sk}**

Die Schiefe des Profils nutzt die dritte Potenz der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Profilamplitude einer Einzelmessstrecke, um die Symmetrie gegenüber der Mittellinie zu beschreiben. Dabei hat eine symmetrische Höhenverteilung, z.B. ein Profil mit der gleichen Anzahl an Spitzen wie Tälern, eine Schiefe von 0. Profile mit mehr Spitzen als Tälern haben einen positiven Wert und Profile mit mehr Tälern als Spitzen einen negativen. Dies ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

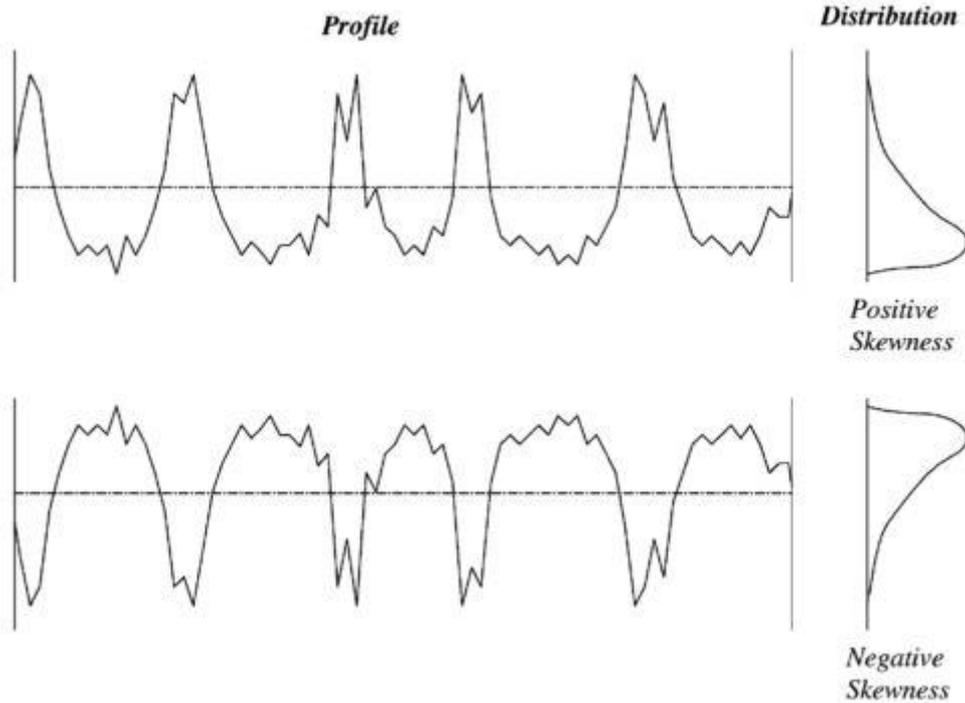


Abbildung 9 - Schematische Darstellung der Schiefe eines Profils [46]

Der Wert der Schiefe eines Profils hängt also davon ab, ob sich der Großteil des Profils unterhalb oder oberhalb der Mittellinie befindet. Mathematisch kann die Schiefe wie folgt ermittelt werden:

15 - Schiefe eines Profils

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \int_{-\infty}^{\infty} y^3 p(y) dy$$

- **Wölbung R_{ku}**

Die Wölbung eines Profils nutzt die vierte Potenz der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Profilamplitude einer Einzelmessstrecke, um die Schärfe des Profils zu beschreiben. Eine Struktur mit einer $R_{ku} < 3$ weist einen platykurtischen Verlauf auf und hat somit relativ wenige hohe Spitzen und tiefe Täler. Eine Struktur mit $R_{ku} > 3$ hat einen leptokurtischen Verlauf und besitzt somit relativ viele hohe Spitzen und tiefe Täler. Eine schematische Darstellung solcher Profile ist in Abbildung 10 dargestellt.

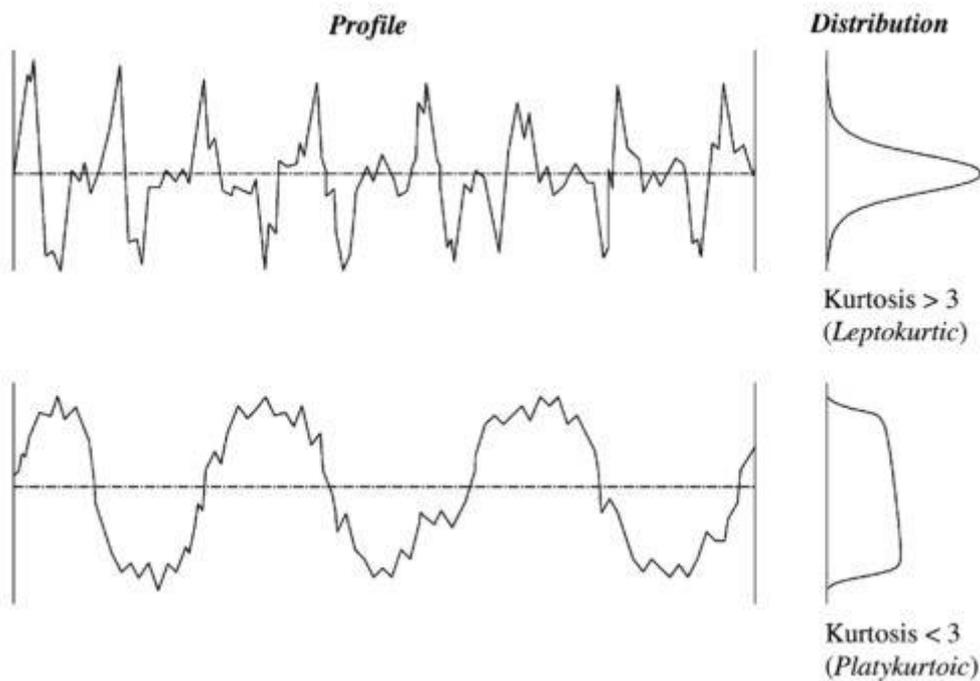


Abbildung 10 - Schematische Darstellung der Wölbung verschiedener Profile [46]

Mathematisch kann die Wölbung des Profils wie folgt ermittelt werden:

16 - Wölbung des Profils

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \int_{-\infty}^{\infty} y^4 p(y) dy$$

- **Materialanteil**

Ist ein Maß für die Tragfähigkeit einer Oberfläche, welche in Kontakt zu einer anderen steht. Er wird über die sogenannte tragfähige Länge t_p definiert, wobei diese Auskunft über den prozentuellen Anteil von festem Material auf einer bestimmten Profilhöhe gibt. Sie kann über folgende Formel mathematisch definiert werden:

17 - Materialtraganteil

$$t_p = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^n l_i$$

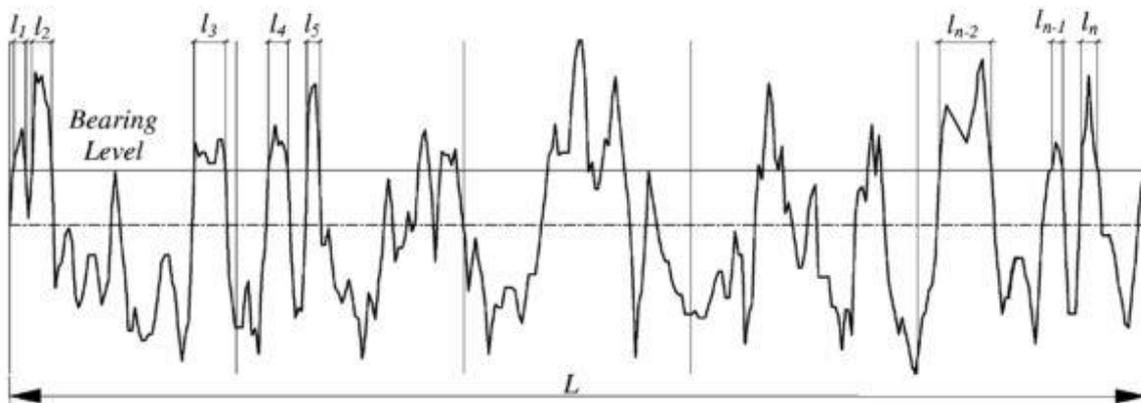


Abbildung 11 - Ermittlung der tragfähigen Länge eines Oberflächenprofils [46]

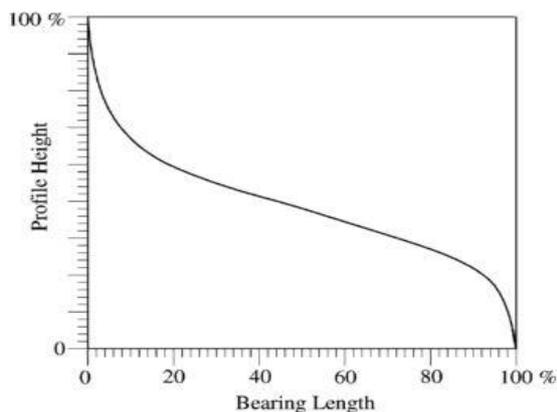


Abbildung 12 - Abbot Firestone Diagramm [46]

Abbildung 11 zeigt die Vorgangsweise zur Ermittlung der tragfähigen Länge für eine bestimmte Profilhöhe. Durch die Bestimmung der t_p über die gesamte Profilhöhe lässt sich ein sogenanntes „Abbot-Firestone-Diagramm“ darstellen. Dabei wird die tragfähige Länge gegenüber der Profilhöhe angegeben, siehe Abbildung 12. Diese Darstellung gibt somit wieder wieviel Fläche tatsächlich in Kontakt tre-

ten würde, wenn die Oberfläche bis zu einer bestimmten Profilhöhe abgetragen werden würde. Durch diese angegebenen Parameter lassen sich die in dieser Arbeit aufgeführten Strukturen gut charakterisieren und vergleichen.

3.3.6. Benetzung der Oberfläche

Spezielle Oberflächenstrukturen können auch dafür genutzt werden, Schmiermittel und andere Flüssigkeiten gezielt an bestimmte Stellen zu leiten. Um diese Effekte einsetzen zu können, müssen zunächst die grundlegenden Phänomene bei der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit verstanden werden.

Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit eine Oberfläche berührt, wird entweder eine kreisförmige dreidimensionale Kontaktlinie ausgebildet, welche ständig weiterwächst, bis die gesamte Oberfläche benetzt ist, oder die Kontaktlinie wächst bis zu einem bestimmten Radius und stoppt. Durch das Stoppen entsteht ein Tropfen in Form eines Kreissegments, wobei der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeits-

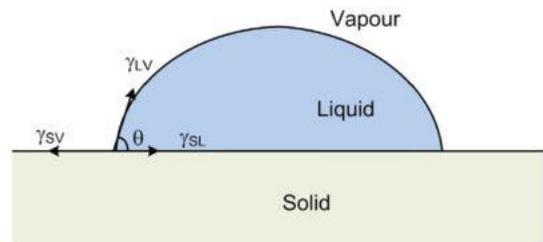


Abbildung 13 - Schematische Darstellung des Kontaktwinkels [48]

oberfläche und der Oberfläche des Feststoffs von der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Feststoffs, dem Umgebungsdruck und von der Topographie der Oberfläche abhängt. Welcher der Effekte auftritt und wie groß der sich einstellende Winkel ist, wurde durch die Young-Laplace-Gleichung definiert. Diese verbindet den Kontaktwinkel mit den Oberflächenspannungen der in Kontakt tretenden Medien. Hierbei steht S für den Feststoff (Solid), V für die Gasphase (Vapor) und L für die Flüssigkeit (Liquid). [47-49]

18 - Young-Laplace-Gleichung

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Diese Gleichung gilt aber nur bei glatten Oberflächen und gibt durch den Kontaktwinkel Auskunft über die Benetzbarkeit der Oberfläche. Für raue Oberflächen sind zwei Benetzungsarten möglich: Die Wenzel-Benetzung oder die Cassie-Baxter-Benetzung. Wenzel [50] zeigte als Erster, dass ein Tropfen auf einer rauen hydrophilen Oberfläche eine gleichmäßige Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase ausbildet. Die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff ist jedoch durch die Rauheit viel größer als bei einer glatten Probe und löst damit Superhydrophilie aus. [49] Dadurch muss

die Young-Laplace-Gleichung für diesen Fall mit einem Rauheitsparameter r modifiziert werden. [47, 50, 51]

19 - Zusammenhang glatte Oberfläche - raue Oberfläche

$$\cos \theta_{rough} = r * \cos \theta_{smooth}$$

20 - Rauheitsparameter nach Wenzel

$$r = \frac{\text{tatsächliche Fläche}}{\text{geometrische Fläche}}$$

Für Materialien mit moderaten hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächen erhöht die Rauheit die Oberflächenspannung. Dadurch kann der sich ausbreitende Tropfen bereits frühzeitig in einem metastabilen Zustand bei einem extrem hohen Kontaktwinkel gestoppt werden. Durch Vibrationen bzw. Erschütterungen kann dieser Zustand gelöst werden und der Tropfen bewegt sich bis zu seinem Equilibrium. Die Oberflächenstruktur hat einen starken Einfluss auf die Benetzung und die Ausbreitung. So benetzen Oberflächen mit Poren oder Einbuchtungen ähnlich wie Glatte. Strukturen mit Hügeln oder Stegen beeinflussen die Kontaktlinie deutlich und können Verzögerungen bzw. Beschleunigungen beim Ausbreiten verursachen. Dieses Verhalten wird als anisotropische Benetzung bezeichnet und ist nicht nur von der Oberflächenspannung und der Rauheit der Oberfläche, sondern auch von der geometrischen Form der Struktur, der Kantenschärfe, dem Steigungswinkel, der Strukturperiodizität, etc. abhängig. [51-53]

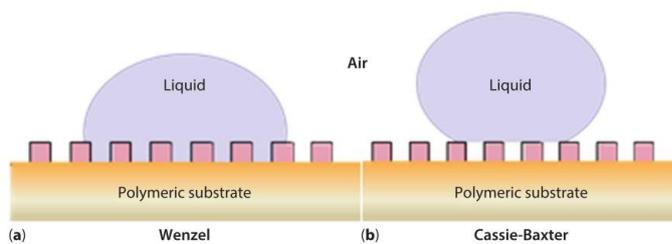


Abbildung 14 - Schematische Darstellung Wenzel und Cassie-Baxter Benetzung [60]

Im Fall einer Cassie-Baxter-Benetzung können kleine Luftbläschen bzw. Lufttaschen zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche des Festkörpers gefangen werden, wodurch es zu einem Kompositkontakt kommt. [49, 51] Diese Art von

Benetzung wird durch die Cassie-Baxter-Gleichung beschrieben. Wobei f dem Anteil des benetzten Festkörpers und θ dem Kontaktwinkel einer glatten Oberfläche entspricht und das Umgebungsmedium Luft ist. Ein schematischer Vergleich der verschiedenen Benetzungsarten ist in Abbildung 14 dargestellt.

$$\cos\theta_{CB} = f * \cos\theta + (f - 1)$$

Diese Art der Benetzung wird in der Natur zum Beispiel von der Lotuspflanze genutzt, um die Flüssigkeit gezielt abperlen zu lassen und so das Blatt von Verschmutzungen zu reinigen. Genau dieser Effekt war in den letzten Jahren vermehrt Fokus diverser Forschungsarbeiten, bei welchen unter anderem auch versucht wurde den weniger stabilen Cassie-Baxter-Zustand zu stabilisieren. [49]

Wie bereits zuvor erwähnt, kommt es bei gerichteten Texturen zur anisotropischen Ausbreitung und Benetzung. Auch dieser Effekt wird in der Natur genutzt. Als Beispiele können die Rillenstruktur von Schmetterlingsflügen sowie die Schindelstruktur von Reisblättern angeführt werden. [15] Derzeit wird in einer Vielzahl von Studien daran gearbeitet, genau diese strukturbedingte Hydrophobie und die damit verbundene Verzerrung des Tropfens, nachzuahmen. [17, 54] Dabei hat sich bei einer Studie [16] mit gerichteten Linienstrukturen eine deutlich bessere Benetzung senkrecht zur Struktur (kleinerer Kontaktwinkel) im Vergleich zur Benetzung parallel zur Struktur gezeigt. Die Verzerrung steigt mit der Größe des Tropfens an, wobei die Größe des Tropfens besondere Auswirkung auf den Kontaktwinkel hat. Denn erst durch ein ausreichend großes Tropfenvolumen wird die starke Verzerrung ermöglicht.

4. Methoden

4.1. Konstruktion

Die Probekörper wurden mittels *PTC Creo Parametric* konstruiert und als STL mit folgenden Einstellungen exportiert:

- Sehnenhöhe: 0,00001
- Winkel: 0,00001

Die somit erhaltenen STL-Dateien wurden mit Hilfe von *Autodesk Netfabb* geöffnet und weiterbehandelt. Dabei wurden die Bauteile auf der virtuellen Bauplattform platziert und anschließend in 0,01 mm Schichten „gesliced“. Die somit erhaltenen Schichten wurden als CLI exportiert, um diese an der „Hot Lithography“ Anlage öffnen und drucken zu können.

Für die Herstellung mit der DLP Anlage wurden die STL-Dateien auch aus *PTC Creo Parametric* entnommen und in die anlagenspezifische Vorbereitungssoftware eingespielt. In dieser Software konnten die Files ebenfalls auf einer virtuellen Bauplattform platziert und danach mit den für die Anlage relevanten Einstellungen exportiert werden.

4.2. Probenherstellung

4.2.1. Hot Lithography Anlage

Bei der Hot Lithography Anlage handelt es sich um eine Versuchsanlage der TU Wien in welcher ein Galvanometer-Scanner (*IntelliScan 10, Scanlab*) zwischen einem 405 nm Dioden-Laser und der Materialwanne verbaut ist. Das Grundprinzip der Anlage kann aus Abbildung 15 entnommen werden.

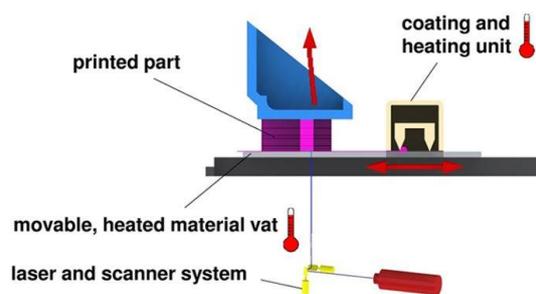


Abbildung 15 - Grundprinzip einer Hot Lithography Anlage [26]

Da es sich um eine Versuchsanlage handelt, konnten noch einige Modifizierungen bei den Fertigungs-Parametern durchgeführt werden. Als besonders zielführend haben sich folgende Einstellungen erwiesen:

- Für Evolution
 - Lasergeschwindigkeit: 16 m/s
 - Laserintensität: 30 %
 - Schichtdicke 10 μm
- Für Precision
 - Lasergeschwindigkeit: 12 m/s
 - Laserintensität: 90 %
 - Schichtdicke 10 μm

4.2.2. Digital Light Processing Anlage

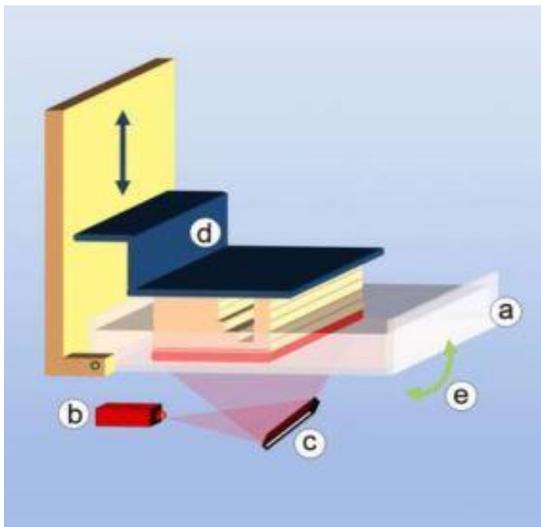


Abbildung 16 - Digital Light Processing Anlage [1]

Bei der Digital Light Processing Anlage handelt es sich um eine Versuchsanlage der TU Wien mit einer Pixelgröße von 25 μm und einer Bauplattformgröße von 30x50 mm. Der prinzipielle Aufbau der Anlage wird in Abbildung 16 dargestellt. Dabei entspricht (a) der mit Photopolymer gefüllte Wanne, (b) der LED-Lichtquelle, (c) dem DMD-Chip, (d) der beweglichen Bauplattform und (e) der neigbaren Plattform, die ermöglicht, das Bauteil schadenfrei von der Wanne zu lösen.

Bei der Belichtungsstudie für unser gewähltes Material hat sich folgende Einstellung als optimal herausgestellt:

- Belichtungszeit: 1 s
- Lichtintensität: 58 %
- Schichtdicke: 25 μm

4.2.3. Materialien

Die zur Probekörperherstellung verwendeten Materialien wurden von der *Cubicure GmbH* und der *Envision TEC GmbH* bezogen. Für die ersten Serien (1-3) wurde das Material mit dem Handelsnamen *Evolution* von *Cubicure* verwendet. Dabei handelt es sich um ein Hot Lithography - Photopolymer auf Methacrylat-Basis. Für die späteren

Serien an der Hot Lithography-Anlage wurde aus verschiedenen Gründen (siehe 5.4) auf das Material mit Handelsnamen *Precision* gewechselt. Für die Serie mit der Digital Light Processing Anlage wurde das Material mit der Kennung *R11* von *Envision TEC* verwendet. Das verwendete Material ist auch hier ein lichthärtendes System auf Methacrylat- /Acrylat-Basis.

4.3. Messmethoden

4.3.1. Digitalmikroskop

Das Mikroskop ist eine Weiterentwicklung der Lupe, um kleine Details in hoher Vergrößerung analysieren zu können. Dabei wurde zusätzlich zur einfachen Linse der Lupe eine weitere Abbildungsstufe eingeführt, um die erhöhte Vergrößerung für das Auge direkt zugänglich zu machen. Durch diese zusätzliche Stufe entsteht ein umgekehrtes und seitenverkehrtes Abbild des Objektes, welches durch verschiedene Prismen oder andere Ausführungen abgewandelt werden kann.

Digitalmikroskope sind eine Weiterentwicklung des Standard-Mikroskops und verzichten komplett auf den visuellen Einblick durch ein Okular. Dadurch sind nur eine relativ einfache Beleuchtung und eine einstufige Objekt-Bild-Abbildung notwendig. Das aufgenommene Bild wird über ein angeschlossenes Display wiedergegeben, jedoch kann durch die maximale Pixelgröße und die Augenauflösung kein vergleichbarer Bildeindruck erreicht werden. Durch die Vielzahl an Objektiven mit verschiedenster Vergrößerung und die durch Spezialsoftware ermöglichte verschiedenen Aufnahme- und Analysemodi ist das Digitalmikroskop jedoch eine gute Methode zur ersten Analyse und Charakterisierung von Strukturen und Bauteilen. [55]

Die erzeugten Strukturen wurden zur Erstuntersuchung und Charakterisierung an einem *Keyence VHX-6000* Digitalmikroskop untersucht. Dabei kamen Optiken mit Vergrößerungen von 20-200 bzw. von 100-1000 zum Einsatz.

4.3.2. Messschraube

Für die materialcharakteristischen Belichtungsstudien wurden Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm unter unterschiedlichen Belichtungsparametern hergestellt und anschließend mit einer Messschraube mit 0.01 mm Abstufung und einem Messbereich von 0-25 mm vermessen.



Abbildung 17 - Verwendete Messschraube

4.3.3. Weißlichtinterferometrie

Weißlichtinterferometrie (WLI) ist eine optische, berührungslose Technik zur Analyse von Oberflächen und Profilen. Im Vergleich zur Oberflächenmessung mittels Profilometrie oder Rastersondenmikroskopie hat sie daher nicht den Nachteil die Oberfläche berühren zu müssen und kann diese somit auch nicht beschädigen. Des Weiteren funktioniert die Messung mittels WLI schneller als eine Messung mittels Nahfeld-Mikroskopie, da dabei bauartbedingt nur ein Scan in eine Richtung (vertikal) benötigt wird. Da es sich um eine Interferometrie-Methode handelt, ist die vertikale Auflösung durch die Genauigkeit, mit welcher das reflektierte Signal analysiert werden kann, limitiert. Erreichbare Auflösungen liegen typischerweise im Bereich eines Tausendstels der mittleren Wellenlänge. [56] Um ausreichende Genauigkeit gewährleisten zu können, sind bei dieser Messmethode Kalibrierungsschritte notwendig. Da sich die Weißlichtinterferometrie immer größerer Beliebtheit erfreut, haben die Hersteller eine Vielzahl an spezieller Software entwickelt, um z.B. Filmdicken exakt messen zu können. Im Allgemeinen ist anzumerken, dass die Oberflächenrauigkeit bei einer Messung mit WLI eher überschätzt wird. Dieser Effekt tritt vor allem im unteren Nanometer-Bereich (10-300 nm) auf. [57]

Bei den für diese Arbeit verwendeten Anlagen handelt es sich um ein *Leica* DCM 3D und um ein *Zygo* NewView 200 Oberflächenmessgerät. Damit ist es möglich gleichzeitig Konfokal- als auch Hellfeldbilder zu erzeugen.

4.3.4. Infrarotspektroskopie

Als Spektroskopie wird die Summe von Methoden bezeichnet, die Strahlung zur Informationsgewinnung in Anteile unterschiedlicher Energie unterteilen und messen. Diese Analyse beruht darauf, dass alle uns umgebenden Objekte elektromagnetische Wellen emittieren oder reflektieren. Diese abgegebene oder reflektierte Strahlung gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des zu analysierenden Objekts. Dabei ist die Spektroskopie das Hilfsmittel, um Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge zu unterscheiden und zu messen. Bei der Infrarotspektroskopie werden dabei Wellenlängen zwischen 800 nm und 1 mm analysiert.

Auch wenn es eine Vielzahl unterschiedlicher Spektrometer gibt, basieren nahezu alle Anlagen auf demselben grundlegenden Aufbau. Dieses Set-Up besteht aus einer Lichtquelle, einem Spektralapparat vor und/oder hinter der Probe und einem Detektor, welcher an einen Computer angeschlossen ist. Die Lichtquelle kann dabei je nach betrachteter Wellenlänge eine Halogenquelle, eine Xenonquelle oder auch ein Laser sein.

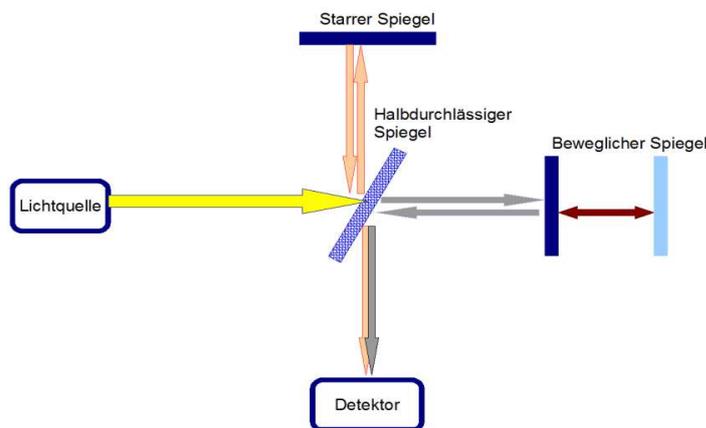


Abbildung 18 - FTIR Spektroskopie – Aufbau

<https://wissen.science-and-fun.de/kurse/grundlagen-der-ir-spektroskopie/aufnahme-von-ir-spektren/ir-prakt2a/>

Abrufdatum: 01.04.2019

Bei der Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) ist das Herzstück der Anlage ein Interferometer. Die Probe wird mit Weißlicht bestrahlt und erst durch die Fourier Transformation kann das am Detektor gemessene Interferenzsignal, in Abhängigkeit der Wegdifferenz eines Spiegels, in eine Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge über-

führt werden. Der grundlegende Aufbau wird in Abbildung 18 dargestellt. Das Weißlicht tritt in die Anlage ein und wird in zwei Strahlenteile aufgespalten. Nachdem beide Strahlengänge durch die Probe, die sich zwischen Detektor und dem halbdurchlässigen Spiegel befindet, durchgetreten sind, überlagern sie sich am Detektor. Durch den

beweglichen Spiegel, welcher während der Messung verschoben wird, entsteht am Detektor ein Interferenzsignal in Abhängigkeit des Spiegelweges. Für die unterschiedlichen Positionen des Spiegels interferieren unterschiedliche Wellenlängenanteile konstruktiv sowie destruktiv. Dadurch ergibt sich ein oszillierendes Interferenzmuster. Durch die Fourier Transformation in den Frequenzraum erhält man die vom Detektor gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl (Kehrwert der Wellenlänge). Diese wird grundsätzlich in cm^{-1} angegeben und ist die gängige Größe für die Darstellung der Spektren in der Infrarotspektroskopie. Die Auflösung eines FTIR-Spektrometers ist durch die maximale Weglänge des beweglichen Spiegels begrenzt. [55]

Bei der für diese Arbeit verwendeten Anlage handelt es sich um eine *Bruker* Tensor 27 mit einem Wellenzahlbereich von $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Es ist möglich Proben im Transmissions- und abgeschwächten Totalreflexions-Modus (ATR) zu messen, wobei die für diese Studie relevanten Untersuchungen ausschließlich mittels ATR durchgeführt wurden.

Bei Der ATR-Messmethode wird ein Kristall mit hohem Brechungsindex an die Oberfläche der Probekörper angelegt. Die Strahlung tritt durch diesen Kristall, das ATR-Element, hindurch und trifft auf die Oberfläche der Probe, wobei sich ein bestimmter Grenzwinkel durch die verschiedenen Brechungsindizes des Kristalls und der Probe ergibt. Die gesamte einfallende Strahlung wird reflektiert wenn dieser Grenzwinkel erreicht wurde. [58]

4.3.5. Tribometer

Das in dieser Arbeit verwendete Tribometer basiert auf einem linearen reziproken Aufbau. Das heißt, der Gegenpart zu der zu untersuchenden Oberfläche ist entweder ein Zylinder oder eine sphärische Kugel, die sich linear auf dem Probekörper hin und her bewegt. Der Testkörper kann dabei eine zylindrische Scheibe oder eine rechteckige Platte sein. Eine schematische Darstellung eines solchen Setups ist in Abbildung 19 dargestellt. Bei dieser Testmethode müssen die aufgebrachte Normalkraft, die Testdauer, die Bewegungsfrequenz, die Bewegungslänge und der verwendete Gegenkörper definiert werden.

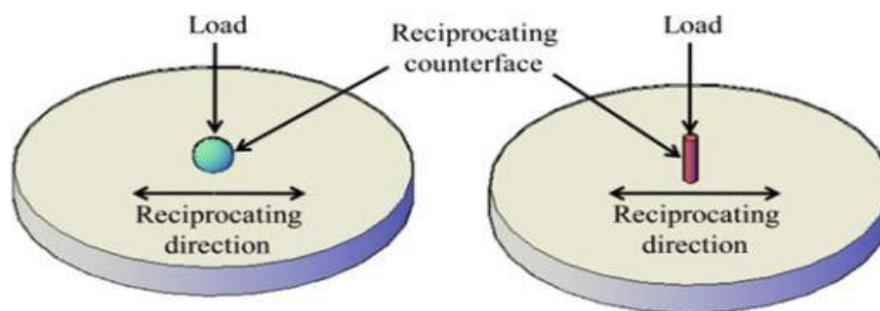


Abbildung 19 - Schematische Darstellung eines reziproken Set-ups [59]

Der Verschleiß der Probekörper kann bei dieser Testmethode entweder über den Massenverlust oder die Reduktion des Volumens ermittelt werden. [59] Der Reibkoeffizient wird durch das Verhältnis der entstehenden Reibkraft zur Normalkraft berechnet. Dabei wird die durch Reibung verursachte Kraft bei der Bewegung des Prüfkörpers gegenüber dem stationären Gegenkörper (Kugel oder Zylinder) mittels Kraftmessdosen bzw. Dehnmessstreifen gemessen. [11]

Bei den für diese Arbeit verwendeten Tribometer handelt es sich um Anlagen der Firma *Tetra* mit der Bezeichnung Basalt N2 und Basalt N1. Als Gegenkörper wurde eine 100Cr6 Stahlkugel mit 3 mm Durchmesser verwendet. Die Anpresskraft betrug 10 mN bzw. 40 mN für vereinzelte Messungen, wobei Analysen bei verschiedenen Frequenzen (1 Hz; 0,5 Hz;) gefahren wurden. Die Anzahl der Wiederholungen betrug 200 bei 1 und 0,5 Hz. Die Bewegungsamplitude betrug 1 mm und die Umgebungsbedingungen waren 24 °C und 57 % relative Luftfeuchtigkeit.

4.3.6. *Kontaktwinkelmessung*

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage basierte auf der „Methode des liegenden Tropfens“ bzw. „Sessile Drop Method“. Dabei wird ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung auf die Oberfläche des Probekörpers aufgebracht und der Randwinkel des Tropfens gemessen. Obwohl die Messung des Kontaktwinkels an sich relativ einfach ist, kann die Interpretation des gemessenen Winkels äußerst komplex sein. Daher empfiehlt es sich, den Fortschrittwinkel, den Rückzugswinkel und den Rutschwinkel zu messen, da diese direkt mit der Oberflächenbenetzbarkeit, der Adhäsion und der Haftung korrelieren. Um diese Winkel messen zu können, ist eine Testmethode namens „Needle-embedded Sessile Drop Method“ notwendig. Bei diesem Verfahren wird der Testtropfen auf die Oberfläche aufgebracht und die Flüssigkeitsmenge stetig mit einer Rate $<0.2 \mu\text{L/s}$ erhöht. Dabei wird der Fortschrittwinkel θ_A gemessen. Normalerweise wird das Experiment bei einem Tropfenvolumen von $20 \mu\text{L}$ gestoppt und ein paar Sekunden zur Stabilisation nicht verändert. Danach kann der Rückzugswinkel θ_R gemessen werden. Dafür wird dem Tropfen bei der gleichen Rate Flüssigkeit entzogen und der Kontaktwinkel gemessen. Eine andere Methode zur Bestimmung der zuvor beschriebenen Kontaktwinkel ist die „Tilting Plate Method“ bzw. „Methode mit geneigter Platte“. Bei diesem Verfahren wird ein Tropfen auf einer Platte aufgebracht, welche sich nach dem Aufbringen stetig neigt. Dadurch verändert sich die Form des Tropfens und der Fortschrittwinkel stellt sich in diesem Fall an der Vorderkante und der Rückzugswinkel an der Hinterkante des Tropfens ein. Der Neigungswinkel, bei dem der Tropfen zu rutschen beginnt, ist der sogenannte Rutschwinkel α . Bei Oberflächen mit hohen Kontaktwinkeln ist auf eine passende Tropfengröße zu achten, um den Kontaktwinkel korrekt bestimmen zu können. Der Tropfen sollte mindestens 2-3 Größenordnungen größer sein als die Abmessungen der Textur, jedoch auch klein genug, um nicht zu sehr durch die Schwerkraft verzerrt zu werden. [49, 60]

Die Kontaktwinkelmessungen wurden für diese Arbeit an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität des Saarlands in Saarbrücken durchgeführt. Dabei wurde ein einfaches Sessile Drop Verfahren angewandt, wobei ein Tropfen bi-distillierten Wassers mit dem Volumen von $2 \mu\text{l}$ auf die Oberfläche der Proben platziert wurde. Der

Kontaktwinkel wurde dann 5 Sekunden nach dem Absetzen des jeweiligen Tropfens analysiert.

4.3.7. Shore-Härtemessung

Die Shore-Härtemessung wird zur Bestimmung der Eindruckhärte von Kunststoffen und Elastomeren verwendet. Dabei werden nach DIN EN ISO 868 [61] zwei Typen unterschieden. Typ A für weichere Materialien, wie zum Beispiel Gummi, und Typ D für härtere Materialien, wie zum Beispiel Thermoplaste und Duroplaste. Bei der Prüfung wird ein

Eindruckkörper in den zu untersuchenden Probekörper eingedrückt und die Tiefe des Eindrucks gemessen. Form und Größe des Eindruckkörpers sowie die aufgebrachte Kraft und Vorgangsweise sind ebenfalls in der Norm beschrieben. Die in dieser Arbeit erstellen Probekörper fallen in die Kategorie der härteren Materialien, weswegen die Prüfmethode nach Typ-D zur Anwendung kam. Bei einer solchen Messung wird ein spitz zulaufender zylindrischer Eindruckkörper verwendet. Die genaue Geometrie kann man in Abbildung 20 sehen.

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Härteprüfgerät handelt es sich um ein Shore-D Prüfgerät der Firma Hildebrand mit einem 4000 g Zusatzgewicht. Der genaue Versuchsaufbau ist in Abbildung 21 ersichtlich.

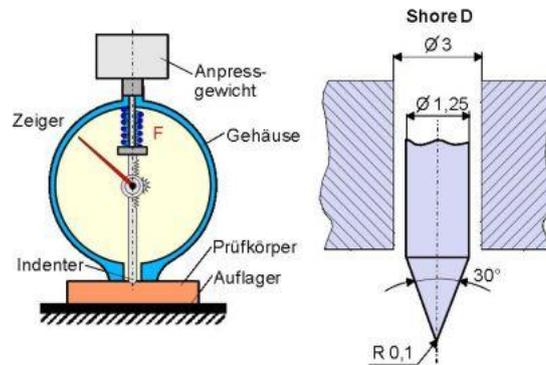


Abbildung 20 - Aufbau und Geometrie eines Shore Durometers

https://wiki.polymerservice-merse-burg.de/images/4/4e/Shore_Haerte_1.jpg

Abrufdatum: 29.04.2019



Abbildung 21 - Versuchsaufbau der Härtemessung

5. Ergebnisse

5.1. Belichtungsstudie Lithographie

Für die Belichtungsstudie an der Lithographie-Anlage wurden aus dem Material Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm auf einer Trägerfolie hergestellt, anschließend gereinigt und vermessen. Dabei wurde die Laserintensität schrittweise verringert, um einen Verlauf der Schichtdicke gegenüber der Intensität darstellen zu können.

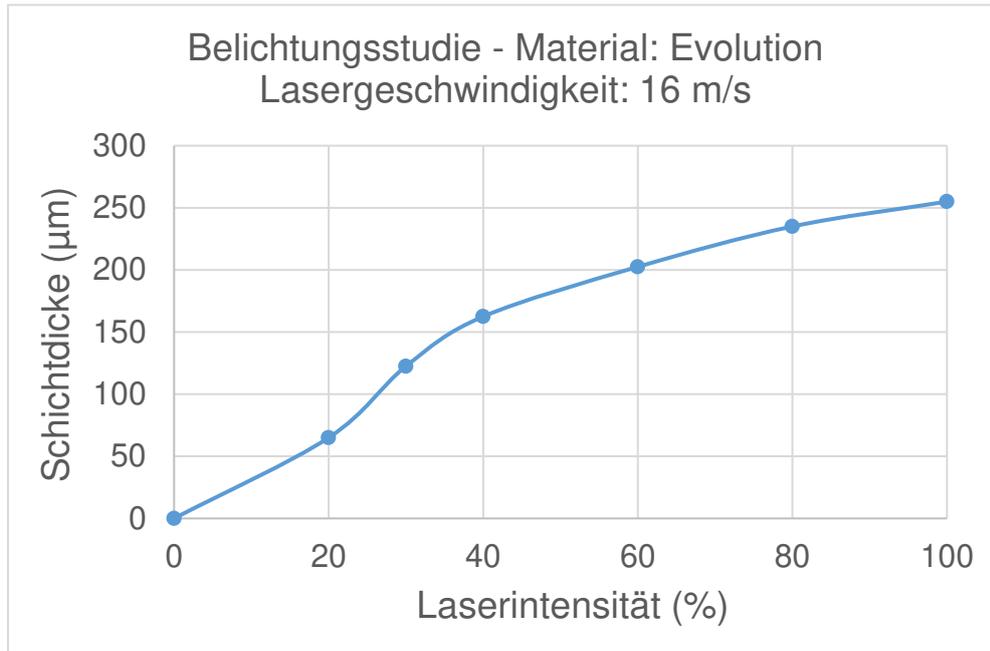


Abbildung 22 - Belichtungsstudie - Evolution 16 m/s

Bei der durchgeführten Belichtungsstudie mit dem Evolution Material hat sich gezeigt, dass stabile Plättchen erst ab einer Intensität von 30 % realisierbar sind. Daher wurde die Laserintensität für die endgültige Strukturherstellung der Probekörper mit diesem Material auf 30 % gesetzt.

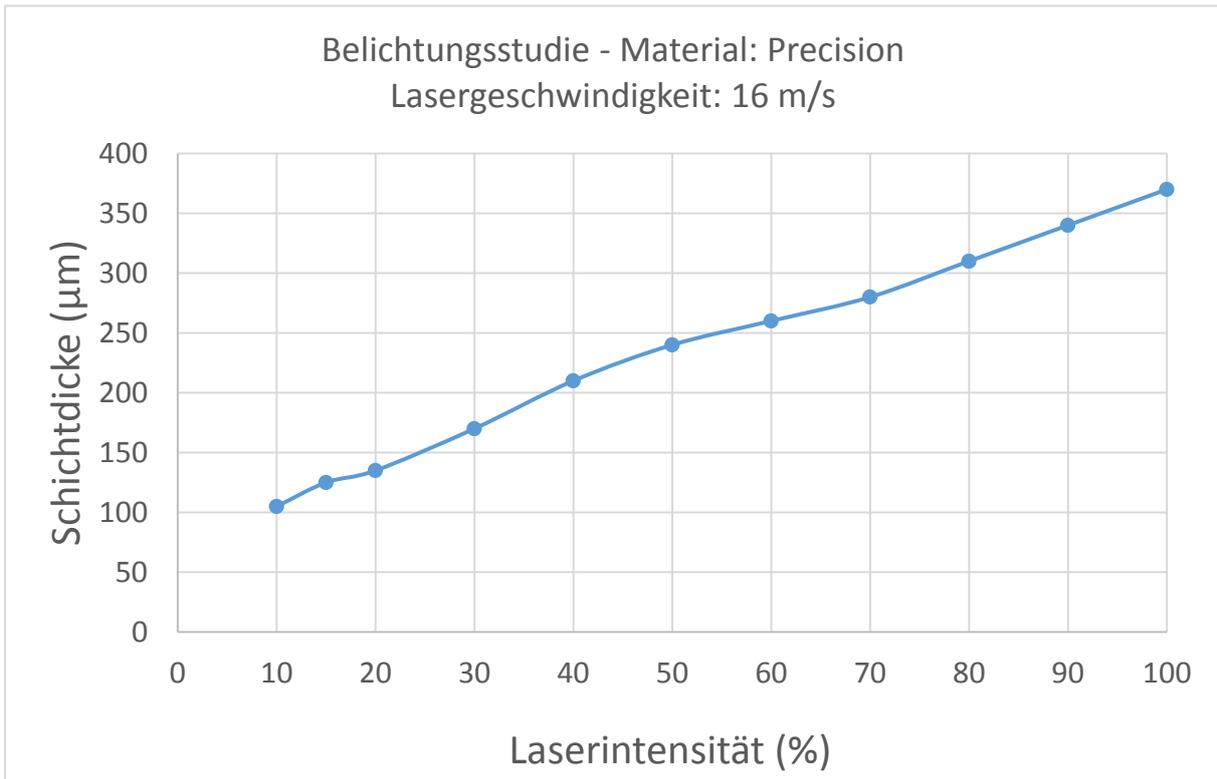


Abbildung 23 – Belichtungsstudie - Precision 16 m/s

Bei der durchgeführten Belichtungsstudie mit dem Precision Material (Abbildung 23) hat sich gezeigt, dass stabile Plättchen erst ab einer Intensität von 15 % realisierbar sind. Daher wurde die Laserintensität für die endgültige Strukturherstellung der Probekörper mit diesem Material auf 15 % gesetzt. Beim Aufbau der Strukturen am Probekörper konnte jedoch festgestellt werden, dass die Haftung der Schicht mit einer Intensität von 15 % nicht ausreichend ist, um ein Abreißen beim Abheben der Bauplattform zu verhindern. Deshalb wurde auf die Standardeinstellungen des Maschinenherstellers zurückgegriffen, wobei für die finale Modellserie die Intensität auf 90 % und die Bauschichtdicke für die Strukturschicht auf 10 µm reduziert wurden.

5.2. Belichtungsstudie Digital Light Processing

Für die Belichtungsstudie an der DLP-Anlage wurden aus dem Material Plättchen mit einem Durchmesser von 4 mm in der Materialwanne hergestellt, anschließend gereinigt und vermessen. Dabei wurde die Lichtintensität Schrittweise verringert, um einen Verlauf der Schichtdicke gegenüber der Intensität darstellen zu können.

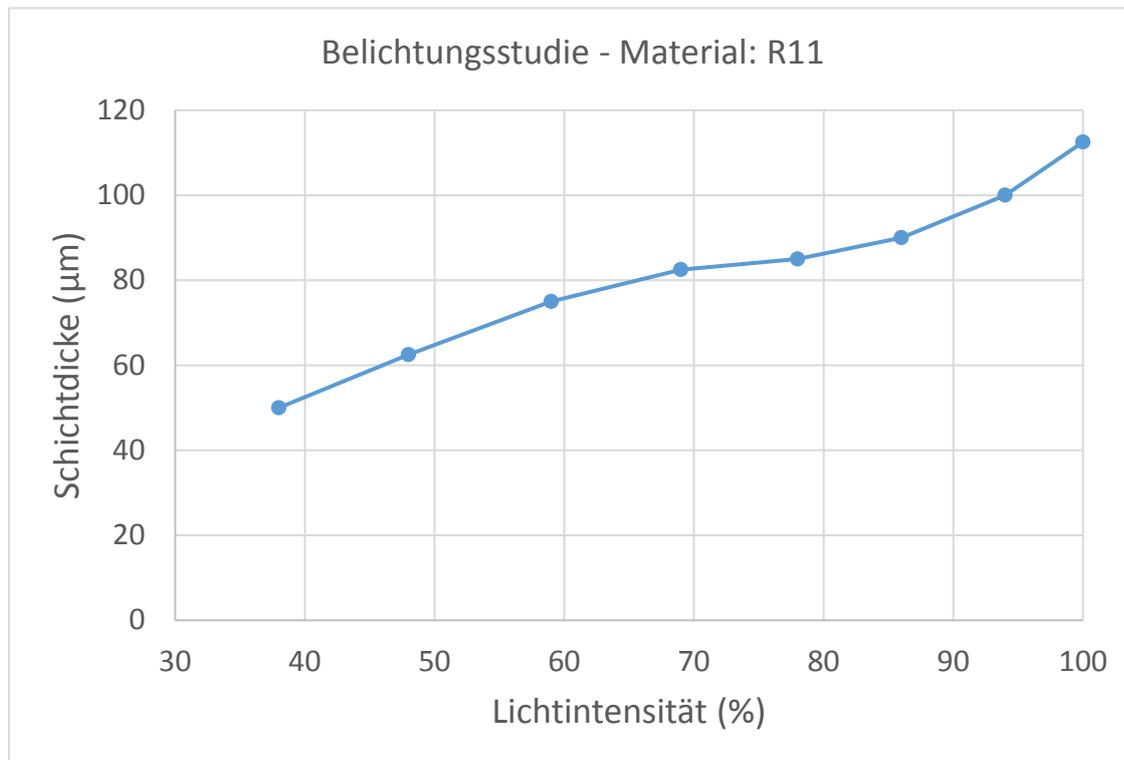
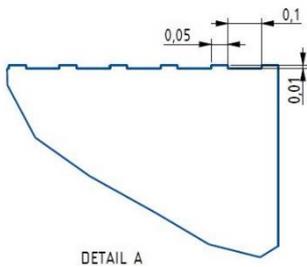


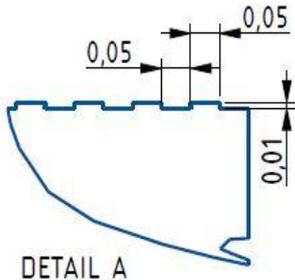
Abbildung 24 - Belichtungsstudie - R11

Die durchgeführte Studie hat gezeigt, dass eine Lichtintensität von 58 % eine Schichtdicke von 75 µm erzeugt und somit ideal geeignet ist, um eine Bauteilschichtdicke von 25 µm herzustellen. Alle weiteren Bauteile an der DLP-Anlage wurden daher mit dieser Intensität hergestellt.

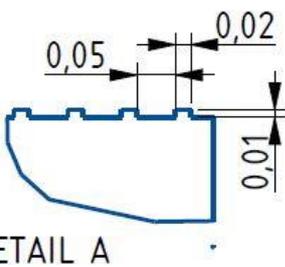
5.3. Herstellung der Serien 1&2



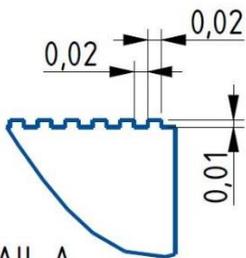
DETAIL A
Abbildung 25 - Detail Modell 1



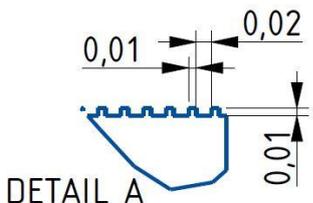
DETAIL A
Abbildung 26 - Detail Modell 2



DETAIL A
Abbildung 27 - Detail Modell 3



DETAIL A
Abbildung 28 - Detail Modell 4



DETAIL A
Abbildung 29 - Detail Modell 5

Für die Serien 1 & 2 wurden 5 unterschiedliche Modelle mit einem 20x20x3 mm Grundkörper und mit jeweils feiner werdenden Strukturen hergestellt. Die genauen Dimensionen können aus den Abbildungen 25 - 29 entnommen werden.

Die Herstellungsparameter von Serie 1 betragen 12 m/s bei einer Laserintensität von 100 % und einem Schichtaufbau von 100 μm . Dies entspricht den vom Hersteller empfohlenen Werten. Dabei konnte festgestellt werden, dass es zu einer Verbreiterung der durch das CAD-File vorgegebenen Stege und in weiterer Folge für feinere Strukturen zu einer Überlagerung kommt.

Die Herstellungsparameter für Serie 2 betragen 16 m/s bei einer Laserintensität von 40 % und einem Schichtaufbau von 50 μm . Die Intensität von 40 % wurde gewählt, da die bei der Belichtungsstudie ermittelte Schichtdicke von 162,5 μm dem dreifachen der geplanten Bauschichtdicke entsprechen sollte.

Auch bei Serie 2 konnten ähnliche Effekte wie bei Serie 1 entdeckt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die folgenden Produktionsschritte geplant: Die weiteren Serien sollten mit einer Schichtdicke von 10 μm aufgebaut werden, wobei ein Modell einfach belichtete Stege mit genügend Abstand zu den jeweils nächsten aufweisen sollte, um das Belichtungsverhalten der Anlage analysieren zu können.

5.4. Herstellung Serie 3

Für Serie 3 wurden verschiedene Modelle mit einem Grundkörper von 20x20x3 mm mittels „Hot Lithography“ hergestellt. Das verwendete Material war, wie auch in Serie 1 und 2, Evolution von *Cubicure*. Dabei wurden diesmal Modelle mit „Einzelstegen“ sowie Modelle mit flächendeckenden Strukturen produziert.

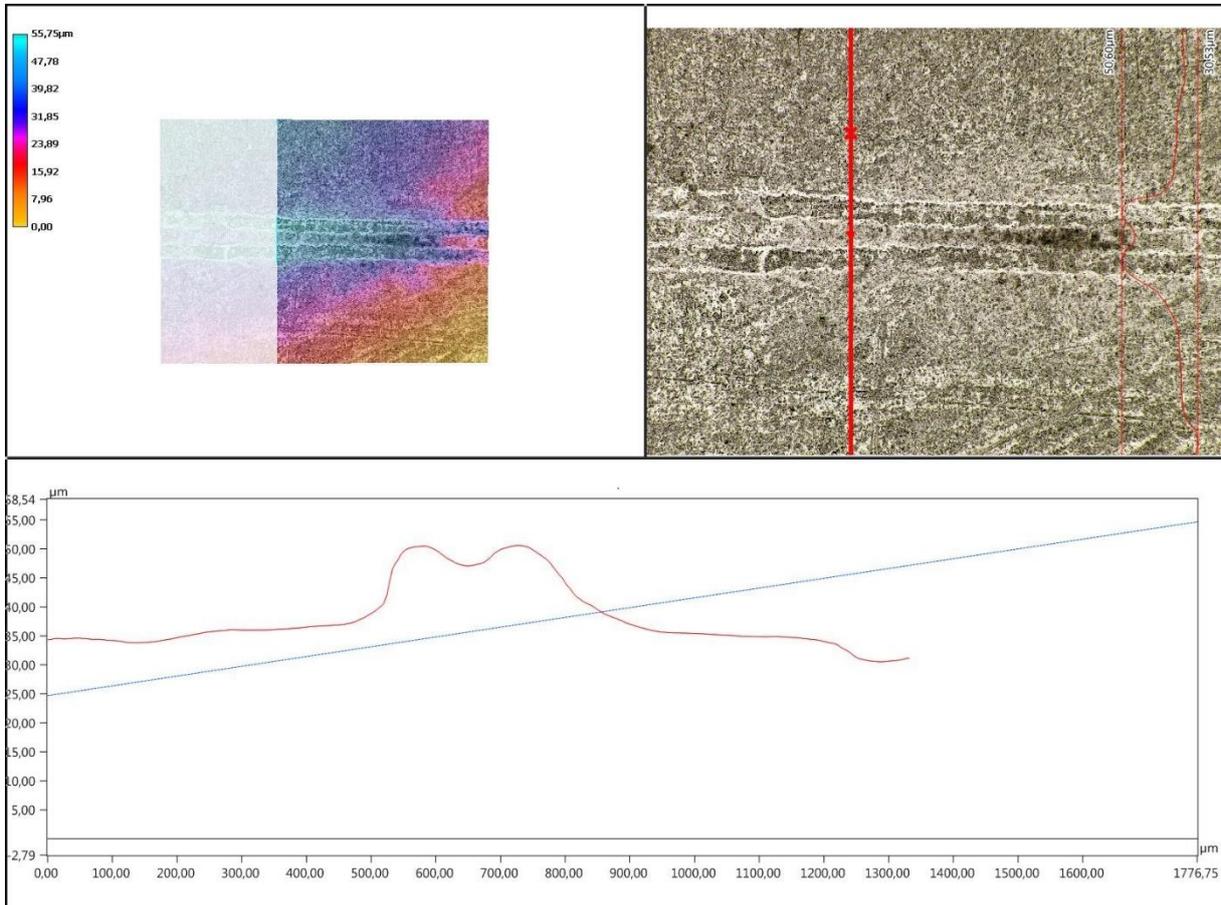


Abbildung 30 - Fehler bei Einzelstegherstellung - Serie 3

Bei den Untersuchungen im Digitalmikroskop haben sich diverse Probleme gezeigt. Die Einzelstege konnten im ersten Herstellungsversuch nicht einzeln aufgebaut werden, vielmehr zeigt sich eine Art „Doppelsteg“, siehe Abbildung 30.

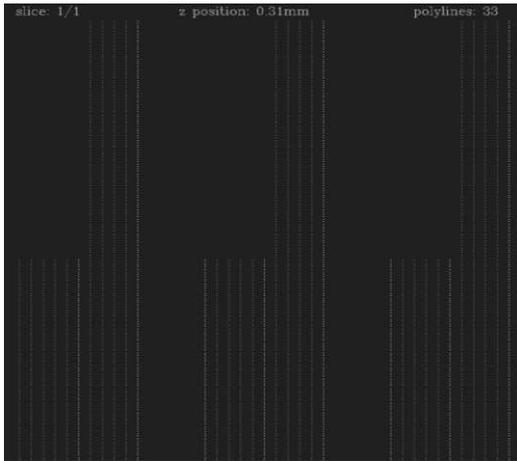


Abbildung 31 - Simulation des Strukturaufbaus

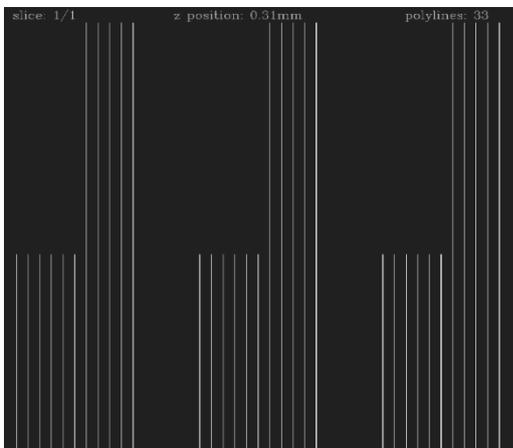


Abbildung 32 - Simulation des Strukturaufbaus (90°)

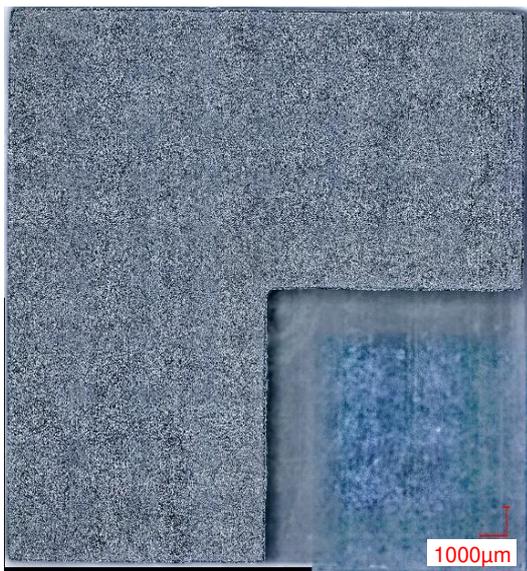


Abbildung 33 - Einzelsteg-Probekörper nach der Drehung um 90°

Dieser Fehler dürfte auf die Interpretation der Stege als eine Aneinanderreihung einer Vielzahl an Punkten zurückzuführen sein, siehe Abbildung 31. Um diesen Fehler zu beheben, wurden die Probekörper auf der Bauplatzform um 90° gedreht. Durch diese Maßnahme kann der Laser eine durchgehende Linie belichten und muss die Stege nicht durch Einzelpunkte aufbauen. Dieser Effekt ist zur Veranschaulichung mit Hilfe einer Simulation des Maschinenherstellers in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt.

Jedoch kam es bei der Herstellung der Probekörper nach der Drehung zu einem weiteren Problem. Wie in Abbildung 33 ersichtlich, konnte die Hot Lithography-Anlage keine Stege auf der Oberfläche aufbauen. Auf diesen Fehler wird in weiterer Folge bei der Herstellung von Serie 4 eingegangen.

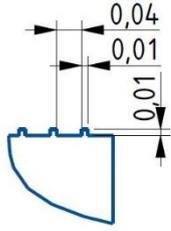


Abbildung 34 - Geometrie der Struktur der flächendeckend strukturierten Proben

Bei den Modellen mit flächendeckenden Strukturen zeigt sich keine eindeutige Korrelation zwischen der konstruierten Periodizität (siehe Abbildung 34) und der erhaltenen Bauteilstruktur. Dieser Fehler konnte auch durch eine Drehung der Probekörper und der damit verbundenen idealen Ausrichtung der Stegstrukturen, in Bewegungsrichtung des Laserspots, nicht verhindert werden und bedarf einer weiteren Untersuchung in einer nachfolgenden Herstellungsserie.

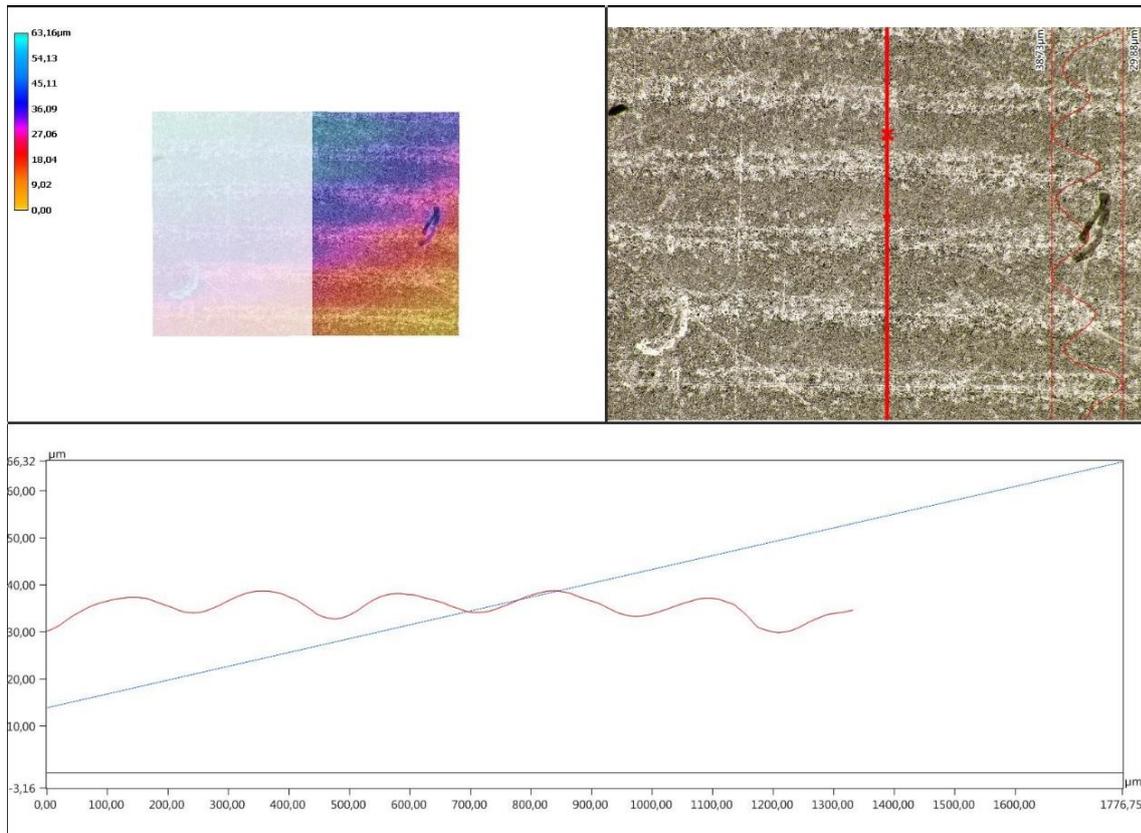


Abbildung 35 - Abweichende Wellenstruktur - Serie 3

Vermutlich beruht dieser Herstellungsfehler auf einer Fehlinterpretation der 0.01 mm breiten Stege des CAD-Files und wird bei der Konstruktion der nachfolgenden Serien berücksichtigt.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die hergestellten Stege eine Mindestbreite von 0.07 mm aufweisen und somit nicht geeignet sind, um eine Struktur mit einer Periodizität von 0.03 mm aufzubauen. (Abbildung 36) Dies kann bei einer Laserspotbreite von 0.02 mm auf zu starke Streuprozesse, an den im Material enthaltenen Füllstoffen, zurückgeführt werden. Daher wurde in weiterer Folge vom Material Evolution auf das Material mit dem Handelsnamen Precision, ebenfalls von der *Cubicure GmbH*, gewechselt.

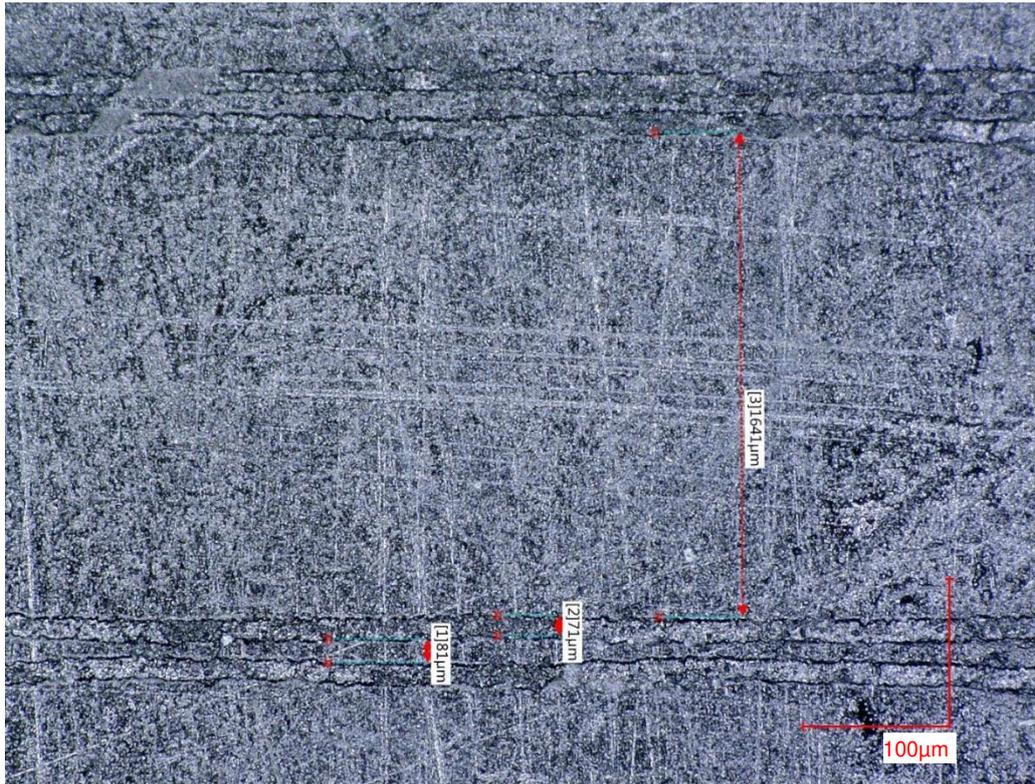


Abbildung 36 - Minimale Stegbreite - Serie 3

5.5. Herstellung Serie 4

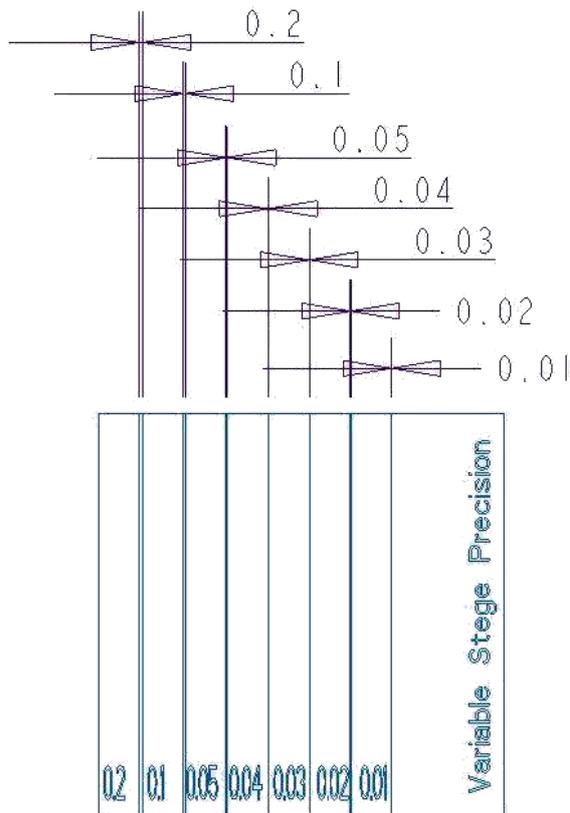


Abbildung 37 - CAD Modell des Probekörpers mit variabler Stegbreite

CAD-Modell des Probekörpers ist in Abbildung 37 ersichtlich. Um den Einfluss einer veränderten Steghöhe analysieren zu können, wurde neben einer Serie mit Struktur-

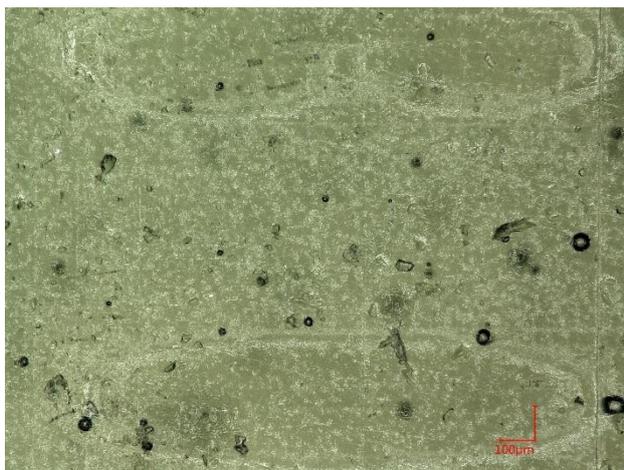


Abbildung 38 - Detailaufnahme Probekörper mit variabler Stegbreite

Wie zuvor beschreiben, haben sich bei der Herstellung der früheren Serien diverse Fehler aufgetan. Um diese beheben zu können, wurde für Serie 4 ein Materialwechsel von Evolution auf das Material mit Handelsnamen Precision, ebenfalls von der *Cubicure GmbH*, durchgeführt. Dieses Material basiert auch auf einer Metacrylat-Basis und enthält im Vergleich zu Evolution keine Füllstoffe, an denen es zu Streuprozessen kommen kann.

Um die mögliche Fehlinterpretation der Stege identifizieren zu können, wurde als erster Schritt ein Probekörper mit verschiedenen stetig dünner werdenden Stegen hergestellt. Das

höhe von 10 µm auch eine weitere mit einer Höhe von 25 µm hergestellt.

Beim ersten Herstellungsdurchgang konnten, wie auch schon bei Serie 3, keine Stege auf der Oberfläche aufgebaut werden. Dies ist in Abbildung 38 dargestellt. Hierbei sollte sich ein Steg mit der Breite von 30 µm zwischen den Zahlen befinden.

Nach Besprechungen mit dem Maschinenhersteller und aufgrund der immer wieder auftretenden Bugs während des Druckvorgangs, wurde beschlossen, die Beschichtungseinheit der Anlage zu tauschen.

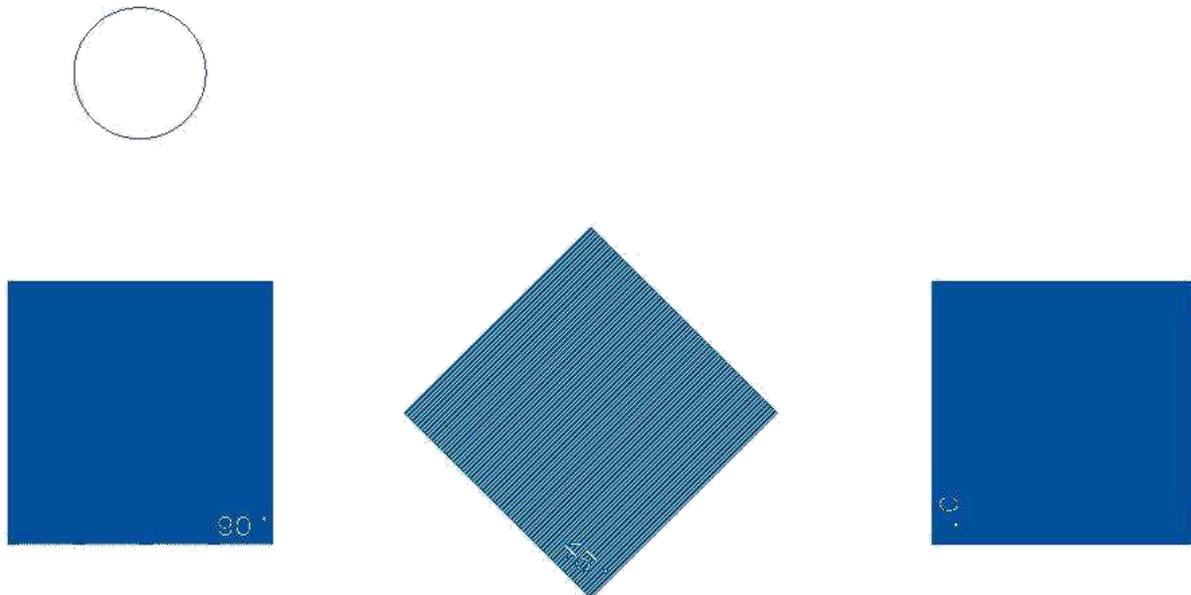


Abbildung 39 - Schematische Darstellung - Kontroll Baujob

Um auf mehrere mögliche Fehler eingehen zu können, wurde ein weiterer Job kreiert. Bei diesem befinden sich Probekörper mit 100 μm Stegen und 100 μm Tälern, jeweils um 45° Grad zur Belichtungsbewegung verdreht, nebeneinander. Somit erhalten wir drei unterschiedlich belichtete Probekörper: Einen mit 0°, einen mit 45° und einen mit 90°. Dabei soll analysiert werden, wie das System mit den unterschiedlichen Orientierungen zurechtkommt. Um sicher zu gehen, dass kein Fehler beim Herstellen der letzten Bauteilschicht durch vorprogrammierte Parameter entsteht, wurde des Weiteren ein Zylinder mit Durchmesser von 10 mm und einer Bauteilhöhe von 3,4 mm neben die benötigten Probekörper platziert. Die schematische Darstellung der Platzierung auf der Bauplatzform kann aus Abbildung 39 entnommen werden.



Abbildung 40 - Ablösen der Struktur bei einer Belichtungsintensität von 15 %

Da es bei diesem Druckjob zum Ablösen der aufgetragenen Struktur gekommen ist, siehe Abbildung 40, wurde der gleiche Job mit Standardeinstellungen des Herstellers, jedoch mit Änderung der Schichthöhen für die Struktur- schichten auf 0.01 mm, gedruckt. Diese Änderung war schlussendlich zielführend, um diese Stege aufbauen zu können, wobei es hier zu eindeutigen Unterschieden in der Steg- breite, je nach Orientierung, gekommen ist.

Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt und sind auf die Interpretation der Stege durch Linien bzw. einzelne Punkte zurückzuführen.

Diese Unterschiede sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt und sind auf die Interpretation der Stege durch Linien bzw. einzelne Punkte zurückzuführen.



Abbildung 41 - Detailaufnahme der Probekörper mit 45° Orientierung

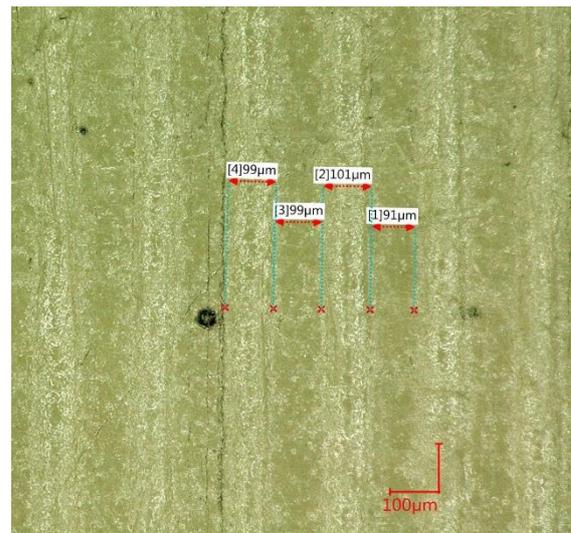


Abbildung 42 - Detailaufnahme der Probekörper mit 0° Orientierung

Als nächster Schritt wurde ein Druckjob mit Probekörpern mit dem halben und einem Viertel des Abstands erstellt und gedruckt. Dabei wurden die Probekörper bereits gezielt mit einer 0° Ausrichtung platziert. Dabei hat sich gezeigt, dass beide Periodizitäten problemlos druckbar sind, jedoch haben sich bei den Probekörpern mit Stegbreite von 0,05 mm die Unebenheiten der Materialwanne deutlich am Bauteil abgezeichnet, siehe Abbildung 44. Um diesen Fehler bei den weiteren Druckjobs zu verhindern, wurden die Probekörper in einem anderen Bereich der Bauplattform platziert.

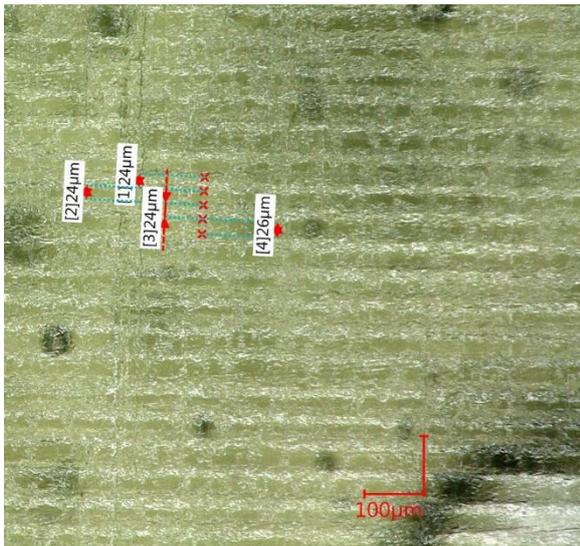


Abbildung 43 - Detailaufnahme Probekörper mit Stegbreite von 0,025 mm

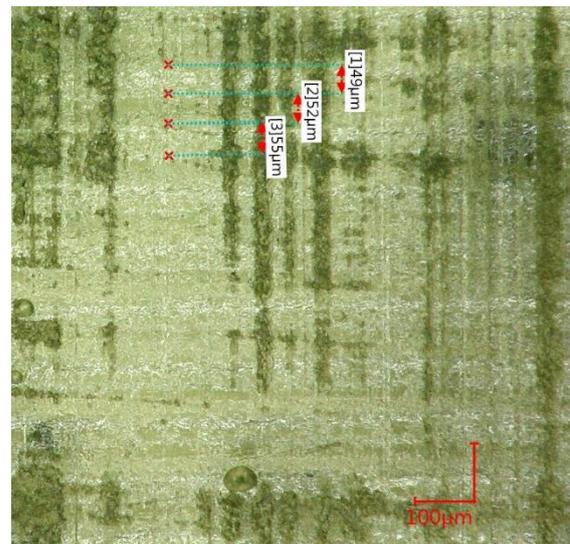


Abbildung 44 - Detailaufnahme Probekörper mit Stegbreite von 0,05 mm

Nach dieser Serie wurde eine Weitere mit den minimal möglichen Stegbreiten erstellt und gedruckt. Die Stege und Täler entsprechen der Laserspotbreite von 20 μm . Die Höhe der Struktur wurde auf die minimale Höhe von 10 μm eingestellt. Die restlichen Einstellungen wurden von den Standardeinstellungen des Maschinenherstellers übernommen. Die dabei hergestellten Strukturen, siehe Abbildung 45, zeigen eine eher unregelmäßige Struktur. Daher wurde für die finale Serie eine Struktur mit 25 μm Stegen und Tälern gewählt. Zusätzlich lässt sich dadurch die Struktur auch gut mit der finalen Serie der Digital Light Processing Proben vergleichen, siehe Abbildung 72.

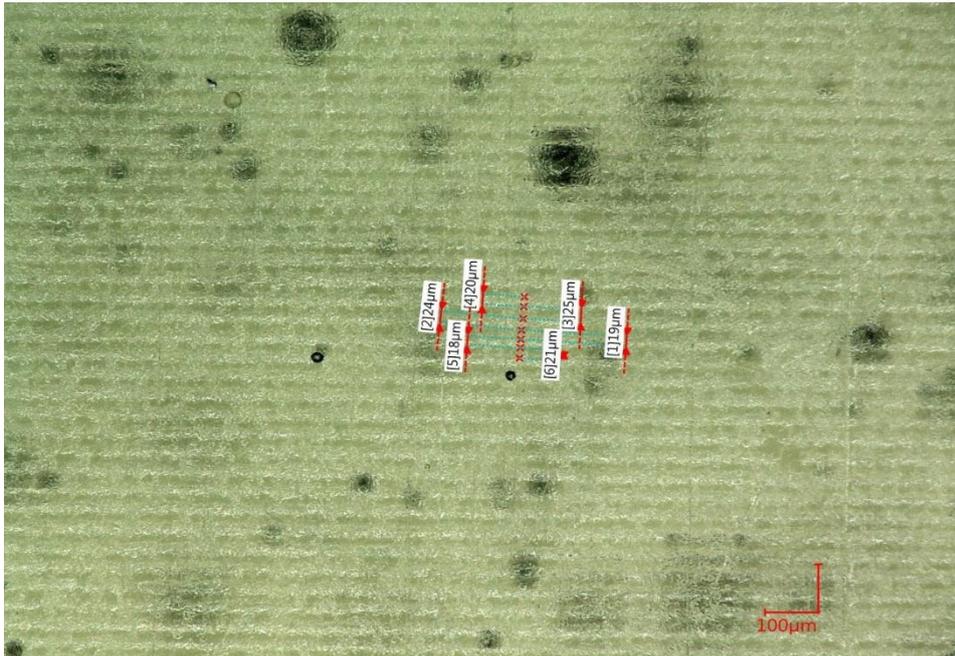


Abbildung 45 – Detailaufnahme Probekörper mit minimaler Stegbreite

Die gewählte Struktur für die finale Serie der Hot Lithography Proben ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Herstellungsparameter wurden von den Standardeinstellungen übernommen, jedoch wurde die Bauschichthöhe für die Struktur von 50 µm auf 10 µm und die Belichtungsintensität von 100 % auf 90 % reduziert.

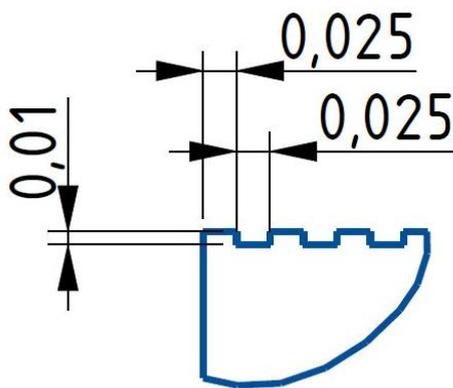


Abbildung 46 – Detail - Modell Final – Hot Lithography

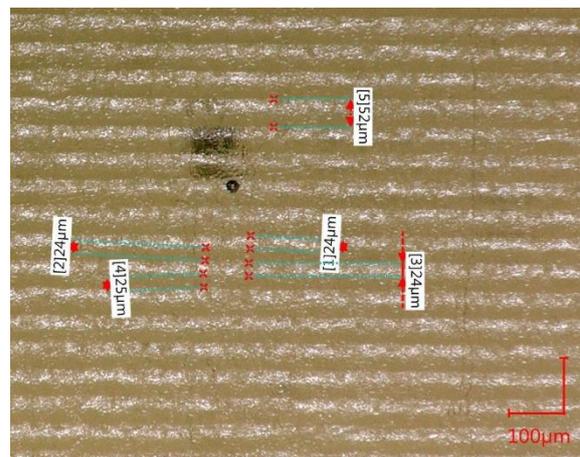


Abbildung 47 - Detailaufnahme - Probekörper mit finaler Struktur - Hot Lithography

5.6. Finale Serie - Hot Lithography

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine endgültige Serie mit der Hot Lithography-Anlage hergestellt. Die Herstellungsparameter wurden, wie zuvor beschrieben, übernommen. Daher wurden 12 Probekörper mit den Grundmaßen von 20x20x3 mm und einer flächendeckenden Struktur gemäß Abbildung 46 hergestellt. Um die Eigenschaften mit unstrukturierten Proben vergleichen zu können, wurden auch 12 glatte Referenzproben mit den Grundmaßen von 20x20x3 mm produziert. Von diesen Probekörpern wurden 3 Stück zur weiteren Strukturierung mittels Femtosekundenlaser an den Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe (Prof. Dr. Frank Mücklich) der Universität des Saarlandes gesendet. Die nachträglich aufgebrachte Struktur entspricht in der Periodizität der Struktur der AM-Proben. Lediglich die Tiefe, sowie die Form, wie später in Kapitel 5.6.1 beschrieben wird, unterscheiden sich von den einfach strukturierten Proben.

Somit können für die weiteren Untersuchungen drei Arten von Probekörpern unterschieden werden:

- Mittels Additive Manufacturing strukturierte Probekörper (1)
- Mittels Femtosekundenlaser behandelte Probekörper (2)
- Glatte Probekörper ohne zusätzliche Struktur (3)

5.6.1. Topographiemessung mittels WLI

Zur Auswertung der genauen Topographie wurden verschiedene Anlagen verwendet. Zum Einsatz kam unter anderem ein *Zeiss Axio Imager M2m* und ein *Leica DCM 3D* Mikroskop. Die Weißlichtinterferenz-Analysen der laserstrukturierten Proben wurden mit einem *Zygo NewView 200* Interferometer durchgeführt.

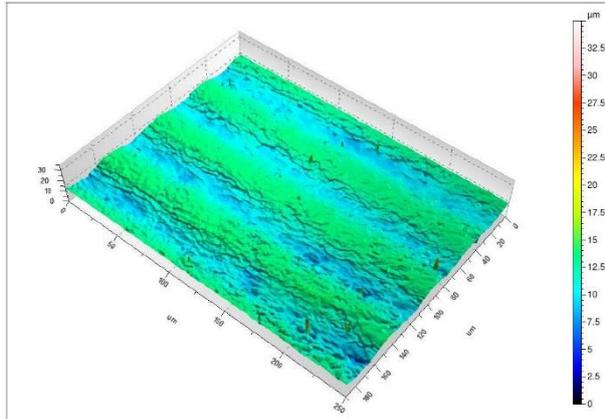


Abbildung 48 - 3D Darstellung der Strukturanalyse der gedruckten Probekörper

Die ermittelte Struktur der gedruckten Proben ist in Abbildung 48 dargestellt. Dabei zeigt sich eine geradlinige Wellenstruktur mit einer durchschnittlichen Höhendifferenz von $5,77 \mu\text{m}$ und einer Periodizität von $50 \mu\text{m}$.

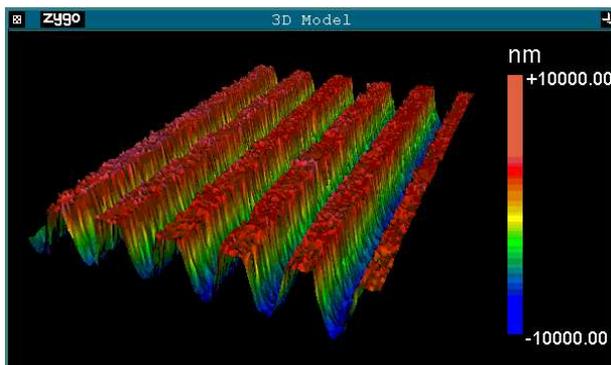


Abbildung 49 - 3D Darstellung der WLI Analyse der Laserstrukturierten Probekörper

Die Analyse der Struktur der laserbehandelten Probekörper ist in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt. Dabei zeigt sich eine schöne geradlinige Rillenstruktur. Die Periodizität beträgt $45 \mu\text{m}$ und ist somit vergleichbar mit der mittels Hot Lithography hergestellten Struktur. Bei der Tiefe unterscheiden sich die durch die verschiedenen Verfahren hergestellten Proben jedoch deutlich. Die nachträglich behandelten Proben haben im Durchschnitt eine Strukturtiefe von $15,98 \mu\text{m}$ und die gedruckten Proben eine Tiefe von $5,77 \mu\text{m}$.

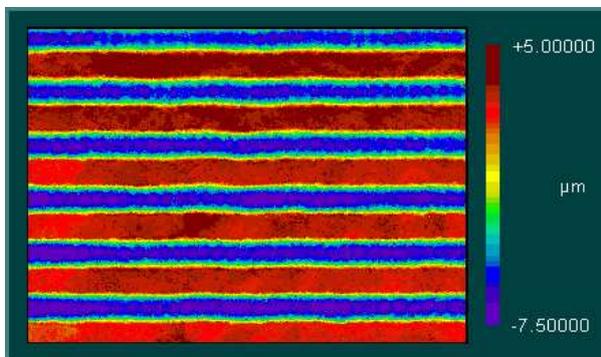


Abbildung 50 - 2D Darstellung der WLI Analyse der Laserstrukturierten Probekörper

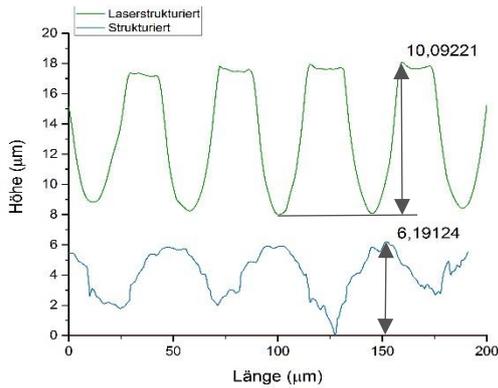


Abbildung 51 - Vergleich der Strukturen - Hot Lithography

Der direkte Vergleich der hergestellten Strukturen ist in Abbildung 51 dargestellt. Dabei zeigen sich die Unterschiede der Profile sehr deutlich. Die laserstrukturierten Proben weisen relativ schmale und hohe Stege auf. Die Struktur der gedruckten Proben entspricht dagegen eher einer breiten sinusförmigen Welle.

Aufgrund der sich stark voneinander unterscheidenden Profile, wurde neben dem Abbot-Firestone-Diagramm (Abbildung 52), auch ein abgewandeltes Traganteil-Diagramm erstellt, siehe Abbildung 53.

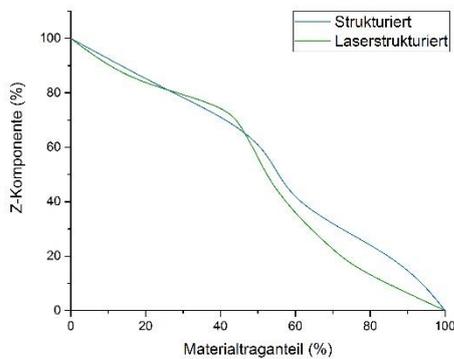


Abbildung 52 - Abbot-Firestone Diagramm - Hot Lithography

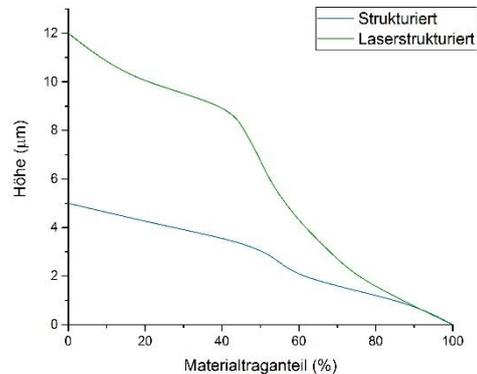


Abbildung 53 - Vergleich des Materialtraganteils über die tatsächliche Strukturhöhe

Da das Abbot-Firestone Diagramm nur relative Werte aufzeigt, unterscheiden sich die erstellten Strukturen in Bezug auf ihren Traganteil nur gering voneinander. Beim Vergleich der absoluten Höhen zeigt sich jedoch, dass eine Höhenreduktion von 2 µm beim laserstrukturierten Probekörper nur zu einem Traganteil von etwa 20 % führt. Die gedruckten Probekörper weisen bei der gleichen Höhenreduktion bereits einen Traganteil von 50 % auf.

Die für die Strukturen charakteristischen Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet. Beim Vergleich der prozentuellen Abweichungen werden die Unterschiede der beiden Strukturen noch einmal deutlich hervorgehoben.

Tabelle 1 - Charakteristische Strukturwerte - Hot Lithography

	Max. Spannweite PV	Arith. Mittenrauwert R _a	Quad. Rauheit R _q	Schiefe R _{sk}	Kurtosis R _{ku}
HL-Struktur	5,77	1,23	1,16	-0,24	-1,16
Laserstrukturiert	15,98	3,41	3,80	-0,11	-1,67
Referenz	4,97	0,25	0,34	0,58	-0,60
%-Abweichung	276,87%	276,67%	326,86%	46,90%	143,86%

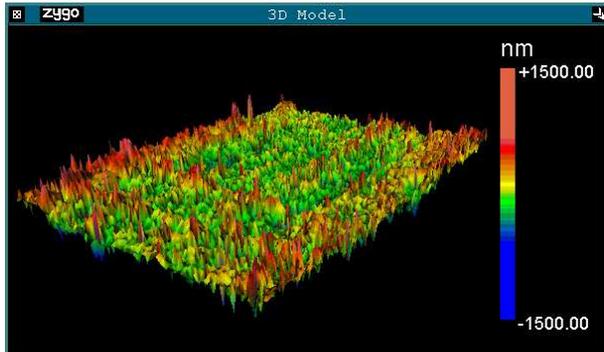


Abbildung 54 - 3D Darstellung der WLI Analyse der Referenzproben

Die Referenzproben wurden ebenfalls mittels WLI untersucht. Dabei zeigt sich eine gewisse Rauheit, die aber keine klar erkennbare Struktur aufweist, siehe Abbildung 54. Dabei erreicht die maximale Spannweite der Proben annähernd die Werte der strukturierten Proben. Jedoch ist der Unterschied klar im arithmetischen Mittenrauwert bzw. der quadratischen

Rauheit erkennbar. Hier erreichen die strukturierten Proben Werte von 1,23 μm bzw. 1,16 μm und die Referenzproben nur 0,25 μm bzw. 0,34 μm . Des Weiteren haben die strukturierten Proben eine negative Schiefe und die glatten Probekörper weisen hier positive Werte auf.

5.6.2. Chemische Zusammensetzung mittels FTIR

Die chemische Zusammensetzung, bzw. eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung, wurde an einem *Bruker Tensor 27* Infrarot-Spektrometer analysiert. Dabei wurden mehrere Messpunkte an den Probekörpern der Kategorie 1, 2 und 3 durchgeführt. Die dabei erhaltenen Messkurven sind Abbildung 55 dargestellt. Zusätzlich zu den bereits ausgehärteten Proben wurden auch Messspektren des Ausgangsmaterials aufgenommen. Dabei soll die chemische Veränderung während des Aushärteprozess analysiert werden.

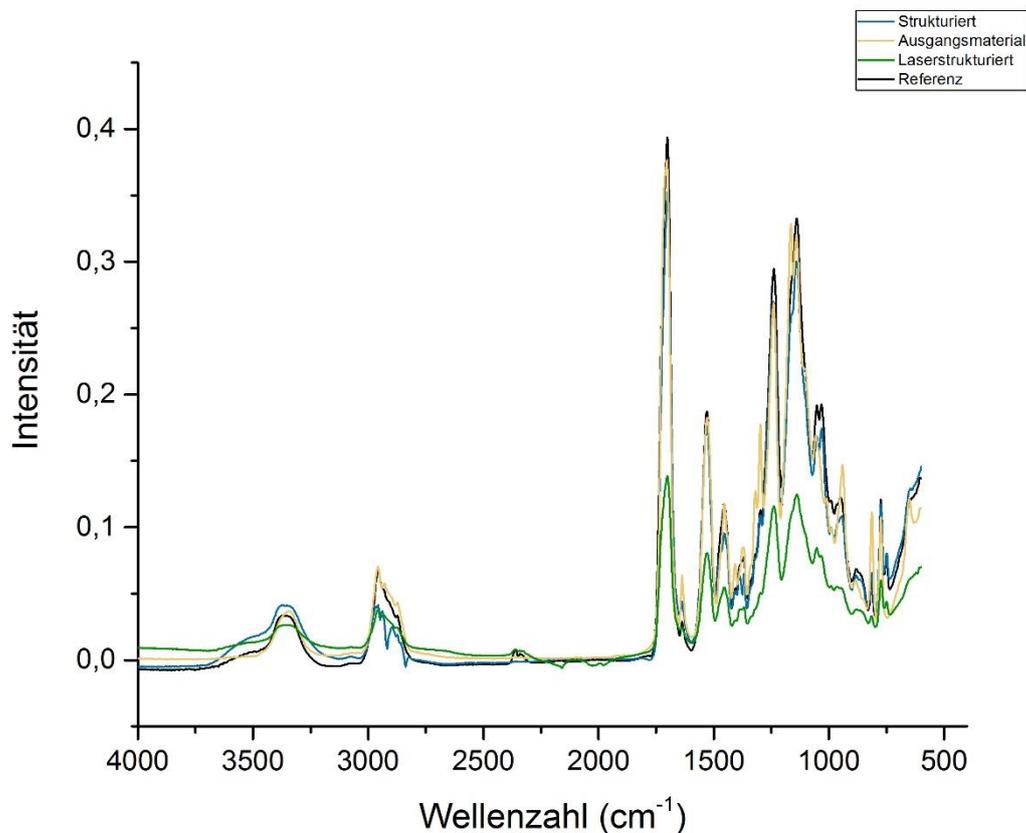


Abbildung 55 - Messkurven FTIR - Hot Lithography

Die oberhalb dargestellten Messkurven zeigen, dass es zu keinen Unterschieden zwischen den Referenzproben (3) und den strukturierten Proben (1) kommt. Im Vergleich dazu ist bei den laserstrukturierten Proben ein deutlicher Abfall in der Messintensität zu erkennen. Dies dürfte auf die Oberflächenstruktur dieser Probekörper zurückzuführen sein. Wie schon in Kapitel 5.6.1 beschrieben, weist das laserstrukturierte Profil

schon bei einer geringeren Höhenreduktion einen hohen Materialtraganteil auf. Daher dürfte sich diese Struktur nicht so stark durch die Anpressvorrichtung des Spektrometers verformen lassen. Somit ist der flächendeckende Kontakt mit dem ATR-Prisma nicht vollständig gewährleistet. Um eine klare Aussage über eine chemische Veränderung treffen zu können, müssen die Messkurven normalisiert werden. [62] Die Normalisierung wurde mit Origin Pro durchgeführt. Die normalisierten Messkurven sind in Abbildung 56 dargestellt. Dabei wurde der Peak mit der höchstgemessenen Intensität als Referenz genommen und das restliche Spektrum danach skaliert.

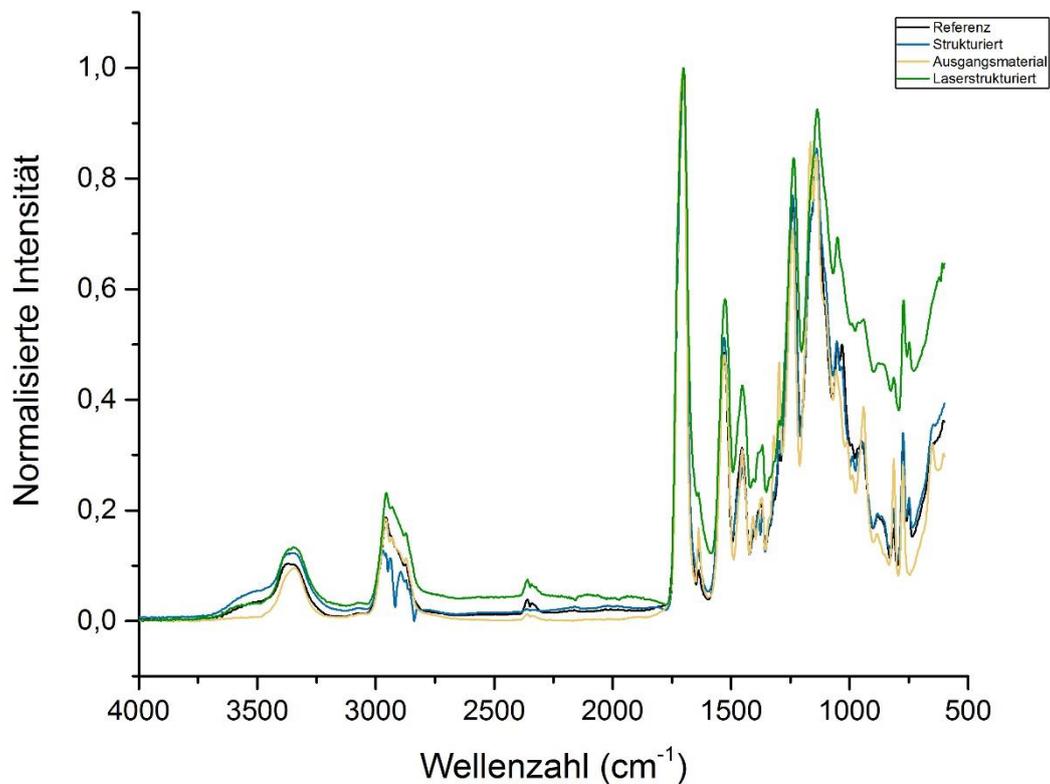


Abbildung 56 - Normalisierte Messkurven - FTIR - Hot Lithography

Bei der Analyse der normalisierten Messkurven zeigt sich, dass die laserstrukturierten Proben im Vergleich zu allen anderen Probekörpern einen deutlich höheren Absorptionsanteil im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 600 cm^{-1} haben. Teilweise dürfte dieser

Effekt durch das zur Reinigung verwendete Methanol kommen, welches durch die Skalierung mit der relativ niedrigen maximalen Intensität stärker ins Gewicht fällt als bei den anderen Proben.

Des Weiteren zeigen sich Effekte, ähnlich der thermischen Zersetzung von PMMA. Diese wurde in der Arbeit von Kerr et al. [63] genauer mittels ATR-FTIR sowie Raman Spektroskopie analysiert. Bei der thermischen Zersetzung tendiert Polymethylmetacrylat dazu die Polymerketten in die ursprünglichen Monomer-Einheiten aufzuspalten. [64] Dies zeigt sich im FTIR Spektrum durch einen starken Peak bei 1726 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} . Des Weiteren bilden sich Peaks bei $2912\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$, 1574 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} durch die CH-Vibrationsschwingungen, C=C Doppelbindungen und die C-(CH₃)₂-Gruppe. Zusätzlich kommt es beim Zerfall in die einzelnen Monomere zum Erhalt der C-O und C=O Banden, in den Bereichen zwischen 600 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} . Wenn man dieses Verhalten mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten vergleicht, kann man eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. Dies deutet darauf hin, dass die nachträgliche Laserstrukturierung ausreichend Energie geliefert hat, um das Precision Material zu zersetzen.

Um die chemische Veränderung beim Aushärten besser darstellen zu können, wurden für die ausgehärteten Proben die glatten Referenzproben als Vergleichsproben herangezogen, siehe Abbildung 57.

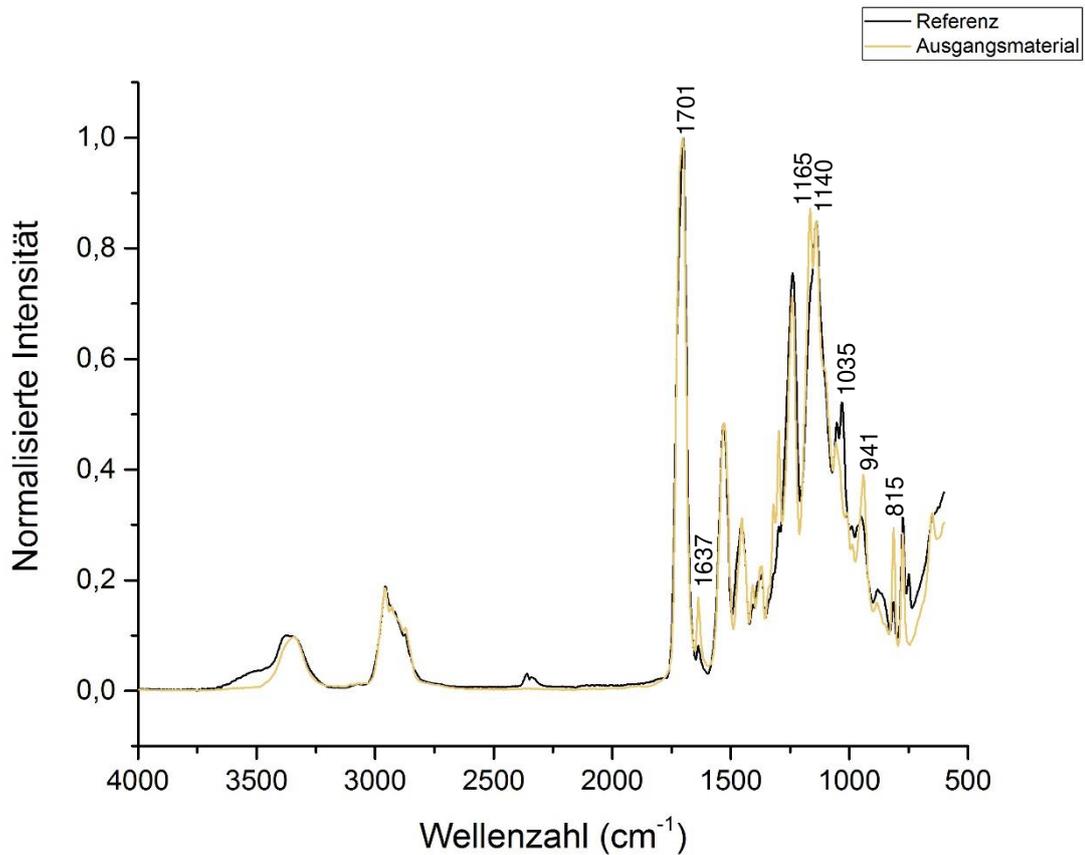


Abbildung 57 - Normalisierte Messkurven - FTIR - Hot Lithography - Aushärtung

Durch das Aushärten des Ausgangsmaterials, kommt es bei einigen Peaks zu einer Veränderung der gemessenen Intensität. Eine der auffälligsten Veränderungen ist die Reduktion der Intensität bei 1637 cm⁻¹. Diese kommt durch eine Reduktion der C=C Doppelbindungen. Zusätzlich kommt es beim Precision Material zu einer Umlagerung bei den Ester- und Ether-Banden (1165, 1035, 941, 815 cm⁻¹). Dieser Effekt deutet auf eine Umstrukturierung der einzelnen Moleküle hin. Konkret reduziert sich die asymmetrische Schwingung bei 1165 cm⁻¹ deutlich, dafür erhöht sich die symmetrische Schwingung bei 1035 cm⁻¹, wobei beide Banden dem Ester des Grundmoleküls zugeordnet werden können.

Um feststellen zu können, welchen Einfluss eine zusätzliche Nachhärtung in der UV Kammer auf das Material hat, wurde ein Probekörper 60 Sekunden lang bei voller Intensität ausgehärtet und anschließend im FTIR-Spektrometer analysiert. Der Vergleich der erhaltenen Messkurven mit den gedruckten Proben ist in Abbildung 58 dargestellt.

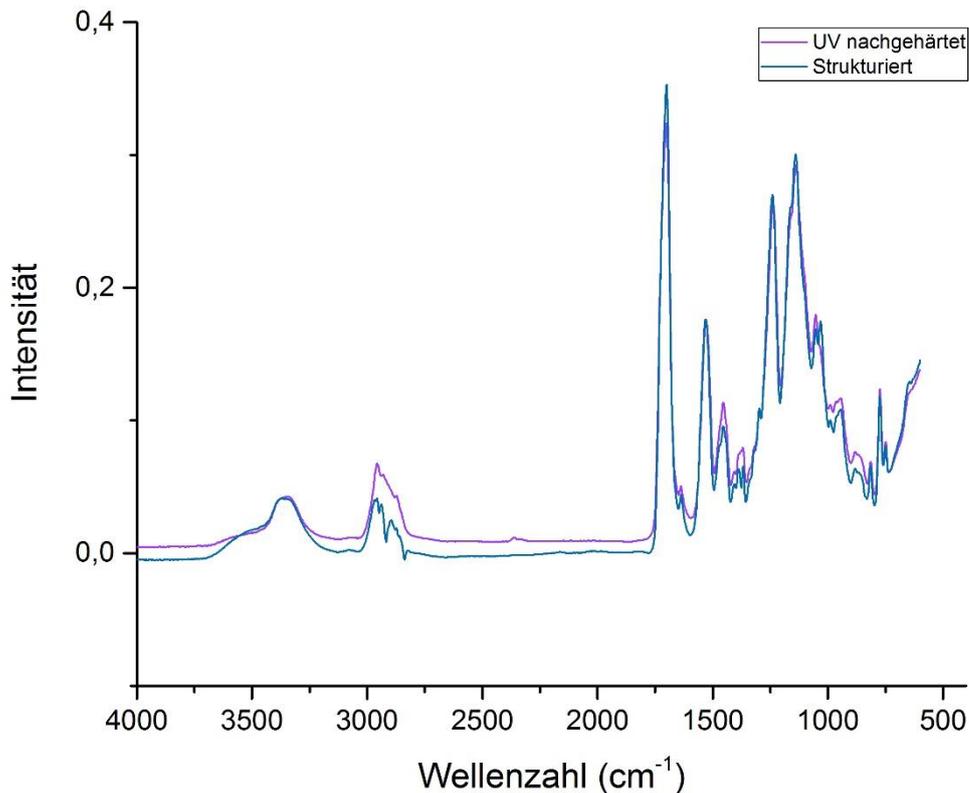


Abbildung 58 - Messkurven - FTIR - Hot Lithography - Vergleich Nachhärtung

Bei diesem Vergleich zeigt sich, dass die Materialien nur sehr geringe Unterschiede aufweisen. Einzig die Abweichung bei einer Wellenzahl um etwa 2950 cm⁻¹ ist markanter. Dieser Peak ist charakteristisch für die Schwingungen der CH₂-Gruppe. Da die Messkurve aber ansonsten keine deutlichen Abweichungen aufweist, sollte dieser Unterschied auf eine Variation des im Kontakt mit dem Spektrometer befindlichen Materials zurückzuführen sein.

5.6.3. Shore Härte mittels Durometer

Gemessen wurden jeweils 12 Messpunkte nach DIN EN ISO 868 auf der strukturierten Oberfläche, der glatten Oberfläche bzw. der Rückseite der Probekörper. Dafür wurden jeweils zwei 3 mm dicke Probekörper übereinandergeschichtet, um die in der Norm geforderte Mindestdicke zu erreichen. Die Messwerte wurden standardmäßig nach einer Zeit von 15 s (± 1 s) ermittelt. Die genauen Messdaten können aus Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2 – Ermittelte Shore-D Härte der Hot Lithography Probekörper

Shore Härte Messung Lithography Final					
Strukturiert		Laserstrukturiert		Referenz	
Messung Nr.	Shore-D	Messung Nr.	Shore-D	Messung Nr.	Shore-D
1	71	1	79	1	76
2	75	2	79	2	73
3	79	3	80	3	77
4	73	4	81	4	79
5	71	5	80	5	72
6	79	6	82	6	73
7	74	7	80	7	78
8	77	8	79	8	79
9	77	9	79	9	78
10	77	10	80	10	79
11	78	11	80	11	79
12	71	12	80	12	78
Mittelwert	75,17	Mittelwert	79,92	Mittelwert	76,75
Standardabweichung	2,97	Standardabweichung	0,86	Standardabweichung	2,52

Die gemessenen Werte erreichen die vom Hersteller angegebene Härte von 85 Shore-D nicht. Dies ist auf den Verzicht der Nachbehandlung in einer UV-Kammer zurückzuführen. Auf die Nachhärtung der Probekörper wurde gezielt verzichtet, da dabei auch alle Materialrückstände auf der Struktur aushärten würden und die aufgebrachte Oberflächenstruktur somit nicht mehr einheitlich und gleichförmig wäre. Zur Veranschaulichung sind die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 59 dargestellt.

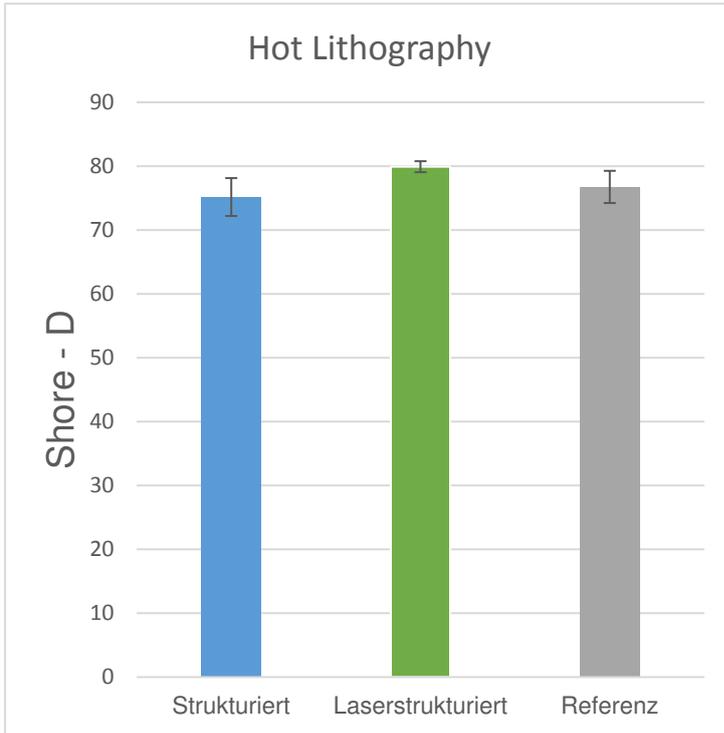


Abbildung 59 - Ergebnisse der Shore-D Härtemessung - Hot Lithography

Hierbei zeigt sich, dass die laserstrukturierten Proben eine leicht höhere Härte aufweisen als die gedruckten Proben. Dieser Effekt könnte aber nicht nur durch die Behandlung mit dem Laser, sondern auch durch das Probenhandling bei den zuvor durchgeführten Messungen entstanden sein. Die Probekörper wurden hierbei von den verschiedenen Operatoren nicht immer vor UV Licht geschützt, und könnten dadurch nachgehärtet sein.

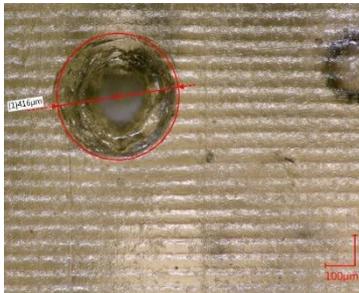


Abbildung 60 - Shore Eindruck - Hot Lithography

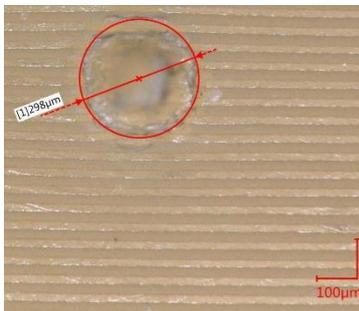


Abbildung 61 - Shore Eindruck - Hot Lithography - Laserstrukturiert

Bei Digitalmikroskop-Aufnahmen der Eindrucksmarken zeigt sich, dass die Eindrucksmarken bei den gedruckten Proben einen um ca. 100 µm größeren Durchmesser aufweisen, als die der laserstrukturierten Proben. Dieser Effekt ist in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt. Dabei werden bei den strukturierten Probekörpern 8 Stege verformt. Bei der durch den Laser hergestellten Struktur kommt es nur zu einer Deformation von 6-7 Stegen.

5.6.4. Benetzungsverhalten mittels Kontaktwinkelmessung

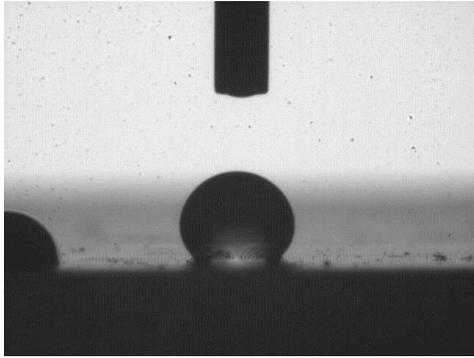


Abbildung 62 - Kontaktwinkelmessung parallel zur Struktur - Hot Lithography

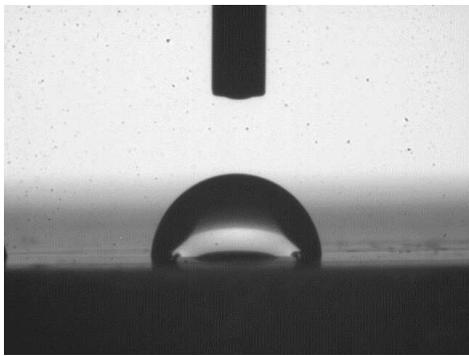


Abbildung 63 - Kontaktwinkelmessung quer zur Struktur - Hot Lithography

Um den Kontaktwinkel zu bestimmen, wurde eine Sessile Drop Methode verwendet, wobei ein Tropfen bi-distillierten Wassers mit dem Volumen von $2 \mu\text{l}$ auf die Oberfläche der Proben platziert wurde. Der Kontaktwinkel wurde dann 5 Sekunden nach dem Absetzen des jeweiligen Tropfens analysiert. Dabei hat sich eine klare Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Orientierung der Struktur ergeben. Dieser Effekt ist in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellt.

Aus Zeitgründen konnten bei dieser Herstellungsmethode nur die laserstrukturierten Proben und die glatten Referenzproben gemessen werden.

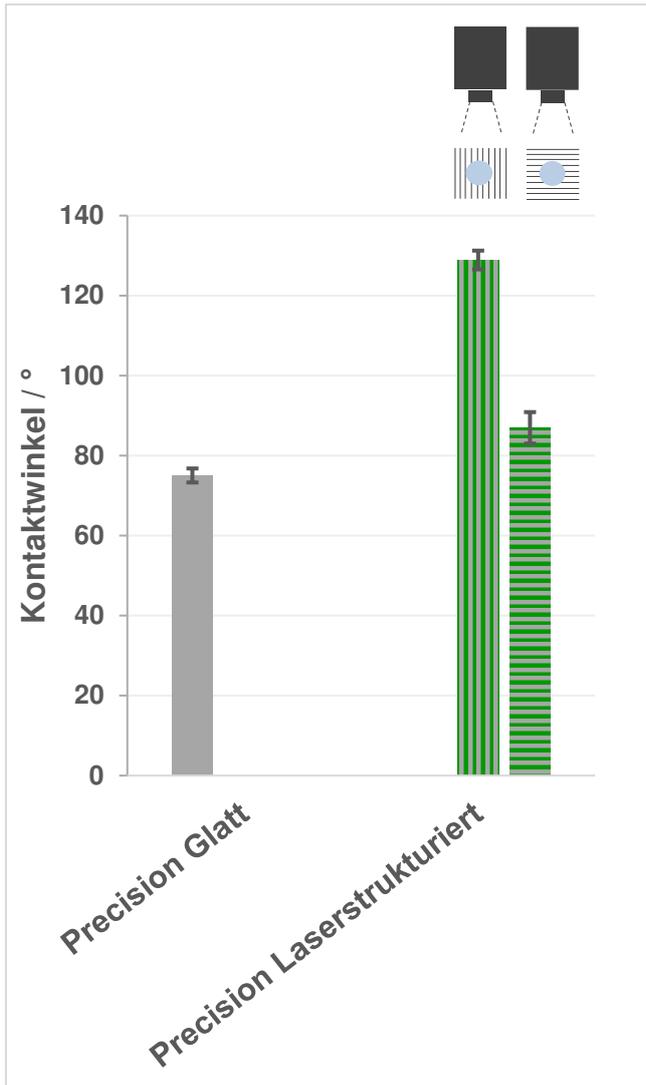


Abbildung 64 – Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung - Hot Lithography

In Abbildung 64 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung genauer dargestellt. Dabei ist ein deutliches anisotropes Benetzungsverhalten erkennbar. Die strukturierten Proben erreichen parallel zur Struktur einen Kontaktwinkel von 128° und quer zur Struktur 87° . Dabei ist es interessant, dass es auch zu einem Anstieg im Winkel quer zur Struktur, im Vergleich mit der Referenzprobe, kommt.

5.6.5. Tribologische Eigenschaften mittels Tribometer

Die tribologischen Eigenschaften wurden an einem *Tetra* Basalt N-1 Tribometer gemessen. Dabei wurden Analysen parallel sowie normal zur Orientierung der Struktur durchgeführt. Die genauen Analyseereinstellungen wurden bereits in Kapitel 4.3.5 beschrieben.

Die dabei erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 65 dargestellt.

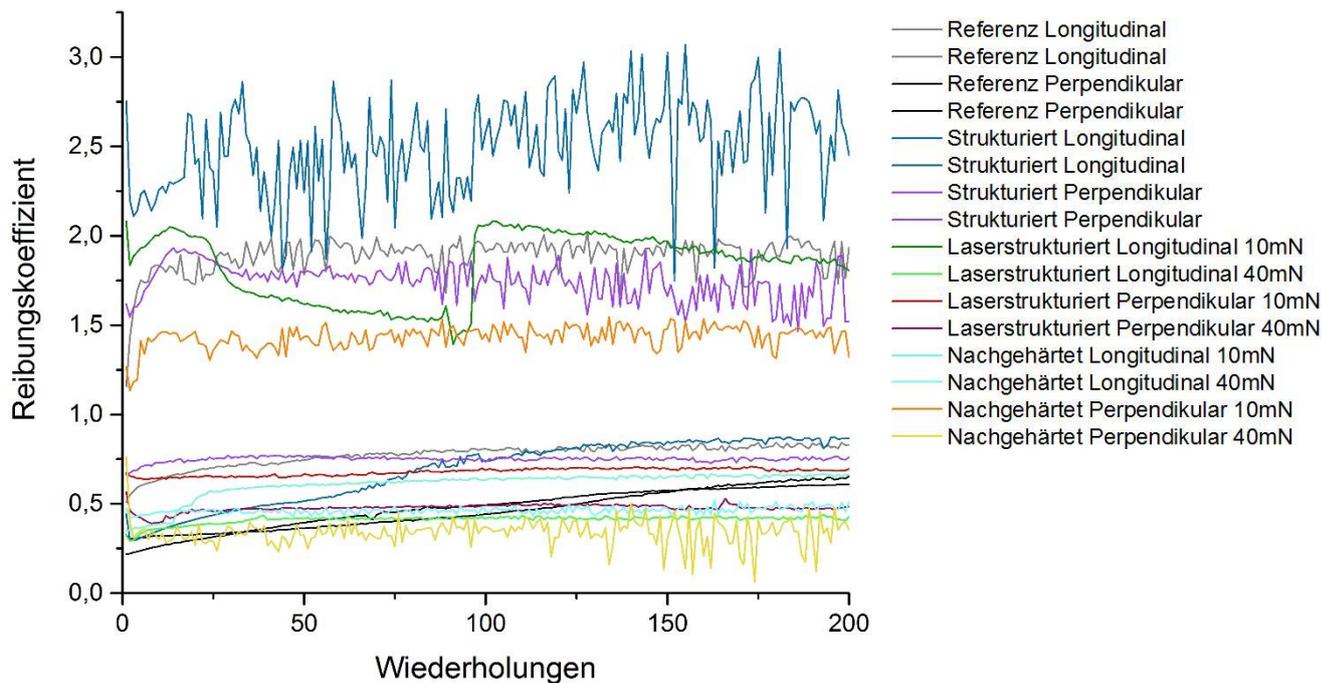


Abbildung 65 - Vergleich der Reibungskoeffizienten - Hot Lithography

Hier zeigen sich zwei verschiedene Bereiche in denen sich die gemessenen Werte befinden. Der niedrigere Bereich um ca. 0,5 entspricht dem Reibkoeffizienten der auch bei der Paarung Stahl/PMMA auftritt. [65] Dieser Bereich ist für die in dieser Arbeit hergestellten Proben relevant, da PMMA ein sehr ähnliches chemisches Grundgerüst aufweist. Die Messwerte im hohen Bereich, zwischen 1,0 und 3,0, dürften durch verschiedene Effekte entstehen. Ein Einflussfaktor dürfte die Sauerstoffinhibierung bei der Photopolymerisation der Probekörper sein. Dieser Effekt tritt während der Poly-

merisation bei Anwesenheit von Sauerstoff auf und führt zu vermehrten Kettenabbruchsreaktionen, in Folge von O₂-Anlagerungen. Die negativen Auswirkungen, die zu einer bleibenden Oberflächenklebrigkeit führen, können durch die Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration oder die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre verhindert werden. [66]

Tabelle 3 - Flash temperature

Reibkoeffizient	Max. Temperaturerhöhung
0,1	0,00
0,2	1,19
0,3	1,78
0,4	2,38
0,5	2,97
0,6	3,56
0,7	4,16
0,8	4,75
0,9	5,34
1	5,94
1,1	6,53
1,2	7,13
1,3	7,72
1,4	8,31
1,5	8,91
1,6	9,50
1,7	10,10
1,8	10,69
1,9	11,28
2	11,88
2,1	12,47
2,2	13,07
2,3	13,66
2,4	14,25
2,5	14,85
2,6	15,44
2,7	16,03
2,8	16,63
2,9	17,22
3	17,82

Zusätzlich führt die Reibbewegung der zwei Kontaktpartner auch zu einer Erhöhung der Temperatur an der Kontaktfläche. Dieser Temperaturanstieg wurde erstmals 1963 in einem Artikel von Blok mathematisch beschrieben. [67] Dieses mathematische Konzept wurde stetig weiterentwickelt und für unterschiedlichste Anwendungen angepasst. Um den Temperaturanstieg im Kontaktbereich der in dieser Arbeit verwendeten Probekörper berechnen zu können, wurden die von Tian et al. [68] angeführten Formeln verwendet.

Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit mit dem Reibkoeffizienten. Im niedrigen Bereich kommt es zu einer maximalen Erhöhung von 4,75 °C. Jedoch erhöht sich die Temperatur bei einem Reibkoeffizienten von 3 bereits um 17,82 °C.

Des Weiteren dürfte die auftretende Adhäsion zwischen der Stahlkugel und dem Probekörper starke Auswirkungen auf den Reibkoeffizienten haben. Um diesen Effekt genauer analysieren zu können, wurden die noch nicht durchgeführten Messungen, in diesem Fall die laserstrukturierten und nachgehärteten Probekörper, bei 10 mN und 40 mN durchgeführt.

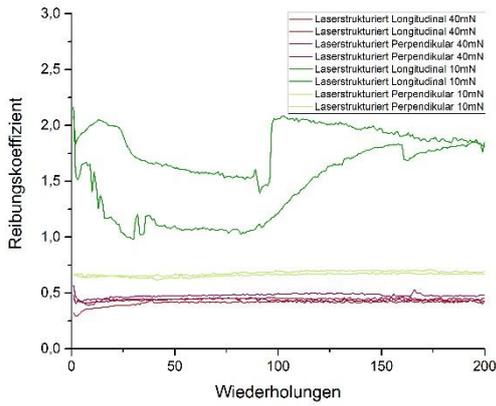


Abbildung 66 - Vergleich der Reibungskoeffizienten bei 10mN und 40mN - Laserstrukturiert

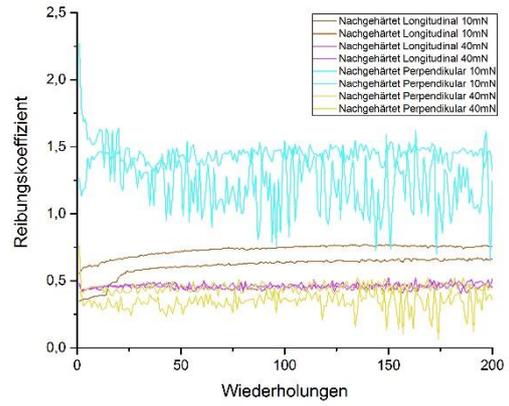


Abbildung 67 - Vergleich der Reibungskoeffizienten bei 10mN und 40mN - Nachgehärtet

Beim Vergleich der Messungen mit 10 mN und 40 mN zeigt sich, dass die Messkurven bei der höheren Normalkraft geringere und stabilere Reibungskoeffizienten aufweisen, siehe Abbildung 66 und Abbildung 67. Daher sollte in weiterer Folge, für spätere Analysen, eine höhere Normalkraft zur Charakterisierung der Strukturen verwendet werden.

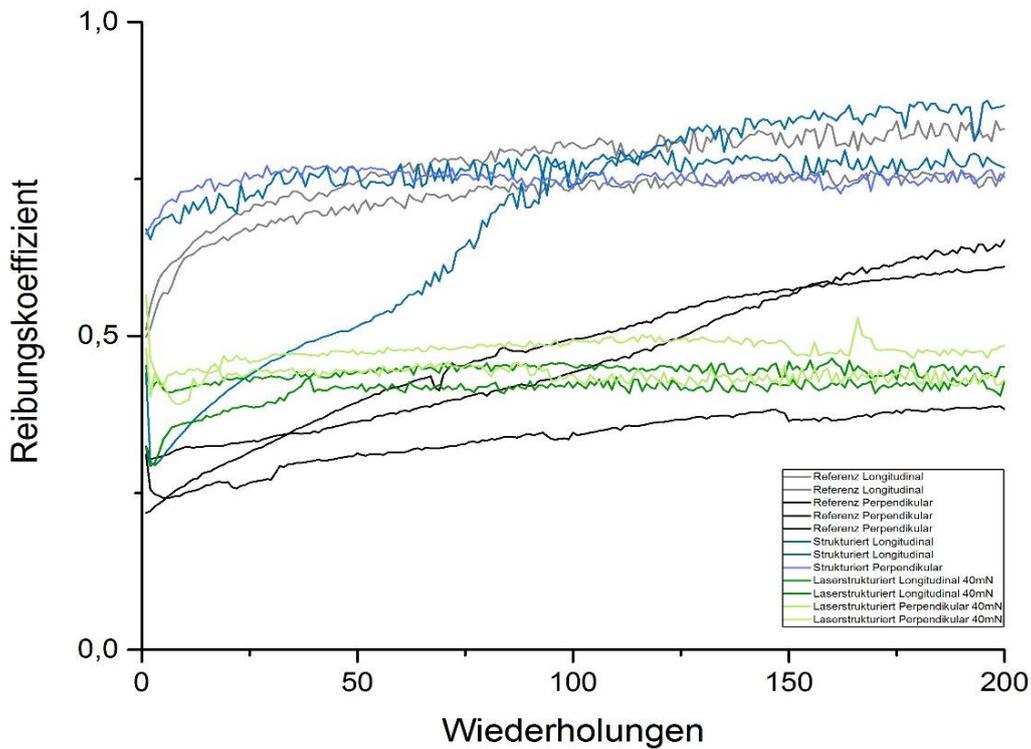


Abbildung 68 - Vergleich der Struktureffekte - Hot Lithography

In Abbildung 68 sind die Messkurven des niedrigen Bereichs genauer dargestellt, um auf mögliche Struktureffekte eingehen zu können. Hierbei zeigt sich auch bei den Referenzproben eine Richtungsabhängigkeit des Reibkoeffizienten. Diese Abhängigkeit dürfte auf die Herstellung mit nur einer Bewegungsrichtung des Laserspots zurückzuführen sein und könnte möglicherweise durch eine andere Steuerung behoben werden. Bei den gedruckten Proben kann keine eindeutige Richtungsabhängigkeit festgestellt werden. Dies beruht auf den zuvor beschriebenen Schwankungen der Messungen, welche möglicherweise durch eine Erhöhung der Normalkraft verhindert werden könnten. Bei den laserstrukturierten Proben, zeigen beide Bewegungsrichtungen stabile und annähernd gleiche Reibungskoeffizienten. Daher kann auch bei diesen Proben keine eindeutige Richtungsabhängigkeit festgestellt werden.

Bei der nachträglichen Untersuchung der Verschleißspuren konnten keine Kerben bzw. Verschleiß festgestellt werden. Dies trifft auch auf die Proben zu, welche mit einer Normalkraft von 40 mN untersucht wurden.

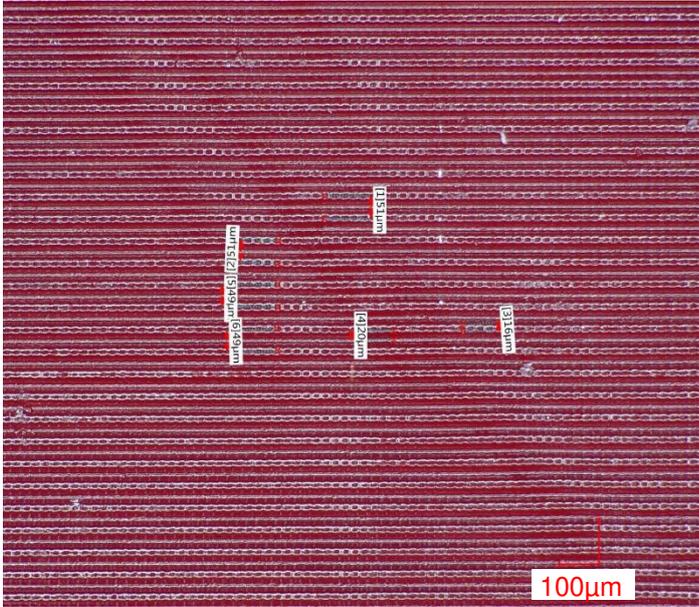


Abbildung 71 - Minimale Periodizität - DLP - Serie 4

Modell 4 und 5 konnten durch die Anpassung der CAD-Files richtig dargestellt werden. Dabei zeigt sich, dass eine Struktur mit einer minimalen Periodizität von 0.05 mm möglich ist, siehe Abbildung 71. Das Digitalmikroskop war hier, aufgrund unzureichender Tiefenschärfe, nicht mehr in der Lage ein Höhenprofil der Struktur zu erfassen.

Die in Modell 5 entwickelte Struktur wurde schließlich für die tribologischen Prüfkörper übernommen. Dabei handelt es sich um eine Struktur mit einer Periodizität von 50 µm. Die entwickelte Struktur des CAD-Modells kann aus Abbildung 72 entnommen werden.

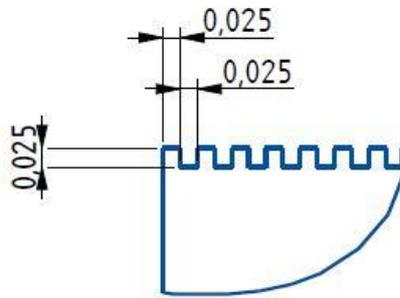


Abbildung 72 - Detail - Modell Final - DLP

5.8. Finale Serie - Digital Light Processing

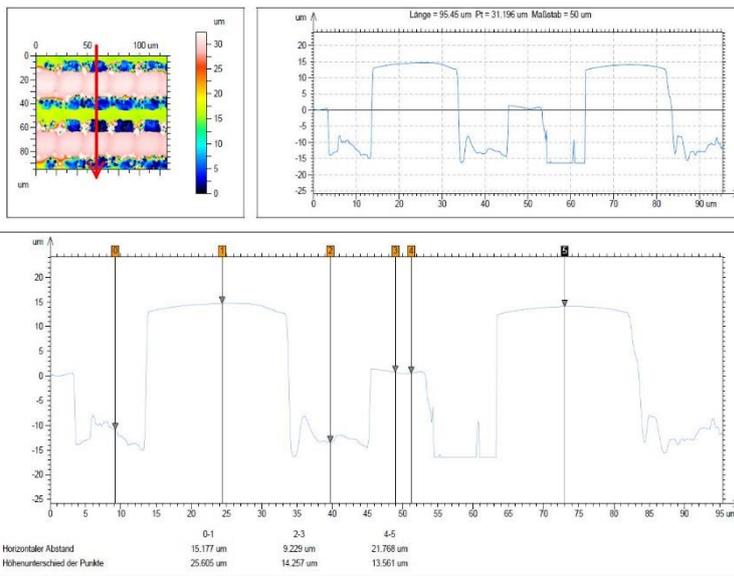
Für die weiteren Untersuchungen wurde eine endgültige Serie mit der DLP-Anlage hergestellt. Die Lichtintensität sowie die Belichtungszeit wurden aus der vorhergehenden Serie übernommen. Die Geometrien wurden für die weiterführenden Untersuchungen optimiert. Daher wurden 12 Probekörper mit den Grundmaßen von 20x20x3 mm und einer flächendeckenden Struktur gemäß Abbildung 72 hergestellt. Um die Eigenschaften mit unstrukturierten Proben vergleichen zu können, wurden auch 12 Probekörper mit den Grundmaßen von 20x20x3 mm ohne Struktur produziert. Von diesen Probekörpern wurden 3 Stück zur weiteren Strukturierung mittels Femtosekundenlaser an den Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe (Prof. Dr. Frank Mücklich) der Universität des Saarlandes gesendet. Die aufgebrauchte Struktur entspricht in der Periodizität annähernd der Struktur der AM-Proben, lediglich die Höhe und die Form der Strukturen unterscheiden sich leicht von den gedruckten Proben, wie später in Kapitel 5.8.1 beschrieben wird.

Somit können für die weiteren Untersuchungen drei Arten von Probekörpern unterschieden werden:

- Mittels Additive Manufacturing strukturierte Probekörper (1)
- Mittels Femtosekundenlaser behandelte Probekörper (2)
- Glatte Probekörper ohne zusätzliche Struktur (3)

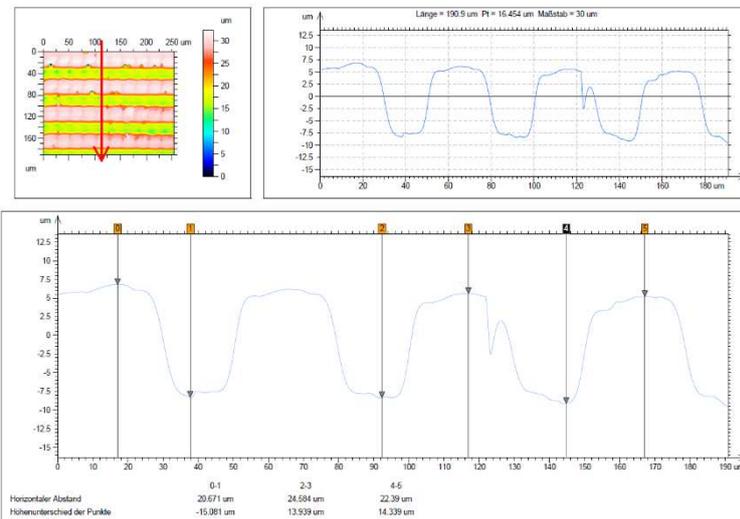
5.8.1. Topographiemessung mittels WLI

Um die genaue Struktur der Probekörper analysieren zu können, wurden verschiedene Anlagen verwendet. Zum Einsatz kam unter anderem ein Zeiss Axio Imager M2m und ein Leica DCM 3D Mikroskop. Die Weißlichtinterferenz-Analysen der laserstrukturierten Proben wurden mit einem Zygo NewView 200 Interferometer durchgeführt.



Leica Map Premium 6.2.7487

Abbildung 73 - Analyse der gedruckten Struktur mittels Leica DCM 3D in 100x Vergrößerung



Leica Map Premium 6.2.7487

Abbildung 74 - Analyse der gedruckten Struktur mittels Leica DCM 3D in 50x Vergrößerung

Die dabei aufgenommenen Daten der gedruckten Struktur sind in Abbildung 73 zu sehen.

Man kann hierbei eine Schichthöhe von 25 µm und die Periodizität von 50 µm erkennen, welche auch den vorgegebenen Werten des CAD-Files entsprechen. In Abbildung 74 ist ein anderer Höhenunterschied bei den gleichen Proben erkennbar. Dieser beträgt bei einer Vergrößerung von 50 nur ca. 14 µm. Da bei der Analyse mit 50-facher Vergrößerung mehr Licht zu Verfügung stand und somit die Interpolation der Struktur zuverlässiger durchgeführt werden konnte, wird die Struktur tatsächlich eher eine Höhe von 14 µm aufweisen.

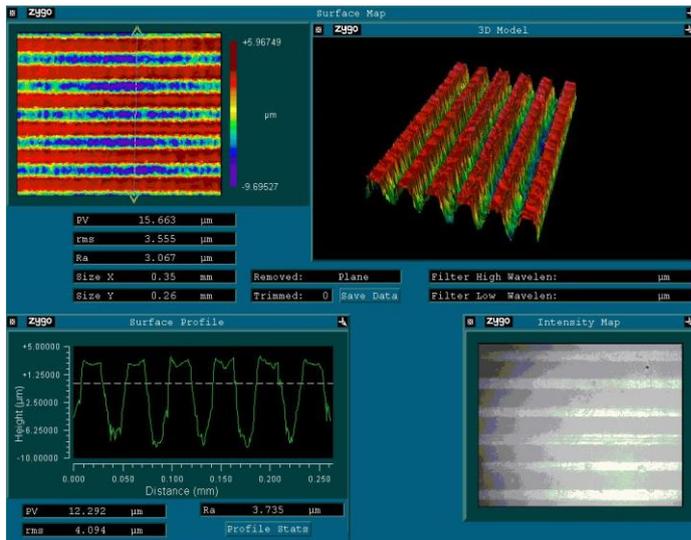


Abbildung 75 - Analyse der laserbehandelten Struktur mittels WLI

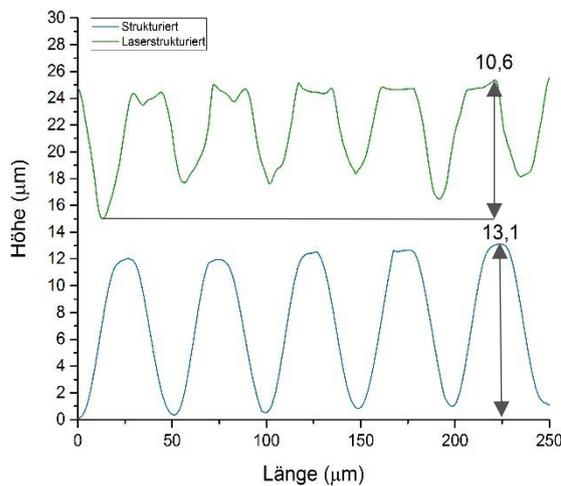


Abbildung 76 - Vergleich der Strukturprofile - DLP

Manufacturing produzierten. In Tabelle 4 sind die einzelnen charakteristischen Werte der Strukturen aufgelistet.

Tabelle 4 - Charakteristische Strukturwerte - DLP

	Max. Spannweite	Arith. Mittenrauwert	Quad. Rauheit	Schiefe	Kurtosis
	PV	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ku}
DLP-Struktur	13,11	3,96	3,36	-0,10	-1,56
Laserstrukturiert	11,82	3,18	3,44	-0,54	-1,08
Referenz	6,75	0,41	0,66	0,24	-1,04
%-Abweichung	9,80%	19,60%	-2,43%	-418,93%	30,80%

Die Analyse der Struktur der laserbehandelten Proben ist in Abbildung 75 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Periode mit 45 μm annähernd der Periodizität der gedruckten Proben entspricht. Der Höhenunterschied zwischen den Spitzen und den Tälern ist im Schnitt 11,82 μm groß und ist somit relativ nahe an der Profiltiefe der mittels Digital Light Processing gedruckten Proben. Der direkte Vergleich der unterschiedlichen Strukturprofile ist in Abbildung 76 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die mit dem Laser hergestellte Struktur neben dem Höhenunterschied auch eine andere Spitzenform aufweist. Die Peaks dieser Rillenstruktur haben ein breiteres Plateau und sind somit nicht so spitz zulaufend wie die mittels Additive

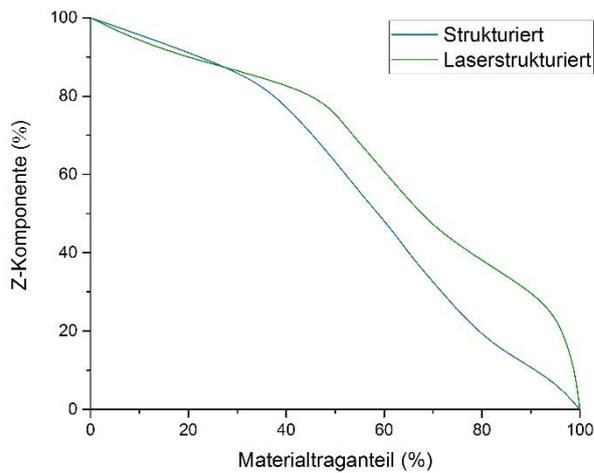


Abbildung 77 - Abbot Firestone Diagramm - DLP

sätzlich erreichen die mit dem Laser bearbeiteten Proben 90 % des Traganteils bereits bei einer Höhe von 30 %.

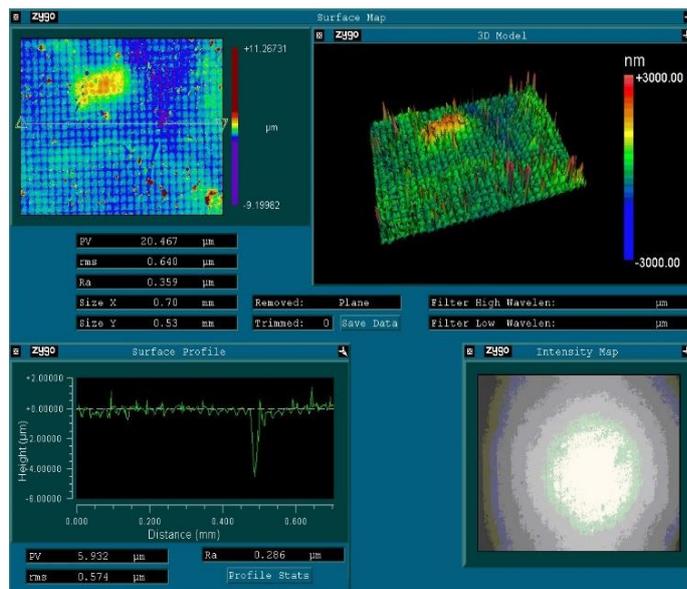


Abbildung 78 - Analyse der DLP-Referenzproben mittels WLI

Die Unterschiede der verschiedenen Strukturierungsmethoden werden im Abbot-Firestone Diagramm, Abbildung 77, deutlich sichtbar. Es zeigt sich, dass das Profil der laserstrukturierten Proben bereits bei einer Profilhöhe von 80 % einen Materialtraganteil von annähernd 50 % aufweist. Die gedruckten Proben erreichen diesen Anteil erst bei einer Profilhöhe von 50 %.

Zusätzlich erreichen die mit dem Laser bearbeiteten Proben 90 % des Traganteils bereits bei einer Höhe von 30 %. Die Referenzproben wurden ebenfalls mittels Weißlichtinterferenz untersucht. Dabei zeigt sich ein weiterer Nachteil der Digital Light Processing Methode, siehe Abbildung 78. Die glatten Proben zeigen eine klare Pixelstruktur, wobei die Ränder der Quadrate jeweils niedriger sind als die Mitte der Flächen. Somit weist die „glatte“ Referenzprobe bereits einen gewissen Mittelrauhheitswert, im Durchschnitt 0,41 μm, durch den Bauprozess auf.

5.8.2. Chemische Zusammensetzung mittels FTIR

Die chemische Zusammensetzung, bzw. eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung, wurde an einem *Bruker Tensor 27* Infrarot-Spektrometer analysiert. Dabei wurden mehrere Messpunkte an den Probekörpern der Kategorie 1,2 und 3 durchgeführt. Die dabei erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 79 dargestellt. Zusätzlich zu den bereits ausgehärteten Proben wurden auch Messspektren des Ausgangsmaterials aufgenommen. Dabei soll die chemische Veränderung während des Aushärteprozess analysiert werden.

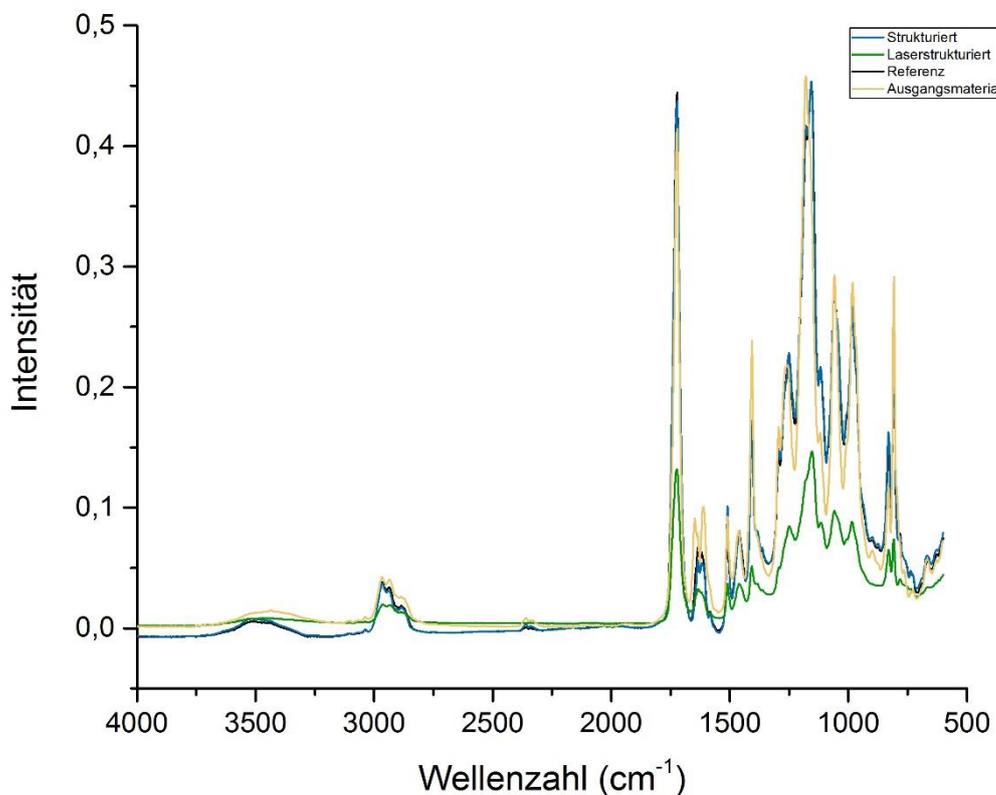


Abbildung 79 - Messkurven - FTIR - DLP

Diese Messkurven zeigen, dass es zu keiner chemischen Veränderung zwischen den während dem Bauprozess strukturierten Proben (1) und den glatten Proben (3) kommt. Bei den nachträglich behandelten Probekörpern (2) zeigt sich eine deutliche Reduktion in der Messintensität. Der Intensitätsverlust ist wahrscheinlich auf die strukturierte Oberfläche und somit auf die nicht ideale Kontaktfläche der Probe mit dem ATR-

Prisma zurückzuführen. Um eine klare Aussage über Intensitätsunterschiede zwischen den Proben treffen zu können, müssen die normalisierten Messdaten verglichen werden. Die Normalisierung wurde mit Hilfe von Origin Pro durchgeführt und die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 80 dargestellt. Dabei wurde für die Normalisierung der Peak mit der höchstgemessenen Intensität als Referenz genommen und das restliche Spektrum danach skaliert. Diese Vorgehensweise wird in der Arbeit von Lee et al. als übliche Lösung für mittels ATR-FTIR gemessene Spektren bezeichnet. [62]

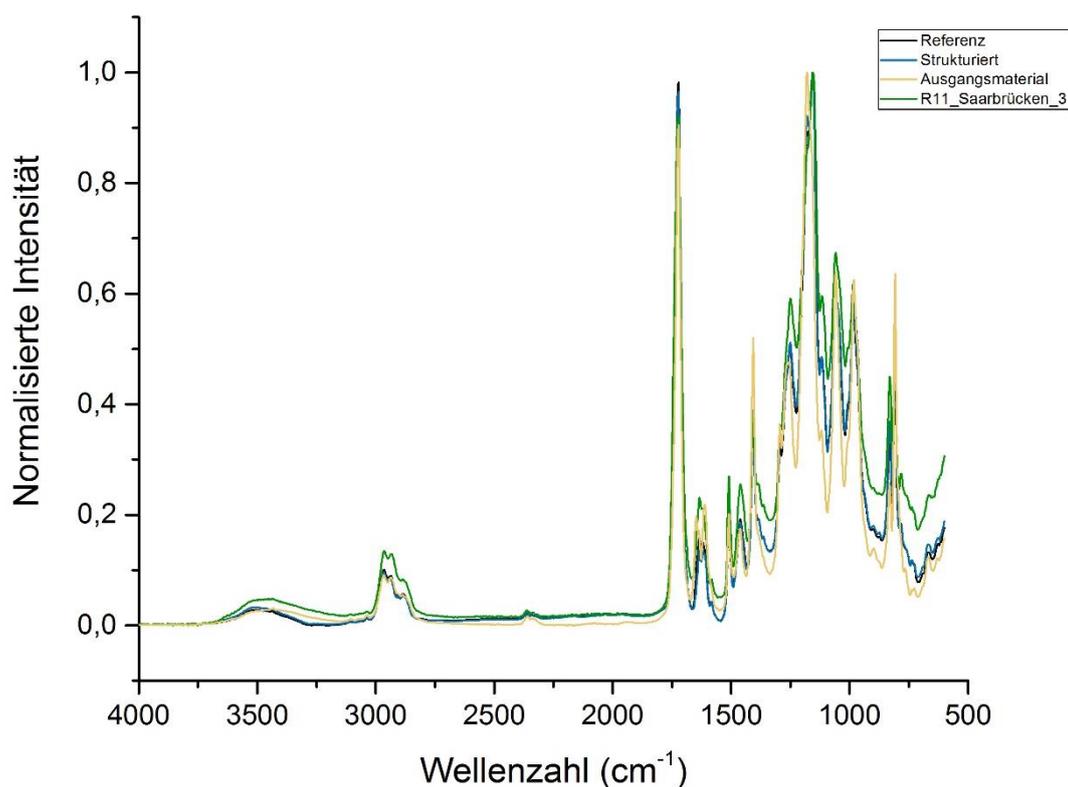


Abbildung 80 - Normalisierte Messkurven - FTIR - DLP

Beim Vergleich der durch die Normalisierung erhaltenen Messkurven zeigt sich keine eindeutige Veränderung der chemischen Struktur zwischen den drei verschiedenen Probekörperarten. Die Abweichungen in den Bereichen 3500-3000 cm⁻¹ sowie 1000 cm⁻¹ und 750-600 cm⁻¹ dürften auf das zur Reinigung verwendete Methanol zurückzuführen sein, da diese Peaks für diese Verbindung charakteristisch sind. Salmoria et al. haben in ihrer Arbeit [69] ein ähnliches Photopolymer untersucht und dabei festgestellt, dass bei einer thermischen Zersetzung zunächst verstärkt bestimmte Moleküle

freigesetzt werden. Wenn man diese mit dem in dieser Arbeit verwendeten Material vergleicht, müsste bei einer thermischen Zersetzung die Konzentration der C=O Bindungen bei einer Wellenzahl von 1722 deutlich sinken. Da dies hier nicht der Fall ist, kann von einem unveränderten Material ausgegangen werden. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Gachot et al. in ihrer Arbeit [9], wobei es sich in dieser Arbeit um ein mit Laserinterferenz strukturiertes Polyimid und nicht um ein Photopolymer gehandelt hat.

Um die chemische Veränderung beim Aushärten besser darstellen zu können, wurden für die ausgehärteten Proben die glatten Referenzproben als Vergleichsproben herangezogen, siehe Abbildung 81.

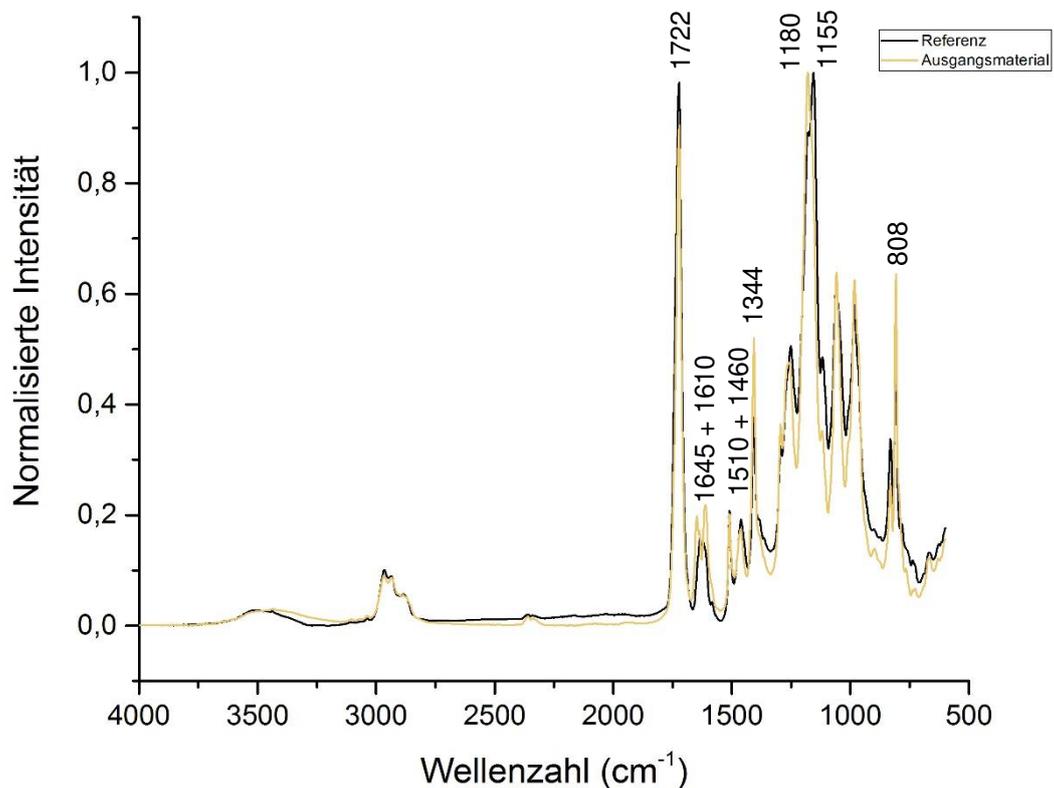


Abbildung 81 - Normalisierte Messkurven - FTIR - DLP - Vergleich Aushärtung

Durch die Aushärtung des Ausgangsmaterials kommt es zu einigen Veränderungen der einzelnen Peak-Intensitäten. Auffällig ist die Reduktion der Intensität bei einer Wellenzahl von 808 cm^{-1} . Diese ist auf ein Aufbrechen der Doppelbindung zwischen der CH_2 -Verbindung und dem nächsten Kohlenstoffatom zurückzuführen. Dies würde auch den Abfall der Intensität bei den Wellenzahlen 1645 und 1610 cm^{-1} erklären, da diese Banden charakteristisch für die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung sind. Die Verschiebung der Spitze des Peaks bei 1180 cm^{-1} auf 1155 cm^{-1} dürfte von einer Umverteilung bei den Ester Verbindungen ausgehen. Die Reduktion bei einer Wellenzahl von 1344 cm^{-1} dürfte von Reduktion an CH_3 oder CH mit drei Einfachbindungen kommen. Im Allgemeinen weist das Material einen sehr hohen Ausschlag bei 1722 cm^{-1} auf, welcher durch den hohen Anteil an $\text{C}=\text{O}$ Bindungen bedingt ist. Die erhöhten Absorptionswerte bei $1510 + 1460\text{ cm}^{-1}$ deuten auf aromatische Bestandteile hin, welche wahrscheinlich durch die beigefügten Photoinhibitoren enthalten sind.

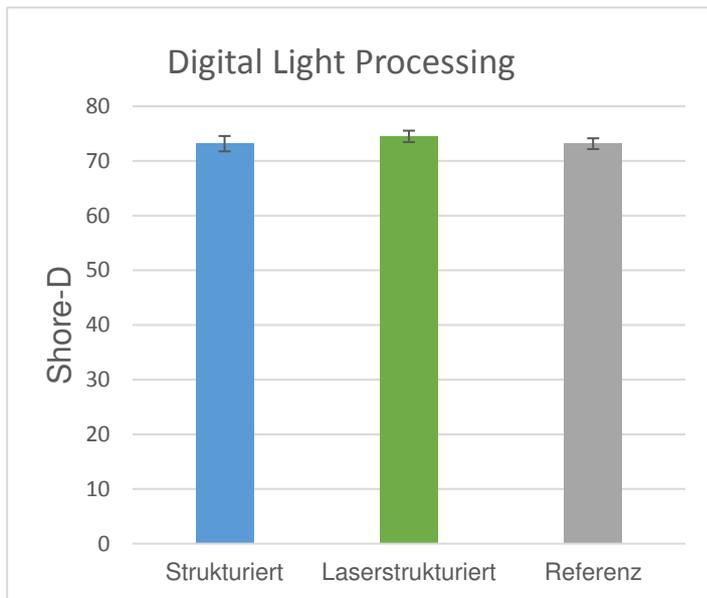
5.8.3. Shore Härte mittels Durometer

Gemessen wurden jeweils 12 Messpunkte nach DIN EN ISO 868 auf der strukturierten Oberfläche, der glatten Oberfläche bzw. der Rückseite der Probekörper. Dafür wurden jeweils zwei 3 mm dicke Probekörper übereinandergeschichtet, um die in der Norm geforderte Mindestdicke zu erreichen. Die Messwerte wurden standardmäßig nach einer Zeit von 15 s (± 1 s) ermittelt. Die genauen Messdaten können aus Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 - Messdaten Shore-D Härtemessung - DLP

Shore Härte Messung DLP - Final					
Strukturiert		Laserstrukturiert		Referenz	
Messung Nr.	Shore-D	Messung Nr.	Shore-D	Messung Nr.	Shore-D
1	73	1	73	1	73
2	74	2	74	2	72
3	75	3	74	3	72
4	74	4	76	4	74
5	73	5	75	5	72
6	71	6	76	6	73
7	71	7	74	7	74
8	73	8	74	8	74
9	71	9	73	9	72
10	74	10	74	10	73
11	75	11	75	11	75
12	74	12	76	12	74
Mittelwert	73,17	Mittelwert	74,5	Mittelwert	73,17
Standardabweichung	1,40	Standardabweichung	1,04	Standardabweichung	0,99

Die gemessenen Werte erreichen die vom Hersteller angegebene Härte von 85 Shore-D nicht. Dies ist auf den Verzicht der Nachbehandlung in einer UV-Kammer zurückzuführen. Auf die Nachhärtung der Probekörper wurde gezielt verzichtet, da dabei auch alle noch nicht durch die Reinigung entfernten Materialrückstände auf der Struktur aushärten würden und die aufgetragene Oberflächenstruktur somit nicht mehr einheitlich und gleichförmig wäre.



Die Ergebnisse sind zur Veranschaulichung in Abbildung 82 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich die unterschiedlichen Ergebnisse mit den Standardabweichungsbereichen überschneiden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Laserbehandlung zu keiner Veränderung der Härte führt.

Abbildung 82 - Shore-D Ergebnisse - DLP

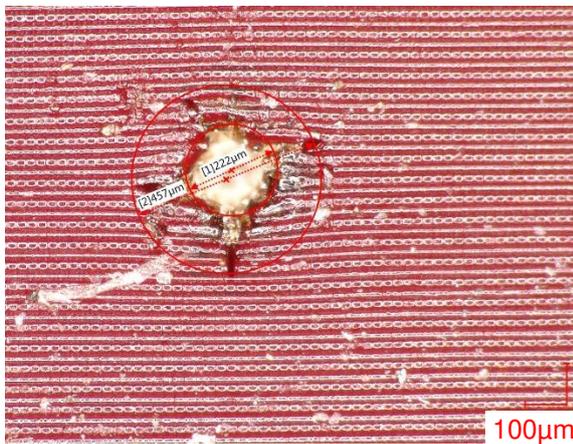


Abbildung 83 - Shore Eindruck - DLP

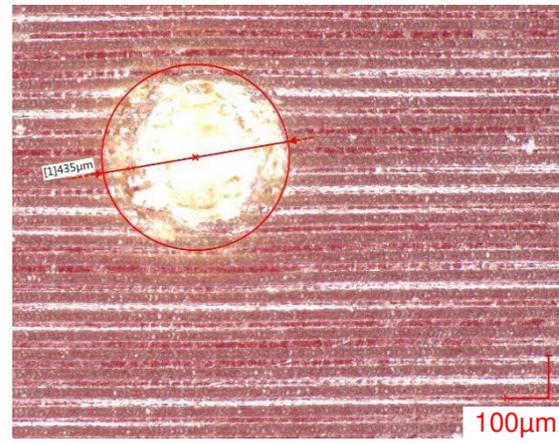


Abbildung 84 - Shore Eindruck - Laserstrukturiert - DLP

Bei der Analyse unter dem Digitalmikroskop zeigen sich unterschiedliche Eindrucksformen für die unterschiedlich strukturierten Probekörper. Beim Eindruck der gedruckten Proben kommt es zum Ausbilden von vier Rissen, dabei werden insgesamt neun Stege verformt, siehe Abbildung 83. Der Eindruck am laserstrukturierten Probekörper formt hingegen einen gleichmäßigen Kreis, siehe Abbildung 84. Der Durchmesser der verformten Fläche ist bei beiden Proben annähernd gleich.

5.8.4. Benetzungsverhalten mittels Kontaktwinkelmessung

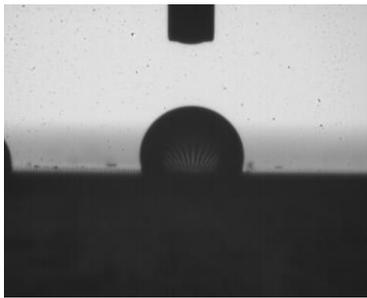


Abbildung 85 - Kontaktwinkelmessung parallel zur Struktur - DLP

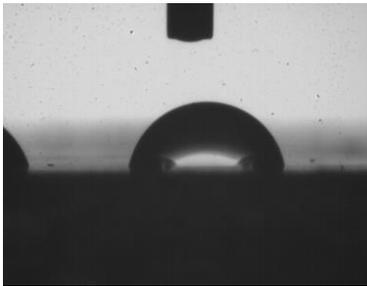


Abbildung 86 - Kontaktwinkelmessung quer zur Struktur - DLP

Um den Kontaktwinkel zu bestimmen, wurde eine Sessile Drop Methode verwendet, wobei ein Tropfen bi-distillierten Wassers mit dem Volumen von 2 μl auf die Oberfläche der Proben platziert wurde. Der Kontaktwinkel wurde dann 5 s nach dem Absetzen des jeweiligen Tropfens analysiert. Dabei hat sich eine klare Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Orientierung der Struktur ergeben. Dieser Effekt ist in Abbildung 86 und Abbildung 85 dargestellt und tritt sowohl bei den strukturierten als auch bei den laserstrukturierten Proben auf.

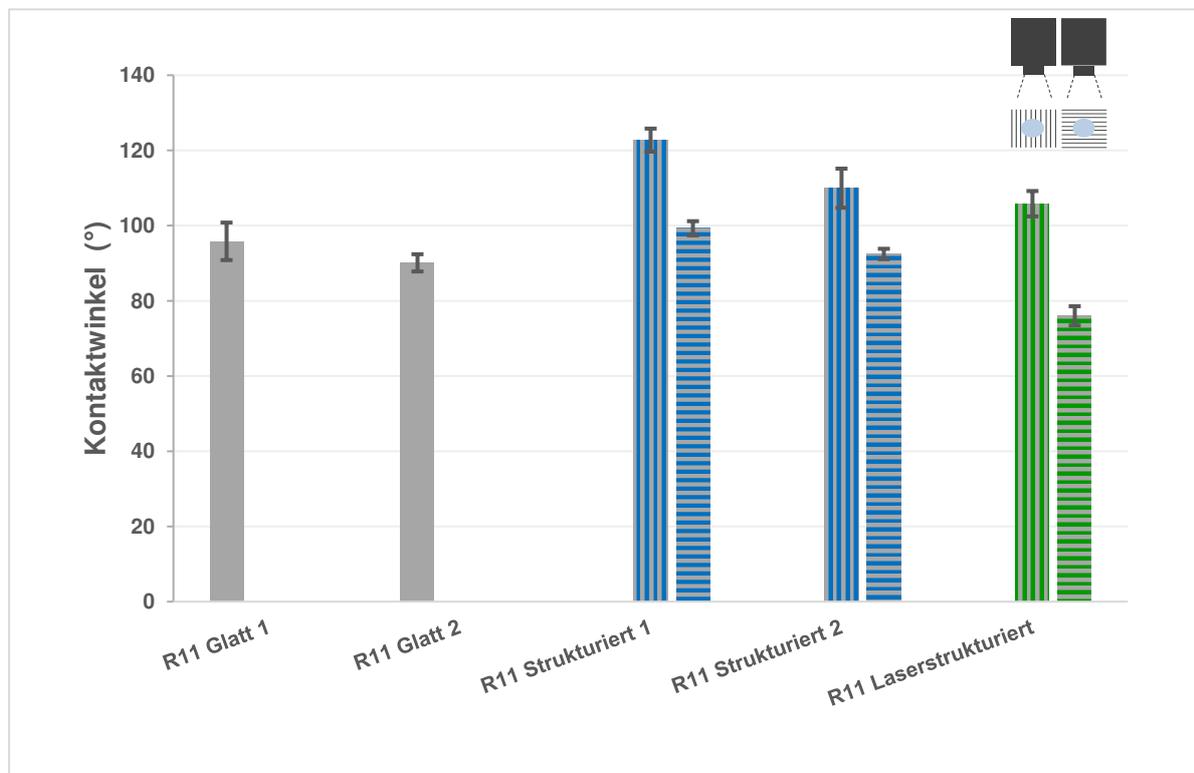


Abbildung 87 - Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen - DLP

In Abbildung 87 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung genauer dargestellt. Die laserstrukturierten Proben zeigen dabei allgemein einen etwas kleineren Kontaktwinkel als die gedruckten Proben. Es kommt aber trotzdem bei allen strukturierten Probekörpern zu einem klaren Anstieg im Kontaktwinkel, gegenüber der Referenzproben, parallel zur Strukturorientierung. Somit zeigt sich eindeutig ein anisotropes Benetzungsverhalten, welches auf die aufgetragenen Strukturen zurückzuführen ist. Die durch den Laser modifizierte Oberfläche zeigt zudem auch eine deutliche Reduktion des Kontaktwinkels quer zur Orientierung und somit eine Erhöhung des Spreitvermögens in genau dieser Richtung. Da dieser Effekt bei den anderen Proben nicht auftritt, müssen die Unterschiede in der Strukturtopographie hierfür ausschlaggebend sein.

5.8.5. Tribologische Eigenschaften mittels Tribometer

Die tribologischen Eigenschaften wurden an einem *Tetra* Basalt N-2 und einem *Tetra* Basalt N-1 Tribometer gemessen. Dabei wurden Analysen parallel sowie normal zur Orientierung der Struktur durchgeführt. Die genauen Analyseeinstellungen wurden bereits in Kapitel 4.3.5 beschrieben.

In Abbildung 88 sind die Ergebnisse der durchgeführten tribologischen Tests dargestellt. Ähnlich wie auch bei den Proben der Hot Lithography Anlage, zeigen sich zwei Bereiche, in denen sich die Messwerte befinden. Der niedrige Bereich zwischen 0,25 und 0,5 und der höhere Bereich zwischen 1,0 und 2,0. Diese Spaltung der Werte, dürfte auch durch die in Kapitel 5.6.5 bereits beschriebenen Effekte entstehen. Hierfür spricht auch die Reduktion des Reibkoeffizienten, bei den mit 40 mN gemessenen Probekörpern.

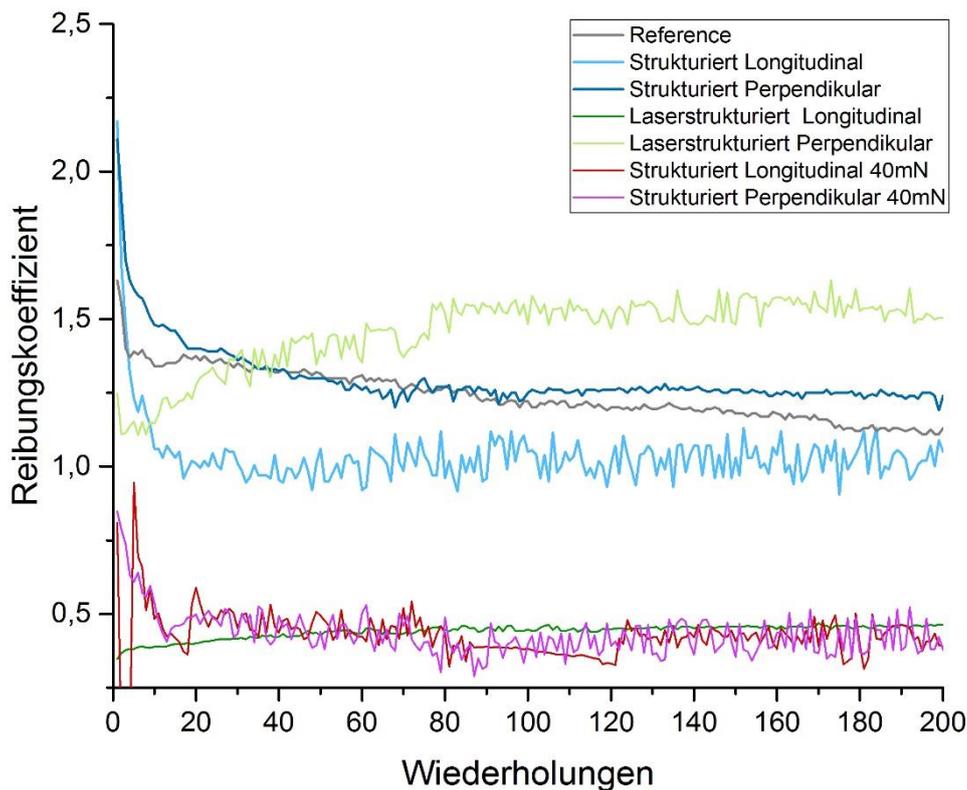


Abbildung 88 - Vergleich der Reibungskoeffizienten - DLP

Um auf mögliche Richtungsabhängigkeiten eingehen zu können, sind in Abbildung 89 nur die mit 10 mN ermittelten Messkurven der gedruckten Probekörper dargestellt.

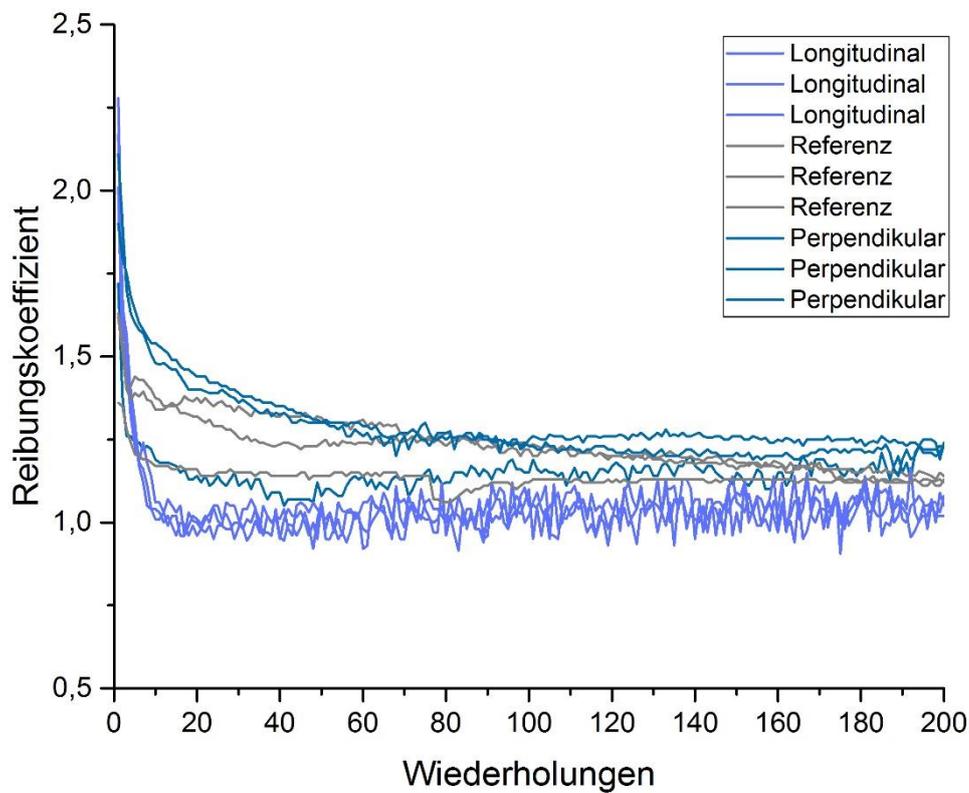


Abbildung 89 - Vergleich der gedruckten Probekörper

Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Reibung quer zur Strukturorientierung höher ist als parallel. Dies widerspricht den Ergebnissen die Gachot et al. [9] in ihrer Arbeit ermittelt haben. Dieses Verhalten kann womöglich auf ein mechanisches Verhaken, wie in der Arbeit von Sung et al. [45] beschrieben, zwischen den Rillen und dem Reibungskörper zurückgeführt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass erst ein Rillen/Kugeldurchmesser-Verhältnis von 1/100 zu keiner Erhöhung des Reibungskoeffizienten führt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Strukturen weisen Verhältnisse von 1/66,6667 im Fall der laserstrukturierten Proben bzw. 1/60 im Fall der gedruckten Proben auf.

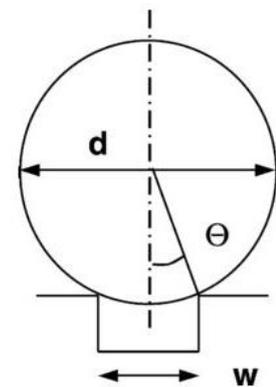


Abbildung 90 - Darstellung des Rillen/Kugel Verhältnisses [45]

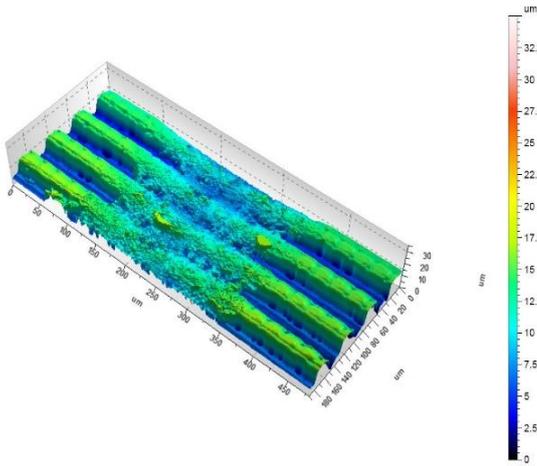


Abbildung 91 - WLI Aufnahme der entstandenen Verschleißspur normal zur Struktur

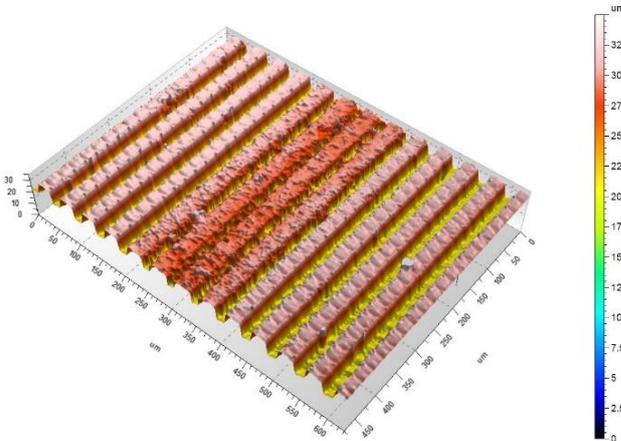


Abbildung 92 - WLI Aufnahme der entstandenen Verschleißspur parallel zur Struktur

Bei der nachträglichen Untersuchung der Verschleißspuren hat sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Versuchen in paralleler und normaler Richtung gezeigt. In Abbildung 91 und Abbildung 92 sind jeweils Mikroskop-Analysen der betroffenen Stellen dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, dass es bei der Bewegung in Strukturrichtung nur zu einem geringen Abtrag von ca. 2,5 µm kommt und bei einer Bewegung normal zur Orientierung zu einer fast vollständigen Zerstörung der aufgetragenen Struktur. Bei den laserstrukturierten Proben, sowie den nachträglich mit 40 mN gemessenen Proben, konnten nach den durchgeführten tribologischen Tests keine Kerben bzw. Verschleiß festgestellt werden.

6. Interpretation

6.1. Topographie

Die Topographien der unterschiedlich hergestellten Probekörper unterscheiden sich aufgrund verschiedener Faktoren voneinander. Bauartbedingt können die Strukturen in der Hot Lithography Anlage mit einer minimalen Höhe von 10 μm hergestellt werden. Bei der Digital Light Processing Anlage ist die minimale Bauschichthöhe 25 μm . Durch diese großen Dimensionsunterschiede ist der anlagenübergreifende Vergleich der Strukturen nicht sinnvoll. In weiterer Folge wird nur auf die Gegenüberstellung der gedruckten mit den jeweiligen laserstrukturierten Proben eingegangen.

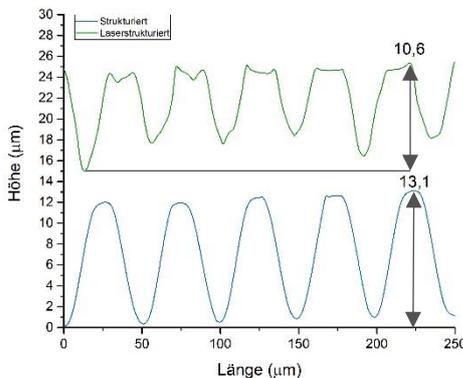


Abbildung 93 - Vergleich der Strukturen - DLP

Bei den Digital Light Processing Proben zeigen sich beim Vergleich der Strukturen kaum Unterschiede in der Profilhöhe. Hierbei liegt die Abweichung des laserstrukturierten Profils zum gedruckten, lediglich bei 9,8 %. Die Reduktion der Schichthöhe, der gedruckten Struktur, von 25 μm auf durchschnittlich 13,1 μm , dürfte auf das nicht ideale Ablösen von der Wanne, während des letzten Bauschritts, zurückzuführen sein.

Bei der Betrachtung der Profilform sind die Unterschiede, zwischen den beiden Strukturen, deutlicher zu erkennen, siehe Abbildung 93. Die plateauförmigen Spitzen der laserstrukturierten Proben tragen dazu bei, dass dieses Profil schon bei einer Profilhöhe von 80 % einen Materialtraganteil von annähernd 50 % aufweist. Die gedruckte Struktur erreicht diesen Traganteil erst bei einer Profilhöhe von 50 %. Genau diese Form der Spitzen trägt auch dazu bei, dass die Schiefe der laserstrukturierten Proben deutlich negativer ausfällt als die der Gedruckten. Die für die Strukturen charakteristischen Rauheitswerte sind in Tabelle 6 noch einmal angeführt.

Tabelle 6 - Charakteristische Strukturwerte - DLP

	Max. Spannweite	Arith. Mittenrauwert	Quad. Rauheit	Schiefe	Kurtosis
	PV	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ku}
DLP-Struktur	13,11	3,96	3,36	-0,10	-1,56
Laserstrukturiert	11,82	3,18	3,44	-0,54	-1,08
Referenz	6,75	0,41	0,66	0,24	-1,04
%-Abweichung	9,80%	19,60%	-2,43%	-418,93%	30,80%

Bei der Analyse der Oberfläche der Referenzproben hat sich gezeigt, dass durch den spezifischen Herstellungsprozess eine Pixelstruktur mit Höhen und Tiefen erkennbar ist. Diese ungewollte Struktur führt auch bei den Referenzproben zu einer gewissen Rauheit. Im Durchschnitt liegen bei diesen Proben der arithmetische Mittenrauwert bei 0,41 µm und die quadratische Rauheit sogar bei 0,66 µm.

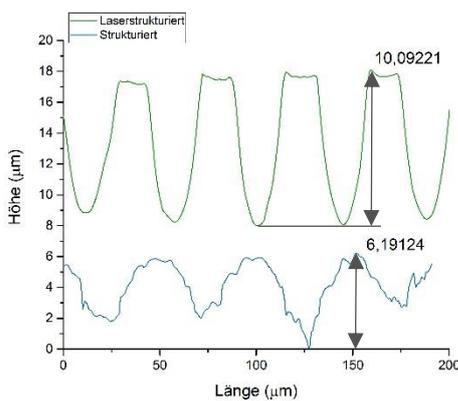


Abbildung 94 - Vergleich der Strukturen - Hot Lithography

Bei den Hot Lithography Proben zeigen sich deutlichere Unterschiede zwischen der Laserstrukturierten und der gedruckten Struktur. Die Abweichung der gedruckten Strukturhöhe von der Bauschichthöhe, dürfte, wie auch bei den DLP-Proben, auf das nicht ideale Ablösen von der Materialwanne zurückzuführen sein. Die charakteristischen Strukturwerte der Proben sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7 - Charakteristische Strukturwerte - Hot Lithography

	Max. Spannweite	Arith. Mittenrauwert	Quad. Rauheit	Schiefe	Kurtosis
	PV	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ku}
HL-Struktur	5,77	1,23	1,16	-0,24	-1,16
Laserstrukturiert	15,98	3,41	3,80	-0,11	-1,67
Referenz	4,97	0,25	0,34	0,58	-0,60
%-Abweichung	276,87%	276,67%	326,86%	46,90%	143,86%

Hier zeigen sich deutliche Abweichungen für alle Rauheitsparameter. Diese Unterschiede könnten durch Änderung der Herstellungsparameter reduziert werden und beruhen auf der Entscheidung, die kleinstmögliche Struktur herzustellen. Dabei wäre es möglich, die Schichthöhe bei den gedruckten Proben zu erhöhen oder die Laserintensität bei der nachträglichen Strukturierung zu reduzieren.

6.2. Chemische Zusammensetzung

Bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Proben mittels ATR-FTIR-Spektroskopie konnten unterschiedliche Ergebnisse festgestellt werden.

Bei den durch die Digital Light Processing Anlage hergestellten Probekörpern kam es zu keinen eindeutigen Unterschieden beim Vergleich der laserstrukturierten Probekörper mit den gedruckten Proben, sowie den Referenzproben. Dies war bei den mittels Additive Manufacturing hergestellten Proben zu erwarten. Überraschend war jedoch, dass es auch bei den nachträglich strukturierten Proben zu keiner eindeutigen Veränderung kam, obwohl die Behandlung eine lokale Temperaturerhöhung verursacht. Dabei dürfte die eingebrachte Energie aber nicht ausreichend hoch sein, um eine thermische Zersetzung hervorzurufen. Somit zeigt sich bei allen untersuchten Proben der DLP-Anlage ein ähnliches Analysespektrum. Die Reduktion der Messintensität der laserstrukturierten Proben dürfte auf die Topographie der Struktur zurückzuführen sein.

Bei den durch Hot Lithography hergestellten Probekörpern zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den strukturierten und glatten Proben. Das Messspektrum der nachträglich laserstrukturierten Probekörper zeigt jedoch eindeutige Anzeichen einer thermischen Zersetzung. Das verwendete Material verhält sich hier ähnlich wie PMMA. Durch den Temperatureinfluss kommt es zum Aufspalten der Polymerketten in die ursprünglichen Monomere.

Somit zeigt sich, dass die Laserstrukturierung, je nach Material, zu einer thermischen Zersetzung und somit zu einer chemischen Veränderung führen kann. Da dieser Effekt bei der Strukturierung mittels Additive Manufacturing nicht auftreten kann, kann dies als eindeutiger Pluspunkt gewertet werden.

6.3. Shore Härte

Die Härteuntersuchung nach Shore-D zeigt eine Reduktion in der Härte aller Probekörper im Vergleich zu den von den Materialherstellern angegebenen Werten. Dies ist auf die nicht durchgeführte Nachhärtung in einer UV-Kammer zurückzuführen. Auf die Nachhärtung wurde verzichtet, da durch diese auch alle noch nicht restlos entfernten Rückstände ausgehärtet werden würden. Daher weisen nahezu alle Probekörper eine Shore-D Härte von ca. 74 bzw. 75 auf und nicht wie angegeben 85. Die einzigen Proben die etwas höhere Härtewerte aufweisen sind die laserstrukturierten Proben der Hot Lithography Anlage. Dieser Effekt kann aber nicht eindeutig auf die Laserstrukturierung zurückgeführt werden, da es beim Probenhandling zu einem nachträglichen Aushärten der Proben gekommen sein kann. Daher kann man keine genaue Aussage über einen härteverändernden Effekt der Laserstrukturierung treffen, jedoch war auch der Härteanstieg bei diesen Proben relativ gering im Vergleich zu den gedruckten bzw. Referenzproben.

6.4. Benetzungsverhalten

Die Kontaktwinkelmessungen an den verschiedenen Probekörpern zeigen eindeutig ein anisotropes Benetzungsverhalten. Parallel zur jeweiligen Strukturorientierung ist ein Anstieg im Kontaktwinkel im Vergleich mit den Referenzproben zu erkennen. Quer zur Orientierung kommt es jedoch, bei den DLP-Proben, zu Unterschieden zwischen den gedruckten und den laserstrukturierten Oberflächen. Bei den mit dem Femtosekundenlaser behandelten Proben kommt es im Vergleich mit den Referenzproben zu einer Reduktion des Winkels, bei den gedruckten Proben jedoch nicht. Somit ist das Spreitvermögen in genau dieser Orientierung höher als bei allen anderen Proben. Dieser Effekt muss durch die topographischen Unterschiede zwischen den Strukturen hervorgerufen werden, da sich diese sonst nicht unterscheiden. Bei den mittels Hot Lithography hergestellten Probekörpern zeigt sich dieser Effekt nicht. Hier erhöht sich der Kontaktwinkel parallel und quer zur Struktur im Vergleich zu den glatten Referenzproben.

6.5. Tribologische Eigenschaften

Bei den Messungen der tribologischen Eigenschaften bilden sich zwei Hauptbereiche aus, in denen sich die Messkurven hauptsächlich befinden. Der niedrigere Bereich befindet sich bei einem Reibkoeffizienten von 0,45 und entspricht damit dem Koeffizienten der Paarung Stahl/PMMA. Die höheren Reibungswerte dürften durch eine Kombination von verschiedenen Effekten entstehen. Zum einen dürfte das Material, aufgrund von Sauerstoffinhibierung, nicht vollständig polymerisiert sein und weist somit eine relativ klebrige Oberfläche auf. Des Weiteren dürfte die Adhäsion zwischen den Reibpartnern, bei einer Normalkraft von 10 mN, deutliche Auswirkungen auf den gemessenen Reibungskoeffizienten haben. Eine Erhöhung der Kraft auf 40 mN, führt zu einer deutlich stabileren und niedrigeren Messkurve. Dieser Effekt ist sowohl bei den Probekörpern der Hot Lithography Anlage, als auch bei denen der Digital Light Processing Anlage, feststellbar.

Bei den gedruckten Proben der DLP-Anlage, zeigt sich eine Richtungsabhängigkeit des Reibkoeffizienten. Hierbei sind die gemessenen Werte parallel zur Rillenstruktur niedriger, als jene quer zur Struktur. Dieser Effekt ist auf ein mechanisches Verhaken der Stahlkugel an den Rillen des Probekörpers zurückzuführen.

Bei der tribologischen Untersuchung konnte, aufgrund der starken Streuung der Messwerte, kein sinnvoller Vergleich der gedruckten Probekörper mit den laserstrukturierten Proben durchgeführt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Hauptfrage dieser Arbeit, „Ist es möglich Mikrostrukturen in der Größenordnung von bereits verwendeten Strukturen in tribologischen Anwendungen mittels Additive Manufacturing herzustellen?“, kann mit ja beantwortet werden. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit beiden verwendeten Verfahren einfache Rillenstrukturen mit Periodizitäten von 50 μm möglich sind. Die unterschiedlichen Verfahren haben dabei jeweils ihre Vor- und Nachteile.

Digital Light Processing eignet sich, um schnell relativ einfache Strukturen zu realisieren. Die minimalen Strukturgrößen sind dabei lediglich durch die Pixelgröße des „Digital Mirror Device“ und durch die Genauigkeit der Stellmotoren der Bauplattform limitiert. Die verwendete Belichtungstechnik beschränkt die Strukturen aber in ihrer Komplexität, da es durch den Aufbau mit Hilfe von einzelnen Bildpunkten zu einer Stufenbildung bei gekrümmten Geometrien kommt. Zusätzlich bildet sich auch bei glatten Oberflächen eine wellige Oberflächenstruktur mit Höhen und Tiefen. Dabei entstehen die Tiefen an den Grenzen und die Höhen in der Mitte der einzelnen Pixel.

Die Hot Lithography Anlage eignet sich durch die spezielle Belichtungstechnik auch für etwas komplexere Strukturen. Die Strukturgrößen sind hierbei von der Laserspotgröße und der Ausrichtung gegenüber der bevorzugten Bewegungsrichtung des Spots abhängig. Allgemein lässt sich sagen, dass lineare Strukturen in Bewegungsrichtung um einiges kleiner sein können als Strukturen die nicht genau ausgerichtet sind. Dieser Effekt könnte aber durch eine andere Lasersteuerung, welche die Konturen abfährt und nicht als Punkte interpretiert, verringert werden.

Im Vergleich mit den nachträglich mittels Femtosekundenlaser strukturierten Proben hat sich gezeigt, dass die herstellbaren Strukturen, vor allem bei den Digital Light Processing Proben, nur wenige topographische Unterschiede aufweisen. Die Abweichungen sind bei den Hot Lithography Proben deutlicher, könnten aber durch eine weitere Anpassung der Herstellungsparameter reduziert werden. Allgemein zeigt sich, dass die gedruckten Strukturen eher eine einheitliche sinusartige Form besitzen. Die Profile der laserstrukturierten Strukturen weisen hingegen plateauförmige Spitzen auf. Dies spiegelt sich auch bei der Analyse des Materialtraganteils wieder. Hier erreichen die

mit Hilfe des Femtosekundenlasers hergestellten Strukturen schon bei einer geringeren Profilhöhe einen deutlich höheren Materialtraganteil.

Die Analyse der chemischen Struktur mittels ATR-FTIR hat gezeigt, dass genau diese topographischen Unterschiede zu einer Reduktion in der Messintensität führen. Die plateauförmige Struktur lässt sich durch die Anpressvorrichtung des Spektrometers nicht so stark verformen, wodurch auch die Täler und die darin befindliche Luft bei der Messung analysiert werden. Somit kommt es bei der Analyse zu einer Reduktion der Kontaktfläche mit dem ATR-Prisma, welche sich schlussendlich in einer geringeren Messintensität widerspiegelt. Um die Spektren vergleichen zu können, wurde eine Normalisierung durchgeführt.

Beim Vergleich der verschiedenen Messspektren der Digital Light Processing Proben hat sich gezeigt, dass die nachträgliche Laserstrukturierung zu keinen signifikanten chemischen Veränderungen führt. Die durch den Laser eingebrachte Energie, dürfte somit nicht ausreichend sein, um eine Zersetzung des Photopolymers hervorzurufen.

Bei den Hot Lithography Proben zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier weist das Messspektrum der laserstrukturierten Probekörper deutliche Anzeichen einer thermischen Zersetzung auf. Somit dürfte in diesem Fall die durch den Laser eingebrachte Energie ausreichend hoch gewesen sein, um Zersetzungsprozesse, in diesem Fall den Zerfall in die ursprünglichen Monomer-Einheiten, zu ermöglichen.

Die Kontaktwinkelmessungen an den verschiedenen Probekörpern zeigen eindeutig ein anisotropes Benetzungsverhalten. Parallel zur jeweiligen Strukturorientierung ist der Kontaktwinkel jedes Probekörpers höher als quer zur Orientierung. Im Vergleich mit den Referenzproben zeigen sich Unterschiede zwischen den laserstrukturierten und den gedruckten Proben. Die nachträgliche Laserbehandlung führt bei den Digital Light Processing Probekörpern quer zur Orientierung zu einer Reduktion des Kontaktwinkels. Dieser Effekt tritt beim Precision Material nicht auf, hier ist auch der Kontaktwinkel quer zur Orientierung höher als der, der glatten Referenz.

Bei den Härtemessungen haben sich beim Vergleich der Referenzproben, der strukturierten Proben und der laserstrukturierten Proben keine signifikanten Unterschiede feststellen lassen.

Bei den tribologischen Eigenschaften lassen sich durch verschiedene Faktoren keine zuverlässigen Aussagen treffen. Es kam hierbei zu starken Streuungen des gemessenen Reibungskoeffizienten. Diese sollten zukünftig durch eine Modifikation der Herstellungs- und Messparameter reduziert werden können.

Die für den Zukunftsausblick mit der Hot Lithography Anlage erstellten Probekörper zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, komplexere Strukturen wie z.B. Lotus- oder Penrose-Strukturen herzustellen. Jedoch wird hierfür eine Weiterentwicklung der Lasersteuerung benötigt. Die aktuellen Strukturen sind nur in Größenordnungen von 100 μm oder mehr realisierbar und weisen auch hier eine Verzerrung in Bewegungsrichtung des Laserspots auf.

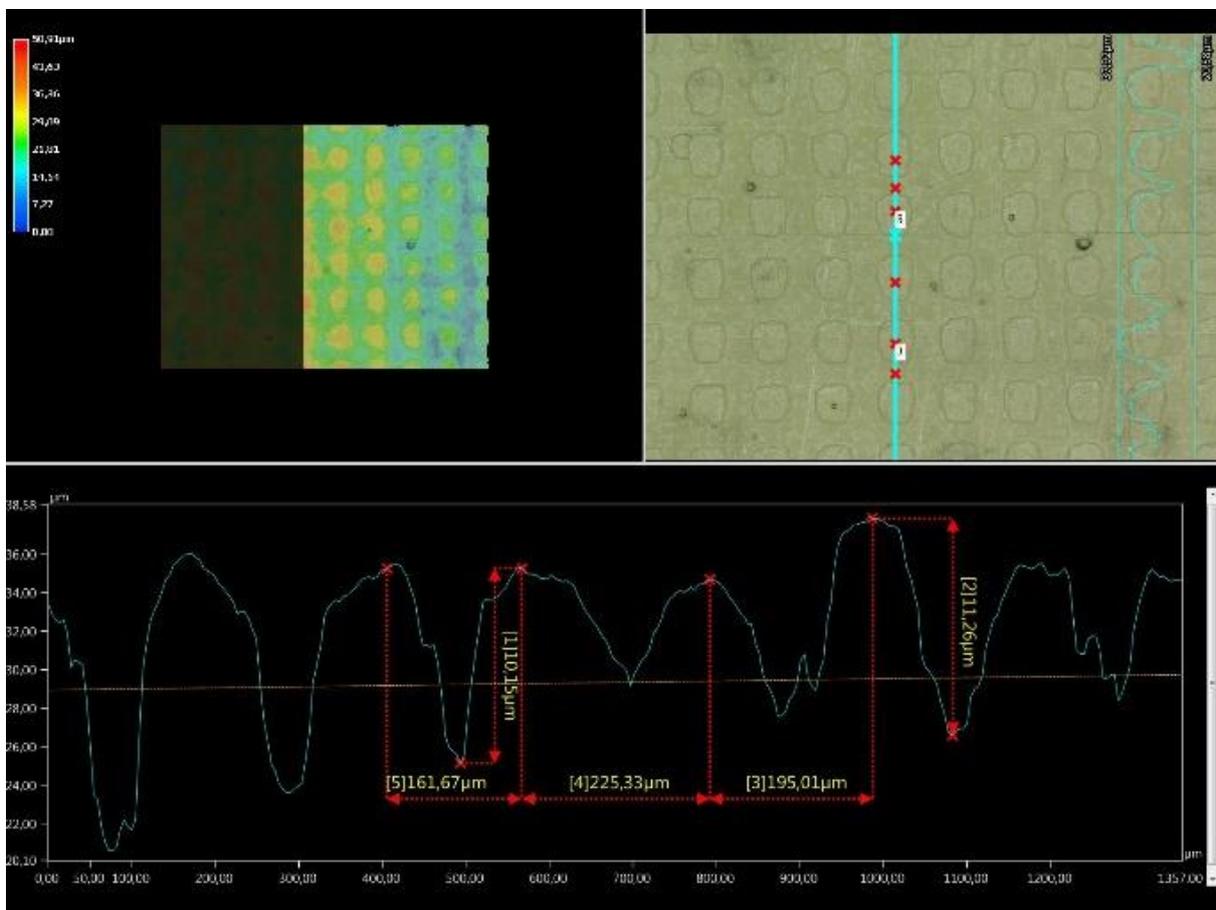


Abbildung 95 - Zukunftsausblick - Lotusstruktur

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 – Photopolymerisation [18].....	7
Abbildung 2 - Prozessschema einer Hot Lithography Anlage [2].....	14
Abbildung 3 - Aufbau einer Digital Light Processing Anlage [1].....	15
Abbildung 4 - Approximierte Fläche eines runden Bauteils mittels DLP [22].....	15
Abbildung 5 - Stribeck-Kurve für ein hydrodynamisch geschmiertes Radialgleitlager [27].....	18
Abbildung 6 - Schematisches Setup – Laserinterferenz [37].....	20
Abbildung 7 - Graphische Darstellung Arithmetischer Mittenrauwert [46].....	23
Abbildung 8 - Graphische Darstellung diverser Parameter [46].....	24
Abbildung 9 - Schematische Darstellung der Schiefe eines Profils [46].....	25
Abbildung 10 - Schematische Darstellung der Wölbung verschiedener Profile [46].....	26
Abbildung 11 - Ermittlung der tragfähigen Länge eines Oberflächenprofils [46].....	27
Abbildung 12 - Abbot Firestone Diagramm [46].....	27
Abbildung 13 - Schematische Darstellung des Kontaktwinkels [48].....	28
Abbildung 14 - Schematische Darstellung Wenzel und Cassie-Baxter Benetzung [60].....	29
Abbildung 15 - Grundprinzip einer Hot Lithography Anlage [26].....	31
Abbildung 16 - Digital Light Processing Anlage [1].....	32
Abbildung 17 - Verwendete Messschraube.....	34
Abbildung 18 - FTIR Spektroskopie – Aufbau.....	35
Abbildung 19 - Schematische Darstellung eines reziproken Set-ups [59].....	37
Abbildung 20 - Aufbau und Geometrie eines Shore Durometers.....	39
Abbildung 21 - Versuchsaufbau der Härtemessung.....	39
Abbildung 22 - Belichtungsstudie - Evolution 16 m/s.....	40
Abbildung 23 – Belichtungsstudie - Precision 16 m/s.....	41
Abbildung 24 - Belichtungsstudie - R11.....	42
Abbildung 25 - Detail Modell 1.....	43
Abbildung 26 - Detail Modell 2.....	43
Abbildung 27 - Detail Modell 3.....	43
Abbildung 28 - Detail Modell 4.....	43
Abbildung 29 - Detail Modell 5.....	43
Abbildung 30 - Fehler bei Einzelstegherstellung - Serie 3.....	44
Abbildung 31 - Simulation des Strukturaufbaus.....	45
Abbildung 32 - Simulation des Strukturaufbaus (90°).....	45
Abbildung 33 - Einzelsteg-Probekörper nach der Drehung um 90°.....	45
Abbildung 34 - Geometrie der Struktur der flächendeckend strukturierten Proben.....	46
Abbildung 35 - Abweichende Wellenstruktur - Serie 3.....	46
Abbildung 36 - Minimale Stegbreite - Serie 3.....	47
Abbildung 37 - CAD Modell des Probekörpers mit variabler Stegbreite.....	48

Abbildung 38 - Detailaufnahme Probekörper mit variabler Stegbreite	48
Abbildung 39 - Schematische Darstellung - Kontroll Baujob.....	49
Abbildung 40 - Ablösen der Struktur bei einer Belichtungsintensität von 15 %	50
Abbildung 41 - Detailaufnahme der Probekörper mit 45° Orientierung.....	50
Abbildung 42 - Detailaufnahme der Probekörper mit 0° Orientierung.....	50
Abbildung 43 - Detailaufnahme Probekörper mit Stegbreite von 0,025 mm.....	51
Abbildung 44 - Detailaufnahme Probekörper mit Stegbreite von 0,05 mm.....	51
Abbildung 45 – Detailaufnahme Probekörper mit minimaler Stegbreite	52
Abbildung 46 – Detail - Modell Final – Hot Lithography	52
Abbildung 47 - Detailaufnahme - Probekörper mit finaler Struktur - Hot Lithography.....	52
Abbildung 48 - 3D Darstellung der Strukturanalyse der gedruckten Probekörper	54
Abbildung 49 - 3D Darstellung der WLI Analyse der Laserstrukturierten Probekörper	54
Abbildung 50 - 2D Darstellung der WLI Analyse der Laserstrukturierten Probekörper	54
Abbildung 51 - Vergleich der Strukturen - Hot Lithography.....	55
Abbildung 52 - Abbot-Firestone Diagramm - Hot Lithography	55
Abbildung 53 - Vergleich des Materialtraganteils über die tatsächliche Strukturhöhe.....	55
Abbildung 54 - 3D Darstellung der WLI Analyse der Referenzproben.....	56
Abbildung 55 - Messkurven FTIR - Hot Lithography	57
Abbildung 56 - Normalisierte Messkurven - FTIR - Hot Lithography	58
Abbildung 57 - Normalisierte Messkurven - FTIR - Hot Lithography - Aushärtung.....	60
Abbildung 58 - Messkurven - FTIR - Hot Lithography - Vergleich Nachhärtung.....	61
Abbildung 59 - Ergebnisse der Shore-D Härtemessung - Hot Lithography	63
Abbildung 60 - Shore Eindruck - Hot Lithography.....	63
Abbildung 61 - Shore Eindruck - Hot Lithography - Laserstrukturiert	63
Abbildung 62 - Kontaktwinkelmessung parallel zur Struktur - Hot Lithography	64
Abbildung 63 - Kontaktwinkelmessung quer zur Struktur - Hot Lithography.....	64
Abbildung 64 – Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung - Hot Lithography	65
Abbildung 65 - Vergleich der Reibungskoeffizienten - Hot Lithography.....	66
Abbildung 66 - Vergleich der Reibungskoeffizienten bei 10mN und 40mN - Laserstrukturiert.....	68
Abbildung 67 - Vergleich der Reibungskoeffizienten bei 10mN und 40mN - Nachgehärtet	68
Abbildung 68 - Vergleich der Struktureffekte - Hot Lithography.....	68
Abbildung 69 - Modell 2 - Serie 4 - Interpretationsfehler der STL Datei	70
Abbildung 70 - Modell 1 - Serie 4 - Einzelsteg	70
Abbildung 71 - Minimale Periodizität - DLP - Serie 4.....	71
Abbildung 72 - Detail - Modell Final - DLP	71
Abbildung 73 - Analyse der gedruckten Struktur mittels Leica DCM 3D in 100x Vergrößerung.....	73
Abbildung 74 - Analyse der gedruckten Struktur mittels Leica DCM 3D in 50x Vergrößerung.....	73
Abbildung 75 - Analyse der laserbehandelten Struktur mittels WLI.....	74

Abbildung 76 - Vergleich der Strukturprofile - DLP	74
Abbildung 77 - Abbot Firestone Diagramm - DLP	75
Abbildung 78 - Analyse der DLP-Referenzproben mittels WLI	75
Abbildung 79 - Messkurven - FTIR - DLP	76
Abbildung 80 - Normalisierte Messkurven - FTIR - DLP	77
Abbildung 81 - Normalisierte Messkurven - FTIR - DLP - Vergleich Aushärtung	78
Abbildung 82 - Shore-D Ergebnisse - DLP	81
Abbildung 83 - Shore Eindruck - DLP	81
Abbildung 84 - Shore Eindruck - Laserstrukturiert - DLP	81
Abbildung 85 - Kontaktwinkelmessung parallel zur Struktur - DLP	82
Abbildung 86 - Kontaktwinkelmessung quer zur Struktur - DLP	82
Abbildung 87 - Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen - DLP	82
Abbildung 88 - Vergleich der Reibungskoeffizienten - DLP	84
Abbildung 89 - Vergleich der gedruckten Probekörper	85
Abbildung 90 - Darstellung des Rillen/Kugel Verhältnisses [45]	85
Abbildung 91 - WLI Aufnahme der entstandenen Verschleißspur normal zur Struktur	86
Abbildung 92 - WLI Aufnahme der entstandenen Verschleißspur parallel zur Struktur	86
Abbildung 93 - Vergleich der Strukturen - DLP	87
Abbildung 94 - Vergleich der Strukturen - Hot Lithography	88
Abbildung 95 - Zukunftsausblick - Lotusstruktur	94

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 - Charakteristische Strukturwerte - Hot Lithography	56
Tabelle 2 – Ermittelte Shore-D Härte der Hot Lithography Probekörper	62
Tabelle 3 - Flash temperature	67
Tabelle 4 - Charakteristische Strukturwerte - DLP	74
Tabelle 5 - Messdaten Shore-D Härtemessung - DLP	80
Tabelle 6 - Charakteristische Strukturwerte - DLP	88
Tabelle 7 - Charakteristische Strukturwerte - Hot Lithography	88

10. Literaturverzeichnis

- [1] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chemical Reviews* 117(15) (2017) 10212-10290.
- [2] M. Pfaffinger, Hot Lithography – New Possibilities in Polymer 3D Printing, *Laser Technik Journal* 15(4) (2018) 45-47.
- [3] S.M. Hsu, Y. Jing, F. Zhao, Self-adaptive surface texture design for friction reduction across the lubrication regimes, *Surf. Topogr.-Metrol. Prop.* 4(1) (2016).
- [4] C. Gachot, A. Rosenkranz, S.M. Hsu, H.L. Costa, A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement, *Wear* 372-373 (2017) 21-41.
- [5] A. Borghi, E. Gualtieri, D. Marchetto, L. Moretti, S. Valeri, Tribological effects of surface texturing on nitriding steel for high-performance engine applications, *Wear* 265(7) (2008) 1046-1051.
- [6] I. Etsion, Improving Tribological Performance of Mechanical Components by Laser Surface Texturing, *Tribology Letters* 17(4) (2004) 733-737.
- [7] I. Etsion, E. Sher, Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings, *Tribology International* 42(4) (2009) 542-547.
- [8] S.M. Hsu, Y. Jing, D. Hua, H. Zhang, Friction reduction using discrete surface textures: Principle and design, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47(33) (2014).
- [9] C. Gachot, A. Rosenkranz, R. Buchheit, N. Souza, F. Mücklich, Tailored frictional properties by Penrose inspired surfaces produced by direct laser interference patterning, *Applied Surface Science* 367 (2016) 174-180.
- [10] W. Grabon, W. Koszela, P. Pawlus, Improving tribological behaviour of piston ring–cylinder liner frictional pair by liner surface texturing, *Tribology International* 61 (2012).
- [11] B. Bhushan, Friction and Wear Screening Test Methods, *Introduction to Tribology*, John Wiley & Sons, Ltd. 2013, pp. 615-629.
- [12] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribology International* 47 (2012) 221-234.
- [13] K. Holmberg, P. Andersson, N.-O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in trucks and buses, *Tribology International* 78 (2014) 94-114.
- [14] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction* 5(3) (2017) 263-284.
- [15] G.D. Bixler, B. Bhushan, Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects, *Soft Matter* 8(2012) 11284 (ISSN: 1744-683X).
- [16] J. Yang, F.R.A.J. Rose, N. Gadegaard, M.R. Alexander, Effect of sessile drop volume on the wetting anisotropy observed on grooved surfaces, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 25(2009) 7463 (ISSN: 0743-7463).
- [17] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets, *Langmuir* 18(2002) 5822 (ISSN: 07437463).
- [18] J.P. Fouassier, *Photoinitiators for polymer synthesis : scope, reactivity and efficiency*, Weinheim, Germany : : Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012.
- [19] S. Benedikt, *Photoinitiatoren für Dentalmaterialien*, 2015.
- [20] J.P.A. Fouassier, X.; Lalevée, J.; Dietlin, C.; , *Photoinitiators for Free Radical Polymerization Reactions*, in: N.S. Allen (Ed.), *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials* 2010.
- [21] *Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie*(ISO/ASTM 52900:2015); Deutsche Fassung EN ISO/ASTM 52900:2017, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2017.
- [22] M. Hartmann, J. Stampfl, *Additive Fertigung in der digitalen Zahnheilkunde*, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte (2019).
- [23] H. Kodama, Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer, *Review of Scientific Instruments* 52(1981) 1773 (ISSN: 00346748).
- [24] C.W. Hull, Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography., in: U.S. Patent (Ed.) UVP Inc., 1986, p. 16.
- [25] J. Stampfl, S. Baudis, C. Heller, R. Liska, A. Neumeister, R. Kling, A. Ostendorf, M. Spitzbart, Photopolymers with tunable mechanical properties processed by laser-based high-resolution stereolithography, *J. Micromech. Microeng.* 18(2008) 0960-1317 (ISSN: 0960-1317).

- [26] G. Peer, P. Dorfinger, T. Koch, J. Stampfl, C. Gorsche, R. Liska, Photopolymerization of Cyclopolymerizable Monomers and Their Application in Hot Lithography, *Macromolecules* 51(22) (2018) 9344-9353.
- [27] H. Wittel, D. Muhs, D. Jannasch, J. Voßiek, *Tribologie, Roloff/Matek Maschinenelemente: Normung, Berechnung, Gestaltung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011, pp. 71-90.
- [28] D. Dowson, *History of tribology*, 1. publ. ed., London [u.a.] : Longman, London [u.a.], 1979.
- [29] D. Braun, C. Greiner, J. Schneider, P. Gumbsch, Efficiency of laser surface texturing in the reduction of friction under mixed lubrication, *Tribol. Int.* 77 (2014) 142-147.
- [30] E. Leidich, M. Gräfensteiner, Determination of characteristic values for friction-locking connections, *Engineering Research* 80(=ISSN: 0015-7899) (2016) 84.
- [31] M. Boz, A. Kurt, The effect of Al₂O₃ on the friction performance of automotive brake friction materials, *Tribol. Int.* 40(=ISSN: 0301-679X) (2007) 1169.
- [32] M.G. Jacko, P.H.S. Tsang, S.K. Rhee, Automotive friction materials evolution during the past decade, *Wear* 100(=ISSN: 00431648) (1984) 515.
- [33] I. Tzanakis, M. Hadfield, B. Thomas, S.M. Noya, I. Henshaw, S. Austen, Future perspectives on sustainable tribology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(6) (2012) 4126-4140.
- [34] R. Ranjan, D. Lambeth, M. Tromel, P. Goglia, Y. Li, LASER TEXTURING FOR LOW-FLYING-HEIGHT MEDIA, *J. Appl. Phys.* 69(=ISSN: 0021-8979) (1991) 5747.
- [35] L. Zhou, K. Kato, G. Vurens, F.E. Talke, The effect of slider surface texture on flyability and lubricant migration under near contact conditions, *Tribology International* 36(=ISSN: 0301-679X) (2003) 277.
- [36] I. Etsion, Y. Kligerman, G. Halperin, Analytical and Experimental Investigation of Laser-Textured Mechanical Seal Faces, *Tribology Transactions* 42(=ISSN: 1040-2004) (1999) 516.
- [37] M. Duarte, A. Lasagni, R. Giovanelli, J. Narciso, E. Louis, F. Mücklich, Increasing lubricant film lifetime by grooving periodical patterns using laser interference metallurgy, *Adv. Eng. Mater.* 10(6) (2008) 554-558.
- [38] F. Mücklich, A.F. Lasagni, C. Daniel, Laser Interference Metallurgy - using interference as a tool for micro/nano structuring, *International Journal of Materials Research / Zeitschrift für Metallkunde* 97(=ISSN: 1862-5282) (2006).
- [39] N. Prodanov, C. Gachot, A. Rosenkranz, F. Mücklich, M. Müser, Contact Mechanics of Laser-Textured Surfaces, *Tribology Letters* 50(1) (2013) 41-48.
- [40] S. Wang, F. Yan, A. Chen, Tribological effects of laser surface texturing and residual stress, *Industrial Lubrication and Tribology* 70(1) (2018) 126-132.
- [41] X. Wang, K. Kato, K. Adachi, K. Aizawa, The effect of laser texturing of SiC surface on the critical load for the transition of water lubrication mode from hydrodynamic to mixed, *Tribology International* 34(10) (2001) 703-711.
- [42] M. Scaraggi, F. Mezzapesa, G. Carbone, A. Ancona, L. Tricarico, Friction Properties of Lubricated Laser-MicroTextured-Surfaces: An Experimental Study from Boundary- to Hydrodynamic-Lubrication, *Tribology Letters* 49(1) (2013) 117-125.
- [43] L. Wang, Use of structured surfaces for friction and wear control on bearing surfaces, *Surface Topography: Metrology and Properties* 2(4) (2014) <xocs:firstpage xmlns:xocs=""/>.
- [44] C. Gachot, A. Rosenkranz, L. Reinert, E. Ramos-Moore, N. Souza, M. Müser, F. Mücklich, Dry Friction Between Laser-Patterned Surfaces: Role of Alignment, Structural Wavelength and Surface Chemistry, *Tribology Letters* 49(1) (2013) 193-202.
- [45] I.-H. Sung, H.-S. Lee, D.-E. Kim, Effect of surface topography on the frictional behavior at the micro/nano-scale, *Wear* 254(10) (2003) 1019-1031.
- [46] E.S. Gademawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, Roughness parameters, *Journal of Materials Processing Tech.* 123(=ISSN: 0924-0136) (2002) 145.
- [47] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie Were Wrong, *Langmuir* 23(7) (2007) 3762-3765.
- [48] L. Makkonen, Young's equation revisited, *J. Phys.-Condes. Matter* 28(=ISSN: 0953-8984) (2016).
- [49] K.-Y. Law, *Surface wetting : characterization, contact angle, and fundamentals*, Cham : Heidelberg : New York : Dordrecht : London : Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2016.
- [50] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry* 28(=ISSN: 00197866) (1936) 994.

- [51] M. Hans, C. Gachot, F. Müller, F. Mücklich, Direct laser interference structuring as a tool to gradually tune the wetting response of titanium and polyimide surfaces, *Advanced Engineering Materials* 11(ISSN: 14381656) (2009) 800.
- [52] M. Morita, T. Koga, H. Otsuka, A. Takahara, Macroscopic-wetting anisotropy on the line-patterned surface of fluoroalkylsilane monolayers, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 21(ISSN: 0743-7463) (2005).
- [53] Y. Zhao, Q. Lu, M. Li, X. Li, Anisotropic wetting characteristics on submicrometer-scale periodic grooved surface, *Langmuir* 23(ISSN: 0743-7463) (2007) 6217.
- [54] D. Xia, X. He, Y.-B. Jiang, G.P. Lopez, S.R.J. Brueck, Tailoring anisotropic wetting properties on submicrometer-scale periodic grooved surfaces, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26(E-ISSN: 1520-5827) (2010).
- [55] H. Naumann, G. Schröder, M. Löffler-Mang, *Handbuch Bauelemente der Optik : Grundlagen, Werkstoffe, Geräte, Messtechnik, 7., vollst. überarb. u. erw. Aufl. ed.*, München : Wien : Hanser, München Wien, 2014.
- [56] F. Gao, R.K. Leach, J. Petzing, J.M. Coupland, Surface measurement errors using commercial scanning white light interferometers, *Measurement Science and Technology* 19(1) (2007) 015303.
- [57] H.-G. Rhee, T.V. Vorburger, J.W. Lee, J. Fu, Discrepancies between roughness measurements obtained with phase-shifting and white-light interferometry, *Applied Optics* 44(ISSN: 0003-6935) (2005).
- [58] S.G.C. Kazarian, K. L. Andrew; Tay, Feng H.;; *ATR-FT-IR Imaging for Pharmaceutical and Polymeric Materials: From Micro to Macro Approaches, Infrared and Raman Spectroscopic Imaging* 2009, pp. 347-375.
- [59] J.P. Davim, *Measurement in Machining and Tribology*, Springer International Publishing, Cham, Cham, 2019.
- [60] S. Falah Toosi, S. Moradi, S. Hatzikiriakos, *Fabrication of Micro/Nano Patterns on Polymeric Substrates Using Laser Ablation Methods to Control Wettability Behaviour: A Critical Review*, 2017.
- [61] *Kunststoffe und Hartgummi - Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte) (ISO 868:2003); Deutsche Fassung EN ISO 868:2003*, Deutsches Institut für Normung e. V., 2003.
- [62] L.C. Lee, C.-Y. Liong, A.A. Jemain, A contemporary review on Data Preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 163(ISSN: 0169-7439) (2017) 75.
- [63] T.J. Kerr, K.L. Duncan, L. Myers, Application of vibrational spectroscopy techniques for material identification from fire debris, *Vibrational Spectroscopy* 68(ISSN: 0924-2031) (2013) 235.
- [64] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science & Justice* 43(1) (2003) 29-40.
- [65] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [66] *Klebstoffgrundstoffe*, in: G. Habenicht (Ed.), *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 15-167.
- [67] H. Blok, The flash temperature concept, *Wear* 6(ISSN: 0043-1648) (1963) 494.
- [68] X. Tian, F.E. Kennedy, Maximum and average flash temperatures in sliding contacts, *Journal of Tribology* 116(ISSN: 07424787) (1994) 174.
- [69] G.V. Salmoria, V.J. Gonzalez, C.H. Ahrens, V. Soldi, A.T.N. Pires, Stereolithography Somos 7110 photosensitive resin: study of curing kinetic and thermal degradation, *Journal of Materials Processing Tech.* 168(ISSN: 0924-0136) (2005) 171.