

Abschlussbericht

zum BMBF-geförderten Forschungsprojekt

Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe

zwischen der

Nehlsen-BWB Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH & Co. KG,

der

TU Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft (IfWW)

und dem

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)

Förderkennzeichen: 03C0340A-C

Zeitraum: 01.03.2002 bis 31.05.2005

Projektleitung: Dipl.-Ing. Bernd Schmidt (Nehlsen-BWB, Feder führend)
Prof. Dr.-Ing. Hartmut Worch (IfWW)
Dr. Frank Simon (IPF)

Projektbearbeitung: Dr. Knut Tittes (Nehlsen-BWB)
Dr. Veneta Hein, Dr. Christa Blank (IfWW)
Dr. Ralf Frenzel (IPF)

Dresden, im November 2005

0 Inhalt

	Seite	
I	Einleitung	
1	Aufgabenstellung	5
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
6	Literaturverzeichnis	8
II	Eingehende Darstellung	
1	Ergebnisdarstellung	11
1.1	Oberflächenstrukturierung, Aufrauung	11
1.2	Zwischenbehandlung	12
1.3	Hydrophobierung	19
1.4	Untersuchungen zum Wechselwirkungsverhalten zwischen Flüssigkeit und Oberfläche	27
1.5	Verfahrensoptimierung	30
1.6	Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen unter Praxisbedingungen (Aufskalierung und Technikumsbetrieb)	36
1.7	Zusammenfassung	39
1.8	Quellenangabe	40
2	Verwertbarkeit der Ergebnisse	40
3	Fortschritte auf dem Gebiet der Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen an anderer Stelle	40
4	Eigene Veröffentlichungen	41
5	Danksagung	42

I Einleitung

1 Aufgabenstellung

Die Ausrüstung von Aluminiumoberflächen mit ultrahydrophoben, d.h. selbstreinigenden Eigenschaften war das Ziel des Projektes. Ein ultrahydrophobes Verhalten der Oberfläche lässt sich nur durch eine Kombination von Mikrostrukturierung und hydrophober Beschichtung einstellen. Die Mikrostrukturierung reduziert die mögliche Kontaktfläche gegenüber einer zweiten Phase, was in der Kombination mit der Hydrophobausrüstung zu einer Minimierung der Adhäsion gegenüber Wassertropfen und festen Partikeln führt.

Es ist bekannt, dass sich Aluminiumoxidoberflächen prinzipiell mit ultrahydrophoben Eigenschaften ausrüsten lassen. Bisher erwies sich die mangelnde Widerstandsfähigkeit dieser Oberflächen gegenüber äußerer mechanischer Beanspruchung als besonders problematisch. Darüber hinaus war die Beständigkeit der Schichten unter Bewitterungsbedingungen noch nicht ausreichend untersucht.

Wesentliche Anliegen des Projektes waren daher die Verbesserung der mechanischen Stabilität sowie die Charakterisierung der chemischen Beständigkeit der Oberflächen.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Forschungsvorhaben wurde als Verbundprojekt folgender Partner geplant und durchgeführt:

- (i) vom Institut für Werkstoffwissenschaft der Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (IfWW),
- (ii) dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden (IPF) und
- (iii) der BWG-Nehlsen Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH & Co. KG, Grenzstr. 2, 01199 Dresden.

Alle drei beteiligten Projektpartner waren für die Durchführung und den Erfolg des Projekts von essentieller Bedeutung. Die Kooperation zwischen einer universitären Forschungseinrichtung (i), einer außeruniversitären Forschungseinrichtung, die sich satzungsgemäß mit einer anwendungsorientierten Grundlagenforschung beschäftigt (ii), und einem Industrieunternehmen (iii) bot aufbauend auf natur- und ingenieurwissenschaftlichen Kenntnissen und Erfahrungen die Gewähr für eine technologie- und anwendungsorientierte Bearbeitung des Projekts.

Dies wurde unterstützt durch die Übernahme der Koordination für das Vorhaben durch den Industriepartner (iii).

Zudem erwies sich die räumliche Nähe als vorteilhaft für die Zusammenarbeit.

Weiterhin konnte auf Kenntnissen und Erfahrungen aufgebaut werden, die durch das IfWW und das IPF bereits in einem zuvor gemeinsam bearbeiteten Projekt zur Herstellung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen gesammelt wurden (s.a. **Punkt I.4**).

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Laufzeit des Verbundprojektes war zunächst auf 36 Monate festgelegt. Es begann im März 2002. Die durchzuführenden Arbeiten sind - zugeschnitten auf die einzelnen Projektpartner - im Balkenplan zusammengestellt (**Bild 1**). Alle Teilaufgaben wurden fristgemäß bearbeitet und abgerechnet. Dem Projektträger des BMBF liegen dazu schriftliche Halbjahres-, Jahres- und Meilensteinberichte vor. Außerdem wurden halbjährlich Projektbespre-

chungen durchgeführt, in denen die einzelnen Projektpartner ihre Ergebnisse präsentierten und die Fortführung der Arbeiten mit dem Projektträger abstimmten.

↓ Start des Projektes: 03 / 2002

Zeit [Jahr, Quartal]	1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr				Verlängerung
	I	II	I	II	III	IV	III	IV	I	II	III	IV	
Anodisierung und Modifiz. (var. Werkstoffe, Silane) (i, iii) ^{a)}													
präparative Temperung (A.) ^{b)} (i, iii)				M1									
Oberflächenmodifizierung mit Polyacrylaten (B.) (ii)													
Oberflächenmodifizierung mit Poly(epoxiden) (B.) (ii)									M4				
Wechselwirkungsmechanismus Festkörperoberfläche/kontaktierende Flüssigkeit (C.) (ii)											M5		
Scale-up (D.) (i, iii)													
Prüfung allg. u. anwendungsbezogener Eigenschaften und Untersuchung der Stabilität der Oberflächen (E.) (iii, i, ii)					M2	M3							
Zusammenfassung der Ergebnisse und Berichterstattung (i, ii, iii)													

Bild 1: Zeitplan für die Bearbeitung des Forschungsvorhabens 03C0340A-C

Zu beachten ist, dass nach Ablauf des regulären Bearbeitungszeitraums von 36 Monaten noch eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um 3 Monate bewilligt wurde. Diese Zeit wurde genutzt, um eine systematische Verfahrensoptimierung durchzuführen und die Herstellung von ultrahydrophoben Aluminiumoberflächen vom Labormaßstab auf praxisrelevante Bedingungen und Probengeometrien zu übertragen (Scaling Up).

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Auf dem Gebiet der wasserabstoßenden und haftungsverringenden Ausrüstung von Materialien ist eine große Anzahl von Publikationen erschienen. Eine Reihe von ihnen nimmt bewusst Bezug darauf, dass die Ultraphobie- und Selbstreinigungseffekte auf dem Zusammenwirken von mikromorphologischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche beruhen, wobei auf beiden Seiten der Oberflächengestaltung z.T. sehr unterschiedliche Herangehensweisen erarbeitet worden sind.

Zur Herausbildung einer mikroprofilierten Oberflächengestalt finden sich in der Literatur Strategien, die auf einen lokalen Materialabtrag zielen, einen strukturierten Auftrag von Material herbeiführen, die sich einer oberflächlichen Umformung bedienen oder auf chemisch-elektrochemischen Konversionsreaktionen beruhen.

Auf Seiten der chemischen Modifizierung haben (niedermolekulare) Silane mit hydrophobierender Funktionalisierung, aber auch als Kupplungssubstanzen eine besondere Bedeutung erlangt [1-6]. In vielen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass länger-kettige Alkylsilane auf geeigneten Metalloxyd-oberflächen zur strukturellen Selbstorganisation unter Ausbildung geordneter, ultradünner Filme befähigt sind (*Self-Assembly Concept*) [7-10].

Insgesamt kann im Blick auf die Absenkung des polaren Anteils der Oberflächenenergie festgestellt werden, dass Substanzen mit fluorsubstituierten Kohlenstoffketten eine große Bedeutung zukommt.

Wegen der erwarteten wirtschaftlichen Bedeutung sind in diesem Feld zahlreiche patentrechtlich verankerte Ansprüche erhoben worden [11-20]. Hier lassen sich grundsätzliche, ausschließende Schriften von Arbeiten unterscheiden, die sich vorzugsweise auf konkrete Stoffsysteme beziehen.

In einer sehr frühen Arbeit (1964) beschreibt US 3354022 [11] modellhafte Experimente, die die wasserabweisenden Eigenschaften von bereits intrinsisch hydrophoben Wachsen und Polymerwerkstoffen auf dem Wege einer bei erhöhter Temperatur erfolgenden Prägung der Oberfläche verstärken. Die charakteristischen Abstände der so erzeugten Mikroprofile sollen nicht mehr als 1000 μm bei Profilhöhen von mindestens 50 % der Abstände betragen, wobei als weitere Bedingung genannt wird, dass der luftgefüllte Zwischenraum einen Anteil von $\geq 60\%$ an der kontaktierenden Oberfläche einnimmt.

In ganz allgemeiner Weise und unter Bezug auf pflanzliche Vorbilder (*Lotus-Effekt*[®]) gibt WO 96/04123 A1 [12] als Bedingungen für das Zustandekommen selbstreinigender Oberflächen an, dass eine künstliche Profilierung mit Erhebungen und Vertiefungen durch Abstände von 5-200 μm und Höhen von 5-100 μm gekennzeichnet sein müsse. Dabei können die Erhebungen aus intrinsisch hydrophoben Polymeren bestehen oder stabil hydrophobiert sein. Technisch nutzbare Verfahren werden nur am Rande und in allgemeiner Form berührt.

In einer ähnlichen Art werden in DE 198 03 787 A1 [13] Bedingungen für hydrophobe Oberflächen genannt (Abstand 0,05-10 μm , Höhe 0,05-10 μm), wobei als weitere bestimmende Größe die Oberflächenenergie des unprofilierten Materials von 10-20 mN m^{-1} angeführt wird. Auch hier stehen technisch nutzbare Verfahren nur im Hintergrund; genannt werden die bereits erwähnten Prägeverfahren, lithografische Verfahren und Plasmapolymersation. Diese Verfahren sind grundsätzlich auch für Metalle anwendbar, jedoch müssen sie als relativ aufwändig und kostenintensiv eingeschätzt werden, vor allem dann, wenn in industrieller Fertigung ein hoher Flächendurchsatz erzielt werden soll.

In einem Teil von Arbeiten [15-18] ist als prinzipielle Prozedur vorgesehen, dass die gewünschten morphologischen Eigenschaften durch Aufbringen von feinputikulären Fremdstoffen auf die jeweiligen Substrate erzeugt werden, wobei die deponierten Materialien selbst nicht hydrophob sind. Ihre Fixierung erfolgt gleichzeitig mit der Hydrophobierung in einem zweiten Schritt. Als grundsätzlich nachteilig ist hierbei anzusehen, dass der Fixierungs- und Hydrophobierungsschritt so zu erfolgen hat, dass einerseits die erforderliche Festigkeit erzielt wird, was bestimmte Aufwandsmengen bedingt, und andererseits die durch die Partikel gegebene Mikroprofilierung des Komposits durch die Überformung mit einem Flüssigkeitsfilm nicht verloren geht.

Dieser Nachteil besteht nicht, wenn die Herausbildung der Oberflächengestalt bedingende Substanz durch chemische oder elektrochemische Konversionsverfahren mit dem Substrat *unmittelbar* verbunden ist. Im Falle von Aluminium lassen sich unter relativ variablen Bedingungen anodische Oxidschichten mit Schichtdicken bis zu einigen 10 μm erzeugen. Diese Schichten können eine Reihe von anwendungstechnisch guten Eigenschaften aufweisen (Korrosionsschutz, Härte, Verschleißfestigkeit, elektrische Isolationswirkung, dekorative Effekte [21]); ihre Rauheit liegt in der Regel aber weit unter dem für das Zustandekommen der Ultrahydrophobie notwendigen Bereich. DE 39 00 169 [19] stellt ein Beispiel dafür dar, dass im Anschluss an die anodische Schichtbildung eine Imprägnierung erfolgen kann, die z.B. zu einer Verbesserung des Schutzes vor atmosphärischer Korrosion führt. Ultrahydrophobe Eigenschaften werden hierbei aber nicht erreicht. Die Einwirkung von gasförmigen fluorhaltigen Substanzen zur Verstärkung der Korrosionsbeständigkeit von oxidiertem Aluminium wird in [20] vorgeschlagen.

Eine Veränderung gegenüber dem herkömmlichen Vorgehen liegt in der von Tsujii und Mitarbeitern [22] beschriebenen anodischen Behandlung vor, die in Schwefelsäure bei einer weit über das Übliche ausgedehnten Anodisierungsdauer von drei Stunden und einer relativ geringen Stromdichte von 150 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ zu einer Aufrauung geführt hatte, die unter fraktalen Aspekten diskutiert wurde. Bei Kombination mit fluorierten Monoalkylphosphaten konnten eine wesentliche Vergrößerung der Wasserrandwinkel und u.U. eine oleophobe Oberfläche erzeugt werden.

In der hier vorliegenden Arbeit konnte auf eine, in einem vorangegangenen Projekt erarbeitete Variante der Aluminium-Anodisierung zurückgegriffen werden [23, 24]. Hier ist es durch Einstellung intensivierter, aber technisch unkomplizierter Bedingungen gelungen, einen speziellen Typ einer oxidischen, unregelmäßig mikroprofilierter Oberfläche mit Profilhöhen von ca. 2 μm zu erzeugen. In Verbindung mit Alkylsilanen, teilfluorierten Alkylsilanen, silangekoppelten Fluortensiden, Fluorpolymeren oder Polymeren mit teilfluorierten Seitenketten ließen sich die gewünschten ultrahydrophoben Eigenschaften einstellen. Dynamische Kontaktwinkelmessungen zeigten, dass Fortschritt- und Rückzugswinkel praktisch identisch waren (vernachlässigbare Hysterese) und mit etwa 155° - 160° außergewöhnlich hohe Werte annahmen. Unter Nutzung bekannter Gleichungen wurde der Rauheitsfaktor mit etwa 3,0 berechnet, während sich der Traganteil der mikrorauen Oberflächen auf etwa 10 % abschätzen ließ.

Die Verwendung von Poly(meth)acrylaten mit teilfluorierten Seitenketten zur Oberflächenmodifizierung mit dem Ziel einer niedrigen Oberflächenenergie ist grundsätzlich bekannt [25]. Gläsel u.a. [26] konnten durch Verwendung von Monomerdispersionen mit anorganischen Partikeln, darunter auch Aluminiumoxid, in derartigen Beschichtungen nach strahleninduzierter Aushärtung deren Kratz- und Abriebfestigkeit steigern. Ein vergleichbarer Effekt mit der Wirkung einer mechanischen Stabilisierung der durch anodische Oxidation erhaltenen rauen und porösen Oberflächenstruktur erschien möglich.

Mit Beginn des Projektes wurde ergänzend eine Literaturrecherche (STN Karlsruhe) durchgeführt. Weiterhin wurde die relevante Fachliteratur fortlaufend verfolgt und ergänzende Recherchen im Internet zu allgemein zugänglichen Quellen sowie zu Patenten (Depatisnet) durchgeführt. Die Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu ultrahydrophoben Oberflächen ist zahlreich und noch immer ansteigend. Allein für das Erscheinungsjahr 2004 wurden zu diesem Thema über 30 Zeitschriftenartikel erfasst und ausgewertet. Es sei deshalb hier nur noch auf einige Übersichtsartikel hingewiesen [27-30].

Speziell zur Ultrahydrophobmodifizierung von Aluminium gibt es dagegen kaum neuere Veröffentlichungen. Kijlstra et al. [31] untersuchten die Rauheit ultrahydrophober Aluminiumoberflächen, die nach einem Ätz- und Anodisierprozess mit Gold bedampft und mit Decanthiol hydrophobiert wurden. Durch Ren et. al. [32] wird über ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen berichtet, die nach einer Behandlung des Aluminiums mit kochendem Wasser, dem anschließenden Aufbringen einer Poly-(ethylenimin)-Schicht und der Reaktion dieser mit Stearinsäure und Dicyclohexylcarbodiimid erhalten wurden. Lee et. al. [33] nutzten nanoporöses anodisches Aluminiumoxid als Matrix um nanostrukturierte Polymeroberflächen mit ultrahydrophoben Eigenschaften herzustellen.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es wurden Aufträge an das Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH (Klimatests), an das Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (TEM / FIB Untersuchungen) und an das Institut für Medizinische Physik und Biophysik des Universitätsklinikums Münster (Rasterelektronenmikroskopische Tiefenprofiluntersuchung) vergeben. Wir danken für die gute Zusammenarbeit.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Plueddeman, E.P.: Silane Coupling Agents, Plenum Press, New York (1991).
- [2] Harnisch, H.; Steiner, R.; Winnacher, K.: Organische Technologie II, in: Chemische Technologie, Band 6, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1982) 816-852.

- [3] Pesek, J.J.; Ivan, E.: *Chemically Modified Surfaces*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
- [4] Pizzi, A.; Mittal, K.L.: *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York (1994).
- [5] a, Comyn, J.: *Developments in resins and primers*, in: *Structural Adhesives*, Kinloch, A.J. (Ed.) Elsevier Applied Science Publishers, London (1986);
- b, Comyn, J.: *Adhesion Science*, Chapter 3: *Primers and Coupling Agents*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997) 26-40.
- [6] *Festschrift in Honor of the 75th Birthday of Dr. Edwin P. Plueddemann*, in: *Journal of Adhesion Science and Technology*, Part 1: 5 (1991) 251-348; Part 2: 5 (1991) 425-500; Part 3: 5 (1991) 771-944.
- [7] a, Hickman, J.J.; Bhatia, S.K.; Quong, J.N.; Sheen, P.; Stenger, D.A.; Pike, C.J.; Cotman, C.W.: *J. Vacuum Sci. Technol.* A12 (1994) 607.
- b, Shouren, G.E.; Takahara, A.; Kajiyama, T.: *J. Vacuum Sci. Technol.* A12 (1994) 2530 und in: *The Proceedings of the 40th National Symposium of the American Vacuum Society*, Orlando, USA, 15.11.-19.11.1993.
- [8] Mao, G.; Tsao, Y.H.; Tirrell, M.; Davis, H.T.; Hessel, V.; Van Esch, J.; Ringsdorf, H.: *Langmuir* 10 (1994) 4174.
- [9] Lvov, Y.; Haas, H.; Decher, G.; Möhwald, H.; Mikhailov, A.; Mtchedlishvily, B.; Morgunova, E.; Vanishtein, B.: *Langmuir* 10 (1994) 4232.
- [10] Cave, N.G.; Kinloch, A.J.: *Polymer* 33 (1992) 1162.
- [11] Dettre, R.H.; Jackson, H.L.; Johnson, R.E.: US 3354022 (1964).
- [12] Barthlott, W: WO 96/04123 A1 (1996).
- [13] Schleich, B.; Peters, R.-P.: DE 198 03 787 A1 (1999).
- [14] Reihls, K. et al.: DE 198 60 137 A1 (2000).
- [15] Okumura, T. et al.: JP 07316546 (1995); US 5693236 (1997).
- [16] Saito, T. et al. : JP-10025469 (1998).
- [17] Thierauf, A.: DE 197 46 053 A1 (1999), EP-0 687 715 A2].
- [18] Kaneko, I.; Abe, K.; Mihara, H.: JP 10287867 (1998).
- [19] Brodalla, D.: DE 39 00 169 A1 (1990).
- [20] Lorimer, D'A.H., Bercaw, C.A.: EP 0 460 700 B1 (1997).
- [21] Jelinek, T.W.: *Oberflächenbehandlung von Aluminium*, Leuze, Saulgau (1997).
- [22] a, Tsujii, K. et al., *Angew. Chem.* 109 (1997) 1042.
- b, Shibuichi, S. et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 208 (1998) 287

- [23] Lappan, U.; Lunkwitz, K.; Schmidt, S.; Simon, F.; Scharnweber, D.; Thieme, M.; Worch, H.; Frenzel, R.; Lenk, A.; Panzner, M.; DE 100 28 772 A1 (24.01.2002)
- [24] Thieme, M.; Frenzel, R.; Schmidt, S.; Simon, F.; Hennig, A.; Worch, H.; Lunkwitz, K.; Scharnweber, D.; *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 691-695
- [25] Shimizu, T. in: Scheirs, J. (Ed.): *Modern Fluoropolymers*, John Wiley & Sons, Chichester (1997) S. 507-521.
- [26] Gläsel, H.-J.; Rummel, S.; Bauer, F.; Hartmann, E.; Hirsch, D.; Langguth, H.; Mehnert, R.: *Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Tätigkeitsbericht 1998/99*, S. 19.
- [27] Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.; *Monatshefte für Chemie* 132 (2001) 31-41
- [28] Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D.; *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857-1860
- [29] Blosssey, R.; *Nature Mater.* 2 (2003) 301-306
- [30] McHale, G.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; *Analyst* 129 (2004) 284-287
- [31] Kijlstra, J.; Reihns, K.; Klamt, A.; *Colloids and Surfaces A* 206 (2002) 521-529
- [32] Ren, S.; Yang, S.; Zhao, Y.-P.; Xiao, X.; Yu, T. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation* 3 (2002) 785-788
- [33] Lee, W.; Jin, M.-K.; Yoo, W.-C.; Lee, J.-K.; *Langmuir* 20 (2004) 7665-7669

II Eingehende Darstellung

1 Ergebnisdarstellung

1.1 Oberflächenstrukturierung, Aufrauung

Ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen entstehen nur durch eine geeignete Profilierung und nachfolgende Beschichtung mit einem wasserabweisenden organischen Coating.

Die Aufrauung der Oberfläche wurde im Rahmen des Verbundprojektes auf elektrochemischem Wege - durch anodische Oxidation (ANOX) - erreicht. Hierfür wurden Schwefelsäure- (ANOX S), Phosphorsäure- (ANOX P) und / oder Chromsäureelektrolyten (ANOX C+P) verwendet. Es entstehen unterschiedlich aufgebaute oxidische Schichten, die als Untergrund für die nachfolgend aufzubringenden hydrophobierenden organischen Coatings dienen.

Das **Bild 2** zeigt den schematischen Versuchsaufbau für die Aufrauung der Oberflächen mit ANOX S. Er ist prinzipiell auch auf die Profilierung der Aluminiumoberflächen in phosphorsäure- und / oder chromsäurehaltigen Elektrolyten übertragbar.

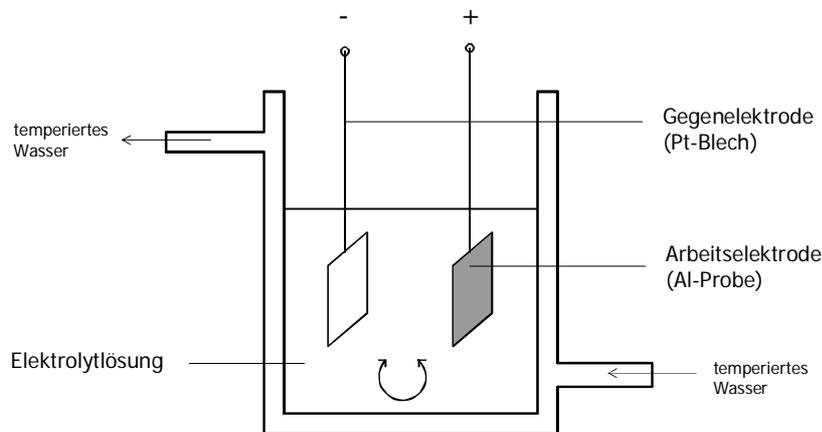


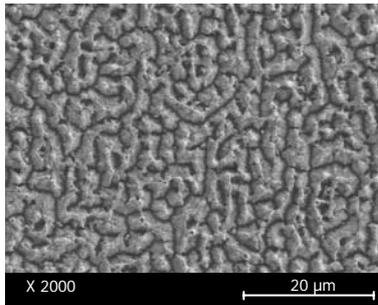
Bild 2:
Versuchsaufbau ANOX S

Die Versuchsbedingungen sind beispielhaft für die Oberflächenprofilierung mit ANOX S in der **Tabelle 1** zusammengefasst. Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Proben aus AlMg1 durchgeführt.

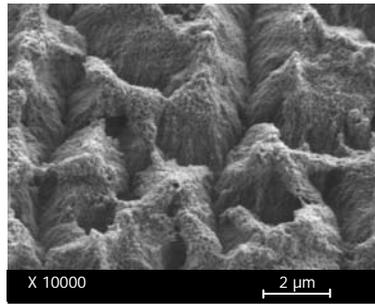
Tabelle 1: Versuchsbedingungen ANOX S

verwendetes Probenmaterial	Al 99.5 bzw. AlMg1
Probenabmessungen	40 x 26 x 1 mm ³
Elektrolytzusammensetzung	H ₂ SO ₄ + Al ₂ (SO ₄) ₃ ; c (SO ₄ ²⁻) = 2,3 mol / l
Elektrolyttemperatur	40 °C ± 1 K
Stromdichte	28 mA / cm ²
Expositionsdauer	20 bzw. 25 min
Vorbehandlung	15 min Beizen in 1m NaOH / RT; 1 min Dekapieren in 1m HNO ₃ / RT
Nachbehandlung	> 7 min Spülen unter fließendem Wasser, trocknen

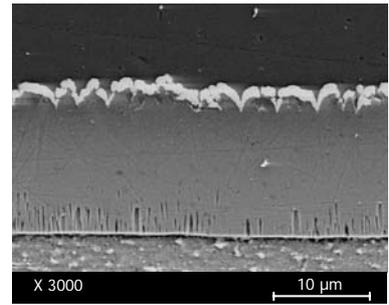
Im **Bild 3** ist zusammengestellt, welche Oberflächenprofile nach der elektrochemischen Aufrauung unter Verwendung der o.g. Elektrolyten vorliegen und wie die Schichten aufgebaut sind.



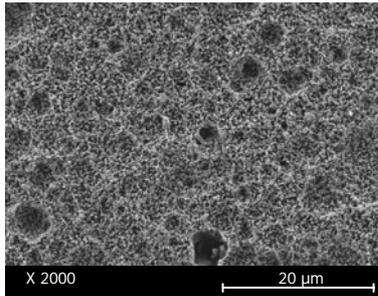
ANOX S
Übersicht



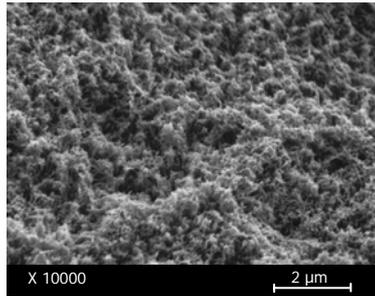
Detail



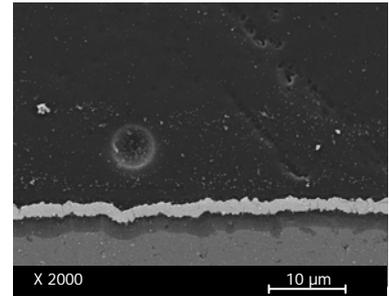
Querschliff,
mit Cu bedampfte Oxidschicht



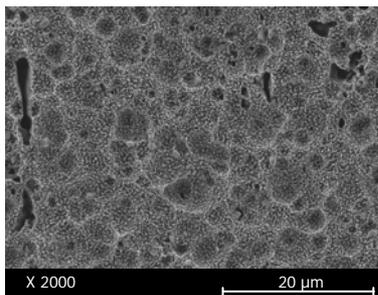
ANOX P
Übersicht



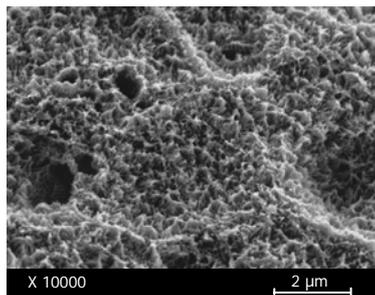
Detail



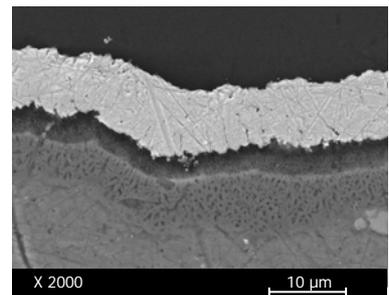
Querschliff,
mit Cu bedampfte Oxidschicht



ANOX C+P
Übersicht



Detail



Querschliff,
mit Cu bedampfte Oxidschicht

Bild 3: Oberflächenstrukturierung und Schichtdicken in Abhängigkeit von der elektrochemischen Aufräumung

Erkennbar ist, dass sich durch die Behandlung in Schwefelsäure eine relativ grob strukturierte (mikroprofilerte) Oberfläche ausbildet. Die Schichtdicke liegt bei 10 bis 15 µm. Wird mit Phosphor- und / oder Chromsäure gearbeitet, dann ist die Oberfläche wesentlich feiner strukturiert (nanoprofilert). Außerdem sind die Schichtdicken mit 0,5 bis 2 µm deutlich geringer.

1.2 Zwischenbehandlung

Eine sogenannte Zwischenbehandlung ermöglicht es, die Eigenschaften des oxidischen Untergrundes vor der Hydrophobierung zu verändern. Ziel ist es, die mechanische und die chemische Stabilität des ultrahydrophoben oxidisch-organischen Schichtsystems zu verbessern. Das Eigenschaftsprofil des oxidischen Untergrundes ändert sich über den Wassergehalt und über den Anteil an Poren. Damit sind die Schichthärte, das Anbindungs- und Durchdringungsverhalten der organischen Coatings sowie die chemische Beständigkeit des gesamten Schichtsystems beeinflussbar.

Die Zwischenbehandlung der aufgerauten Oberflächen erfolgte durch Wärmebehandlung und / oder durch Tauchverdichtung in verschiedenen Medien.

Im **Bild 4** ist dargestellt, wie sich eine einstündige Wärmebehandlung im Bereich von 250 bis 450 °C auf die im Querschliff gemessene Mikrohärtigkeit auswirkt. Aufgrund der Schichtdicken waren für die Härtemessung nur schwefelsäureanodisierte Proben geeignet. Außerdem waren phosphor- und / oder chromsäureanodisierte Schichten – wiederum aufgrund der geringeren Schichtdicken, in Verbindung mit der unterschiedlichen Wärmeausdehnung – nach der Wärmebehandlung sehr stark rissbehaftet. Dem **Bild 4** ist zu entnehmen, dass die mittlere Härte der ANOX S-Schichten mit der Temperatur ansteigt. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Schwankungsbreite der Härtewerte (30 Messpunkte) zu. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Abnahme des Wassergehaltes, der sich mit einer Zunahme des mikroskopisch sichtbaren Porenvolumens überlagert.

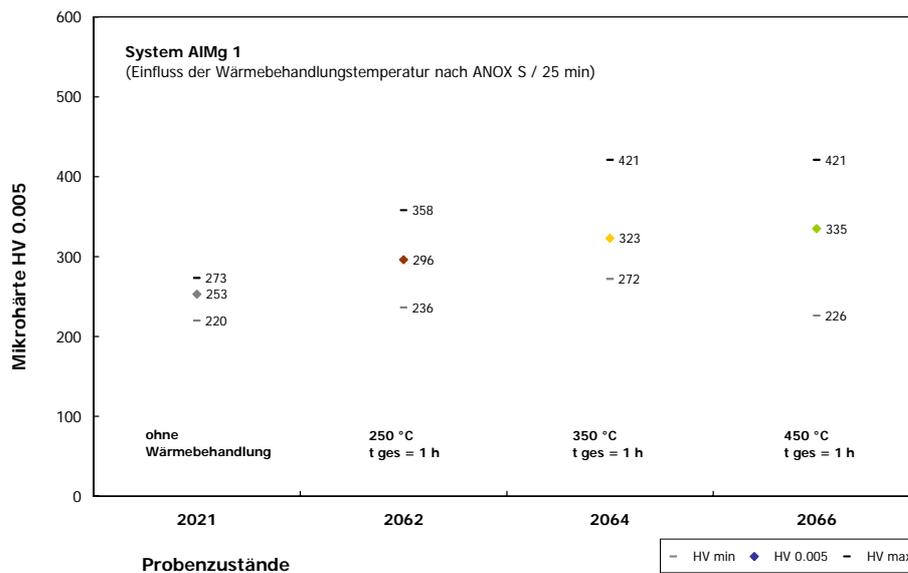


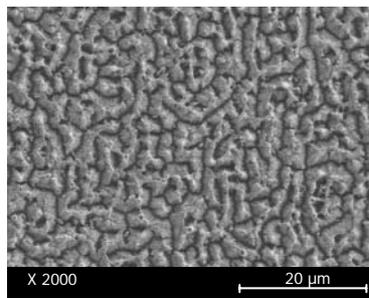
Bild 4: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Das **Bild 5** zeigt, dass das für die Hydrophobierung erforderliche Oberflächenprofil nach der Wärmebehandlung weitgehend erhalten bleibt. Im geätzten Querschliff ist eine Zunahme des Porengehaltes andeutungsweise erkennbar.

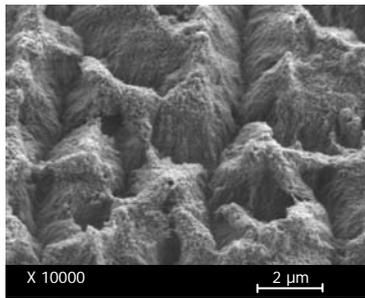
Tabelle 2: Versuchsbedingungen Tauchverdichtung

Verdichtungsverfahren	Versuchsparameter
V 1	30 min Tauchen in H ₂ O dest. bei 100 °C
V 2	30 min Tauchen in 50 g/l K ₂ Cr ₂ O ₇ (pH = 8) bei 100 °C
V 3 – IA	1 min Tauchen in 1,2 g/l NiF ₂ (pH = 6) bei 30 °C Zugabe von 5 Vol % Isoamylalkohol
V 3 – IP	1 min Tauchen in 0,5 g/l NiF ₂ mit Isopropanol bei 30 °C
V 5	15 min Tauchen in 5 g/l Tannin bei 60 °C
NSS	45 min Tauchen in 15 g/l NiSO ₄ bei 90 bis 100 °C, Trocknen bei 80 °C
WD	Wasserdampf-Sealing

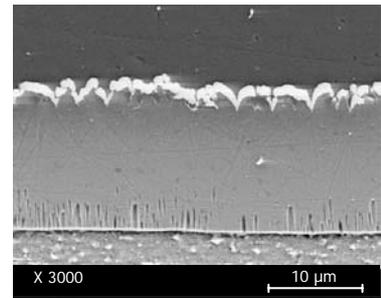
Ein modifiziertes Eigenschaftsbild des oxidischen Untergrundes ergibt sich auch nach Tauchbehandlungen in verschiedenen Medien. Sie zielt vor allem auf das Verschließen der Poren und damit auf eine Erhöhung der chemischen Beständigkeit. Verwendet wurden in der Praxis gebräuchliche Verdichtungsverfahren [1], z.B. Tauchen in kochendem Wasser (V1), in kochender wässriger Kaliumdichromat-Lösung (V2), in temperierter wässrig-alkoholischer Nickelfluorid-Lösung (V3) oder in temperierter wässriger Tanninlösung (V5). Phosphor- und chromsäureanodisierte Proben wurden in der NFG außerdem einem Nickelsulfat-Sealing (NSS) unterzogen oder in Wasserdampf (WD) verdichtet. Die konkreten Versuchsparameter sind der **Tabelle 2** zu entnehmen.



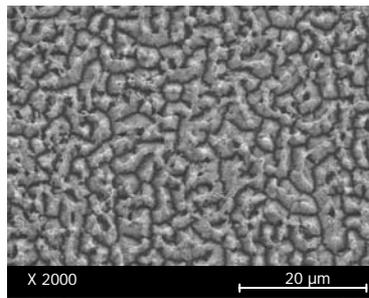
ohne Wärmebehandlung
Übersicht



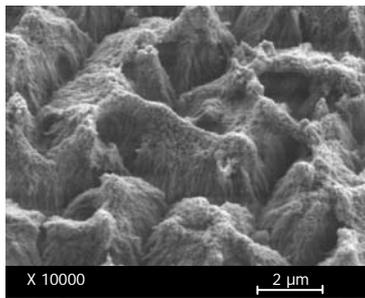
Detail



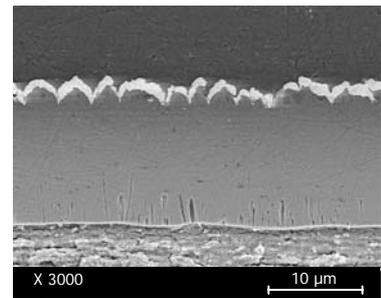
Querschliff, geätzt



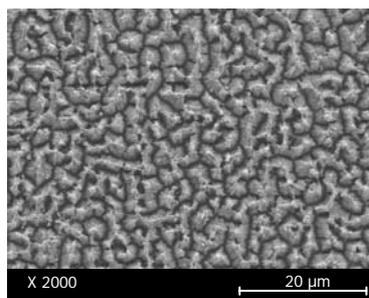
1 h / 250 °C
Übersicht



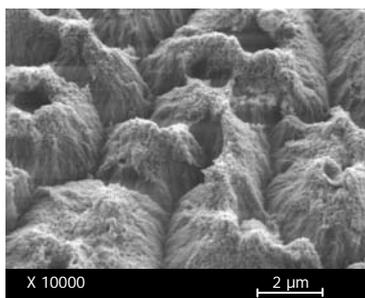
Detail



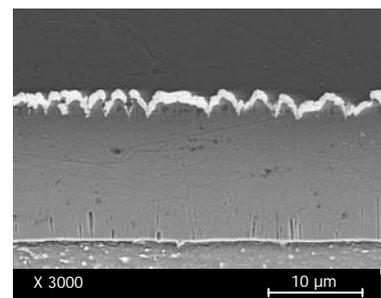
Querschliff, geätzt



1 h / 450 °C
Übersicht



Detail



Querschliff, geätzt

Bild 5: Oberflächenprofil und Schichtaufbau in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Im **Bild 6** sind die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen nach ANOX S und Tauchverdichtung zusammengestellt. An phosphorsäure- und / oder chromsäureanodisierten Proben waren aufgrund der geringen Schichtdicke keine Mikrohärtmessungen möglich.

Das **Bild 6** zeigt, dass in der Mehrzahl der Fälle die mittlere Härte nach der Verdichtung abnimmt. Dies wird in der Literatur mit einem erhöhten Wasseranteil in der Schicht erklärt [1]. Als besonders ungünstig erwies sich die Verdichtung in Kaliumdichromat (V2). Die Kaltverdichtung mit Nickelfluorid (V3) bewirkt hingegen keinen Härteverlust. Wird unter Zusatz von Isoamylalkohol gearbeitet, ist sogar eine Härtesteigerung möglich.

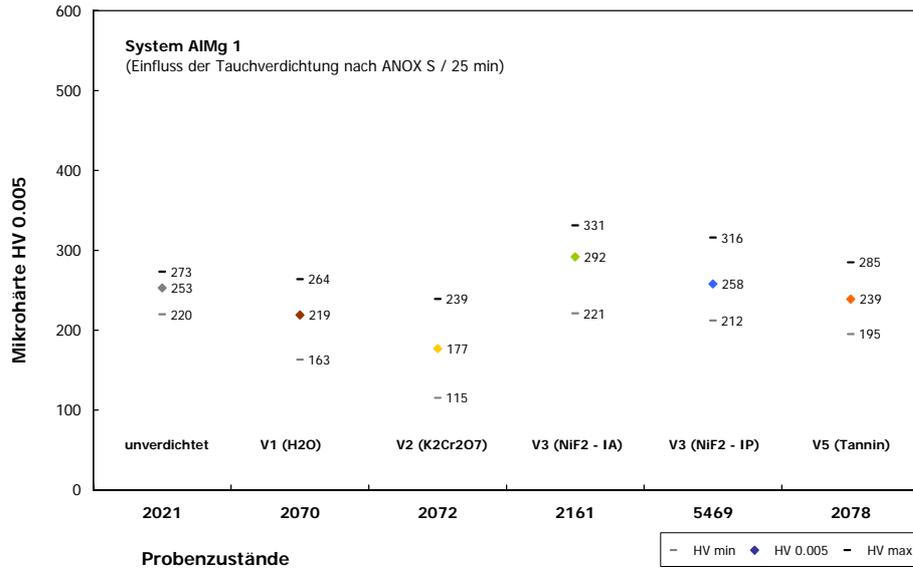


Bild 6:
Mikrohärte in Abhängigkeit von der Tauchverdichtung

Im **Bild 7** sind REM-Oberflächen- und Querschliffaufnahmen tauchverdichteter ANOX S-Proben zusammengestellt. Eine leichte Einebnung des Oberflächenprofils tritt nach der Verdichtung V1 und V2 auf, nach V3 und V5 sind hingegen keine signifikanten Veränderungen der Mikroprofilierung erkennbar. Im geätzten Querschliff erscheinen die Proben zumindest im oberflächennahen Bereich verdichtet zu sein. Zum Substrat hin erscheinen die Schichten jedoch vielfach deutlich poröser als im unbehandelten Zustand.

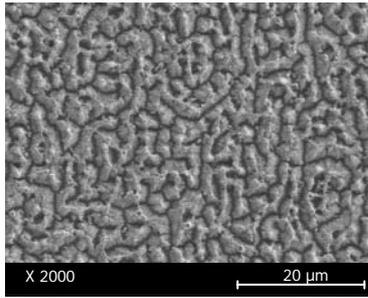
Es erschien naheliegend, Wärmebehandlung und Tauchverdichtung miteinander zu kombinieren, um einerseits eine hohe Schichthärte zu erreichen und andererseits den Anteil an Poren zu vermindern bzw. die chemische Beständigkeit der Schichten zu erhöhen. Es zeigte sich, dass sich hierfür nur das Verfahren V5 eignet. Werden ANOX S-Schichten 1 h bei 450°C wärmebehandelt, anschließend tanninverdichtet und danach hydrophobiert, entstehen homogene und äußerst harte oxidisch-organische Schichtsysteme.

Dies ist dem **Bild 8** am Beispiel einer mit C14P bzw. einer mit ASI / TAF hydrophobierten Probe erkennbar (vgl. **Punkt 1.3**). Hervorzuheben ist die Schichthomogenität im geätzten Querschliff. Durch die kombinierte Zwischenbehandlung ist der Porenanteil im Vergleich zu einfach tauchverdichteten Proben (**Bild 7**) deutlich geringer.

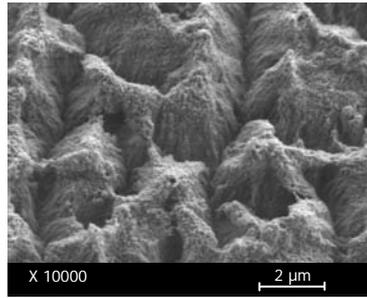
Aufgrund der veränderten Oberflächenprofilierung - die Filmbildung unterscheidet sich vom unbehandelten Zustand - zeigte die mit C14P beschichtete Probe ein etwas schlechteres Benetzungsverhalten als die mit ASI / TAF beschichtete Probe.

Die Kombination von Wärmebehandlung und Verdichtung erweist sich als ungeeignet für phosphorsäure- und / oder chromsäureanodisierte Schichten. Die Unterschiede im Ausdehnungsverhalten zwischen Substrat und den dünnen oxidischen Schichten sind so groß, dass die Proben stark rissbehaftet sind. Besser geeignet erscheinen die Tauchverdichtung in einer Nickelsulfatlösung (NSS) bzw. die Wasserdampfbehandlung. Anhand von Impedanzmessungen ist nachweisbar, dass hierbei der Schichtwiderstand im Vergleich zu unbehandelten Proben ansteigt (**Bild 9**).

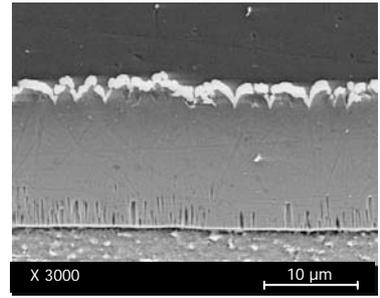
Die oxidischen Oberflächen des Aluminiums stellen komplexe elektronische Strukturen dar, die mittels elektrochemischer Impedanzmessungen charakterisiert werden können. Es existiert neben dem metallischen Substrat eine halbleitende bzw. ionenleitende, hochohmige Sperrschicht. Auf dieser baut sich, je nach Anodisierprozess, eine mehr oder minder amorphe, ionenleitende Oxidhydratschicht auf. Diese ist von Poren durchzogen, in denen während des Anodisierprozesses die Elektrolytflüssigkeit zirkuliert und Gasbläschen von der Substratoberfläche abtransportiert werden. In die Poren können funktionale Substanzen eingelagert werden und über Chemi- oder Physiosorptionsprozesse gebunden werden.



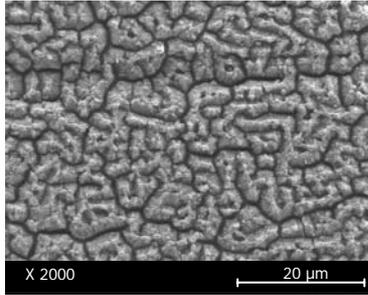
unbehandelt Übersicht



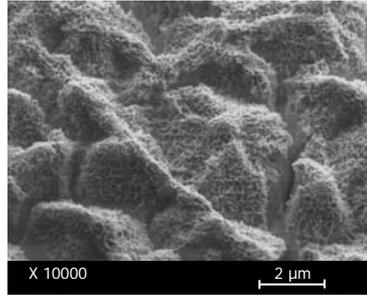
Detail



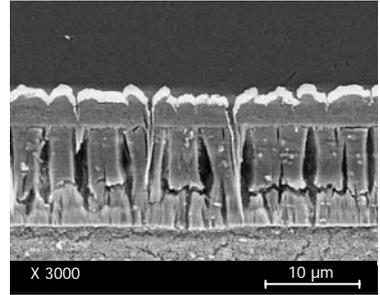
Querschliff, geätzt



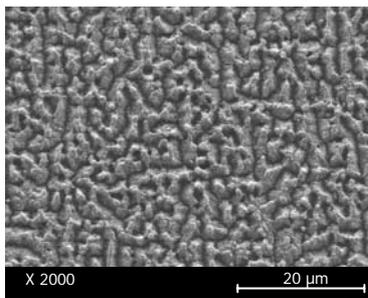
nach V1 Übersicht



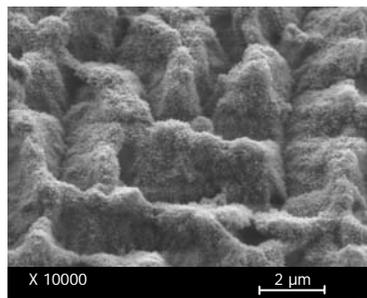
Detail



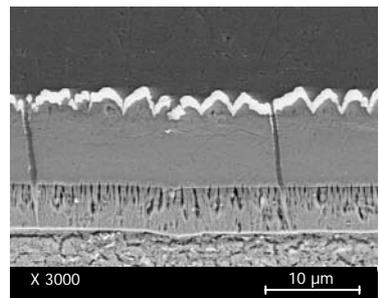
Querschliff, geätzt



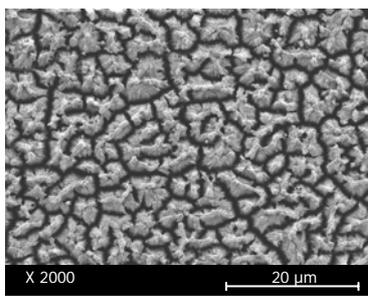
nach V2 Übersicht



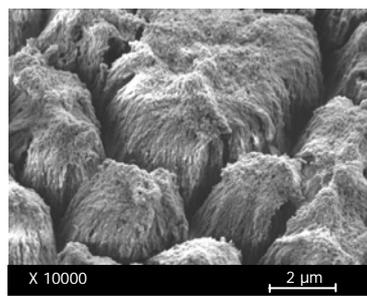
Detail



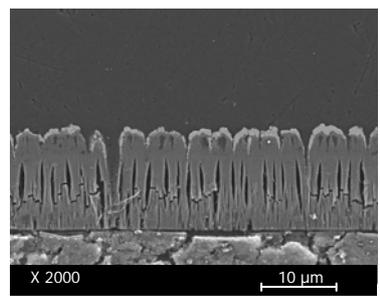
Querschliff, geätzt



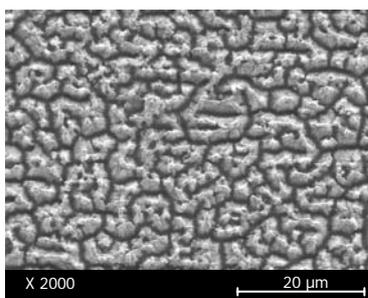
nach V3 IA Übersicht



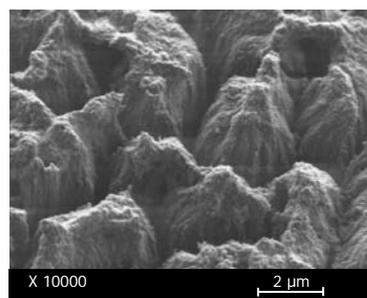
Detail



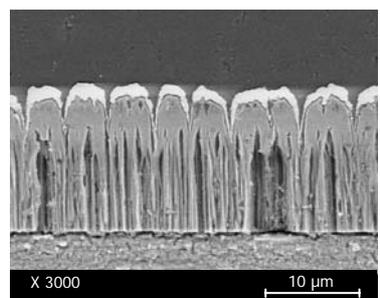
Querschliff, geätzt



nach V5 Übersicht

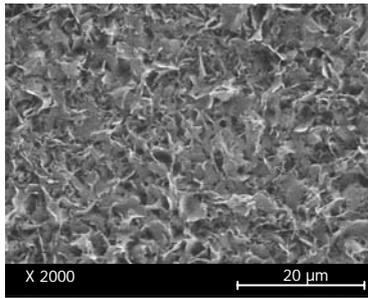


Detail

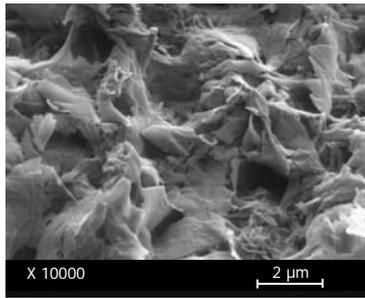


Querschliff, geätzt

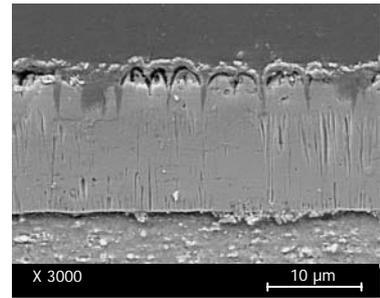
Bild 7: Oberflächenprofil und Schichtaufbau von ANOX S-Schichten nach der Verdichtung



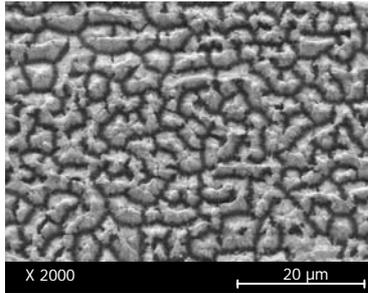
ANOX S + WB + V5
+ C14P
Übersicht



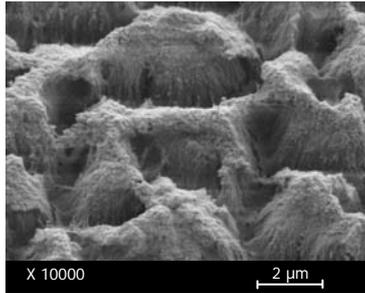
153 ° / 146 °
Detail



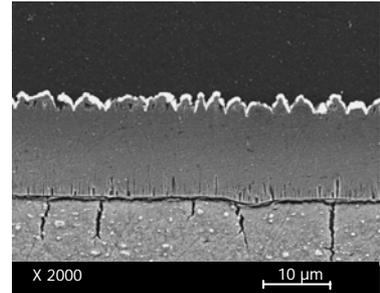
376 HV0,005
Querschliff, geätzt



ANOX S + WB + V5
+ ASi / TAF
Übersicht



153 ° / 153 °
Detail



409 HV0,005
Querschliff, geätzt

Bild 8: Oberflächenprofil und Schichtaufbau von ANOX S-Schichten nach Wärmebehandlung, Verdichtung V5 und Hydrophobierung

Während der Temperungs- und Nachverdichtungsvorgänge wird die Porenstruktur durch Dehydratationsprozesse und Umkristallisierungsvorgänge verändert. Dies bewirkt eine Änderung der Ionenleitfähigkeit des Oxides, eine drastische Beeinflussung der Diffusionsprozesse von beweglichen Ladungsträgern und außerdem Kapazitätsänderungen des Oberflächenfilms. Aus den Veränderungen des komplexen Widerstandes können unter Zuhilfenahme von Simulationsprozessen die Veränderung des Ohmschen Widerstandes R , der Kapazität C und weiterer Modellelemente berechnet und elektrische Schaltbilder der Oxidoberfläche entwickelt werden, die das reale elektrochemische Verhalten und die Morphologie der Schicht interpretieren (**Bild 9**) [2], [3].

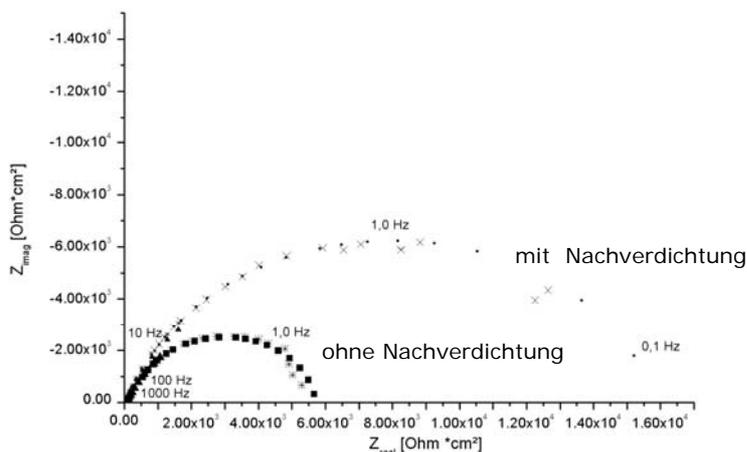


Bild 9: Impedanzmessungen an einer schwefelsäureanodisierten Probe vor und nach einem Nachverdichtungsschritt (NiSO_4 -Lsg., 95 °C)

Das **Bild 9** zeigt den wachsenden Ohmschen Widerstand der Schicht durch Porenverschluss infolge des Nachverdichtungsprozesses. Aufgrund der zerklüfteten Oberfläche und der Umkristallisationsvorgänge steigt die gefettete Kapazität C der Schicht. Im **Bild 10** sind die Impedanzspektren von verschiedenen nachverdichteten eloxierten Al-Proben in Imaginär-/Realkomponenten-Darstellung (Nyquist-Plot) zusammengestellt.

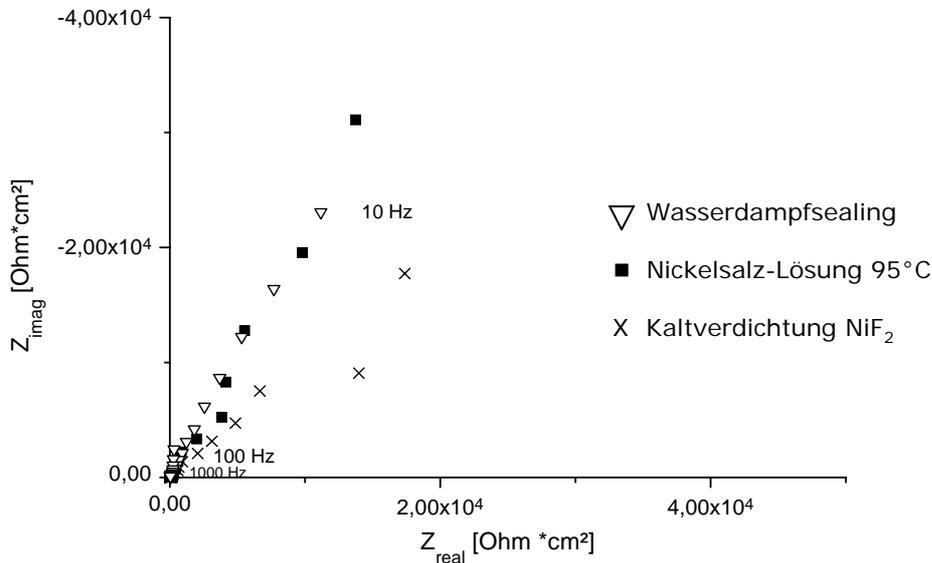


Bild 10: Einfluss des Nachverdichtungsverfahrens auf die Porenstruktur einer phosphorsäureanodisierten Probe

Es ist zu erkennen, dass im Fall der Kaltverdichtung die Kapazität und damit die Porenstruktur erhalten bleibt, aber die Porenwandung durch Fluoridkomplexe hochohmig versiegelt wird. Die hydrothermale Behandlung der Oberflächen führt zum Porenverschluss.

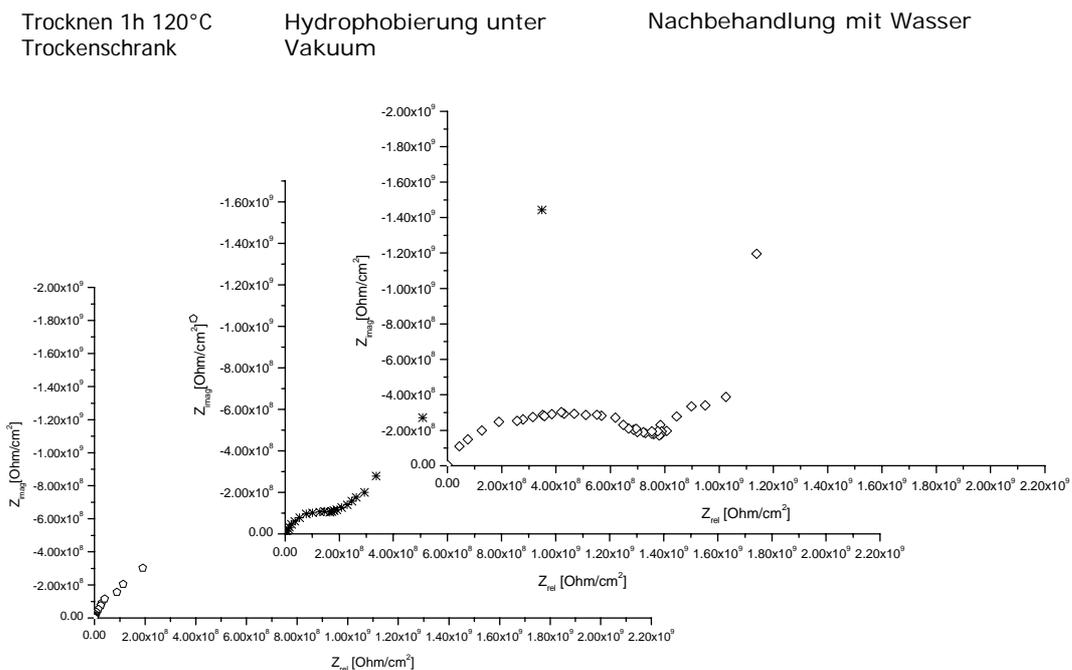


Bild 11: Impedanzmessungen in 0,1 M K₂SO₄-Lsg am Ruhepotential; nach unterschiedlicher Vorbehandlung 1h hydrophobiert

Der Einfluss von Nachbehandlungsmethoden mit Hydrophobierungsschritten lässt sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie gut dokumentieren. Das **Bild 11** zeigt den Einfluss von Tempereschritten, Vakuumbehandlung beim Hydrophobieren und Wassereinwirkung. Es ist zu sehen, dass die Porenstruktur bei der Vakuumbehandlung bestehen bleibt. Bei Tempereschritten bricht die ursprüngliche Struktur zusammen. Hydrothermale Einflüsse führen zur Bildung „neuer“ Strukturen.

1.3 Hydrophobierung

Die durch anodische Oxidation erzeugten rauen Aluminiumoxidschichten sind von Wasser sehr gut benetzbar, also nicht hydrophob. Deshalb ist zur Erzeugung einer ultrahydrophoben Oberfläche eine möglichst vollständige hydrophobierende Beschichtung aus einem (überwiegend) organischen wasserabweisenden Material notwendig. Diese Beschichtung darf, um ihre gewünschte Funktion zu erfüllen, die zuvor erzeugte Oberflächentopographie nur in geringem Maße verändern. Gleichzeitig ist aber eine Verbesserung der mechanischen Stabilität der Oxidschicht anzustreben. Nicht zuletzt ist insbesondere in Hinblick auf Anwendungen im Außenbereich die photochemische Stabilität der Oberfläche des aufgetragenen Films von Bedeutung.

Zur Absenkung der Oberflächenenergie sind für eine hydrophobe Beschichtung insbesondere organische Substanzen geeignet, die an der Grenzfläche zur Luft eine hohe Dichte an Methyl- oder Trifluormethylgruppen ($-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CF}_3$) besitzen. Dies kann z.B. durch die Bildung selbstorganisierender Monoschichten aus kleineren kettenförmigen Molekülen erfolgen. Derartige Verbindungen bestehen aus einer hydrophoben Alkylkette von etwa zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen, welche auch (teil-)fluoriert sein kann, und einer Haftgruppe, die sich an einem Ende der Alkylkette befindet. Beim Kontakt mit einer Lösung dieser Moleküle kommt es über einen Selbstorganisationsprozess zur Ausbildung einer dichten Schicht der Moleküle auf der Festkörperoberfläche, indem die Haftgruppe als Anker wirkt und die Ketten sich strecken und parallel ausrichten. Die büstenförmige Struktur solcher Schichten führt zu einer neuen Oberfläche von hydrophoben Methyl- bzw. Trifluormethylgruppen.

Die Hydrophobierung von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen erfolgte zunächst anknüpfend an bisherige Arbeiten insbesondere mit trifunktionellen Alkylsilanen des Typs R-SiX^3 ($\text{R}=\text{Alkyl}$; $\text{X}=\text{Cl}$, O-Alkyl), bei denen der Alkylrest R auch teilfluoriert sein konnte. Sie sind zur Bildung selbst organisierender Schichten (im Idealfall Monoschichten – self assembly monolayer) befähigt. Da die Hydrophobierung mittels Silanisierung sowohl durch zuvoriges Tempern der Proben als auch durch Heißwasserbehandlung (zur Porenverdichtung der Oxidschicht) beeinträchtigt wird, erfolgte eine Testung alternativer niedrigerenergetischer Beschichtungen. Zur Hydrophobierung wurden Systeme mit phosphorhaltigen Haftgruppen verwendet. So führte die Behandlung mit einer Lösung von Tridecylphosphorsäure (Fluka) zu ultrahydrophoben Oberflächen, die aber bereits nach wenigen Tagen diese Eigenschaft wieder verloren. Dauerhaftere Beschichtungen konnten dagegen mit Tetradecanphosphorsäure erhalten werden. Diese Beschichtung hielt auch einem Kondenswassertest nach DIN 50 017 stand. Ebenfalls geeignet zur Herstellung ultrahydrophober Beschichtungen war Zonyl®FSP, ein Produkt der Firma DuPont, bei dem es sich um ein Gemisch der Ammoniumsalze teilfluorierter Monoalkylphosphorsäuren handelt. Trotz guter Benetzungseigenschaften und leichter Applikation ist von derartigen Substanzen aber kaum ein eigener Beitrag zur Verbesserung der mechanischen Stabilität zu erwarten. Derartiges sollte eher durch Polymerfilme erfolgen, insbesondere dann, wenn sie fest auf der Oberfläche haften und gegebenenfalls auch Porenräume ausfüllen. Die Eignung dünner Polymerfilme zur Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen konnte bereits früher mit Teflon AF® (DuPont), einem amorphen Fluorpolymer [Poly(tetrafluorethylen-co-2,2-bis-trifluor-methyl-4,5-difluor-1,3-dioxol – 35:65 mol%), gezeigt werden. Einer praktischen Anwendung stehen aber neben der Verwendung fluororganischer Lösungsmittel [FC-75 (3M) = Perfluor-(2-perfluor-n-butyl)-tetrahydrofuran] vor allem der hohe Preis entgegen. Alternativ wurden

mit einem käuflichen teilfluorierten Copolymer - Poly-(tetrafluorethylen-co-vinylidenfluorid-co-propylen), welches in organischen Lösungsmitteln löslich ist, Beschichtungen hergestellt, die aber nicht ultrahydrophob waren.

Niedrige Oberflächenenergien sollten auch mit Beschichtungen von Polymethacrylaten erreichbar sein. So wird für Poly-(t-butylmethacrylat) ein Kontaktwinkel für Wasser von $108,08^\circ$ [4] und für Poly(1H,1H-perfluorooctylmethacrylat) von $118,5^\circ$ [5] auf glatten Oberflächen angegeben. Zur Erzeugung ultrahydrophober Oberflächen sind diese Materialien bisher aber noch nicht verwendet worden. Bei Verwendung von reinem Poly-(t-butylmethacrylat) konnten keine ultrahydrophoben Filme erhalten werden, wobei sowohl kommerziell erhältliches als auch selbst synthetisiertes Material, gelöst in Butanon, verwendet wurde. Dieses wurde durch radikalische Polymerisation von t-Butylmethacrylat unter Reinststickstoff mit Hilfe von AIBN [2,2'-Azobis-(2-methyl-propionitril)] zu Poly-(t-butylmethacrylat) in Butanon hergestellt. Die so erhaltene Polymerlösung wurde mit Butanon weiter verdünnt und zur Herstellung von Filmen mittels Spincoaten auf Aluminiumproben verwendet. Während auf glatten Proben eine Hydrophobierung erreicht wurde, führte die Beschichtung rauer anodisch oxidierter Aluminiumoberflächen nicht zum Ziel. Die Qualität der Beschichtung konnte durch Zugabe von 10% Zonyl[®]TM (DuPont, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylmethacrylat als Hauptbestandteil) vor der Polymerisation zwar verbessert werden, war aber immer noch nicht ausreichend, um Ultrahydrophobie zu erzeugen. Dieses zunächst unbefriedigende Ergebnis konnte auch durch Variation der Applikation nicht verbessert werden. Andererseits wurde festgestellt, dass eine Copolymerisation mit polaren Komponenten, wie Methacrylsäureglycidylester und Acetessigsäure-[2-(acryloyloxy)-ethylester], zu einer Verbesserung der Filmhaftung führte.

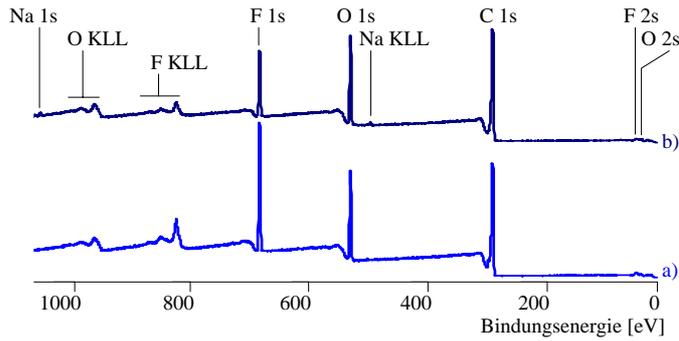
So konnten durch Einpolymerisieren von Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester] Filme mit guten ultrahydrophoben Eigenschaften erzeugt werden. Der Zusatz einer fluorierten Verbindung als dritter Komponente (Zonyl[®]TM) ist dabei zur Erzeugung ultrahydrophober Oberflächen nicht unbedingt erforderlich, verbessert aber die gewünschten Benetzungseigenschaften indem das Abrollen aufgebrachtener Wassertropfen erleichtert wird (**Tabelle 3**, ABA 01 und ABZA 01). Überraschend war, dass sich auch Copolymere auf Basis von Methacrylsäuremethylester für die Herstellung ultrahydrophober Filme eigneten, allerdings nur mit einem Zusatz der fluororganischen Komponente (**Tabelle 3**, AMZA 01).

Tabelle 3: Dynamische Kontaktwinkel mit Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester] modifizierter Copolymerfilme auf rauen Aluminiumproben

Copolymer	P.-Konz./%	Al99,5		AlMg1	
		$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$	$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$
ABA 01	1	152	150	153	150
ABZA 01	1	152	150	153	151
AMZA 01	1	153	150	153	151

Die beobachtete starke Erniedrigung der Oberflächenenergie bei Zonyl[®]TM-haltigen Copolymeren ist auf eine Anreicherung der fluorierten Seitenketten der Polymerstränge an der Phasengrenze zur Luft zurückzuführen, wie mittels XPS nachgewiesen werden konnte. Dazu wurden mit Zonyl[®]TM modifizierte Methacrylatcopolymerlösungen auf Objektträger aus Glas getropft und nach dem Eintrocknen untersucht. Die Copolymerschichten ließen sich als Film entfernen, wodurch auch die Unterseite für eine Untersuchung zugänglich war (**Bild 11** und **12**). Bei beiden Copolymeren ist der Fluorgehalt, bezogen auf Kohlenstoff, auf der ursprünglichen Luftseite etwa doppelt so groß wie auf der vormaligen Glasseite.

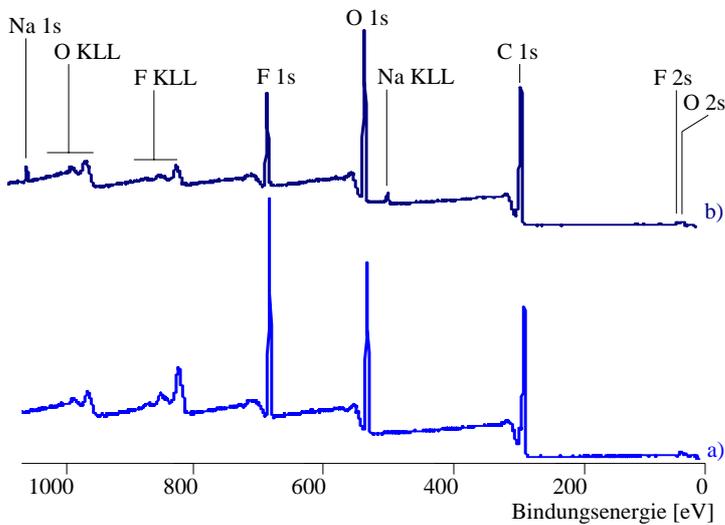
Neben Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester] konnten weitere Verbindungen gefunden werden, die als Haftkomponente in Methacrylatcopolymeren für raue Aluminiumoberflächen geeignet sind, so mono-2-(Methacryloyloxy)ethylphthalat, Methacrylsäure-trimethoxysilylester und Methacrylsäure-2-hydroxyethylester. Neben den bereits bisher verwendeten Techniken (Tauchen und Schleudern) konnten auch mit Aufsprühen vergleichbare Ergebnisse erhalten werden, was für eine großflächige Applikation von Interesse war.



Element	C	O	F	F/C
Oberseite	70,55	15,57	13,88	0,197
Unterseite	75,28	17,14	7,58	0,101

Bild 11: XPS-Spektrum eines *tert.*-Butylmethacrylatcopolymerfilms (ABZA 01) auf Glas (a, Oberseite – Luft; b, Unterseite – Glas) mit relativen Atomkonzentrationen

Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Suche nach Möglichkeiten, erzeugte ultrahydrophobe Filme nachzuvernetzen, um auf diese Weise eine höhere Beständigkeit zu erreichen. Die Vorgehensweise bestand darin, Copolymere mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen in Lösung zu mischen und aus diesen Polymergemischen Filme auf dem Probenmaterial herzustellen.



Element	C	O	F	F/C
Oberseite	66,88	18,86	14,27	0,213
Unterseite	69,47	22,80	7,00	0,101

Bild 12: XPS-Spektrum eines Methylmethacrylatcopolymerfilms (AMZA 01) auf Glas (a, Oberseite – Luft; b, Unterseite – Glas) mit relativen Atomkonzentrationen

Durch thermische Nachbehandlung wurden die enthaltenen funktionellen Gruppen miteinander zur Reaktion gebracht und bildeten Brücken zwischen den Polymerketten, wodurch ein Netzwerk entstand. Als Basispolymer diente ein *tert.*-Butylmethacrylat, das sowohl Anteile einer seitenkettenfluorierten als auch einer hydroxylgruppenhaltigen Komponente enthielt und auf anodisch oxidiertem Aluminium ultrahydrophobe Filme bildete. Dieses Co-

polymer wurde in Lösung vor der Beschichtung mit einem isocyanathaltigen Vernetzer versetzt, welcher kommerziell erhältlich war. Das Ergebnis war ein Verlust der ultrahydrophoben Eigenschaften der Oberfläche. Daraufhin wurden Blends dieses hydroxylgruppenhaltigen Copolymers mit einem isocyanathaltigen Copolymer untersucht, wodurch ebenfalls eine Vernetzung durch Bildung von Urethanstrukturen erfolgen sollte. Auch bei diesen Versuchen wurden Filme erhalten, bei denen die ultrahydrophoben Eigenschaften beeinträchtigt waren. Die Kombination des isocyanathaltigen Copolymers mit einem carboxylgruppenhaltigen Copolymer, wodurch eine Vernetzung über Amidgruppen erfolgen sollte, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

Aus diesem Grund wurde mit epoxidhaltigen Systemen weitergearbeitet, mit denen in unvermischter Form zwar ebenfalls keine ultrahydrophoben Polymerfilme erhalten werden konnten. Es zeigte sich aber, dass sich hier in Gemischen die Beeinträchtigung der Ultrahydrophobie besser unterdrücken ließ. Die thermische Nachvernetzung konnte durch Zusatz eines sauren Katalysators beschleunigt werden. Den gleichen Effekt hatte eine Elektronenstrahlbehandlung mit niedriger Dosis. Beide Verfahren führten zu höheren Kontaktwinkeln, das heißt zu einer besseren Entnetzung aufgebrachtener Wassertropfen. Die **Tabelle 4** gibt einen Überblick der erhaltenen dynamischen Kontaktwinkel bei ausgewählten Polymergemischen.

Tabelle 4: Dynamische Kontaktwinkel ausgewählter isocyanat- und epoxidvernetzter Copolymerfilme

Polymergemisch	$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$
Polymer-NCO + Polymer-COOH	152	148
Polymer-NCO + Polymer-OH	153	148
Polymer-Epoxid + Polymer-OH	152	150
Polymer-Epoxid + Polymer-OH + Polymer-COOH	153	152
Polymer-Epoxid + Polymer-OH + Elektronenstrahlung	153	151

Im Weiteren sollte überprüft werden, ob mit einer Erhöhung der aufgetragenen Polymermenge eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen ist. Da die Beschichtung auf durch eine anodische Oxidation vorstrukturierte Aluminiumbleche erfolgte, durfte der Polymerfilm diese für die Erzeugung der ultrahydrophoben Oberfläche essentielle Morphologie nicht beeinträchtigen. Es zeigte sich, dass es möglich ist, die Konzentration der zur Beschichtung verwendeten Polymerlösung von 1 % auf 8 % zu steigern, ohne Verlust der Ultrahydrophobie, aber auch ohne deutliche Eigenschaftsverbesserung. Bei einem Polymergehalt ab etwa 10 % trat plötzlich eine Nivellierung der Oberflächenstruktur ein. Das XPS-Spektrum zeigte mit dem Verschwinden der Aluminiumsignale eine vollständige Abschirmung des oxidischen Untergrundes. Es bildete sich praktisch ein geschlossener Polymerfilm und die Ultrahydrophobie ging verloren.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Qualität der Benetzungseigenschaften nicht nur vom verwendeten Copolymer, sondern auch vom Lösungsmittel abhängt, welches für die Applikation verwendet wurde. Bei gleicher Polymerzusammensetzung verbesserten sich die Benetzungseigenschaften einer Beschichtung aus einer Lösung von Butanon über 4-Methyl-2-pentanon zu Toluol (**Tabelle 5**).

In der Absicht, die mechanische Beständigkeit zu erhöhen, wurden ultrahydrophobe Beschichtungssysteme mit einer Unterschicht auf Amino- bzw. Epoxysilanbasis entwickelt. Dabei sollte die stark vernetzte Silanschicht die Festigkeit der porösen Oxidoberfläche erhöhen und die darauf aufgetragene schwächer vernetzte Methacrylatcopolymerschicht für die Hydrophobierung sorgen. Die erhoffte größere Beständigkeit konnte aber nicht erreicht werden.

Ebenfalls, um einen höheren Vernetzungsgrad im Polymerfilm zu erreichen, wurde einem epoxidhaltigen Copolymer BisphenolA-Diglycidylether zugegeben. Selbst bei hohem Gehalt des Ethers blieben die erhaltenen Filme ultrahydrophob, waren aber im Xenontest nur wenig beständig.

Tabelle 5: Dynamische Kontaktwinkel von Filmen eines epoxidhaltigen Copolymers aus unterschiedlichen Lösungsmitteln

Probe	Copolym./%	$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$
Al Mg1	1	153	150
Al99,5	1	153	150

Butanon

Probe	Copolym./%	$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$
Al Mg1	1	154	151
Al99,5	1	153	151

4-Methyl-2-pentanon

Probe	Copolym./%	$\theta_a/^\circ$	$\theta_r/^\circ$
Al Mg1	1	154	152
Al99,5	1	154	152

Toluen

Als weiteres vernetzendes System wurden Copolymere mit einer Silankomponente - Methacrylsäure-(3-trimethoxysilyl)-propylester – synthetisiert. Diese ergaben ultrahydrophobe Filme, die als Einschicht- und Einkomponentensysteme aufgebracht werden konnten. Neben Methacrylsäure-*tert.*-butylester diente Methacrylsäuremethylester als Hauptkomponente in den Copolymerfilmen. Fluorierte Seitenketten (Zonyl[®]TM) ergaben eine ausreichende Hydrophobierung, während unfluorierte längerkettige Alkylreste (Methacrylsäureoctadecylester) dazu weniger geeignet waren. Eine Erhöhung des Anteils der Silankomponente, um eine stärkere Vernetzung zu erreichen, erwies sich nur bis zu einem Gehalt von 20 Volumenprozent im Copolymer als tolerierbar ohne ungünstigen Einfluss auf das Benetzungsverhalten (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: Dynamische Kontaktwinkel für ausgewählte silanhaltige Methacrylsäure-*tert.*-butylester- und Methacrylsäuremethylester-Copolymere

Methacrylatkomponenten (Volumenanteile)				Dynam. Kontaktwinkel θ_a / θ_r	
MMA (C1)	t-BMA (C1)	Zonyl TM (F)	TMSPMA(Si)	Al Mg1	Al99,5
8	0	1	1	152°/151°	152°/152°
7	0	2	1	153°/153°	153°/152°
6	0	2	2	153°/153°	154°/153°
4	0	3	3	149°/148°	140°/137°
0	8	1	1	154°/153°	154°/152°
0	6	2	2	154°/153°	154°/153°
0	4	3	3	153°/153°	154°/153°
0	2	4	4	154°/153°	153°/152°

Im Unterschied zu den Methacrylsäure-*tert.*-butylester-Copolymeren konnten Methacrylsäuremethylester-Copolymere aus ihren Lösungen durch Ausfällen mit Hexan in fester Form isoliert werden. Auf diese Weise war es möglich, einige nichtvernetzende Copolymere zu reinigen und näher zu charakterisieren.

Alternativ zu den Methacrylat-basierten Beschichtungen wurde ein fluorfreies silazanbasiertes Hydrophobierungsmittel, welches kommerziell angeboten wird (Siliclad[®] Glide 10 von ABCR/Gelest), auf seine Anwendbarkeit hin untersucht. Durch Veränderung der vom Hersteller vorgeschlagenen Applikation konnten schließlich auch mit diesem System ultrahydrophobe Filme auf strukturierten Aluminiumoberflächen erhalten werden, die allerdings in der Testung nur eine geringe mechanische Beständigkeit aufwiesen.

Untersuchungsergebnisse zur Schichtbeschaffenheit ausgewählter Systeme sind nachfolgend beispielhaft dargestellt:

Den **Bildern 13** und **14** sind Härte- und dynamische Kontaktwinkel für verschiedene oxidisch-organische Schichtsysteme zu entnehmen. Die Aufrauung der Oberfläche erfolgte im schwefelsäurehaltigen Elektrolyten (ANOX S). Alle aufgeführten Beispiele weisen ein ultrahydrophobes Benetzungsverhalten auf. Dementsprechend liegen die Fortschritt- und Rückzugswinkel oberhalb von 150°. Das organische Coating kann im Vergleich zum nicht hydrophobierten Zustand ANOX S (graue Linien in den **Bildern 13** und **14**) eine Verfestigung / Härtezunahme des gesamten Schichtsystems bewirken.

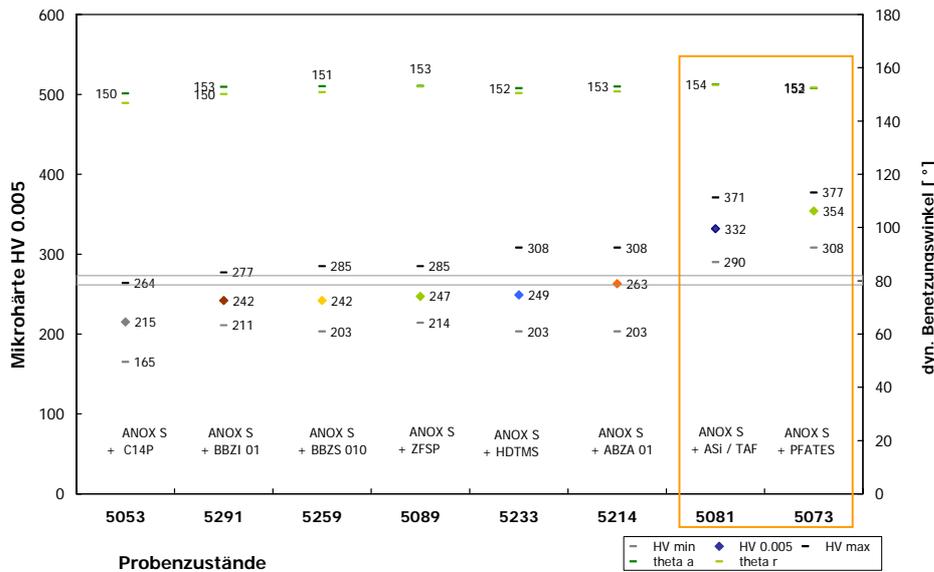


Bild 13: Mikrohärte und Benetzung oxidisch-organischer Schichtsysteme, Teil 1

Besonders interessante ultrahydrophobe Schichtsysteme mit hoher mittlerer Härte und geringer Schwankungsbreite sind in den **Bildern 13** und **14** farblich gekennzeichnet. Eine Härtesteigerung tritt bei Hydrophobierung mit ASi / TAF und PFATES auf (**Bild 13**). Dies weist auf die Penetration des nanoskopischen Porensystems (porous layer) hin. Außerdem ist eine Verfestigung beim Einsatz der vernetzenden Copolymer(gemisch)e ASi / BBZEG 12, BMZOE 01, BMZS 121 und BMZS 122 zu beobachten (**Bild 14**). Informationen über die Zusammensetzung und Verarbeitungsbedingungen der organischen Coatings sind in der **Tabelle 7** zusammengefasst.

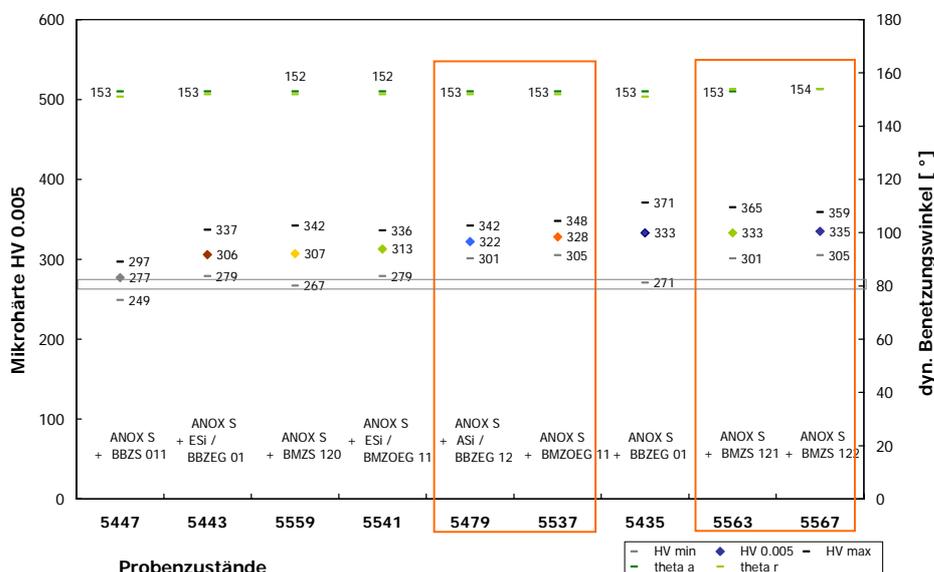


Bild 14: Mikrohärte und Benetzung oxidisch-organischer Schichtsysteme, Teil 2

Tabelle 7: Abkürzungsverzeichnis für die verwendeten organischen Coatings (Auswahl, Teil 1)

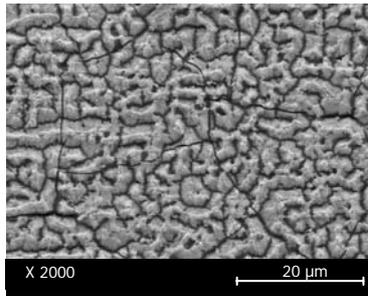
Bezeichnung	Zusammensetzung des (Co)Polymer(gemisch)es Besonderheiten beim Beschichtungsvorgang
ABZA 01	Poly-[methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -acetessigsäure-2-(methacryloyloxy)-ethylester], 8:1:1 (1% in Butanon)
ASi / BBZEG 12	Polymermischung 2:1 in Toluol aus Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -metacrylsäure-2-hydroxyethylester) 8:1:1 Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäureglycidylester) 8:1:1 auf N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (ABCR-Gelest)
ASi / TAF	Teflon [®] AF auf N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (ABCR-Gelest)
BBZEG 012	Polymermischung 6:3:1 in Butanon (1 %) aus Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -metacrylsäure-2-hydroxyethylester) 8:1:1 Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> - methacrylsäureglycidylester) 8:1:1 Poly-[methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -phthalsäure-mono-2-(methacryloyloxy)-ethylester] 8:1:1 Vakuum bei Tauchprozess
BBZI 01	Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäure-2-isocyanatoethylester), 8:1:1 (1% in Butanon)
BBZS 010	Poly-[methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäure-3-(trimethoxysilyl)-propylester], 8:1:1 (1% in Butanon)
BBZS 011	Poly-[methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäure-3-(trimethoxysilyl)-propylester], 8:1:1 (1% in Butanon), danach Wasserdampfbehandlung (1h bei 90°C + 1h bei 100°C)
BMZOE 11	Polymermischung 9:1 in Toluol aus Poly-(methacrylsäuremethylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäureoctadecylester- <i>co</i> -methacrylsäureglycidylester), 7:1:1:1 Poly-(methacrylsäuremethylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -methacrylsäuretrimethylsilylester), 8:1:1
BMZS 120	Poly-[methacrylsäuremethylester- <i>co</i> -Zonyl [®] TM- <i>co</i> -3-(trimethoxysilyl)-propylester], 6:2:2 in Toluol

Tabelle 7: Abkürzungsverzeichnis für die verwendeten organischen Coatings (Auswahl, Teil 2)

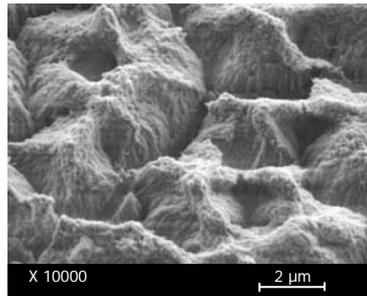
Bezeichnung	Zusammensetzung des (Co)Polymer(gemisch)es Besonderheiten beim Beschichtungsvorgang
BMZS 121	Poly-[methacrylsäuremethylester-co-Zonyl [®] TM-co-3-(trimethoxysilyl)-propylester], 6:2:2 in Toluol, danach Wasserdampfbehandlung (1h bei 90°C + 1h bei 100°C)
BMZS 122	Poly-[methacrylsäuremethylester-co-Zonyl [®] TM-co-3-(trimethoxysilyl)-propylester], 6:2:2 in Toluol, Vakuum bei Tauchprozess
C14P	Tetradecanphosphonsäure
ESi / BBZEG 01	Polymermischung 6:3:1 in Butanon aus Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester-co-Zonyl [®] TM-co-methacrylsäure-2-hydroxyethylester) 8:1:1 Poly-(methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester-co-Zonyl [®] TM-co-methacrylsäureglycidylester) 8:1:1 Poly-[methacrylsäure- <i>tert.</i> -butylester-co-Zonyl [®] TM-co-phthalsäure-mono-2-(methacryloyloxy)-ethylester] 8:1:1 auf [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan
ESi / BMZOE 11	Polymermischung 9:1 in Toluol aus Poly-(methacrylsäuremethylester-co-Zonyl [®] TM-co-methacrylsäureoctadecylester-co-methacrylsäureglycidylester), 7:1:1:1 Poly-(methacrylsäuremethylester-co-Zonyl [®] TM-co-methacrylsäuretrimethylsilylester), 8:1:1 auf [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan
HDTMS	Hexadecyltrimethoxysilan (ABCR)
PFATES	1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyltriethoxysilan (ABCR) Lösung in <i>tert.</i> -Butylmethylether (2 %), TEA
Siliclad	Siliclad [®] Glide 10 (ABCR/Gelest), Lösung (50 % in Isobutylacetat) auf Probe getropft und eintrocknen lassen
ZFSP	Zonyl [®] FSP

Die REM-Oberflächen- und Querschliffaufnahmen der oben genannten Schichtsysteme sind für ausgewählte Beispiele im **Bild 15** zusammengestellt. Signifikante Unterschiede in der Oberflächenprofilierung zeigen sich nicht. Die organischen Coatings sind offenbar so dünn, dass das Oberflächenprofil erhalten bleibt. In den geätzten Querschliffen erscheint der Schichtaufbau jedoch sehr unterschiedlich.

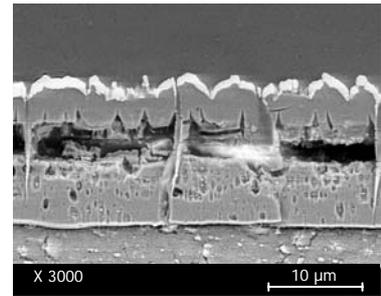
Nach der Hydrophobierung mit ASi / TAF erscheint das Schichtsystem stark rissbehaftet und vom Ätzmittel stark angegriffen. Bei Verwendung von PFATES und BMZS 122 entstehen hingegen deutlich kompaktere, homogenere Schichtsysteme. Als besonders günstig erweist sich hierbei, dass das organische Coating BMZS 122 unter Vakuum auf den oxidischen Untergrund aufgebracht wird (s.a. **Tabelle 7**).



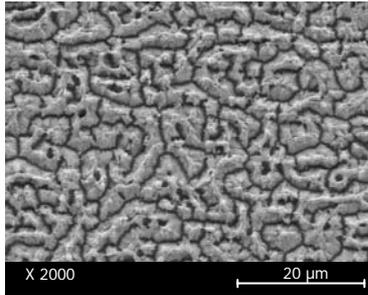
ANOX S + ASi / TAF
Übersicht



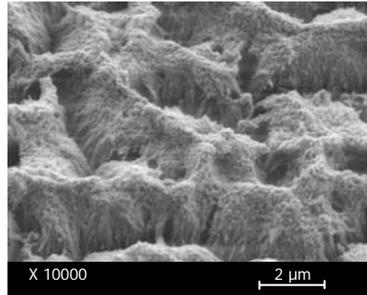
Detail



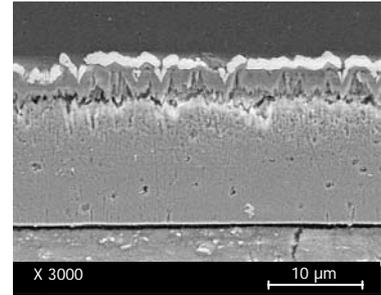
Querschliff, geätzt



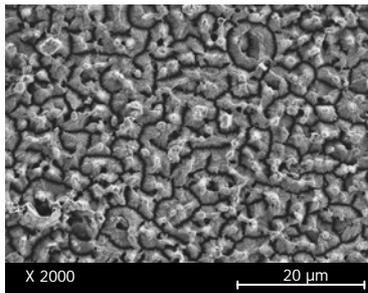
ANOX S + PFATES
Übersicht



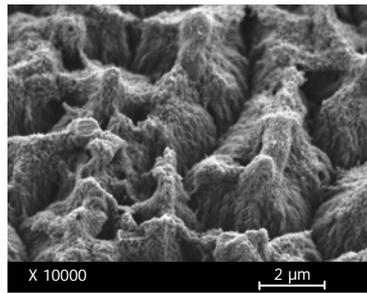
Detail



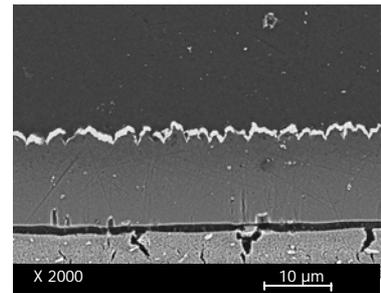
Querschliff, geätzt



ANOX S + BMZS 122
Übersicht



Detail



Querschliff, geätzt

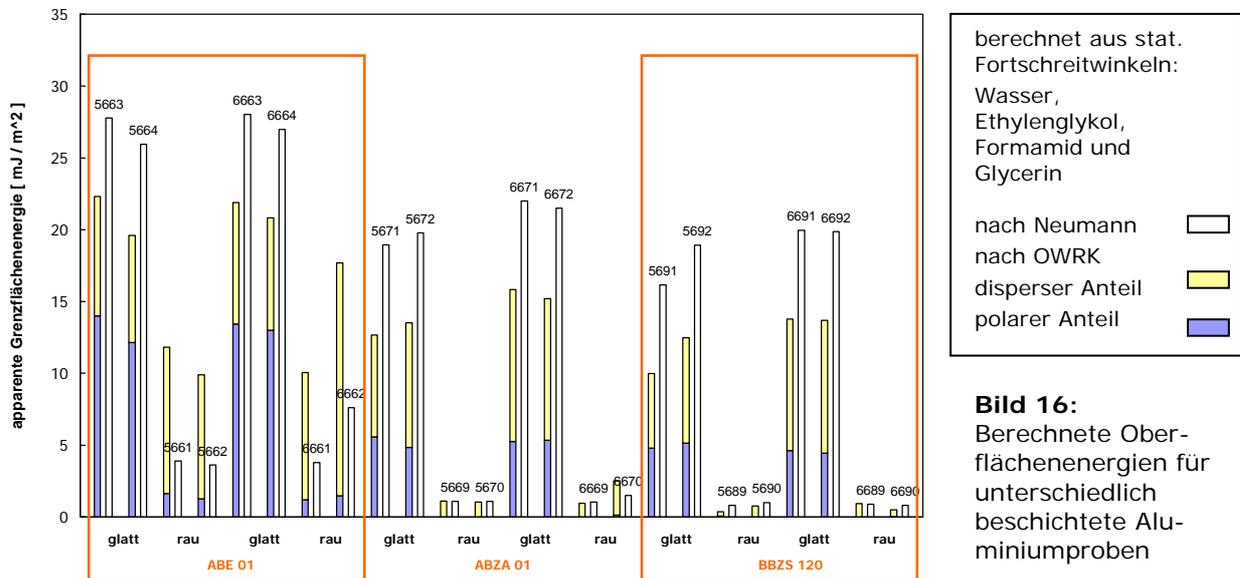
Bild 15: Oberflächenprofil und Schichtaufbau ausgewählter ultrahydrophober Schichtsysteme

1.4 Untersuchungen zum Wechselwirkungsverhalten zwischen Flüssigkeit und Oberfläche

An ausgewählten mit Methacrylsäure-*tert.*-butylester-Copolymeren beschichteten Aluminiumproben wurden anhand gemessener Kontaktwinkel Oberflächenenergien berechnet. Da die mathematischen Gleichungen nur auf glatten Oberflächen mit intrinsischem Randwinkel sinnvoll angewendet werden können, wurden dafür zunächst glatte, d.h. lediglich gebeizte, nicht anodisierte Proben benutzt. Zu Vergleichszwecken wurden dann auch die Werte rauher Oberflächen herangezogen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt **Bild 16**. Je nach der zugrundeliegenden Berechnungsmethode werden für ein fluorfreies Methacrylsäure-*tert.*-butylester-Copolymer Werte von ca. 20 bzw. 27 mJ/m² erhalten, bei fluorhaltigen Copolymeren, sowohl unvernetzten als auch vernetzten, sank dieser Wert auf etwa 13 bzw. 20 mJ/m². Dabei lieferte das Verfahren nach Neumann [6, 7] jeweils höhere Werte als das nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [8, 9]. Beide Ergebnisse liegen jedoch im zu erwartenden Bereich für hydrophobe, niederenergetische Oberflächen. Bei beiden Methoden zeigte sich ein drasti-

scher Abfall der berechneten Grenzflächenenergie für die rauen, ultrahydrophoben Proben gegenüber den nicht aufgerauten Proben auf Werte nahe Null, wobei auch hier für das fluorfreie Copolymer höhere Werte gefunden wurden.



Weiterhin wurde mit Hilfe der Gleichung von CASSIE und BAXTER [10] die Kontaktfläche von Wassertropfen auf ultrahydrophoben Aluminiumoberflächen berechnet, wobei Werte zwischen 12 und 17 % erhalten wurden. Dabei wurde, bedingt durch eingeschlossene Luft, von einer heterogenen Auflagefläche ausgegangen. Der angegebene Prozentsatz gibt also den Feststoffanteil dieser Auflagefläche wieder und die Differenz zu 100 % entsprechend den Luftanteil.

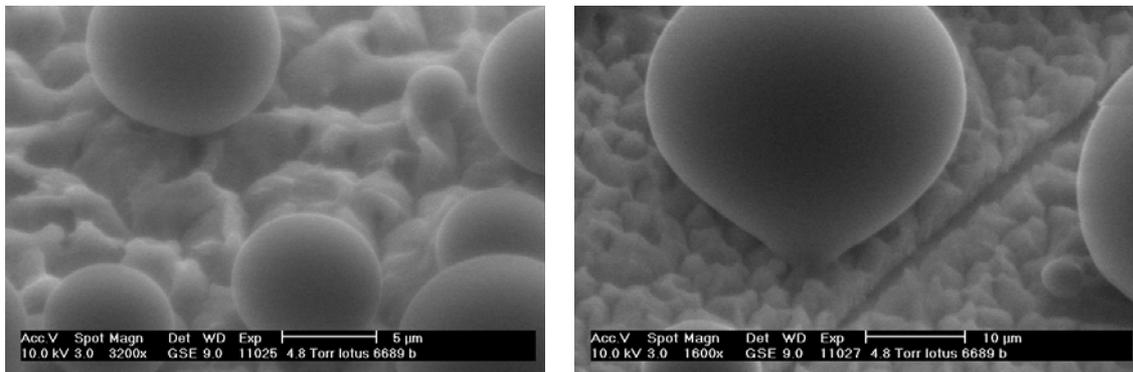


Bild 17: Detailaufnahmen von mikroskopischen Wassertropfen mittels ESEM, mit anfangs kugelförmiger Ausbildung (links) und nachfolgend beginnender Benetzung (rechts)

Die ultrahydrophoben Eigenschaften der hydrophobierten rauen Aluminiumoberflächen kommen bereits bei mikroskopisch kleinen Wassertropfen zur Wirkung, wie mittels ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) gezeigt werden konnte. Bei dieser Variante der Rasterelektronenmikroskopie benötigt man kein Ultrahochvakuum, sondern kann in verdünnter Wasserdampfatosphäre arbeiten. Dabei ist es möglich die Probe mit einem Peltier-Element zu kühlen, und mikroskopisch kleine Wassertropfen zu kondensieren (**Bild 17**). Nach einigen Minuten Beobachtungszeit zeigte sich allerdings eine beginnende Benetzung, die möglicherweise durch den Einfluss des Vakuums auf die Ausbildung des Luftpolsters bedingt ist.

Aussagen zu Geschwindigkeit und Ausmaß der Wechselwirkung der gelösten Modifizierungssubstanzen mit der oxidischen Oberfläche wurden durch Anwendung der Quarz-Mikrowäge-Technik erhalten (EQCM 5710; Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw). Diese In-situ-Methode erlaubt es, über die Messung der Resonanzfrequenz des Quarzschwingers (10 MHz) Masseänderungen bis in den ng-Bereich hinab zu erfassen. Zusätzliche Beiträge an der Frequenzänderung entstehen beispielsweise auch durch den Wechsel der Umgebung von Luft in Flüssigkeit, was bei der Festlegung des Versuchsablaufs beachtet werden muss. Eine zweite zu berücksichtigende Messgröße ist im dynamischen Widerstand gegeben. Hier gehen viskoelastische Eigenschaften in der Flüssigkeitsschicht ein und somit auch Fragen der Konformation adsorbierter Moleküle.

Bild 18a zeigt zunächst die Verhältnisse bei Zusatz einer wässrig-ethanolischen C14P-Lösung zu einer reinen Wasser-Ethanol-Mischung. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser und weiterer Experimente geht hervor, dass der Wechselwirkungsprozess erwartungsgemäß zu Beginn am intensivsten verläuft und dass er im Wesentlichen nach 20-30 min beendet ist. Diese Aussage wird durch AFM-Messungen nach zeitlich gestaffelter Immersion von Si-Wafer-Proben mit aufgesputterten und polierten Al-Schichten gestützt. Die Höhe der beobachteten Änderung der Resonanzfrequenz (blaue Kurve) entspricht einer Massebelegung von etwa $0,6 \mu\text{g cm}^{-2}$. Unter der begründeten Annahme, dass sich eine selbst-assemblierte Monoschicht mit der Phosphongruppe als Ankergruppe ausbildet, lässt sich hieraus eine Belegungsdichte von 13 Molekülen pro nm^2 abschätzen. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn der Sensor aus Luft in die C14P-Lösung eingesetzt und der beträchtliche, plötzlich auftretende Frequenzsprung, bedingt durch den Umgebungswechsel, subtrahiert wird.

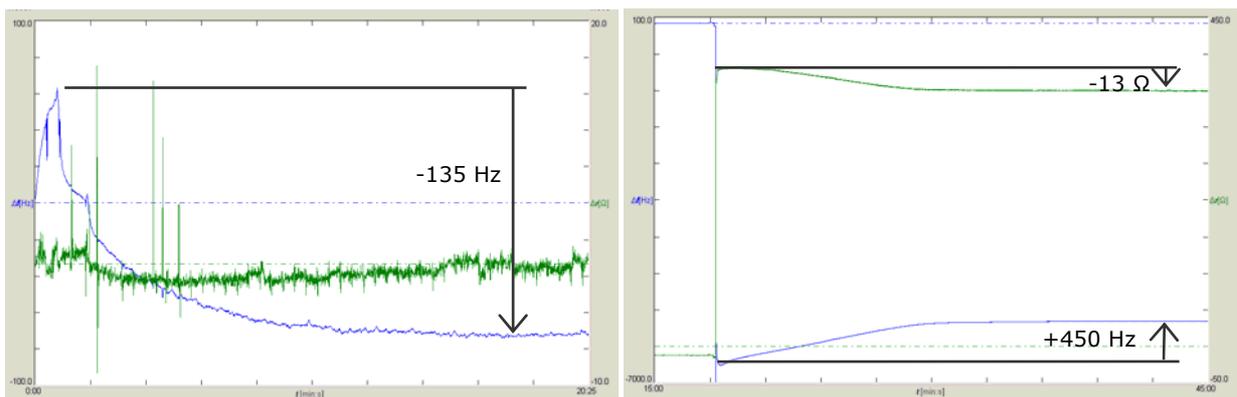


Bild 18: Verläufe der Resonanzfrequenz (blau) und des dynamischen Widerstands (grün) a) bei Zusatz einer 0,1 %igen wässrig-ethanolischen C14P-Lösung zu einer Wasser-Ethanol-Mischung (C14P-Endkonzentration 0,017 %), b) bei Wechsel des aminosilanisierten Sensors aus Luft in 0,6 %ige Lösung von ASI / TAF in FC-75

Die Untersuchung der Reaktion mit ethanolgelöstem Aminosilan ASI erbrachte hinsichtlich Geschwindigkeit und Massebelegung analoge Resultate. Die registrierte Änderung des dynamischen Widerstands könnte auf den Ablauf von intermolekularen Kondensationsprozessen hindeuten.

Die zusätzliche Abscheidung von TAF verläuft hingegen in anderer Weise (**Bild 18b**). Hier scheint sich zunächst sehr rasch eine relativ hohe Belegung an Polymermolekülen einzustellen, die nachfolgend im Sinne einer höheren Ordnung jedoch abgebaut wird. Verzichtet man aber die vorherige ASI-Modifizierung, dann kommt es zu einer Frequenzänderung im Sinne einer zeitlichen Zunahme der Belegung mit dem Polymer.

Weitere gleichlautende Experimente zur Wechselwirkung mit organischen Substanzen wurden durchgeführt, nachdem die Al-Oberfläche einer anodischen Oxidation unterworfen worden war. Abweichend vom sonst üblichen Vorgehen, wurde hierzu eine Phosphatpufferlösung (pH = 6) genutzt, um einen übermäßig hohen Materialabtrag zu vermeiden. Auch zur Charakterisierung des Oxidationsvorgangs selbst ließ sich die In-situ-Technik nutzen.

1.5 Verfahrensoptimierung

Der aus den **Punkten 1.1 bis 1.4** resultierende Kenntnisstand bildet die Grundlage für die Verfahrensoptimierung bei der Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen. Die **Tabelle 8** zeigt eine Übersicht über die Probenzustände, die nachfolgend hinsichtlich ihrer Hydrophobierbarkeit sowie hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Beständigkeit untersucht wurden. Ziel war es, mit Hilfe der komplexen Versuchsmatrix die Herstellungsverfahren herauszufiltern, die ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen mit erhöhter mechanischer und chemischer Stabilität liefern.

Tabelle 8: Komplexe Versuchsmatrix zur Verfahrensoptimierung

Aufrauung / Zwischenbehandlung	Hydrophobierung					
	ohne	ZFSP	ASi / TAF	BBZS 122	PFATES	Siliclad
ANOX S			↑	↑	↑	
ANOX S + WB 450°C + V 5	← maximale Härte		beste Hydrophobierbarkeit			
ANOX S + V 3 - IA	← hohe Härte					
ANOX S + V 3 - IP	← bessere Handhabbarkeit der Tauchlösung					
ANOX S + WD	← hoher Schichtwiderstand / hohe Korrosionsbeständigkeit					
ANOX P	← feinere Oberflächenstrukturierung, geringere Schichtdicke					
ANOX P + V 3 - IA						
ANOX P + WD						
ANOX (P+C)	← feinere Oberflächenstrukturierung, geringere Schichtdicke					
ANOX (P+C) + V 3 - IA						
ANOX (P+C) + WD						

Die Versuchsmatrix in **Tabelle 8** berücksichtigt folgende Verfahrensvariationen:

- Aufrauung (ANOX S, ANOX P, ANOX (P+C))
- Zwischenbehandlung (WB 450 °C + V5, V3 und WD)
- Hydrophobierung (ASi /TAF, PFATES, BBZS 122 und Siliclad).

Kombiniert wurden immer die Einzelverfahren, mit denen in den vorangegangenen Untersuchungen jeweils die besten Teilergebnisse - d.h. dynamische Kontaktwinkel von $> 150^\circ$, möglichst hohe Härte und homogener Schichtaufbau - erreicht wurden. Als Vergleichszustände für die Schichthomogenität und -härte dienten nichthydrophobierte Proben. Der allgemeine Nachweis der Hydrophobierbarkeit wurde über die Beschichtung mit ZFSP erbracht.

In der **Tabelle 9** sind Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessungen zusammengestellt. Sie liefern Aussagen über die Hydrophobierbarkeit der oxidischen Schichten in Abhängigkeit von Aufrauung und Zwischenbehandlung.

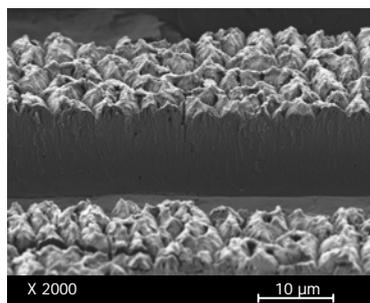
Die überwiegende Mehrzahl der Schichtsysteme ist nach der organischen Beschichtung ultrahydrophob. Sie sind in der **Tabelle 9** orangefarben gekennzeichnet. An den gelb markierten, nichthydrophobierten Zuständen wurden keine Kontaktwinkelmessungen vorgenommen. Grau unterlegt sind die Oberflächen, die nicht hydrophobiert werden konnten. Nicht hydrophobierbar sind vor allem phosphor - und / oder chromsäureanodisierte Proben, die nachfolgend wasserdampfverdichtet wurden.

Tabelle 9: Hydrophobierbarkeit der Schichtsysteme
(Mittelwerte der gemessenen Fortschritt- und Rückzugswinkel in °, Einzelproben)

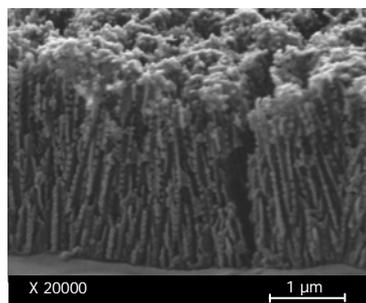
Aufrauung / Zwischenbehandlung	Hydrophobierung					
	ohne	ZFSP	ASi / TAF	BBZS 122	PFATES	Siliclad
ANOX S	n. bb.	153 / 153	154 / 154	154 / 153	152 / 152	154 / 154
ANOX S + WB 450°C + V 5	n. bb.	n. hb.	154 / 154	152 / 151	n. hb.	n. hb.
ANOX S + V 3 - IA	n. bb.	154 / 153	153 / 153	153 / 152	n. hb.	154 / 154
ANOX S + V 3 - IP	n. bb.		153 / 153	154 / 154	n. hb.	
ANOX S + WD	n. bb.	152 / 151	153 / 152	154 / 154	154 / 154	154 / 153
ANOX P	n. bb.	154 / 154	154 / 154	154 / 154	154 / 154	154 / 154
ANOX P + V 3 - IA	n. bb.	154 / 153	154 / 154	153 / 153	153 / 153	154 / 154
ANOX P + WD	n. bb.	n. hb.	153 / 152	n. hb.	n. hb.	n. hb.
ANOX (P+C)	n. bb.	154 / 154	154 / 154	153 / 153	n. hb.	154 / 154
ANOX (P+C) + V 3 - IA	n. bb.	154 / 154	154 / 154	153 / 153	n. hb.	154 / 154
ANOX (P+C) + WD	n. bb.	152 / 150	n. hb.	n. hb.	n. hb.	n. hb.

Außerdem zeigt nach **Tabelle 9** eine Vielzahl von mit PFATES beschichteten Oberflächen keine Ultrahydrophobie.

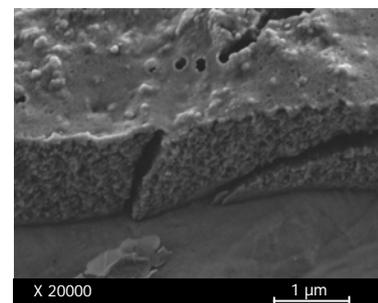
Das **Bild 19** zeigt die Ursache für die unterschiedliche Hydrophobierbarkeit der Schichtsysteme. Im Zuge der Zwischenbehandlung mit Wasserdampf wird die feinstrukturierte Oberfläche soweit eingeebnet, dass in acht von zehn Fällen die Ultrahydrophobie verloren geht. Außerdem zeigt sich, dass sich PFATES nicht auf alle oxidischen Schichten aufziehen lässt. Offensichtlich entstehen hierbei - auch bei ausreichender Oberflächenrauigkeit - keine geschlossenen Polymerfilme. Als nachteilig für die Filmbildung mit PFATES erweisen sich Veränderungen in der Oxidzusammensetzung im Kontakt mit dem Chromsäureelektrolyten, mit der Nickelfluorid- sowie mit der Tanninlösung.



**ANOX S + WB 450 °C + V5
+ ASi / TAF**



ANOX P + PFATES



ANOX P + WD + ASi / TAF

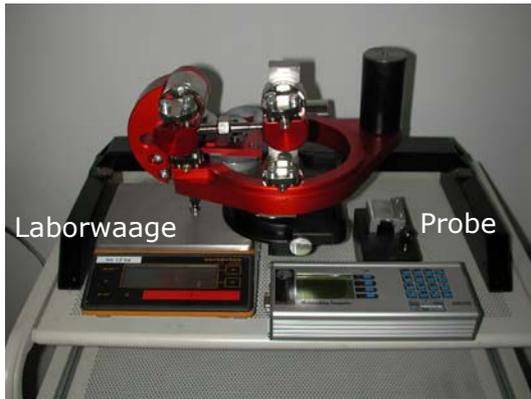
Bild 19: Ursachen für unterschiedliche Hydrophobierbarkeit
Unterschiede in Oberflächenprofil, Dicke und Anbindung des organ. Coatings

Die mechanische Stabilität der ultrahydrophoben Schichtsysteme wurde durch Abriebtests und durch Mikrohärtemessungen beurteilt. Die Mikrohärtemessung dient als Maß für die Festigkeit der Schichtsysteme, der Abriebtest ist hingegen ein Maß für die Beständigkeit gegen eine komplexe äußere mechanische Beanspruchung.

Für den Abriebtest wurde am IfWW ein Versuchsstand entwickelt und aufgebaut, der es erlaubt, alle Schichtsysteme unter gleichen Bedingungen zu beanspruchen. In den **Bildern 20** und **21** sind Versuchsaufbau und -ablauf dargestellt.

Auf die ultrahydrophoben Probenoberflächen wurde ein Metallzylinder mit einer definierten Anpresskraft aufgesetzt und mit 1 U/min bewegt (Testposition, **Bild 20**). An der Stirnfläche des Metallzylinders war eine Poliersamtscheibe von 10 mm Durchmesser angebracht.

Die Anpresskraft zwischen Poliertuch und Probenoberfläche konnte über eine Laborwaage an der Prüfapparatur eingestellt werden (Kalibrierposition, **Bild 20**). Sie wurde im Bereich von 50 bis 1000 mN in fünf Stufen variiert, so dass auf jeder Probe jeweils fünf Belastungszonen entstanden.



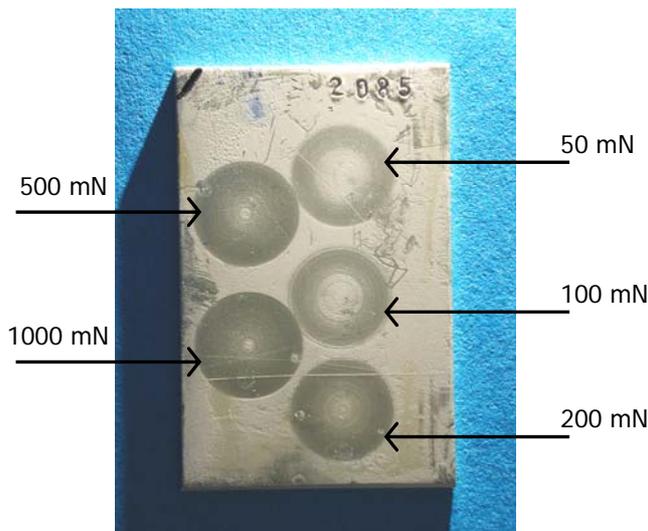
Kalibrierposition



Testposition

Bild 20: Versuchsaufbau für den Abriebtest

Das **Bild 21** zeigt am Beispiel einer stark beanspruchten Probe die Abriebspuren, die auf der Oberfläche nach Belastung mit jeweils 1 Umdrehung und Anpresskräften von 50, 100, 200, 500 und 1000 mN entstehen.



Benotung der Abriebbeständigkeit
in der Form **x / y**

x: erstmaliges Auftreten von
Abriebspuren

0 – keine, **1** – bei 1 N ... **5** – bei 50 mN

y: erstmaliges Kleben von Wasser-
tropfen auf Abriebspur

0 – keine, **1** – bei 1 N ... **5** – bei 50 mN

Bild 21: Versuchsablauf und -auswertung für den Abriebtest

Zur Bewertung der Abriebbeständigkeit wurde ein qualitatives Benotungssystem entwickelt, das sowohl das Auftreten von Abriebspuren nach dem Test als auch das Benetzungsverhalten auf den beanspruchten Probenbereichen berücksichtigt. Die Bewertungskriterien

sind im **Bild 21** zusammengestellt. Die optische Prüfung erfolgte rein visuell, im Gegenlicht. Hier waren die Beanspruchungsspuren viel deutlicher erkennbar als in Fotoaufnahmen. Die Mehrfachbenotung war erforderlich, weil die einfache Bewertung des Oberflächenzustandes über das Auftreten von Abriebsspuren keine ausreichende Differenzierung der untersuchten Schichtsysteme lieferte. Außerdem zeigte sich überraschend, dass die Ultrahydrophobie z.T. auch bei relativ starker mechanischer Beschädigung der Oberfläche erhalten bleibt bzw. umgekehrt wenig geschädigte Oberflächen keine Ultrahydrophobie mehr aufweisen (**Bild 22**). Der Erhalt der Ultrahydrophobie nach dem Abriebtest kann als Hinweis interpretiert werden, dass das organische Coating zumindest teilweise in den oxidischen Untergrund eindringt, wenn dafür ein zugänglicher Porenanteil vorhanden ist.



ANOX S +
WB 450 °C + V5 + C14P

Note 5 / 5



ANOX S +
V3-IA + ASi / TAF

Note 5 / 5



ANOX S +
V5 + ASi / TAF

Note 5 / 0

Bild 22: Beurteilung der mechanischen Beständigkeit ultrahydrophober Schichtsysteme durch Benotung im Abriebtest an ausgewählten Beispielen

Nach **Bild 22** ist die schlechtestmögliche Benotung die 5 / 5, da in diesem Falle die Ultrahydrophobie bereits nach 50 mN Belastung verloren geht und eine geschädigte Oberfläche vorliegt. Die bestmögliche Benotung ist hingegen die 0 / 0, bei der das oxidisch-organische Schichtsystem selbst nach 1000 mN Belastung frei von Abriebsspuren ist und ein ultrahydrophobes Verhalten zeigt. Diese Note wurde allerdings von keinem der untersuchten ultrahydrophoben Schichtsysteme erreicht.

In der **Tabelle 10** sind die Ergebnisse der Abriebtests zusammengestellt.

Zunächst ist festzustellen, dass die untersuchten Schichtsysteme fast immer bereits bei geringer Anpresskraft Abriebsspuren zeigten. Dementsprechend fielen die ersten Teilnoten mit 3 bis 5 relativ schlecht aus.

Die zweite Teilnote – kennzeichnend für die Ultrahydrophobie – ist hingegen in den fett hervorgehobenen und eingerahmten Fällen mit 0 bis 1 sehr gut ausgefallen. Die Wassertropfen rollen hier von den beanspruchten Stellen immer ab bzw. kleben nur nach der stärksten Beanspruchung von 1000 mN.

Anhand der zweiten Teilnote ist erkennbar, dass nach der Beschichtung mit ASi / TAF und PFATES ultrahydrophobe Oberflächen mit vergleichsweise hoher Abriebbeständigkeit vorliegen. Die Verwendung von BBZS 122 als hydrophobierendes Coating liefert nur in einigen Fällen abriebbeständige Schichtsysteme. Als besonders problematisch erweisen sich hierbei die zusätzlich tauchverdichteten Probenzustände. Daher ist BBZS 122 nur für einfache ANOX S- und ANOX P-Schichten geeignet. Nach der Beschichtung mit Siliclad liegen durchweg wenig abriebresistente Schichtsysteme vor. Die Ultrahydrophobie geht bereits nach der geringsten Beanspruchung (50 mN) verloren.

Besonders hervorgehoben (fett gedruckt und eingerahmt) wurden die Zustände, die abriebbeständig und gleichzeitig xenontestbeständig sind. Diese Schichtsysteme erscheinen für den Einsatz im Außenbereich geeignet. Als günstig erweist sich hierbei die Hydrophobierung mit ASI / TAF und mit PFATES. Diese Coatings lassen sich sowohl auf mikroprofilierte (ANOX S) als auch auf nanoprofilierter (ANOX P bzw. P+C) Oberflächen aufbringen.

Zwischenbehandlungsschritte werden nur teilweise toleriert, sie können sowohl das Abriebverhalten als auch die Xenontestbeständigkeit beeinflussen.

Wird für die Hydrophobierung BBZS 122 verwendet, so entstehen abriebfeste Schichtsysteme, die ihre Ultrahydrophobie nach dem Xenontest verlieren. Daher erscheinen diese Systeme für Anwendungen im Innenbereich geeignet.

1.6 Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen unter Praxisbedingungen (Aufskalierung und Technikumsbetrieb)

Eine der Ansprüche, die an die zu entwickelnde Beschichtungstechnologie zu stellen ist, muss die Integrierbarkeit der Verfahrensschritte in den bestehenden Anodisierprozess sein. Die Erkenntnisse, die aus den Beiz- und Eloxierungsversuchen im Labormaßstab in 1000 ml-Zellen gewonnen wurden (**Bild 23**), sollten entsprechend dem technologischen Schema (**Bild 24**) in einer Technikumsanlage umgesetzt werden.

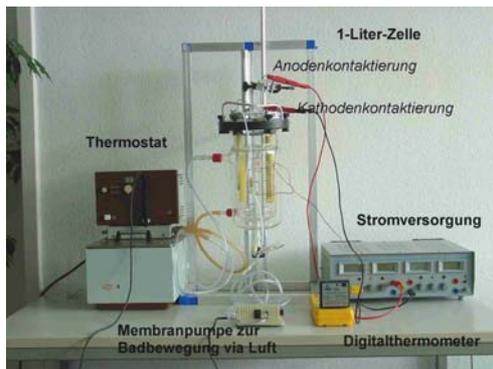


Bild 23:
Laborzelle
für Anodisierungsversuche
(1000 ml)

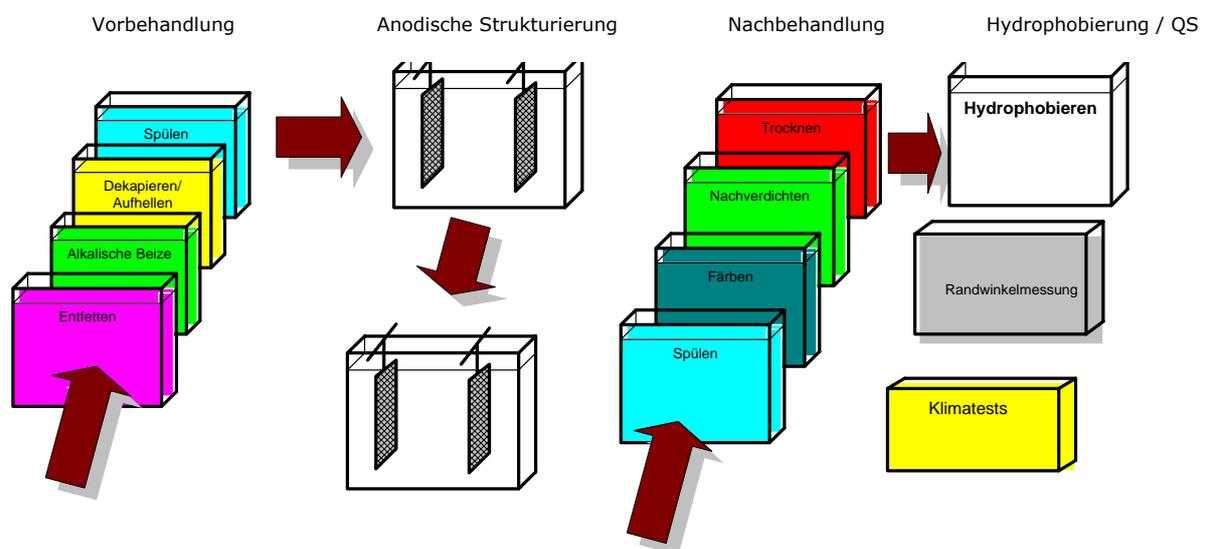


Bild 24: Technologisches Schema der Erzeugung ultrahydrophober Basisstrukturen auf Aluminiumoberflächen

Es wurden zunächst acht Doppelmantelgefäße zu je 150 l aus Edelstahl bzw. PVC/FEP für die Aufskalierung veranschlagt. Die Elektrolysespannung konnte je nach Verfahren von drei unabhängigen Gleichrichtern entnommen werden (BEFELD: 200 A/100 V; BLOCK: 10 V/25 A; GTL -rekonstr.-: 10V/100A). Die Stromzuführung erfolgte über oberhalb der Bäder liegende Stromschienen. Geheizt wurde mit PTFE-beschichteten Stabheizkörpern. Zur Kühlung der Phosphorsäureanodisierungs-bäder und Hartanodisierungsprozesse wurde eine Titankühlschlange eingesetzt, die an den Kühlaggregatkreislauf (T_{\min} : -10°C) angeschlossen werden konnte. Überwacht wurde die Badtemperatur mit kombinierten Trockenheizschutz/ Temperaturfühlern.

Zur Badbewegung, die für eine homogene Verteilung der Badtemperatur und für den Konzentrationsausgleich in der Elektrolysezelle notwendig ist, wurde ölfreie Gebläseluft eingeleitet. Flexible Absauganlagen über den Badgefäßen verhindern die Kontamination der Raumluft durch Säureaerosole.

Als Kathodenmaterial wurde Aluminium oder Blei eingesetzt. Das **Bild 25** zeigt die Details der Anlage.

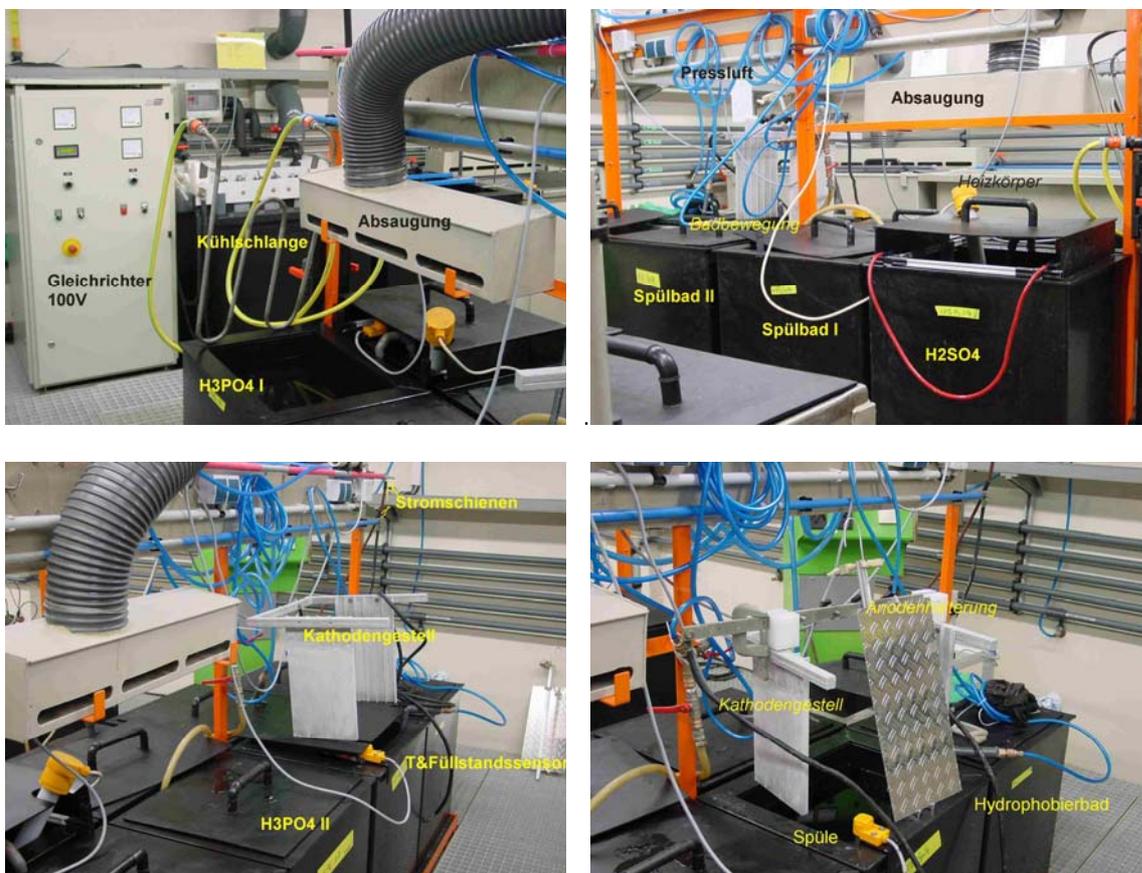


Bild 25: Anodierstrecke zur Basisstrukturierung im Technikummaßstab

Für das Aufrauen von Aluminiumbauteilen wurden folgende 150-l-Gefäße installiert:

Verfahren	Verfahrenschritt	Anzahl
ANOX S	Anodisieren in Schwefelsäure; $T > 30^{\circ}\text{C}$	1
	Spülen	2
	Hydrophobieren	1
ANOX P	Anodisieren in Phosphorsäure; $T > 25^{\circ}\text{C}$	1
	Anodisieren in Phosphorsäure; $T < 15^{\circ}\text{C}$	1
	Spülen	1
	Kaltsealing in NiF_2 -Alkohollösung	1

Andere Verfahrensschritte wie Entfetten; Beizen; Färben und Heiß-Sealing wurden im gleichen Raum in 450-l-Bädern durchgeführt, die auch für andere Aufgaben genutzt werden. Für spezielle Verfahren wie Hartanodisieren wurde auf entsprechende Anlagen im Produktionsbereich zurückgegriffen oder die obige Versuchsanlage umgebaut. Eine weitere Aufskalierung der anodischen Aufrauung ist durch Änderung der Badparameter einer 450-l-Anlage möglich (**Bild 26**).

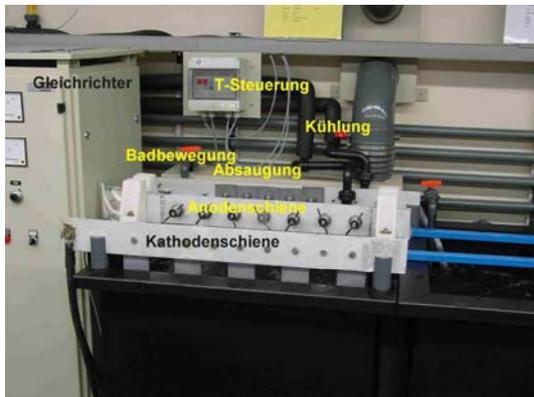


Bild 26:
GS-Zelle mit 450 l Fassungsvermögen

Ein zusätzlicher Aspekt, der bei der Aufskalierung berücksichtigt werden musste, ist die Anpassung des Gestellmaterials an die veränderte Probedimension. Das **Bild 27** zeigt die Klemmgestelle, die vorwiegend für Testproben zum Einsatz kamen. Großflächige Teile konnten nur in 150-l- oder 450-l-Zellen bearbeitet werden. Massive Teile wurden in der Regel aufgesteckt und am Gestell angeschraubt. Als Gestellmaterial wurde Aluminium oder Titan eingesetzt. Da die Gestelle den gleichen Anodisierungsprozessen wie die Proben ausgesetzt waren, musste nach der Behandlung die gebildete, hochohmige Oxidschicht chemisch abgebeizt werden.



Bild 27: Gestellformen

In der Technikumsanlage der Nehlsen-BWB Flugzeuggalvanik können gegenwärtig größere Aluminiumteile mit unterschiedlicher Probengeometrie aufgeraut und nachfolgend hydrophobiert werden. Im **Bild 28** ist eine Auswahl ultrahydrophober, z.T. gefärbter Teile zusammengestellt.

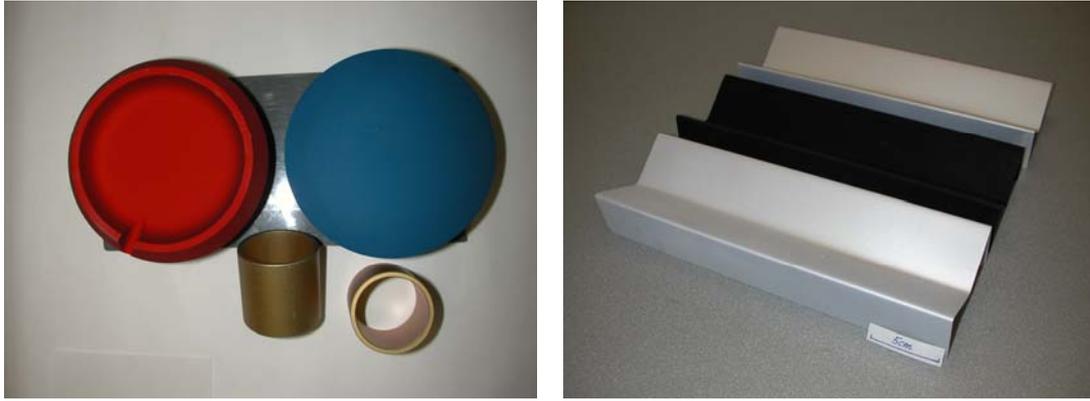


Bild 28: Bauteile aus Aluminium mit ultrahydrophober Oberflächenmodifizierung

1.7 Zusammenfassung

Ziel des Verbundprojektes 03C0340A-C war es, ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen mit erhöhter mechanischer und chemischer Stabilität im Labormaßstab herzustellen und die Technologie an produktionsnahe Herstellungsbedingungen und praxirelevante Probengrößen und -formen anzupassen.

Variiert wurden hierfür Verfahren zur Aufrauung der Oberfläche, Zwischenbehandlungsschritte zur Veränderung des oxidischen Untergrundes sowie die Hydrophobierung mit organischen Coatings. Die mechanische Stabilität der oxidisch-organischen Schichtsysteme konnte durch Wärmebehandlung und / oder Tauchverdichtung sowie durch die nachfolgende organische Beschichtung - z.B. mit ASi / TAF, BBZS 122 und PFATES - erhöht werden. Verbesserungen der chemischen Stabilität wurden vor allem durch Wasserdampfverdichtung bzw. durch die Verwendung von (vernetzenden) fluorhaltigen (Co)polymeren - z.B. ASi / TAF und PFATES - erreicht.

Die Ausbildung des Eigenschaftsbildes ist abhängig von den Verfahrensbedingungen bei der Aufrauung und der Hydrophobierung und davon, ob noch zusätzliche Zwischenbehandlungsschritte vor die Hydrophobierung geschaltet sind. Eine systematische Verfahrensoptimierung ermöglichte es, ultrahydrophobe oxidisch-organische Schichtsysteme herauszufiltern, die eine besondere Stabilität im Xenontest und / oder im Abriebtest aufweisen.

Demnach sind für Anwendungen im Außenbereich die xenontest- und abriebtestbeständigen Systeme geeignet - vor allem die mit ASi / TAF und PFATES hydrophobierten Oberflächen. Für Anwendungen im Innenbereich können wegen der erhöhten Abriebbeständigkeit auch mit BBZS 122 beschichtete Aluminiumwerkstoffe eingesetzt werden.

Die Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen wurde sowohl im Labormaßstab als auch im Technikumsbetrieb durchgeführt. An der Nehlsen-BWB Flugzeuggalvanik Dresden GmbH wurden eine 150-l-Anlage und eine 450-l-Anlage aufgebaut, die die Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf großformatigen und komplizierter gestalteten Aluminiumteilen erlaubt. In der Technikumsanlage können die Bauteile nicht nur aufgeraut, tauchverdichtet und hydrophobiert werden, es ist auch ein Einfärben der Teile möglich.

1.8 Quellenangaben

- [1] Jelinek, T.W.: Oberflächenbehandlung von Aluminium, Leuze, Saulgau (1997)
- [2] Mansfeld, F.; Lorenz, W.J.: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Techniques: Appl. in Corrosion Science and Technology in Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes; eds. Varma, R.; Selman, J.R.; John Wiley & Sons. Inc. (1991); pp. 628
- [3] Hitzig, J.; Jüttner, K.; Lorenz, W.J.; Paatsch, W.: J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 887
- [4] Wulf, M.; Grundke, K.; Kwok, D. Y.; Neumann, A. W.: J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 2493-2504
- [5] Bennett, M. K.; Zisman, W. A.: J. Phys. Chem. 1962, 66, 1207-1208
- [6] Neumann, A.W.; Good, R.J.; Hope, C.J.: J. Colloid Interface Sci. 49 (1974) 291
- [7] Neumann, A.W.; Li, D.: J. Colloid Interface Sci. 148 (1992) 190
- [8] Owens, D.K.; Wendt, R.C.: J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741
- [9] Kaelble, D.H.: J. Adhesion 2 (1970) 66
- [10] Cassie, A. B. D.; Baxter, S.: Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546

2 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Auftragnehmer haben ihre Forschungsergebnisse auf verschiedenen Fachtagungen und Konferenzen präsentiert und damit einem breiten Fachpublikum zugänglich gemacht (vgl. **Punkt II. 4**). Interesse an dem Thema wurde von verschiedener Seite bekundet, insbesondere auf der Fachtagung Oberflächentechnik 2005 in Bremen sowie auf den WING-Konferenzen des BMBF.

Der eigene Kenntnisstand auf dem Gebiet der Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen reicht gegenwärtig so weit, dass mit der Überführung der Ergebnisse in die Musterfertigung begonnen werden kann. Es wurde bisher ein Interessent im Laborgerätebau gefunden, für den Zentrifugenteile hydrophobiert wurden. (Der Firmenname kann nach Anfrage bekannt gegeben werden.) Er möchte den Selbstreinigungseffekt und die Korrosionsschutzwirkung ultrahydrophober Oberflächen nutzen, um die Lebensdauer der Bauteile zu erhöhen.

Derzeit fehlen allerdings noch Auftraggeber für die Herstellung von Kleinserien. Denkbar wäre der Einsatz von großformatigen Bauteilen (ca. 0,5 m²) in der Luftfahrtindustrie. Auch auf diesem Gebiet könnte die Ultrahydrophobie für Korrosionsschutzmaßnahmen genutzt werden, z.B. um Ansammlungen von Kondenswasser in schwer zugänglichen Rohrleitungen zu vermeiden.

3 Fortschritte auf dem Forschungsthema an anderen Stellen

Gegenwärtig ist den Auftragnehmern nicht bekannt, dass an anderer Stelle weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe erzielt wurden.

4 Eigene Veröffentlichungen

Vorträge / Beiträge in Tagungsbänden:

- [1] Frenzel, R.; Schmidt, S.; Hein, V.; Thieme, M.; Simon, F. in: Degischer, H.P. (Hrsg.) Verbundwerkstoffe – 14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wien 02.-04.07.2003, Proc. S. 489-493
Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Wiley-VCH Weinheim 2003.
ISBN 3-527-30762-1
Ultrahydrophobe Aluminiumoxidoberflächen durch Texturierung und organische Beschichtungen
- [2] Thieme, M.; Frenzel, R.; Hein, V.; Worch, H.: Metal Surfaces with Ultrahydrophobic Properties: Perspectives for Corrosion Protection and Self-Cleaning;
Konferenz "Corrosion Science in 21st Century"; Manchester, 7-11 July 2003
- [3] Blank, C ; Frenzel, R ; Hein, V ; Schmidt, B ; Simon, F ; Thieme, M ; Tittes, K.; Worch, H.: Ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen und ihre metallographische Charakterisierung in: Petzow, G. (Hrsg.) Praktische Metallographie, Sonderband 36(2004) S. 491-496, DGM Werkstoffinformationsgesellschaft Frankfurt/Main, ISBN 3-88355-336-0
- [4] Frenzel, R.; Blank, C.; Hein, V.; Schmidt, B.; Simon, F.; Thieme, M.; Tittes, .K.; Worch, H.: Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe
2. WING-Statusseminar „Grenzflächenhaftung in technischen Systemen“, Bonn 10./11.11.2004
- [5] Tittes, K.; Schmidt, B.; Blank, C.; Hein, V.; Worch, H.; Simon, F.; Frenzel, R. in:
„Grundlagen und Anwendungen der Elektrochemischen Oberflächentechnik“
Jahrestagung GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Graz 08.-10.09.2004
Proceedings in GDCh-Monographie, Bd. 32 (2004), S. 176-184
Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 2005; ISBN 3-936028-30-3
Oberflächenstrukturen für ultrahydrophobe Aluminiumwerkstoffe
- [6] Tittes, K.; Schmidt, B.; Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V.; Simon, F.; Thieme, M.; Worch, H.:
Workshop „ Korrosion erkennen - verstehen - vermeiden“, Fraunhofer Institut IFAM; Bremen; 9.12.2004;
Bewertung ultrahydrophober Aluminiumoxidschichten hinsichtlich des Korrosionsschutzes, F & E in einem KMU
- [7] Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V.; Schmidt, B.; Simon, F.; Tittes, K.; Worch, H. in: Petzow, G. (Hrsg.) Praktische Metallographie, Sonderband 37, S. 143
DGM Werkstoffinformationsgesellschaft Frankfurt/Main 2005, ISBN 3-88355-343-3
Besonderheiten bei der metallographischen Untersuchung von ultrahydrophoben Aluminiumoberflächen
- [8] Frenzel, R., Blank, C.; Fuhrmann, T.; Hein, V.; Schmidt, B.; Schneider; B.; Simon, F.; Stöckelhuber , K.-W.; Thieme, M.; Tittes, K.; Worch, H. in:
Tagungsband 1. Thüringer Grenz- und Oberflächentage,
15./16. September 2005 - Jena, S. 147; 2005 Innovent e.V., ISBN 3-00-017241-6
Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumoberflächen
- [9] Schmidt, B.; Tittes, K.; Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V.; Simon, F.; Worch, H:
Anodisch Strukturierte Aluminiumoberflächen - ein variables Basismaterial für ultrahydrophobe Beschichtungen
SGO-Fachtagung „Funktionelle Galvanik“ Biel (Schweiz) 28.10.2005

- [10] Thieme, M.; Martin, N.; Frenzel, R.; Blank, C.; Born, R.; Worch, H.:
Kinetische Untersuchungen zur Ultrahydrophob-Modifizierung von Al mittels der
Quarzkristall-Wägetechnik
Bunsenkolloquium „Elektrochemie von tiefsten zu höchsten Temperaturen und von
kleinsten zu größten Strömen“, Dresden, 2./3.11.2005

Poster:

- [1] Frenzel, R.; Fuhrmann, T.; Hein, V.; Schmidt, B.; Schneider, B.; Simon, F.;
Thieme, M.; Tittes, K.; Worch, H.:
Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe;
1. WING-Konferenz, Weimar, 29. - 31. 10. 2003
- [2] Blank, C ; Frenzel, R ; Hein, V ; Schmidt, B ; Simon, F ; Thieme, M ; Tittes, K ;
Worch, H.:
Ultrahydrophobe Aluminiumoberflächen und ihre metallographische Charakterisierung
38. Metallographie-Tagung, 29.09.-01.10.2004 Ruhr-Universität Bochum
- [3] Blank, C ; Frenzel, R ; Hein, V ; Schmidt, B ; Simon, F ; Thieme, M ; Tittes, K ;
Worch, H.:
Ultrahydrophobic Aluminium Surfaces and their Characterization,
6. IPF-Kolloquium „Advanced Heterogeneous Polymer Materials“,
Dresden 18./19.11.2004
- [4] Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V. ; Schmidt, B.; Simon, F.; Thieme, M; Tittes, K.;
Worch, H.:
Elektrochemische Impedanzmessungen an phosphorsäureanodisierten
Aluminiumproben – zur Basisstrukturierung von ultrahydrophoben Oberflächen
GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf 12 -14.09.05; Fachgruppentagung
Angewandte Elektrochemie
- [5] Frenzel, R.; Blank, C.; Hein, V.; Tittes, K.; Schmidt, B.; Simon, F. Stöckelhuber, W.;
Thieme, M.; Worch, H.:
Ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe
2. WING-Konferenz: Der Stoff, aus dem Innovationen sind.
WING 2005, 09.11.-11.11.2005, Aachen

Weiterhin erschienen Beiträge in den Jahrbüchern zum BMBF-Rahmenprogramm WING in
den Jahren 2002, 2003 und 2004. Ein weiterer Beitrag ist für die Ausgabe 2005 geplant.

5 Danksagung

An dieser Stelle möchten wir uns bei Frau Beate Schneider (IPF) sowie bei Frau Tamara Fuhrmann, Herrn Fritz Hennig und Herrn Gero Wiemann (IfWW) recht herzlich bedanken, die uns bei der Herstellung, Präparation und Untersuchung der Vielzahl von ultrahydrophoben Oberflächenzuständen tatkräftig unterstützt haben.