

2017 • 2018
Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Invloed van nanodeeltjes op coatingeigenschappen van Selective Laser Sintered (SLS) substraten

PROMOTOR :
Prof. dr. ir. Naveen REDDY

PROMOTOR :
prof. dr. ir. Wim DEFERME

COPROMOTOR :
De heer Dieter REENAERS

COPROMOTOR :
dr. Giovanni VLEMINCKX

Dana Bynens

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

Gezamenlijke opleiding UHasselt en KU Leuven



KU LEUVEN



KU LEUVEN

2017 • 2018

Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Invloed van nanodeeltjes op coatingeigenschappen van Selective Laser Sintered (SLS) substraten

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Naveen REDDY

PROMOTOR :

prof. dr. ir. Wim DEFERME

COPROMOTOR :

De heer Dieter REENAERS

COPROMOTOR :

dr. Giovanni VLEMINCKX

Dana Bynens

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie



KU LEUVEN

Woord vooraf

“If we knew what it was we were doing, it would not be called research”
Albert Einstein

Met deze thesis komt er voor mij een einde aan mijn studies industrieel ingenieur optie chemie. Naar deze laatste uitdaging heb ikzelf heel hard uitgekeken. Niet alleen omdat mijn diploma na enkele jaren hard werken eindelijk inzicht is, maar ook om mijn verworven kennis na al die jaren in de praktijk te kunnen brengen.

Tijdens de opening van het Smart Coating Application Lab van Sirris, ben ik met Prof. Dr. Ir. Wim Deferme, hoofd van de ‘Functional Materials Engineering’-groep van het onderzoeksinstituut IMO-IMOMECE, beginnen praten over mogelijke masterproeven. Tijdens ons gesprek kwam ter sprake dat hij opzoek was naar een chemiestudent(e) die geïnteresseerd was in coating en daarnaar onderzoek wou uitvoeren. Ik aarzelde niet om deze uitgelezen kans met twee handen te grijpen.

Het afwerken van mijn thesis voelt aan als het winnen van een grandslamtoernooi. Ik had nooit de finale bereikt zonder de hulp van velen.

In het bijzonder Prof. Dr. Ir. Wim Deferme. Bedankt voor uw professionele en toegewijde begeleiding doorheen deze zeer leerrijke masterproef. Een speciaal woordje van dank gaat ook uit naar Prof. Dr. Ir. Naveen Reddy voor uw creatieve inbreng en naar Dr. Ir. Giovanni Vleminckx voor het leveren van de substraten. Ing. Dieter Reenaers en Ing. Inge Verboven, hartelijke dank voor de labobegeleiding en het luisterende oor. Joey Bosmans bedankt voor je tips and tricks.

Lieve familie, vrienden en vriendinnen: bedankt dat jullie in de laatste maanden voor de eindstreep mee zorgden voor de nodige rust en ontspanning. Last but not least wil ik in het bijzonder mijn ouders, zus en trouwe viervoeter Nino bedanken. Mama, papa en Daphne: dankt voor jullie onvoorwaardelijke steun en vertrouwen. Zonder jullie was de realisatie van deze thesis niet gelukt. Dankjewel!

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst van tabellen	5
Lijst van grafieken	7
Figurenlijst	9
Verklarende woordenlijst	11
Abstract	13
Abstract (Engels)	15
Hoofdstuk 1 Inleiding	17
1.1 Situering	17
1.2 Probleemstelling	17
1.3 Doelstelling	18
1.4 Materiaal en methode	19
1.5 Vooruitblik	21
Hoofdstuk 2 Selectief laser sinteren	23
2.1 Werking	23
2.2 Voor- en nadelen	23
2.3 Materiaal	24
Hoofdstuk 3 Coating	25
3.1 Wat is een coating?	25
3.2 Viscositeit	25
3.3 Wetting	27
3.4 Functionaliteit	28
3.4.1 Lotuseffect	28
3.5 Nabehandelen	31
3.5.1 Aan de lucht	31
3.5.2 Thermisch	31
Hoofdstuk 4 Ultrasoon spraycoaten	33
4.1 De nozzle	33
4.1.1 Opbouw	33
4.1.2 Werking	33
4.1.3 Type spraykop	35
4.2 Druppelgrootte	35
Hoofdstuk 5 Karakterisering	37
5.1 Watercontacthoek	37
5.2 Ruwheid	38
5.2.1 Gemiddelde ruwheidswaarden R_a	38

5.2.2	<i>Kwadratische gemiddelde ruwheidswaarden R_q</i>	39
5.2.3	<i>De totale ruwheidswaarden R_t</i>	39
5.3	Viscositeit	40
5.3.1	<i>Principe</i>	40
5.4	Oppervlaktestructuur	41
5.4.1	<i>Rasterelektronenmicroscop</i>	41
Hoofdstuk 6 Resultaten		43
6.1	PVDF opgelost in aceton	43
6.1.1	<i>Invloed aantal coatinglagen</i>	43
6.1.2	<i>Invloed massapercentage PVDF</i>	45
6.2	PVDF opgelost in aceton met een dispersie van SiO ₂ nanopartikels	49
6.2.1	<i>Invloed nanopartikelconcentratie</i>	50
6.2.2	<i>Invloed sprayrichting</i>	70
6.2.3	<i>Invloed nanopartikelgrootte</i>	72
6.2.4	<i>Samenvatting</i>	78
Hoofdstuk 7 Conclusie en discussie		79
Literatuurlijst		83
Bijlage		85

Lijst van tabellen

Tabel 1: Samenvatting invloed m% PVDF	48
Tabel 2: Gebruikte coatingformulaties	50
Tabel 3: Samenvattende tabel invloed verhouding nanopartikels t.o.v. PVDF	68
Tabel 4: Invloed van de nanopartikelgrootte op de ruwheid	76
Tabel 5: Samenvattende tabel	78

Lijst van grafieken

Grafiek 1: De invloed van het aantal coatinglagen	44
Grafiek 2: Invloed van massapercentage aan PVDF op de viscositeit	45
Grafiek 3: Ruwheidsprofielen 3,5 m% PVDF	46
Grafiek 4: Ruwheidsprofielen 4,0 m% PVDF	47
Grafiek 5: Ruwheidsprofielen 4,5 m% PVDF	47
Grafiek 6: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels op de watercontacthoeken	51
Grafiek 7: Invloed van de coating bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels op de ruwheid	53
Grafiek 8: Invloed van de coating samengesteld uit 4,4 m% PVDF en 0,6 m% nanopartikels de watercontacthoeken	54
Grafiek 9: Invloed van een coatingformulatie die 4,4 m% PVDF en 0,6 m% silica nanopartikels bevat op de ruwheid	55
Grafiek 10: De opgemeten contacthoeken bij een coating bestaande uit 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels	56
Grafiek 11: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels op de ruwheid	57
Grafiek 12: Gemeten advancing en receding contacthoek bij een coating samengesteld uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% nanopartikels	58
Grafiek 13: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels op de ruwheid	59
Grafiek 14: Advancing en receding contacthoek gemeten bij een coating geformuleerd uit 4m% PVDF en 1m% nanopartikels	60
Grafiek 15: Invloed van een coating bestaande uit 4 m% PVDF en 1 m% nanopartikels op de ruwheid	61
Grafiek 16: Advancing en receding contacthoek opgemeten bij een coating samengesteld uit 3,75 m% PVDF en 1,25 m% nanopartikels	62
Grafiek 17: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit een 3,75 m% PVDF en 1,25 m% silica nanopartikels op de ruwheid	63
Grafiek 18: Advancing en receding contacthoek opgemeten bij een coating geformuleerd uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% nanopartikels	64

Grafiek 19: Invloed van een coating bestaande uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels op de ruwheid	66
Grafiek 20: vergelijking tussen ratio's op de ruwheidsreductie	67
Grafiek 21: Invloed van de fractie aan silica op de ruwheid na aanbreng van 30 lagen	67
Grafiek 22: Invloed van de verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF op de advancing contacthoek	69
Grafiek 23: Invloed van de verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF op de receding contacthoek	69
Grafiek 24: Invloed van substraat draaiing op de ruwheid	70
Grafiek 25: De advancing contacthoek opgemeten bij gedraaide en niet gedraaide substraten	71
Grafiek 26: De receding contacthoek opgemeten bij gedraaide en niet gedraaide substraten	71
Grafiek 27: Opgemeten advancing en receding watercontacthoek van een coating geformuleerd uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels	72
Grafiek 28: Invloed van een coating bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels op de ruwheid	73
Grafiek 29: Invloed van een coating samengesteld uit 4 m% PVDF en 1m% nanopartikels op de watercontacthoeken	74
Grafiek 30: Invloed van 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikels op de ruwheid	75
Grafiek 31: Invloed van de nanopartikelgrootte op de advancing contacthoek	77
Grafiek 32: Invloed van de nanopartikelgrootte op de receding contacthoek	77
Grafiek 33: Vergelijking tussen blanco en de best ruwheidsreducerende formulaties	79
Grafiek 34: Ruwheidsvergelijking tussen de blanco en de formulaties met de beste hydrofobe eigenschappen	80
Grafiek 35: Ruwheidsvergelijking 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels	85
Grafiek 36: Ruwheidsvergelijking 4,4 m% PVDF en 0,6 m% silica nanopartikels	85
Grafiek 37: Ruwheidsvergelijking 4,3 m% PVDF en 0,7 m% PVDF	86
Grafiek 38: Ruwheidsvergelijking 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels	86
Grafiek 39: Ruwheidsvergelijking 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikels	87
Grafiek 40: Ruwheidsvergelijking 3,75 m% PVDF en 1,25m% silica nanopartikels	87
Grafiek 41: Ruwheidsvergelijking 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels	88

Figurenlijst

Figuur 1: Procesvoorstelling Selective Laser Sintering	23
Figuur 2: Structuurformule PA-12	24
Figuur 3: De grafische weergaven van de viscositeit in functie van de volumefractie aan partikels	26
Figuur 4: Invloed van de grootte op de viscositeit	26
Figuur 5: Weergave cohesiekrachten in een vloeistof	27
Figuur 6: Invloed van de oppervlakte-energie	27
Figuur 7: Verband tussen oppervlaktespanning en oppervlakte-energie	28
Figuur 8: Eisen hydrofobe eigenschappen	29
Figuur 9: SEM-beelden van een Lotus blad	29
Figuur 10: SEM-beelden van een Lotus blad na verwarming	29
Figuur 11: A) Hoge watercontacthoek met easy-to-clean eigenschap B) lage watercontacthoek zonder easy-to-clean eigenschap	30
Figuur 12: De opbouw van een nozzle	33
Figuur 13: De werking van het omgekeerde piëzo- elektrisch-effect	34
Figuur 14: Werking piëzo-elektrisch effect in een coating	34
Figuur 15: De Impact Ultrasonic Nozzle	35
Figuur 16: Druppelsgroottespreiding i.f.v. de verschillende frequenties	36
Figuur 17: Weergaven van de watercontacthoek	37
Figuur 18: Young, Wenzel en Cassie methode	37
Figuur 19: De gemiddelde ruwheidswaarden R_a	38
Figuur 20: De kwadratische gemiddelde ruwheidswaarden	39
Figuur 21: De totale ruwheid	39
Figuur 22: Viscositeitsbepaling	40
Figuur 23: Schematische weergaven van het SEM-principe	42
Figuur 24: SEM-beeld 4,5 m% PVDF aangebracht met 30 lagen	48
Figuur 25: SEM-beeld formulatie 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels	52
Figuur 26: SEM-beeld 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels	56
Figuur 27: SEM-beeld 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels	65
Figuur 28: SEM-beelden 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikel (100 nm)	74

Verklarende woordenlijst

PVDF	Polyvinylideenfluoride
m%	Massaprocent/ gewichtsprocent
SiO ₂ nanopartikels	Silica nanopartikels
SEM	Scanningelektronenmicroscop
WCA	Watercontacthoek
mPa.s	millipascal.seconde

Abstract

IMO-IMOMECA in Diepenbeek doet onderzoek naar nieuwe inkt- en coatingformulaties voor functionele materialen. De functionele inkt- en coatingformulaties kunnen aangebracht worden op Selective Laser Sintered (SLS) geprinte substraten om de oppervlakteruwheid te reduceren en functionele eigenschappen toe te voegen. De oppervlakteruwheidsreductie is een must om SLS printen van stukproductie naar serieproductie te brengen, waar het toevoegen van een bijkomende functionaliteit een extra meerwaarde oplevert.

Door zelf coatings te ontwikkelen bestaande uit polyvinylidenefluoride (PVDF) en silica nanopartikels, die vervolgens aan te brengen met ultrasoon spraycoaten en daarna thermisch na te behandelen, kan de ruwheid aanzienlijk gereduceerd worden. De coatingformulatie bevat PVDF opgelost in aceton met daarin een suspensie van silica nanopartikels. De ideale verhouding tussen PVDF en silica nanopartikels wordt tijdens de experimenten uitvoerig bestudeerd. Naast die ideale verhouding, wordt ook de invloed van het aantal coatinglagen onderzocht. Ten slotte wordt ook de invloed van twee verschillende soorten silica nanopartikels geanalyseerd. Om de invloed van bovengenoemde parameters in kaart te brengen, worden de teststalen onderworpen aan allerlei karakterisatietesten.

Uit de testresultaten blijkt dat de coatingformulatie bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels zorgt voor de hoogste ruwheidsreductie. Daarnaast resulteert de coating geformuleerd uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels de hoogst gemeten watercontacthoek.

Abstract (Engels)

IMO-IMOMECA in Diepenbeek performs research to new ink- and coating formulations for functional materials. The functional inks can be applied on Selective Laser Sintered (SLS) manufactured PA-12 substrates to reducing the surface roughness and give the substrates functional characteristics. The surface roughness reduction is a must to convert piece production to series production for SLS printing, where adding an additional functionality in an extra added value.

By using self-formulated coatings, applied with ultrasonic spray coating and cured with heat, the roughness can be reduced significantly. The coating formulation contains polyvinylidene fluoride (PVDF) solved in acetone with a suspension of silica nanoparticles. The ideal ratio between PVDF and silica nanoparticles is comprehensively tested during the experiments. In addition to these optimal ratios, the influence of the number of coatings layers is also studied. Finally, the influence of two different types silica nanoparticles is examined. The test samples will be subjected to all kinds of characterization tests.

The test results show the coating formulation that contains of 4,2 wt% PVDF and 0,8 wt% silica nanoparticles, which obtains the highest reduction of the surface roughness. Besides the coating formulation consisting of 3,5 wt% PVDF and 1,5 wt% silica nanoparticles provides the highest measured water contact angle.

Hoofdstuk 1 Inleiding

1.1 Situering

Als laatstejaargestudente van de opleiding industrieel ingenieur chemie aan de UHasselt/KU Leuven kreeg ik een masterproef aangeboden vanuit IMO-IMOMECE.

De onderzoeksinstelling IMO-IMOMECE bestaat uit het Instituut voor Materiaalonderzoek (IMO, Diepenbeek) en het Interuniversitair Micro – Elektronica Centrum (IMEC, Leuven). IMO en IMOMECE zijn samen gevestigd in de gebouwen van de UHasselt te Diepenbeek [1].

Deze masterproef kadert in het onderzoek van de Functional Materials Engineering (FME) groep. De groep FME behoort toe aan de overkoepelende onderzoeksgroep Engineering Materials & Applications (EMAP). De FME - groep houdt zich vooral bezig met onderzoek naar inkten en coaten van functionele materialen [2].

De opdracht van deze masterproef bestaat uit de nabehandeling van Selective Laser Sintered (SLS) vervaardigde objecten. Deze nabehandelingmethode zorgt voor een aanzienlijke daling van de ruwheid.

De nabehandeling gebeurt door het aanbrengen van een zelf geformuleerde coating met behulp van een ultrasone spraycoater.

1.2 Probleemstelling

De SLS-methode is een additieve manufacturing methode. Dit is een verzamelnaam voor productieprocessen waarbij de opbouw van het object laag per laag gebeurt. Deze techniek heeft enkele voordelen. Zo kan er bijvoorbeeld veel materiaal bespaard worden. Daarnaast kunnen er ook complexe objecten mee geproduceerd worden. Het grootste nadeel van deze methode is echter de hoge ruwheid en de arbeidsintensieve nabehandelingmethode van het geproduceerde object. Dit zijn de redenen waarom er voorlopig geen productie met grote oplagen kan plaatsvinden voor gebruik in toepassingen. De objecten kunnen eventueel manueel nabehandeld worden. Door de manuele nabehandeling kan de ruwheid naar 1 μm teruggedrongen worden. Maar deze nabehandelingmethode is tijdrovend en het kost veel aan mankracht.

Als alternatief voor deze methode wordt er onderzoek uitgevoerd naar het aanbrengen van een coating. Op deze manier zou niet enkel de ruwheid kunnen verminderd worden maar kunnen er ook functionele eigenschappen (hydrophobiciteit, krasvastheid, ...) aan het object toegevoegd worden. In het vorige onderzoek [3] is aangetoond dat de ruwheid m.b.v. ultrasoon spraycoaten kan teruggebracht worden van 15 μm naar 5 μm . Ook functionele materialen kunnen daarvoor gebruikt worden zodat een extra functionaliteit kan toegevoegd worden. Deze functionele materialen zijn echter zeer duur. Door het gebruik van een coating bestaande uit specifieke, meestal duurdere, materialen kan een object ook functionele eigenschappen bezitten. Om de kostprijs te reduceren, kunnen er nanopartikels in een coating aangebracht worden. Op die manier zou minder functioneel materiaal gebruikt moeten worden omdat een deel ervan vervangen wordt door de nanodeeltjes, die minder duur zijn in aankoop.

De nanopartikels vestigen zich zowel in de dalen van het object als op het oppervlak. De nanopartikels in de dalen zorgen samen met de PVDF voor de ruwheidsreductie en de

nanopartikels die aan het oppervlak van het object aanwezig zijn, dragen bij tot de functionele eigenschappen.

Tot nu toe is de invloed van de nanopartikels op coatingeigenschappen echter nog onbekend en dient dit dus grondiger onderzocht te worden.

In de industrie wordt er reeds gebruik gemaakt van coatings met daarin gedispergeerde nanopartikels. Maar deze coatings kunnen niet gebruikt met de ultrasonische spraycoater vanwege de hoge viscositeit.

1.3 Doelstelling

Deze masterproef focust op de formulering van de coating. De coating bestaat uit PVDF opgelost in aceton met hierin gedispergeerde silica nanopartikels. Mijn taak bestaat eruit om de juiste verhouding tussen nanopartikels en PVDF te zoeken en dit samen met de optimale hoeveelheid aan lagen.

De doelstellingen van deze masterproef zijn de invloed van de nanopartikels onderzoeken, extra functionaliteit toevoegen en de ruwheid reduceren tot $1\mu\text{m}$.

Als extra functionaliteit werd er gekozen voor hydrofobe eigenschappen, ook wel *easy-to-clean* eigenschappen genoemd. De gebruikte silica nanopartikels kennen het substraatoppervlak een specifieke ruwheid toe. Deze specifieke ruwheid zorgt voor hydrofobe eigenschappen. Er mag pas gesproken worden van superhydrofobe eigenschappen indien de watercontacthoek tussen het substraat en de waterdruppel groter is dan 150° [4],[5]. Ten slotte dient de ruwheid verlaagd te worden tot $1\mu\text{m}$. De bekomen ruwheid zal opgemeten worden met een profilometer.

De coating wordt aangebracht met behulp van een ultrasone spraycoater. Hier zijn namelijk verschillende redenen voor. Ten eerste is dat toestel makkelijk te integreren in een productielijn. Daarnaast hebben de geproduceerde coatingdruppels dezelfde samenstelling en ten slotte kan de coating op deze manier egaal aangebracht worden. De opgesomde redenen zijn voordelen t.o.v. pneumatisch spraycoaten. Bij pneumatisch spraycoaten is de druppelgrootte van de coating niet homogeen en kan de coating minder egaal worden aangebracht.

1.4 Materiaal en methode

De zelf geformuleerde coating bestaat uit PVDF opgelost in aceton met hierin gedispergeerde silica nanopartikels. De PVDF lost op in aceton bij een temperatuur van 80 °C. Na het aanbrengen van de coating verdampt de aanwezige aceton en vormt de PVDF een matrix met een PA-12 oppervlak door middel van curing. Deze matrix wordt bekomen door adhesie tussen het PA-12 oppervlak en de PVDF. De nanopartikels hebben twee verschillende functies, ze kunnen namelijk optreden als vulmateriaal maar kunnen ook functioneel zijn. Met functioneel wordt er bedoeld dat de nanopartikels de coating een functionele eigenschap kunnen toekennen, in dit geval “easy-to-clean” eigenschappen.

Uit onderzoek blijkt dat het maximale percentage aan PVDF 5 m% bedraagt, anders kan de gebruikte ultrasone spraycoater de coating niet verneveld krijgen wegens te viskeus. Door het toevoegen van de nanopartikels stijgt de viscositeit van de coating. Er moet gezocht worden naar de ideale gewichtsverhouding tussen PVDF en nanopartikels, zodat de coating een ideale viscositeit heeft om te spraycoaten. In deze masterproef fungeren de nanopartikels in eerste instantie als vulmateriaal. Indien deze testen positief zijn kan er gekeken worden naar functionele eigenschappen.

Het gewichtspercentage van de nanopartikels en PVDF mag niet hoger zijn dan 5 m%. Indien de concentratie aan nanopartikels te laag is, reduceren de partikels alleen de inwendige ruwheid. Indien de gebruikte concentratie nanopartikels te hoog is, kan er agglomeratie optreden.

De nanopartikels mogen niet te groot zijn anders kan de interne ruwheid niet gereduceerd worden en blijven de partikels enkel aan het oppervlak. Indien te kleine nanopartikels gebruikt worden, is er een veel grotere hoeveelheid nodig zijn om de gewenste eigenschappen te bekomen.

In deze masterproef is ervoor gekozen om te beginnen met kleinere nanopartikels omdat deze voornamelijk de inwendige ruwheid beïnvloeden.

Vervolgens worden er ook grotere nanopartikels gebruikt, om de rol van de grootte van nanopartikels ook te bestuderen. Naast de verschillende groottes kan er ook naar de vorm gekeken worden. Eerst worden de sferische nanopartikels getest, naderhand kunnen er nog andere vormen getest worden.

Naast de samenstelling van de coating is ook de coatingdikte erg belangrijk. Indien de coating te dun of te dik is aangebracht, bezit die niet de gewenste eigenschappen. De dikte van de coating hangt samen met de spraycoatsnelheid, de temperatuur van het substraat en de hoeveelheid aangebrachte lagen. Hoe hoger de snelheid van de spraycoater hoe dunner de afgezette coating. Hoe hoger de temperatuur hoe sneller het solvent gaat verdampen en de coating zich gaat afzetten. Indien er bij een lagere temperatuur gewerkt wordt, verdampt het aanwezige solvent trager. Daardoor ‘zet’ de coating zich meer en ontstaan er dunnere coatinglagen [6].

Er moet gewerkt worden bij een optimale temperatuur waardoor de coating egaal kan worden afgezet.

Indien de aangebrachte hoeveelheid coatinglagen te hoog is, gaat de gemeten ruwheid deze van de coating zelf zijn. Uit de vorige masterproef blijkt dat het optimum gelegen is tussen 20-30 lagen [3]. Tijdens deze masterproef gaat de optimale aantal coatinglagen getest worden.

De temperatuur waarbij een coating wordt aangebracht is ook zeer belangrijk voor de oppervlaktestructuur. Bij een trage droging ontstaan er zijpieken, deze vormen zich omdat het solvent aan de buitenkanten van de coatinglaag sneller verdampt. Vervolgens migreert er coating van binnen naar buiten (door de mobiliteit), waardoor de coating dikker is aan de buitenkant [6]. Uit de vorige masterproeven blijkt dat het substraat best een temperatuur van 30°C kan bezitten [3].

Naast de temperatuur speelt ook de afstand tussen de spraycoater en het substraat een belangrijke rol. Er bestaat een optimale afstand tussen het substraat en de spraycoater, deze zorgt voor een optimale dikte. De optimale afstand is 6 cm, dit werd tevens ook getest tijdens een voorgaande masterproef [3].

Het polyamide substraat heeft een polair karakter vanwege de carbonylfunctie en de alcoholgroep. Daarnaast bevat PVDF een C-F polair covalente binding, waardoor het polymeer ook een polair karakter heeft. Bijgevolg kunnen de polaire groepen met elkaar interageren waardoor er een optimale adhesie ontstaat. De gedispergeerde nanopartikels vullen de ruimte tussen de bindingen op. Bijgevolg worden de bindingen niet verstoord.

De invloed van de nanopartikels op de viscositeit van de coating wordt gecontroleerd met de rheometer. Daarnaast zal een rasterelektromicroscoop gebruikt worden om de invloed van de partikels als vulmateriaal te bekijken. Mogelijk kunnen de nanopartikels de inwendige ruwheid verlagen.

Voordat de SLS-substraten kunnen gespraycoat worden, moesten ze 6 reinigingsstappen ondergaan [3].

1. Eerst worden de substraten in een beker met een zeepoplossing (om het aanwezige vet en stof te verwijderen) 15' in een ultrasoonbad geplaatst.
2. Daarna worden de substraten bespoten met milli-Q water.
3. Vervolgens werden de substraten opnieuw in een beker geplaatst maar nu met molecuulwater (verwijdering van zeep). De beker werd opnieuw 15' in een ultrasoonbad geplaatst
4. Stap 3 wordt herhaald maar met proper milli-Q water.
5. Deze keer wordt de beker gevuld met aceton (om de anorganische onzuiverheden te verwijderen) en 15' in een ultrasoonbad geplaatst.
6. Tenslotte wordt de beker deze keer gevuld met isopropanol (om de resten aceton te verwijderen) en 15' in een ultrasoonbad geplaatst.

Door gebruik te maken van een ultrasoonbad worden de aanwezige vuiltjes makkelijker verwijderd.

De SLS - vervaardigde PA-12 substraten ($T_g = 37-43\text{ °C}$, $\rho = 1000\text{ kg/m}^3$) werden geproduceerd door het bedrijf Materialise en hebben geen nabehandeling ondergaan. Voor de reinigingsstappen werd er gebruik gemaakt van technische aceton ($\rho_{25^\circ} = 0,79\text{ g/ml}$, $T_k = 56,2\text{ °C}$) en technische isopropanol ($\rho_{25^\circ} = 0,79\text{ g/ml}$, $T_k = 82\text{ °C}$). Beide solventen werden aangekocht bij VWR.

Om de coating zelf te formuleren werd er gebruik gemaakt van PVDF aangekocht bij Solvay ($\rho_{25^\circ} = 127\text{ kg/mol}$, $T_{smelt} = 160\text{ °C}$), de PVDF werd opgelost in analytische aceton aangekocht

bij VWR ($\rho_{25^\circ} = 0,79 \text{ g/ml}$, $T_{\text{kook}} = 56,0 \text{ }^\circ\text{C}$) en tenslotte de gebruikte silica nanopartikels werden aangekocht bij Sigma Aldrich (sferisch poeder 5-15 nm). Om de coating aan te brengen werd er gebruik gemaakt van een ultrasone spraycoater (Exactacoat Ultrasonic Coating System van producent Sono-Tek). De coating werd nabehandeld in een warme luchtoven (Pol Eko aparatura). Om de aangebrachte coating te karakteriseren werd er gebruik gemaakt van een profielmeter (Dektak XT) en een watercontacthoekmeter (OCA 15 plus).

1.5 Vooruitblik

Hier wordt kort de opbouw van de scriptie toegelicht. Zo kan de lezer zich een helder beeld vormen van wat hij/zij kan verwachten. De hoofdstukken 2 t.e.m. 5 passen in het kader van de literatuurstudie. Vanaf hoofdstuk 6 staan de theoretische experimenten vermeld.

Omdat de gebruikte polyamide-12 substraten via Selective Laser Sintering zijn vervaardigd, wordt in hoofdstuk 2 deze methode kort toegelicht. Daarnaast worden ook de voor- en nadelen van deze methode besproken. Tot slot worden in dit hoofdstuk ook kort de eigenschappen van het polyamide-12 substraat behandeld.

In hoofdstuk 3 wordt verklaard wat een coating exact is en welke componenten een coating bevat. Daarna wordt de invloed van de nanopartikels op de coatingviscositeit besproken. Daarnaast wordt er ook verder ingegaan op van welke parameters de wetting van een coating op een object afhankelijk is. Vervolgens wordt in dit hoofdstuk de easy-to-clean eigenschap verklaart. Ten slotte worden een paar nabehandelingmethoden verder toegelicht.

De gebruikte coatings worden aangebracht m.b.v. een ultrasone spraycoater. In hoofdstuk 4 wordt de theoretisch werking daarvan besproken. Ten eerste wordt de nozzle uitgebreid besproken. In dit deel wordt de opbouw, de werking en het type van de gebruikte nozzle uitgelegd. Daarnaast wordt dieper ingegaan op welke parameter de druppelgrootte van de coating bepaald.

In het laatste theoretische hoofdstuk, hoofdstuk 5, worden de verschillende karakteriseringsmethoden besproken. Zo wordt om de superhydrofobe eigenschappen van de coating te meten, de werking van de watercontacthoekmeter toegelicht. Daarnaast worden de verschillende ruwheidswaarden verklaard. Vervolgens zorgt het dispergeren van nanopartikels in een coating voor een stijging van de viscositeit. Daarom wordt in dit hoofdstuk kort het principe van een viscositeitsmeting uitgelegd. Ten slotte wordt het werkingsprincipe van de SEM toegelicht.

In hoofdstuk 6 staat vermeld wat de invloed van de nanopartikelconcentratie en de partikelgrootte is op de coatingeigenschappen.

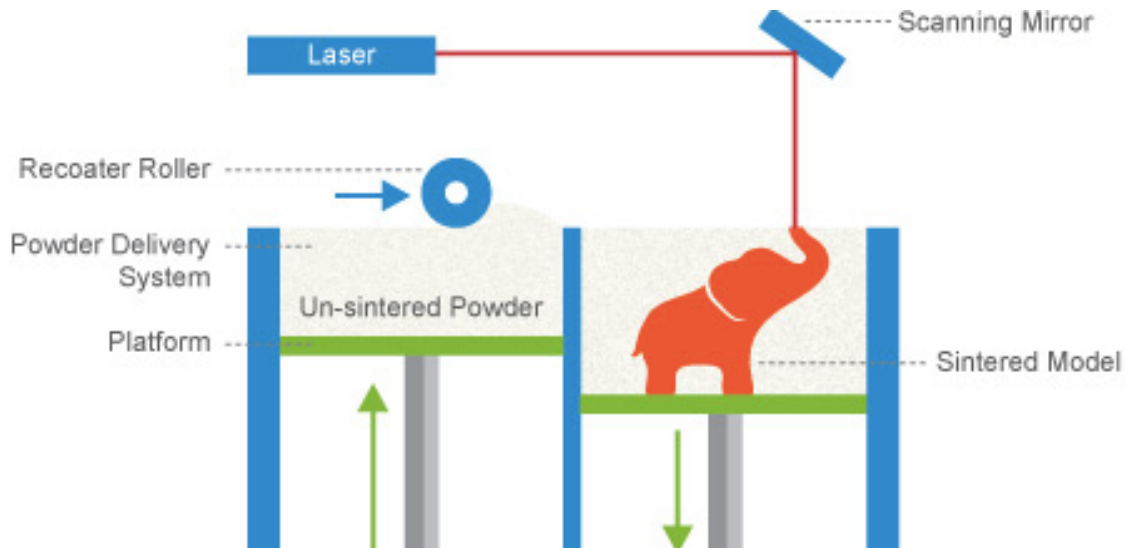
Ten slotte wordt in hoofdstuk 7 besproken wat er geconcludeerd kan worden uit de meetresultaten.

Hoofdstuk 2 Selectief laser sinteren

2.1 Werking

Selective Laser Sintering (SLS) behoort tot de groep *additive manufacturing*. Bij dit proces wordt een 3D-model laag per laag opgebouwd tot het uiteindelijke object is volmaakt [7]. Daarbij wordt gebruik gemaakt van een poedervormig thermoplast als basismateriaal. Eerst wordt de poederbak gevuld en wordt het poeder gladgestreken door middel van een rol. Vervolgens wordt de temperatuur van de bak verhoogd tot net onder het smeltpunt. Daarna wordt de productdoorsnede selectief belicht met een CO₂ laser. Na elke cyclus verplaatst de bak een fractie naar onder en strijkt de roller opnieuw een verse laag poeder over het object. Door de kortstondige belichting van de laser stijgt de temperatuur van de thermoplast tot boven het smeltpunt. Hierdoor sintert het poeder tot het gewenste product. Na het afkoelen van het poeder kan het vervaardigde object uit de poedermassa verwijderd worden. Het resterende poeder kan hergebruikt worden, na toevoeging van 50 % nieuw materiaal [8],[9].

In onderstaande figuur wordt het principe van SLS voorgesteld.



Figuur 1: Procesvoorstelling Selective Laser Sintering [9]

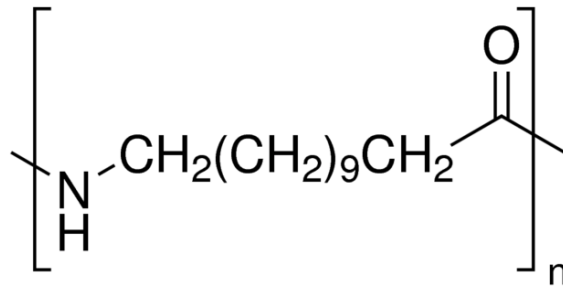
2.2 Voor- en nadelen

De voordelen van de SLS-methode zijn dat er zéér nauwkeurig kan gewerkt worden, complexe geometrieën kunnen vervaardigd worden, er een grote keuze aan materialen voorhanden zijn en weinig tot geen ondersteuning nodig is.

Daarnaast zijn er ook enkele nadelen, namelijk de vervaardigde objecten hebben een hoge ruwheid en hebben altijd een nabehandeling nodig. Bovendien zijn de vervaardigde objecten altijd kleurloos, heeft de gebruikte apparatuur een grote omvang en is het eindproduct poreus [8].

2.3 Materiaal

Een van de meest gebruikte poeders bij Selective Laser Sintering is PA-12 polyamide. Het getal 12 wijst op het aantal aanwezige koolstoffen. Polyamide 12 is een semi-kristallijn en alifatisch polymeer. Doordat PA-12 minder amide groepen bevat dan PA-6 is het minder stijf. Daarnaast is polyamide 12 ook zeer taai, zeer slijtvast en resistent tegen olie. PA-12 bevindt zich tussen de grens van engineering thermoplast en high performance thermoplast. Naast Selective Laser Sintering kan PA-12 nog op een aantal manieren verwerkt worden zoals extrusie, blaasvormen en spuitgieten. Polyamide 12 wordt in heel wat toepassingen gebruikt zoals in motorvoertuigen, medische katheters, coatings ... [10], [11].



Figuur 2: Structuurformule PA-12 [12]

Hoofdstuk 3 Coating

3.1 Wat is een coating?

Volgens Van Dale is een coating een beschermende deklaag [13]. Deze kan aangebracht worden op verschillende ondergronden en op verschillende manieren. Een coating formulatie bestaat altijd uit een hars en een oplosmiddel. Daarnaast kunnen er ook nog andere componenten aanwezig zijn zoals een vulmiddel, kleurstof, Er zijn verschillende soorten kunststoffen die als hars gebruikt worden. Enkele voorbeelden hiervan zijn epoxy, ethyleen en polyvinylidienfluoride (PVDF).

Ook kan een vulmiddel worden toegevoegd om de hoeveelheid hars te beperken. Een vulmiddel zorgt voor een verhoging van de viscositeit. Nanopartikels kunnen gebruikt worden als vulmiddel.

Een coating kan een materiaal een specifieke eigenschap geven. Zo kan een materiaal na aanbreng van een coating hydrofobe of anti-corrosieve eigenschappen bevatten.

3.2 Viscositeit

Volgens de viscositeitsvergelijking van Einstein is de viscositeit afhankelijk van de volumefractie aan partikels in de suspensie. De partikels moeten klein genoeg zijn om stabiel te zijn in de suspensie, maar ook groot genoeg om als continue fase aanschouwd te mogen worden. Uit vergelijking 1 is af te leiden dat de hoeveelheid partikels en de grootte hiervan niet belangrijk zijn, enkel de volumefractie aan nanopartikels heeft invloed op de viscositeit. Dit geldt enkel indien de volumefractie laag genoeg is, zodat er geen interactie tussen de partikels plaatsvindt. In dit geval kan men spreken van een Newtoniaanse vloeistof. Door het verhogen van de volumefractie aan partikels, stijgt tevens ook de viscositeit van de coating. Hierdoor verandert de suspensie in een niet Newtoniaanse vloeistof. Onderstaande formule is enkel geldig indien er geen interacties tussen de partikels plaatsvindt. Het gewenste effect treedt op bij concentratie lager dan 10% en bij sferische partikels [14].

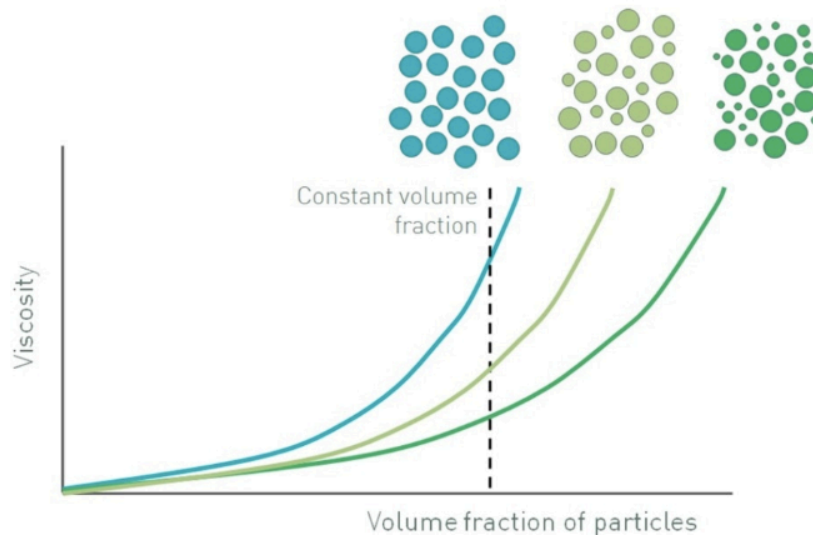
$$\eta = \eta_{medium}(1 + 2,5\phi) \quad (1)$$

met hierin:

η = viscositeit van de suspensie (PVDF opgelost in aceton met hierin gedispergeerde nanopartikels)

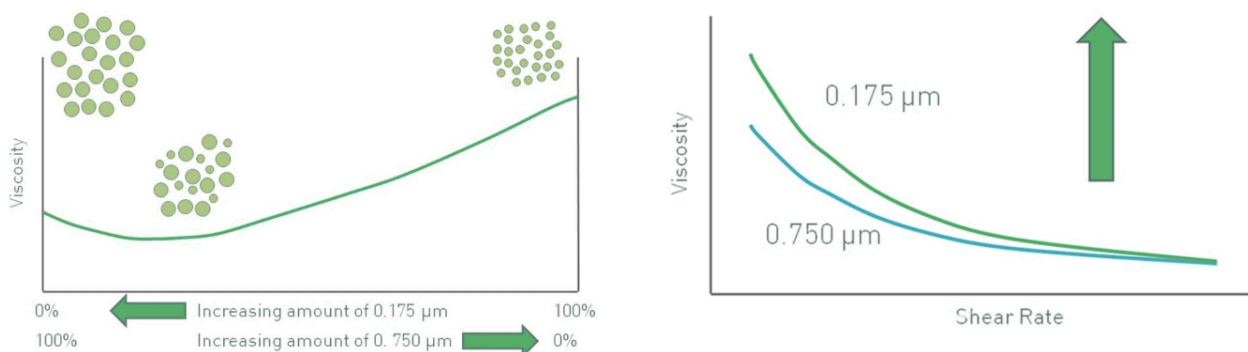
η_{medium} = viscositeit van het medium (PVDF opgelost in aceton)

ϕ = volumefractie van de partikels



Figuur 3: De grafische weergaven van de viscositeit in functie van de volumefractie aan partikels [14]

Uit figuur 3 blijkt dat een verhoging van de volumefractie, een verhoging van de viscositeit veroorzaakt. Door de stijging van de volumefractie gaat de suspensie van een Newtoniaanse vloeistof over in een niet-Newtoniaanse vloeistof [14].



Figuur 4: Invloed van de grootte op de viscositeit [14]

Indien de partikelconcentratie stijgt tot boven de 10%, kunnen de ontstane interacties tussen de partikels niet meer verwaarloosd worden. Bij een niet-Newtoniaanse vloeistof veroorzaakt de interactie tussen de partikels een stijging van de viscositeit. Door het aanleggen van een afschuifspanning worden de interacties verbroken en daalt de viscositeit aanzienlijk. De interactie-krachten tussen kleine partikels zijn groter dan deze tussen grotere partikels. Kleinere partikels nemen namelijk een grotere volumefractie in dan zijn grotere variant. Dit wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van een grotere watermantel. Shear-thinning treedt bij kleinere partikels pas op bij een hogere afschuifspanning. Naast de interactie krachten zijn de Browniaanse bewegingen van de partikels ook van groot belang [14].

Indien de volumefractie aan nanopartikels hoog is, wordt de coating viskeuzer. Dit zorgt voor problemen bij het vernevelen van de coating.

3.3 Wetting

Wetting is het vermogen van een vloeistof om zich over een vast oppervlak te verspreiden. De wetting is afhankelijk van twee parameters, namelijk de oppervlaktespanning en de oppervlakte-energie.

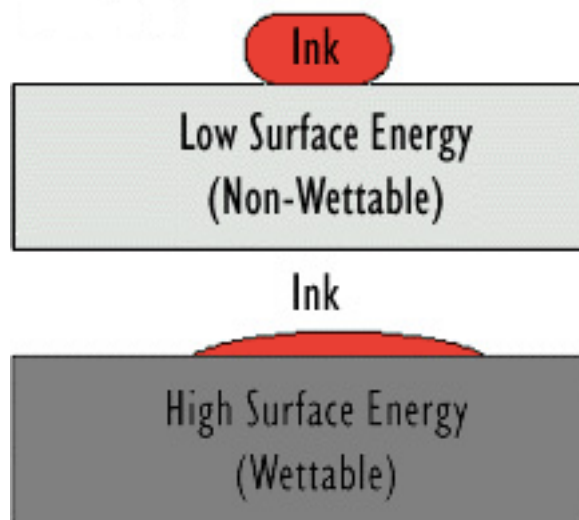
De oppervlaktespanning van een vloeistof is afhankelijk van de cohesiekrachten in de vloeistof. Indien de adhesiekrachten tussen het object en de vloeistof groter zijn dan de cohesiekrachten in de vloeistof, ontstaat er een goede wetting (zie figuur 5) [15],[16].



Figuur 5: Weergave cohesiekrachten in een vloeistof [17]

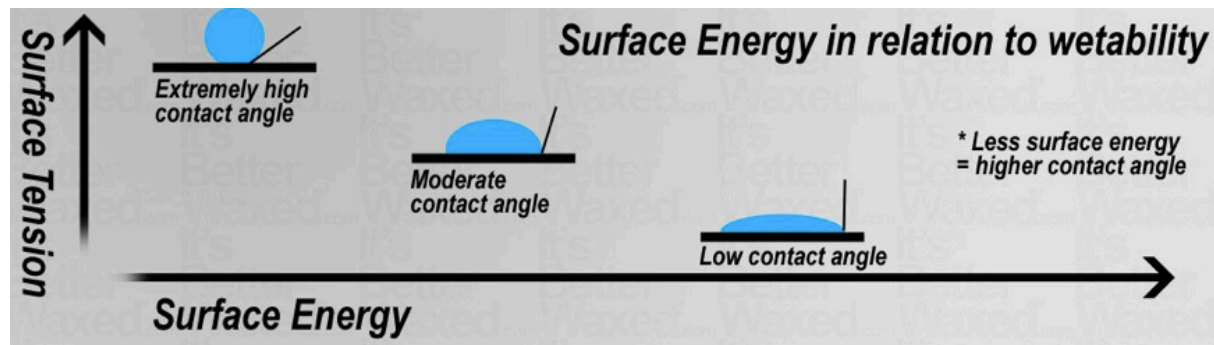
Naast de oppervlaktespanning van een vloeistof, is ook de oppervlakte-energie van het object een belangrijke factor. Des te hoger de oppervlakte-energie des te beter de wetting. Dit komt doordat de hoge oppervlakte energie ervoor zorgt dat de vloeistof zich over een groot oppervlak kan verspreiden (zie figuur 6) [18].

Een hoge oppervlakte-energie wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van polaire groepen aan het oppervlak van het voorwerp.



Figuur 6: Invloed van de oppervlakte-energie [19]

Door het meten van de contacthoek tussen het substraat en de coating kan de wetting achterhaald worden. Indien deze contacthoek kleiner is dan 90° wordt er gesproken van een goede wetting. De bepaling van de contacthoek wordt verder uitgelegd in puntje 5.1 water contacthoek



Figuur 7: Verband tussen oppervlaktespanning en oppervlakte-energie [20]

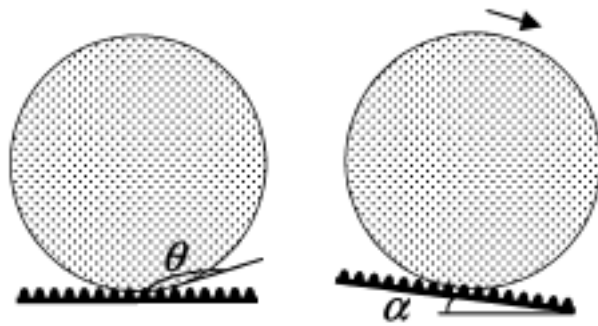
3.4 Functionaliteit

Door gebruik te maken van specifieke, en dus ook vaak duurdere, materialen kunnen objecten bepaalde functionele eigenschappen meekrijgen. Om de prijs te drukken kan een object ook gecoat worden. De functionele eigenschappen worden bekomen door de functionele groepen die in de hars zelf al aanwezig zijn of door nanopartikels te dispergeren in de coatingformulatie.

Nanodeeljes hebben een groter oppervlakgebied dan dezelfde massa aan grotere deeltjes. Een groot oppervlakgebied geeft aanleiding tot meer oppervlakteactiviteit, een hogere functionele efficiëntie, alsook meer interacties met het hars en toegevoegde additieven. Om er zeker van te zijn dat de nanodeeltjes zorgen voor de functionele eigenschappen, moet de stabiliteit van de dispersie gecontroleerd worden. Indien de nanopartikels toch agglomeren, verliezen ze hun groot oppervlakgebied en ook hun gewenste functie. De nanodeeltjes bestaan meestal uit anorganische componenten zoals SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , CeO_2 , ... Zo kan een coating ervoor zorgen dat een object hydrofoob, krasvast, abrassieresistent, UV-resistent, ... wordt. Tijdens deze masterproef wordt ervoor geopteerd om de PA-12 substraten hydrofobe en krasvaste eigenschappen toe te kennen. Uit de literatuur blijkt dat silica nanopartikels zorgen voor hydrofobe, krasvaste en abrassieresistente eigenschappen [17].

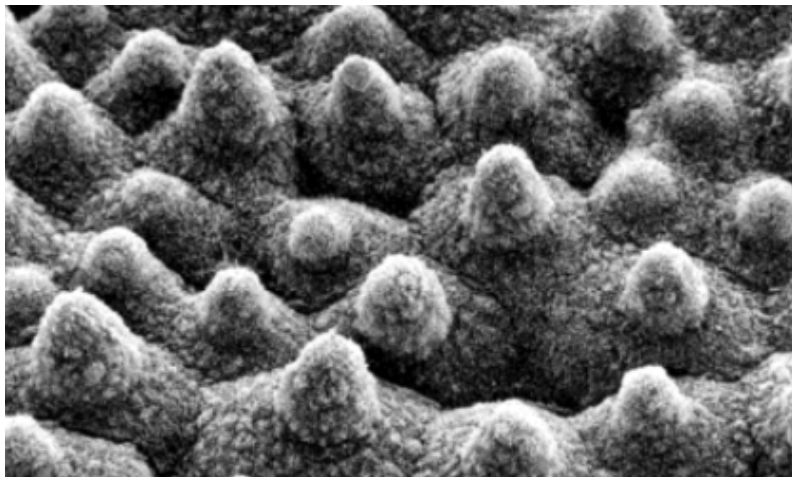
3.4.1 Lotuseffect

De hydrofobe eigenschap, oftewel 'easy-to-clean', is gebaseerd op het reinigingsmechanisme van een bloem. Vandaar de naam het lotuseffect. De Lotusbloem heeft een specifieke ruwheid, waardoor vuil en water gewoon van het blad afrolt (zie figuur 8). Om easy-to-clean eigenschappen te bezitten moet er aan twee eisen voldaan worden: de hoek waarvan de druppel van het substraat rolt moet zo klein mogelijk zijn en de ruwheid specifiek [5].



Figuur 8: Eisen hydrofobe eigenschappen [5]

Uit onderzoek blijkt dat dat het lotusblad een specifieke ruwheid bezit. Die specifieke ruwheid wordt bekomen door de micro- en nanostructuren op het bladoppervlak. Op onderstaande figuur is die structuur duidelijk zichtbaar. Door de combinatie van de micro- en nanostructuur wordt er een watercontacthoek van $\pm 142^\circ$ bekomen [21].



Figuur 9: SEM-beelden van een Lotus blad [22]

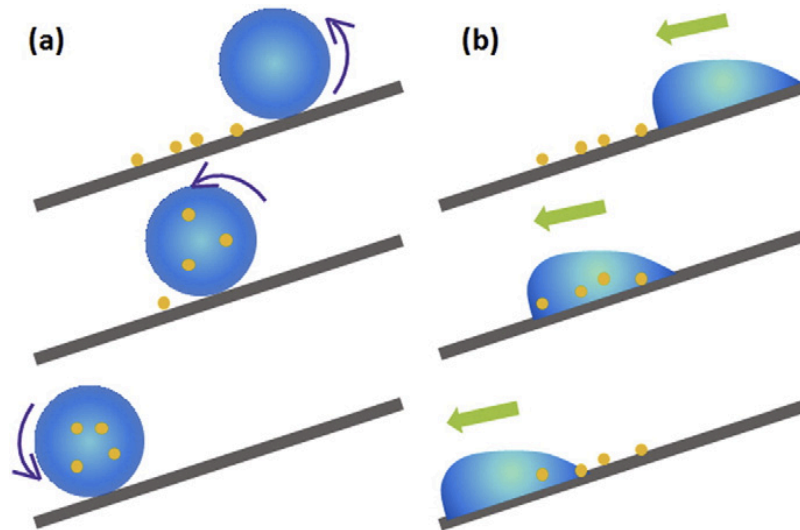
Vervolgens wordt het lotusblad verwarmd op 150°C gedurende 1 uur. Na de behandeling is de nanostructuur verdwenen en blijft enkel de microstructuur nog over. Op onderstaande figuur is het bekomen resultaat zichtbaar. Zonder de nanopartikels is de watercontacthoek aanzienlijk gedaald tot $\pm 126^\circ$. De aanwezigheid van de nanostructuur zorgt voor een verhoging van de watercontacthoek met 16° [21].



Figuur 10: SEM-beelden van een Lotus blad na verwarming [21]

Naast de specifieke ruwheid is het wenselijk dat de oppervlakte-energie zo laag mogelijk is (zie puntje 3.3 Wetting). Een sferische druppel op het substraat wijst erop dat de coating hydrofobe eigenschappen bezit. De lage oppervlaktenspanning bij een lotusbloem wordt bekomen door de aanwezigheid van koolwaterstoffen [21].

Naast een hoge watercontacthoek moet de waterdruppel ook een sferische vorm hebben. Tijdens het kantelen van het substraat moet de waterdruppel die vorm behouden. Indien dat niet het geval is, gaat het aanwezige vuil niet meegenomen worden door de waterdruppel en bezit het substraat dus geen easy-to-clean eigenschappen. Het verschil is zichtbaar op onderstaande figuur [21].



Figuur 11: A) Hoge watercontacthoek met easy-to-clean eigenschap B) lage watercontacthoek zonder easy-to-clean eigenschap [21]

3.5 Nabehandelen

Het curen van een coating is noodzakelijk voor de adhesie tussen het substraat en de coating.

Indien dat niet gebeurt, kan de coating gewoon van het substraat afgewreven worden. Het curen is de uitharding van de coating, waardoor de specifieke eigenschappen gaan ontstaan. Het curen van een coating kan op drie verschillende manieren gebeuren. Een coating kan namelijk aan de lucht, thermisch en UV gecured worden. Tijdens deze masterproef wordt enkel de thermische nabehandeling toegepast, maar omdat curen aan de lucht steunt op hetzelfde werkingsprincipe wordt deze hieronder ook besproken. De UV-curing wordt niet getest, dus wordt die ook niet verder toegelicht in deze masterproef.

3.5.1 Aan de lucht

Een coating kan gecured worden aan de lucht. Dat gebeurt in aanwezigheid van zeer vluchtige solventen. De tijd die nodig is voor het verdampen van het aanwezige solvent is de flash-off time. Na het verdampen van het zeer vluchtige solvent blijft het uitgeharde hars over. Dat vormt een soort 3D-netwerk met het substraat. Indien de flash off-time niet gerespecteerd wordt, bekomt de coating niet de gewenste eigenschappen.

3.5.2 Thermisch

Een coating kan thermisch gecured worden in aanwezigheid van verwarmde lucht. Het aanwezige solvent gaat dan verdampen. Door het verdampen van het solvent gaat een laag hars overblijven en die wordt dan vanzelf hard. Het uitgeharde hars vormt zo een 3D-netwerk met het substraatoppervlak.

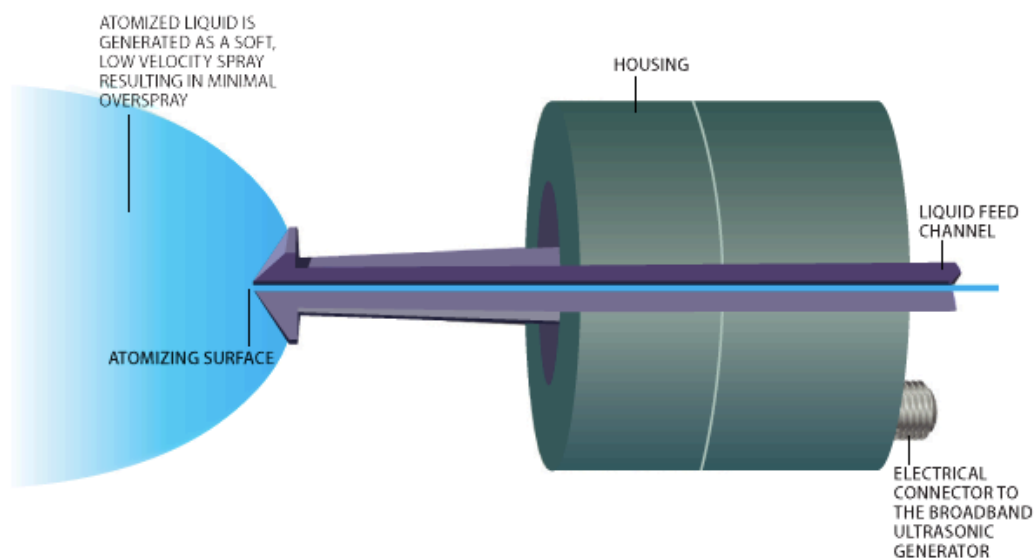
Hoofdstuk 4 Ultrasoon spraycoaten

4.1 De nozzle

4.1.1 Opbouw

De nozzle die gebruikt wordt bij het ultrasoon spraycoaten bestaat uit titaniumlegeringen met een zeer hoge sterkte en roestvrijstaal type 316. De coating komt enkel in de nozzle in contact met de titaniumlegeringen, terwijl de spraymond bestaat uit roestvrij staal (zie figuur 12). Door het gebruik van die materialen is de nozzle chemisch resistent en heeft het goede akoestische eigenschappen.

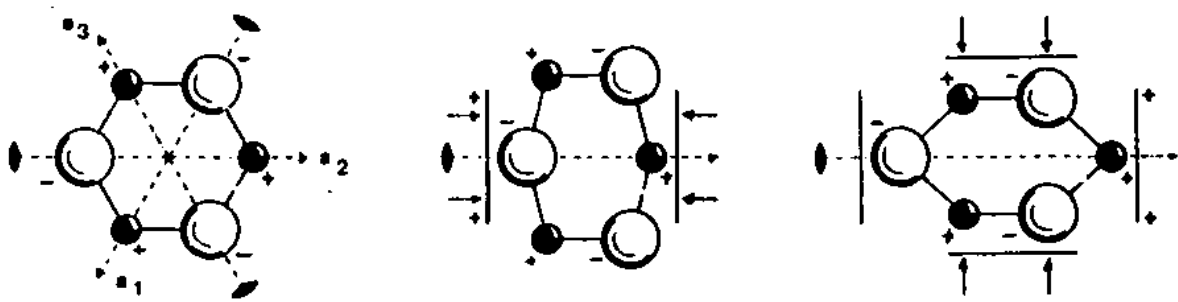
Elke nozzle werkt met een eigen specifieke resonantiefrequentie waardoor het een bepaalde druppelgrootte creëert. Het elektro-actieve element zit in een omhulsel die ervoor zorgt dat de transducers, de elektroden en de verbindingdraden tegen externe verontreinigingen worden beschermd [23].



Figuur 12: De opbouw van een nozzle [23]

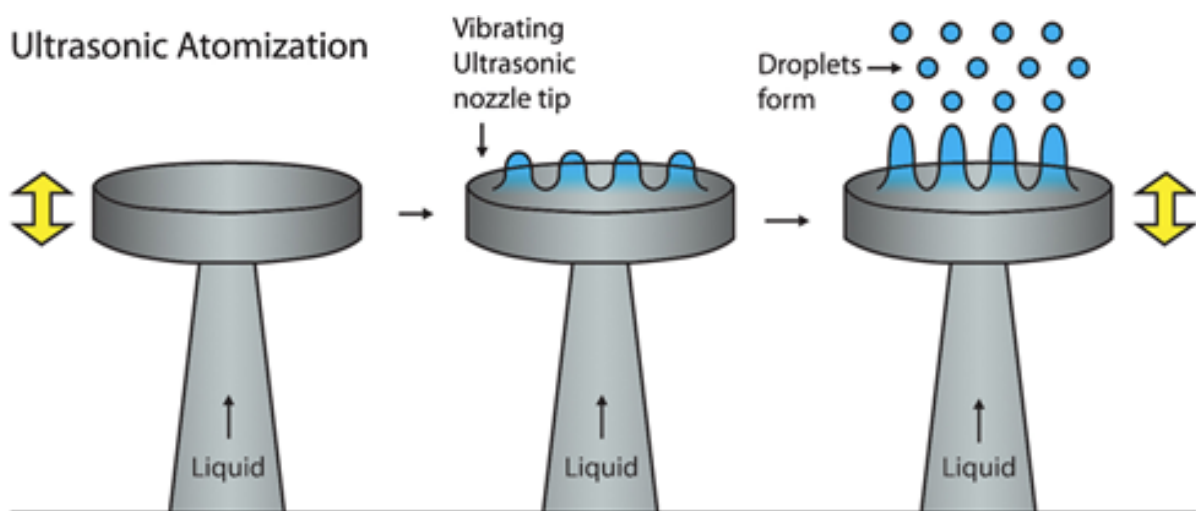
4.1.2 Werking

In de nozzle zit een piëzo-elektrisch kristal verwerkt. In dit geval werkt een wisselspanning in op het kristal waardoor er binnenin trillingen ontstaan. Door het aanleggen van een wisselspanning gaan het kation en anion door elkaar aangetrokken/ afgestoten worden, waardoor het kristal gaat vervormen (zie figuur 13). Door het vervormen van het kristal ontstaan kleine oscillaties. De wisselspanning kan worden aangepast tot er resonantie optreedt. De trillingen bij de resonantiefrequentie zijn energetischer. Het kristal zet elektrische energie om in mechanische energie wat het omgekeerde piëzo – elektrisch effect wordt genoemd [24].



Figuur 13: De werking van het omgekeerde piëzo-elektrisch effect [24]

Door het aanbrengen van een dunne laag inkt op de spraykop, worden de trillingen overgebracht naar de inkt. Daardoor ontstaan er staande golven in de inkt (coating formulatie). Doordat de energie in de staande golven blijft toenemen, blijven de golven groeien. Maar als de energie te hoog wordt, breken de topjes af en ontstaan er druppels (zie figuur 14). Die druppels worden naar het substraat gebracht met behulp van een draaggas of onder invloed van de zwaartekracht [23],[25].

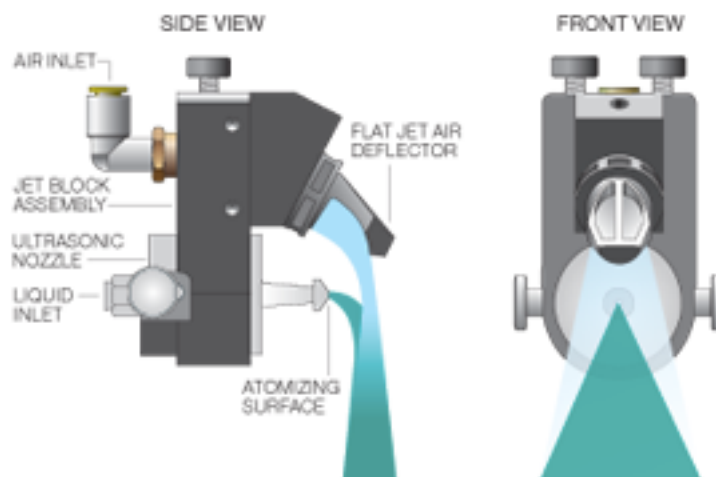


Figuur 14: Werking piëzo-elektrisch effect in een coating [25]

4.1.3 Type spraykop

De firma SonoTek is gespecialiseerd in ultrasoon spraycoaten en heeft ook verschillende nozzles op de markt gebracht. De verschillende nozzles zijn de Impact, AccuMist, MicroMist, Vortex, WideTrack en PicoMist Ultrasonic Nozzle.

Tijdens deze masterproef wordt er gebruik gemaakt van de Impact Ultrasonic Nozzle (zie figuur 15). De nozzle bestaat uit een ultrasoon gedeelte, een spraymond en een deflector. In de ultrasone nozzle zit een piëzo-elektrisch kristal verwerkt die voor de druppelvorming zorgt. De luchtstroom uit de deflector zorgt ervoor dat de coatingdruppels die uit de spraymond komen naar het substraat worden gestuurd. In dit geval wordt stikstofgas als draaggas gebruikt.



Figuur 15: De Impact Ultrasonic Nozzle [26]

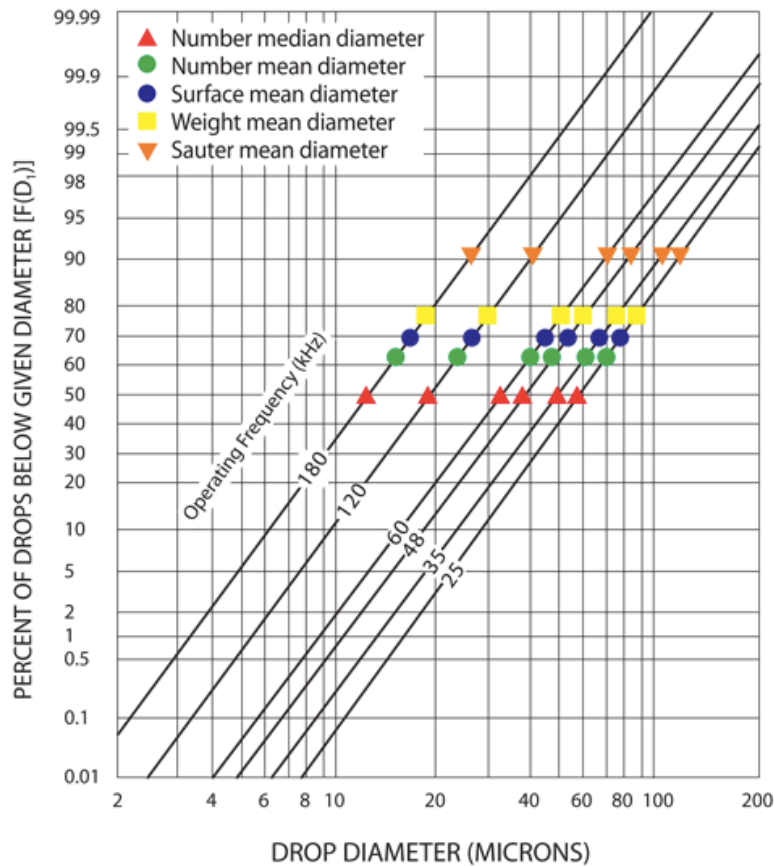
Er wordt gekozen voor de Impact Ultrasonic Nozzle omdat er gewerkt moet worden met een redelijk hoog m% PVDF en deze zou niet snel verstopt geraken bij hoge percentages. Daarnaast zorgt deze nozzle er ook voor dat er een redelijk breed oppervlak, tot wel 15 cm in één coatingsstap, gecoat kan worden. Ook zorgt de Impact Ultrasonic Nozzle ervoor dat de coatingdruppels egaal kunnen worden aangebracht met een hoge overdrachtsefficiëntie. Deze nozzle kan ook banen sprayen met een hoge snelheid. Ten slotte heeft de Impact Ultrasonic Nozzle ook een minimale terugstoot waardoor het oversprayen minimaal is [26].

4.2 Druppelgrootte

De druppelgrootte van de vernevelde coating is afhankelijk van verschillende parameters, namelijk van de eigenfrequentie van de nozzle, de oppervlaktespanning en de dichtheid van de coatingformulatie. De invloedrijkste parameter is de frequentie waarop de nozzle trilt. Uit onderstaande formule blijkt dat de druppelgrootte omgekeerd evenredig is met de nozzlefrequentie. Dus hoe groter de frequentie, hoe kleiner de druppelgrootte [27].

$$\text{druppelgrootte} = \frac{1}{f^3} \quad (2)$$

Op onderstaande grafiek wordt het logaritisch verband weergegeven tussen de druppeldiameter en de cumulatieve verdeling. Normaal volgt de druppelgrootteverdeling de welgekende gausscurve [27],[28].



Figuur 16: Druppelgroottespreiding i.f.v. de verschillende frequenties [27]

- ▲ De nummer mediaan diameter geeft weer dat de helft van de druppels in de spray kleiner zijn dan een bepaalde waarden. Deze waarden geven de diameter van de middelste druppel in de spray weer.
- De gemiddelde nummer diameter geeft de diameter weer van de gemiddelde druppel in de spray. De diameter van alle deeltjes worden opgeteld en gedeeld door het totale aantal druppels.
- De gemiddelde oppervlakte diameter geeft de gemiddelde oppervlakte van de druppel in de spray weer. De oppervlakte van de alle druppels worden opgeteld ($A \sim d^2$) en vervolgens wordt uit deze som de vierkantswortel genomen. Ten slotte wordt de vierkantswortel gedeeld door het aantal aanwezige druppels.
- De gemiddelde gewichtsdiameter, geeft het gemiddelde gewicht van de druppels in de spray weer. Het volume van alle druppels ($V \sim d^3$) wordt opgeteld en uit die som wordt de derdemachtswortel getrokken. Die derdemachtswortel wordt ten slotte gedeeld door het totale aantal deeltjes.
- ▼ De sauter gemiddelde diameter geeft de verhouding weer tussen het effectief druppelvolume en de oppervlakte van de druppel ($d \sim \frac{6V}{S}$)

Hoofdstuk 5 Karakterisering

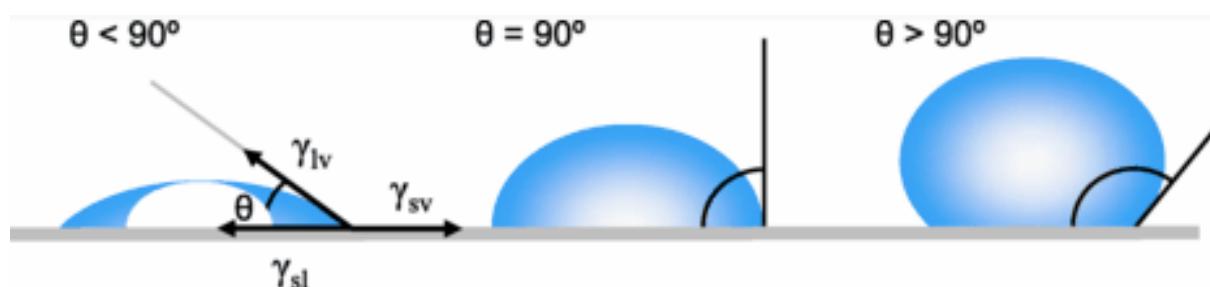
Om te onderzoeken welke invloed de aangebrachte coating heeft om het PA-12 substraat, moeten enkele karakterisatietesten uitgevoerd worden. In dit hoofdstuk worden volgende onderzoeksmethoden uitgelegd: de watercontacthoek, profilometer, rheometer en de Scanning elektronenmicroscop (SEM).

5.1 Watercontacthoek

De contacthoek is de hoek gevormd tussen het vast-vloeistof (sl) oppervlak en het vloeistof-damp oppervlak (lv). γ_{lv} , γ_{sv} en γ_{sl} geven achtereenvolgens de oppervlaktespanning van de vloeistof-gas fase, de oppervlaktespanning van de vast-damp fase en de oppervlakte spanning van de vast-vloeistoffase weer. Indien de watercontacthoek kleiner is dan 90° dan is de wetting van de vloeistof op het oppervlak gunstig (zie figuur 17). Bij een grotere waarden kan er gezegd worden dat de wetting niet goed is. Vanaf een watercontacthoek van 150° kan er gesproken worden over superhydrofobe eigenschappen. Bij deze waarden is er geen contact tussen de vloeistof druppel en het oppervlak [26].

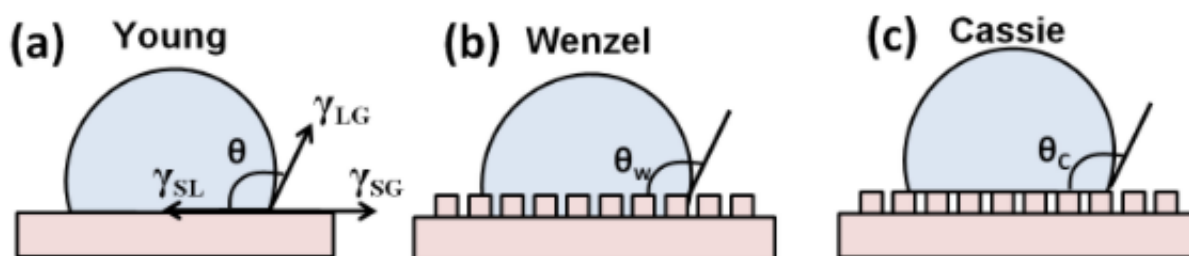
De water contacthoek wordt met onderstaande formule berekend [29]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (3)$$



Figuur 17: Weergaven van de watercontacthoek [26]

Om de water contacthoek te meten op een vlak oppervlak wordt er gebruikt gemaakt van het Young model. Indien het substraat een bepaalde ruwheid heeft kan er gebruik gemaakt worden van het Wenzel of het Cassie model [29] (zie figuur 18). Bij het Wenzel model gaat de ruwheid opgevuld worden met de waterdruppel en bij het Cassie model wordt de ruwheid niet opgevuld met de waterdruppel. Het Lotus effect steunt op het Cassie model.



Figuur 18: Young, Wenzel en Cassie methode [29]

De water contacthoek van de Wenzel methode kan met de volgende formule berekend worden [29]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (4)$$

De r in deze formule staat voor de ruwheidsfactor van het substraat.

De water contacthoek van de Cassie methode kan met de volgende formule berekend worden [29]:

$$\cos \theta_c = f_s (1 + \cos \theta) - 1 \quad (5)$$

f_s staat voor de fractie vaste stof in contact met de vloeistof.

5.2 Ruwheid

5.2.1 Gemiddelde ruwheidswaarden R_a

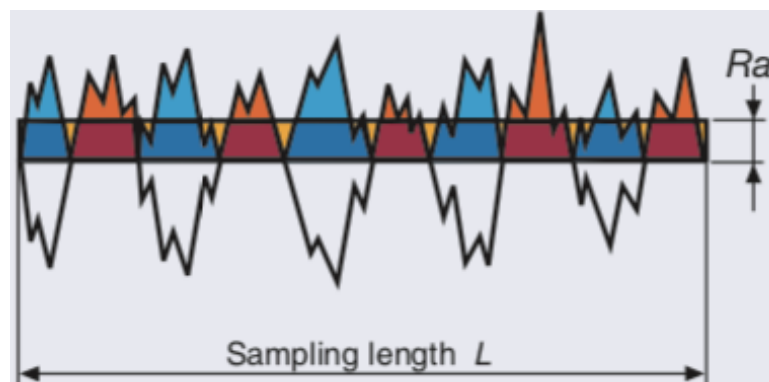
Om de ruwheid te bepalen wordt er vaak gebruik gemaakt van de R_a waarden. De R_a is vrij makkelijk te interpreteren.

Bij de R_a waarde worden de negatieve pieken, gespiegeld rond de x -as. Vervolgens worden de absolute waarden van de pieken met elkaar opgeteld en gedeeld door de gemeten lengte. De middellijn wordt zo gekozen dat de totale oppervlakte tussen de gemiddelde lijn en de ruwheidsprofiel boven en onder de middellijn gelijk zijn aan elkaar [30] (zie figuur 19).

Met onderstaande formule kan de R_a waarde berekend worden [30].

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^L z(x) dx \quad (6)$$

Met l de lengte en $z(x)$ de meetpunten van het ruwheidsprofiel

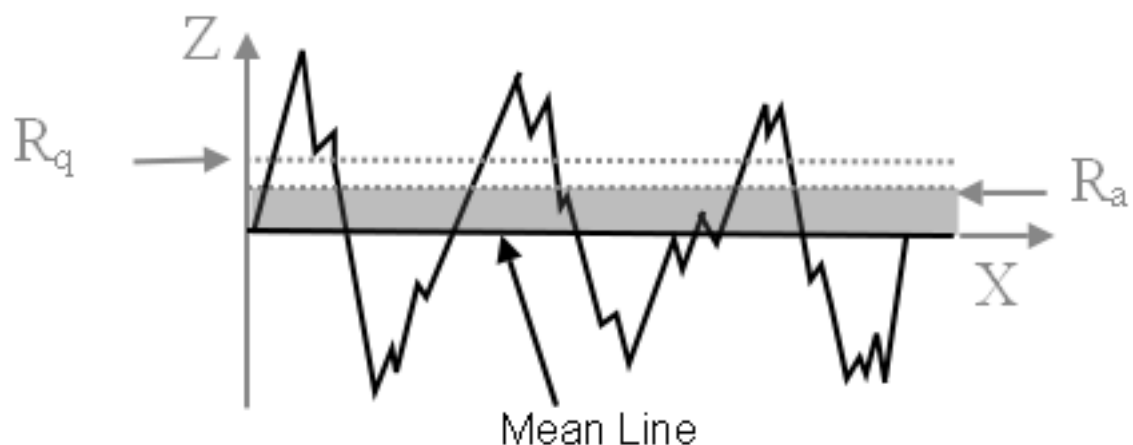


Figuur 19: De gemiddelde ruwheidswaarden R_a [30]

5.2.2 Kwadratische gemiddelde ruwheidswaarden R_q

Bij de berekening van de kwadratische gemiddelde ruwheid worden de onderste pieken gespiegeld rond de x-as. De oppervlakte onder de R_q stippellijn en de middellijn moet gelijk zijn aan de oppervlakte tussen het ruwheidsprofiel en de middellijn (zie figuur 20). Zoals onderstaande formule aangeeft worden de meetpunten gekwadrateerd en uit dit kwadraat wordt de wortel genomen [30].

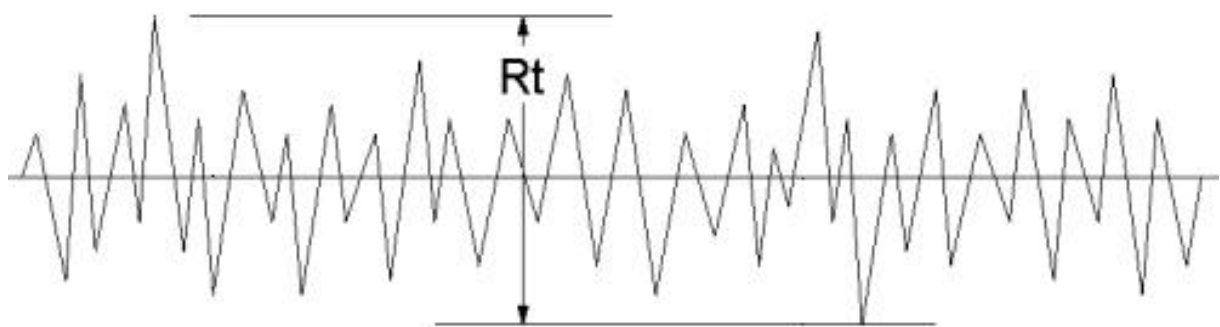
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} * \int_0^l z^2(x) dx} \quad (7)$$



Figuur 20: De kwadratische gemiddelde ruwheidswaarden [31]

5.2.3 De totale ruwheidswaarden R_t

De R_t ruwheidswaarden geeft de totale ruwheid weer. De R_t waarden wordt bepaald door de som te nemen van de maximale piek en het maximale dal (zie figuur 21). Uitschieters beïnvloeden deze ruwheid zeer sterk [32].



Figuur 21: De totale ruwheid [32]

5.3 Viscositeit

Met een rheometer wordt de viscositeit of de weerstand tegen stroming van een coating gemeten.

5.3.1 Principe

De coating wordt aangebracht tussen twee evenwijdige platen. Op de bovenste plaat wordt een kracht uitgeoefend waardoor deze gaat bewegen, de onderste plaats blijft onveranderd. De coating grenzend aan de platen, heeft dezelfde snelheid dan de platen. Afhankelijk van de viscositeit van de coating gaat de snelheid variëren. Uit onderstaande formule is af te leiden dat er bij Newtoniaanse vloeistoffen, een lineair verband bestaat tussen de afschuifspanning en de snelheidsgradiënt [33].

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta * \frac{dv}{dy} \quad (8)$$

Met hierin:

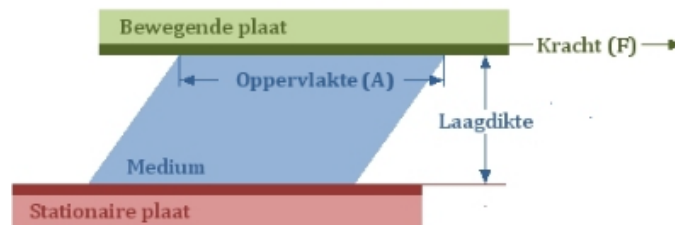
τ = de afschuifspanning uitgedrukt in pascale (Pa= N/m²)

F= Kracht uitgedrukt in Newton (N)

A= oppervlakte uitgedrukt in vierkante meter (m²)

η = Viscositeit van de coating uitgedrukt in pascale.seconde (Pa.s)

dv/dy= de snelheidsgradiënt in 1 per seconde (1/s)



Figuur 22: Viscositeitsbepaling [33]

5.4 Oppervlaktestructuur

De uitwendige structuur van het substraat en de aangebrachte coating kan op verschillende manieren onderzocht worden. In dit deel gaat de rasterelektronenmicroscopie verder besproken worden.

5.4.1 Rasterelektronenmicroscopie

5.4.1.1 Staalvoorbereiding

Stalen die geleidende eigenschappen bezitten moeten geen specifieke voorbehandeling ondergaan. Stalen die dat niet hebben, moeten wel een voorbehandeling ondergaan. De stalen worden voorbehandeld met een coating bestaande uit metalen of geleidende koolstof. De aanbreng van de coating gebeurt altijd in vacuüm omstandigheden en dit om verdamping en condensatie reeds tegen te gaan.

Indien het substraat geen geleidende eigenschappen bezit, worden de afgeschoten elektronen verzameld op het substraatoppervlak. De ontstane elektronenwolk zorgt voor fluctuaties in de intensiteit en verstoring van de afbeelding [34].

5.4.1.2 Elektronenkanon

De elektronen worden afgeschoten met een elektronenkanon. De elektronenkanon kan een thermionische bron of field emission bron zijn.

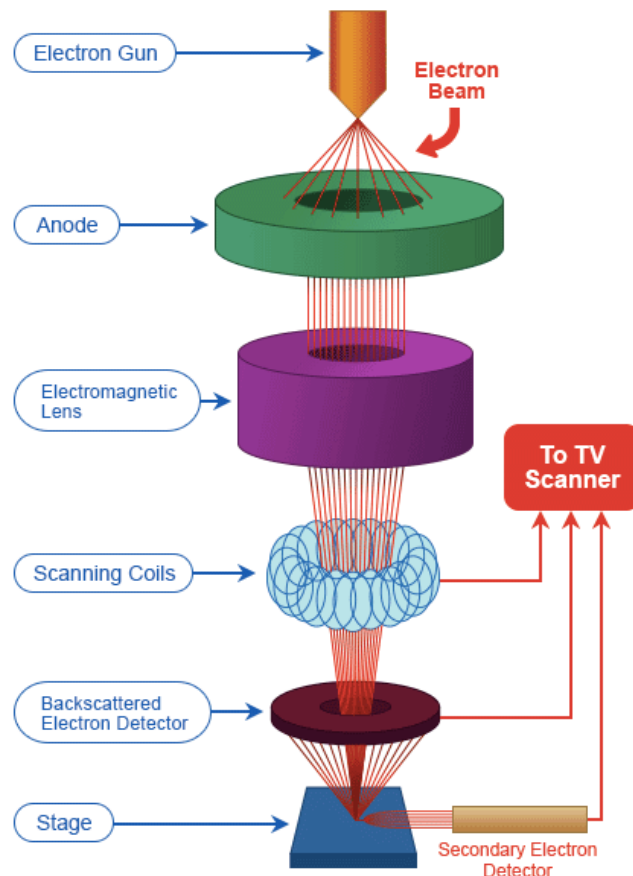
Om voldoende energie te bezitten om de werkfunctie te overwinnen gebruikt de thermionische bron thermische energie. De meest gebruikte materialen voor dit type elektronenkanon zijn wolfram en lantanum hexaboride. De nadelen van deze bron zijn de grote energiestreking en de korte levensduur van de opgewekte elektronen.

Naast de thermionische bron kan ook de field emission bron gebruikt worden. Dit type elektronenkanon werkt niet op warmte maar door de aanleg van een sterk elektrisch veld kort bij 'the filament tip'. Door toepassing van de methode ontstaat er een mono-energetische bundel, kleiner oppervlak en ontstaat er een vermindering van elektronen tunneling.

De straal van het elektronenkanon heeft een typische diameter van 10 nm bij een field emissionbron kan een diameter van 1 nm behaald worden [34].

5.4.1.3 Werkingsprincipe

Het elektronenkanon produceert primaire elektronen, deze elektronen gaan naar de anode. De aanwezige anode zorgt ervoor dat de primaire elektronen verzameld worden op de elektromagnetische lens. Deze lens zorgt voor het focussen van de elektronenbundel. Van de elektromagnetische lens gaan de elektronen naar de 'scanning coils', deze zorgt ervoor dat de primaire elektronenstraal een smalle punt vormt op het preparaat. Na de inval van de elektronenstraal worden twee soorten elektronen gedetecteerd, de secundaire elektronen (SE) en de backscattering elektronen (BSE). Deze soorten elektronen worden gedetecteerd met een speciale detector en zorgen voor de beeldvorming [35].



Figuur 23: Schematische weergaven van het SEM-principe [35]

Hoofdstuk 6 Resultaten

6.1 PVDF opgelost in aceton

Tijdens een voorgaande masterproef werden de spraycoatparameters geoptimaliseerd om de ruwheid van een SLS geprint substraat te verminderen. Uit dit onderzoek bleek dat het optimaal was om tussen de 20 en 30 lagen te sprayen waarbij, de gebruikte formulatie bestond uit 5 m% PVDF. Er werd een ruwheidsreductie van 74% gerealiseerd tot een ruwheid van ongeveer 4 μm .

Gedurende deze masterproef wordt eerst onderzoek uitgevoerd naar het optimale aantal coatinglagen. Deze experimenten worden uitgevoerd met dezelfde formulatie als hierboven besproken. Er wordt begonnen met 20 lagen en het aantal lagen wordt vervolgens per 2 verhoogd tot de 30 lagen worden bereikt.

Daarnaast worden er tijdens dit onderzoek ook testen uitgevoerd naar de invloed van het massapercentage aan PVDF. Door de verlaging van het gewichtspercentage kan naderhand de invloed van het nanopartikels onderzocht worden.

De uitgevoerde proeven worden gekarakteriseerd door middel van ruwheidsmetingen. De hydrofobe eigenschappen worden bij deze coatingformulaties niet getest omwille van de afwezigheid van nanopartikels. Die wekt hydrofobe eigenschappen op.

6.1.1 Invloed aantal coatinglagen

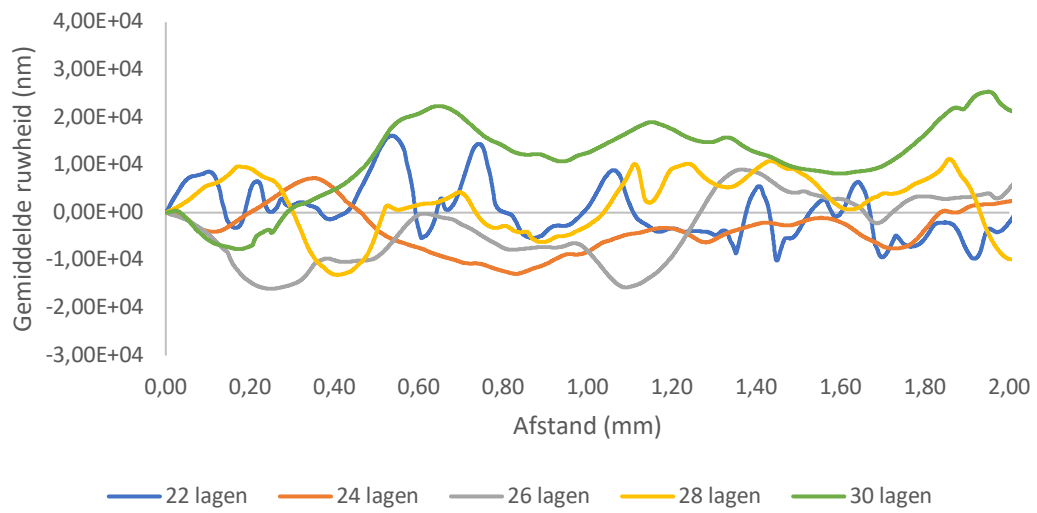
Om de invloed van het aantal coatinglagen te onderzoeken, worden er verschillende hoeveelheden lagen aangebracht van dezelfde coatingformulatie. Deze experimenten worden uitgevoerd met een coatingformulatie bestaande uit 5 m% PVDF opgelost in aceton. In eerder onderzoek werd aangetoond dat de optimale hoeveelheid coatinglagen van deze formulatie gelegen is tussen 20 en 30. Nu wordt deze ideale hoeveelheid verder onderzocht door 22, 24, 26, 28 en 30 coatinglagen aan te brengen op PA-12 substraten.

Uit de ruwheidsmetingen blijkt de ruwheid nog vrij hoog te zijn na de aanbreng van 22 lagen. Uit grafiek 1 blijkt dat 22 coatinglagen de inwendige ruwheid van het PA-12 substraat niet volledig opvullen, die redenering is zichtbaar door de aanwezige pieken en dalen in het blauwe profiel.

Vanaf de aanbreng van 24 lagen blijkt de ruwheid van het PA-12 teruggedrongen te worden. Dezelfde ruwheidsreductie wordt bekomen na aanbreng van 26 coatinglagen, dat blijkt uit het oranje en het grijze profiel. Deze profielen bevatten minder pieken en dalen dan het profiel dat ontstond na de aanbreng van 22 coatinglagen.

Na de aanbreng van 28 lagen stijgt de ruwheid opnieuw. Dat effect wordt veroorzaakt door de overvloedige aanleg van coatinglagen.

Invloed aantal coatinglagen



Grafiek 1: De invloed van het aantal coatinglagen

6.1.2 Invloed massapercentage PVDF

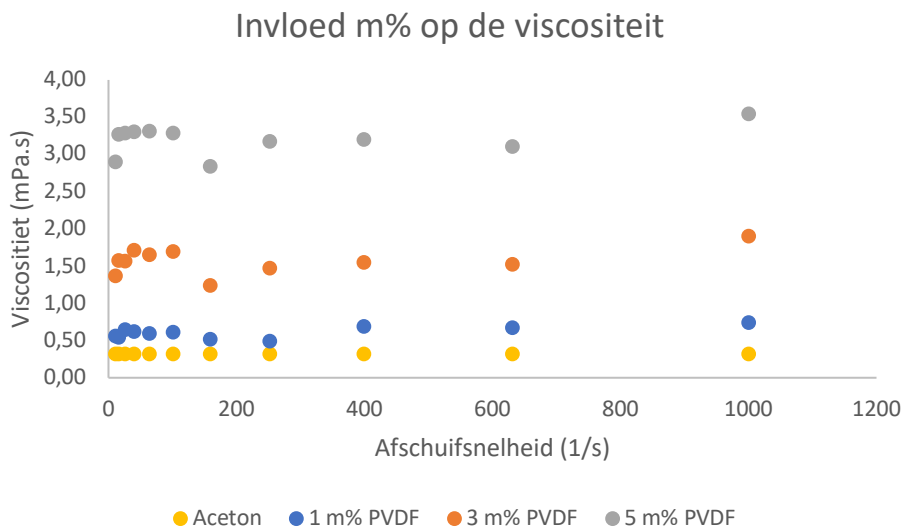
6.1.2.1 Viscositeit

Tijdens de experimenten worden er verschillende coatingformulaties getest. Door het aanpassen van het massapercentage PVDF verandert de viscositeit van de formulaties mee. Om de viscositeitsstijging t.o.v. de gebruikte aceton te kunnen vergelijken moet die ook gekend zijn. De analytische aceton die gebruikt wordt tijdens de experimenten heeft een viscositeit van 0,32 mPa.s.

Uit grafiek 2 blijkt dat door de aanwezigheid van 1m% aan PVDF de viscositeit al bijna verdubbeld naar 0,61 mPa.s. Door de verhoging van het massapercentage aan PVDF tot 3 m% stijgt de viscositeit verder tot 1,57 mPa.s. Ten slotte stijgt de viscositeit aanzienlijk door 5 m% PVDF op te lossen in aceton, waardoor het vertienvoudigd tot 3,2 mPa.s. Omwille van de sterke viscositeitsstijging, die de aanwezige PVDF toepast, blijkt 5 m% aan PVDF de maximale vernevelbare coatingformulatie waarbij de nozzle niet verstopt.

Uit de viscositeitsmetingen blijkt dat de viscositeit constant blijft bij het verhogen van de afschuifsnelheid, dat wil zeggen dat de formulaties die enkel PVDF bevatten Newtoniaans zijn.

De stijging van de viscositeit heeft een grote invloed op het spraycoatproces. Hoe lager het massapercentage aan PVDF en dus de viscositeit, hoe minder snel de PVDF samenklit aan het mondstuk van de nozzle. Daardoor kunnen er meerdere lijnen na elkaar gespoten worden. Het nadeel daarvan is dan dat de inwendige ruwheid minder snel verminderd omdat er minder functioneel materiaal wordt afgezet.

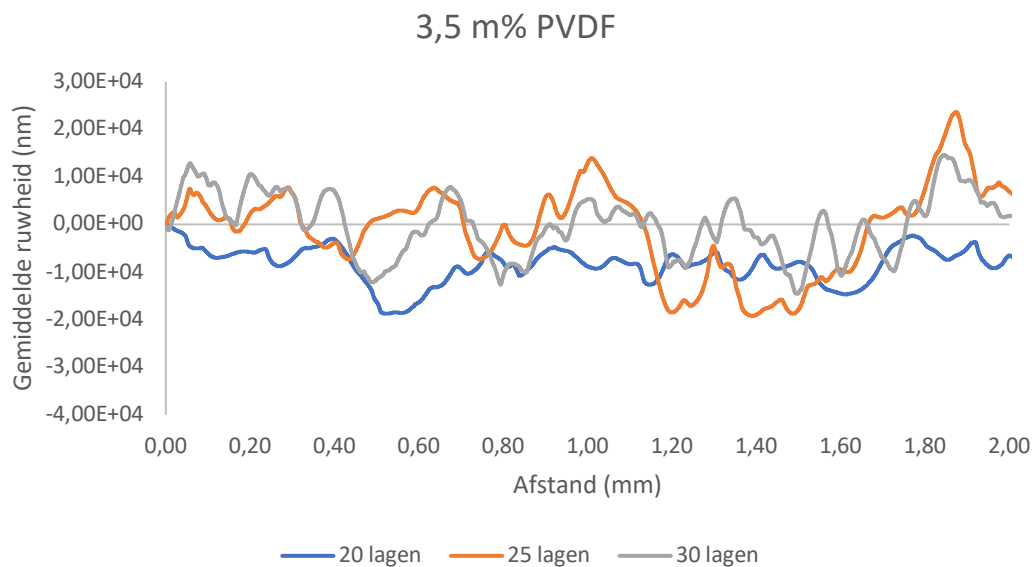


Grafiek 2: Invloed van massapercentage aan PVDF op de viscositeit

6.1.2.2 Ruwheidsreductie

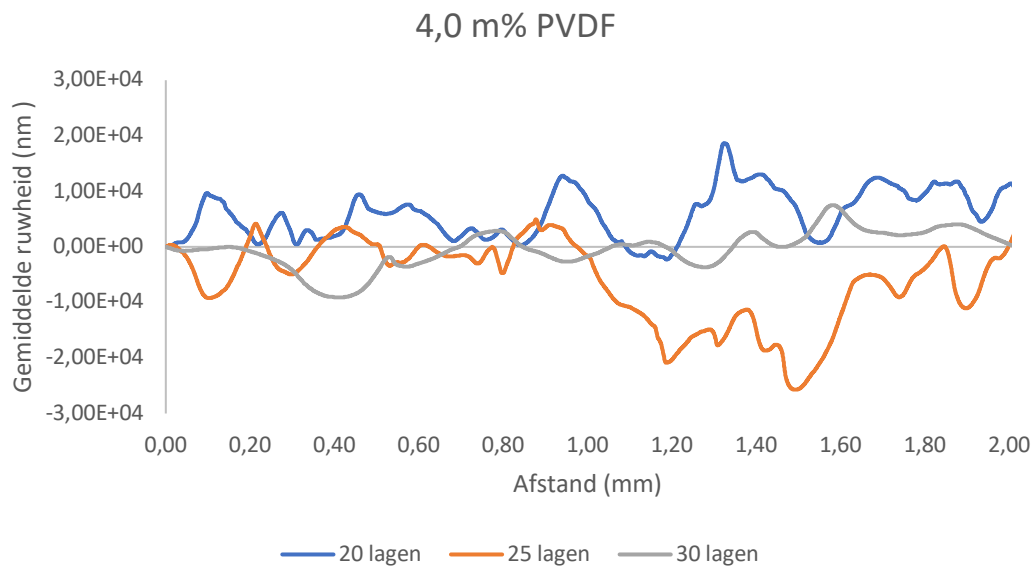
Om de invloed van het massapercentage aan PVDF te onderzoeken, worden de experimenten uitgevoerd met variërende massapercentages aan PVDF. De testen worden uitgevoerd met 3,5 m%, 4 m% en 4,5 m% aan PVDF opgelost in aceton. Deze formulaties worden steeds aangebracht met 20, 25 of 30 lagen.

Uit de ruwheidsmetingen blijkt dat een coatingformulatie bestaande uit 3,5 m% PVDF de ruwheid niet voldoende verlaagt. De pieken en dalen in grafiek 2 bevestigen bovenstaande redenering. De laagste bekomen ruwheid bij deze formulatie bevat een gemiddelde Pa-waarde van $10,2 \mu\text{m} \pm 1,2 \mu\text{m}$



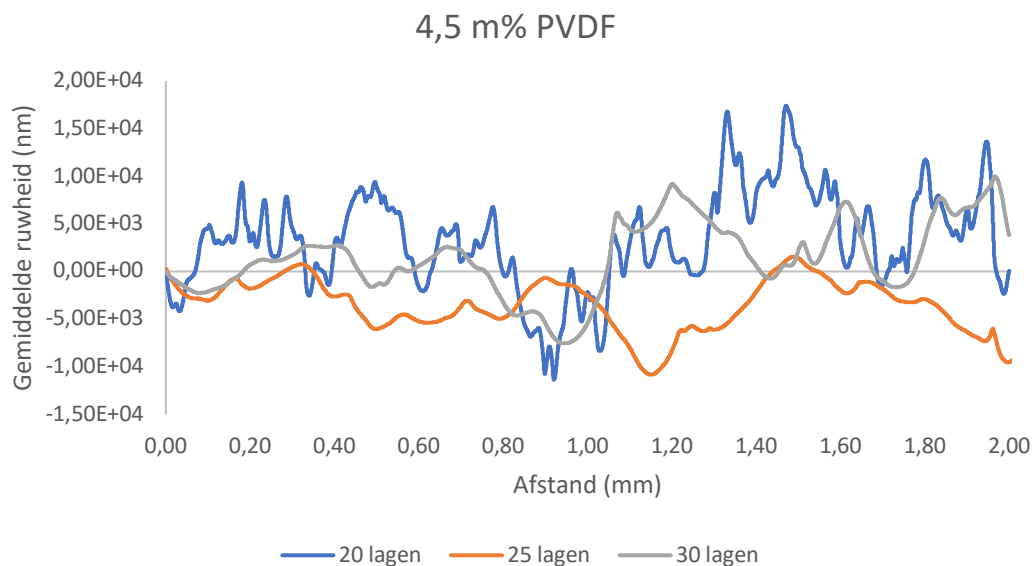
Grafiek 3: Ruwheidsprofielen 3,5 m% PVDF

Door het aanbrengen van een coating bestaande uit 4,0 m% PVDF blijkt de ruwheid het meeste teruggedrongen door de aanbreng van 30 lagen. Uit grafiek 4 blijkt duidelijk dat na aanbreng van 30 lagen de ruwheid aanzienlijk gereduceerd wordt. Bij deze combinatie werd een ruwheid gemeten met een gemiddelde Pa-waarde van $7,2 \mu\text{m} \pm 2,8 \mu\text{m}$.



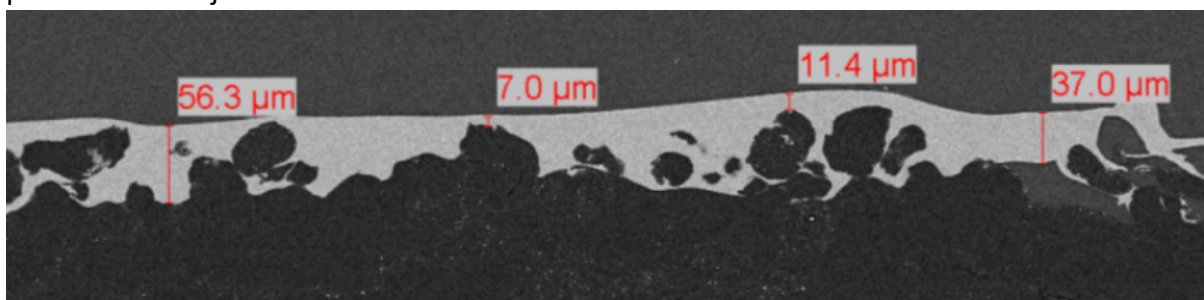
Grafiek 4: Ruwheidsprofielen 4,0 m% PVDF

Ten slotte wordt de invloed getest van een coating met 4,5 m% PVDF. Deze formulatie zorgt voor de hoogste ruwheidsreductie na het aanbrengen van 30 lagen. Door de aanbreng van daarvan, wordt de ruwheid teruggedrongen tot een gemiddelde R_a -waarden van $5,1 \mu\text{m} \pm 0,8 \mu\text{m}$ (zie grafiek 5). Bij een bepaald substraat wordt de gemiddelde ruwheid zelfs verlaagt tot $4,4 \mu\text{m} \pm 0,13 \mu\text{m}$.



Grafiek 5: Ruwheidsprofielen 4,5 m% PVDF

Uit figuur 24 is af te leiden dat de coating mooi vloeit, dit zorgt ervoor dat de dalen in het substraat worden opgevuld. Uit dit SEM-beeld is ook zichtbaar dat de ruwheid zeer sterk plaats afhankelijk is.



Figuur 24: SEM-beeld 4,5 m% PVDF aangebracht met 30 lagen

In onderstaande tabel worden per m% de beste teststalen met elkaar vergeleken. Daaruit blijkt dat na aanbreng van 30 lagen met een coating bestaande uit 4,5 m% de ruwheid het meest teruggebracht wordt.

Tabel 1: Samenvatting invloed m% PVDF

m% PVDF	Aantal lagen	Gemiddelde ruwheid (μm)
0	0	$14,5 \pm 1,0$
5	22	$11,8 \pm 2,0$
	24	$8,1 \pm 1,9$
	26	$8,2 \pm 1,1$
	28	$9,0 \pm 0,73$
	30	$11,9 \pm 3,3$
4,5	20	$10,4 \pm 1,2$
	25	$6,9 \pm 0,47$
	30	$5,1 \pm 0,8$
4	20	$8,9 \pm 1,0$
	25	$12,3 \pm 2,9$
	30	$7,2 \pm 1,4$
3,5	20	$14,4 \pm 1,5$
	25	$10,2 \pm 1,3$
	30	$10,9 \pm 1,8$

6.2 PVDF opgelost in aceton met een dispersie van SiO₂ nanopartikels

Nu de optimale combinatie tussen het m% PVDF en het aantal lagen is gekend, wordt in het vervolg de coatingformulatie opnieuw aangepast. Ditmaal wordt een percentage PVDF vervangen door nanopartikels. Deze wijziging in samenstelling zorgt voor een verdere ruwheidsreductie samen met het ontstaan van hydrofobe eigenschappen. De nanopartikels kunnen mogelijk zowel in de dalen als op het oppervlak van de PA-12 substraat bevinden. De nanopartikels aanwezig in de dalen zorgen voor een verdere daling van de ruwheid, waar de partikels aanwezig op het oppervlak zorgen voor de specifieke ruwheid. De kans bestaat dat de combinatie van deze twee eisen niet hand in hand gaat.

De hydrofobe eigenschappen van de teststalen worden onderworpen aan een watercontacthoek hysteresis. De hysteresis wordt getest door eerst een druppel te laten groeien op het substraat en die vervolgens terug op te zuigen. De *advancing contact angle* is contacthoek die na de groei van de druppel opgemeten wordt en de *receding contact angle* wordt bepaald nadat de druppel terug is opgezogen. De bovengenoemde hysteresis is het verschil tussen de advancing en de receding contacthoek. Easy-to-clean eigenschappen worden bekomen indien de hysteresis kleiner is dan 15° en de contacthoek groter is dan 150° [36].

Eerst groeit er een waterdruppel op het substraat met een volume van 2 µl, vervolgens wordt er 2 µl aan de druppel toegevoegd. De advancing contacthoek wordt dan opgemeten na de aanbreng van 4 µl. Ten slotte wordt er 2 µl door de naald terug opgenomen, en daarna wordt de receding contacthoek bepaald.

6.2.1 Invloed nanopartikelconcentratie

Om de rol van de SiO₂ nanopartikels te bestuderen, wordt er steeds gebruik gemaakt van een coatingformulatie die 5m% aan vaste stof bevat. De som tussen het massapercentage aan PVDF en gewichtpercentage aan nanopartikels is dus steeds vijf. Tijdens de experimenten worden de verschillende ratio's SiO₂ nanopartikels en PVDF uitvoerig getest. Tijdens de eerste testen wordt ervoor gekozen om formulaties te maken bestaande uit 10%, 20 % en 30 % nanopartikels. Deze verschillende verhoudingen worden aangebracht met 20, 25 en 30 lagen. Vervolgens wordt de invloed van deze coatings getest op de veroorzaakte ruwheidsreductie. Ten slotte wordt er gevarieerd in de massapercentages tot de optimale ruwheidsreductie en de gewenste hydrofobe eigenschappen worden bekomen. Tijdens de experimenten worden volgende verhoudingen 1/9, 1/7, 1/6, 1/5, 1/4, 1/3 en 3/7 uitgebreid onderzocht (zie tabel 2).

Tabel 2: Gebruikte coatingformulaties

m% SiO ₂ nanopartikels		m% PVDF		Verhouding		Percentage
0,5	:	4,5	=	1/9	=	11,11%
0,6	:	4,4	=	1/7	=	14,29%
0,7	:	4,3	=	1/6	=	16,67%
0,8	:	4,2	=	1/5	=	20,00%
1,0	:	4,0	=	1/4	=	25,00%
1,35	:	3,75	=	1/3	=	33,33%
1,5	:	3,5	=	3/7	=	42,86%

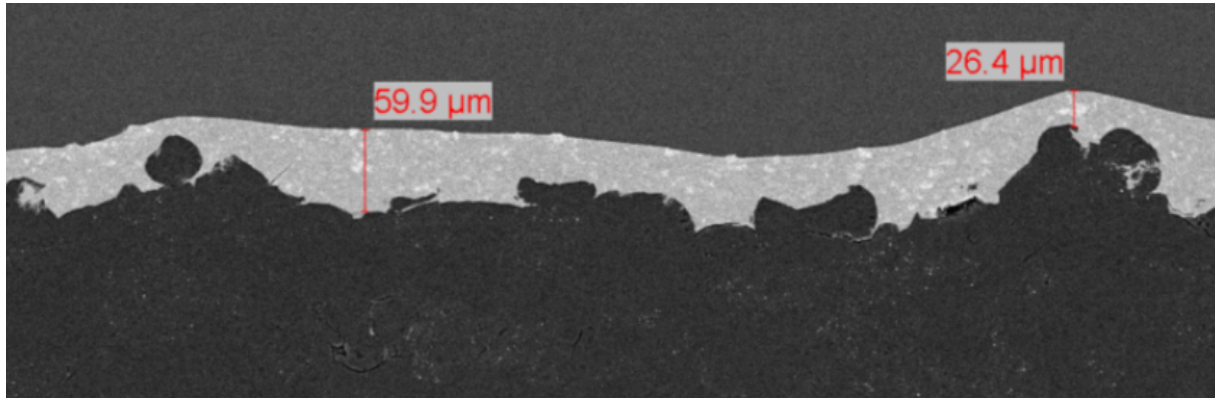
6.2.1.1 4,5 m% PVDF met 0,5 m% SiO₂ nanopartikels

Vanwege de aanbreng van een coatingformulatie bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% SiO₂ nanopartikels wordt de ruwheid niet verder gereduceerd. De ruwheid bevat een gemiddelde Pa-waarde $6,7 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (zie grafiek 7). De opgemeten ruwheid van de formulatie zonder nanopartikels is $5,1 \mu\text{m}$. Naast de ruwheidsreductie wordt ook de waterafstootbaarheid getest. De advancing en receding contacthoek blijven bij de verschillend aantal lagen constant, namelijk $\pm 100^\circ$ en $\pm 62^\circ$ (zie grafiek 6).



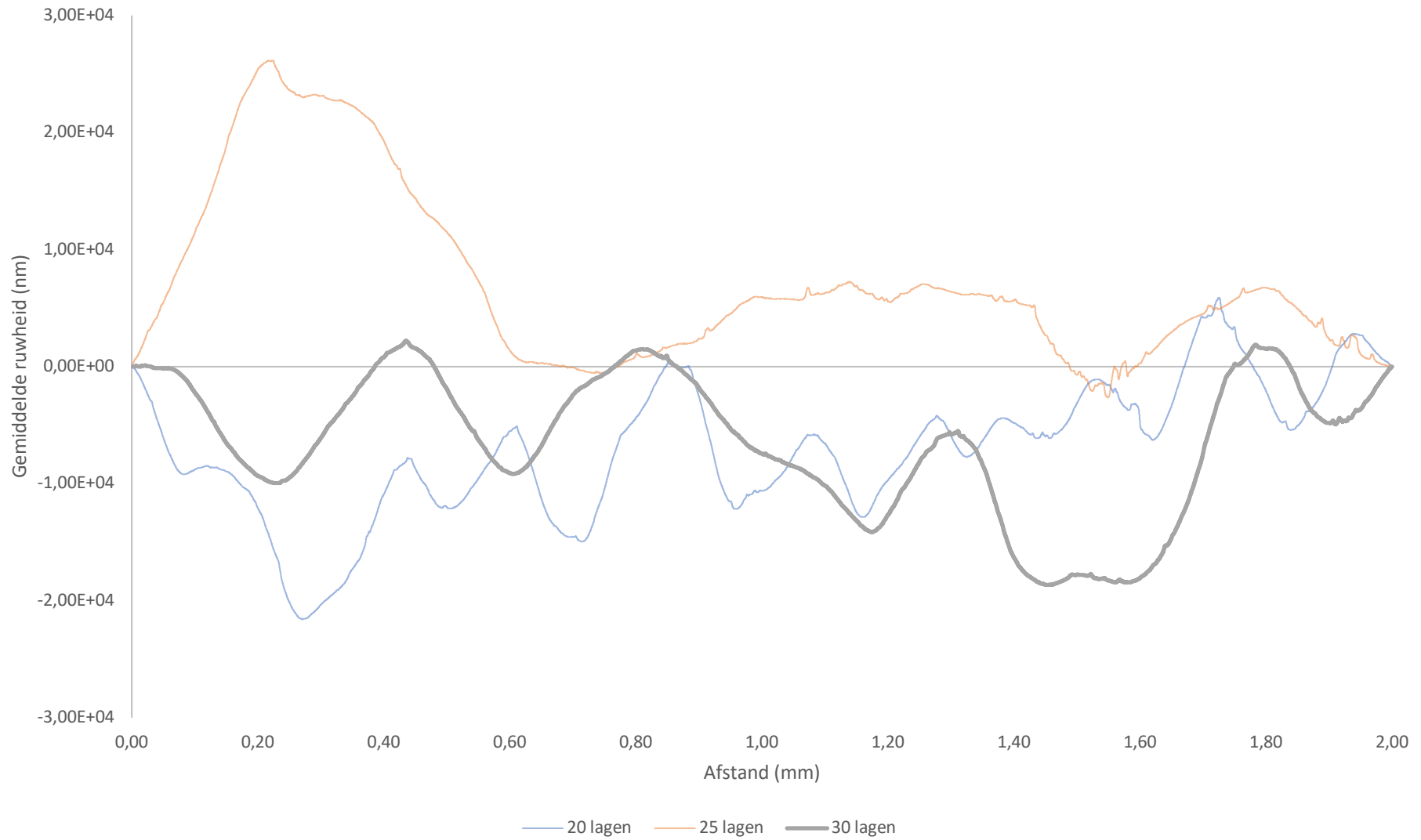
Grafiek 6: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels op de watercontacthoeken

Onderstaande afbeelding geeft de invloed van het substraat op de ruwheid van de coating. Op deze afbeelding is een duidelijk profiel zichtbaar in het substraat zelf. Dit beeld geeft ook duidelijk weer dat eerste de dalen in het substraat worden opgevuld voordat er een egale coatinglaag ontstaat. Daarom is een aanbreng van een hoger aantal coatinglagen vereist bij dit substraat.



Figuur 25: SEM-beeld formulatie 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels

1/9 verhouding



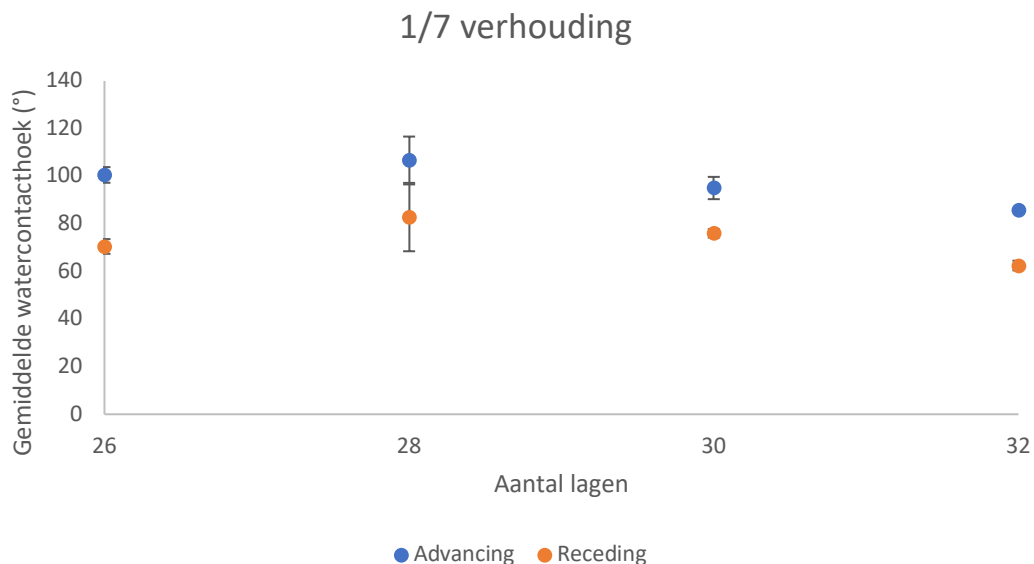
Grafiek 7: Invloed van de coating bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels op de ruwheid

6.2.1.2 4,4 m% PVDF met 0,6 m% SiO₂ nanopartikels

Door de aanbreng van deze coatingformulatie bestaande uit 4,4 m% PVDF en 0,6 m% silica nanopartikels wordt de ruwheid niet aanzienlijk verlaagt. Na de aanbreng van 32 coatinglagen ontstaat de beste ruwheidsreductie bij deze coatingformulatie. De ruwheid wordt verlaagd tot een gemiddelde P_a van $3,6 \mu\text{m} \pm 0,27 \mu\text{m}$.

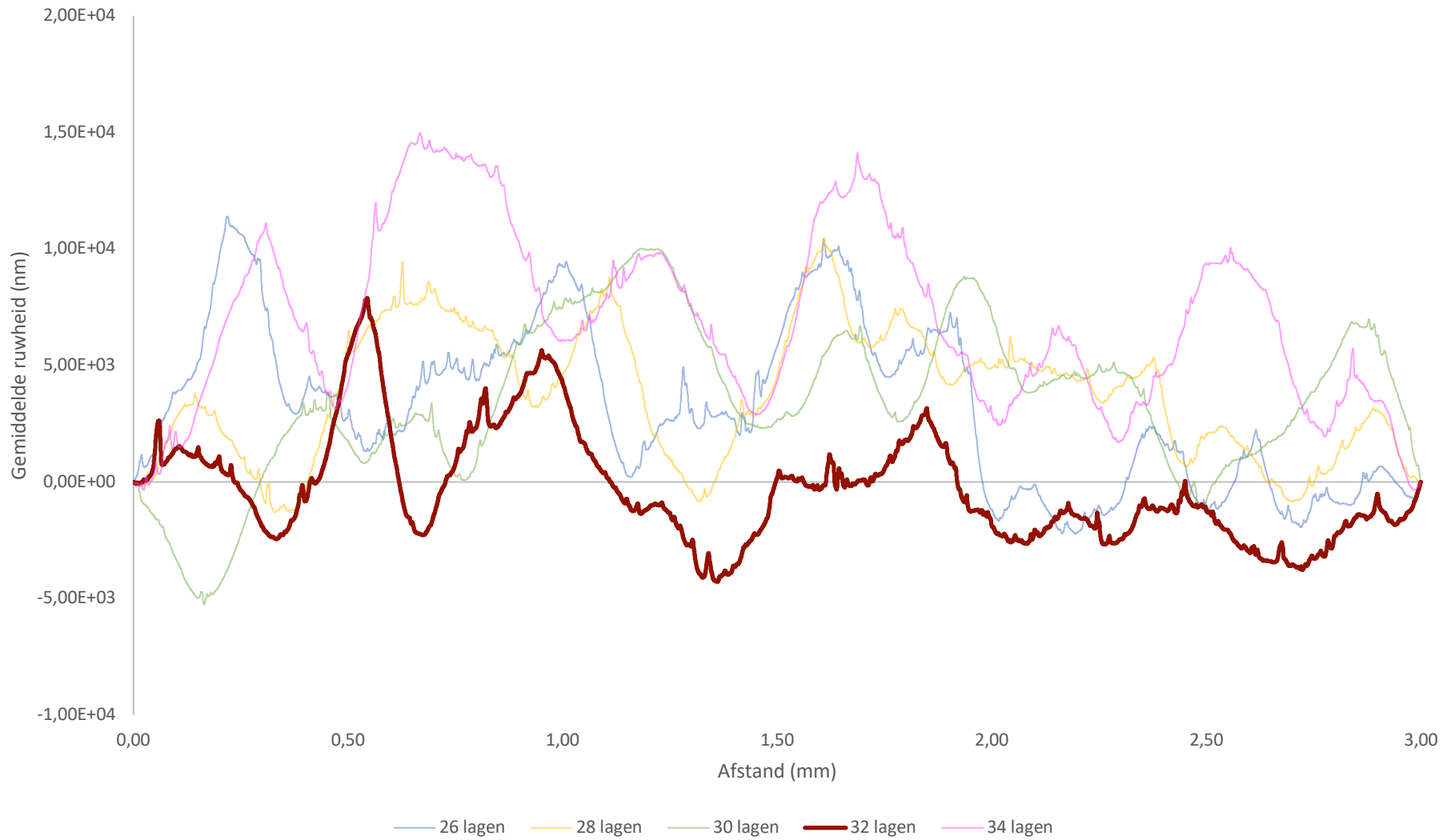
Uit de hysteresis watercontacthoekmeting blijkt dat deze coatingformulatie een advancing contacthoek heeft van ongeveer 100° en een receding contacthoek van plusminus 70° . Deze watercontacthoeken zijn mogelijk te verklaren door de beperkte aanwezigheid van nanopartikels. De aanwezige nanopartikels zijn alleen aanwezig in de inwendige structuur van het PA-12 substraat.

Een zaagtandstructuur in het profiel kan wijzen op de aanwezigheid van nanopartikels op het oppervlak van het PA-12 substraat. In Grafiek 9 wordt aangetoond dat deze zaagtandstructuur niet aanwezig is, dat wordt ondersteund door bovenstaande redenering.



Grafiek 8: Invloed van de coating samengesteld uit 4,4 m% PVDF en 0,6 m% nanopartikels de watercontacthoeken

1/7 verhouding



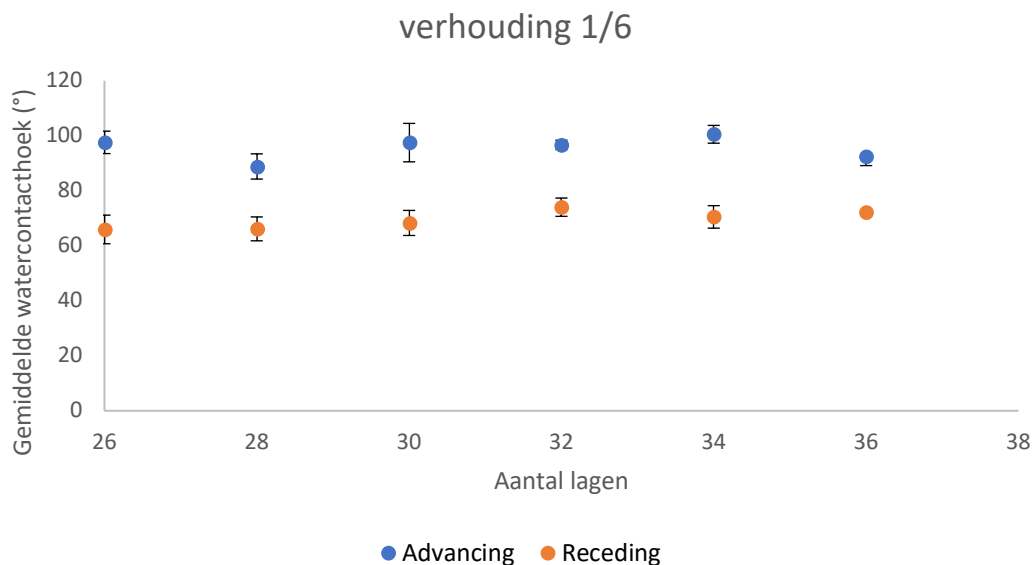
Grafiek 9: Invloed van een coatingformulatie die 4,4 m% PVDF en 0,6 m% silica nanopartikels bevat op de ruwheid

6.2.1.3 4,3 m% PVDF met 0,7 m% SiO₂ nanopartikels

Mits de aanbreng van een coating geformuleerd uit 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels wordt dezelfde ruwheid bekomen zoals bij de bovenstaande formulatie. Dat wijst erop dat het massaprocent aan silica nanopartikels nog steeds te laag is. Naast dezelfde ruwheid worden er bij deze formulatie ook dezelfde watercontacthoeken opgemeten (zie grafiek 10).

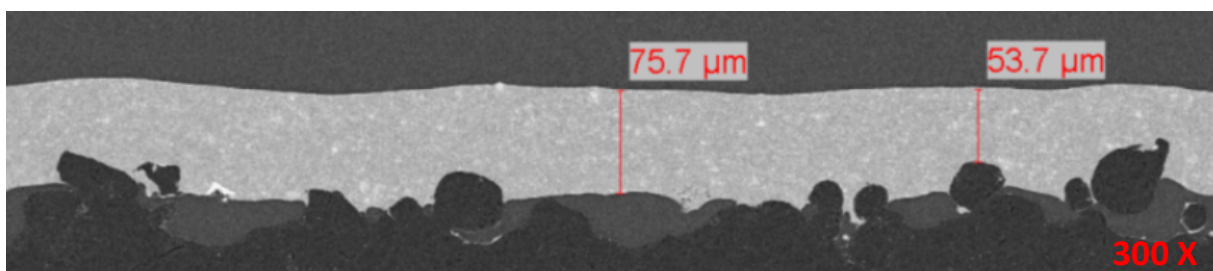
Dat wijst erop dat er nog steeds te weinig nanopartikels in de formulatie aanwezig zijn. Uit grafiek 11 blijkt dat de zaagtandstructuur al in grotere mate aanwezig is. Dit kan wijzen op de vertegenwoordiging van nanopartikels op het substraatoppervlak. Het gewenste effect is desalniettemin nog niet bekomen.

Het grootste deel van de voorradige nanopartikels zullen nog steeds in de inwendige structuur aanwezig zijn.



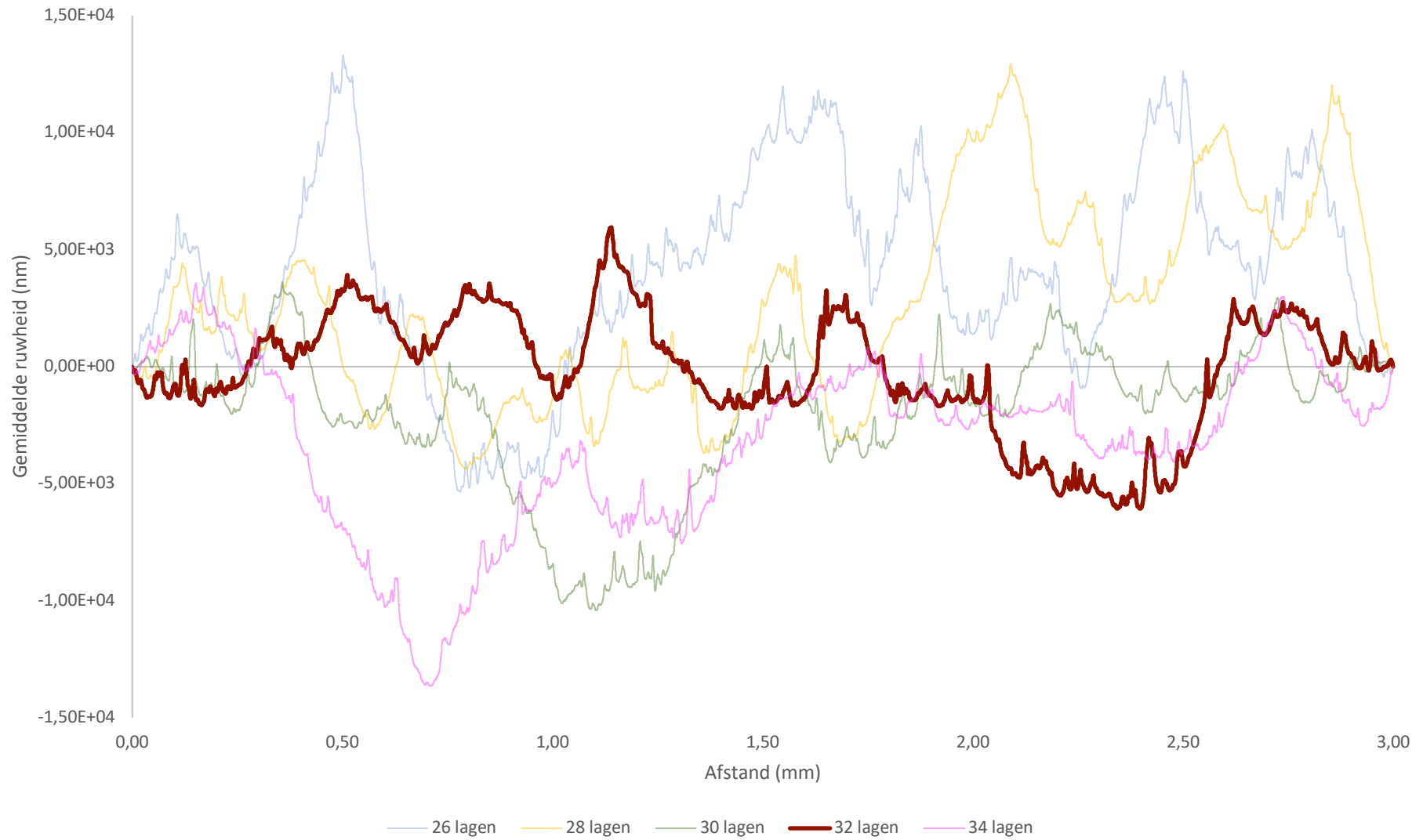
Grafiek 10: De opgemeten contacthoeken bij een coating bestaande uit 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels

Uit figuur 26 is af te leiden dat de coating nog niet volledig egaal is aangebracht. Er is nog een licht golf herkenbaar aan de bovenkant van de coating. Op dit beeld zijn geen nanopartikels zichtbaar, dat wilt zeggen dat de partikels niet zijn samengeklit. De SEM kan geen partikels waarnemen met afmetingen tussen 5-15 nm.



Figuur 26: SEM-beeld 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels

1/6 verhouding



Grafiek 11: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,3 m% PVDF en 0,7 m% silica nanopartikels op de ruwheid

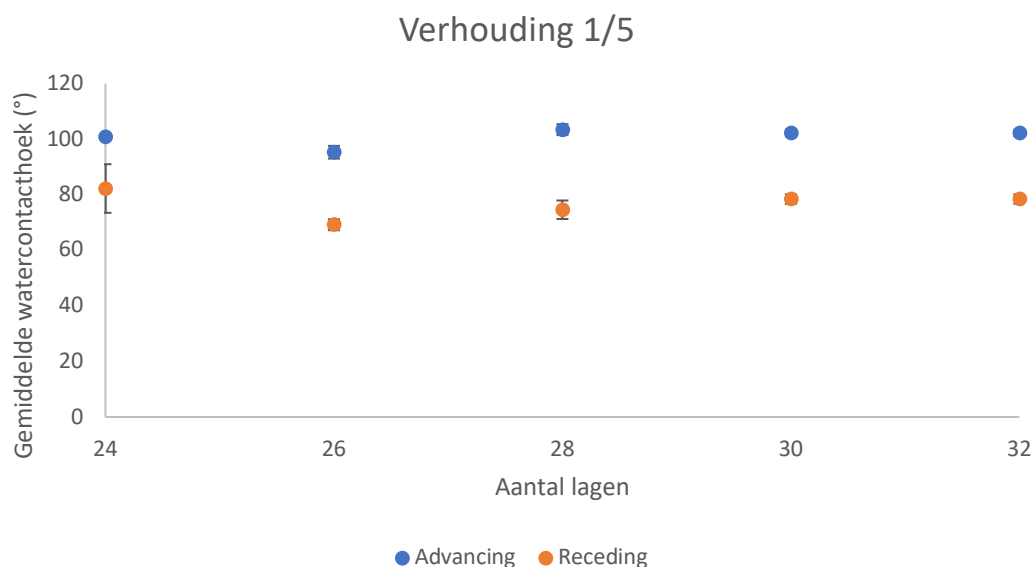
6.2.1.4 4,2 m% PVDF met 0,8 m% SiO₂ nanopartikels

Door de aanbreng van 28 coatinglagen bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels wordt de ruwheid aanzienlijk gereduceerd (zie grafiek 14). De gemiddelde Pa wordt verlaagd tot een waarde van $1,8 \mu\text{m} \pm 0,48 \mu\text{m}$.

Mogelijk zorgen de aanwezige nanopartikels voor die ruwheidsreductie, want deze nanopartikels verspreiden zich in de inwendige structuur.

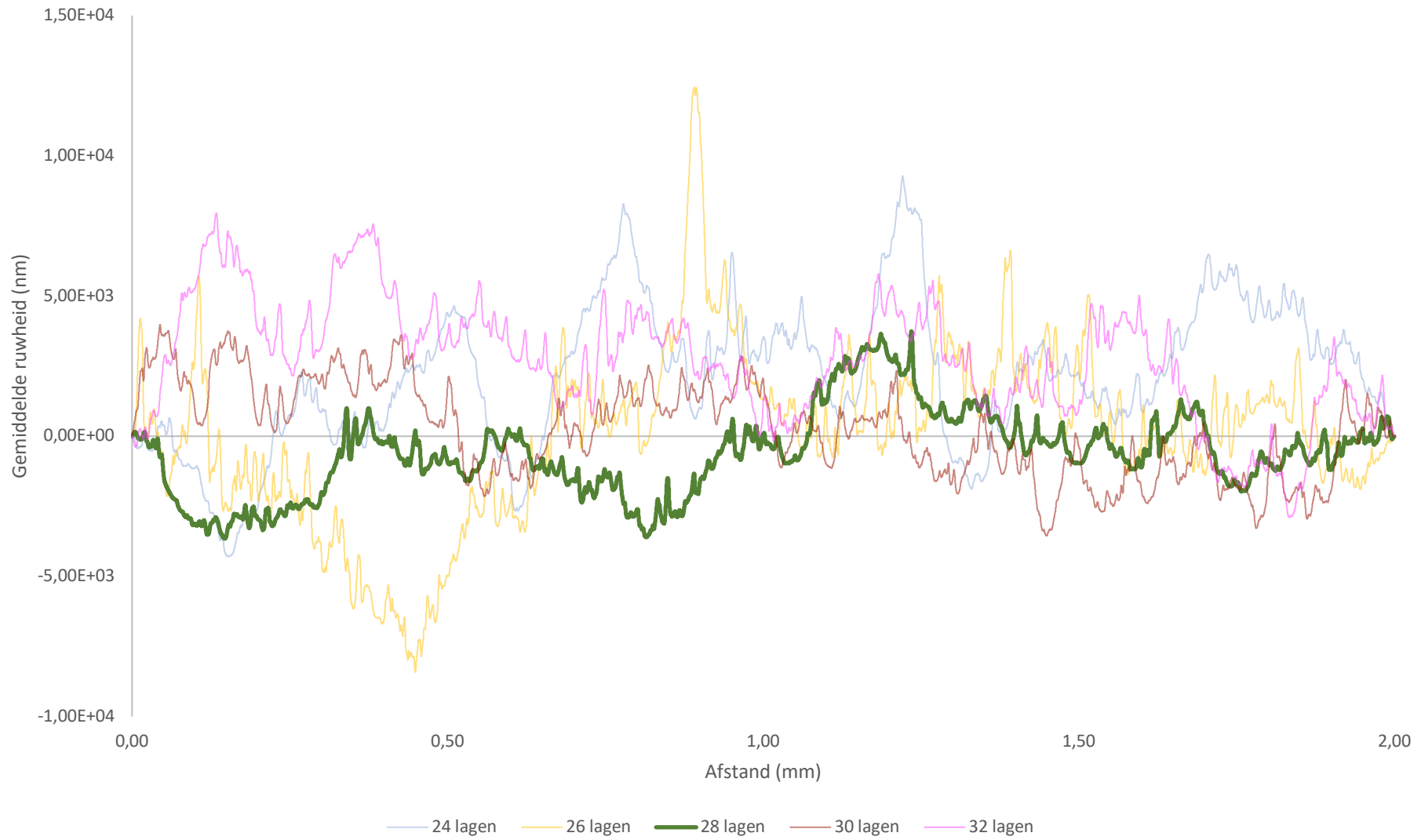
De nanopartikels zorgen door hun grotere aanwezigheid voor een toenemende zaagtandstructuur. Maar de bekomen advancing en receding watercontacthoek is nog steeds onveranderd (zie grafiek 12).

Omdat deze samenstelling voor de beste ruwheidsproductie zorgt, wordt ervoor gekozen om deze experimenten te herhalen om zo de reproduceerbaarheid te testen. Uit de testen blijkt dat de ruwheid aanzienlijk minder wordt verlaagd. Een mogelijke verklaring daarvoor is de ruwheid van de substraten sterk varieert van staal tot staal. Zo kan een blanco substraat een gemiddelde ruwheid bevatten van $13 \mu\text{m}$, maar het kan evengoed een gemiddelde ruwheid hebben van $20 \mu\text{m}$.



Grafiek 12: Gemeten advancing en receding contacthoek bij een coating samengesteld uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% nanopartikels

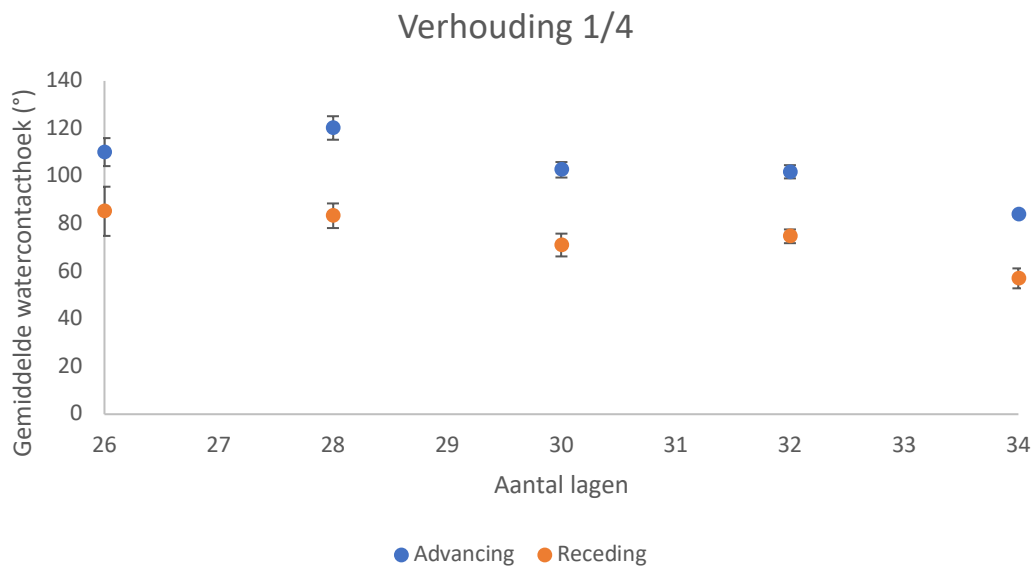
Verhouding 1/5



Grafiek 13: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels op de ruwheid

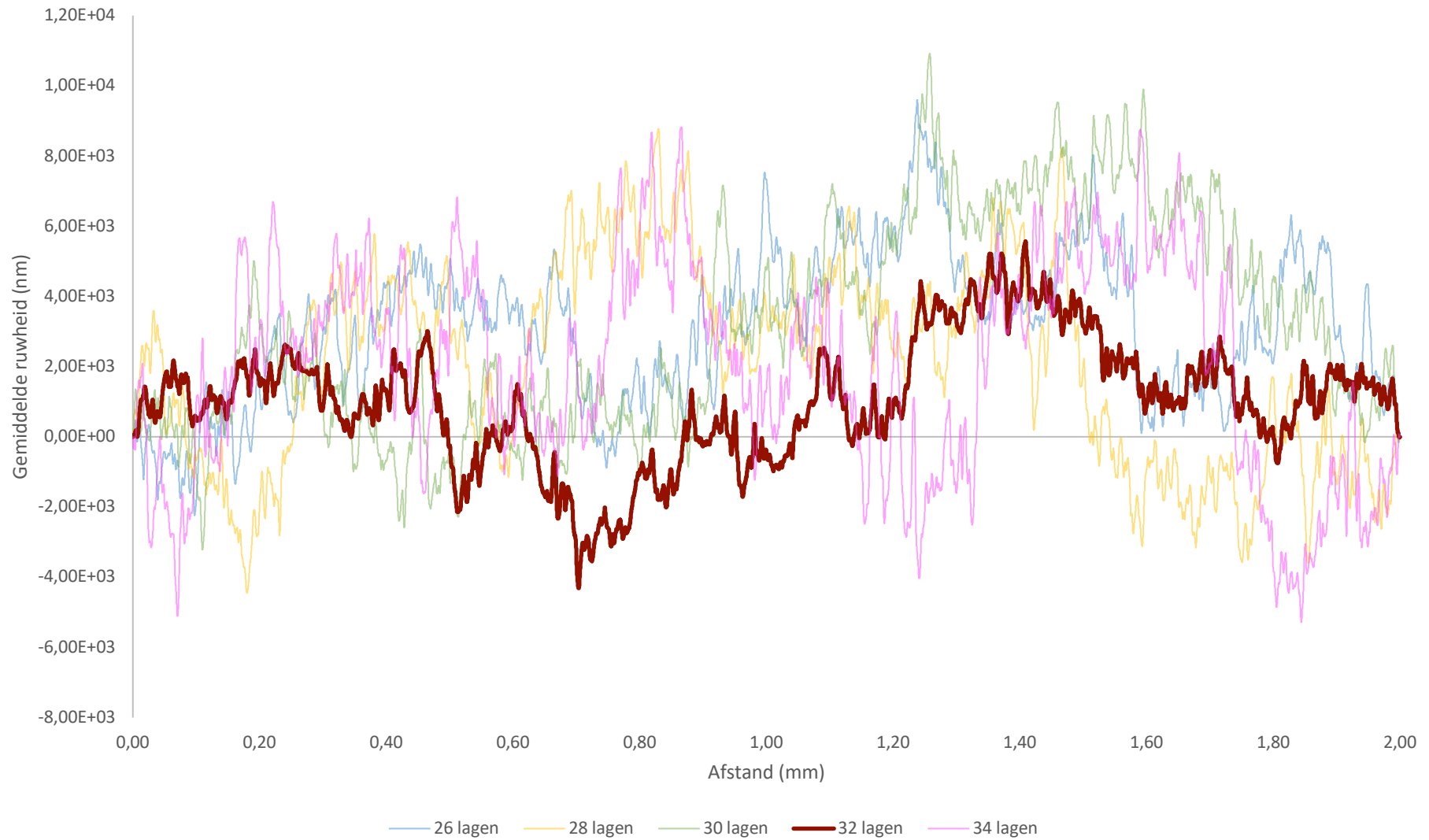
6.2.1.5 4 m% PVDF met 1 m% SiO₂ nanopartikels

Bij de formulatie bestaande uit 4 m% PVDF en 1m% silica nanopartikels wordt de laagste ruwheid opgemeten na de aanbreng van 32 coatinglagen. De gemiddelde ruwheid bevat een Pa-waarde van $2,7 \mu\text{m} \pm 0,22 \mu\text{m}$. De ruwheid is een beetje gestegen door extra silica nanopartikels in de formulatie te verwerken, maar de gestegen ruwheid zorgt nog niet voor hydrofobe eigenschappen. De opgemeten watercontacthoeken blijven nog steeds hetzelfde (zie grafiek 14).



Grafiek 14: Advancing en receding contacthoek gemeten bij een coating geformuleerd uit 4m% PVDF en 1m% nanopartikels

1/4 verhouding

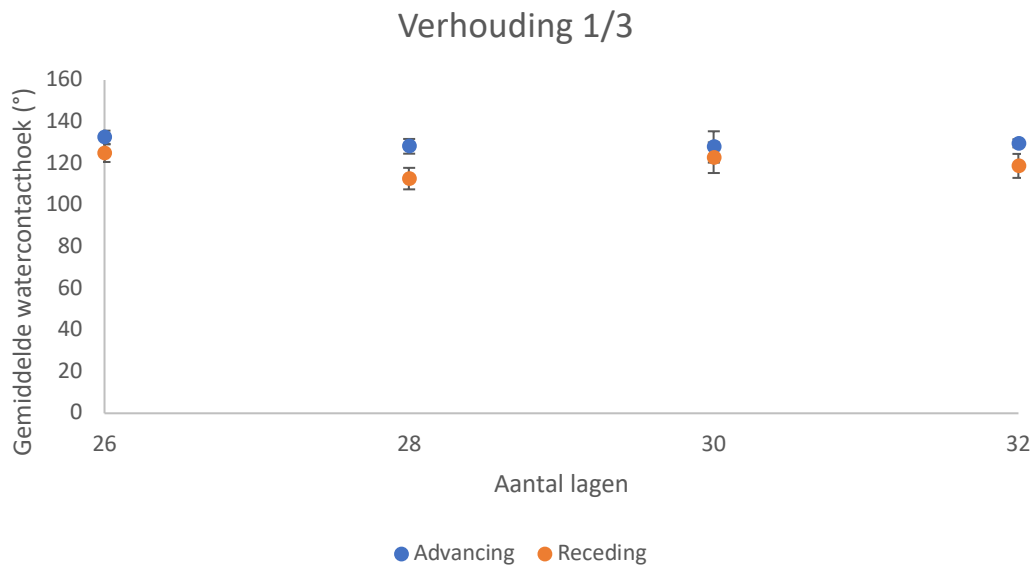


Grafiek 15: Invloed van een coating bestaande uit 4 m% PVDF en 1 m% nanopartikels op de ruwheid

6.2.1.6 3,75 m% PVDF met 1,25 m% SiO₂ nanopartikels

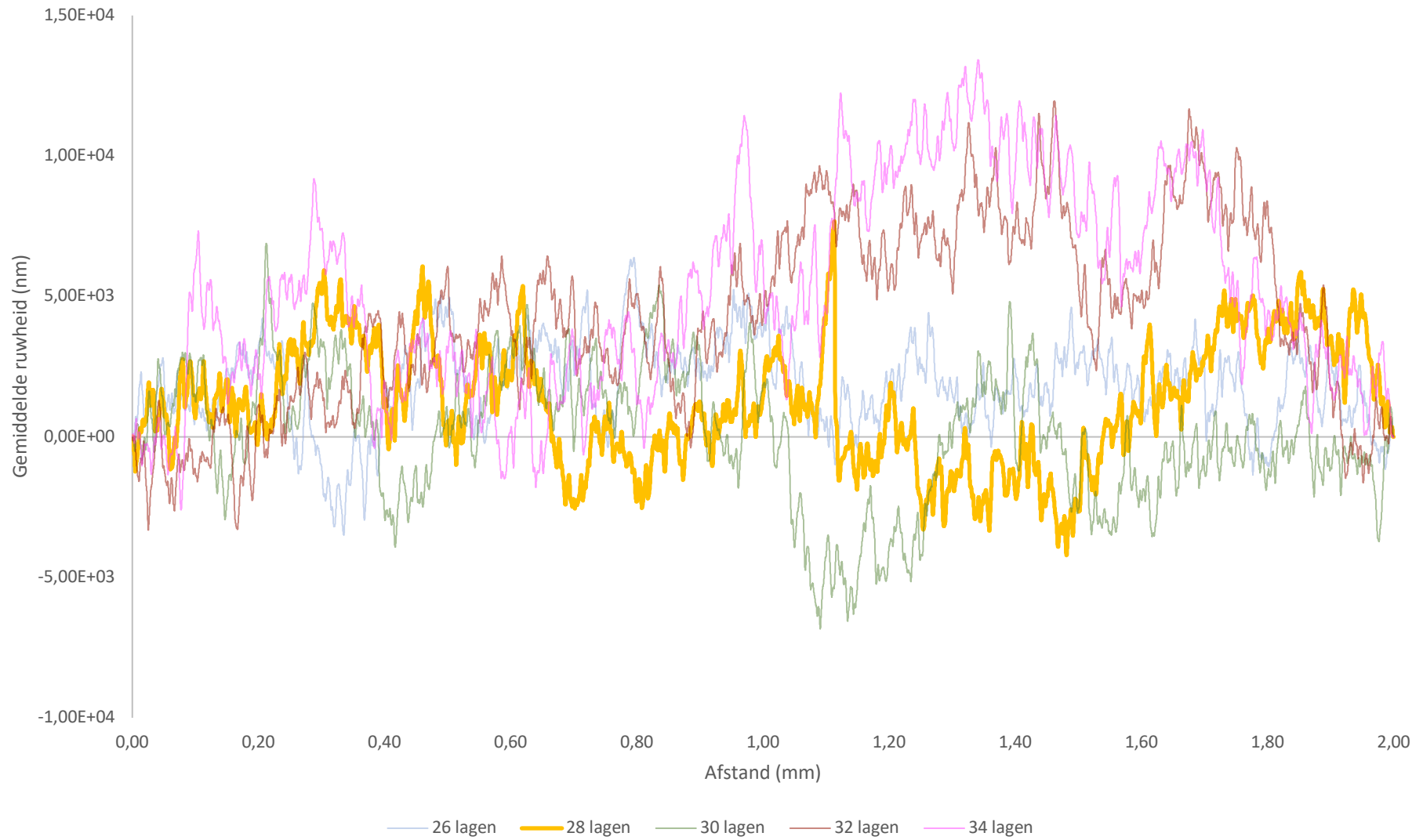
Na de aanbreng van een coating samengesteld uit 3,75 m% PVDF en 1,25m% silica nanopartikels daalt de ruwheid tot een gemiddelde Pa van $2,2 \mu\text{m} \pm 0,35 \mu\text{m}$. Deze ruwheidsreductie wordt bekomen na de aanbreng van 28 coatinglagen.

Merk ook op dat de profielen die weergegeven zijn in grafiek 16 een hevigere zaagtandstructuur bevatten. Vanaf nu zijn er stijgingen waar te nemen in de advancing en receding contacthoek. Uit grafiek 17 blijkt dat de advancing contacthoek is gestegen tot een 130° en de receding contacthoek ondergaat een stijging tot een gemiddeld 120° . Merk tevens op dat de hysteresis gedaald is tot ongeveer 10° .



Grafiek 16: Advancing en receding contacthoek opgemeten bij een coating samengesteld uit 3,75 m% PVDF en 1,25 m% nanopartikels

1/3 verhouding

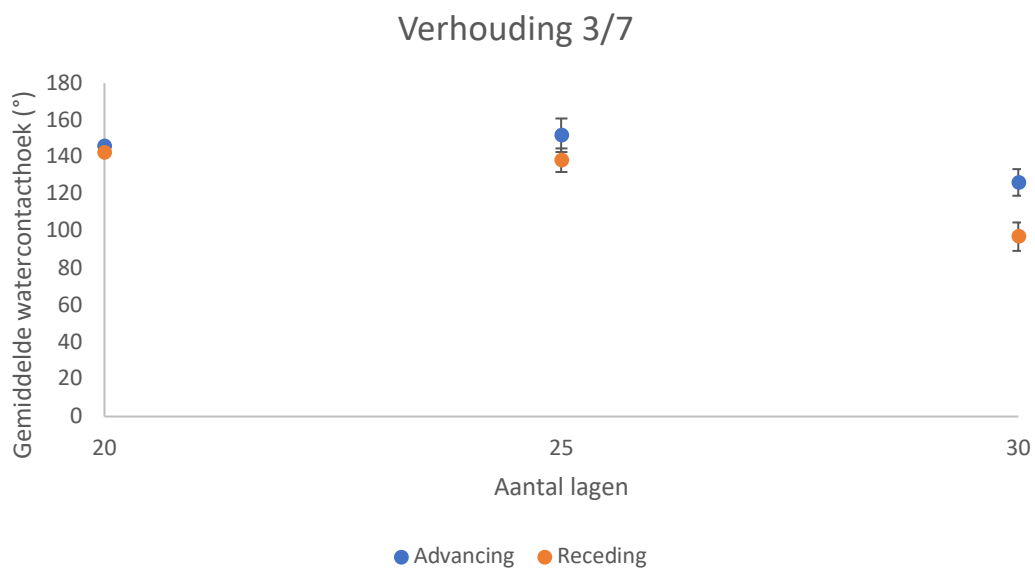


Grafiek 17: Invloed van een coatingformulatie bestaande uit een 3,75 m% PVDF en 1,25 m% silica nanopartikels op de ruwheid

6.2.1.7 3,5 m% PVDF met 1,5 m% SiO₂ nanopartikels

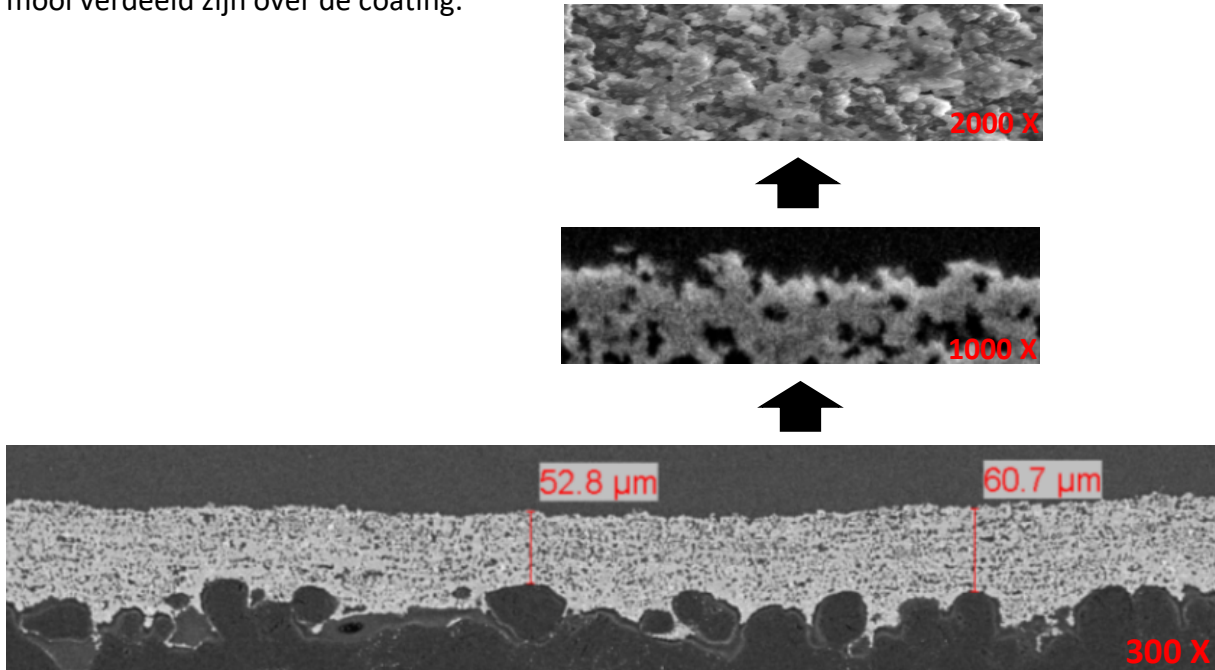
Ten slotte bij een coating bestaande uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels wordt de specifieke ruwheid van het lotusblad goed nagebootst. De ruwheid van deze formulatie stijgt terug tot een Pa-waarde van $5,6 \mu\text{m} \pm 0,37 \mu\text{m}$. Mogelijk stijgt de watercontacthoek door de verhoging van de ruwheid. De advancing contacthoek bij deze formulatie stijgt na de aanbreng van 25 coatinglagen tot een gemiddelde waarde van ongeveer 152° . Daarnaast stijgt de receding contacthoek tot ongeveer 138° . De opgemeten hysteresis bij deze combinatie is 14° (zie grafiek 18).

Merk op dat de hysteresis na de aanbreng van 20 coatinglagen nog lager is gelegen, die heeft nu een waarde van ongeveer 3° . De advancing contacthoek is hier 146° en de receding contacthoek 142° .



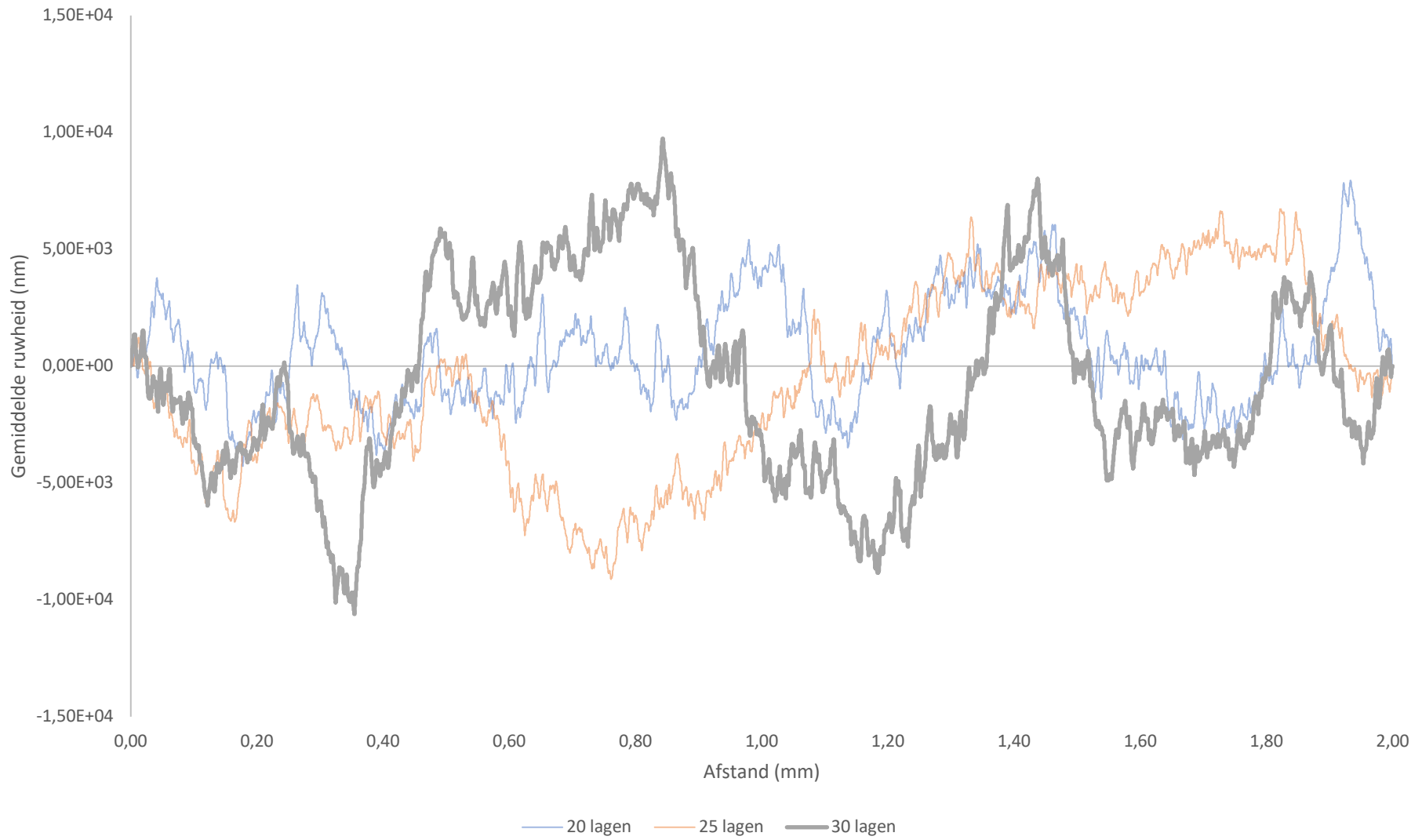
Grafiek 18: Advancing en receding contacthoek opgemeten bij een coating geformuleerd uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% nanopartikels

Op afbeelding 27 zijn de nanopartikels in de coatinglaag duidelijk zichtbaar, het zijn namelijk de zwarte puntjes. Deze zwarte punten tonen aan dat de nanopartikels gedeeltelijk zijn samengeklit, de SEM kan geen deeltjes van 5-15 nm detecteren. Door het coatingoppervlak uit te vergroten, wordt de specifieke ruwheid waargenomen. Deze ruwheid zorgt voor het ontstaan van hydrofobe eigenschappen. Uit deze afbeelding blijkt ook dat de nanopartikels mooi verdeeld zijn over de coating.



Figuur 27: SEM-beeld 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels

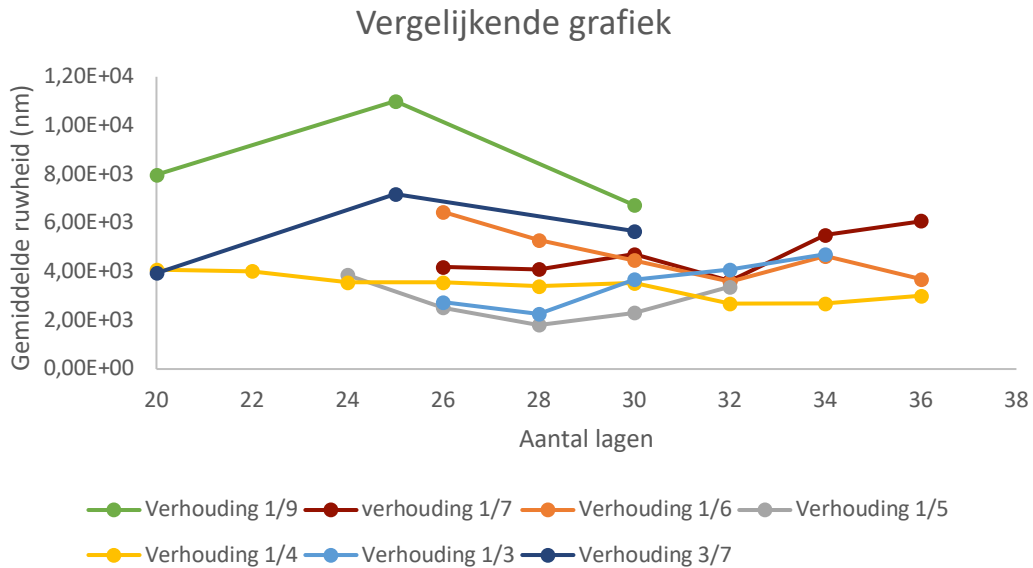
3/7 verhouding



Grafiek 19: Invloed van een coating bestaande uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels op de ruwheid

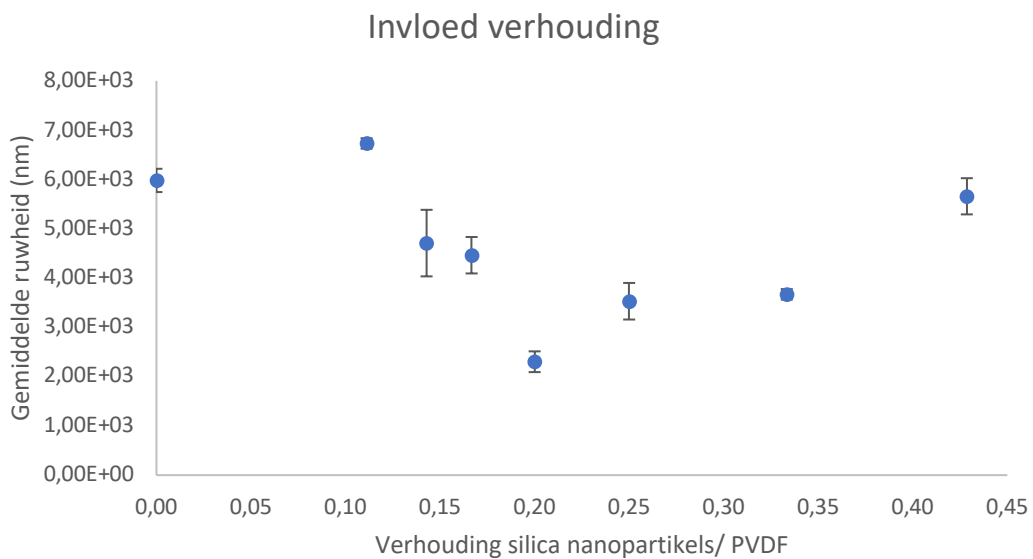
6.2.1.8 Vergelijking ruwheidsreductie

Om een duidelijk overzicht te creëren, wordt in grafiek 20 de invloed van de verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF samen met het aantal coatinglagen uitgezet. Uit deze grafiek blijkt dat hoe lager de gewichtsfractie aan silica nanopartikels is, des te meer coatinglagen nodig zijn om de minimale ruwheid per verhouding te bekommen.



Grafiek 20: vergelijking tussen ratio's op de ruwheidsreductie

Om de invloed van de verhouding na te gaan, wordt ervoor gekozen om van elke coatingformulatie 30 lagen aan te brengen op het PA-12 substraat. Uit deze testen blijkt dat de ruwheid begint te dalen na de fractie 0,11 (verhouding 1/9) en blijft dalen tot de fractie 0,2 (verhouding 1/5). Vervolgens stijgt de ruwheid terug geleidelijk aan. De minimale gemeten ruwheid heeft een Pa-waarde van $2,3 \mu\text{m} \pm 0,37 \mu\text{m}$.



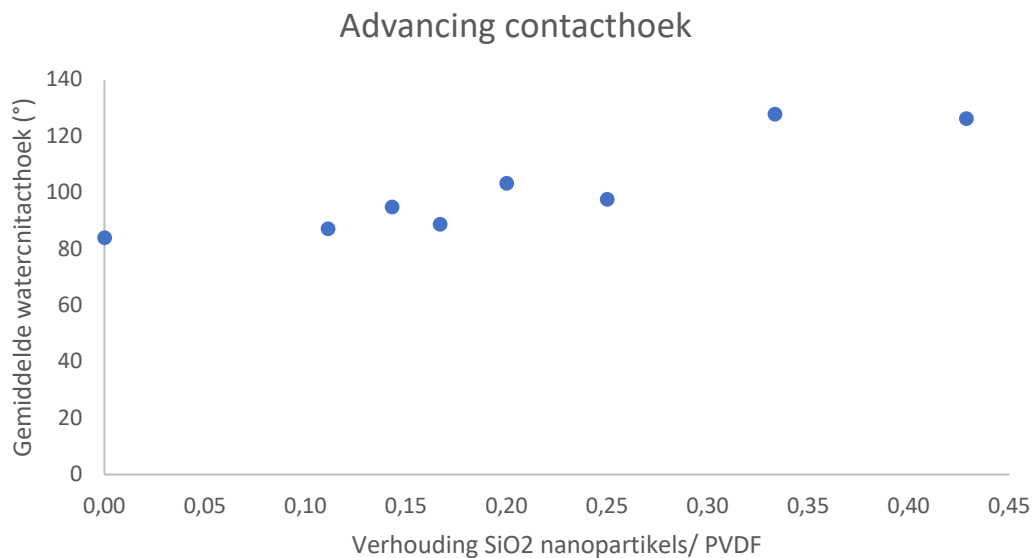
Grafiek 21: Invloed van de fractie aan silica op de ruwheid na aanbreng van 30 lagen

Tabel 3: Samenvattende tabel invloed verhouding nanopartikels t.o.v. PVDF

Verhouding	Aantal lagen	Gemiddelde ruwheid (μm)
0	0	$16,4 \pm 2,7$
1/9	20	$8,0 \pm 0,9$
	25	$11,0 \pm 2,9$
	30	$6,7 \pm 0,1$
1/7	26	$4,2 \pm 0,7$
	28	$4,1 \pm 0,7$
	30	$4,7 \pm 0,7$
	32	$3,6 \pm 0,3$
	34	$5,5 \pm 0,5$
	36	$6,1 \pm 1,0$
1/6	26	$6,5 \pm 0,4$
	28	$5,3 \pm 0,8$
	30	$4,5 \pm 0,4$
	32	$3,6 \pm 0,6$
	34	$4,6 \pm 0,0$
	36	$3,7 \pm 0,3$
1/5	24	$3,9 \pm 0,1$
	26	$2,5 \pm 0,4$
	28	$1,8 \pm 0,5$
	30	$2,3 \pm 0,2$
	32	$3,4 \pm 0,5$
1/4	20	$4,1 \pm 0,4$
	22	$4,0 \pm 0,5$
	24	$3,5 \pm 0,4$
	26	$3,6 \pm 0,3$
	28	$3,4 \pm 0,3$
	30	$3,5 \pm 0,4$
	32	$2,7 \pm 0,2$
	34	$2,7 \pm 0,2$
	36	$3,0 \pm 0,2$
1/3	26	$2,7 \pm 0,4$
	28	$2,3 \pm 0,1$
	30	$3,7 \pm 0,1$
	32	$4,1 \pm 0,4$
	34	$4,7 \pm 0,6$
3/7	20	$3,9 \pm 0,9$
	25	$7,2 \pm 0,4$
	30	$5,6 \pm 1,7$

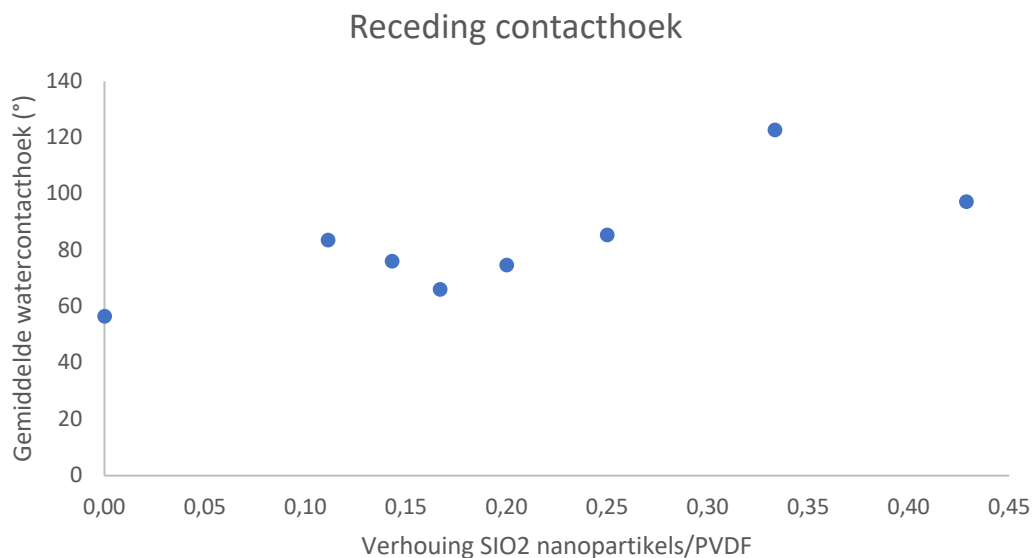
6.2.1.9 Vergelijking hydrofobe eigenschappen

Om de invloed van de nanopartikels op de hydrofobe eigenschappen na te gaan, wordt ervoor gekozen om op elke coatingformulatie 30 lagen aan te brengen. Uit grafiek 22 blijkt dat de invloed van de nanopartikels pas zichtbaar wordt bij een formulatie bestaande uit 3,75 m% PVDF en 1,25 m% silica nanopartikels. Vanaf deze verhouding wordt er een receding watercontacthoek opgemeten van ongeveer 130 °.



Grafiek 22: Invloed van de verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF op de advancing contacthoek

Naast de advancing contacthoek wordt ook de receding opgemeten. Uit deze resultaten blijkt dat na het aanbrengen van 30 lagen de hoogste watercontacthoek tevens wordt bekomen bij de coatingformulatie die 4,75 m% PVDF en 1,25 m% silica nanopartikels bevat. Bij deze formulatie wordt er een contacthoek van 123 ° bekomen. Het verschil van de advancing en receding contacthoek blijkt slechts 7 ° te zijn.



Grafiek 23: Invloed van de verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF op de receding contacthoek

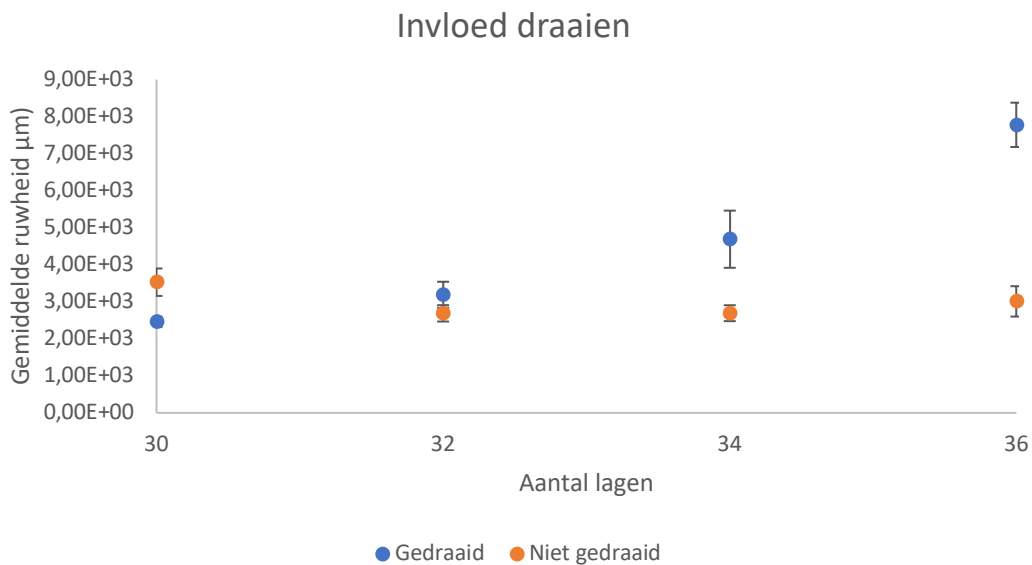
6.2.2 Invloed sprayrichting

Doordat de SLS-substraten geprint worden in dezelfde richting en het sprayen steeds een gelijklopende oriëntatie bevat ontstaat er een gestructureerde ruwheid. Daarom is het belangrijk om ook te onderzoeken wat er verandert als de sprayrichting wordt aangepast.

Om de invloed van de sprayrichting te testen, wordt ervoor gekozen om de substraten om de vijf lagen 90° te draaien. De gebruikte coatingformulatie voor dit experiment bestaat uit 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikels. Indien de coatingformulatie altijd in dezelfde richting wordt aangebracht kunnen er plaatselijke coatingophopingen plaatsvinden.

Uit grafiek 25 blijkt dat als de substraten niet gedraaid worden om de vijf lagen, de ruwheid bij een verschillend aantal lagen constant blijft. Daarnaast blijkt ook uit grafiek 25 dat als de substraten wel gedraaid worden, de ruwheid aanzienlijk wijzigt. De laagste ruwheid wordt bekomen na aanbreng van 30 lagen. De Pa-waarde is op dat ogenblik $2,4 \mu\text{m} \pm 0,14 \mu\text{m}$.

Uit de watercontacthoekmeting blijkt dat het al dan niet draaien tijdens het sprayen geen invloed heeft op de advancing en receding contacthoeken (zie grafieken 25 en 26).



Grafiek 24: Invloed van substraat draaiing op de ruwheid



Grafiek 25: De advancing contacthoek opgemeten bij gedraaide en niet gedraaide substraten



Grafiek 26: De receding contacthoek opgemeten bij gedraaide en niet gedraaide substraten

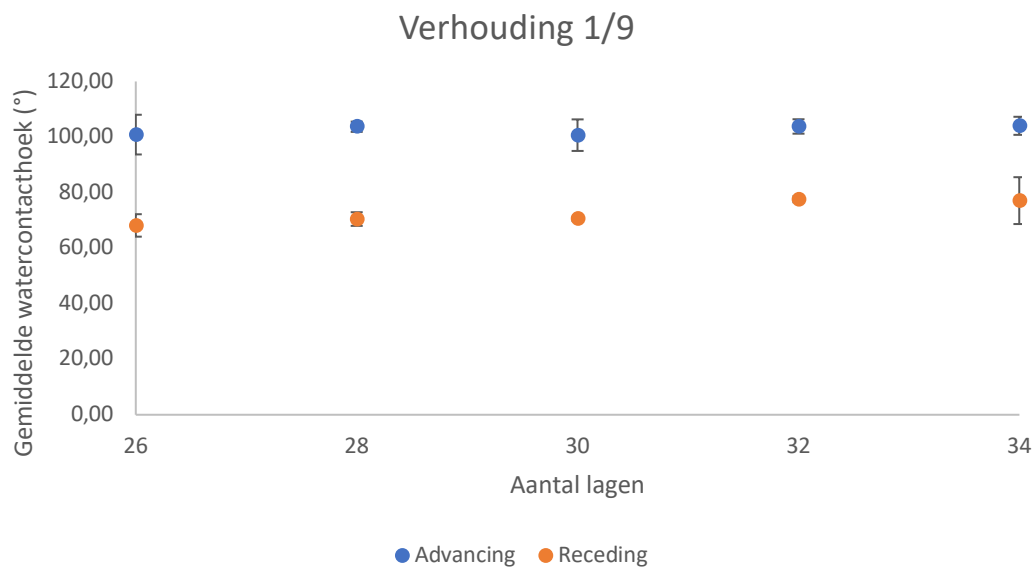
6.2.3 Invloed nanopartikelgrootte

Tijdens de vorige experimenten werd er gebruik gemaakt van nanopartikels met afmetingen tussen 5-15 nm, maar gedurende deze testen wordt er gekozen voor poedervormige nanopartikels met een grootte van 100 nm. Door het gebruik van deze nanopartikels wordt een snellere ruwheidsreductie verwacht. Daarnaast wordt vermoed dat er betere hydrofobe eigenschappen zullen optreden. Dat wordt verwacht omdat deze nanopartikels een behandeling met koolstof hebben ondergaan.

6.2.3.1 4,5 m% PVDF en 0,5 m% SiO₂ nanopartikels

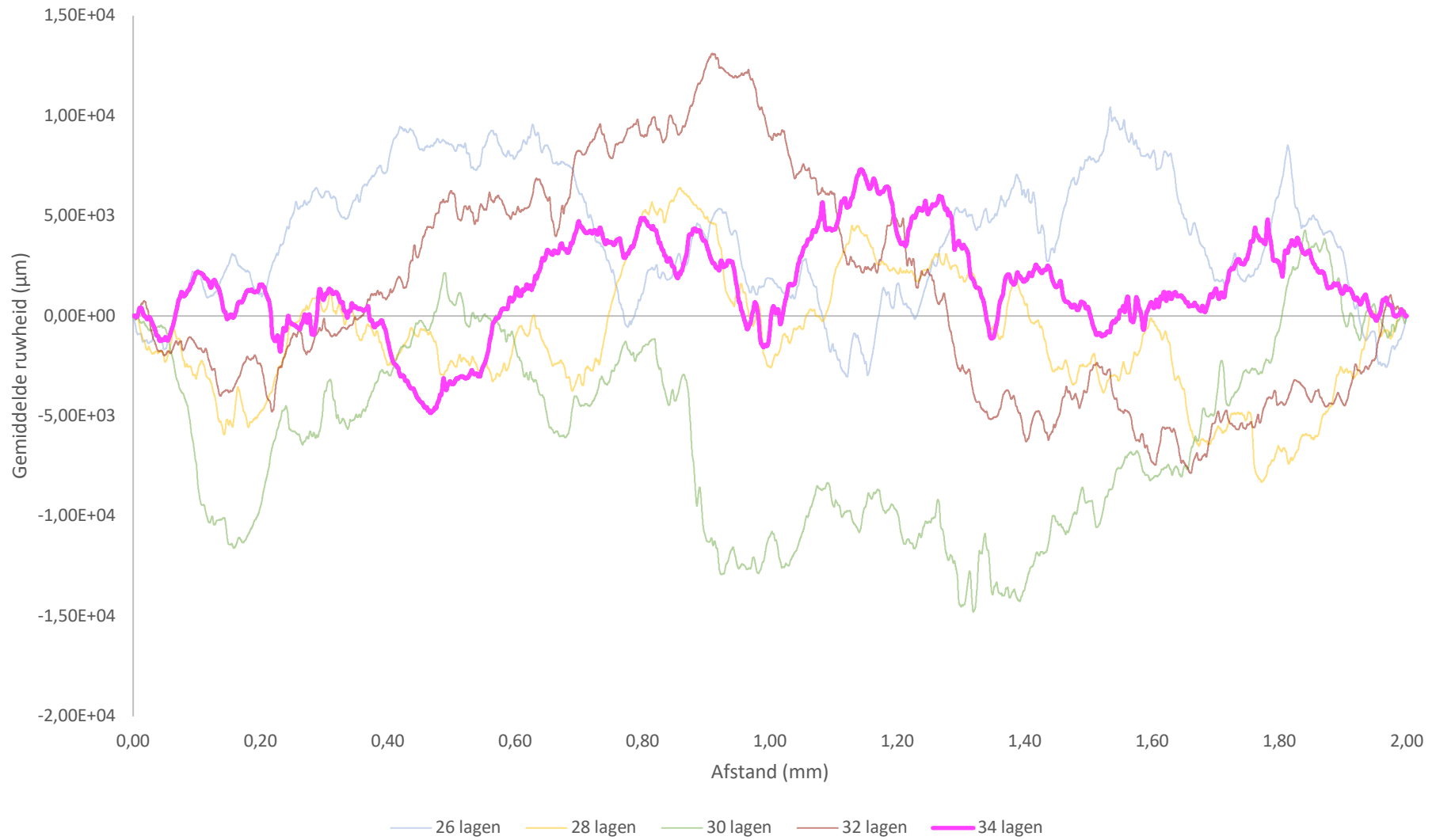
De invloed van de nanopartikelgrootte wordt getest door een coating samen te stellen uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels. Deze formulatie heeft geen invloed op de opgemeten watercontacthoeken. De advancing contacthoek bevat een waarden van 100 ° en de receding contacthoek is nog ongeveer 70 °.

Door 34 lagen van deze combinatie aan te brengen ontstaat de grootste ruwheidsreductie. De laagst gemeten ruwheid bevat een Pa-waarde van $2,8 \mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}$.



Grafiek 27: Opgemeten advancing en receding watercontacthoek van een coating geformuleerd uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels

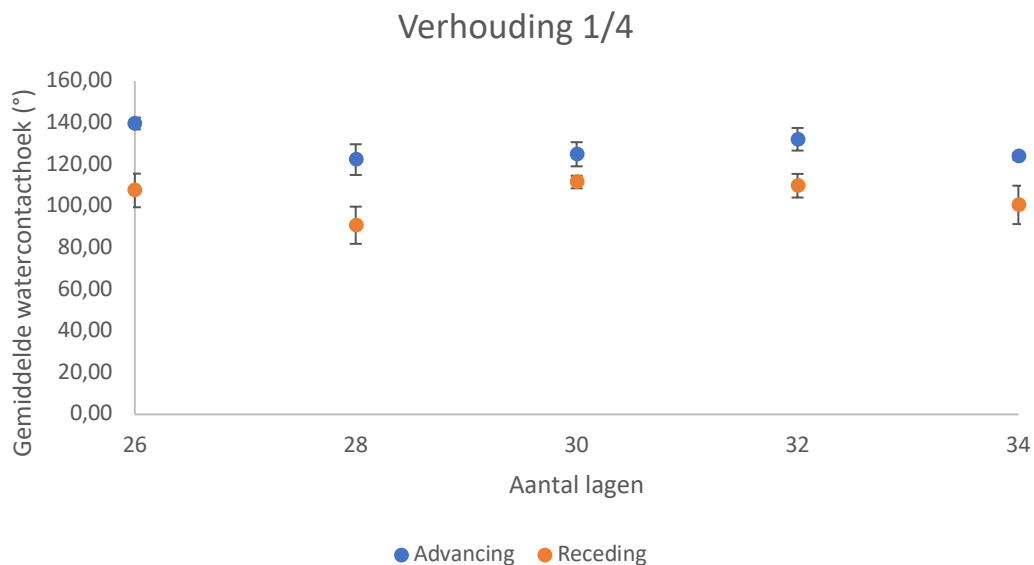
1/9 verhouding



Grafiek 28: Invloed van een coating bestaande uit 4,5 m% PVDF en 0,5 m% nanopartikels op de ruwheid

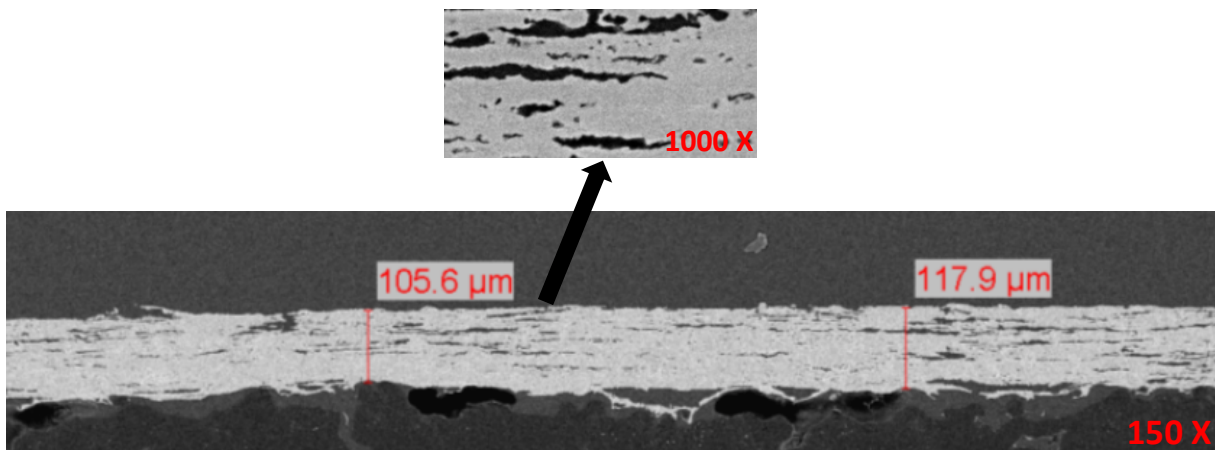
6.2.3.2 4 m% PVDF met 1 m% SiO₂ nanopartikels

Ook wordt de invloed van de coatingformulatie bestaande uit 4 m% PVDF en 1 m% silicananopartikels getest. Door het verhogen van het massapercentage wordt er een ruwheid bekomen van $2,9 \mu\text{m} \pm 0,43 \mu\text{m}$. Deze ruwheid komt ongeveer overeen met deze van de vorige verhouding. Maar bij deze verhouding zorgen de aanwezige nanopartikels wel voor een verhoging van de watercontacthoek. De advancing contacthoek stijgt tot een gemiddelde van ongeveer 130° . Daarnaast stijgt de receding contacthoek ook tot een gemiddelde waarde van ongeveer 105° .



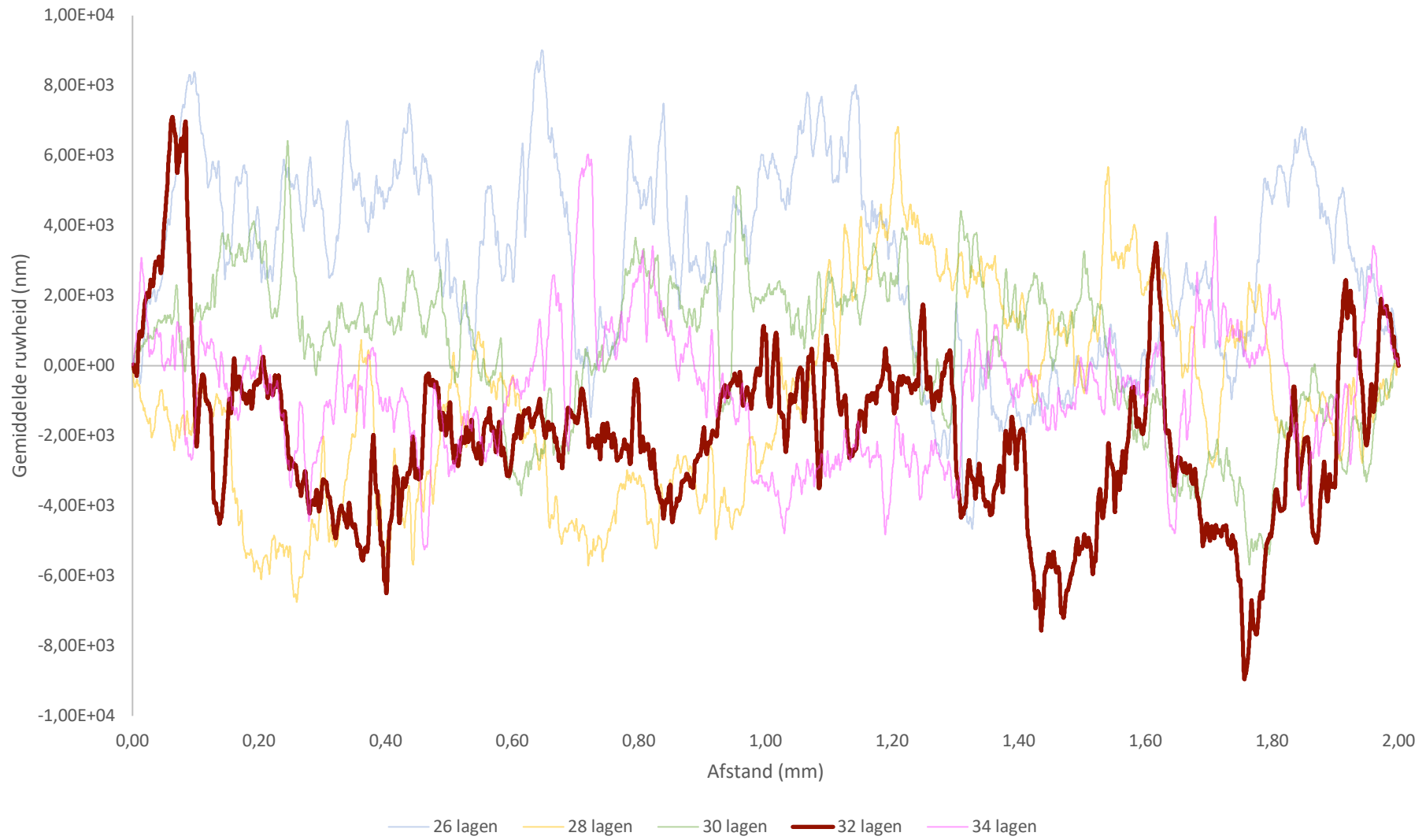
Grafiek 29: Invloed van een coating samengesteld uit 4 m% PVDF en 1m% nanopartikels op de watercontacthoeken

Uit deze afbeelding kan besloten worden dat de coatinglaag egaal is aangebracht. Daarnaast zijn er zwarte strepen in de coating zichtbaar, die wijzen op de aanwezigheid van nanopartikels. Deze strepen geven mogelijk het spraypatroon weer, de coating wordt namelijk laag per laag aangebracht. Om de 10 spraylijnen wordt de nozzle gecleand om verstopping te voorkomen, gedurende deze onderbreking hebben de aanwezige partikels zich al een weg gebaan in de formulatie. Hierdoor zijn er mogelijk geen 30 strepen zichtbaar.



Figuur 28: SEM-beelden 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikel (100 nm)

1/4 verhouding



Grafiek 30: Invloed van 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikels op de ruwheid

6.2.3.3 3,5 m% PVDF en 1,5 m% SiO₂ nanopartikels

Ten slotte wordt de coatingformulatie bestaande uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels ook getest met de grotere nanopartikels. Uit deze testen blijkt dat de hechting tussen de coating en het PA-12 substraat niet goed is, de coating komt namelijk los van het substraat.

Een mogelijke verklaring voor dit voorval is dat er een te hoge hoeveelheid nanopartikels aanwezig zijn waardoor het aanwezige PVDF niet met elkaar gelinkt kan worden.

6.2.3.4 Vergelijking nanopartikelgrootte

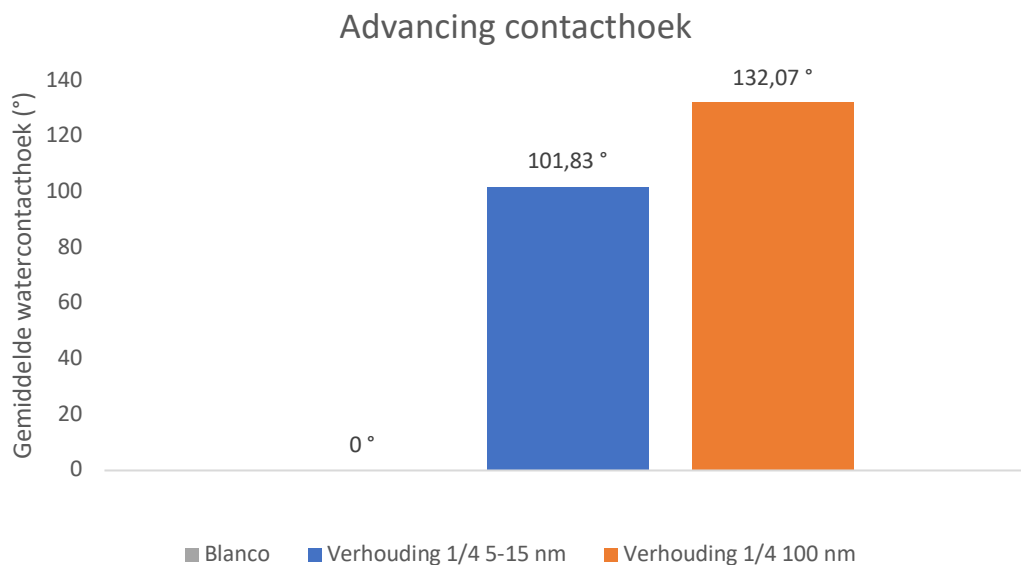
In onderstaande grafiek wordt de invloed van de nanopartikels op de ruwheidsreductie weergegeven. Om deze vergelijking te kunnen maken, wordt voor dezelfde formulatie gekozen en een gelijk aantal lagen. De formulatie bevat namelijk 4m% PVDF en 1m% silica nanopartikels en er worden 32 lagen van deze formulatie aangebracht. Het verschil tussen de twee formulaties zijn de grootte van de nanopartikels. Een combinatie bevat nanopartikels met een grootte van 5-15 nm en de andere nanopartikels met een grootte rond de 100 nm.

Uit grafiek 32 blijkt dat beide formulaties de ruwheid aanzienlijk reduceren, tot ongeveer een overeenkomstige ruwheid.

Tabel 4: Invloed van de nanopartikelgrootte op de ruwheid

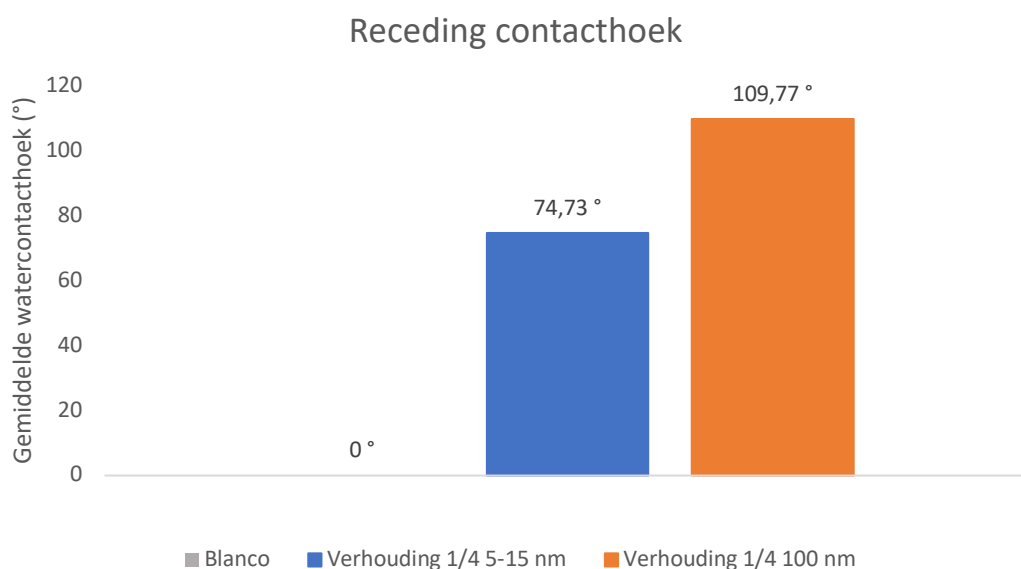
Verhouding	Aantal lagen	Gemiddelde ruwheid (µm)
1/9 (5-15 nm)	20	8,0 ± 0,9
	25	11,0 ± 2,9
	30	6,7 ± 0,1
1/4 (5-15 nm)	20	4,1 ± 0,4
	22	4,0 ± 0,5
	24	3,5 ± 0,4
	26	3,6 ± 0,3
	28	3,4 ± 0,3
	30	3,5 ± 0,4
	32	2,7 ± 0,2
	34	2,7 ± 0,2
1/9 (100 nm)	26	4,4 ± 0,2
	28	5,5 ± 0,5
	30	5,4 ± 0,4
	32	5,9 ± 0,2
	34	2,8 ± 0,8
	36	3,6 ± 0,3
1/4 (100 nm)	26	3,6 ± 0,2
	28	3,6 ± 0,7
	30	3,1 ± 0,0
	32	2,9 ± 0,4
	34	3,3 ± 0,2
	36	4,4 ± 0,5

In onderstaande grafiek wordt de vergelijking tussen de contacthoeken weergegeven. Uit grafiek 31 blijkt dat de formulatie met de grotere nanopartikels zorgt voor een hogere contacthoek. Uit deze grafiek blijkt ook dat het PA-12 substraat een watercontacthoek bevat van 0°.



Grafiek 31: Invloed van de nanopartikelgrootte op de advancing contacthoek

Uit grafiek 32 blijkt dat de formulatie met de grotere partikels tevens zorgt voor de grootste receding contacthoek. Uit deze twee grafieken kan besloten worden dat de grotere nanopartikels zorgen voor betere hydrofobe eigenschappen en dat er ook een kleinere hysteresis wordt bekomen.



Grafiek 32: Invloed van de nanopartikelgrootte op de receding contacthoek

6.2.4 Samenvatting

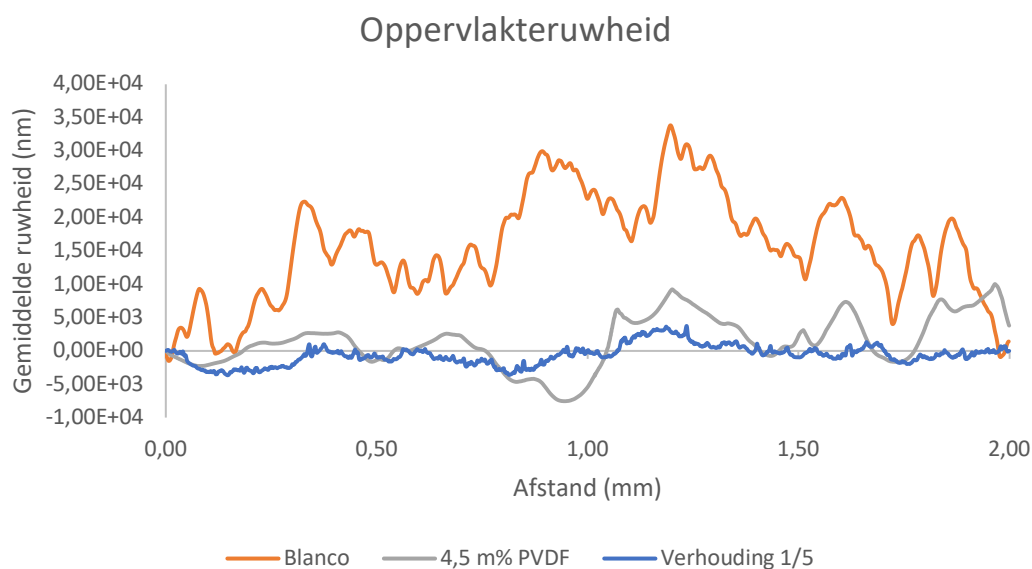
In onderstaande tabel worden de meetresultaten nog eens samengevat. Zo worden links in tabel 5 de coatingformulaties zonder nanopartikels weergegeven samen met de opgemeten ruwheid. Rechts in de tabel staan de coating samenstellingen met nanopartikels samen met de opgetreden ruwheid en de opgemeten watercontacthoeken.

Tabel 5: Samenvattende tabel

m% PVDF	Aantal lagen	Gemiddelde ruwheid (μm)	Verhouding	Aantal lagen	Gemiddelde ruwheid (μm)	Adv wca ($^\circ$)	Rec wca($^\circ$)
0,0	0	14,5 \pm 1,0	0	0	16,4 \pm 2,7	0	0
5,0	22	11,8 \pm 2,0	1/9 (5-15 nm)	20	8,0 \pm 0,9	99,87 \pm 1,08	58,40 \pm 7,22
	24	8,1 \pm 1,9		25	11,0 \pm 2,9	89,40 \pm 8,67	63,87 \pm 2,58
	26	8,2 \pm 1,1		30	6,7 \pm 0,1	91,03 \pm 7,02	62,3 \pm 4,47
	28	9,0 \pm 0,7		26	4,2 \pm 0,7	100,53 \pm 3,29	70,50 \pm 3,09
	30	11,9 \pm 3,3		28	4,1 \pm 0,7	106,60 \pm 10,05	82,83 \pm 14,36
4,5	20	10,4 \pm 1,2	1/7	30	4,7 \pm 0,7	95,03 \pm 4,68	76,00 \pm 1,77
	25	6,9 \pm 0,5		32	3,6 \pm 0,3	85,67 \pm 0,54	62,47 \pm 2,03
	30	5,1 \pm 0,8		34	5,5 \pm 0,5	90,93 \pm 3,39	66,00 \pm 3,65
4,0	20	8,9 \pm 1,0	1/6	36	6,1 \pm 1,0	92,43 \pm 8,86	72,17 \pm 1,96
	25	12,3 \pm 2,9		26	6,5 \pm 0,4	94,43 \pm 4,08	64,37 \pm 5,21
	30	7,2 \pm 1,4		28	5,3 \pm 0,8	97,60 \pm 4,57	65,93 \pm 4,34
3,5	20	14,4 \pm 1,5	1/5	30	4,5 \pm 0,4	88,83 \pm 6,99	66,13 \pm 4,56
	25	10,2 \pm 1,3		32	3,6 \pm 0,6	97,50 \pm 1,71	68,30 \pm 3,33
	30	10,9 \pm 1,8		34	4,6 \pm 0,0	96,67 \pm 3,23	74,03 \pm 4,08
1/4 (5-15 nm)				36	3,7 \pm 0,3	93,3 \pm 4,59	75,07 \pm 1,98
				24	3,9 \pm 0,1	93,80 \pm 0,92	64,80 \pm 6,14
				26	2,5 \pm 0,4	100,93 \pm 0,80	82,27 \pm 8,75
				28	1,8 \pm 0,5	95,33 \pm 2,28	69,23 \pm 1,97
				30	2,3 \pm 0,2	103,47 \pm 1,96	74,63 \pm 3,32
1/4 (5-15 nm)				32	3,4 \pm 0,5	102,27 \pm 1,18	78,47 \pm 1,70
				20	4,1 \pm 0,4	101,10 \pm 5,88	79,4 \pm 10,33
				22	4,0 \pm 0,5	101,93 \pm 4,94	74,77 \pm 5,17
				24	3,5 \pm 0,4	97,10 \pm 3,25	70,07 \pm 4,79
				26	3,6 \pm 0,3	110,10 \pm 2,78	85,23 \pm 2,89
				28	3,4 \pm 0,3	120,23 \pm 0,84	83,37 \pm 4,19
				30	3,5 \pm 0,4	97,67 \pm 3,35	85,37 \pm 10,83
				32	2,7 \pm 0,2	102,67 \pm 1,84	71,07 \pm 7,20
1/3				34	2,7 \pm 0,2	101,83 \pm 1,75	74,73 \pm 0,90
				36	3,0 \pm 0,2	83,93 \pm 10,25	57,07 \pm 9,85
				26	2,7 \pm 0,4	132,50 \pm 3,18	124,87 \pm 4,22
				28	2,3 \pm 0,1	128,17 \pm 3,54	112,67 \pm 5,16
				30	3,7 \pm 0,1	127,87 \pm 7,51	122,70 \pm 7,35
3/7				32	4,1 \pm 0,4	129,60 \pm 1,94	118,77 \pm 5,76
				34	4,7 \pm 0,6	134,47 \pm 7,39	110,57 \pm 6,05
				20	3,9 \pm 0,9	145,87 \pm 1,35	142,60 \pm 1,39
1/9 (100 nm)				25	7,2 \pm 0,4	151,90 \pm 9,06	138,43 \pm 6,37
				30	5,6 \pm 1,7	126,43 \pm 7,19	97,13 \pm 7,68
				26	4,4 \pm 0,2	100,87 \pm 7,15	68,17 \pm 4,05
				28	5,5 \pm 0,5	103,70 \pm 1,85	70,47 \pm 2,45
				30	5,4 \pm 0,4	100,67 \pm 5,68	70,57 \pm 0,78
1/4 (100 nm)				32	5,9 \pm 0,2	103,80 \pm 2,60	77,60 \pm 1,06
				34	2,8 \pm 0,8	104,03 \pm 3,25	77,10 \pm 8,44
				36	3,6 \pm 0,3	97,13 \pm 3,82	62,67 \pm 2,88
				26	3,6 \pm 0,2	139,63 \pm 2,82	107,50 \pm 8,07
				28	3,6 \pm 0,7	122,30 \pm 7,38	90,80 \pm 8,92
1/4 (100 nm)				30	3,1 \pm 0,0	124,87 \pm 5,80	111,53 \pm 3,01
				32	2,9 \pm 0,4	132,07 \pm 5,43	109,77 \pm 5,68
				34	3,3 \pm 0,2	123,83 \pm 1,60	100,57 \pm 9,21
				36	4,4 \pm 0,5	129,87 \pm 2,23	106,70 \pm 7,35

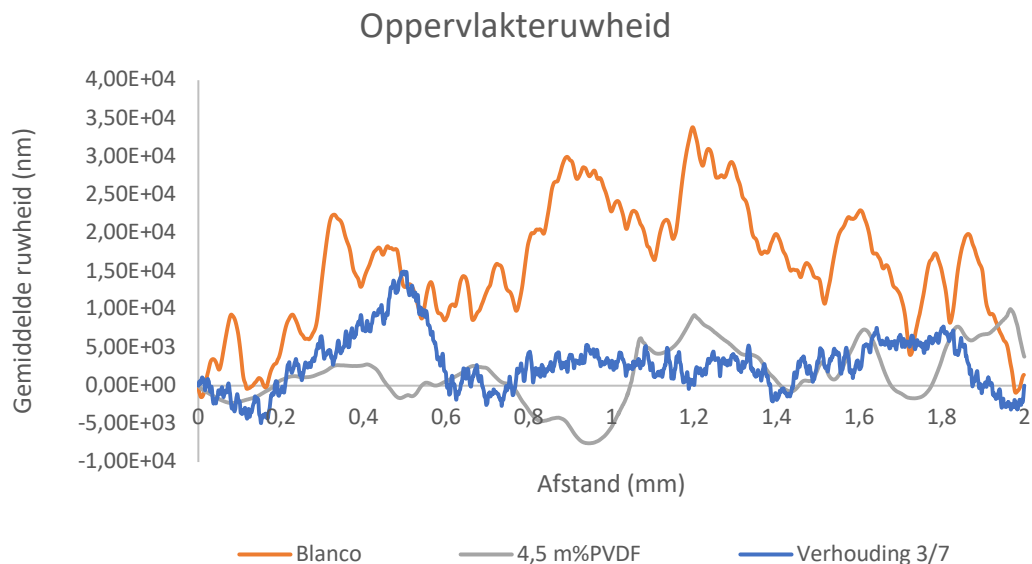
Hoofdstuk 7 Conclusie en discussie

In onderstaande grafiek wordt de vergelijking gemaakt tussen de blanco en formulaties met en zonder nanopartikels die de ruwheid het meeste reduceren. Uit grafiek 35 is duidelijk af te leiden dat de coatingformulatie die 4,5 m% PVDF bevat en aangebracht is met 30 lagen de ruwheid al aanzienlijk verlaagd. Uit dezelfde grafiek blijkt dat de coating bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels, aangebracht met 28 coatinglagen de ruwheid het meeste reduceerd.



Grafiek 33: Vergelijking tussen blanco en de best ruwheidsreducerende formulaties

Uit grafiek 36 blijkt dat bij de formulatie die 4,5 m% PVDF bevat niet echt een zaagtandstructuur aanwezig is in het profiel. Uit dezelfde grafiek blijkt ook dat deze bij een 3/7 verhouding silica nanopartikels t.o.v. PVDF deze wel aanwezig is. Uit metingen met de watercontacthoekmeter blijkt dan ook dat formulatie bestaande uit 3,75 m% PVDF en 1,75 m% silica nanopartikels aangebracht met 28 coatinglagen de beste hydrofobe eigenschappen bezit



Grafiek 34: Ruwheidsvergelijking tussen de blanco en de formulaties met de beste hydrofobe eigenschappen

Uit de resultaten kan besloten worden dat de ruwheid van een blanco substraat aanzienlijk kan verlaagd worden door de aanbreng van een coatingformulatie bestaande uit 4,5 m%, waarvan 30 lagen moeten aangebracht worden. De ruwheid van een origineel substraat heeft een gemiddelde waarde van 14,5 μm , die kan verlaagd worden door de aanbreng van bovenstaande formulatie tot 5,1 μm . Dit betekent dat de ruwheid met 73% is verminderd.

Door toevoeging van de juiste coatingsamenstelling kan de ruwheid nog verder gereduceerd worden. De coatingformulatie bestaande uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels (5-15 nm) laat de ruwheid afnemen tot 1,8 μm na aanbreng van 28 lagen. Deze formulatie zorgt voor een ruwheidsverlaging van maar liefst 89%. Met deze ruwheidsvermindering wordt de manuele nabehandelingmethode zo goed als geëvenaard.

Naast de ruwheidsreductie bestond de opdracht er ook uit om onderzoek uit te voeren naar hydrofobe eigenschappen. Pas vanaf de verhouding 1/3 silica nanopartikels t.o.v. PVDF vindt er een stijging plaats in de watercontacthoek. De coatingformulatie bestaande uit 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels zorgen voor de hoogste contacthoeken. De opgemeten advancing contacthoek bekommt een waarde van 152° en de receding contacthoek heeft een waarde van 138°. Dit betekent dat deze formulatie voldoet aan de easy-to-clean eisen. Namelijk een advancing contacthoek van 150° en een hysteresis kleiner dan 15°. Bij deze formulatie is de ruwheid wel terug gestegen tot 7,2 μm . Hieruit kan besloten worden dat voor het ontstaan van hydrofobe eigenschappen een bepaalde ruwheid vereist is.

Ten slotte moet nog opgemerkt worden dat de resultaten onderhevig zijn aan grote fluctuaties. Door de reproduceerbaarheid van de coatingformulatie samengesteld uit 4,2 m% PVDF en 0,8 m% te onderzoeken, wordt opgemerkt dat de ruwheidsreductie afhankelijk is van het gebruikte substraat. Er zit een zeer grote fluctuatie op de ruwheid van de blanco substraten uit verschillende productieruns waardoor ook de ruwheid gemeten na het aanbrengen van de coating met dezelfde parameters danig kunnen variëren. Echter zijn alle experimenten in deze thesis (buiten de reproductietesten) uitgevoerd op SLS-substraten

vanuit dezelfde productierun waarbij de ruwheid van deze blanco substraten binnen een zeer nauw bereik vallen.

Er kan nog verder onderzoek worden uitgevoerd naar de samenstelling van de formulatie. Zo kan experimenteel bepaald worden of het mogelijk is om zowel een lage ruwheid als easy-to-clean eigenschappen te bekomen. Een mogelijke denkpiste om aan deze eisen te voldoen, is om eerst de ruwheid te reduceren door enkel een coating bestaande uit PVDF aan te brengen en vervolgens enkele lagen van een suspensie met een hoge nanopartikelconcentratie.

Literatuurlijst

- [1] “Organext - Nanotechnology for a sustainable future - Partners”, 2018. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.organext.org/nl/partners/imomec.html>. [Geraadpleegd: 21-mrt-2018].
- [2] “Engineering-materials-amp-applications-(EMAP)”. [Online]. Beschikbaar op: [https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/Engineering-materials-amp-applications-\(EMAP\).html](https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/Engineering-materials-amp-applications-(EMAP).html).
- [3] M. Linzas en S. Slegers, “Het reduceren van de oppervlakteruwheid van additive manufacturing producten met behulp van ultrasoon spraycoaten”, UHasselt, 2017.
- [4] B. L. Feng *e.a.*, “Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial”, *Adv. Mater.*, vol. 14, nr. 24, pp. 1857–1860, 2002.
- [5] A. Marmur, “The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability”, *Langmuir*, vol. 20, nr. 9, pp. 3517–3519, 2004.
- [6] J. Stryckers *e.a.*, “Layer formation and morphology of ultrasonic spray coated polystyrene nanoparticle layers”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, nr. 6, pp. 1441–1446, 2016.
- [7] “Wat is het verschil tussen 3D printen en Additive Manufactur”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.oceanz.eu/wat-is-het-verschil-tussen-3d-printen-en-additive-manufacturing/>. [Geraadpleegd: 10-mei-2018].
- [8] “Selective Laser Sintering (SLS) | FabLab+”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.fablabplus.be/3d-printen/wat-is-3d-printen-2/soorten-3d-printen/selective-laser-sintering-sls/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [9] “3D Printing Processes”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.printspace3d.com/what-is-3d-printing/3d-printing-processes/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [10] Evonik Industry, “High performance polyamide 12 based on a 100% renewable resource”, nr. February, pp. 1–2, 2015.
- [11] “PA 12 - Promolding”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.promolding.nl/pa12/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [12] “Nylon 12 pellets, 5 mm | Sigma-Aldrich”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181161?lang=en®ion=US>. [Geraadpleegd: 10-mei-2018].
- [13] “Gratis woordenboek | Van Dale”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.vandale.nl/gratis-woordenboek/nederlands/betekenis/coating#.WtcQPS-iHfZ>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [14] “Investigating the Impact of Particle Characteristics on Suspension Rheology”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13727>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [15] “Oppervlaktetspanning: inkttest”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.tesa.nl/wikitapia/hoe-kunt-u-de-toekomst-zien-met-een-inktbolletje.html>. [Geraadpleegd: 08-mei-2018].
- [16] “Wetting”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion/wetting>. [Geraadpleegd: 08-mei-2018].
- [17] info, “verbeteren functionele eigenschappen coatings nanodeeltjes_SIRRIS_VOMINFO 1-16”.
- [18] “Grensvlakenergie | NAEFF”. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.naeff.nl/nl/kunststof-encyclopedie/grensvlakenergie>. [Geraadpleegd:

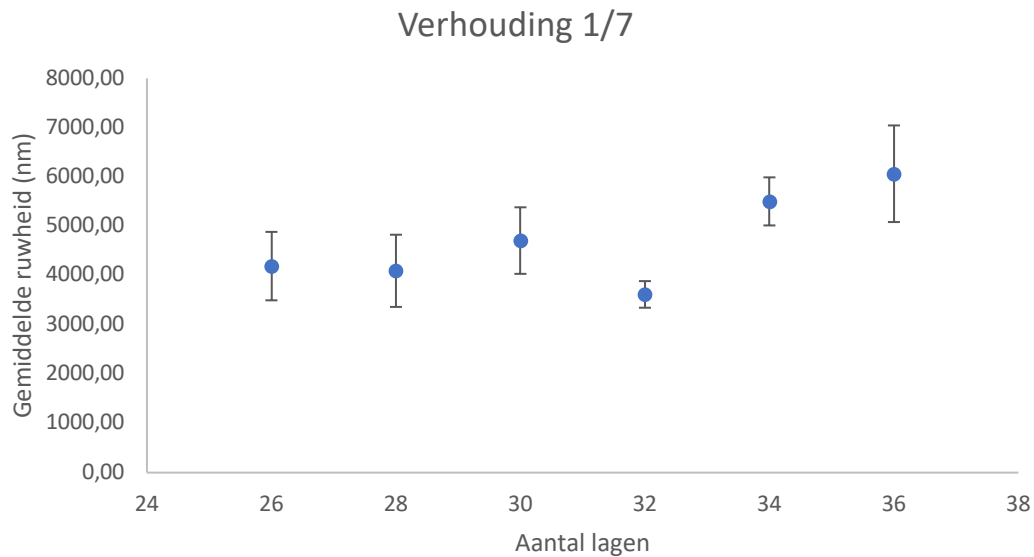
- 08-mei-2018].
- [19] “Technical Industrial Co., Ltd”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.technical.com.hk/troubleshooting03.php>. [Geraadpleegd: 08-mei-2018].
- [20] “Do ceramic coatings prevent swirls? – It’s Better Waxed”. [Online]. Beschikbaar op: <https://itsbetterwaxed.com/blogs/detailing-tips/84593412-do-ceramic-coatings-prevent-swirls>. [Geraadpleegd: 08-mei-2018].
- [21] M. Zhang, S. Feng, L. Wang, en Y. Zheng, “Lotus effect in wetting and self-cleaning”, *Biotribology*, vol. 5, pp. 31–43, 2016.
- [22] N. A. Patankar, “Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars”, *Langmuir*, vol. 20, nr. 19, pp. 8209–8213, 2004.
- [23] “How Ultrasonic Nozzles Work - Sono-Tek Corporation”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/how-ultrasonic-nozzles-work/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [24] E. A. J. Burke, “Piëzo-elektrische kwarts : een swingend mineraal”, vol. 22, nr. 4, pp. 94–97, 1941.
- [25] “Ultrasoon spraycoaten heeft de toekomst in additive manufacturing - Mechatronica&Machinebouw”, 2016. [Online]. Beschikbaar op: <https://www.mechatronicamachinebouw.nl/artikel/ultrasoon-spraycoaten-heeft-de-toekomst-in-additive-manufacturing-46838.html>. [Geraadpleegd: 11-apr-2018].
- [26] “Impact EDGE Air Shaping Technology”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/impact/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [27] “Drop Size and Distribution - Sono-Tek Corporation”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.sono-tek.com/drop-size-and-distribution/>. [Geraadpleegd: 08-mei-2018].
- [28] “Chapter 1. Particle Size Analysis”.
- [29] Mahmood Aliofkhaezai en Jeong-Bong Lee, *Surface energy*. 2015.
- [30] T. H. E. A. I. Network, “Works for You”, *New York*.
- [31] “Roughness Parameters - Rubert & Co Ltd”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.rubert.co.uk/faqs/roughness-parameters/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [32] “3 Steps to Understanding Surface Texture - Digital Metrology”. [Online]. Beschikbaar op: <http://digitalmetrology.com/3-steps-understanding-surface-texture/>. [Geraadpleegd: 18-apr-2018].
- [33] “Wat is viscositeit”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.inven.nl/watviscositeit.html>. [Geraadpleegd: 11-mei-2018].
- [34] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2016.
- [35] “Scanning Electron Microscopy (SEM) Technology Overview”. [Online]. Beschikbaar op: <http://www.nanoimages.com/sem-technology-overview/>. [Geraadpleegd: 10-mei-2018].
- [36] M. Boban, K. Golovin, B. Tobelmann, O. Gupte, J. M. Mabry, en A. Tuteja, “Smooth, All-Solid, Low-Hysteresis, Omniphobic Surfaces with Enhanced Mechanical Durability”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, nr. 14, pp. 11406–11413, 2018.

Bijlage

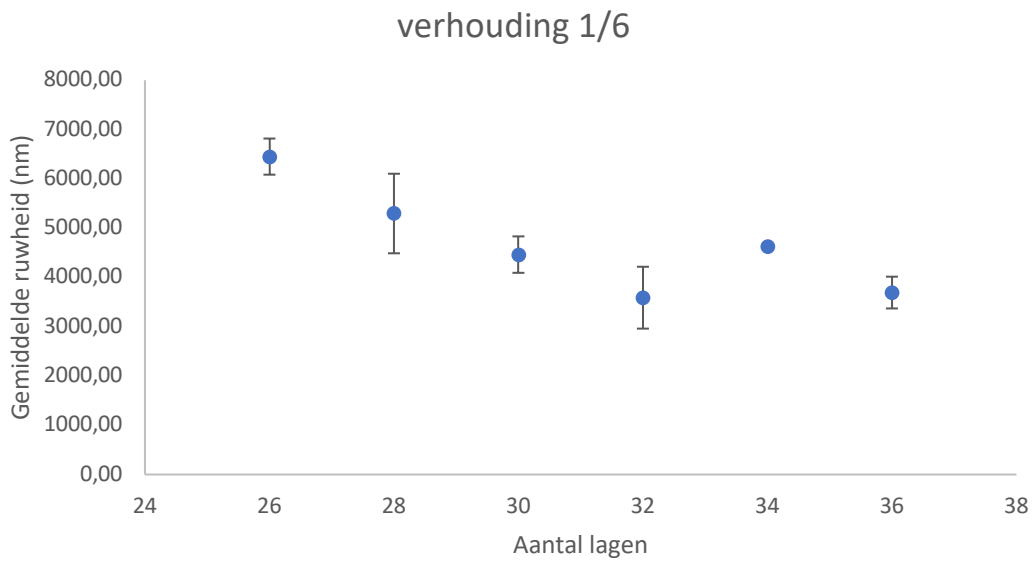
Deze grafieken hieronder zijn metingen die niet in de thesis zijn opgenomen omdat ze niet relevant waren voor het verklaren van de resultaten. Ze zijn echter wel uitgevoerd en worden voor de volledigheid toegevoegd in deze bijlage.



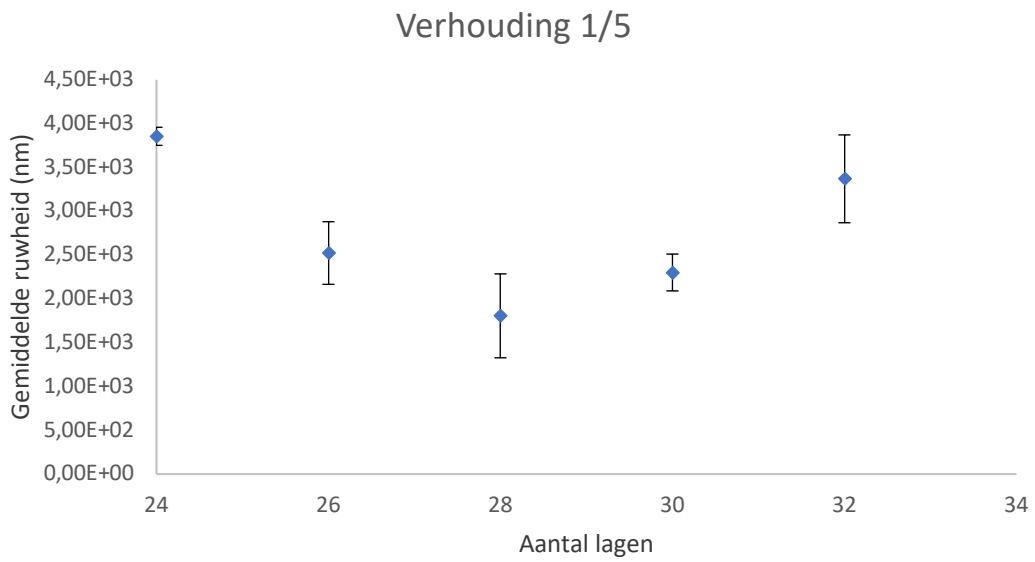
Grafiek 35: Ruwheidsvergelijking 4,5 m% PVDF en 0,5 m% silica nanopartikels



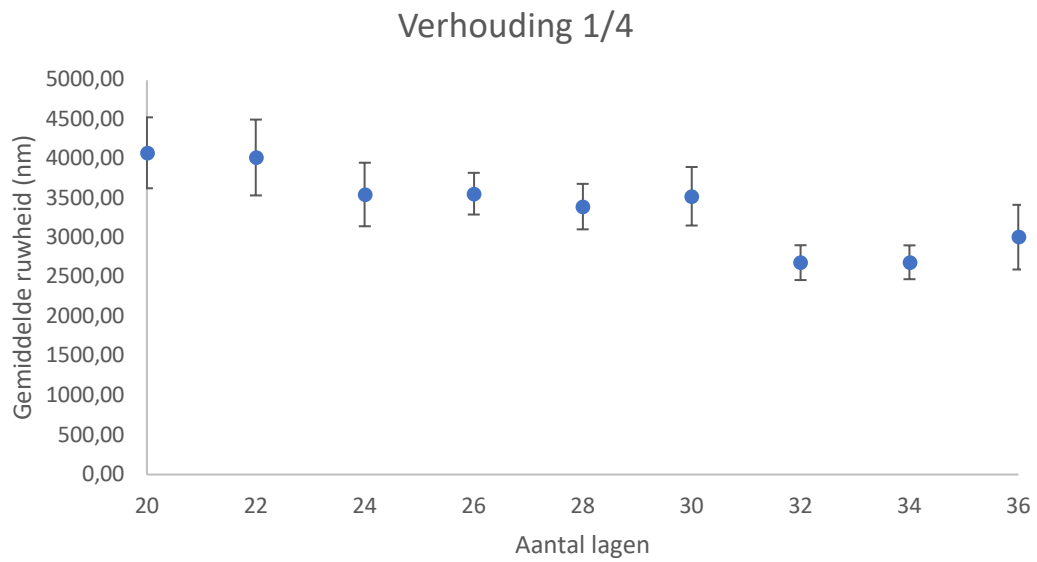
Grafiek 36: Ruwheidsvergelijking 4,4 m% PVDF en 0,6 m% silica nanopartikels



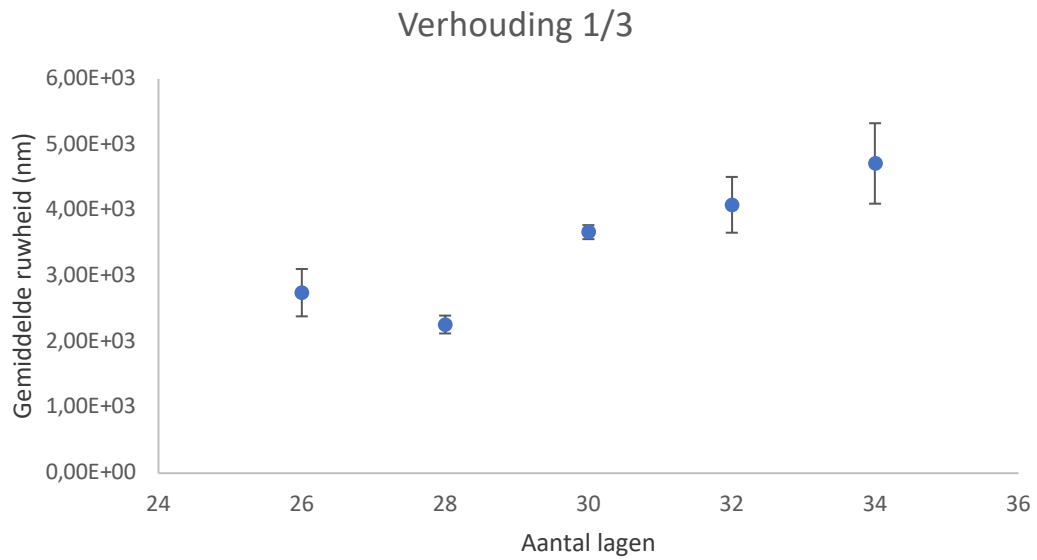
Grafiek 37: Ruwheidsvergelijking 4,3 m% PVDF en 0,7 m% PVDF



Grafiek 38: Ruwheidsvergelijking 4,2 m% PVDF en 0,8 m% silica nanopartikels

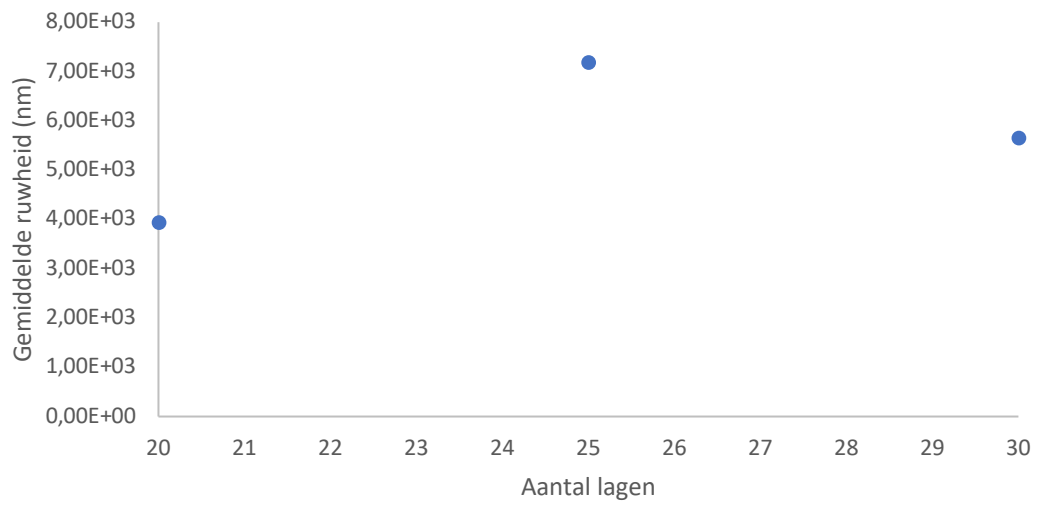


Grafiek 39: Ruwheidsvergelijking 4 m% PVDF en 1 m% silica nanopartikels



Grafiek 40: Ruwheidsvergelijking 3,75 m% PVDF en 1,25m% silica nanopartikels

Verhouding 3/7



Grafiek 41: Ruwheidsvergelijking 3,5 m% PVDF en 1,5 m% silica nanopartikels

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:
Invloed van nanodeeltjes op coatingeigenschappen van Selective Laser Sintered (SLS) substraten

Richting: **master in de industriële wetenschappen: chemie**
Jaar: **2018**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Bynens, Dana

Datum: **12/06/2018**