

**Überströmungsverhalten von
lufthaltenen Oberflächen unter Wasser
und deren diffusive Selbsterneuerung
durch eine Membran**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Ingo Medebach

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019

Referent:
Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel
PD Dr. rer. nat. Dr. rer. medic. Michael Hirtz

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Benetzung von Oberflächen mit Wasser	3
2.2 Lufthaltung	5
2.2.1 Biologische Vorbilder	6
2.2.2 Lufthaltung zur Reibungsreduktion	6
3 Herstellungsprozesse und Messmethode der verwendeten Proben	11
3.1 Stereolithographie	11
3.2 Abformungen auf Silikonbasis	12
3.3 Herstellung der Membranproben	14
3.4 Messung von Luftsichten unter Wasser	16
4 Überströmungs- und Stabilitätsmessung an lufthaltenden Strukturen	21
4.1 Überströmungsverhalten makroskopischer, lufthaltender Strukturen	21
4.1.1 Messaufbau und Probenherstellung	21
4.1.2 Messung	23
4.1.3 Analyse des Überströmungsverhaltens	30
4.2 Lufthaltung an mikroskopischen Strukturen	32
4.2.1 Industriell verfügbare mikrostrukturierte Vorlagen	32
4.2.2 Probenerstellung auf Basis von Hakenband	34
4.2.3 Modifikation und Scale Up	36
4.2.4 Reibungsreduktionsmessungen mittels Durchflusskanal	40
4.2.5 Modellboot und Umströmungsprofil	44
4.3 Langzeitstabilität von lufthaltenden Strukturen	47
4.4 Zusammenfassung	50
5 Selbstregeneration von Luftsichten durch eine Membran: Recharging-Effekt	53
5.1 Beobachtung einer sich erneuernden Luftsicht	53
5.2 Theorie der Langzeitstabilität von Luftsichten unter Wasser	55
5.3 Messungen des Lufterneuerungseffektes	59
5.3.1 Verifizierung der Stabilitätsgleichung	60
5.3.2 Bestimmung der Rate beim Recharging-Effekt	64
5.3.3 Abhängigkeit von der Membrandicke	67
5.3.4 Abhängigkeit von der Temperatur	72
5.4 Diffusive Zusammenhänge	76
5.5 Recharging-Effekt bei alternativen Materialien	82
5.6 Betrachtung der Energiebilanz und der Leistung	83
5.7 Anwendungsmöglichkeiten	85
5.8 Zusammenfassung	88
6 Zusammenfassung	91

Literaturverzeichnis	102
Abbildungsverzeichnis	103
Tabellenverzeichnis	105

1. Einleitung

Wasser ist eine faszinierende Substanz, die den Großteil unseres Planeten bedeckt. Alles die gleichen H₂O Moleküle, und doch sieht es jedes Mal anders aus wenn ich runter schaue.

Botschaft von der ISS - Alexander Gerst [1]

Bereits aus dem Weltall sieht man, dass Wasser eine entscheidende Rolle auf unserem Planeten spielt. 71% der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt. Nicht nur als Hauptbestandteil des menschlichen Körpers [2] und als Lebensmittel wird das Wasser vom Menschen benötigt, sondern auch als verbindender Bestandteil unserer vernetzten Zivilisation.

Schon vor über 3000 Jahren wurden Gewässer als Transportwege genutzt. Abgelegenste Lebensräume wurden erschlossen [3] und der Handel von Gütern vereinfacht und beschleunigt [4]. Auch heute werden durch die Industrialisierung und Globalisierung immer mehr Waren über Wasserwege transportiert. In dem Jahr 2014 wurden mehr als 90% aller Waren weltweit mit Schiffen transportiert [5]. Die benötigte Energie zum Transport wird durch die Verwendung von fossilen Brennstoffen gewonnen. Der globale CO₂-Ausstoß von Schiffen hat sich von 229 Mt in 1925 auf 634 Mt im Jahr 2002 vergrößert [6]. Wie alle Ressourcen dieser Welt sind auch die fossilen Brennstoffe begrenzt und ein Umdenken im Umgang mit unserer Umwelt ist erforderlich.

Über Jahrtausende haben sich Flora und Fauna an verschiedenste Überlebensszenarien angepasst [7]. Bei Pflanzen und Tieren haben sich Oberflächen entwickelt, welche unter Wasser getaucht eine Luftsicht halten können [8–14]. Diese Lufthaltung wird durch die Kombination einer speziellen Oberflächenchemie sowie einer mikro- und nanoskaligen Strukturierung erreicht [15]. Somit gibt es Pflanzen und Tiere, die im Wasser nicht nass werden. Diese Eigenschaft könnte von Nutzen für die Schifffahrt sein.

Bei umströmten Objekten reduziert eine umhüllende Luftsicht die Wasserreibung. Ein Einsatz einer solchen Luftsicht an Schiffen führt zu einer Energieersparnis [16–21]. Ebenfalls könnte die Luftsicht einen Bewuchs von Biofilmen behindern [22–25]. Der Einsatz von giftigen Bioziden könnte somit reduziert werden. Derartige Oberflächen wäre somit von großem ökonomischem und ökologischem Wert.

Die größte Herausforderung bei der Entwicklung dieser Oberflächen ist es, die Langzeitstabilität der Luftsicht unter Wasser zu gewährleisten. In bisherigen Arbeiten ist die Lebensdauer einer solchen Luftsicht begrenzt [26–33] oder muss künstlich durch eine Energiezugabe erneuert werden [34–45]. Anhand der Wirkungsweisen von den biologischen Vorbildern entwickelt unsere Arbeitsgruppe künstliche Oberflächen, welche eine Lufthaltung unter Wasser ermöglichen. Augenmerk ist hierbei, eine langzeitstabile unter Wasser

lufthaltende Oberfläche durch die Kombination von Makro-, Mikro- und Nanostrukturierung zu erzeugen.

In dieser Arbeit wird die Lufthaltung von künstlichen Oberflächen bei einer kontinuierlichen Überströmung sowie im statischen Fall untersucht. Bei dynamischen Untersuchungen werden die Mechanismen des Luftverlustes analysiert und evaluiert. Das Probendesign und die Herstellungsprozesse werden mit dem gewonnenen Wissen entsprechend weiterentwickelt. Es werden künstliche Oberflächen geschaffen, die eine stabile Lufthaltung bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von $2 \frac{m}{s}$ ermöglichen. Im statischen Fall werden nicht nur eine dauerhaft stabile Lufthaltung gezeigt, sondern auch Luftsichten, die sich unter Wasser eigenständig erneuern und vergrößern. Eine durchgängig stabile Luftsicht wird über 400 Tage derart realisiert.

Die stabile Luftsicht unter Wasser kommuniziert dabei durch eine Membran mit der Atmosphäre. Stellt sich ein Gradient der Luftfeuchtigkeit ein, so diffundiert die Luft durch die Membran gerichtet in die Luftsicht unter Wasser und füllt diese auf. Treten Verluste der Luftsicht zum Beispiel durch Luftdruckschwankungen oder temporäre, lokale Störungen auf, wird die Luftsicht durch den entdeckten Vorgang ausgeglichen. Dieser Vorgang wird Recharging-Effekt genannt.

Der Recharging-Effekt wird in einem Modell theoretisch beschrieben und anhand verschiedener Experimente bestätigt. Der dreistufige, diffusive Prozess wird detailliert diskutiert und es werden Anwendungsbeispiele entworfen.

Die vorliegende Arbeit beginnt nach dieser Einleitung in Kapitel 2 mit den physikalischen Grundlagen, auf denen diese Dissertation basiert. Ebenfalls werden biologische Vorbilder vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 3 die Herstellungsmethoden der Proben gezeigt. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung einer Messmethode zur Bestimmung der Volumenänderung einer Luftsicht unter Wasser. Es folgt eine Analyse des Überströmungsverhaltens lufthaltender Proben in Kapitel 4.

Anschließend wird die titelgebende diffusive Selbsterneuerung einer Luftsicht unter Wasser in Kapitel 5 vorgestellt. Abschließend folgt eine Zusammenfassung in Kapitel 6, welche einen Ausblick auf künftige Weiterentwicklungen und Anwendungsmöglichkeiten zeigt.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen für eine Lufthaltung unter Wasser diskutiert. Dabei wird die Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen betrachtet. Es folgt die Physik der Benetzung und deren Kenngrößen in Abschnitt 2.1. Die benötigte Kombination aus Benetzungseigenschaften und Strukturierung für eine Lufthaltung wird in Abschnitt 2.2 diskutiert. Eine kleine Auswahl von biologischen Systemen, welche eine Luftsicht unter Wasser ermöglichen, wird in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt. Zum Abschluss des Kapitels wird der Einfluss einer Luftsicht bei einer Strömung beschrieben.

2.1 Benetzung von Oberflächen mit Wasser

Das Zusammenspiel einer flüssigen, einer gasförmigen und einer festen Phase tritt bei dem Kontakt eines Wassertropfens auf einer Oberfläche auf. Das gesamte Verhalten wird als Benetzung bezeichnet. Durch die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle in den jeweiligen Phasen zueinander als auch zu den Molekülen der anderen Phasen entstehen Grenzflächenenergien σ . Die Grenzflächenenergie σ entspricht dem Verhältnis der Energie ΔW , welche benötigt wird um die Grenzfläche um die Fläche ΔA zu vergrößern. Es gilt somit:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A}$$

Bei einem Wassertropfen auf einer Oberfläche sind drei Phasen und somit auch drei Grenzflächenenergien zu betrachten, die Grenzflächenenergie σ_{lg} zwischen Flüssigkeit und Gasphase, die Grenzflächenenergie σ_{ls} zwischen Flüssigkeit und Festkörper sowie die Grenzflächenenergie σ_{sg} zwischen Festkörper und Gasphase. Jede Grenzfläche A erzeugt durch die Wechselwirkung der entsprechenden Moleküle einen energetischen Beitrag. Die Gesamtenergie G ohne Berücksichtigung der Schwerkraft setzt sich zusammen aus:

$$G = A_{lg} \cdot \sigma_{lg} + A_{ls} \cdot \sigma_{ls} - A_{sg} \cdot \sigma_{sg}$$

Im Gleichgewicht wird die Energie durch die Form des Tropfens minimiert. Bei ausreichend kleinen Tropfen und einer ebenen homogenen Oberfläche entspricht die Gleichgewichtsform eines Wassertropfens auf einer Oberfläche die eines Kugelsegmentes. Der charakteristische Winkel mit dem der Tropfen auf der Oberfläche aufliegt wird mit dem Kontaktwinkel Θ beschrieben. In Abbildung 2.1 ist der Kontaktwinkel schematisch gezeigt. Aus den Oberflächenenergien kann dieser mit der Young-Gleichung berechnet werden [46]. Es gilt:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}}$$

Je nach Oberflächenchemie liegen drei verschiedene Benetzungsvarianten vor. Wenn die Oberflächenenergien σ_{sg} größer ist als die Oberflächenenergie σ_{ls} wird der Kontaktwinkel kleiner als $\Theta < 90^\circ$ und die Oberfläche wird als hydrophil beschrieben. Eine hydrophobe Oberfläche entsteht im umgekehrten Fall bei $\sigma_{sg} > \sigma_{ls}$ und einem Kontaktwinkel größer

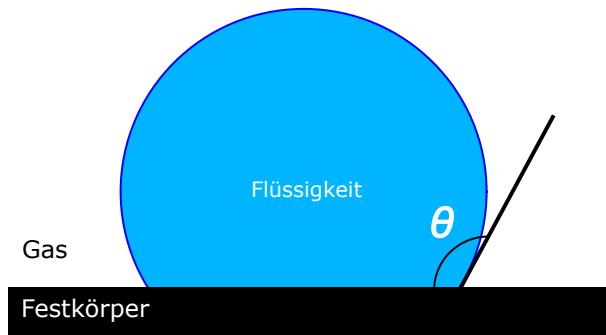


Abbildung 2.1: Kontaktwinkel Θ auf einer ebenen, homogenen Oberfläche. Durch die verschiedenen Grenzflächenenergien der drei Phasen zueinander bildet sich bei Benetzung einer Oberfläche eine materialabhängige Tropfenform aus. Die Benetzung wird mit dem Kontaktwinkel Θ angegeben.

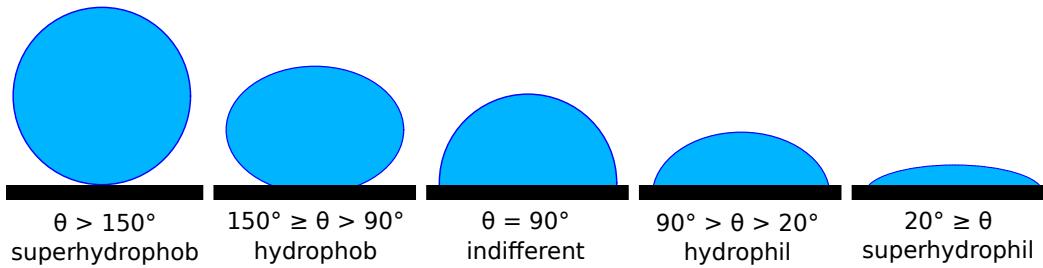


Abbildung 2.2: Unterteilungen der Benetzung von superhydrophob bis superhydrophil. Je nach Wasserkontaktwinkel Θ wird von einer hydrophilen oder hydrophoben Oberfläche gesprochen.

als $\Theta > 90^\circ$. Bei einem Gleichgewicht der Oberflächenenergien $\sigma_{sg} = \sigma_{ls}$ ist der Kontaktwinkel $\Theta = 90^\circ$ und die Oberfläche wird als indifferent bezeichnet. In Abbildung 2.2 sind die Unterteilungen graphisch dargestellt.

Eine weitere Abstufung der Beschreibung wird mit dem Präfix super eingeführt. Oberflächen mit einem Kontaktwinkel $\Theta < 20^\circ$ werden als superhydrophil, Oberflächen mit einem Kontaktwinkel $\Theta > 150^\circ$ als superhydrophob bezeichnet [47–49]. Bei Wasser ist der hydrophobe Wasserkontaktwinkel einer ebenen, chemisch homogenen Oberfläche auf etwa $\Theta \sin 120^\circ$ aufgrund der erreichbaren Oberflächenenergien begrenzt [50].

Eine Erhöhung des Kontaktwinkels kann lediglich über eine zusätzliche Strukturierung der Oberfläche erreicht werden. Dies kann über eine Rauigkeit oder durch die Kombination verschiedener Materialien erfolgen. Eine rau, chemisch homogene Oberfläche verstärkt den Kontaktwinkel in Abhängigkeit von seiner Rauigkeit [51]. Es gilt:

$$\cos \Theta_W = r \cos \Theta$$

Hier ist Θ der Kontaktwinkel der ebenen Fläche, r Rauigkeitsfaktor der Oberfläche und Θ_W der aus der Rauigkeit resultierende Kontaktwinkel. Die Rauigkeit muss klein gegenüber der Tropfengröße sein und der Tropfen muss durchgängig im Kontakt mit der Oberfläche stehen [52]. Die Rauigkeit verstärkt die Benetzungseigenschaften. Somit werden hydrophobe Oberflächen zunehmend hydrophober und hydrophile Oberflächen hydrophiler.

Bei Oberflächen, die zwei verschiedene Grenzflächenenergie besitzen, setzt sich der Kontaktwinkel Θ_{CB} aus den jeweiligen prozentualen Flächenanteilen f_1 und f_2 und deren entsprechenden Kontaktwinkeln Θ_1 und Θ_2 zusammen. Die Konstellation ist in Abbildung 2.3

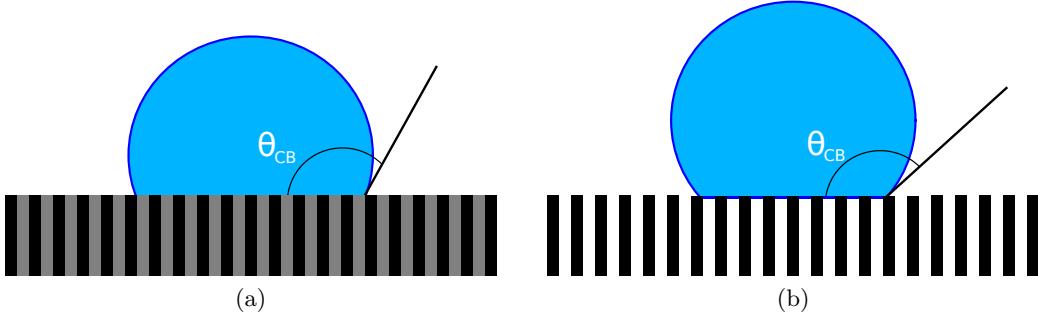


Abbildung 2.3: Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter. (a) Besteht die benetzte Oberfläche aus zwei verschiedenen Materialien setzt sich der Kontaktwinkel aus den beiden Materialien und den entsprechenden Flächenanteilen zusammen. Im Cassie-Zustand gezeigt in (b) liegt der Wassertropfen auf einer Fläche mit vielen Lufteinschlüssen auf.

schematisch. Der Kontaktwinkel wird nach Cassie-Baxter [53] berechnet mit:

$$\cos \Theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \Theta_1 + f_2 \cdot \cos \Theta_2$$

Dabei muss die Inhomogenität der Oberflächen klein gegenüber der Tropfengröße sein. Mit diesem Modell kann die Benetzung einer Oberfläche mit Lufteinschlüssen betrachtet werden. Eine solche Oberfläche ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Der Festkörper hat den materialabhängigen Kontaktwinkel Θ und die prozentuale Fläche f_1 . Der Kontaktwinkel der Luft beträgt $\Theta_{Luft} = 180^\circ$, der Flächenanteil f_2 . Mit $1 = f_1 + f_2$ gilt:

$$\cos \Theta_{CB} = f_1 \cdot (\cos \Theta + 1) - 1$$

Hierbei wird der Kontaktwinkel unabhängig von den Benetzungseigenschaften des Festkörpers hydrophober. Mit Lufteinschlüssen können superhydrophobe Kontaktwinkel erreicht werden [54].

2.2 Lufthaltung

Anhand der Untersuchungen von lufthaltender Flora und Fauna schlussfolgerten [15] fünf Kriterien für eine Lufthaltung unter Wasser. Künstliche Oberflächen sollten demnach folgende Voraussetzungen erfüllen, damit eine stabile und langanhaltende Luftsicht unter Wasser realisiert werden kann:

1. Hydrophobizität
2. Härchen mit einer Länge von wenigen μm bis mm
3. feine Strukturen wie Rippen, Haare oder Wachse
4. Kavitäten im Mikro- und Nanomaßstab
5. Elastizität

Um eine Lufthaltung unter Wasser zu realisieren, muss eine geeignete Kombination von der chemischen Eigenschaft und der Strukturierung einer Oberfläche vorliegen [55–65]. Ein Beispiel zur Realisierung einer solchen Oberfläche ist in [66] gezeigt. Die Abbildung 2.4 (a) und (b) zeigt eine Struktur mit sinusförmigem Profil. Der Kontaktwinkel sei $\Theta_1 = 110^\circ$. Ab einer gewissen Amplitude a wird Luft zwischen zwei Hochpunkten eingeschlossen, da dies energetisch günstiger ist als die Benetzung der gesamten Oberfläche. Die Lufthaltung kann auch, wie gezeigt in Abbildung 2.4 (c), mit einer Art Kugel auf Säulen Struktur realisiert werden. Durch die entstehenden Hinterschneidungen können Strukturen mit einem hydrophilen, materialspezifischen Kontaktwinkel ebenfalls eine Lufthaltung unter Wasser erzeugen.

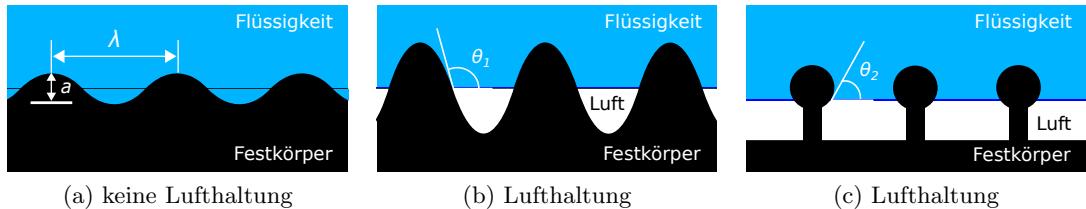


Abbildung 2.4: Benetzungsverhalten verschiedener Oberflächenprofile. Durch die Wahl eines Profils kann eine Lufthaltung realisiert werden. In (a) und (b) ist ein hydrophobes Profil mit einem sinusförmigen Profil gezeigt. Der Wasserkontaktwinkel Θ_1 des ebenen Materials ist bei beiden Profilen identisch mit $\Theta_1 = 110^\circ$. Durch die Steigung in (b) wird bei dem angegebenen Kontaktwinkel Luft in den Tälern eingeschlossen. Folglich ist eine Lufthaltung realisiert. Durch die Überhänge in (c) können auch Materialien mit hydrophilem Kontaktwinkel $\Theta_2 = 60^\circ$ eine Lufthaltung realisieren. Abbildung erstellt nach [66].

2.2.1 Biologische Vorbilder

In der Natur haben sich infolge der Evolution Lebewesen für die Besiedlung neuer Lebensräume angepasst. Pflanzen und Tiere, insbesondere Insekten [67] entwickelten die Fähigkeit unter Wasser Luft zu halten. Der Zweck der Lufthaltungseigenschaft variiert dabei. Die Luftsicht wird beispielsweise genutzt zur Atmung unter Wasser [12, 68, 69] und zur Sensorik [70].

Eine besonders stabile Art der Lufthaltung unter Wasser weist der Schwimmfarm *Salvinia molesta* auf [8, 71]. Diese Pflanze besitzt circa 2 mm große schneebesenförmige Trichome. Die Blattoberfläche ist vollständig überzogen mit nanoskaligen Wachspartikeln. Davon ausgenommen sind die Spitzen der Trichome. Als Konsequenz ist die Blattstruktur superhydrophob und die Spitzen sind hydrophil. In Abbildung 2.5 ist ein Blatt dieser Pflanze dargestellt. Am Kontrast der Spitze gegenüber der restlichen Oberfläche des Trichoms ist der hydrophile Bereich erkennbar. Sobald ein solches Blatt unter Wasser getaucht wird, bleibt eine Luftsicht zwischen den Trichomen eingeschlossen. Die hydrophilen benetzten Stellen fixieren die Luft-Wasser-Grenzfläche am Blatt. Der superhydrophobe Bereich der Trichome verhindert bei Überdruck das Eindringen von Wasser. Bei einem Unterdruck expandiert die Luftsicht und es kommt zu einer Blasenbildung. Die Luftsicht wird an den hydrophilen Spitzen der Trichome gebunden und die Luft entweicht vorläufig nicht. Im Vergleich mit ausschließlich hydrophoben Trichomen muss ein erhöhter Energiebetrag aufgebracht werden, um die hydrophilen Spitzen zu entnetzen. Die Verbesserung der Stabilität durch die Kombination von superhydrophoben und hydrophilen Oberflächen wird in [66, 72, 73] gezeigt.

2.2.2 Lufthaltung zur Reibungsreduktion

Bei der Überströmung eines Gegenstandes oder einer Strömung innerhalb eines Rohres entstehen Reibungsverluste. Zunächst wird eine Reibungsreduktion durch eine Luftsicht bei einer Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten betrachtet. Zwischen den Platten befindet sich ein newtonsches Medium wie zum Beispiel Wasser mit der Viskosität η . Wird die obere Platte mit der Relativgeschwindigkeit v_0 zur anderen Platte bewegt, baut sich eine Scherströmung zwischen den Platten auf. In Abbildung 2.6 (a) ist die Scherströmung schematisch gezeigt. Direkt an den Platten gilt die Haftbedingung und die Flüssigkeit hat dieselbe Geschwindigkeit wie die angrenzenden Platten. Dazwischen bilden sich Schichten mit einem linearen Geschwindigkeitsgradienten auf. Es gilt:

$$v(z) = v_0 \cdot \frac{z}{d}$$



Abbildung 2.5: Biologisches Vorbild *Salvinia molesta*. Durch die circa 2 mm großen, superhydrophoben, schneebesenförmigen Trichome auf der Blattoberfläche wird eine Luftsicht beim untertauchen des Blattes eingeschlossen. Durch die Form des Schneebesens und der superhydrophoben Oberfläche wird die Luftsicht bei Überdruck stabilisiert. Zusätzlich sind die Endzellen jedes Trichomes hydrophil und die Luft-Wasser-Grenzschicht wird an diesen festgehalten. Dies bewirkt eine Stabilisierung der Luftsicht bei Unterdrücken. Die Kombination von superhydrophoben und hydrophilen Bereichen zur Stabilisierung einer Luftsicht wird Salvinia-Effekt genannt.

Hierbei ist $v(z)$ die lokale Geschwindigkeit der entsprechenden Position z in Abhängigkeit des Plattenabstandes d und der Geschwindigkeit v_0 der bewegten Platte. Mit der dynamischen Viskosität η wird die Schubspannung τ der Flüssigkeit pro Flächeneinheit der Platte angegeben mit:

$$\tau = \eta \frac{dv(z)}{dz} = \frac{v_0}{d}$$

Somit wird die Kraft

$$F = \eta \frac{v_0 \cdot A}{d}$$

benötigt, um eine Platte der Größe A mit der Geschwindigkeit v_0 und dem Abstand d zu einer parallelen Platte zu bewegen. Die Kraft ist linear zur Viskosität der Flüssigkeit zwischen den Platten.

Befindet sich zwischen den Platten zusätzlich eine durchgängige Schicht aus Luft, setzt sich die Scherströmung aus zwei Teilen zusammen. Eine solche Strömung wird in Abbildung 2.6 (b) dargestellt. Der gesamte Geschwindigkeitsgradient setzt sich zusammen aus dem Gradienten in der Luftsicht proportional zur Viskosität der Luft η_{Luft} und dem Gradienten im Wasser proportional zur Viskosität des Wassers $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$. Es wird die Sliplänge l eingeführt. Diese beschreibt die virtuelle Vergrößerung des Plattenabstandes der bei einem vollständig mit Wasser gefüllten System nötig wäre, um das Geschwindigkeitsprofil des Wassers zu erzeugen. Die Sliplänge l berechnet sich nach [74]:

$$l = h \cdot \left(\frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{Luft}}} - 1 \right)$$

Dabei ist h die Höhe der Luftsicht, die keinerlei Stützstrukturen oder Ähnliches beinhaltet. Durch die virtuelle Vergrößerung des Plattenabstandes $d' = d + l$ ergibt sich die

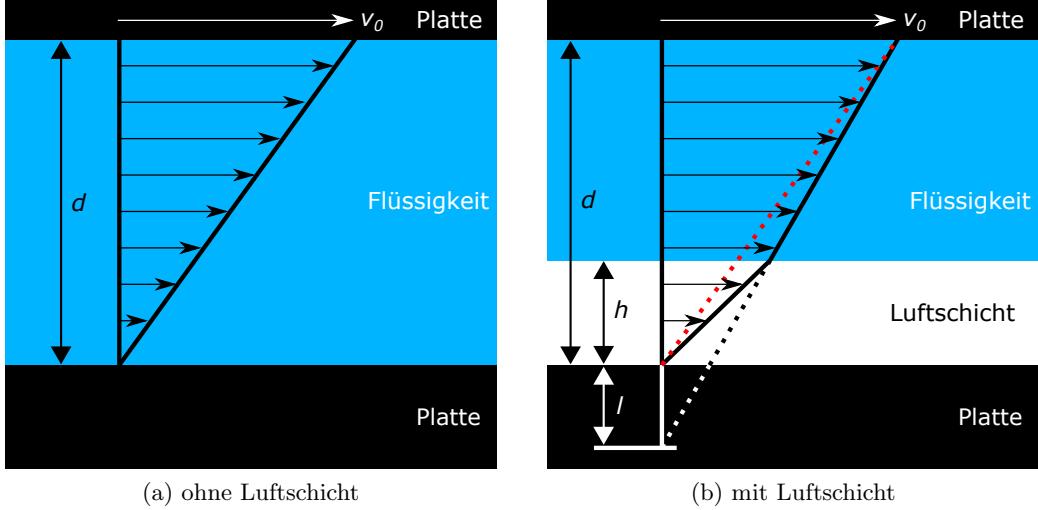


Abbildung 2.6: Scherströmung ohne und mit einer zusätzlichen Luftsicht. Zwischen zwei Platten mit der Relativgeschwindigkeit v_0 baut sich eine Scherströmung auf. Der Gradient der Strömung ist linear zur Viskosität des Mediums. Bei einer zusätzlichen Luftsicht, ist das Geschwindigkeitsprofil zweigeteilt. In der Luftsicht wird ist Gradient proportional zu der Viskosität der Luft, in der Flüssigkeitsschicht proportional zu der Viskosität des Wassers. Es wird die Sliplänge l' eingeführt. Diese entspricht einer virtuellen Vergrößerung des Abstandes d der nötig wäre, um ein durchgängiges Scherprofil nur in der Flüssigkeit zu erhalten.

Kraft F' :

$$F' = \eta_{H_2O} \frac{v_0 \cdot A}{d + h \cdot \left(\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{Luft}} - 1 \right)}$$

Die benötigte Kraft zur Erzeugung der Scherströmung reduziert sich somit durch die Verwendung einer Luftsicht. Die zur Stabilisierung der Luftsicht nötigen Stützstrukturen vermindern die Sliplänge l . Ein Ansatz zur Berechnung der Sliplänge für Säulen mit dem Durchmesser d und dem Mittelpunktabstand der Säulen b wurde erstellt in [75]. Es ergibt sich eine reduzierte Sliplänge l' von:

$$l' = h \cdot \left(\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{Luft}} - 1 \right) \cdot \left(1 - \frac{\pi d^2}{4b^2} \right)$$

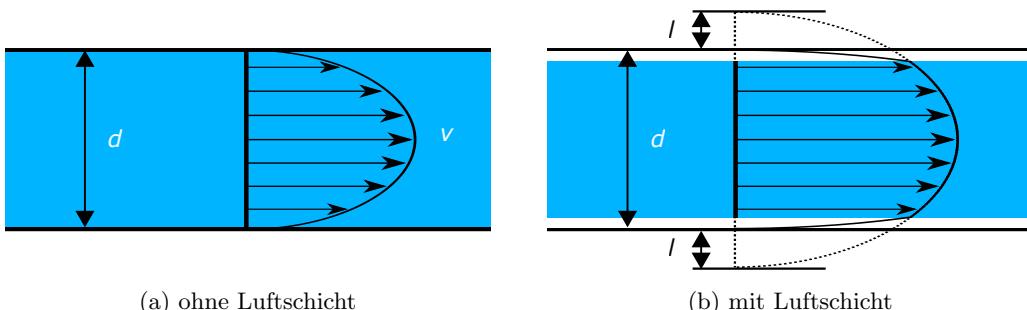


Abbildung 2.7: Strömungsprofil in einem Rohr nach Hagen-Poiseuille. Bei einer Laminaren Druckströmung eines Rohres entsteht ein parabelförmiges Strömungsprofil. Die Durchflussrate \dot{V} ist proportional zur vierten Potenz des Durchmessers d . Wird durch die Luftsicht analog zur Scherströmung der Durchmesser durch eine Sliplänge l virtuell vergrößert, erhöht sich die Durchflussrate, bei gleichbleibender Druckdifferenz.

In der laminaren Durchströmung in einem Rohr entsteht nach Hagen-Poiseuille ein parabelförmiges Strömungsprofil [76]. Die Durchflussrate \dot{V} wird in Abhängigkeit der Druckdifferenz Δp berechnet mit:

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l} \cdot R^4$$

Hierbei ist R der Radius und l die Länge des Rohres. Durch die Verwendung einer lufthaltenden Oberfläche würde analog zur Scherströmung eine Sliplänge entstehen und das Rohr virtuell vergrößern. Das Maximum des Geschwindigkeitsprofils würde zunehmen und die Durchflussrate \dot{V} bei gleichbleibender Druckdifferenz Δp steigen. In Abbildung 2.7 ist ein solches Strömungsprofil schematisch gezeigt.

3. Herstellungsprozesse und Messmethode der verwendeten Proben

Dieses Kapitel befasst sich mit den Herstellungsmethoden der in Kapitel 4 verwendeten lufthaltenden Strukturen sowie der Membranproben in Kapitel 5. Zur Herstellung der luft haltenden Proben wurden überwiegend Abformungsmethoden verwendet. Die Abformung basiert auf drei Prozessen: Entwicklung eines Urmodells, Erstellung einer Negativform des Urmodells sowie Abformung des Negatives mittels gießfähiger Polymere. Dadurch wurden Replikate von Urmodellen in gewünschten Materialien formtreu und reproduzierbar erzeugt.

Zunächst wird in Abschnitt 3.1 die Herstellung eines Urmodell mittels Stereolithographie beschrieben. Der Abformungsprozess inklusive einer Replizierung dieses Urmodell wird in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Hierbei ist es möglich durch eine Auswahl an verschiedenen gießfähigen Polymeren die Chemie, Funktionalisierung sowie die Elastizität der Proben zu variieren.

Die Herstellung der Membranproben in Kapitel 5 erfolgte über eine alternative Methode. Diese Membranproben setzten sich aus drei Komponenten zusammen: eine dünne Membran, eine Trägerstruktur und eine klebende Verbindung zwischen diesen. Der Herstellungsprozess wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Abschließend wird die verwendete Methode zur Messung einer Luftsicht unter Wasser in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

3.1 Stereolithographie

Unter dem Begriff 3D-Druck werden heute zahlreiche viele additive Fertigungsmethoden zusammengefasst. In der Forschung eignet sich diese Verfahren um komplexe Proben in geringer Stückzahl mit vielen Variationsmöglichkeiten herzustellen [77]. Die hier verwendete Variante des 3D-Drucks ist die Stereolithographie. Hierbei wird ein flüssiges, unvernetztes Photopolymer ortsselektiv belichtet. An den belichteten Stellen vernetzt das Polymer, an den nicht belichteten Stellen bleibt es flüssig. Der verwendete Aufbau wurde in [78, 79] entwickelt. Die Belichtungszeiten und die Zusammensetzung des Photopolymers in [80] verbessert. In Abbildung 3.1 (a) ist der verwendete Aufbau dargestellt. Das Photopolymer befindet sich in einer Wanne mit transparentem Boden. In das Photopolymer wird eine in der Höhe verfahrbare Druckplattform aus Aluminium gebracht. Als Lichtquelle dient ein Beamer (HD25-LV von Optoma), die Ansteuerung erfolgt über einen Computer. Durch die Wahl der Belichtungsparameter Tiefenschärfe, Intensität und Dauer, sowie einer geeigneten Farbstoffkonzentration und der damit verbundenen Lichtabsorption im Photopolymer wird die Polymerisation auf eine gezielte Dicke, die Schichtdicke, begrenzt.

Vor der ersten Belichtung wird der Abstand zwischen Druckplatte und Wannenboden auf die gewünschte Schichtdicke eingestellt. In dieser Arbeit wurde eine Schichtdicke von 50 µm gewählt. Anschließend wird selektiv von unten durch den Wannenboden belichtet. An den

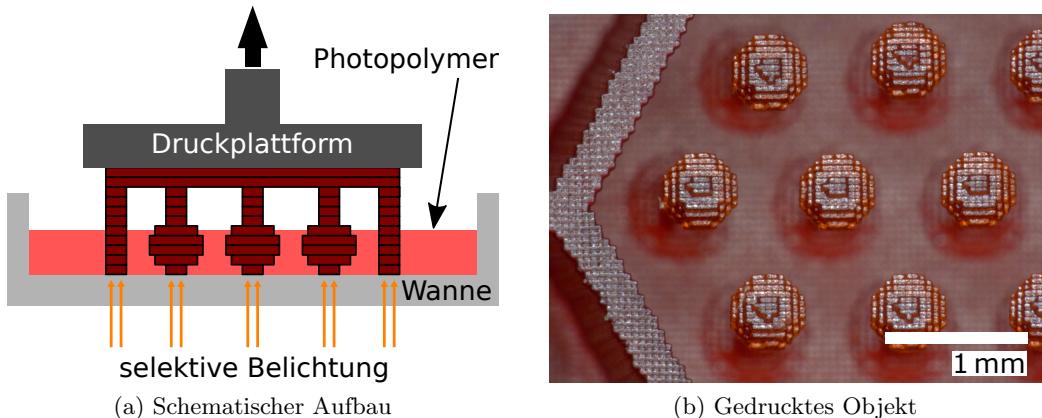


Abbildung 3.1: Aufbau des Stereolithographen sowie ein gedrucktes Objekt. Durch die transparente Wanne in (a) wird selektiv in ein flüssiges Photopolymer belichtet. Die belichteten Stellen vernetzen, die unbelichteten bleiben flüssig. Mittels einer fahrbarer Druckplattform werden schrittweise Objekte additiv gefertigt. Nach dem Druckvorgang wird das Objekt von nicht vernetzten Photopolymer gereinigt. Ein solches beispielhaftes gedrucktes Objekt ist in (b) gezeigt. Der modulare Aufbau aus einzelnen Quadern ist erkennbar.

belichteten Stellen vernetzt das Photopolymer und haftet an der Druckplattform. Nach dem Belichtungsvorgang wird der Abstand zwischen der Druckplattform und dem Wannenboden vergrößert, bis dieser zwei Schichtdicken entspricht. Zwischen dem haftenden, vernetzten Polymer und dem Wannenboden fließt flüssiges Photopolymer nach und ein weiterer Belichtungsvorgang folgt. Überlagern sich belichtete Stellen mit dem bereits vernetzten Polymer, haften diese aneinander. Nach dem Belichten wird erneut der Abstand um eine Schichtdicke vergrößert und es erfolgt ein weiterer Belichtungsvorgang. Durch Wiederholungen dieser Prozesse werden zuvor entworfene dreidimensionale Objekte hergestellt. Alle fertigen Objekte sind durch die selektive Belichtung aus kleinen Quadern zusammengesetzt. Die Kantenlänge der Quader beträgt in der x-y-Ebene 50 µm, dies entspricht der projizierten Pixelgröße des verwendeten Beamers. In der z-Ebene entspricht die Kantenlänge der gewählten Schichtdicke von 50 µm. Auf einer Grundfläche von 96 mm auf 54 mm wurden diese Voxel genannten Quader belichtet und dadurch Objekte hergestellt. Aus Stabilitätsgründen sind einzelne freistehende Säulen aus mehreren Voxeln zusammenge setzt, es ergibt damit sich ein Mindestdurchmesser von etwa 250 µm. Der Entwurf der Objekte erfolgt als 3D-Skizze in Inventor von Autodesk. Für den Belichtungsvorgang wird die Skizze in Schichten der entsprechenden Schichtdicke geschnitten.

Nach dem Druckvorgang wird das Objekt von verbleibenden unvernetzten Photopolymer frei gespült. Ein solches beispielhaftes gedrucktes Objekt ist in 3.1 (b) zu sehen. Das auf diese Art und Weise hergestellte Objekt dient im folgenden Abformungsprozess mit Silikonen als Urmodell.

3.2 Abformungen auf Silikonbasis

In dieser Arbeit beruht eine Art der Probenherstellung auf Abformungsmethoden. Dies ermöglicht ein 3D-gedrucktes-Urmodell detailgetreu zu replizieren. Des Weiteren ermöglicht die Abformungsmethodik die Variation verschiedener Materialien und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ausgangspunkt einer jeden Abformung ist ein Urm o dell. Dieses Urm o dell bestimmt die geometrischen Abmessungen der finalen Probe. Das Urm o dell kann als positives Modell, dem Urpositiv, oder als negatives Modell, dem Urnegativ vorliegen. Betrachtet wird zunächst die Variante des positiven Urm o dells. Von diesem Urm o dell wird eine Negativform hergestellt. Dazu wird in dieser Arbeit das Urpo-

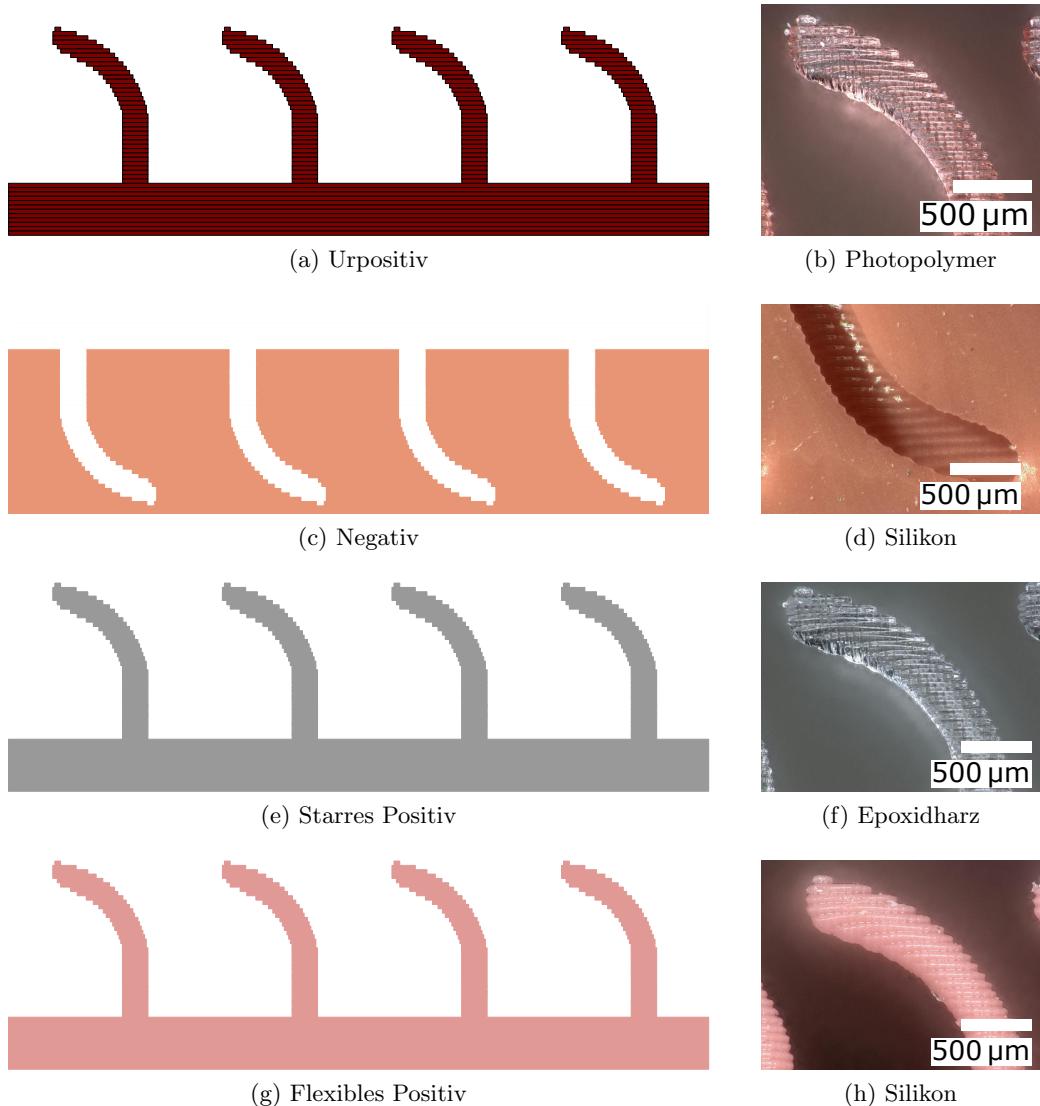


Abbildung 3.2: Abformungsprozess aus einem Urpositiv. In (a) ist das Urpositiv schematisch dargestellt, dessen dreidimensionale Struktur in alternative Materialien übertragen werden sollen. In (b) ist eine lithographisch erstellte Beispielstruktur gezeigt aus Photopolymer. Aus dem Urpositiv wird ein Negativ erstellt, abgebildet in (c). Hierbei werden die geometrischen Informationen detailgetreu übertragen. In der Beispielabformung in (d) sind die Details des Urpositivs erkennbar. Anschließend werden aus dem Negativ mittels gießfähigen Polymeren Positive erstellt. Ohne eine Beschichtung des Negativs können starre Positive aus Epoxidharz (e) erstellt werden. In der Detailaufnahme in (f) ist die Form des Urpositivs übernommen worden, die Materialeigenschaften werden von dem gießfähigen Polymer bestimmt. Mittels einer Silanbeschichtung des Negativs können auch flexible Silikonpositive (g) erstellt werden. Der Detailgrad in (h) wird nicht beeinflusst von der Trennschicht.

sitiv mit flüssigem, unvernetztem Silikon übergossen. Nach dem Vernetzungsvorgang wird das Urpositiv von dem Silikon getrennt.

Das vernetzte Silikon beinhaltet die geometrischen Informationen des Urpositivs und dient als Negativform. Bei einer geeigneten Materialwahl des UrmodeLLS und des Silikons bleibt nach der Trennung das UrmodeLL intakt und kann für weitere Negativformen verwendet werden. Wird als UrmodeLL ein Urnegativ verwendet, wird der erste Abformungsschritt übersprungen und das Urnegativ dient als Negativform. Die Negativform wird im zweiten Schritt mit einem, noch unvernetzten, gießfähigen Polymer gefüllt. Mithilfe des Vernetzungsprozesses verändert das zuvor gießfähige Polymer sein Phase und wird zu einem Festkörper. Es folgt eine mechanische Trennung des Festkörpers aus der Negativform. Der neue Festkörper entspricht einer detailgetreuen Replik des UrmodeLLs. Durch die Wahl der Polymere können chemische sowie physikalische Eigenschaften variiert werden.

In dieser Arbeit wurden als Negativmaterial ausschließlich Silikone verwendet. Dabei wurde der Silikontyp bezüglich Härtegrad, Flexibilität, Verarbeitungszeit sowie Temperaturbeständigkeit den entsprechenden Anforderungen ausgewählt. Sofern nicht anders vermerkt, erfolgte die Herstellung des Negatives mit Elastosil M4601 von Wacker.

Als Positivmaterial wurden zwei Materialien verwendet. Unterschieden wurde in starre und flexible Proben. Alle starren Proben wurden aus zweikomponentigen Epoxidharz (Epoxydharz L und Härter L von R & G Faserverbundwerkstoffe) hergestellt. Dabei wurden die zwei Komponenten verrührt und die Negativform damit gefüllt. Zur Entfernung etwaiger Luftblasen wird ein Unterdruck angelegt. Die Auswirkung des Unterdruckes wird in [81] betrachtet. Nach der Vernetzung und der Trennung aus der Negativform liegt eine starre Probe vor.

Für flexible Proben wurden als Positivmaterial Silikone verwendet. Um eine erfolgreiche Trennung von den Silikonpositiven aus den Silikonnegativen zu ermöglichen, wurde eine Haft vermindernde Trennschicht eine Silanmonolange auf das Negativ aufgebracht. Dies erfolgte nach dem Verfahren nach [82] und der Anpassung an die verwendeten Silikone nach [83]. Hierbei wird die Oberfläche des Negativs zunächst mittels Sauerstoffplasma aktiviert und anschließend mit einem fluorinierten Silan beschichtet. Dadurch sind Abformungen mit Silikon in Silikon ohne Verluste möglich. Dieses Verfahren wurde bei allen verwendeten Kombinationen der verschiedenen Silikonen erfolgreich getestet.

3.3 Herstellung der Membranproben

Die Membranproben, welche im Kapitel 5 verwendet wurden, sind modular aufgebaut. Sie bestehen aus einer Membran und einer mechanischen Trägerstruktur, welche mit einer Klebeschicht miteinander verbunden sind. Für alle Membranen wurde das Silikon Elastosil M4641 von Wacker verwendet. Hierbei handelt es sich um ein unpigmentiertes Silikon. Die Trägerstruktur und die Klebeschicht bestehen aus dem Silikon Typ 1 von Troll Factory.

Der Herstellungsprozess ist mehrstufig aufgebaut. Zunächst wird auf einem Siliziumwafer eine wasserlösliche Opferschicht aus verdünntem Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88 von Sigma Aldrich) rotationsbeschichtet. Die Verdünnung beträgt 1:20 Gewichtsteile Polyvinylalkohol : Wasser, die Rotationsbeschichtung erfolgt mit einer Umdrehungsfrequenz von $U = 4000 \text{ rpm}$ und einer Rotationsdauer von $t = 60 \text{ s}$. Auf diese Opferschicht wird die spätere Silikonmembran ebenfalls über die Rotationsbeschichtung mit gleicher Umdrehungsfrequenz und einer Rotationsdauer von $t = 90 \text{ s}$ aufgetragen. Dazu wird das zweikomponentige Silikon nach Herstellerangaben angerührt und in der Verarbeitungszeit verdünnt und rotationsbeschichtet. Über die Verdünnung des Silikons wird die Dicke variiert. Die

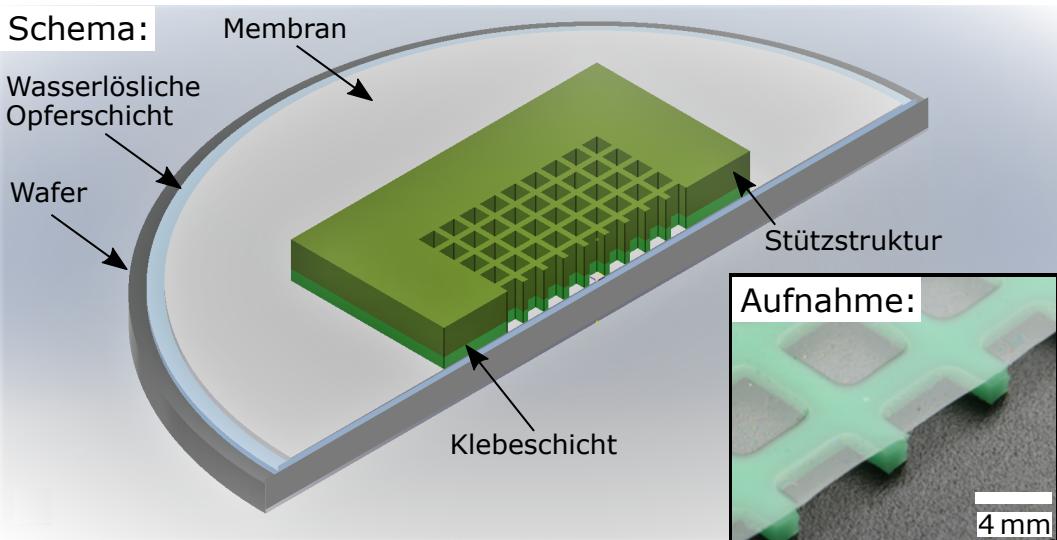


Abbildung 3.3: Herstellung der Membranproben. Auf einen Wafer wird zunächst eine wasserlösliche Opferschicht rotationsbeschichtet. Anschließend wird die Membran aus verdünntem Silikon rotationsbeschichtet. Die Dicke der Membran wird über die Verdünnung variiert. Auf die vernetzte Membran wird ein Stützgitter mit einer dünnen Klebeschicht aus Silikon geklebt. Anschließend wird die Opferschicht in einem Wasserbad gelöst. Ein Querschnitt durch eine derart erstellte Membran in der Detailansicht gezeigt. Die Klebeschicht und das Stützgitter bestehen aus dem gleichen Silikon.

Verdünnungen erfolgen in Gewichtsanteilen mit n-Hexan. Es wurden die Verdünnungen Silikon : n-Hexan von 1 : 1, 1 : 3 und 1 : 5 gewählt. Nach einer Vernetzungszeit von 60 Minuten wurden die Dicken der Silikonschichten mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Um die Fehler bei der Herstellung zu beurteilen, wurden bei der Verdünnung 1 : 5 bei elf Wafern mit mindestens 2 Messungen pro Wafer die Schichtdicke bestimmt. Es ergab sich als Mittelwert die Dicke $d_{1:5} = 1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Bei den Verdünnungen 1 : 1 und 1 : 3 wurden bei drei Wafern mit jeweils zwei Messungen pro Wafer die Schichtdicken bestimmt. Es ergaben sich die Dicken $d_{1:1} = 5,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $d_{1:3} = 2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Aus Gründen der Lesbarkeit wird der Fehler nicht weiter angegeben.

Die vollständig vernetzte Silikonschicht wird im nächsten Schritt mit der Trägerstruktur beklebt. Die Trägerstruktur wurde mit einer gefrästen Aluminiumgussform mit Silikon Typ 1 von Troll Factory hergestellt. Die resultierende Struktur entspricht einer Platte mit den Abmessungen von 6 cm auf 6 cm und einer Dicke von circa 1 mm. In dieser Platte sind mitig 81 Aussparungen mit den Maßen 3 mm auf 3 mm, die von 1 mm breiten Streifen getrennt sind. Es ergibt sich ein Gitter mit einer offenen Fläche von $A = 81 \cdot 3 \text{ mm} \cdot 3 \text{ mm} = 729 \text{ mm}^2$. Zum Anbringen einer Klebeschicht wird auf eine glatte Petrischale eine dünne Schicht unverdünntes, angerührtes Silikon Typ 1 von Troll Factory aufgeschleudert. Die Rotationsbeschichtung erfolgt bei einer Umdrehungsfrequenz von $U = 2000 \text{ rpm}$ und einer Rotationsdauer von $t = 60 \text{ s}$. Auf diese homogene Silikonschicht wird die Trägerstruktur gelegt. Dies passiert während der Verarbeitungszeit des, als Klebeschicht verwendeten, Silikons. Die Trägerstruktur wird anschließend von der Petrischale angehoben und ist somit auf einer Seite mit der noch unvernetzten Klebeschicht benetzt. Durch Auflegen der benetzten Seite auf die Membran, wird die Trägerstruktur auf die Membran geklebt. Nach der Vernetzungszeit von 60 Minuten bei Raumtemperatur lag ein mehrlagiges System aus Wafer, wasserlöslicher Opferschicht, Membran in der gewünschten Dicke, Klebeschicht und abschließender Trägerstruktur vor. Das mehrlagige System wird in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Zur Ablösung der Membranprobe, bestehend aus der Membran, der Klebeschicht und der Trägerstruktur, wird der Wafer in vollentsalztes Wasser bei 60°C für

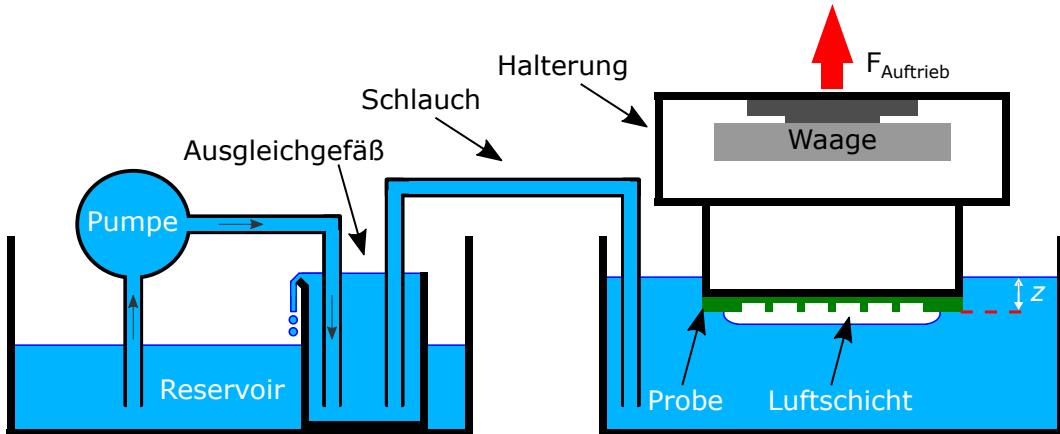


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau zur gravimetrischen Messung einer Luftschicht unter Wasser. Eine Veränderung der Luftschicht unterhalb der Probe wird über die Änderung des Auftriebes mithilfe der Waage gemessen. Um eine konstante Eintauchtiefe z der Probe inklusive Halterung zu erhalten, wird ein Ausgleichsgefäß verwendet. Dieses Ausgleichsgefäß wird kontinuierlich mit Wasser aus einem Reservoir gespeist und zum Überlaufen gebracht. Dadurch ist die Wassерhöhe im Ausgleichsgefäß bestimmt. Die absolute Wassерhöhe des Ausgleichsgefäßes und dem Gefäß der Auftriebsmessung passt sich auf das Niveau des Ausgleichsgefäßes über einen mit Wasser gefüllten Schlauch an. Wird durch eine Veränderung des Volumens der Luftschicht ΔV_{LS} zusätzliches Wasser verdrängt, ändert sich der Wasserstand sowie die Benutzung der Halterung aufgrund des Wasserausgleiches nicht. Auch Effekte wie Verdunstung des Wassers werden ausgeglichen, solange im Reservoir ausreichend Wasser vorhanden ist. Somit kann über die Änderung des Auftriebes $\Delta F_{\text{Auftrieb}}$ zuverlässig die Änderung des Volumens der Luftschicht ΔV_{LS} bestimmt werden.

mindestens 3 Stunden gelegt. Die wasserlösliche Opferschicht löst sich dabei auf. Die Membranprobe schwimmt frei im Wasser und kann für Untersuchungen anschließend verwendet werden.

3.4 Messung von Luftschichten unter Wasser

Um eine Luftschicht unter Wasser zu beurteilen, gibt es verschiedene Kriterien. Zunächst kann die Luftschicht optisch beurteilt werden. Eine Luftschicht unter Wasser glänzt silbrig unter gewissen Betrachtungswinkeln. Dies liegt an den unterschiedlichen Brechungsinizes von Wasser $n_{H_2O} = 1,33$ [84] und Luft $n_{\text{atm}} = 1.0$ [85]. Ab einem Betrachtungswinkel von $\alpha = 48,8^\circ$ liegt eine Totalreflexion vor. Wird eine Luft-Wasser-Grenzfläche unter Wasser oberhalb dieses Winkels betrachtet, wirkt die Grenzfläche dadurch wie ein Silberspiegel. Bei einer leicht gekrümmten Oberfläche und je nach Hintergrund wirkt die Grenzfläche dabei wie eine silbrige Schicht und kann deshalb leicht optisch bestätigt werden.

Des Weiteren kann das Verhalten einer Luftschicht unter Wasser untersucht werden, in dem die Änderung des Auftriebes einer solchen Luftschicht betrachtet wird. Die Auftriebskraft F_{Auftrieb} setzt sich aus der Dichte des Wassers ρ , dem verdrängten Volumen $V_{\text{verdr.}}$ und der Gravitationskonstante g zusammen zu:

$$F_{\text{Auftrieb}} = \rho \cdot g \cdot V_{\text{verdr.}}$$

Da Wasser als inkompressible angesehen werden kann, ist der Auftrieb unabhängig von der Tiefe des verdrängten Volumens. Bei einer Luftschicht unter Wasser entspricht dessen Volumen V_{LS} dem verdrängten Volumen $V_{\text{verdr.}}$. Eine Messung des Luftvolumens kleiner lufthaltender Proben mittels der Bestimmung des Auftriebs wurde bereits mit einer Hebelanordnung mit Dehnungsmessstreifen in [86] durchgeführt. Hier wird die Auftriebskraft

über eine Waage außerhalb des Wassers gemessen. Eine lufthaltende Probe wird über eine Halterung an einer Waage befestigt. Verändert sich die Luftsicht um ein Volumen ΔV_{LS} , so ändert sich der Auftrieb entsprechend zu:

$$\Delta F_{\text{Auftrieb}} = \rho \cdot g \cdot \Delta V_{LS}$$

Durch eine Vergleichsmessung einer Probe mit einer Luftsicht und der selben Probe im vollständig benetzten Zustand kann das absolute Volumen der Luftsicht V_{LS} bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass alle Bauteile der Halterung, die im Wasser eingetaucht sind, den Auftrieb beeinflussen. Während einer Messung ist zu gewährleisten, dass die Benetzung und Eintauchtiefe der Halterung unverändert bleiben. Die praktikabelste Lösung ist ein konstanter Füllstand des Wassers im Wassergefäß der Messung. Dies wurde in dieser Arbeit über eine aktive Regelung mittels kommunizierender Wassergefäße gelöst. Neben dem Messungsaufbau wird ein Glasgefäß kontinuierlich über eine Pumpe mit Wasser gefüllt und zum Überlaufen gebracht. Dadurch hat das Glasgefäß eine konstante Füllhöhe und wird als Ausgleichsgefäß bezeichnet. Über einen, mit Wasser gefüllten, Schlauch ist dieses Ausgleichsgefäß mit dem Wasser der Auftriebsmessung verbunden.

Die absolute Wasserhöhe in dem Wassergefäß der Messung passt sich automatisch an die Höhe des Ausgleichgefäßes an. Ist die Höhe im Wassergefäß der Messung niedriger als im Ausgleichgefäß, fließt Wasser über den kommunizierenden Schlauch in Richtung des Wassergefäßes der Messung bis die selbe absolute Höhe erreicht ist. Im umgekehrten Fall wird über den Schlauch Wasser solange abgeführt, bis die Höhen sich angepasst haben. Wichtig ist hierbei die kontinuierliche Füllung des Ausgleichgefäßes über eine Pumpe zu gewährleisten. Der Aufbau eines solchen sich nivellierenden Systems ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Mit diesem Aufbau werden Effekte wie die Verdunstung von Wasser ausgeglichen. Dadurch wurden die erforderlichen zuverlässigen Messzeiten von bis zu 400 Tagen in Kapitel 5 ermöglicht.

Vergrößert sich die Luftsicht unter Wasser um das Volumen ΔV_{LS} , wird auch das Wasser um das identische Volumen verdrängt. Durch den kommunizierenden Ausgleich ändert sich im Wassergefäß der Messung der Wasserstand nicht. Auch die Benetzung der Halterung und somit die Verbindung der Probe zur Waage bleibt konstant. Dies gilt analog bei einer Reduktion des Volumens einer Luftsicht unter Wasser. Es wird somit ausschließlich die Änderung des Auftriebs durch die Veränderung der Luftsicht ΔV_{LS} gemessen. Durch den linearen Zusammenhang und die bekannten Faktoren der Dichte ρ sowie der Gravitationskonstante g kann das Volumen ΔV_{LS} berechnet werden.

Um die Qualität dieser Messmethode zu verifizieren, wurde zusätzlich zu der Auftriebsmessung der Druck p_{LS} in einer Luftsicht unter Wasser gemessen in Kapitel 5. Die Druckänderung Δp in der Luftsicht ist linear zur der Änderung der Auftriebskraft $\Delta F_{\text{Auftrieb}}$. Es gilt:

$$\Delta F_{\text{Auftrieb}} = \Delta p \cdot A$$

hierbei ist A der lufthaltenden Fläche unterhalb der Probe. In Abbildung 3.5 ist der Messaufbau schematisch gezeigt. Die Luftsicht unter Wasser wird in einem Führungs-kanal mit der Innenquerschnittsfläche von $A = 16 \text{ cm}^2$ geführt. In der Luftsicht wird über einen Sensor der Luftdruck p_{LS} gemessen. Da der Atmosphärendruck p_{atm} während den Messungen nicht konstant war, wurde dieser mit einem zweiten Sensor außerhalb der Luftsicht gemessen. Die verwendeten Sensoren (BME280 von Bosch Sensortec) hatten einen sehr geringen Fehler auf relative Druckänderungen von $\Delta p = 0,12 \text{ mbar}$, der absolute Fehler mit $\Delta p_{\text{abs.}} = 1,7 \text{ mbar}$ war deutlich höher.

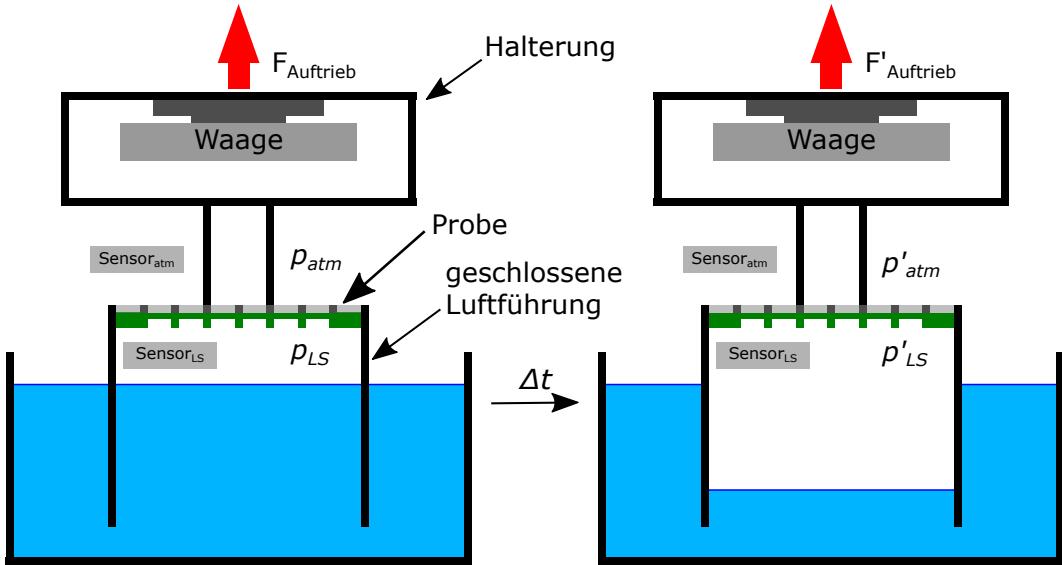


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau zum Vergleich von Druck- und Auftriebsmessung. Der Wasserstand wird über den vorgestellten Ausgleich konstant gehalten. Die beobachtete Luftsicht unterhalb der Probe wird in einem Kanal verlustfrei geführt. Mit kapazitiven Drucksensoren werden zusätzlich zu den Auftriebskräften der Atmosphärendruck p_{atm} und der Druck in der Luftsicht p_{LS} gemessen. Verändert sich das Volumen der Luftsicht, ändert sich neben dem Auftrieb auch der Druck p_{LS} . Um die Änderung mit der natürlichen Veränderungen der Atmosphäre während der Messung zu berücksichtigen, wird die Änderung des Atmosphärendruckes Δp_{atm} ebenfalls gemessen. Die Änderung der Auftriebskraft $\Delta F_{Auftrieb}$ entspricht der Änderung der Druckdifferenz $\Delta p = \Delta p_{LS} - \Delta p_{atm}$ multipliziert mit der Querschnittsfläche A des Luftführungskanals.

Zu Beginn jeder Messung fand ein Druckausgleich zwischen dem Atmosphärendruck und dem Druck in der Luftsicht statt und es wurden im folgenden ausschließlich die Veränderungen der Drücke zum Beginn der Messung verwendet. Die Änderung des Differenzdruckes Δp zum beliebigen Zeitpunkt t ergibt sich aus den Änderungen des gemessenen Innendruckes Δp_{LS} abzüglich der Änderungen des gemessenen Atmosphärendruckes Δp_{atm} . Es gilt:

$$\Delta p_{LS}(t) = (p_{LS}(t) - p_{LS}(0)) - (p_{atm}(t) - p_{atm}(0))$$

Gezeigt sind in Abbildung 3.6 die Messdaten der Waage sowie die Daten der Differenzdruckmessung über 90 Stunden. Die Kurve des Differenzdruckes Δp hat ein größeres Rauschen. Dies liegt an dem systematischen Fehler der Drucksensoren von $\Delta p = 0,12 \text{ mbar}$. Der Verlauf der beiden gemessenen Kurven stimmt miteinander überein. Die Daten der Waage und der Drucksensoren wurden im Folgendem gleichwertig verwendet und mit dem Faktor der Fläche ineinander überführt.

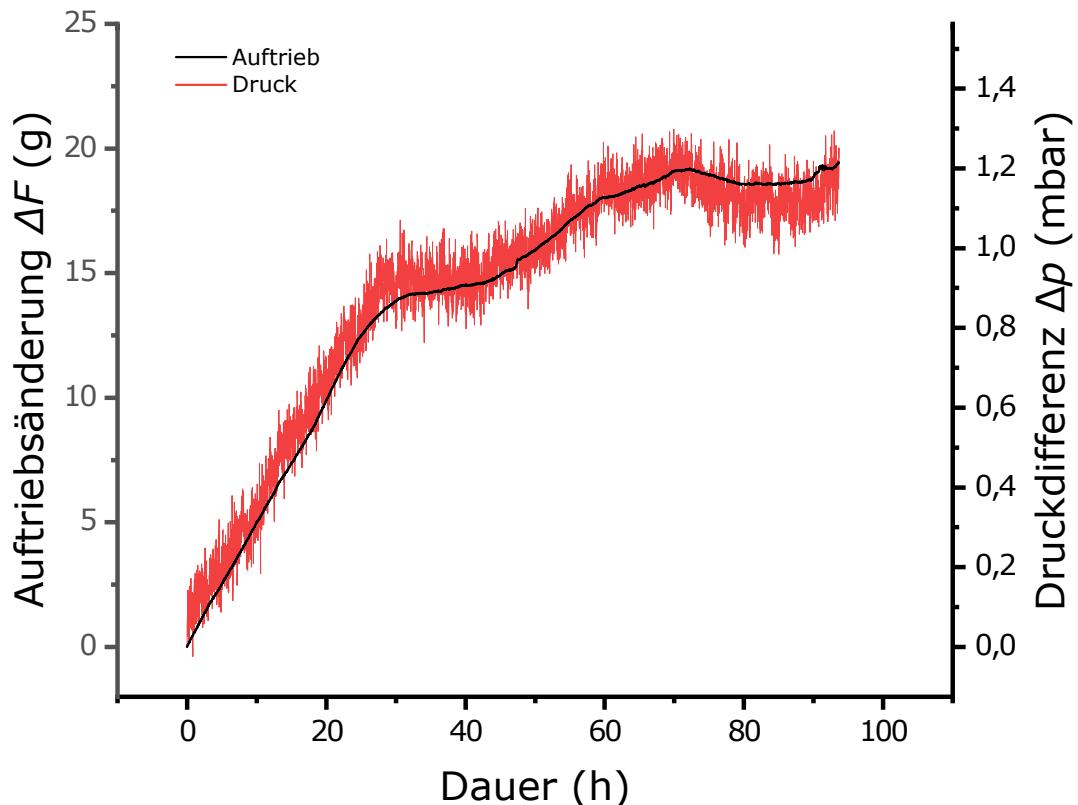


Abbildung 3.6: Vergleich Auftriebsmessung mit Druckmessung. Es sind die Änderung eines Auftriebs $\Delta F_{\text{Auftrieb}}$ einer Luftsicht unter Wasser mit dem Differenzdruck der Drücke innerhalb und außerhalb der Luftsicht $\Delta p = \Delta p_{\text{LS}} - \Delta p_{\text{atm}}$ bei der gleichen Messung über die Zeit aufgetragen. Der Verlauf der beiden gemessenen Kurven stimmt miteinander überein. Zwischen den beiden Kurven liegt der konstante Faktor der Querschnittsfläche A . Es gilt $\Delta F_{\text{Auftrieb}} = \Delta p \cdot A$. Die Daten der Waage und der Drucksensoren werden im Folgendem gleichwertig verwendet.

4. Überströmungs- und Stabilitätsmessung an lufthaltenden Strukturen

In diesem Kapitel wird die Luftsicht von künstlichen Oberflächen bezügliche deren Stabilität und dem Verhalten bei einer Überströmung untersucht. Zunächst wird in Abschnitt 4.1 das Überströmungsverhalten von stereolithographisch hergestellten Proben untersucht. Hierbei ist die kleinstmögliche Umsetzbarkeit von Feinstrukturierung auf 250 µm, der Abstand zwischen diesen auf 1 mm begrenzt. Der Messaufbau und die Probenherstellung wird in Abschnitt 4.1.1 und anschließend die durchgeführten Messungen in Abschnitt 4.1.2 vorgestellt. Die Ergebnisse der Messungen werden in Abschnitt 4.1.3 diskutiert. Aus den Messungen werden Trends zum Verhalten einer Luftsicht bei Überströmung festgestellt.

Zur Verbesserung der Stabilität der Lufthaltung unter Wasser, werden im Abschnitt 4.2 Strukturen mit mikroskopischen Feinstrukturen untersucht. Industriell verfügbare, mikrostrukturierte Vorlagen wurden auf eine Eignung als lufthaltendes Substrat geprüft. Eine Lufthaltung wird an der vorhandenen Strukturierung eines Hakenbandes beobachtet (Abschnitt 4.2.1). Durch Verbesserungsmaßnahmen, die in Abschnitt 4.2.2 beschrieben werden, konnte die Stabilität der Luftsicht gesteigert werden.

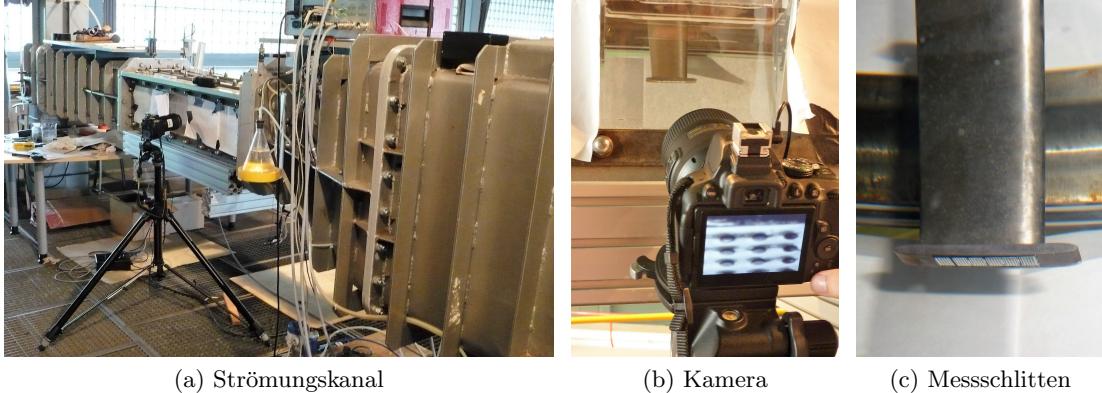
Durch Abformmethoden konnte die geometrische Form des Hakenbandes in alternative Materialien übertragen werden. Durch den Einsatz von Photopolymerisation konnte eine kompartimentierende Struktur aufgebracht werden. Die erstellten Proben wurden auf eine Reibungsreduktion in einem Durchflusskanal untersucht. Die Stabilität der Luftsicht bei einer dynamischen Umströmung wird anhand von zwei verschiedenen Demonstratoren gezeigt. Anschließend wird die Langzeitstabilität im dynamischen und statischen Fall beschrieben.

4.1 Überströmungsverhalten makroskopischer, lufthaltender Strukturen

In diesem Abschnitt werden lufthaltende Proben mit makroskopischen Strukturierungen untersucht. Dabei werden Proben untersucht deren Strukturen größer als 250 µm liegen. Es wird zunächst der Messaufbau und die Probenherstellung in 4.1.1 vorgestellt. Untersucht wird das Verhalten einer Luftsicht bei einer Überströmung mit bis zu $3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden in 4.1.3 analysiert und schließlich eine Empfehlung zur weiteren Strukturoptimierung gegeben.

4.1.1 Messaufbau und Probenherstellung

Um die Überströmung von makroskopischen lufthaltenden Strukturen zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Leder am Lehrstuhl Strömungs-

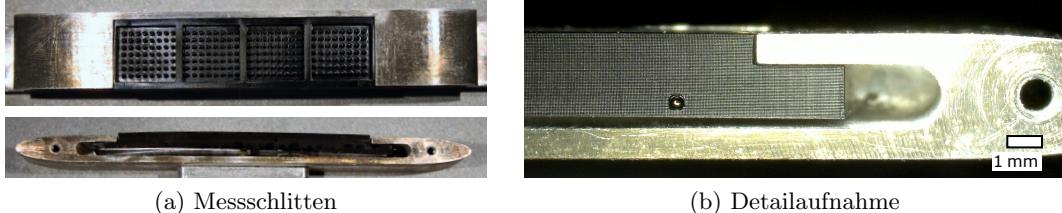


(a) Strömungskanal

(b) Kamera

(c) Messschlitten

Abbildung 4.1: Strömungskanal in Rostock. In dem geschlossenen Wasserkreislauf eines Strömungskanals konnten innerhalb der Teststrecke Proben eingebaut werden. Über ein Seitenfenster wurde die Lufthaltung der Proben bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. (a) zeigt die obere Hälfte des Strömungskanals mit der Teststrecke. Mit der Kamera in (b) wurde die Lufthaltung der Proben aufgezeichnet. In (c) ist der Messschlitten gezeigt. Dessen stromlinienförmiger Körper soll eine gleichmäßige Überströmung ermöglichen.



(a) Messschlitten

(b) Detailaufnahme

Abbildung 4.2: Messschlitten für Überströmungsmessungen. In diesen Messschlitten wurden Proben zur Messung im Strömungskanal eingebaut. Die untersuchte Probenoberfläche hat eine Länge von $l = 38$ mm und einer Breite von $b = 10$ mm. Innerhalb dieser konnten verschiedene Geometrien variiert werden. Die verbaute Probe wird von unten gegen zwei Nasen gedrückt, so dass es zu keiner Wirbel erzeugenden Anströmkante zwischen Halterung und Probenoberfläche kommt. Über zwei Schrauben wird die offene Seite mit einer Blende geschlossen.

mechanik der Universität Rostock ein Messaufbau entwickelt. Der Hauptbestandteil hierbei ist ein Strömungskanal. Vor Ort wurden die Experimente von den Mitarbeitern R. Zielke sowie W. Baumgarten durchgeführt. Im Strömungskanal ist es möglich auf einer Teststrecke eine homogene Strömungsgeschwindigkeit u einzustellen. In der Teststrecke werden mittels selbstentworfenem Messschlitten verschiedene Geometrien bei konstanten Strömungsbedingungen untersucht. Die Lufthaltung wird hierbei per Fotoaufnahme dokumentiert und ausgewertet. In Abbildung 4.1 (a) ist der Kanal zu sehen. Hierbei handelt es sich um einen geschlossenen Wasserkreislauf. Im oberen Bereich befindet sich die Teststrecke. Über eine Öffnung wird der Probenhalter eingebaut. Durch ein seitliches Fenster wird die Lufthaltung mit einer Kamera dokumentiert, gezeigt in Abbildung 4.1 (b) und (c). Durch die Verwendung eines mit Wasser gefüllten Prismas wird die Lichtbrechung des Wassers vermindert.

Der Messschlitten ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die maximal untersuchte Probenoberfläche ist auf eine Länge von $l = 38$ mm und eine Breite von $b = 10$ mm festgelegt. Die gesamte Fläche kann frei strukturiert werden. Die Probendicke ist auf 3 mm limitiert. Durch zwei Nasen an den Probenenden können diese passgenau in den Messschlitten eingebaut werden. Dies ist in Abbildung 4.2 (b) zu sehen. Dadurch werden Anströmkanten und die daraus resultierende lokale Verwirbelung der Strömung vermieden.

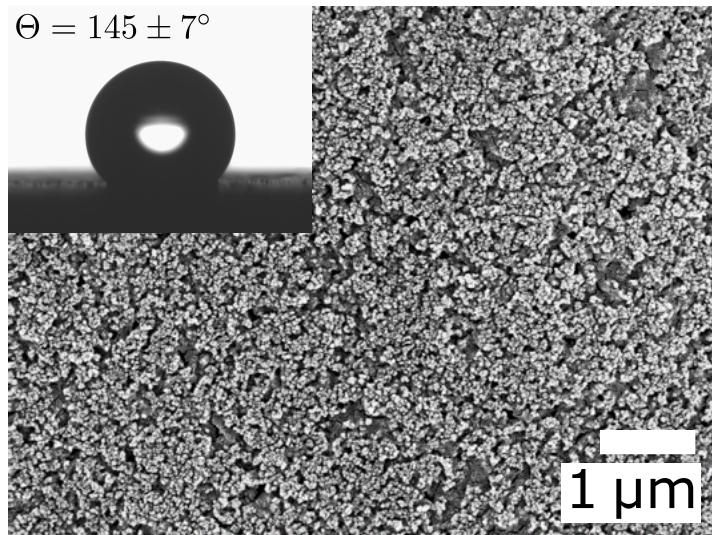


Abbildung 4.3: Beschichtung der Überströmungsproben. In einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist die aufgebrachte Nanostrukturierung gezeigt. Der Kontaktwinkel auf einer ebenen Epoxidharzfläche beträgt $\Theta = 145 \pm 7^\circ$.

Probenherstellung

Die untersuchten Proben wurden mittels Stereolithographie, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, hergestellt. Dazu wurden verschiedene Designs zunächst mittels CAD-Software entworfen. Die lithographisch erzeugten Urpositive wurden in einem mehrstufigen Prozess nach Abschnitt 3.2 abgeformt. Somit wurden Proben aus Epoxidharz hergestellt. Die Proben setzen sich aus zwei frei kombinierbaren Elementen zusammen, freistehenden Säulen und Wänden. Die verwendeten Säulen haben Durchmesser von $250 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$. Die Form konnte variiert werden von flachen bis angespitzte Säulen. Der Säulenabstand wurde innerhalb einer Probe konstant gewählt. Mithilfe der Wände wurden Gruppen von Säulen voneinander abgegrenzt. Diese voneinander unabhängigen Bereiche werden im Folgenden Kompartimente genannt. Die Strömungsrichtung weist bei allen untersuchten Proben in Richtung senkrecht zu den Kompartimentwänden.

Die Proben aus Epoxidharz wurden zusätzlich hydrophob beschichtet. Dazu wurde eine 16%ige Lösung aus Tegotop 105 in Tego Polish Additiv 5 (beide von Evonik Industries AG) hergestellt in denen zusätzlich 1% hydrophobisierte Siliziumdioxid-Partikel (hydrophobically modified fumed silica von Gelest) suspensioniert wurden. Diese Lösung wurde auf die Proben pipettiert und bei 60°C 3 Stunden getrocknet und anschließend 10 Minuten bei 170°C eingebacken. In Abbildung 4.3 ist die, aus hydrophoben Nanopartikeln zusammengesetzte, Beschichtung gezeigt. Auf einer glatten Epoxidharzoberfläche ergibt sich mit dieser Beschichtung ein Kontaktwinkel von $\Theta = 145 \pm 7^\circ$.

4.1.2 Messung

Untersucht wurde die Lufthaltung bei einer Überströmung mit Strömungsgeschwindigkeiten bis $u = 3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Dabei wurde das Verhalten zunächst beobachtet und analysiert. In Abbildung 4.5 ist eine Messung einer lufthaltenden Probe gezeigt. Diese Probe bestand aus sechs Kompartimenten mit den Abmessungen von $8 \text{ mm} \times 5,5 \text{ mm}$, in denen Säulen mit einem Durchmesser von $d = 500 \mu\text{m}$ einer Höhe von $h = 1 \text{ mm}$ und einen Abstand zueinander von $a = 1 \text{ mm}$ stehen. In Abbildung 4.4 (a) sind die Säulen in einer Detailaufnahme gezeigt. Jedes Kompartiment hat die Länge $l_k = 5 \text{ mm}$ und Breite $b_k = 7 \text{ mm}$. Beobachtet wird die Veränderung der Luftsicht bei ruhendem Wasser, den Geschwindigkeiten $u_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, $u_2 = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, $u_3 = 1,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und $u_4 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Nach der Messung wird die

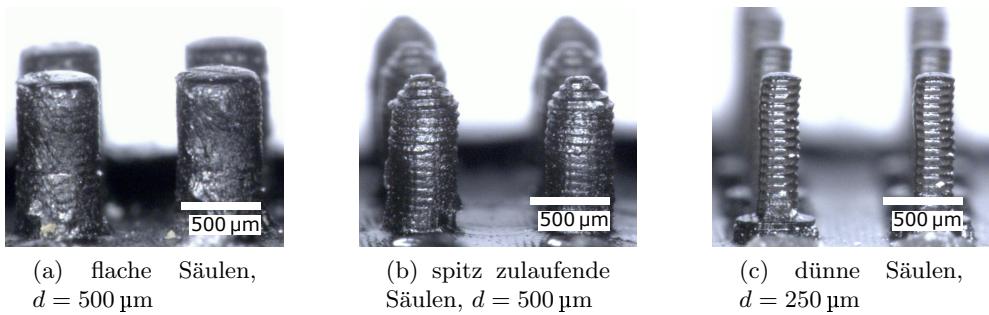


Abbildung 4.4: Detailaufnahme der verschiedenen Säulengeometrien. Untersucht wurde das Überströmungsverhalten bei den drei verschiedenen Säulengeometrien. Alle Geometrien haben die gleiche Höhe mit $h = 1 \text{ mm}$ und Mittelpunktsabstand $a = 1 \text{ mm}$. Die Form und der Durchmesser wurde variiert.

Probe nochmals bei ruhendem Wasser betrachtet.

In Abbildung 4.5 sind zu jeder Geschwindigkeit das erste und letzte aufgenommene Bild gezeigt. Die Anströmung erfolgte von links nach rechts. In (a) ist der Ausgangszustand bei Messbeginn gezeigt. Von den Säulen in den Kompartimenten sind nur die Spitzen zu sehen, die Luftsicht reflektiert gleichmäßig. Die Probe war vollständig lufthaltend, in vier Kompartimente ist die Lufthaltung so stark ausgeprägt, dass die Luftsicht sich konvex Richtung Wasser wölbt. In den Bildern (b) bis (i) sind die mittleren beiden Kompartimente vergrößert abgebildet. Die Strömungsgeschwindigkeit u wurde schrittweise erhöht. Es sind die Bilder zu Beginn und Ende dieser Intervalle gezeigt. Somit werden die Änderungen während der Überströmung bei gleichbleibender Geschwindigkeit sowie die Veränderungen bezüglich einer Erhöhung der Geschwindigkeit gezeigt. Bei der geringsten Strömungsgeschwindigkeit in (b) und (c) von $u_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist keine Veränderung erkennbar. Die Luftsicht ist weiterhin vollständig erhalten, nur die Säulen spitzen sind benetzt. Die Spiegelung der Luftsicht entspricht einer glatten Oberfläche.

Bei der Überströmungsgeschwindigkeit $u_2 = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (d) und (e) wirkt die Oberfläche mattiert und angeraut. Die Luftsicht ist in Bewegung und nicht mehr glatt gespannt zwischen den einzelnen Säulen. Ebenfalls werden die letzten Säulen benetzt, was als Luftverlust interpretierbar ist. Dies nimmt bei der Erhöhung der Geschwindigkeit zu. Bei der Geschwindigkeit $u_3 = 1,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in Abbildung 4.5 (f) und (g) wird eine zweite Säulenreihe benetzt. Es ist zu erkennen, dass die aufgerautete Luftsicht entlang der Säulen senkrecht zur Strömungsrichtung einbricht. Dies setzt sich bei der Geschwindigkeit $u_4 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ (h) und (i) fort. Die Luftsicht wird in die Struktur gedrückt, so dass im linken Kompartiment nur noch eine, im rechts abgebildeten Kompartiment zwei Säulenreihen bis auf die Spitzen vollständig lufthaltend sind. Die restlichen Säulen der Kompartimente sind zunehmend benetzt.

In (j) ist die Probe nach der Messung gezeigt. Die verbleibende Luftsicht verteilt sich über die gesamte Probenfläche. Die Säulenwände sind teilweise zusätzlich zu den Spitzen benetzt. Der Füllstand der Luft innerhalb der Probe hat sich im Verlauf der Messung somit reduziert. Die Messdauer betrug insgesamt 21 Minuten. Die Dauer t der einzelnen Geschwindigkeitsintervalle waren unterschiedlich lang. Die Intervalle hatten die Längen $\Delta t_1(1 \frac{\text{m}}{\text{s}}) = 5,5 \text{ min}$, $\Delta t_2(1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}) = 3 \text{ min}$, $\Delta t_3(1,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}) = 3,5 \text{ min}$ und $\Delta t_4(2 \frac{\text{m}}{\text{s}}) = 1,1 \text{ min}$. Zwischen den Intervallen wurden kleine Pausen gemacht, um die Geschwindigkeit einzustellen.

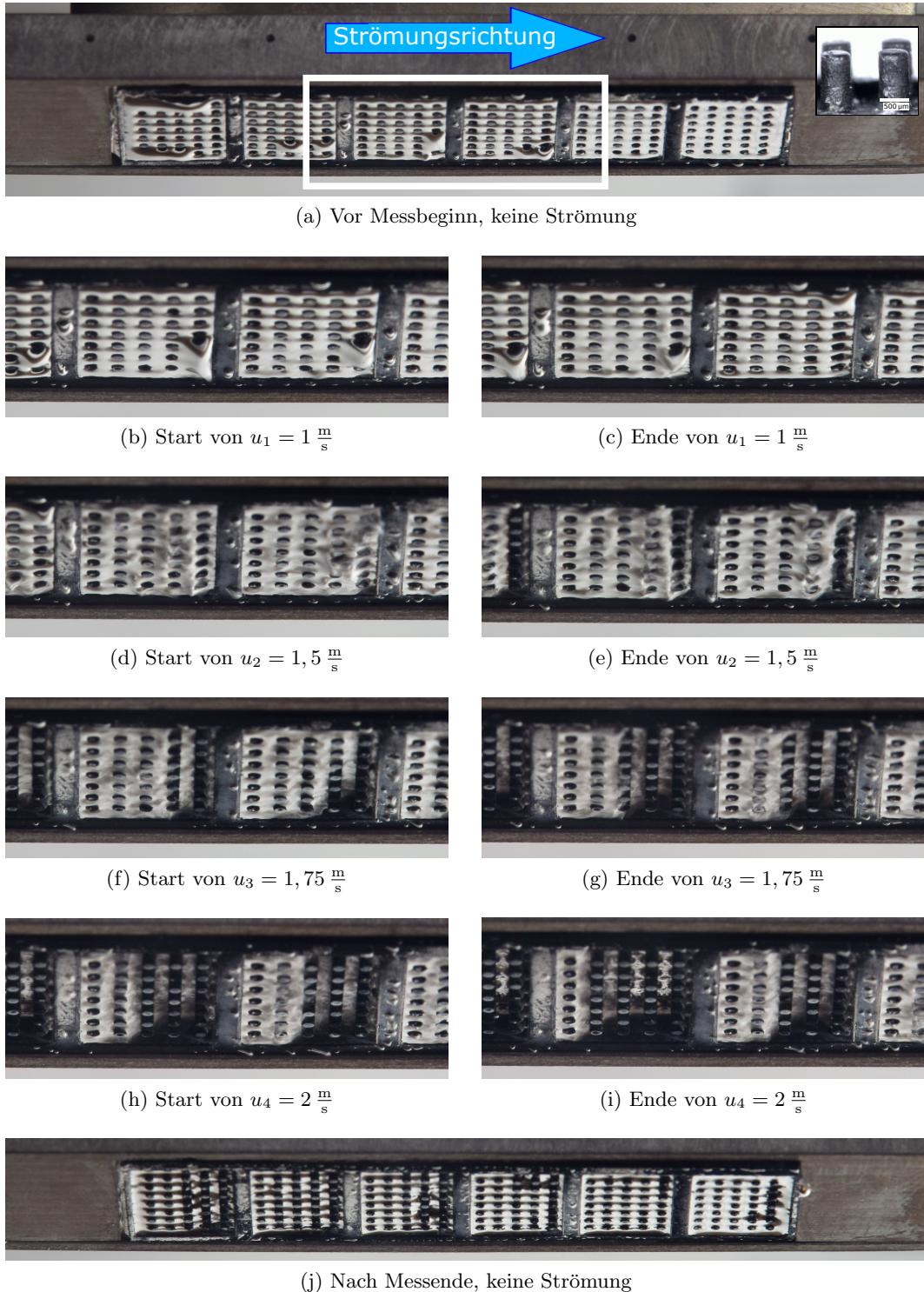


Abbildung 4.5: Verhalten der Lufthaltung bei Überströmungsgeschwindigkeiten bis $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. In den sechs Kompartimenten wurde die Luftsicht bei Messbeginn (a) von Säulen gestützt. Die Luftsicht reflektierte gleichmäßig. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit $u_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (b) und (c) war noch keine Veränderung erkennbar. Bei weiter zunehmender Überströmungsgeschwindigkeit $u_2 = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (d) und (e) wirkt die Oberfläche mattiert und angeraut, die letzten Säulen innerhalb eines Kompartiments sind teilweise benetzt. Bei $u_3 = 1,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (f) und (g) wird eine zweite Säulenreihe benetzt. Bei der Geschwindigkeit $u_4 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sind alle bis auf eine, beziehungsweise zwei Säulenreihen benetzt. Nach der Messung (j) verteilt sich die Luft über die gesamte Probenfläche. Die Luftmenge hat während der Messung abgenommen. Es sind drei Trends erkennbar: 1. Beim Einbrechen verändert sich die Reflexion an der Luft-Wasser-Grenzfläche von einer glatten zu einer matten Spiegelung. 2. Die Luftsicht bricht entgegen der Strömungsrichtung innerhalb eines Kompartiments ein. 3. Zusätzlich erfolgt das Einbrechen der Luftsicht entlang der Säulenrichtung senkrecht zur Strömung.

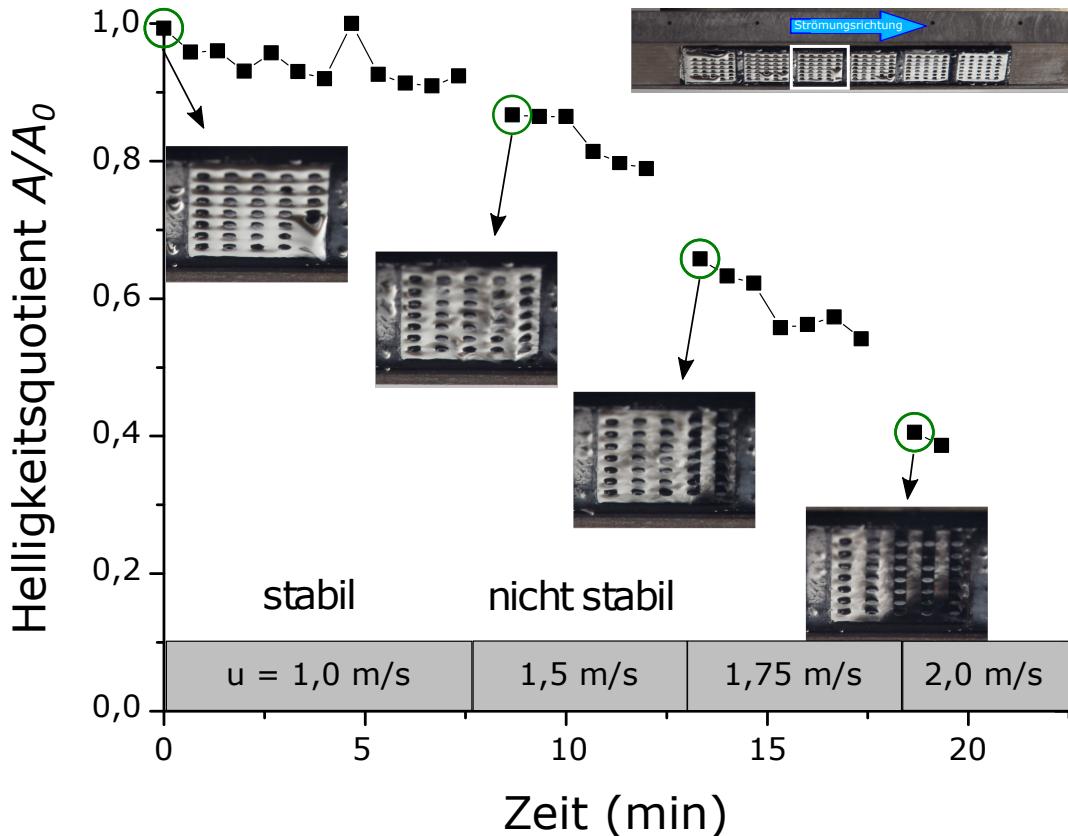


Abbildung 4.6: Überströmungsverhalten einer hydrophob funktionalisierten Kompartimentprobe mit Säulen. Die zylindrischen Säulen haben einen Durchmesser von $d = 500 \mu\text{m}$. Eine Detailansicht der Säulen ist in Abbildung 4.4 (a) gezeigt. Aufgetragen wird die Helligkeit A der Luft-Wasser-Grenzschicht normiert mit der anfänglichen Helligkeit A_0 . Zur Kontrasterhöhung besteht die Probe aus schwarz eingefärbtem Epoxidharz. Bei Luftverlust wird die Probe zunehmend mit Wasser benetzt und der Helligkeitsquotient $\frac{A}{A_0}$ wird geringer. Bei der Geschwindigkeit $u_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist keine Veränderung erkennbar, die Luftsicht kann also bis dahin als stabil bezeichnet werden. Bei allen höheren Geschwindigkeiten nimmt der Helligkeitsquotient kontinuierlich ab. Dies ist einer stark fluktuiierenden Luftsicht bei zunehmender Anströmung geschuldet. Eine Abtragung der Luftsicht ist in den Detailausschnitten erkennbar. Die Lufthaltung wird als nicht stabil eingestuft.

Anhand dieser Messung sind drei Trends erkennbar. Bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von $u_2 = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ verändert sich die glatt spiegelnde Luft-Wasser-Grenzfläche zu einer matt spiegelnde Oberfläche. Die Mattierung der Luft-Wasser-Grenzschicht ist ein Artefakt der zeitlich gemittelten Aufnahme. Diese wurde über eine digitale Kamera mit Blitzbeleuchtung (Metz Mecablitz 60 CT1) erstellt. Dabei entsteht eine zeitliche Mittlung im Bereich von circa 1 ms. Ab diesen Zeitpunkt bricht die Luftsicht entgegen der Strömungsrichtung innerhalb eines Kompartimentes ein. Das heißt, dass die Stabilität der Luftsicht mit zunehmender Überströmungslänge eines Kompartimentes abnimmt. Zusätzlich erfolgt das Einbrechen der Luftsicht entlang der Säulenrichtung senkrecht zur Strömung.

Die Stabilität der Luftsicht wird über den Helligkeitswert beurteilt. Die glatte Luft-Wasser-Grenzschicht vor Beginn der Messung wirkt als Spiegel und reflektiert einen hellen Hintergrund. Die Probenoberflächen sind schwarz und reflektieren nicht. Ab einer kritischen Geschwindigkeit $u_{\text{krit.}}$ bricht die Luftsicht ein und die Luft-Wasser-Grenzfläche wirkt mattiert. Zusätzlich ist ein größerer Anteil der Probenflächen zu sehen. Durch diese beiden Effekte nimmt der Helligkeitswert dramatisch ab. Zur semiquantitativen Darstellung wird die aktuelle Helligkeit A geteilt durch die anfängliche Helligkeit A_0 aufgetragen.

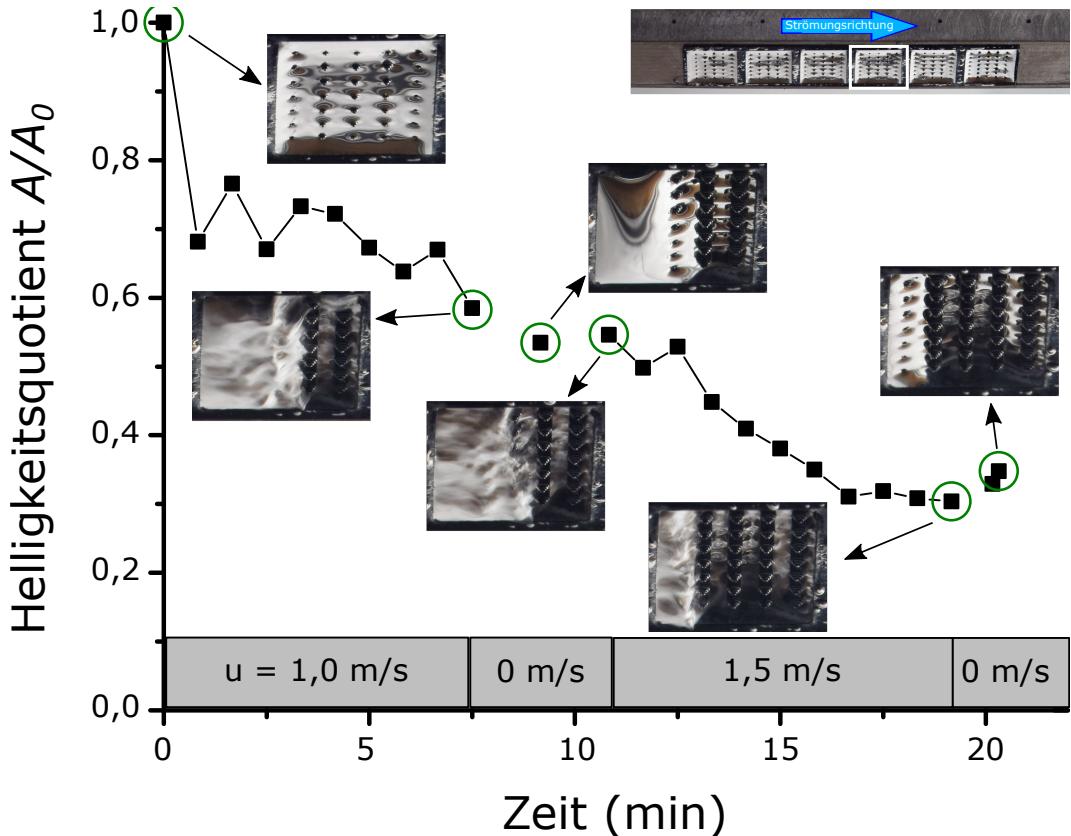


Abbildung 4.7: Überströmungsverhalten bei zulaufender Säulengeometrie. Die gezeigte Kompartimentprobe hat Säulen mit einem Durchmesser von $d_1 = 500 \mu\text{m}$ und eine zulaufende Spitze. Eine Detailansicht der Säulen ist in Abbildung 4.4 (b) gezeigt. Die Luftsicht bricht direkt nach der Überströmung bei $u = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ein. Die Säulenanordnungen werden der Reihe nach benetzt. Die Benetzungsreihenfolge ist gegenläufig zu der Strömungsrichtung. Nach der Messung verteilt sich die verbleibende Luftsicht nicht homogen im Kompartiment, die benetzten Spitzen bleiben weiterhin benetzt.

In Abbildung 4.6 ist der Helligkeitsverlauf der diskutierten Probe gezeigt. Die Strömungsrichtung weist in den gezeigten Ausschnitten von links nach rechts. Zu Beginn ist die Luft-Wasser-Grenzfläche glatt, die Helligkeit variiert minimal bei der Strömungsgeschwindigkeit $u_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Die Luftsicht wird als stabil betrachtet. Bei der Geschwindigkeit $u_2 = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ wird die Luft-Wasser-Grenzschicht uneben, die Helligkeit reduziert sich. Innerhalb des Zeitraums mit der konstanten Geschwindigkeit u_2 nimmt die Helligkeit kontinuierlich ab. Somit wird ab hier die Lufthaltung als nicht stabil gewertet. Mit den zunehmenden Geschwindigkeiten $u_3 = 1,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sowie bei $u_4 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ werden die Säulen fortlaufend benetzt und der Helligkeitswert nimmt kontinuierlich ab.

Die Messungen dienen zur Ermittlung von Trends bezüglich Strukturgröße, Säulenabstand und Kompartimentgröße bei einer Überströmung. Die Fehler der durchgeföhrten Helligkeitsanalyse der Fotoaufnahmen wurden mit 10% abgeschätzzt. Neben der gezeigten Probe mit zylindrischen Säulen wurden alternative Säulengeometrien untersucht. Die verwendeten Geometrien sind in Abbildung 4.4 (b) und (c) dargestellt. Bei gleichbleibender Kompartimentgröße von $8 \text{ mm} \times 5,5 \text{ mm}$ und Abstand der Säulenmittelpunkte $a = 1 \text{ mm}$ wurden zunächst Säulen mit einem Durchmesser $d_1 = 500 \mu\text{m}$ mit einer zulaufenden Spitze sowie Säulen mit Durchmesser $d_2 = 250 \mu\text{m}$ untersucht. In Abbildung 4.7 und 4.8 ist das Verhalten der Luftsicht gezeigt.

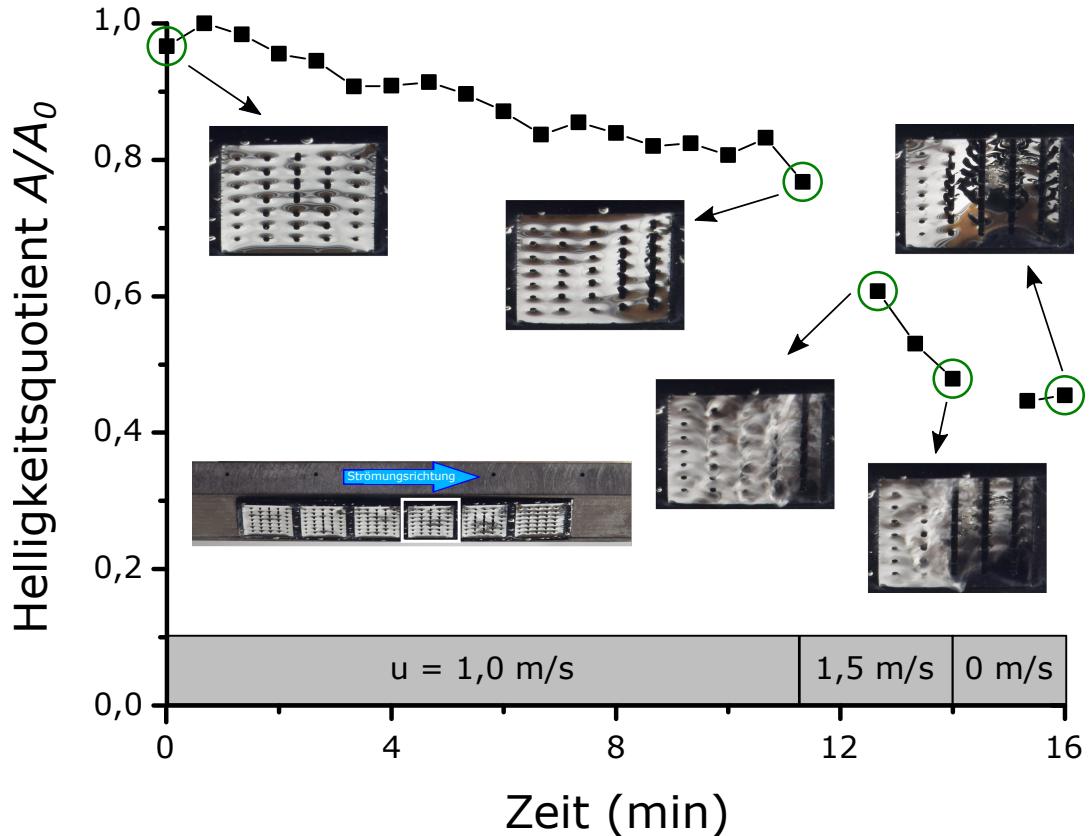


Abbildung 4.8: Überströmungsverhalten bei dünnerer Säulengeometrien. Die gezeigte Kompartimentprobe hat Säulen mit einem Durchmesser von $d_2 = 250 \mu\text{m}$. Eine Detailansicht der Säulen ist in Abbildung 4.4 (c) gezeigt. Die Luftsicht verliert bei der Überströmung bei $u = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ bereits Luft. Auch hier werden die Säulen der Reihe nach gegenläufig zur Strömungsrichtung benetzt. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit auf $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ erfolgt der Luftverlust schneller. Nach der Messung und ohne eine Überströmung bleiben die benetzten Teile der Säulen weiterhin benetzt.

Bei allen untersuchten Proben wurde ein Verlust der Luftsicht festgestellt. Das Einbrechen erfolgte immer entgegen der Strömung und beginnend an der hinteren Kompartimentwand. Die unterschiedliche Variation der Säulengeometrie verhindert nicht die Abtragung der Luft aus den Kompartimenten. Bei spitz zulaufenden Säulen wurde der Luftverlust bereits bei einer Strömungsgeschwindigkeit $u_{\text{krit.}} = 1,0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ festgestellt. Bei flachen Spitzen, unabhängig von den untersuchten Durchmessern $d_1 = 500 \mu\text{m}$ sowie $d_2 = 250 \mu\text{m}$ wurde der Luftverlust ab einer Geschwindigkeit von $u_{\text{krit.}} = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ gemessen. Die Rate des Luftverlustes lässt sich auf Grund der Fehlerabschätzung der Messmethode nicht ermitteln.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kompartimentgröße wurde eine Probe mit verschiedenen Kompartimenten erstellt. Das größte Kompartiment hatte die Abmessungen von $17,5 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, das kleinste Kompartiment $1,5 \text{ mm} \times 1,25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. In den Kompartimenten wurde auf Stützsäulen verzichtet. Weil alle Kompartimente auf einer Probe angeordnet sind, war es möglich eine Abschätzung mit nur einer Messung durchzuführen. Die Probe wurde in den Messschlitzen verbaut und im Strömungskanal angebracht. Dort wurde schrittweise circa alle vier Minuten die Strömungsgeschwindigkeit bis $u = 3,00 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ erhöht. Der Verlauf der Messung ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Luftsicht im größten Kompartiment bricht bei der geringsten Überströmung von $0,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ein und reduziert sich auf die Hälfte. Nach weiteren vier Minuten Überströmung bei $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$



Abbildung 4.9: Überströmungsverlauf bei verschiedenen Kompartimentgrößen. Auf einer Probe wurde der Einfluss der Kompartimentgröße untersucht. Die Kompartimente haben die Längen 1,5 mm, 3,5 mm, 8 mm und 17,5 mm, die Breiten sind jeweils 3,5 mm sowie 1,25 mm. Je kleiner die Kompartimentlänge, desto stabiler ist die Lufthaltung bei Überströmung. Die kleinsten Kompartimente zeigen eine stabile Lufthaltung bis zu der Geschwindigkeit $u = 2,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ (p). Wie bei den Kompartimenten mit Säulen erfolgt der Luftverlust gegenläufig zur Strömungsrichtung beginnend an der abschließenden Kompartimentwand.

wurde die Luftsicht in dem größten Kompartiment nahezu vollständig abgetragen.

Mit zunehmender Geschwindigkeit verlieren die Kompartimente der Größe nach kontinuierlich die Lufthaltung. In allen Kompartimenten wird die Luft entgegen der Strömungsrichtung abgetragen, beginnend beim abschließenden Kompartimentrand. Ab einer Geschwindigkeit von $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist eine Lufthaltung ausschließlich in den sechs kleinsten Kompartiment vorhanden. Zwei davon haben die Größe $1,5 \text{ mm} \times 1,25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ und die restlichen vier haben die Größe $3,5 \text{ mm} \times 1,25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Erst ab einer Geschwindigkeit von $2,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist ein Verlust beobachtbar. Dies sind die am besten makroskopischen lufthaltenden Proben bezüglich einer Überströmung innerhalb dieser Arbeit. Anhand dieser Messung ist ein weiterer Trend zu erkennen: Die Stabilität einer Luftsicht bei Überströmung nimmt mit geringeren Kompartimentgrößen zu.

4.1.3 Analyse des Überströmungsverhaltens

Bei der Überströmung von stereolithographisch hergestellten Proben wurden drei Trends beobachtet. Der erste Trend bezieht sich auf die Veränderung der Luft-Wasser-Grenzschicht. Diese ist im ruhenden Zustand glatt und homogen gekrümmt. Ab der kritischen Überströmungsgeschwindigkeit, bei der die Lufthaltung instabil wird, verändert sich die Lichtreflexion an der Luft-Wasser-Grenzschicht. Diese wirkt mattiert, uneben und angeraut. Dies kann mit einer auftretenden lokalen Wirbelbildung der Überströmung gedeutet werden. In diesen lokalen Wirbeln könnten aus der Luftsicht einzelne nicht beobachtbare mikroskopische Luftblasen abgetragen werden, was zu dem beobachteten, kontinuierlichen Verlust der Luftsicht führt.

Der zweite Trend beschreibt die Dynamik des Luftverlustes. Die mattierte Reflexion der Luft-Wasser-Grenzschicht, die bei einem Luftverlust auftritt, nimmt mit der Überströmungsrichtung innerhalb eines Kompartiments zu. Dies ist bei einem Kompartiment mit Säulen in Abbildung 4.5 (d) und (f) sowie in Kompartimenten ohne zusätzliche Säulen in Abbildung 4.9 (b) bis (l) zu erkennen. Um den Trend zu analysieren, wird ein Kompartiment in drei Abschnitte entlang der Strömungsrichtung aufgeteilt. Die Überströmung trifft nach der beginnenden Kompartimentwand auf die freie Kompartimentfläche und anschließend auf die abschließende Kompartimentwand.

Es wird die Annahme gemacht, dass die Strömung zunächst bei der Überströmung der beginnenden Kompartimentwand beruhigt wird und als wirbelfrei fortläuft. Bei der Überströmung auf der freien Kompartimentfläche entstehen durch minimale Druckfluktuationen Verwirbelungen. Diese könnten sich über die Strecke der freien Kompartimentfläche aufsummieren und führen zu einer unregelmäßigen Komprimierung und Dekomprimierung der Luftsicht im Kompartiment. Dies würde die beobachtete Änderung der Reflexion an der Luft-Wasser-Grenzschicht verursachen.

Tritt eine solche lokale Kompression unmittelbar vor der abschließenden Kompartimentwand auf, könnte die Überströmung aufgeteilt werden in zwei Anteile. Den Anteil der weiterhin parallel zur Kompartiment strömt und den Anteil der in das Kompartiment strömt. Der Massenfluss der Überströmung drückt somit teilweise in das Kompartiment und ein Wirbel am Ende der freien Kompartimentfläche entsteht. In Abbildung 4.10 (a) ist diese Wirbelbildung schematisch gezeigt. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Kompartimenten, wie beispielsweise in Abbildung 4.10 (b) gezeigt, beobachtet.

Der dritte Trend ist Stabilisierung der Luftsicht durch Säulen innerhalb eines Kompartiments. Beobachtet wurde, dass bei einem Luftverlust die Luft-Wasser-Grenzschicht schrittweise entlang der quer zur Strömungsrichtung verlaufenden Säulenreihen einbricht.

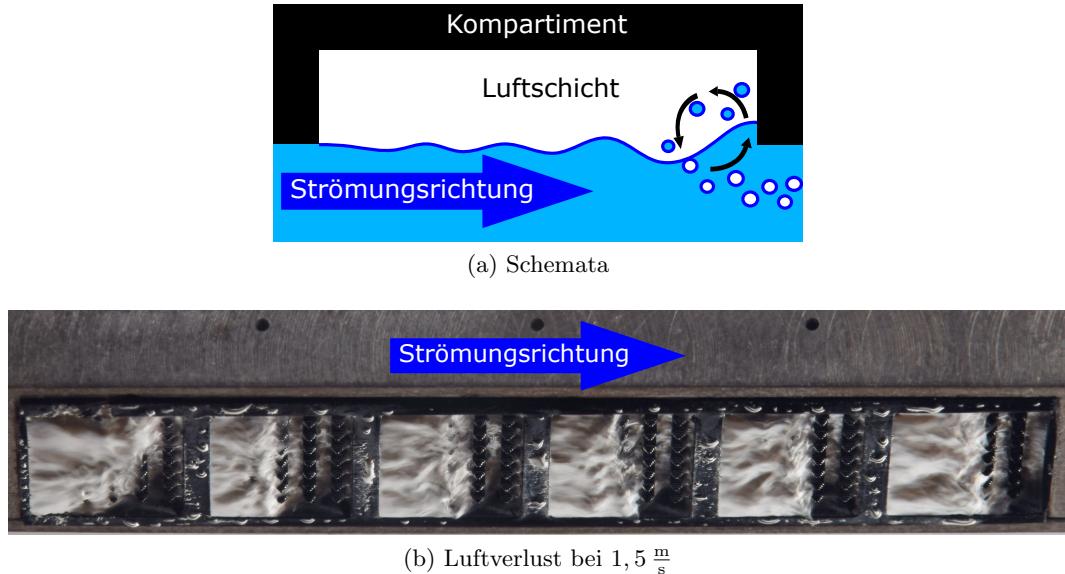


Abbildung 4.10: Verlustmechanismus der Luftsicht bei Überströmung. Mit zunehmender Überströmung eines lufthaltenden Kompartiments treten vermehrt Wirbel auf. Dabei entstehen auch vertikale Strömungen, welche auf die abschließende Kompartimentwand treffen. Dabei wird Wasser in das Kompartiment gedrückt und ein lokaler Wirbel am Ende des Kompartiments entsteht. Anhand von diesem Wirbel werden einzelne Bestandteile aus der Luftsicht in die Strömung abgetragen. Dies ist schematisch in (a) gezeigt. In (b) ist der Verlustmechanismus anhand einer Momentaufnahme gezeigt. Innerhalb aller Kompartimente dringt das Wasser an der abschließenden Kompartimentwand in die Luftsichten und ein Wirbel, welcher die Luft abträgt, ist vorhanden.

Dies ist über den Verlauf der Messung in Abbildung 4.5 zu erkennen.

Insbesondere mit dem zweiten Trend ist die gemessene Stabilität der kleiner werdenden Kompartimente in Abbildung 4.9 erklärbar. Bei einer zunehmenden Strecke zwischen den Kompartimentwänden treten mehrere Verwirbelungen auf, die sich aufsummieren können und auf die abschließende Kompartimentwand treffen. Wird die Länge des Kompartiments geringer, so wird dieser Effekt minimiert und die Lufthaltung bei Überströmung verbessert. Zur weiteren Verbesserung von lufthaltenden Oberflächen bei Überströmung werden somit kleine Kompartimente mit entsprechenden Stützstrukturen empfohlen. Bereits bei Kompartimentlängen von $1,5 \text{ mm}$ wurde eine stabile Lufthaltung bis zu der Überströmungsgeschwindigkeit von $u = 2,5 \frac{m}{s}$ beobachtet werden. Aufgrund der Grenzen der verwendeten stereolithographischen Herstellungsmethode konnten kleiner Kompartimentgrößen mit eingebrachten Stützstrukturen nicht realisiert werden. Durch eine weitere Miniaturisierung könnte die Überströmungsstabilität zunehmend gesteigert werden. Im Folgenden wird ein alternatives Prinzip der Herstellung von lufthaltende Proben mit mikroskopischen Strukturen entwickelt.

4.2 Lufthaltung an mikroskopischen Strukturen

Zur Verbesserung der Stabilität einer unter Wasser lufthaltenden Oberfläche wurden Proben mit mikroskopischer Strukturierung erstellt. Die Größenordnung der Feinstrukturierung dieser Proben liegt im Bereich unterhalb 500 µm. Dabei wurden als Ausgangsmaterialien industriell verfügbare Vorlagen betrachtet. Zunächst werden verschiedene Vorlagen vorgestellt und eine Vorauswahl getroffen.

Anschließend wird im Abschnitt 4.2.2 die Herstellung und nachträgliche Kompartimentierung von Proben auf Basis der Vorlagen erläutert. Hierbei sind die Aspekte der chemischen Funktionalisierung, der Variabilität der Kompartimentgröße und der gewünschten Flexibilität der Proben von Relevanz. Die Herstellung von größeren Flächen wird in Abschnitt 4.2.3 vorgestellt.

Eine Untersuchung zu einer Reibungsreduktion wurde an den erstellten Proben in Abschnitt 4.2.4 durchgeführt. Abschnitt 4.2.5 beschäftigt sich mit der Herstellung von zwei Demonstratoren, wozu es notwendig war, große Flächen lufthaltender Beschichtung herzustellen. Ein Modellboot und ein Tragflächenprofil mit der lufthaltenden Fläche von 2 × 40 cm × 45 cm wurden für hydrodynamische Tests beschichtet. Die Langzeitstabilität wurde in Abschnitt 4.3 sowohl im dynamischen Fall als auch unter statischen Bedingungen untersucht.

4.2.1 Industriell verfügbare mikrostrukturierte Vorlagen

Um neue Proben mit Mikrostrukturierungen zu erstellen, wurden zunächst industriell verfügbare Vorlagen betrachtet. Anforderungsprofil war hierbei eine Strukturierung im Größenbereich von 100 bis 500 µm. Eine einzelne Struktur soll ein Aspektverhältnis von mindestens 1 haben und eine periodisch Anordnung soll vorhanden sein. Diese Vorauswahl wurde bei Klettverschlüssen, Pilzkopfbändern sowie Hakenbändern erfüllt.

In Abbildung 4.11 ist eine Auswahl von potentiell verwendbaren, mikrostrukturierten Vorlagen gezeigt. Ein weiterer Aspekt ist die Abformbarkeit, die es ermöglicht die gegebenen Strukturen in andere Materialien, wie zum Beispiel flexibles Silikon, zu übertragen. Materialien mit geschlossenen Schleifen oder sehr starken Überschneidungen wie Klettband (Abbildung 4.11 (c)) konnten nicht in gleichbleibender Qualität abgeformt werden und wurden deshalb verworfen.

Zur weiteren Begrenzung der Vorauswahl wurden die unterschiedlichen Strukturen auf Lufthaltung untersucht. Dazu wurden diese mit einer 1%ig Teflonlösung beschichtet und unter Wasser getaucht. Hierbei konnte bei dem beschichteten Hakenband eine Lufthaltung beobachtet werden. Die Haken des Hakenbandes HTH 830 von Velcro haben eine Höhe von 450 µm, eine Länge von 500 µm und eine Breite von 150 µm. Sie sind in Reihen angeordnet mit einem Mittelpunktabstand von 1050 µm. Innerhalb einer Reihe sind die Haken in eine Richtung ausgerichtet. Bei jeder zweiten Reihe ändert sich die Richtung. Die Reihen haben einen Abstand von 350 µm. Insgesamt liegt eine Dichte von circa 260 Haken pro Quadratzentimeter vor. In Abbildung 4.11 (f) ist eine Detailaufnahme gezeigt.

Die Lufthaltung des ausgewählten Hakenbandes ist in Abbildung 4.12 (a) zu sehen. Nach einer kurzen Dauer von circa fünf Minuten brach die Lufthaltung an einer Stelle ein und Wasser benetzte die Probe (Abbildung 4.12 (b)). Dabei zog sich die Luftsicht über die nicht benetzte Strukturfläche zusammen bis diese so groß wurde, dass sie eine Luftblase bildete. Dies deutet auf eine Eignung der einzelnen Strukturen zur Lufthaltung unter Wasser hin, allerdings war die Kommunikation der lufthaltenden Bereiche zu ausgeprägt. Im

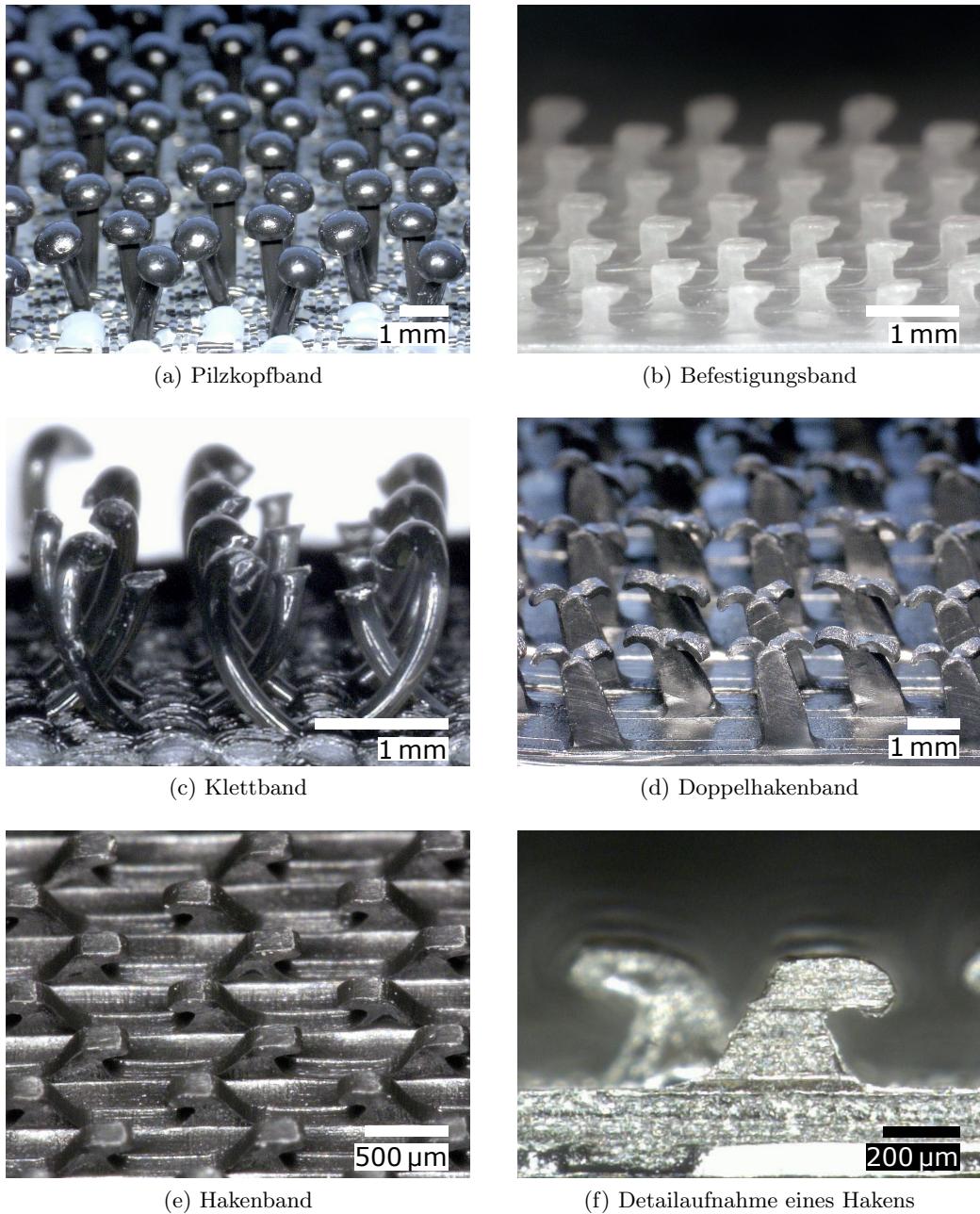
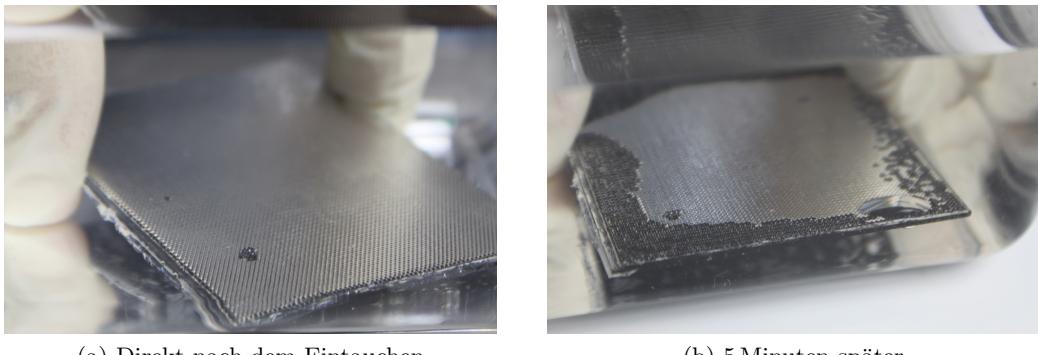


Abbildung 4.11: Varianten industriell hergestellter Mikrostrukturen. Eine Auswahl an untersuchten Mikrostrukturen. Es wurden Strukturen gesucht, die bereits großflächig erhältlich sind. Ein weiteres Kriterium war die Abformbarkeit. Das Klettbond in (c) besitzt große, nicht trivial abformbare, Hinterschneidungen und wurde somit für weitere Untersuchung ausgeschlossen. In (e) und (f) ist das präferierte Hakenband gezeigt. Die Haken sind kleiner als 500 µm und besitzen Überhänge. Ebenfalls ist die Abformbarkeit gegeben.



(a) Direkt nach dem Eintauchen

(b) 5 Minuten später

Abbildung 4.12: Lufthaltung von beschichteten Hakenband. In (a) ist die teflonbeschichtete Probe direkt nach dem Eintauchen gezeigt. Über die gesamte Probe ist eine durchgängige Luftsicht zu erkennen. Nach circa fünf Minuten ist die Probe teilweise eingebrochen. Die Luftsicht hat sich im lufthaltenden Teil zusammengezogen und eine Blase gebildet.

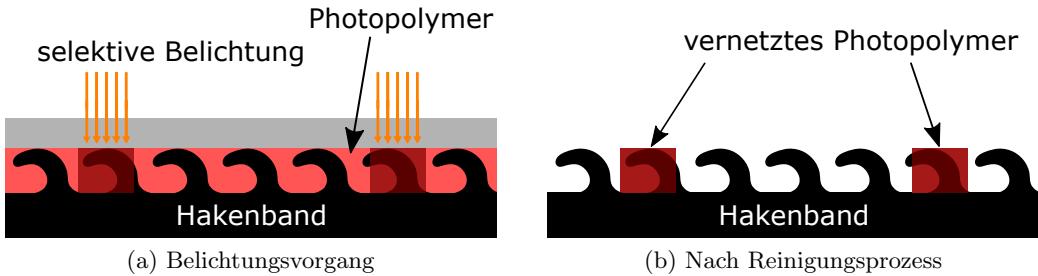


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Strukturierung eines Hakenbandes mittels Photopolymerisation. (a) Das Hakenband wird vollständig mit Photopolymer benetzt. Durch eine transparente Silikonschicht wird von oben selektiv belichtet. An den belichteten Stellen, vernetzt das Polymere. Nach dem Belichtungsvorgang wird das nicht belichtete und somit noch flüssige Photopolymer entfernt. Es entsteht eine Kombination aus Hakenband mit selektiv erstellten Strukturen, gezeigt in (b).

folgenden Abschnitt 4.2.2 wird auf diese Problematik eingegangen und eine Lösung präsentiert. Somit war für die folgende Probenerstellung eine geeignete Grundstruktur gefunden.

4.2.2 Probenerstellung auf Basis von Hakenband

Das vorausgewählte Hakenband hat bereits nach Beschichtung mit einer 1%igen Teflonlösung eine lufthaltende Oberfläche. Diese ist jedoch nicht stabil und bricht bei kleinen Störungen wie zum Beispiel bei Wasserbewegungen ein. Wie in Abbildung 4.12 gezeigt, läuft die Luftsicht zusammen und bildete eine Luftblase. Um dies zu verhindern, wurden die lufthaltenden Flächen in der Größe limitiert. Dazu wurde mithilfe der Stereolithographie mit einem Photopolymer (Industrial Blend Red von Fun To Do) selektiv Bereiche voneinander abgegrenzt. In einem mehrstufigen Prozess wurde zunächst ein Streifen Hakenband eben auf einem Untergrund befestigt. Anschließend wurde das gesamte Hakenband mit noch flüssigen Photopolymere aufgefüllt. Um eine konstante Füllhöhe zu erhalten, wurde auf die Haken ein 1 mm dicker Silikonstreifen aus transparentem, UV-durchlässigem Silikon (Sylgard 184 von Dow Corning) gelegt. Im Anschluss erfolgte eine ortsselektive Belichtung mit einem Beamer (H6510BD DLP von Acer). An den mit weißes Licht belichteten Stellen vernetzte das Photopolymer, an den nicht belichteten Stellen blieb dieses flüssig. Der flüssige Anteil konnte anschließend mit Isopropanol aus dem Hakenband ausgespült werden. In Abbildung 4.13 ist der Prozess schematisch dargestellt.

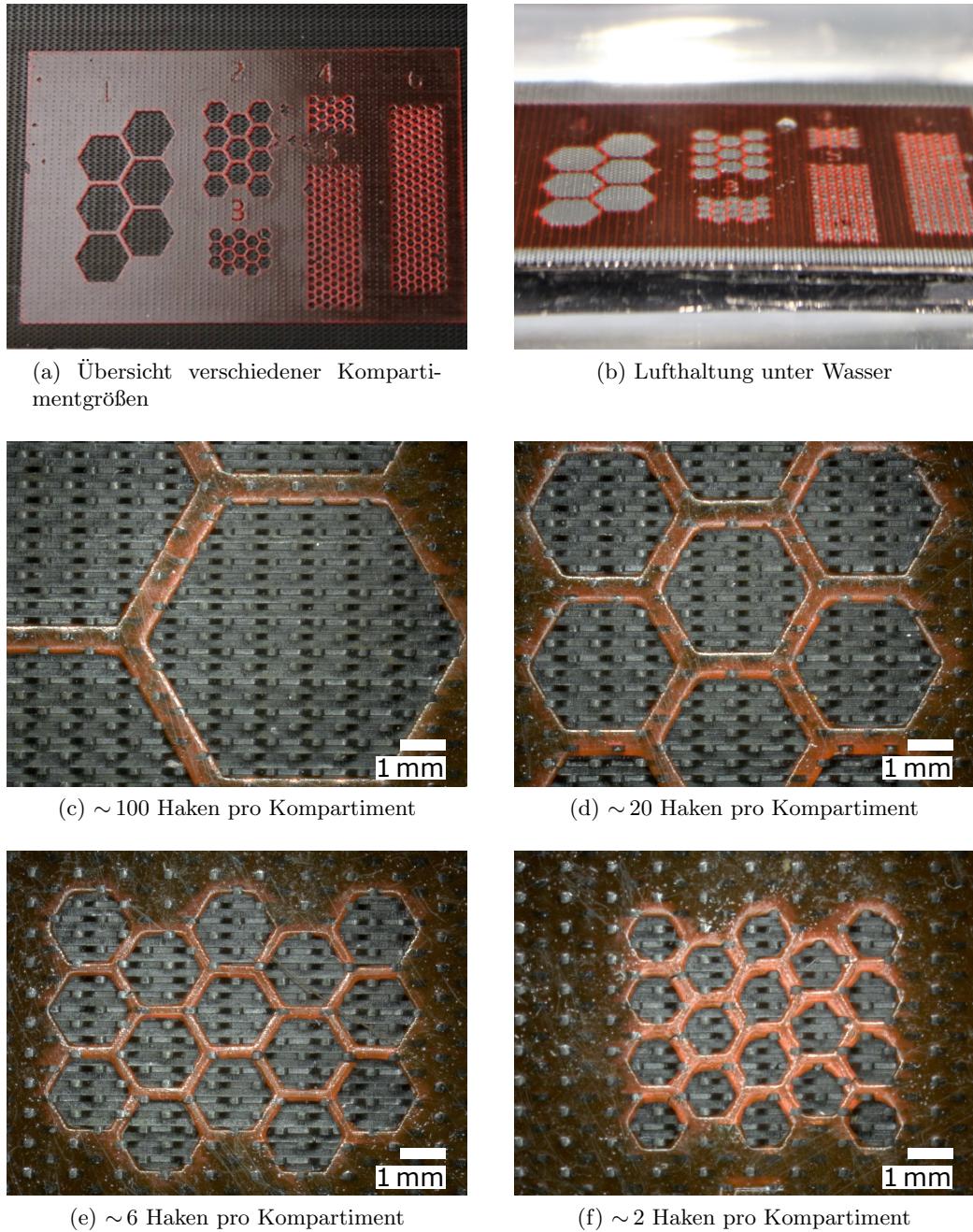


Abbildung 4.14: Hakenband mit verschiedenen Kompartimentgrößen. Durch die selektive Belichtung konnten verschiedene Kompartimentgrößen realisiert werden. In (a) ist eine Probe gezeigt mit sechs verschiedenen Kompartimentgrößen. Die Lufthaltung dieser Probe mit einer Teflonbeschichtung ist in (b) gezeigt. In den Feldern nimmt die Anzahl der Säulen pro Kompartiment ab. In den Feldern 5 und 6 sind die Größen der Kompartimente so gering, dass nur ein Teil eines Hakens pro Kompartiment vorhanden ist.

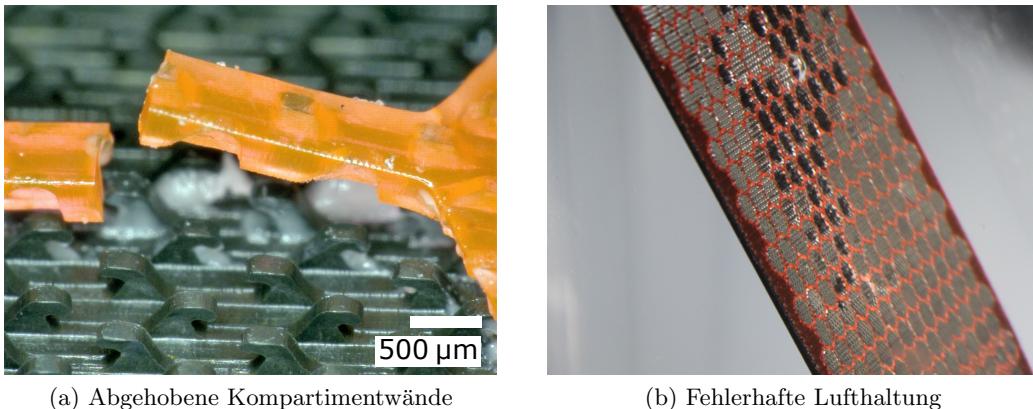


Abbildung 4.15: Haftungsprobleme bei der Kompartimentierung von Hakenband. Die Haftung zwischen den nachträglich hinzugefügten Kompartimentwänden aus Photopolymer und dem Substrat aus Hakenband ist sehr gering. Durch unterschiedliche Materialspannungen des Photopolymers sowie des Polypropylen des Hakenbandes bilden sich teilweise Risse in den Kompartimentwände und diese heben sich vom Substrat ab. In (a) ist eine exemplarische Stelle gezeigt. An diesen Stellen sind die einzelnen lufthaltenden Kompartimente nicht mehr voneinander getrennt und die Lufthaltung bricht, wie in (b) gezeigt, ein.

Dieses Verfahren wurde benutzt, um Säulen räumlich durch individuell anpassbare Ränder voneinander abzutrennen. Die voneinander abgetrennten Bereiche werden Kompartimente genannt. Eine Variation von verschiedenen derart erstellten Kompartimenten ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Dabei wird die Kompartimentgröße immer geringer bis letztlich noch ein Haken pro Kompartiment vorhanden ist. Die erstellten Wände trennen die lufthaltenden Bereiche voneinander ab und stabilisieren die Lufthaltung.

Nachteilig bei dem hier verwendeten Prozess ist die geringe Haftung zwischen den Photopolymer und dem Hakenband. Es bilden sich deshalb Fehlstellen aus, an denen Kompartimentwände zum Beispiel durch Spannungen Risse bilden. Ausgehend von diesen Rissen löst sich das Polymer vom Hakenband ab und die Kompartimente sind nicht mehr voneinander abgetrennt. Bei großen Spannungen haben sich zusammenhängende Kompartimentwände vollständig von dem Hakenband abgehoben. In Abbildung 4.15 (a) ist eine solche Fehlstelle gezeigt. Die Lufthaltung an diesen Stellen, Abbildung 4.15 (b), kommunizierte mit anderen Kompartimenten und brach in diesem Bereich schneller ein. Die Haftungsprobleme werden im folgenden Abschnitt über einen Zwischenschritt umgangen.

4.2.3 Modifikation und Scale Up

Um die Haftung und damit die Wirksamkeit von den nachträglich hinzugefügten Kompartimentwänden zu verbessern, wurde ein Zwischenschritt durchgeführt. Das verwendete Photopolymer zeigte eine geeignete Haftung an Epoxidharzoberflächen. Nach Abschnitt 3.2 wurde das Hakenband abgeformt und aus Epoxidharz repliziert. Zunächst wurde die Belichtung des Photopolymers an einem nicht eingefärbten, klaren Hakenbandreplikat aus Epoxidharz getestet. Es wurde die erwartete Stabilitätssteigerung der Haftung festgestellt. Keine Kompartimentwände aus Photopolymer lösten sich mehr vom Substrat ab. Zur Beurteilung der Lufthaltung wurde dieser Probe mit einer 1%igen Teflonlösung beschichtet. In Abbildung 4.16 ist die Lufthaltung gezeigt. Die nachträglichen Kompartimentwände aus rotem Photopolymer unterteilen die lufthaltende Fläche in kleinere Bereiche. Auch in dem Bereich mit den Hakenstrukturen ohne Kompartimente ist direkt nach dem Eintauchen in Abbildung 4.16(a) eine Luftsicht vorhanden. Nach circa fünf Minuten (Abbildung 4.16(b)) ist die Lufthaltung außerhalb der Kompartimente zusammengelaufen auf einzelne große Luftblasen. In dem Bereich mit den Kompartimenten ist keine Änderung

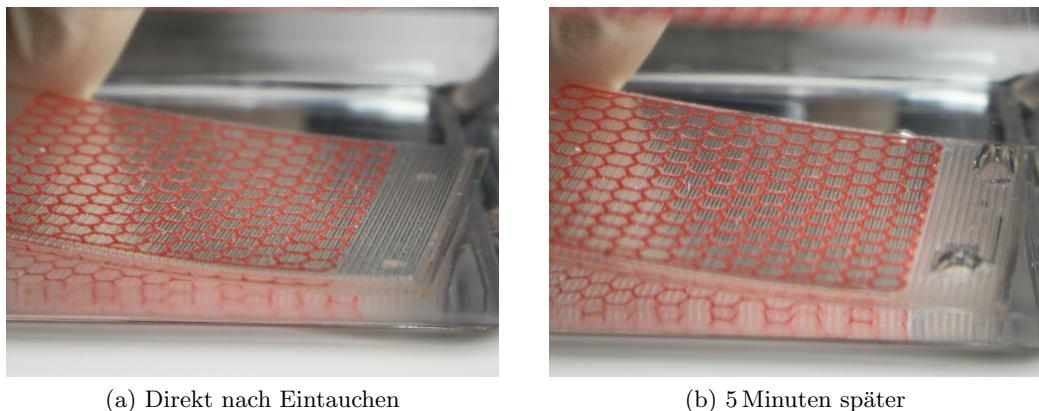


Abbildung 4.16: Lufthaltung eines Hakenbandreplikats aus Epoxidharz. Auf dem klaren Hakenband aus Epoxidharz wurden mit rotem Photopolymer Kompartimentwände gedruckt. Die Lufthaltung wurde mit einer Teflonbeschichtung getestet. Direkt nach dem Eintauchen in Wasser in (a) ist die gesamte Probe lufthaltend. Nach circa 5 Minuten (b) läuft die Lufthaltung in den unkompartimentierten Bereich zu großen Luftblasen zusammen. In dem kompartimentierten Bereich ist keine Änderung der Lufthaltung erkennbar.

der Luftsicht beobachtbar.

Bei dem Belichtungsprozess mit Hakenbandreplikaten aus klarem Epoxidharz kam es zu vermehrter Lichtstreuung an der Epoxidharzoberfläche. Um die Streuung zu minimieren, wurde das Epoxidharz schwarz eingefärbt. Zusätzlich wurde der Belichtungsschritt erweitert, um die Kompartimentwände zusätzlich in die z-Richtung zu strukturieren. Es erfolgte zunächst eine lange Belichtung mit 90 s mit einer dünneren Wand. Die lange Belichtungszeit führte dazu, dass der gesamte Photopolymerfilm von dem Boden des Substrats bis zu den oberen Enden der Haken belichtet wurde. Anschließend wurde eine zweite, breitere Wandform über die bereits polymerisierten Bereiche mit einer kürzeren Belichtungsdauer von 1 s belichtet. Durch den im Photopolymer vorhandenen Farbstoff wird eine oberflächliche Vernetzung erreicht, welche nicht bis zum Substratboden erfolgt. Diese Kombination von durchgängiger innerer Wand und lediglich an den oberen Schichten vorhandener breiterer Wand führt zu einer Wand mit Überhängen. In Abbildung 4.17 (a-c) wird dieses Vorgehen schematisch und in (d) eine daraus resultierende Kompartimentwand dargestellt. Die Mitte der Wand ist durchgängig und erscheint dunkler, als die nicht durchgängigen Randstreifen.

Bei der final verwendeten Wandform handelt es sich um eine hexagonale Anordnung. Durch die Verwendung von Hexagonen wird eine senkrechte Anströmung von Kompartimentwänden vermieden. Die Hexagone haben eine Abmessung von 3,5 mm und 3,8 mm in der Hauptdiagonalen und eine Wandstärke von 450 μm . In einem Hexagon befinden sich im Durchschnitt 20 Haken. Die Belichtung erfolgte mit einem Beamer (H6510BD DLP nach Acer) mit einer Auflösung von 1920×1080 Pixel. Der Bildabstand und der Fokus des Beamers wurden so gewählt, dass ein Pixel die Kantenlänge von 50 μm besitzt. Bei einem Belichtungsvorgang konnten somit $96 \text{ mm} \times 54 \text{ mm}$ belichtet werden. Die präferierte Hakenbandstruktur wurde als Meterware auf einer Rolle der Breite 50 mm bezogen.

Um größere zusammenhängende Flächen herzustellen, wurden die Probe in mehrere Abschnitte unterteilt. Hier wurde drei Abschnitte gewählt. Das gewünschte zu schreibende Layout wurde ebenfalls in drei dazu passende Abschnitte unterteilt. Zunächst wurde der erste Abschnitt belichtet. Anschließend und noch vor dem Reinigungsprozess wurde die Probe unter der Belichtungseinheit verschoben. Dabei wurde auf eine exakte Positionie-

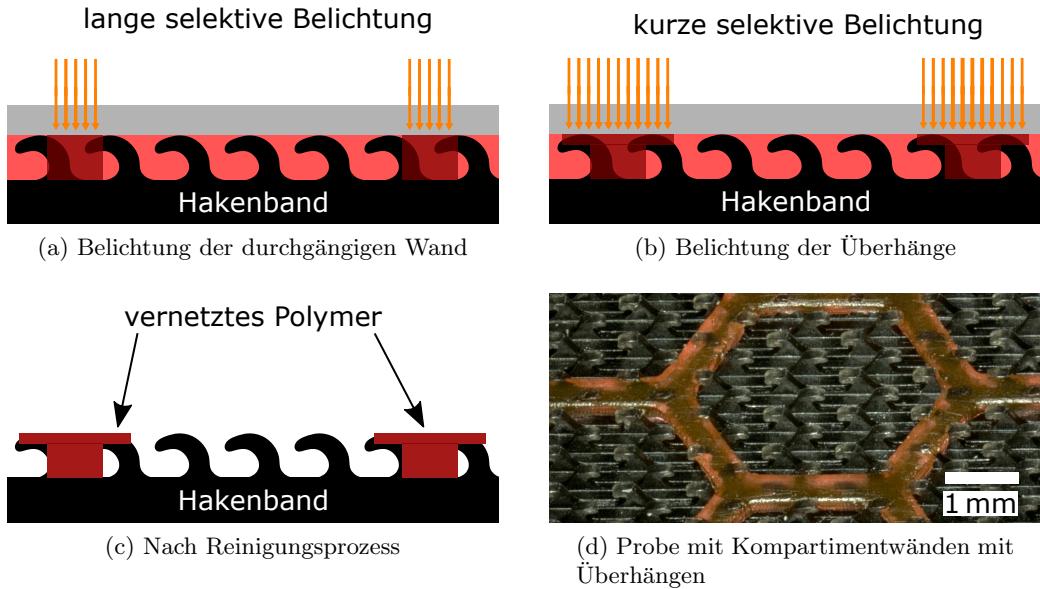


Abbildung 4.17: Belichtungsprozess zur Erstellung von Wänden mit Überhängen. In (a) wird über eine lange Belichtungsdauer des Photopolymers durch eine transparente Silikonplatte (grau) eine durchgängige Wand erstellt. Anschließend wird in (b) eine kurze Belichtung durchgeführt. Dabei wird auf beiden Seiten des zuvor belichteten Bereiches zusätzliches Polymer vernetzt. Durch die absorbierenden Farbpigmente im Photopolymer und der geringeren Belichtungsdauer wird nur eine dünne Schicht polymerisiert. Nach dem Reinigungsprozess in (c) sind die Überhänge freigespült. In (d) ist eine derart entstandene Kompartimentierung abgebildet. Die Wände zeigen einen deutlichen Helligkeitsverlauf. Die Kompartimentwände sind in der Mitte durchgängig bis zum Boden des Substrats. Dieser Bereich ist dunkler als die seitlichen Wandteile. Die Ränder der Kompatimentwände sind nicht vollständig bis zum Boden durchgängig und somit haben sie einen Überhang.

nung geachtet, so dass es zwischen dem ersten und dem zweiten Abschnitt keinen Versatz gab. Nach der Positionierung wurde erneut belichtet. Der Vorgang wurde wiederholt bis alle Abschnitte erfolgreich belichtet wurden. Anschließend folgte ein gemeinsamer Reinigungsprozess um das nicht belichtete Photopolymer zu entfernen.

Mit dem ausgewählten Design sollten nun Proben in großerer Anzahl zur großflächigen Untersuchung der Lufthaltung erstellt werden. Hierbei gab es zwei Anforderungen. Neben einem flexiblen Substrat wird eine hydrophobe, stabile Oberflächenchemie benötigt. Um dies zu erreichen, wurde als Endmaterial Silikon ausgewählt. Hierbei wurde Silikon (Elastosil M4601 von Wacker) verwendet. Dieses ist intrinsisch hydrophob mit einem statischen Kontaktwinkel von $\Theta = 114,3 \pm 1,0^\circ$ bei einer glatten homogenen Schicht [87]. Es besitzt eine hohe Bruchdehnung bei 700 % [88] und ist flexibel. Alle Anforderungen sind somit mit dem gewählten Material erfüllt und es wird keine Beschichtung benötigt. Die bisherigen Proben, bestehend aus einem Hakenbandreplikat aus eingefärbten Epoxidharz sowie vernetztem Photopolymer, wurden als Urpostive benutzt und nach dem in Abschnitt 3.2 dargestellten Verfahren abgeformt.

Mit dem hier beschriebenen mehrstufigen Prozess wurden insgesamt zwei Varianten hergestellt und im Weiteren untersucht. Eine Variante besteht aus einer durchgängigen, hexagonalen Wabenstruktur über eine Fläche von $22\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Die zweite Variante besitzt ebenfalls eine durchgängige Wabenstruktur, welche in drei Abschnitte unterteilt ist. In den breiteren Abgrenzungen zwischen den Abschnitten mit den Wabenstrukturen erfolgte wie beschrieben das erneute Ausrichten zwischen den einzelnen Belichtungsvorgängen. Diese



(a) schwarzgefärbtes Epoxidharz mit Kompartimentwänden aus Photopolymer

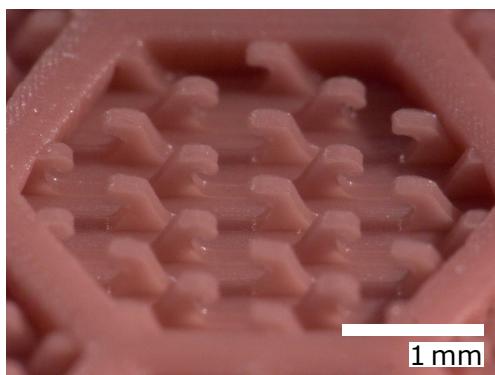


(b) Negativ von (a)

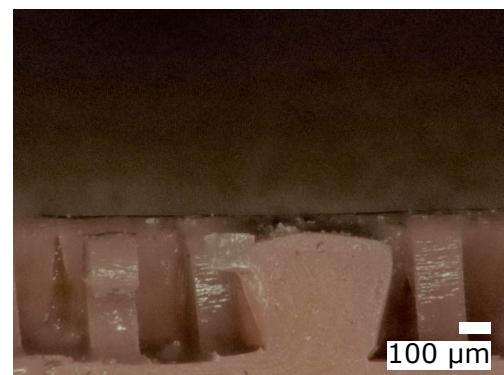


(c) Silikon-Hexagon-Haken-Element, kurz SHH-Element

Abbildung 4.18: Herstellung von Silikonproben. Auf ein Hakenbandreplikat in (a) aus schwarzgefärbtem Epoxidharz wurden Kompartimentwände mittels Photopolymerisation additiv angebracht. In der Detailaufnahme ist die Kombination der zwei Materialien gezeigt. Dies dient als Urpositiv zur Erstellung des in (b) gezeigten Negativ aus Silikon. Dieses wurde mit einer Silanmonolage als Trennschicht beschichtet, um eine detailgetreue Abformung von Silikon in Silikon zu ermöglichen. Eine so erstellte Silikonabformung, das Silikon-Hexagon-Haken-Element, kurz SHH-Element, ist in (c) dargestellt. Sowohl die Haken als auch die Kompartimentwände bestehen durchgängig aus einem intrinsisch hydrophoben Material.



(a) Kompartiment eines SHH-Elementes



(b) Querschnitt

Abbildung 4.19: Details der SHH-Elemente. In einem Kompartiment sind im Schnitt 20 Haken. Die Kompartimentwände überlappen teilweise mit der Anordnung der Haken, so dass einzelne Haken Bestandteile der Wände sind. Durch die Herstellung hat die Kompartimentwand die gleiche Höhe wie die Haken. Im Querschnitt durch eine Kompartimentwand ist der gewünschte, beidseitige Überhang erkennbar.



Abbildung 4.20: Flexibilität von SHH-Elementen. Durch die Elastizität des Silikons als Probenmaterial können Proben reversibel gedehnt werden. Da die gesamte Probe monolithisch über ein Gußverfahren hergestellt wurde, werden die Kompartimente sowie die Haken nicht zerstört bei einer Dehnung. Die Lufthaltung ist auch bei der gekrümmten Probe vorhanden.

Proben haben eine Abmessung von $20\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Diese beiden Proben werden im folgenden Silikon-Hexagon-Haken-Element, kurz SHH-Element, genannt. In Abbildung 4.18 sind die drei Prozessschritte gezeigt. In Abbildung 4.18 (a) ist das kompartimentierte Hakenbandreplikat aus Epoxidharz zu sehen. In der Detailaufnahme sind die Kompartimentwände aus roten Photopolymer auf schwarzen Epoxidharz erkennbar. Mit dieser Kombination aus Epoxidharz und Photopolymer wurde ein Negativ hergestellt (Abbildung 4.18 (b)). Aus diesem Negativ wurden Positive aus Epoxidharz hergestellt. Zusätzlich wurde das Negativ verwendet, um mithilfe einer Trennschicht aus Silan nach Abschnitt 3.2, Silikonproben zu erstellen (Abbildung 4.18 (c)). Diese sind durchgängig aus einem Material. Somit kamen auch keinerlei Haftungsprobleme zwischen den Haken und den Kompartimentwänden vor. Aus einem Negativ konnten 10 SHH-Elemente ohne erkennbaren Qualitätsverlust produziert werden.

In Abbildung 4.19 ist eine Detailaufnahme sowie ein Querschnitt einer Probe aus Silikon gezeigt. Durch die Herstellungsweise hat die Kompartimentwand die gleiche Höhe wie die Säulen. In einem Kompartiment des SHH-Elementes befinden im Schnitt 20 Haken. Die Anordnung der Kompartimente erfolgte hexagonal. Die Hexagone sind entsprechend den Hakenreihen so ausgerichtet, dass eine Überströmung entlang der Haken verlaufen kann, ohne im rechten Winkel eine Wand anzuströmen. Durch die Verteilung der Haken sowie die Abmessungen der einzelnen Kompartimente sind einzelne Haken Bestandteile der Wände. Im Querschnitt durch eine Kompartimentwand wird der Überhang deutlich. Dieser wurde durch den zweistufigen Belichtungsprozess hergestellt.

Die Anforderung eines flexiblen Materials für die Proben wurde mit dem gewählten Silikon erfüllt. Die Flexibilität ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Da sowohl Haken als auch die Kompartimentwände aus einem durchgängigen Material bestehen, erfolgt die Dehnung reversibel. Die Lufthaltung einzelner Kompartimente wird durch eine Dehnung oder Stauung des SHH-Elementes nicht beeinflusst.

4.2.4 Reibungsreduktionsmessungen mittels Durchflusskanal

Zur Abschätzung einer Reibungsreduktion durch eine lufthaltende Oberfläche, wurden Experimente mit einem Durchflusskanal durchgeführt. Der verwendete, modulare Durchflusskanal wurde aus Plexiglas gefertigt. Der Kanal hat einen rechteckigen Querschnitt mit zwei Seitenteilen und zwei Längsteilen mit einer Länge von 58 cm. Die Breite des Durchflussquerschnitts ist bei allen Messungen konstant bei 30 mm. Die Höhe des Durch-

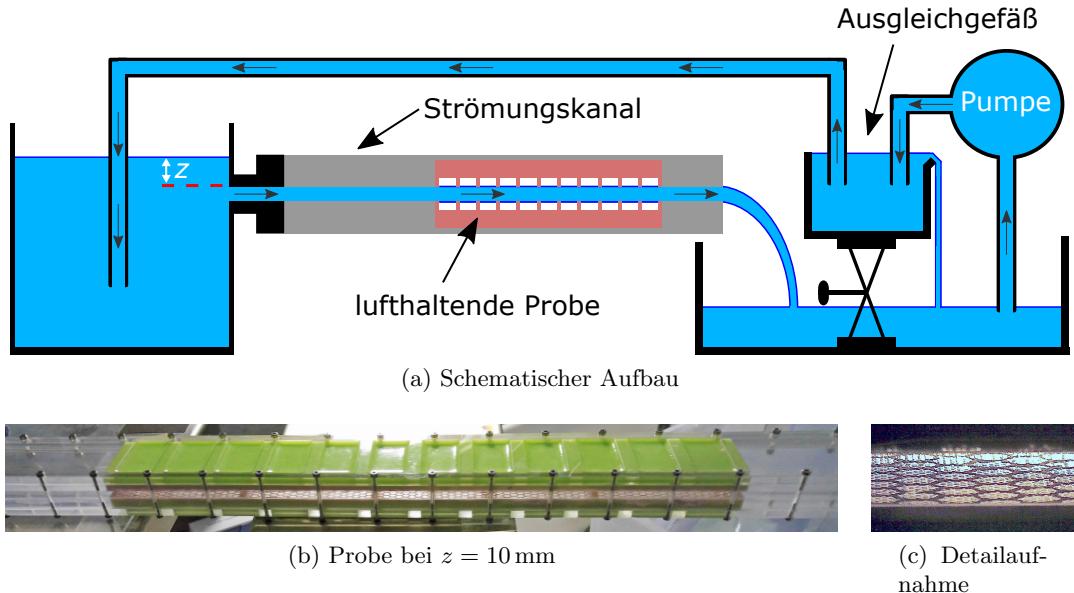


Abbildung 4.21: Schematischer Messaufbau des Durchflusskanals sowie eine lufthaltende Probe während einer Messung. Der Strömungskanal in (a) ist Teil eines geschlossenen Wasserkreislaufes. Dieser Kreislauf besitzt noch einen Behälter vor dem Kanal, einen Behälter, welcher das Wasser aus dem Kanal auffängt und ein Ausgleichsgefäß. Über eine Pumpe wird das Wasser nach dem Verlassen des Kanals in das Ausgleichsgefäß gepumpt. Der erste Behälter ist über einen Schlauch mit dem Ausgleichsbehälter verbunden. Mit der verstellbaren Höhe des Ausgleichsgefäßes wird der Füllstand im ersten Behältnis und somit auch der Anfangsdruck p durch die Höhe z reguliert. Der Strömungskanal hat drei Abschnitte. Durch den Vor- und Nachlauf wird eine laminare Strömung ermöglicht, welche die verbaute lufthaltende Probe überströmt. Zur Bestimmung der Durchflussmenge \dot{V} wird Wasser nach dem Strömungskanal über einen konstanten Zeitraum entnommen und gewogen. In (b) und der Detailaufnahme in (c) ist eine lufthaltende Probe gezeigt. Die Probe wurde mit einem Anfangsdruck von $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$ mit einer Durchflusshöhe $h = 4 \text{ mm}$ überströmt. Die Luft-Wasser-Grenzschicht ist nicht gekrümmt. Als Referenz zur Ermittlung einer Steigerung des Durchflusses wird somit ein glatter, ebener Kanal aus Plexiglas verwendet.

flussquerschnittes h wurde von 2 bis 4 mm variiert durch die Verwendung entsprechender Seitenteile. In den oberen sowie unteren Längsteilen des Kanals wurden SHH-Elemente der Länge von 30 cm eingebracht. Hierbei handelte es sich um zugeschnittene SHH-Elemente. Die zugeschnittenen Proben wurden mit Silikon (Typ2 von Troll Factory) in die Längsteile verklebt. Insgesamt hatten die Längsteile eine Länge von 58 cm. Davon wurden 20 cm vor der lufthaltenden Probe als Vorlauf verwendet, die restlichen 8 cm dienten als Nachlauf. Mit dem Vor- und Nachlauf in denen sich Störungen beruhigen konnten [89] konnten laminare Strömungen im Kanal realisiert werden. Als Referenz zu den lufthaltenden Proben wurden durchgängige Längsteile aus Plexiglas verwendet.

Der zusammengebaute Kanal wurde mit einem Zulauf an einem Wasserbehälter angeschlossen. In Abbildung 4.21 ist eine schematische Darstellung des Kanals gezeigt. Nach dem Durchfließen des Kanals wurde das Wasser in einem Gefäß gesammelt und in ein Überlaufgefäß gepumpt. Von diesem Überlaufgefäß wurde über einen kommunizierenden Schlauch das erste Wasserbehältnis gefüllt und der Wasserkreislauf damit geschlossen. Durch die Höhe des Überlaufgefäßes kann der Füllstand im ersten Wasserbehälter eingestellt werden. Die Höhendifferenz der Wasseroberfläche zur oberen Kante des Durchflussquerschnittes wird als Anfangsdruck bezeichnet. Dieser wurde von 2 mm bis 30 mm variiert. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Höhe der Wasseroberfläche mithilfe eines Lasers eingestellt. Der Laserstrahl trifft hierzu in einem konstanten

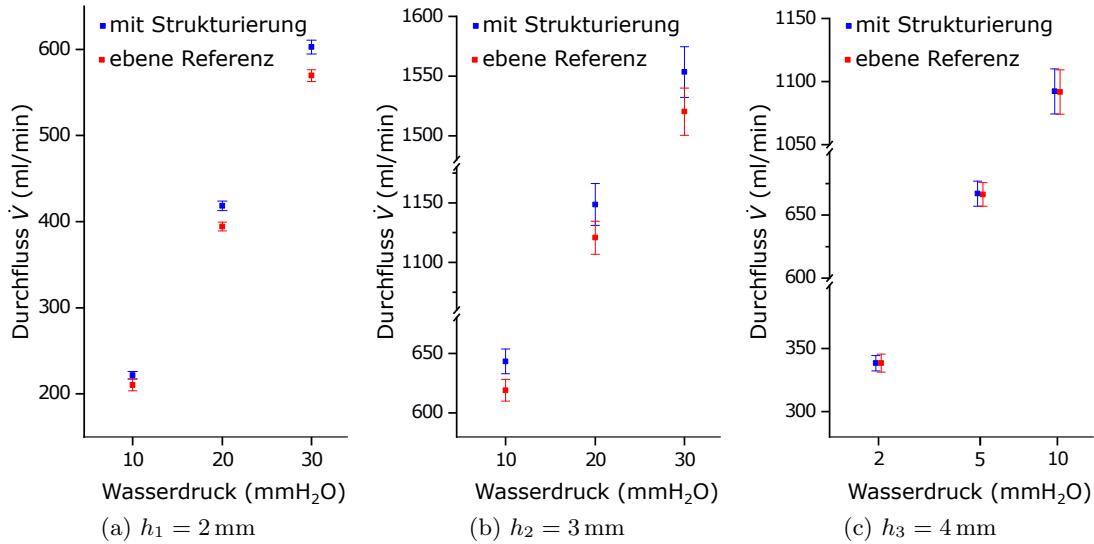


Abbildung 4.22: Durchflussmenge \dot{V} bei verschiedenen Kanalquerschnitten. Gezeigt wird die Wassermenge, welche pro Minute durch den Strömungskanal geflossen ist. Dabei wurde die Höhe des Durchflussquerschnittes h von 2 bis 4 mm variiert. Als Referenz wurden die Durchflussmengen bei einer ebenen nicht lufthaltenden Oberfläche gemessen. Bei einer Höhe $h_1 = 2 \text{ mm}$ wurde eine größere Durchflussmenge \dot{V} bei einer lufthaltenden strukturierten Silikonoberfläche gegenüber der ebenen Referenz gemessen. Dieser Effekt relativiert sich bei der Zunahme des Durchflussquerschnittes. Bei der Höhe von $h_2 = 3 \text{ mm}$ ist eine unterschiedliche Durchflussmenge \dot{V} ausschließlich bei der geringsten Wasserdruck von $p = 3 \text{ mmH}_2\text{O}$ messbar. Bei allen nachfolgenden Messungen überlagern sich die Fehlerbalken, so dass keine Aussage über eine mögliche Reibungserspartis getroffen werden kann. Bei dem Durchflussquerschnitt $h_3 = 4 \text{ mm}$ wurden die Messungen bei identischen Wasserdrücken durchgeführt und zur besseren Lesbarkeit nebeneinander angeordnet. Als Trend ist erkennbar, dass je größer der Abstand h zwischen den lufthaltenden Proben ist, desto geringer ist der Einfluss auf den Volumenstrom \dot{V} .

Winkel bei auftretender Totalreflektion auf die Wasseroberfläche. Nach dem erstmaligen Einstellen eines gewünschten Wasserfüllstandes wurde der reflektierte Lichtpunkt an einem fest angebrachten Schirm markiert. Diese Markierung diente bei der nachträglichen Einstellung des Wasserfüllstandes als Kalibrierung. Ebenso wurde die Neigung des Kanals, insbesondere nach dem Austausch zwischen Probenoberflächen und der Referenz, eingestellt. Hierzu wurde auf die Oberseite des Kanals ein Spiegel angebracht und mit einem zweiten fest angebrachten Laser die Reflexion des Strahls an einem Schirm einmalig zur Kalibrierung markiert. Über zwei höhenverstellbare Tische konnte die Neigung des Kanals damit reproduzierbar eingestellt werden.

Gemessen wurde der Wasserdurchfluss pro Minute \dot{V} . Dazu wurde das ausfließende Wasser aus dem Kanal für eine Minute in einem Gefäß gesammelt und gewogen. Die Messgröße des Volumenstromes \dot{V} setzt sich zusammen aus:

$$\dot{V} = \frac{m}{t \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die verwendete Waage (Scout SKX2202 von Ohaus) hatte eine Genauigkeit von $\Delta m = 0,03 \text{ g}$. Als systematischer Fehler auf die Messzeit wird $\Delta t = 0,5 \text{ s}$ angenommen. Es wurden für jede Durchflusshöhe h von 2, 3 und 4 mm jeweils 12 Messungen bei jeweils drei verschiedenen Anfangsdrücken durchgeführt. In Abbildung 4.21 (b) ist eine lufthaltende Probe mit einem Anfangsdruck von $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$ mit einer Durchflusshöhe $h = 4 \text{ mm}$ gezeigt. Die Lufthaltung ist bei allen Kompartimenten vorhanden. In der Detailaufnahme in Abbil-

Tabelle 4.1: Messergebnisse des Durchflusskanals. Variiert wurde die Durchflusshöhe h und der Anfangsdruck p . Alle Messungen wurden mit einer lufthaltenden Probe sowie einer ebenen Referenz durchgeführt. Bei allen Messungen der Höhe $h_1 = 2 \text{ mm}$ sowie der Messung $h_2 = 3 \text{ mm}$ und dem Druck $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$ wurde eine Durchflusserhöhung gemessen.

$h(\text{mm})$	$p (\text{mmH}_2\text{O})$	Lufthaltung	$\dot{V} (\frac{\text{ml}}{\text{min}})$	Verbesserung (%)	Siplänge $l (\mu\text{m})$
2	10	ja	222 ± 4	5 ± 4	17 ± 12
		nein	210 ± 7		
	20	ja	418 ± 6	6 ± 2	20 ± 6
		nein	394 ± 5		
30	ja		603 ± 8	6 ± 2	19 ± 6
		nein	570 ± 7		
3	10	ja	643 ± 10	4 ± 2	19 ± 11
		nein	619 ± 9		
	20	ja	1149 ± 18	2 ± 2	12 ± 10
		nein	1121 ± 14		
	30	ja	1554 ± 21	2 ± 2	11 ± 9
		nein	1520 ± 20		
4	2	ja	339 ± 6	0 ± 3	0 ± 18
		nein	339 ± 7		
	5	ja	667 ± 10	0 ± 2	1 ± 14
		nein	667 ± 9		
	10	ja	1092 ± 18	0 ± 2	0 ± 15
		nein	1092 ± 18		

dung 4.21 (c) ist die Luft-Wasser-Grenzschicht zu sehen. Diese ist nicht gewölbt und wird im folgendem als glatte Oberfläche angenommen. Die Messungen wurden von N. Shadskiy im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt [89]. Zur Ermittlung der Reibungsreduktion wurden die Messungen mit den eingebauten lufthaltenden Proben mit einem durchgängig glatten Kanal aus Plexiglas bei gleichem Innendurchmesser und Anfangsdruck verglichen. Die Messwerte sind in Abbildung 4.22 gezeigt. Bei einem Durchflusshöhe $h_1 = 2 \text{ mm}$ wurde eine Erhöhung der Durchflussmenge gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle 4.1 gezeigt. Es konnte eine prozentuale Steigerung des Durchflusses \dot{V} um $5 \pm 4\%$ bei $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$, um $6 \pm 2\%$ bei $p = 20 \text{ mmH}_2\text{O}$ sowie bei $p = 30 \text{ mmH}_2\text{O}$ gemessen werden. Bei der Durchflusshöhe $h_2 = 3 \text{ mm}$ wurde bei einem Wasserdruck von $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$ eine Erhöhung des Durchflusses von $4 \pm 2\%$ gemessen. Hier lag eine messbare Reibungsreduktion durch die Luftsicht vor. Bei den Wasserdrücken $p = 20 \text{ mmH}_2\text{O}$ und $p = 30 \text{ mmH}_2\text{O}$ wird bei den Mittelwerten der Messungen eine Durchflusserhöhung von jeweils 2% vor. Der statistische Fehler der Messung ist jedoch so groß, dass sich die Fehler minimal überschneiden. Der Trend zur Reibungsreduktion durch den Einsatz einer Luftsicht ist jedoch bei der Messung gezeigt. Bei den restlichen Messungen der Durchflusshöhe von h_3 überlagern sich die Fehlerbalken. Es konnte somit nicht eine verlässliche Aussage zu einer möglichen Reibungsreduktion getroffen werden. Insgesamt ist festzustellen, dass der Effekt einer Luftsicht besser messbar ist, je geringer der Durchflussquerschnitt ist.

Über die Durchflussmenge \dot{V} und der zugehörigen Durchflusshöhe h kann eine Abschätzung der Siplänge l gemacht werden. Diese Siplänge gibt die virtuelle Vergrößerung des Rohres an, welche die gleiche Durchflussmenge liefert wie die zusätzliche Luftsicht (siehe Abbildung 2.7). In Fall eines rechtwinkligen Kanals wird die Durchflusshöhe h zur virtuell vergrößerten Höhe $h' = h + 2l$. Der Faktor 2 wird verwendet, da die Siplänge an zwei

Seiten des Kanals durch eine lufthaltende Oberfläche erzeugt wird. Betrachtet werden die Messungen mit den Durchflusshöhen $h_1 = 2 \text{ mm}$ und $h_2 = 3 \text{ mm}$. Der Volumenstrom in einem rechtwinkligen Kanal mit der Durchflusshöhe h und -breite b mit $h < b$ setzt sich nach [90] zusammen mit:

$$\dot{V} = \frac{K \cdot h^3 \cdot b}{12\eta l} \cdot \Delta p$$

mit dem Korrekturfaktor K

$$K = 1 - 1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^5} \cdot \frac{192}{\pi^5} \cdot \frac{h}{b} \tanh \left((2n-1) \frac{\pi \cdot b}{2 \cdot h} \right)$$

bei $n = 1$ ergeben sich als Korrekturfaktoren die Werte $K_{h_1} = 0,96$ und $K_{h_2} = 0,94$. In diesen Faktor fließt die Sliplänge ebenfalls ein, wird aber zunächst vernachlässigt. So- mit ist die Durchflussmenge \dot{V} in erster Näherung proportional zur dritten Potenz der Durchflusshöhe h^3 . Es gilt somit das Verhältnis:

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}'} = \frac{h^3}{h'^3}$$

Hierbei ist \dot{V} die Durchflussmenge bei den glatten, nicht lufthaltenden Referenzoberflächen und \dot{V}' die erhöhte Durchflussmenge bei dem Einsatz von lufthaltenden Oberflächen. Die Durchflusshöhe h entspricht der eingestellten Höhe im Experiment, die Höhe h' der virtuellen Durchflusshöhe, welche die gemessene Durchflusserhöhung durch den Einsatz von lufthaltenden Oberflächen ermöglichen würde. Die Sliplänge l wird berechnet mit $l = \frac{h' - h}{2}$. Mit den gemessenen Werten der Durchflussmengen werden Sliplängen l berech- net von $20 \pm 6 \mu\text{m}$ bis $11 \pm 9 \mu\text{m}$. Unter Berücksichtigung der Sliplängen verändert sich der Korrekturfaktor K bei der verwendeten Genauigkeit nicht und somit ist eine Abschätzung mit dieser Näherung durchführbar. Die weiteren berechneten Sliplängen sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

Mit den gezeigten Messungen konnte die Reibungsreduktion einer lufthaltenden strukturierten Silikonoberfläche im Vergleich zu einer glatten ebenen Oberfläche aus Plexiglas gezeigt werden. Die Reibungsreduktion wurde über den Vergleich von Durchflussmengen bei gleichem Durchflussquerschnitt gemessen. Der Durchfluss steigerte sich je nach Druck- differenz um $5 \pm 4\%$ beziehungsweise $6 \pm 2\%$.

4.2.5 Modellboot und Umströmungsprofil

Durch die neue Herstellungsmethode konnte in einem relativ geringeren Zeitrahmen ei- ne große Anzahl von Proben erstellt werden. Zur Herstellung eines kompartimentierten Hakenbandes aus Silikon wurde circa eine Stunde benötigt. Durch Parallelisierung des Ab- formungsprozesses konnten bis zu fünf Proben in einer Stunde hergestellt werden. Diese Vielzahl an Proben wurden in verschiedenen Master- sowie Bachelorarbeiten auf diverse Eigenschaften untersucht [87, 91–93].

Die SHH-Elemente wurden auch verwendet, um zwei große Demonstratoren zu erstel- len und auf Lufthaltung zu untersuchen. Der erste Demonstrator war ein Modellboot der Länge von 70 cm und Breite 37 cm (Cajun Commander von AquaCraft). Das nachträglich in weiß lackierte Boot ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Das ausgewählte Boot verfügte über einen nahezu ebenen Rumpf, was die Anbringung der Proben vereinfacht. Der Antrieb erfolgte über einen Propeller oberhalb der Wasserlinie. Dadurch wurden keine Verwirbelungen durch den Antrieb im Wasser erwartet. Auf den gesamten Rumpf wurden 23 SHH- Elemente mit doppelseitigem Klebeband befestigt.

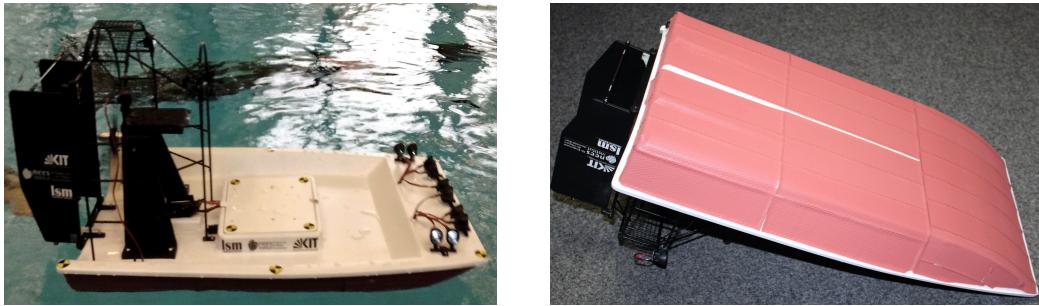


Abbildung 4.23: Beschichtetes Modellboot als Demonstrator. Auf dem weiß lackierten Modellboot wurden auf dem nahezu ebenen Rumpf lufthaltende SHH-Elemente angebracht. Der Antrieb des Bootes erfolgte über einen Propeller oberhalb des Wassers um Turbulenzen im Wasser zu vermeiden.

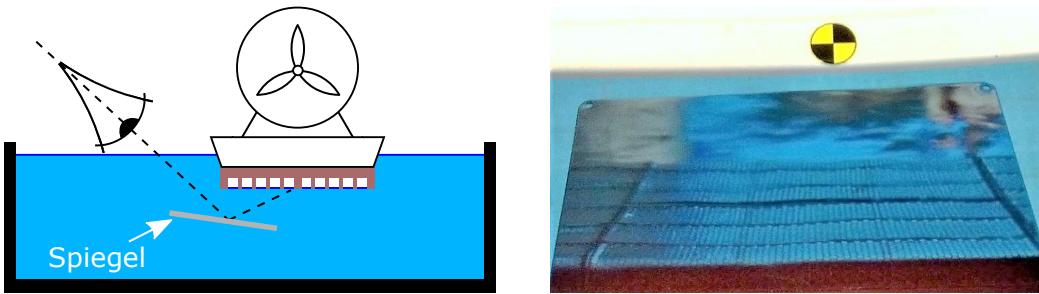
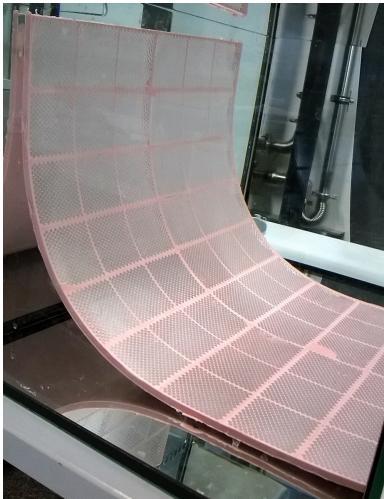
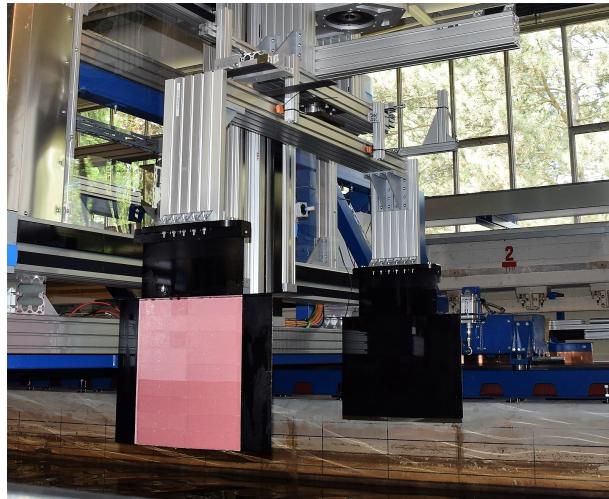


Abbildung 4.24: Testfahrt des Modellbootes. Gezeigt ist die intakte Luftsicht nach einer Fahrt über 20 Metern mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von $v = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Betrachtet wurde die Luftsicht über einen Spiegel.

Die Lufthaltung wurde in der Schwimmhalle des Karlsruher Institut für Technologie analysiert. Dazu wurde eine Strecke von 20 Metern mit der Geschwindigkeit von $v = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ zurückgelegt. In Abbildung 4.24 ist die Lufthaltung nach der Fahrt gezeigt. Es konnte kein Verlust der Lufthaltung bei der gefahren Geschwindigkeit von $v = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ festgestellt werden.

Mit diesen Ergebnissen des Demonstrators wurde für die Zusammenarbeit mit dem Ism an der Universität Rostock ein Umströmungskörper beschichtet. Das stromlinienförmige Körper nach NACA 16-009 hatte eine Länge von 60 cm und eine Höhe von 45 cm. In beiden Seiten des Profils aus Aluminium wurden Vertiefungen von 4 mm gefräst. Zur Anbringung der kompartimentierten Hakenbandreplikate aus Silikon wurde ein Zwischenschritt benötigt. In eine offene Form mit den Innenabmessungen von $40 \text{ cm} \times 45 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ wurden 18 Silikonstreifen passgenau gelegt. Die einzelnen Streifen hatten eine Dicke von circa 1 mm und wurden so in die Form gelegt, dass die strukturierte Seite Richtung Boden zeigt. Die halbvolle Form wurde anschließend mit angerührtem, noch nicht vernetztem Silikon (Elastosil M4601 von Wacker) gefüllt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass kein Unterlaufen der strukturierten SHH-Elemente vorkam. Durch Rakeln über die ebenen Ränder der Form und einer Ausrichtung auf einem ebenen Untergrund nivelliert sich das flüssige Silikon vor der vollständigen Vernetzung. Die SHH-Elemente verbinden sich untereinander zu einer Matte mit den gewünschten Abmessungen von $40 \text{ cm} \times 45 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$. In Abbildung 4.25 (a) ist die Lufthaltung einer solchen Matte dargestellt.

Zwei solcher Silikonmatten mit jeweils einer mikrostrukturierten Seite wurden auf passgenaue Plexiglasplatten geklebt, welche anschließend in die gefrästen Vertiefungen des Umströmungskörpers eingesetzt und verschraubt wurden. In Abbildung 4.25 (b) ist der Umströmungskörper mit den verbauten lufthaltenden Proben gezeigt. Dieser Umströmungs-

(a) Matte mit $40 \text{ cm} \times 45 \text{ cm}$ 

(b) Montierter Strömungskörper

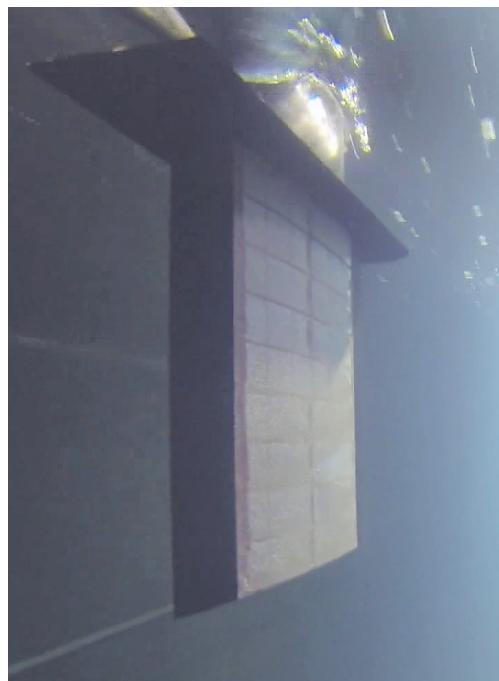
(c) Fahrt bei $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ (d) Fahrt bei $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Abbildung 4.25: Beschichtung und Testfahrt eines stromlinienförmigen Profils. Für das Profil wurden zwei Matten aus zusammengesetzten SHH-Elementen erstellt. Die Lufthaltung einer solchen Matte ist in (a) gezeigt. Anschließend wurden diese lufthaltenden Matten an den Strömungskörper mit einer entsprechenden Vertiefung montiert (b) und durch eine 40 Meter lange Teststrecke gezogen. Die Luftsicht wurde während der Fahrten beobachtet. In (c) ist die intakte Luftsicht bei einer Fahrtgeschwindigkeit von $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ zu erkennen. Auch bei der Fahrt bei $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (d) bleibt die Luftsicht intakt.

körper wurde in einem Messkanal über eine Strecke von 40 Metern mit den Geschwindigkeiten $v_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und $v_1 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ geschleppt. Eine Aufnahme der Luftsicht bei einer Fahrt mit $v_1 = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ist in Abbildung 4.25 (c), die Luftsicht während der Fahrt mit $v_2 = 2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ in (d) dargestellt. Es ist kein Luftverlust während den Fahrten erkennbar.

4.3 Langzeitstabilität von lufthaltenden Strukturen

Die Langzeitstabilität der SHH-Elemente wurde im dynamischen sowie statischen Fall untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Zunächst wurde im Durchflusskanal aus Abschnitt 4.2.4 eine Messung über 64 Stunden durchgeführt. Die Durchflusshöhe und somit der Abstand zwischen den lufthaltenden Oberflächen betrug $h = 4 \text{ mm}$, die Kanalbreite $b = 30 \text{ mm}$. Der Anfangsdruck $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$ blieb während der Messung konstant. In Abbildung 4.26 ist ein Probenausschnitt während der Messung gezeigt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} im Kanal wird über die Durchflussmenge \dot{V} und dem Kanalquerschnitt $A_{\text{Kanal}} = h \cdot b$ abgeschätzt. Es gilt:

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}}{A_{\text{Kanal}}}$$

Zu Beginn lag in allen Kompartimenten eine ebene Luft-Wasser-Grenzschicht vor, die Spitzen der Haken waren in allen Kompartimenten mit Wasser benetzt. Die Durchflussmenge wurde gemessen mit $\dot{V}_{0\text{h}} = 978 \pm 12 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Dies entspricht einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $\bar{u}_{0\text{h}} = 135,8 \pm 1,7 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Nach 16 Stunden hatte sich die Luft in den Kompartimenten ausgedehnt und eine konvexe Krümmung zwischen den Stützstrukturen ist erkennbar. Nach 48 Stunden waren durch die Luftzunahme in einzelnen Kompartimenten Luftblasen entstanden, einzelne Haken entnetzen. Zum Ende der Messung nach 64 Stunden war in einer Vielzahl der Kompartimente die Luftsicht stark angewachsen, so dass die Luft-Wasser-Grenzschicht das Kompartiment in Form einer Kugelkappe überspannt hatte. Der Volumenstrom reduzierte sich bis zum Ende der Messung auf den Wert $\dot{V}_{64\text{h}} = 885 \pm 10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Diese Abnahme des Volumenstroms ist mit der Querschnittverengung des Kanals erklärbar. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit verringerte sich analog auf $\bar{u}_{64\text{h}} = 122,9 \pm 1,4 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$.

Die Zunahme der Luftsicht kann mit der druckabhängigen Sättigung des Wassers erklärt werden. Durch die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Kanal wird nach Bernoulli der Druck reduziert [94]. Dies führt im Kanal zu einer lokalen Übersättigung der Atmosphärengase im Wasser. Durch Ausgasen der Luft an der Luft-Wasser-Grenzfläche kann somit die Luftsicht an den Proben zunehmen.

In einem weiteren Experiment wurden die Langzeitstabilität bei statischen Bedingungen und einer Eintauchtiefe von 10 cm untersucht. Die Messungen wurden von M. Henn im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt [87]. Für dieses Experiment wurden vollentsalztes Wasser, Wasser aus dem Atlantik sowie Wasser aus der Nordsee verwendet. Das jeweils in ein Aquarium gefülltes Wasser wurde für zwei Tage ruhen gelassen, damit mögliche vorhandene Übersättigungen entgasen konnten. Anschließend wurden SHH-Elemente auf eine Wassertiefe von 10 cm befestigt. Gegen eine Verdunstung des Wassers wurden die Aquarien verschlossen. Es wurden neben dem bewährten Silikon M4601 von Wacker noch das alternative Silikon Typ 1 von Troll Factory verwendet. In Abbildung 4.27 ist der zeitliche Verlauf der Lufthaltung unter Wasser gezeigt. Bei allen Proben diffundiert die Luft in das Wasser über die Zeit. Es ist kein signifikanter Unterschied der zwei verschiedenen Silikone erkennbar. Im Nordseewasser waren die Proben nach 47,5 Stunden beim Silikon

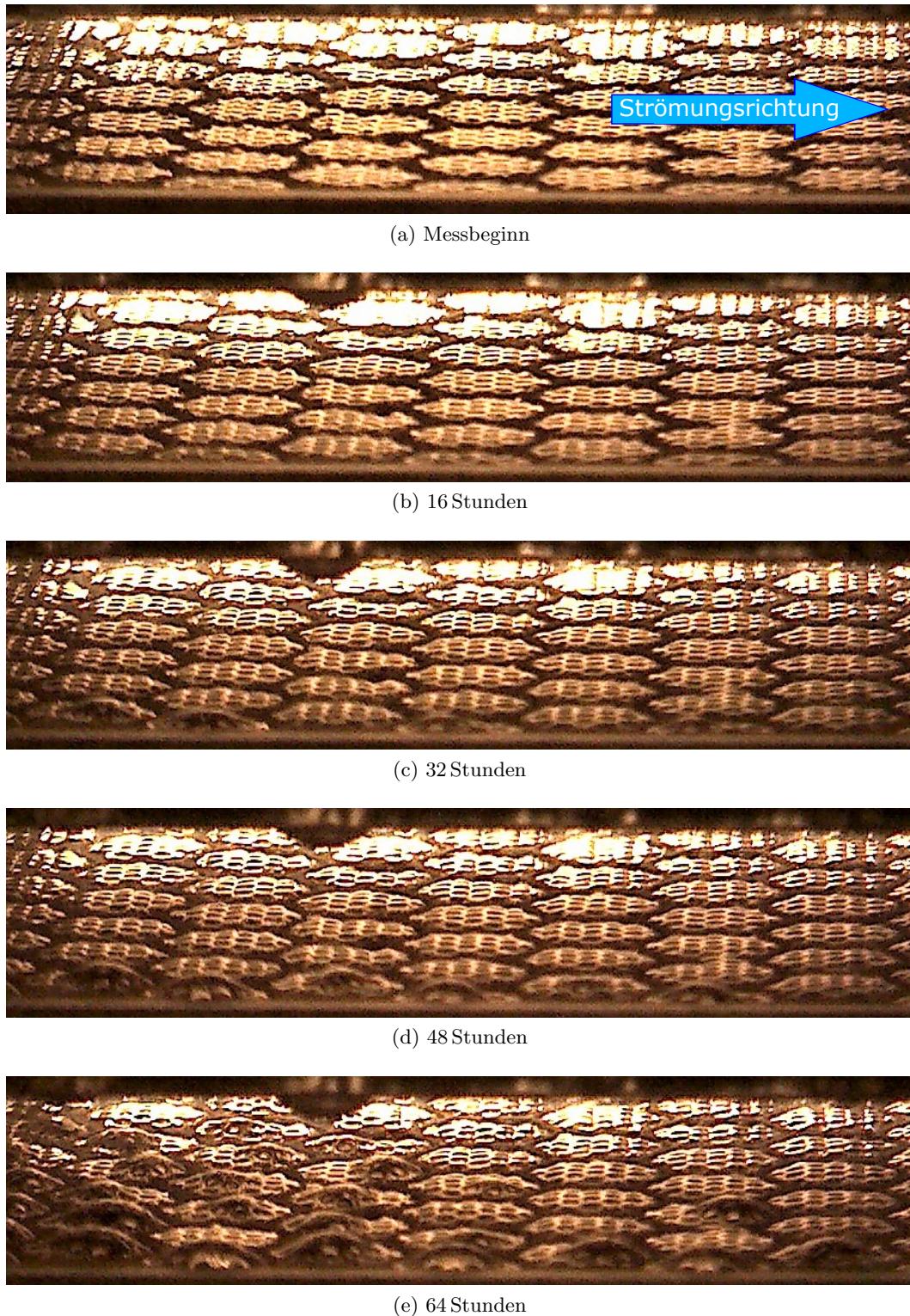


Abbildung 4.26: Dynamische Langzeitmessung im Durchflusskanal. Gezeigt ist ein Ausschnitt der Lufthaltung eines SHH-Elementes im Durchflusskanal mit einer Durchschnittshöhe von $h = 4 \text{ mm}$ und einem, während der Messung konstanten, Anfangsdruck von $p = 10 \text{ mmH}_2\text{O}$. Die Durchflussmenge zu Beginn der Messung lag bei $\dot{V}_{0 \text{ h}} = 978 \pm 12 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Die Luft-Wasser-Grenzschicht ist zu Beginn der Messung eben gespannt und alle Spitzen der Mikrostrukturierung sind zu sehen. Mit zunehmender Zeit wölbt sich die Luft-Wasser-Grenzfläche in Richtung Wasser und wird konkav. Nach 48 Stunden haben sich einzelne Luftblasen gebildet. Zum Messende nach 64 Stunden hat eine Vielzahl der Kompartimente eine deutliche Luftpumpe erfahren und es sind viele Luftblasen entstanden. Der Durchfluss hat sich aufgrund der Querschnittsverengung reduziert auf $\dot{V}_{64 \text{ h}} = 885 \pm 10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Die Zunahme der Luft ist durch die lokale Übersättigung durch den Strömungsunterdruck begründet.

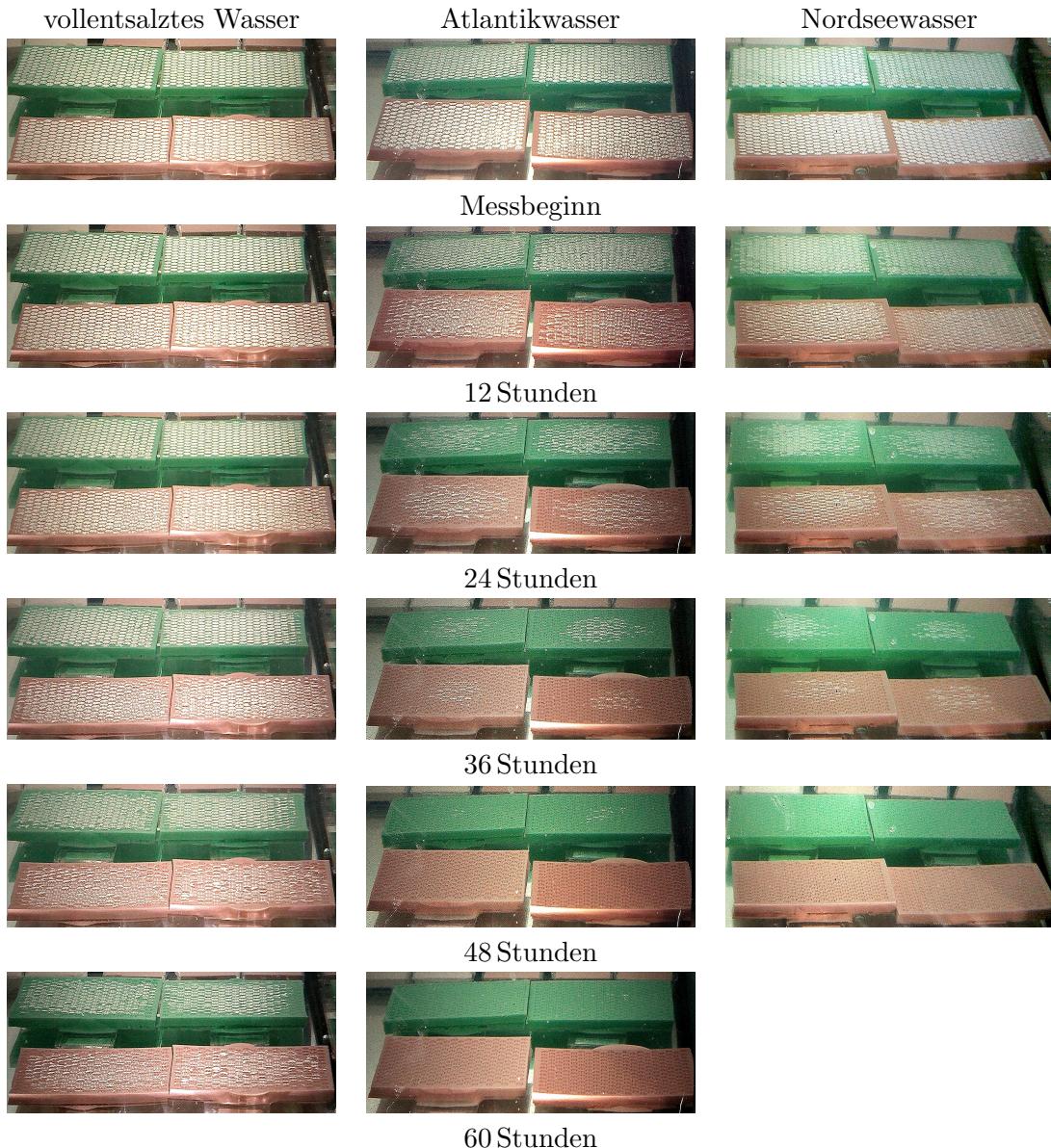


Abbildung 4.27: Statische Langzeitmessung mit vollentsalztem, Atlantik- und Nordseewasser bei einer Eintauchtiefe von 10 cm. Pro Wasservariante wurden jeweils zwei Proben aus den Silikonen M4601 und Typ 1 mit gleicher Mikrostrukturierung bei einer konstanten Wassertiefe untersucht. Die Messungen erfolgten parallel. Zwischen den beiden Silikonarten wurde kein signifikanter Unterschied festgestellt. In allen Varianten diffundierte Luft in das umgebene Wasser, bis die Proben vollständig benetzt waren. Im vollentsalztem Wasser erfolgte die Diffusion am langsamsten. Im Nordseewasser erfolgte die vollständige Benetzung nach 47,5 Stunden beim Silikon M4601 als auch beim Silikon Typ 1, im Atlantikwasser nach 46 Stunden (Elastosil M4601) beziehungsweise nach 52,5 Stunden (Typ 1). Die stabilste Lufthaltung wurde beim vollentsalztem Wasser festgestellt. Hier waren nach 149 Stunden beide Silikonvarianten vollständig benetzt. Erstellt mit Daten aus [87].

M4601 und 47,5 Stunden beim Silikon Typ 1 vollständig benetzt. Die stabilste Lufthal tung wurde beim vollentsalztem Wasser festgestellt. Hier waren nach 149 Stunden beide Silikonvarianten vollständig benetzt. Die Proben im Atlantikwasser waren nach 46 Stunden (M4601) beziehungsweise nach 52,5 Stunden (Typ 1) vollständig von Wasser benetzt. Die verwendeten Proben eignen sich somit nicht für eine Langzeitanwendung unter realen Bedingungen.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Lufthal tung von Proben unter Wasser experimentell untersucht. Hierbei wurde zunächst in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Strömungsmechanik an der Universität Rostock an der Proben mit einer Länge von $l = 38$ mm und einer Breite von $b = 10$ mm das Überströmungsverhalten untersucht. Die Proben basieren auf der Abformung eines stereolithographischen Urpositivs und können frei gestaltet werden.

Dabei wurden drei Verhaltensmuster beobachtet: Die Luft-Waser-Grenzschicht verändert ihre optischen Eigenschaften beim Auftreten eines Luftverlustes. Der Luftverlust innerhalb eines Kompartimentes erfolgt asymmetrisch. Waren innerhalb eines Kompartimentes Säulen zur potentiellen Stabilitätsverbesserung vorhanden, wurde ein schrittweises Einbrechen der Luftsicht beobachtet.

Zusätzlich zu dem bisherigen Herstellungsprozess wurden nach Alternativen gesucht, luft haltende Proben mit einer feineren Mikrostrukturierung zu erstellen. Hierbei wurden verschiedene, industriell gefertigte Mikrostrukturen betrachtet. Ein Hakenband der Firma Velcro zeigte die besten Lufthalteeigenschaften. Zur weiteren Verbesserung der Lufthal tung wurde das Hakenband mittels Photopolymerchemie und Abformungsprozesse bearbeitet. Die finale Probe aus monolithischen, intrinsisch hydrophoben Silikon bestand aus den 450 μm hohen Haken, die in hexagonalen Kompartimenten zusammengefasst waren.

Von diesen SHH-Elementen lagen zwei verschiedene Abmessung von 20 cm \times 5 cm und 22 cm \times 5 cm vor. Die verwendete Abformungsmethoden ermöglicht die Produktion einer Vielzahl an diesen Proben in gleichbleibender Qualität. Durch Zuschneiden und Zusammensetzen einzelner Proben konnten größere, unter Wasser lufthalrende Flächen erzeugt werden. In einem Druchflussexperiment wurde eine Verbesserung der Durchflussmenge \dot{V} durch eine lufthalrende Oberfläche gezeigt. Dazu wurden in einem rechteckigen Strömungskanal zwei gegenüberstehende, lufthalrende Flächen von 30 cm \times 3 cm mit einem durchgängigen Kanal aus glattem Plexiglas verglichen. Der Durchflussquerschnitt sowie der Anfangsdruck konnten variiert werden. Es wurde bei zwei verschiedenen Messung paramteren eine prozentuale Erhöhung des Durchflusses von $6 \pm 2\%$ gemessen. Bei den weiteren Messungen wurde eine potentielle Reibungsreduktion durch die Effekte der Querschnittsvergrößerung überlagert.

Dieser Aufbau wurde auch für Langzeituntersuchungen verwendet. Bei einer konstanten Überströmung mit einer mittleren Geschwindigkeit von $\bar{u}_{0h} = 135,8 \pm 1,7 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ im selbi gen Durchflussskanal wurde über den Zeitraum von 64 Stunden kein Verlust, sondern eine leichte Zunahme der Luftmenge beobachtet. Dies kann mit den strömungsbedingten lokalen Unterdruck durch eine Strömung erklärt werden. In der Strömung wird dadurch eine lokale Übersättigung erreicht. Durch die Querschnittsverengung reduzierte sich die mittleren Strömungsgeschwindigkeit auf $\bar{u}_{64h} = 122,9 \pm 1,4 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Es ist hier jedoch zu bemerken, dass im Anwendungsfall an einer Schiffswand ebenfalls durch die Strömung ein lokaler Unterdruck entsteht, der sich also positiv auf die Lufthal tung auswirken wird. Dies könnte die Abtragung der Luft durch Abscherung von Bläschen zumindest teilweise ausgleichen.

Im statischen Fall wurde die Lufthaltung dieser Proben bei einer konstanten Wassertiefe von 10 cm dieser Proben ebenfalls untersucht. Die Luftsicht reduzierte sich hierbei kontinuierlich bis nach 149 Stunden die letzte Probe vollständig benetzt war. Die Stabilität einer Luftsicht unter Wasser wird im nächsten Kapitel genauer untersucht. Hierbei werden auch unter Wasser lufthaltende Proben beobachtet, die nicht die Luftsicht verlieren, sondern sogar eine kontinuierliche Zunahme der Luftsicht ermöglichen.

5. Selbstregeneration von Luftsichten durch eine Membran: Recharging-Effekt

Ein essentielles Kriterium für die Lufthaltung unter Wasser ist die Langzeitstabilität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bisher nicht beschriebener Effekt entdeckt, der eine unendlich lange Stabilität ermöglicht. Beobachtet wurde eine Luftsicht unter Wasser, welche sich stetig durch eine Membran erneuert. Dieser Effekt wird im Folgenden Recharging-Effekt genannt. Diese Beobachtung wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Anschließend folgt die theoretische Herleitung zur stabilen Lufthaltung unter Wasser in Abschnitt 5.2. Dabei wird die gängige Stabilitätsbedingung im statischen Modell bei konstanter Wassertiefe ohne eine zusätzliche Überströmung der Luftsicht betrachtet. Mit diesem Modell kann die beobachtete Erneuerung der Luftsicht nicht beschrieben werden. Die notwendige Erweiterung der Theorie wird entwickelt.

Mit diesem neuen Verständnis werden die Abhängigkeiten des Recharging-Effekts in Abschnitt 5.3 untersucht. Dazu werden die Parameter Luftfeuchte, Membrandicke und Temperatur variiert. Der neu entdeckte Recharging-Effekt basiert auf einer Abfolge diffusiver Prozesse. Diese werden in Abschnitt 5.4 beschrieben. Die Energiebilanzierung sowie Leistung des Prozesses wird in Abschnitt 5.6 betrachtet. Mögliche Anwendungsszenarien werden in Abschnitt 5.7 aufgezeigt. Abschließend folgt eine Zusammenfassung des Kapitels in Abschnitt 5.8.

5.1 Beobachtung einer sich erneuernden Luftsicht

Um die Lufthaltung der in Kapitel 4 strukturierten Silikon-Hexagon-Hakenband-Elemente, kurz SHH-Elemente, zu beurteilen, wurden diese bei verschiedenen Wassertiefen angebracht. Ein Element wurde dabei zusätzlich schwimmend direkt auf die Wasseroberfläche gelegt. Um einen konstanten Wasserstand trotz Verdunstung zu erhalten, wurden ein verstellbarer Überlauf nach Abschnitt 3.4 verwendet. Durch die Oberflächenspannung des Wassers und dem Auftrieb der Luft an der Unterseite der Probe, konnte diese schwimmen ohne unterzugehen.

In Abbildung 5.1 (a) ist der Startzustand gezeigt. Die Kompartimente waren alle mit Luft gefüllt. Die Luftsicht war eben und nicht etwa nach innen oder außen gekrümmmt. Durch die Mikrostrukturen wurde diese gestützt. Nach zwei Tagen zeigte sich eine Zunahme der Luftsicht, siehe Abbildung 5.1 (b). Die Luftsicht berührte die Hakenstrukturen innerhalb eines Kompartimentes nicht mehr und war deutlich in Wasserrichtung gewölbt. Durch ein kontinuierliches Wachstum der Luftsicht wurden die einzelnen Kompartimente schließlich überspannt, siehe Abbildung 5.1 (c). Dieses Wachstum hielt solange an, bis der erzeugte zusätzliche Auftrieb ausreichte, um die Probe an einer Seite vom Wasser zu

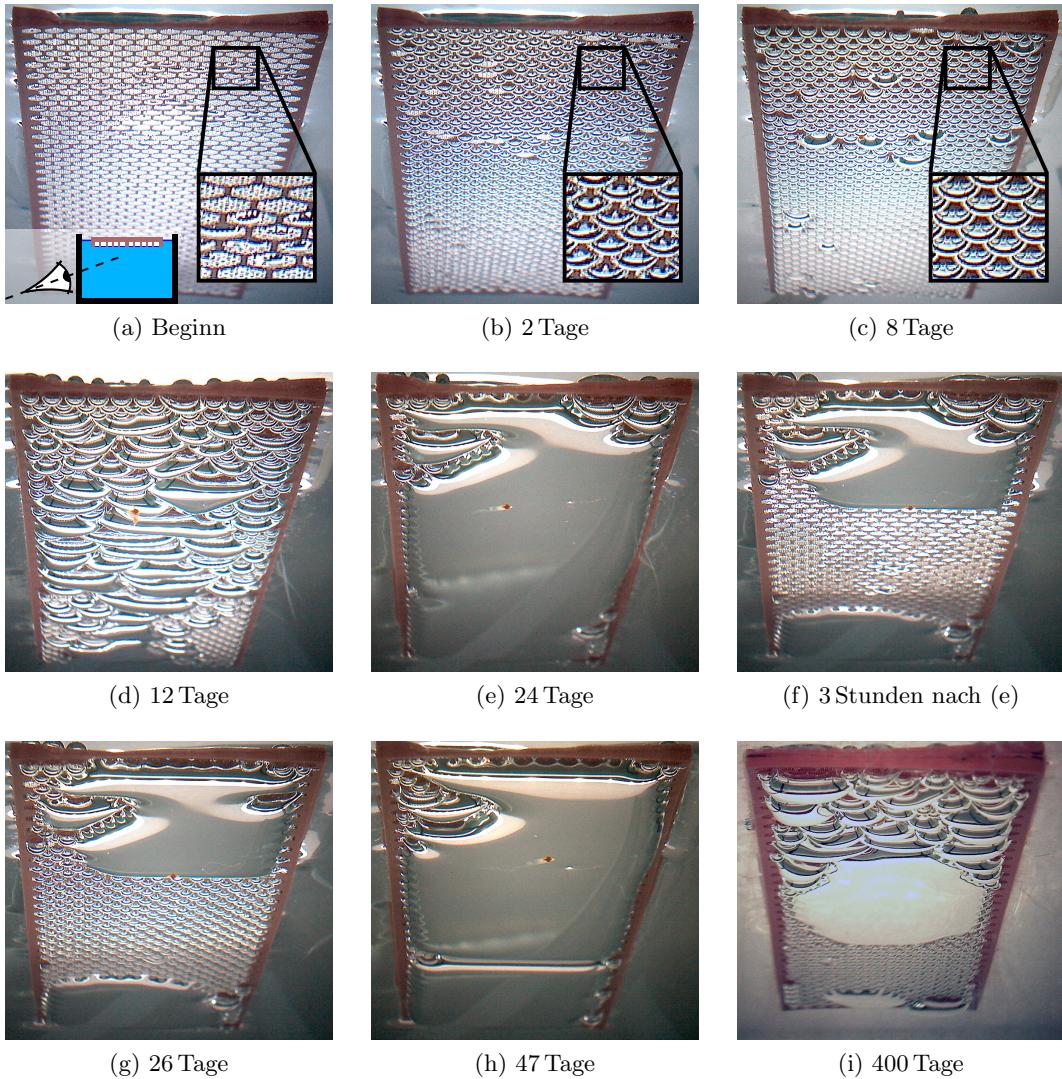


Abbildung 5.1: Beobachtung einer sich erneuernden Luftsicht. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf eines schwimmenden strukturiertes SHH-Element. Diese ist unterteilt in viele, voneinander unabhängige Kompartimente mit Stützstrukturen. In (a) ist der Zustand zu Beginn der Messung zu sehen. Die Luftsicht ist näherungsweise flach und wird in den Kompartimenten von den Stützstrukturen gehalten. Nach zwei Tagen ist eine Zunahme der Luftsicht erkennbar. Die Luft-Wasser-Grenzschicht berührt nicht mehr die Stützstrukturen und ist konkav gekrümmmt. Das Wachstum der Luftsicht nimmt kontinuierlich zu, sodass die Luft einzelne Kompartimente überspannt (c) und (d). Der strukturierte Probenbereich ist nach 24 Tagen vollständig mit einer geschlossenen Luftsicht vom Wasser abgetrennt (e). Durch ein anhaltendes Wachstum der Luftsicht erhöht sich der Auftrieb bis der Probenrand partiell aus dem Wasser angehoben wird und ein Teil der Luft entweicht. Der Zustand nach dem Entweichen wird in (f) gezeigt. Anschließend beginnt erneut die Luftsichtnahme bis eine vollständig geschlossene Luftsicht nach 47 Tagen erreicht wird (h) und erneut in Folge des erhöhten Auftriebs partiell entweicht. Dieser Zyklus wiederholt sich kontinuierlich und wurde über 400 Tage dokumentiert. Hiermit wurde erstmalig beobachtet, dass es möglich ist, eine sich immer wieder erneuernde und zunehmende Luftsicht unter Wasser zu erzeugen. Dieser Effekt wird als Recharging-Effekt bezeichnet.

entnetzen. An dieser Stelle entwich ein Teil der zuvor eingeschlossenen Luft. Dieser Vorgang ist in den Bildern Abbildung 5.1 (e) und (f) gezeigt. Die Probe senkte sich wieder ab und es verblieb ein restlicher Teil der Luftsicht in den Kompartimenten. In diesem Fall ist ausschließlich im mittleren Teil der Probe die Luft durch den Auftrieb entwichen. Es stellte sich wieder die Ausgangssituation einer ebenen Luftsicht ein. Im Anschluss daran begann der Vorgang des Luftwachstums erneut. In Abbildung 5.1 (g) und (h) ist der Verlauf bis zur nächsten vollständigen Überspannung der Probenoberfläche zu sehen. An der Luft-Wasser-Grenzfläche hatte sich seit dem zwölften Tag ein Partikel abgelagert.

Dieses Partikel ist auf den Bildern bis zum 47. Tag (Abbildung 5.1 (h)) zu sehen. Beim folgenden Hebevorgang der Probe durch den zunehmenden Auftrieb und dem anschließenden Luftverlust auf die Seite wurde das Partikel entfernt. Anschließend vergrößerte sich die verbleibende Luftsicht kontinuierlich weiter, bis durch den hinzugewonnenen Auftrieb ein erneutes Anheben der Probe und damit eingehender Luftverlust auftrat. Dieser Zyklus wurde im Labor über einen Zeitraum von 400 Tagen dokumentiert. In Abbildung 5.1 (i) ist der Zustand der Probe nach 400 Tagen gezeigt. Hiermit wurde erstmalig beobachtet, dass es nicht nur möglich ist eine unendlich stabile Lufthaltung zu realisieren, sondern dass die Luftsicht unter Wasser auch immerwährend zunimmt. Dieser hier beobachtete Effekt wird Recharging-Effekt genannt.

5.2 Theorie der Langzeitstabilität von Luftsichten unter Wasser

Die Stabilität einer Lufthaltung unter Wasser wurde bereits in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten untersucht [95–101]. Hierbei spielen die verschiedenen auftretenden Drücke, die Konzentration von gelöstem Gas in Wasser sowie diffusive Prozesse eine Rolle. Zunächst wird der Zusammenhang von Partialdruck und Löslichkeit des entsprechenden Gases in Wasser betrachtet. Nach William Henry ist die in einer Flüssigkeit vorhandene Konzentration c_i eines gelösten Gases proportional zu dessen Partialdruck p_i in der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen [102]. Es gilt somit:

$$c_i = k_i \cdot p_i$$

mit der Löslichkeitskonstante k_i . Erhöht sich der Partialdruck p_i in der Gasphase, so erhöht sich auch die gelöste Konzentration c_i des Gases in der Flüssigkeit. Zusätzlich kann es in einer Flüssigkeit räumlich über diffusive Vorgänge im Gleichgewichtszustand lediglich eine einheitliche Konzentration c_i geben. Sind zwei räumlich getrennte Gasphasen mit unterschiedlichen Partialdrücken p_1 und p_2 über eine gemeinsame Flüssigkeit miteinander verbunden, werden in der Flüssigkeit verschiedene Gaskonzentrationen c_1 und c_2 gelöst. Diese gleichen sich mit der Zeit aus, indem der niedrigere Partialdruck angehoben und der höhere Partialdruck abgesenkt wird, bis beide Drücke mit $p'_1 = p'_2$ ausgeglichen sind. Dieser Endzustand entspricht der Stabilitätsbedingung in diesem System. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt.

Dies bedeutet, dass nur lufthaltende Schichten unter Wasser langzeitstabil sind, in denen der gleiche Druck p_{LS} herrscht, wie außerhalb der Flüssigkeit p_{atm} . Der Druck in der lufthaltenden Schicht p_{LS} setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Diese sind der Luftdruck außerhalb der Flüssigkeit p_{atm} , der Druck der Wassersäule p_{H_2O} und der Krümmungsdruck, auch Laplace Druck genannt, $p_{Laplace}$. Somit gilt:

$$p_{LS} = p_{atm} + p_{H_2O} + p_{Laplace}$$

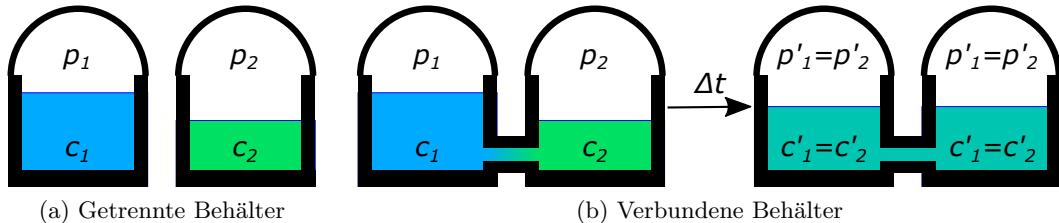


Abbildung 5.2: Zusammenhang zwischen gelöster Konzentration und Partialdruck oberhalb einer Flüssigkeit. (a) In der Flüssigkeit stellt sich linear zum Partialdruck p eine entsprechende Konzentration c ein. (b) Durch einen Austausch der Konzentrationen in der Flüssigkeit zu einer gemeinsamen Konzentration $c'_1 = c'_2$, gleichen sich die Partialdrücke oberhalb der Flüssigkeit zu $p'_1 = p'_2$ an. Dieser diffusive Prozess benötigt in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eine gewisse Dauer Δt bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

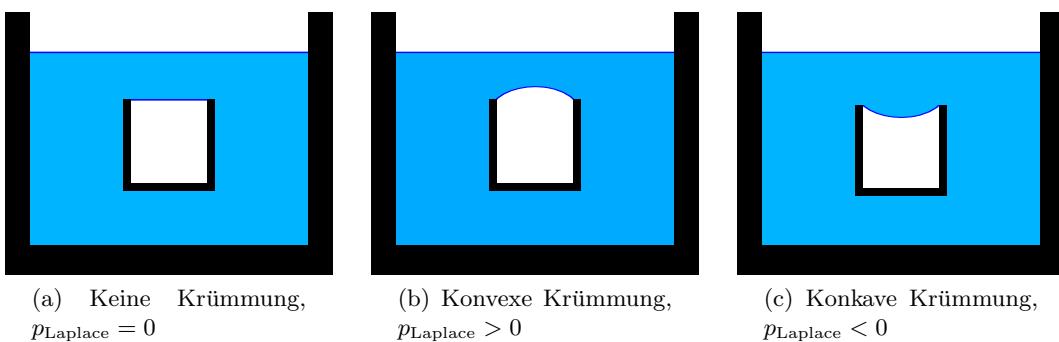


Abbildung 5.3: Krümmungsdruck p_{Laplace} einer Luft-Wasser-Grenzfläche bei einer eingetauchten Kavität. (a) Die Luft-Wasser-Grenzfläche ist nicht gekrümmt. Somit wirkt hier zum Wasserdruck kein zusätzlicher Krümmungsdruck in der eingeschlossenen Luftsicht. (b) Die Luft-Wasser-Grenzfläche ist konvex gekrümmt. Der Krümmungsdruck erhöht den Druck in der eingeschlossenen Luftsicht. (c) Die Luft-Wasser-Grenzfläche ist konkav gekrümmt. Der Krümmungsdruck verringert den Druck in der eingeschlossenen Luftsicht.

Mit der Stabilitätsbedingung $p_{LS} = p_{atm}$ gilt:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_{\text{Laplace}}$$

Damit eine stabile Lufthaltung vorliegt, muss der Krümmungsdruck den Wasserdruck ausgleichen. Der Krümmungsdruck ergibt sich mit der Oberflächenspannung σ und den Hauptkrümmungsradien $r_{1,2}$ zu $p_{\text{Laplace}} = \sigma(1/r_1 + 1/r_2)$. Anhand von Abbildung 5.3 werden verschiedene Szenarien vorgestellt. Betrachtet man eine, sich unter Wasser befindliche und mit Luft gefüllte, zylindrische Kavität können drei verschiedene Krümmungszustände auftreten. Beim ersten Zustand ist die Kavität exakt eben mit Luft gefüllt und es liegt keine Krümmung vor. Somit sind die Krümmungsradien unendlich groß und es gibt keinen Krümmungsdruck. Im zweiten Fall ist die Luftsicht über die Kavität hinaus gefüllt, die Krümmung ist konvex. Hier wirkt auf die eingeschlossene Luft zusätzlich zum Wasserdruck der Krümmungsdruck. Ist die Kavität weniger gefüllt und die Krümmung konkav, wirkt auf das Wasser der Krümmungsdruck. Somit wird der Druck in der eingeschlossenen Luftsicht um den Krümmungsdruck verringert. Für eine stabile Lufthaltung unter Wasser muss der Krümmungsdruck dem Druck der Wassersäule entgegenwirken. Dies ist somit lediglich im konkaven Fall möglich. Die Krümmungsradien und folglich auch der resultierende Krümmungsdruck hängt sowohl von der Geometrie als auch von den Benetzungsseigenschaften der eingetauchten Oberfläche ab und kann hierüber variiert werden. Ein solcher stabiler Zustand ist schematisch in Abbildung 5.4 gezeigt.

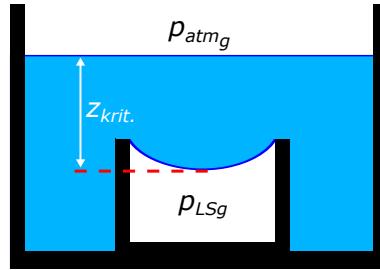


Abbildung 5.4: Stabilitätszustand durch konkave Krümmung. Der Druck p_{LS} in der eingeschlossenen Luftsicht setzt sich aus dem Atmosphärendruck p_{atm_g} , dem Druck der Wassersäule p_{H_2O} sowie dem Krümmungsdruck $p_{Laplace}$ zusammen. Bei dem stabilen Zustand herrscht Druckgleichheit zwischen dem Atmosphärendruck und dem Druck in der eingeschlossenen Luftsicht. Dies ist lediglich bei einer konkaven Krümmung möglich. In diesem Fall gleicht der Krümmungsdruck $p_{Laplace}$ den hydrostatischen Druck p_{H_2O} aus. Es ergibt sich die kritische Tiefe $z_{krit.} = -\frac{1}{\rho g} p_{Laplace}$, welcher der maximalen stabilen Eintauchtiefe entspricht.

Über den Wasserdruck $p_{H_2O} = \rho g z$ kann eine kritische Tiefe $z_{krit.}$ eingeführt werden. Es gilt:

$$z_{krit.} = -\frac{1}{\rho g} p_{Laplace}$$

Ausschließlich bis zu der kritischen Tiefe $z_{krit.}$ ist im Gleichgewichtszustand die Luftsicht langzeitstabil gegenüber Diffusion. Die kritische Tiefe ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Oberhalb der kritischen Tiefe nimmt die Luftsicht zu, unterhalb ab. Eine Zu- beziehungsweise Abnahme kann lediglich gestoppt werden, wenn sich eine entsprechende Krümmung einstellt. Dies ist zum Beispiel über eine Änderung der Geometrie der benetzten Oberfläche nach Abbildung 2.4 möglich. Sofern dies beim Luftverlust nicht möglich ist, verschwindet diffusiv die gesamte Luftsicht.

Mit diesem Modell sind lediglich konkav gekrümmte Luftsichten unter Wasser stabil. Eine konvex gekrümmte Luftsicht sollte sich unabhängig von der Wassertiefe immer verkleinern. Der Luftverlust wird nur gestoppt, wenn sich zum Beispiel durch geometrische Änderungen eine benötigte konkave Krümmung einstellen kann. Ist dies nicht möglich, wird die gesamte Luftsicht diffusiv verschwinden. Bei dem im Abschnitt 5.1 gezeigten Recharging-Effekt war die Luftsicht dauerhaft konvex und nahm kontinuierlich zu. So mit kann der neu entdeckte Recharging-Effekt mit der gängigen Stabilitätsbedingung nicht erklärt werden. Eine Erweiterung des gängigen theoretischen Modells wird im folgenden Abschnitt eingeführt.

Erweiterung der Stabilitätsbedingung mit Luftfeuchtigkeit

Der Druck p_{LS} in der Luftsicht unter Wasser wurde bisher mit den drei Komponenten Atmosphärendruck p_{atm} , Krümmungsdruck $p_{Laplace}$ sowie Druck der Wassersäule p_{H_2O} beschrieben. Dieses Modell wird hier erweitert mit der zuvor unberücksichtigten Luftfeuchtigkeit. Mit der Luftfeuchtigkeit, im Weiterem Luftfeuchte genannt, wird die Konzentration des Wasserdampfes in der Luft bezeichnet. Hierbei ist zwischen absoluter und relativer Luftfeuchte zu unterscheiden. Die maximale Menge von gelöstem Wasserdampf und so mit auch der Wasserdampfdruck $p_{Wasserdampf}$ in Luft ist abhängig von der Temperatur T . Der Wasserdampfdruck $p_{Wasserdampf}$ wird über die empirische Arden Buck Gleichung berechnet [103]. Es gilt:

$$p_{Wasserdampf}(T) = 6,1121 \exp \left(\left(18,678 - \frac{T}{234,5} \right) \left(\frac{T}{257,14 + T} \right) \right)$$

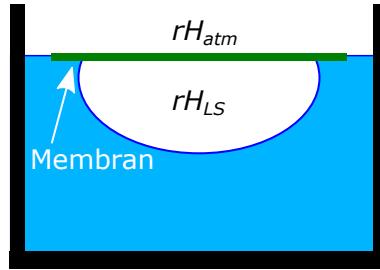


Abbildung 5.5: Stabilitätszustand unter Berücksichtigung einer Luftfeuchtedifferenz. Die Druckdifferenz Δp zwischen Atmosphärendruck und dem Druck der eingeschlossenen Luftsicht ergibt sich zu $\Delta p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Laplace}} - \Delta p_{rH}$. Die Druckdifferenz Δp_{rH} resultiert aus der Differenz der Luftfeuchten ober- und unterhalb der Membran $\Delta rH = rH_{\text{LS}} - rH_{\text{atm}}$ multipliziert mit dem temperaturabhängigen Wasserdampfdruck $p_{\text{Wasserdampf}}$. Die Stabilitätsbedingung wird zu $p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_{\text{Laplace}} + \Delta p_{rH}$. Je nach Luftfeuchtigkeitsdifferenz und Eintauchtiefe sind auch konvexe Krümmungen im Stabilitätszustand möglich, wie sie in Abbildung 5.1 beobachtet wurden.

Der Druck $p_{\text{Wasserdampf}}$ wird in mbar angegeben, die Temperatur T in °C. Die absolute Luftfeuchte gibt den aktuell gelösten Wasserdampf an. Mit der relativen Luftfeuchte rH wird der prozentuale Anteil des vorhandenen Wasserdampfes bezüglich der absoluten Luftfeuchte bei maximaler Sättigung angegeben. Mit dem Partialdruck der Luftfeuchte p_{rH} wird der prozentuale Anteil des Wasserdampfdruckes in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte rH angegeben. Es gilt:

$$p_{rH} = rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

In einem geschlossenen System mit einem ausreichend großen Vorrat an Wasser befindet sich die gasförmige Phase des Wassers mit der flüssigen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Gleichgewichtszustand beträgt die relative Luftfeuchte $rH = 100\%$ und der Partialdruck der Luftfeuchte p_{rH} entspricht dem Wasserdampfdruck $p_{\text{Wasserdampf}}$. In einem offenen System mit entsprechender Luftzirkulation kann die relative Luftfeuchte auch geringer sein. Bei einer niedrigeren relativen Luftfeuchte ist entsprechend der Partialdruck des Wasserdampfes p_{rH} geringer.

Liegt in der eingeschlossenen Luftsicht unter Wasser sowie der Luftsicht über dem Wasser ein Luftfeuchtegradient vor, verändert sich auch die Stabilitätsbedingung zu:

$$p_{\text{atm}} + rH_{\text{atm}} \cdot p_{\text{Wasserdampf}} = p_{\text{atm}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Laplace}} + rH_{\text{LS}} \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

Die bisherige Stabilitätsbedingung wird mit der Luftfeuchtedifferenz $\Delta rH = rH_{\text{LS}} - rH_{\text{atm}}$ vereinfacht. Es gilt:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_{\text{Laplace}} + \Delta rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

Die Differenz der Wasserdampfdrücke durch die verschiedenen Luftfeuchten wird zusammengefasst zu:

$$\Delta p_{rH} = \Delta rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

Auch hier kann über den Wasserdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = \rho g z$ eine kritische Tiefe $z_{\text{krit.}}$ eingeführt werden, welche die untere Grenze der stabilen Lufthaltung beschreibt. Es gilt:

$$z_{\text{krit.}} = \frac{1}{\rho g} (-p_{\text{Laplace}} + \Delta p_{rH})$$

Betrachtet man die Luftsicht direkt über einer Wasseroberfläche, konvergiert die lokale Luftfeuchte rH auf Werte nahe 100 %. Um einen Luftfeuchtegradienten zwischen der

Atmosphäre und der Luftsicht unter Wasser zu erzeugen, wird eine trockene Oberfläche benötigt, über die beide Luftvolumina wechselwirken können. Die Wechselwirkung läuft diffusiv ab. Die besagte trockene Oberfläche entsteht, wenn eine Membran auf die Wasseroberfläche gelegt wird und die unter Wasser befindliche Luftsicht mit der Atmosphäre diffusiv verbindet. In der Abbildung 5.5 ist die Stabilitätsbedingung mit einer Membran schematisch dargestellt. Durch die Membran wird die vom Wasser umschlossene Luftsicht räumlich von der Atmosphäre getrennt und es sind verschiedene Luftfeuchten rH_{LS} sowie rH_{atm} möglich.

Bei der ersten Beobachtung des Effektes in Abschnitt 5.1 diente die Probe aus Silikon als solche Membran. Auf der Unterseite herrschte in der eingeschlossenen Luft durch das umgebende Wasser eine hohe relative Luftfeuchte. Die nach oben gerichtete Probenrückseite war dauerhaft im Kontakt zur Laborluft mit einer natürlich schwankenden relativen Luftfeuchte rH von 30 - 70 %. Der Gradient zwischen trockener Laborluft und feuchterer eingeschlossener Luft unterhalb der Probe führte zum beschriebenen Lufterneuerungseffekt. In den folgenden Abschnitten wird der Effekt weitergehend auf die Abhängigkeiten bezüglich Luftfeuchtegradient, Membrandicke und Temperatur untersucht. Mit dem gewonnenen Wissen wird in Abschnitt 5.4 diskutiert, auf welche Weise die Luftzunahme erfolgt.

5.3 Messungen des Lufterneuerungseffektes

Nach ersten Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen des Lufterneuerungseffektes werden anschließend die Abhängigkeiten zur Luftfeuchtedifferenz, Membrandicke sowie der Temperatur untersucht. Dazu wurden entsprechende Messungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Vorexperiment

Zur Veranschauung des Recharging-Effekts wird ein Vorexperiment betrachtet. Hierbei werden zwei identisch hergestellte, lufthaltende Membranproben bei verschiedenen Luftfeuchten betrachtet. Die Proben wurden wie in Abschnitt 3.3 beschrieben hergestellt. Anstatt eines monolithischen Aufbau des Silikon-Hexagon-Haken-Elements, haben die neu erstellten Proben eine stark reduzierte Probenrückseite die als Membran für den Luftaustausch fingiert. Die Membrandicke betrug $1,6 \mu\text{m}$. Beide Membranproben schwammen über einen Zeitraum von 150 Minuten in separaten Behältern auf abgestandenem, vollentsalztem Wasser. Der erste Behälter hatte ein offenes, mit der Raumluft kommunizierendes Luftvolumen. 2 cm über der Membranprobe lag die Luftfeuchte bei $rH_1 = 53 \pm 5 \%$. Der zweite Behälter wurde mit einem perforierten Deckel verschlossen. Durch die kleine Perforierung erfolgte ein Druckausgleich, aber ein Gasaustausch wurde erschwert. Über dieser Membranprobe wurde in 2 cm Abstand eine Luftfeuchte von $rH_2 = 91 \pm 4 \%$ gemessen.

Beide Membranproben starteten zeitgleich mit einer ebenen, nicht gekrümmten Luft-Wasser-Grenzfläche. Anschließend wurde die Änderung der Luftsichten über 150 Minuten beobachtet. In Abbildung 5.6 ist das Experiment dargestellt. Nach 30 Minuten ist bei der Membranprobe mit offenem Luftvolumen eine deutliche Luftzunahme zu erkennen. Die Luftzunahme erzeugte eine konvexe Oberflächenkrümmung der Luft-Wasser-Grenzfläche über jedem Kompartiment. Nach 150 Minuten ist die Luftzunahme so weit fortgeschritten, dass einzelne Kompartimentierungen überspannt werden. Die Membranprobe in dem geschlossenen Behälter zeigte über den gesamten Zeitraum von 150 Minuten keine Luftzunahme. Mit diesem Vorexperiment wurde die Bedeutung der Luftfeuchtigkeit oberhalb der Membran bestätigt.

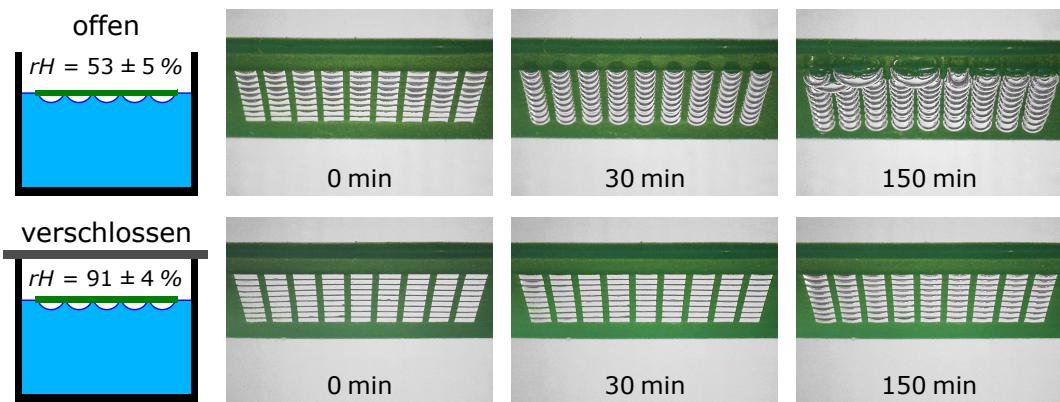


Abbildung 5.6: Vorexperiment zum Recharging-Effekt. Zwei Membranproben schwimmen auf einer Wasseroberfläche. Unter beiden Membranen mit den Dicken von $1,6 \mu\text{m}$ befinden sich in Kavitäten am Anfang eingeschlossene Luftsichten. Eine Membran schwimmt in einem offenen Behälter mit einer Luftfeuchte von $rH = 53 \pm 5\%$. Über die Zeit ist ein deutliches Wachstum der eingeschlossenen Luftsichten zu erkennen. Die zweite Membran befindet sich in einem verschlossenen Behälter mit einem kleinen Loch zum Druckausgleich. Oberhalb der Membran ist die Luftfeuchte höher mit $rH = 91 \pm 4\%$. Hier ist kein Wachstum der Luftsicht erkennbar. Dieses Experiment zeigt die Abhängigkeit des Recharging-Effekts von der Luftfeuchte.

5.3.1 Verifizierung der Stabilitätsgleichung

Im folgenden Abschnitt wird die Stabilitätsbedingung im Gleichgewichtszustand des Recharging-Effekts verifiziert. Dazu wird experimentell der Zusammenhang von Wasserdruk und Luftfeuchte überprüft. Der lineare, theoretische Zusammenhang zwischen der kritischen Tiefe $z_{\text{krit.}}$ im Stabilitätsgleichgewicht und der Luftfeuchtedifferenz ΔrH wird verifiziert, indem verschiedene Luftfeuchten hinter einer speziell entwickelten Membran angelegt werden.

Messaufbau

Die Stabilität einer Luftsicht unter Berücksichtigung des Recharging-Effekts hängt vom Luftfeuchtegradient ΔrH , dem Krümmungsdruck p_{Laplace} sowie dem Druck der Wassertiefe $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ab. Um dies zu verifizieren, wurde ein Aufbau entwickelt, welcher die Variation des Luftfeuchtegradienten bei konstanter Wassertiefe und gleichbleibendem Krümmungsdruck ermöglicht. Dazu wurde wie in Abschnitt 3.3 beschrieben an einer homogenen Membran an eine Seite eine Maskierung geklebt. Diese Maskierung besteht aus einer circa 1 mm dicken, durchgängigen Silikonmatte, welche Löcher mit $1,8 \text{ mm}$ Durchmesser besitzt. Diese sind in zehn vertikalen Reihen mit jeweils 37 Löchern angeordnet. Insgesamt wurden zwei Proben angefertigt mit den Membrandicken $5,7 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$, die nacheinander verwendet wurden. Die Membranprobe wurde an einer speziell entworfenen Halterung befestigt. Diese war eine nach oben offene Kammer, welche zusätzlich an der Befestigungsseite eine Aussparung auf Höhe der Löcher hatte. Dadurch war die Membranrückseite im direkten Kontakt mit der Luft in der Kammer. Die Luftfeuchte rH_{Kammer} in der Kammer wurde zusätzlich mittels Mischung von trockener Druckluft sowie feuchter Luft variiert. Die feuchte Luft wurde erzeugt in dem Druckluft durch einen wassergefüllten Kolben durchläuft. Während die Luft im Kontakt mit dem Wasser ist, steigt in dieser die Luftfeuchte an. Die Messung der Luftfeuchte sowie der Temperatur erfolgte mit zwei Luftfeuchtesensoren BME280 von Bosch Sensortec auf zwei verschiedenen Höhen der Kammer. Alle gemessenen Luftfeuchtigkeiten sowie Drücke wurden im Anschluss mit diesen Sensoren gemessen. Die Sensoren haben laut Datenblatt des Herstellers einen Fehler auf die Luftfeuchtigkeit von $\Delta rH = 3\%$ und auf den relativen Druck von $\Delta p = 0,12 \text{ mbar}$. Diese Daten wurden in der Fehlerbetrachtung berücksichtigt.

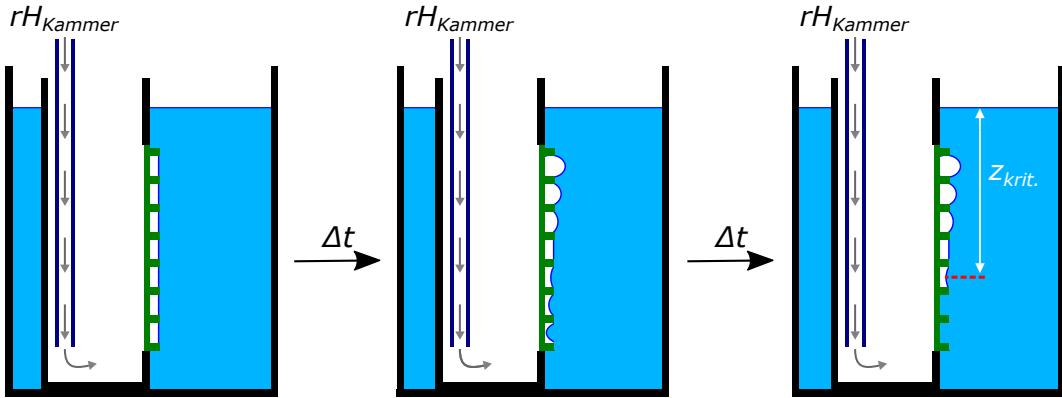


Abbildung 5.7: Schematischer Messaufbau zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung. Eine Membranprobe mit vertikal angeordneten, voneinander abgetrennten Kavitäten wird in einen Wasserbehälter eingetaucht. Hinter der Membranrückseite wird die Luft durch einen Schlauch kontinuierlich ausgetauscht. Es stellt sich der Stabilitätszustand mit der kritischen Eintauchtiefe $z_{\text{krit.}}$ ein. Die Kavitäten unterhalb der kritischen Tiefe verlieren an Luft, die oberhalb gewinnen an Luft. Anhand der Kavität, welche ihren Anfangsfüllstand beibehält, wird die kritische Tiefe bestimmt. Durch Variation der Luftfeuchte rH von $1 \pm 4\%$ bis $68 \pm 5\%$ hinter der Membran sowie der Wassertiefe wird die Stabilitätsgleichung untersucht.

Unmittelbar nach dem Eintauchen der Kammer in ein mit Wasser gefülltes Aquarium waren zunächst alle Löcher lufthaltend. Die Luftfeuchte in den Löchern konnte in diesem Experiment nicht bestimmt werden. Es wird angenommen dass die Luftfeuchte rH_{LS} in den Luftsichten bei allen Kavitäten gleich und über die Messung konstant ist. Ebenfalls wird angenommen, dass der Krümmungsdruck der Luft-Wasser-Grenzschicht p_{Laplace} bei allen Löchern identisch ist. Mit dem variablen Füllstand z des Aquariums kann die Wassertiefe und somit der Wasserdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = \rho g z$ beliebig variiert werden. Die Apparatur ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt.

Durchführung

Mit dem beschriebenen Aufbau wurde die Luftfeuchte rH_{Kammer} hinter der Membran variiert. Die Anfangs an allen Löchern vorhandene Luftsicht veränderte sich je nach Wassertiefe z und Luftfeuchte rH_{Kammer} . Unterhalb der kritischen Tiefe $z_{\text{krit.}}$ nehmen die Luftsichten ab, oberhalb wachsen diese. An der kritischen Tiefe $z_{\text{krit.}}$ ist die Lufthaltung konstant. Dieser Wert wird bei unterschiedlich eingestellten Luftfeuchten hinter der Membran ermittelt. In Abbildung 5.8 ist eine beispielhafte Messung bei $46 \pm 5\%$ dargestellt. Im gezeigten Experiment wurde die Stabilität in der Wassertiefe im Bereich von 5 cm bis 15 cm untersucht. Nach acht Stunden ist durch Diffusion ein deutlicher Trend zu erkennen. Im oberen Abschnitt ist ein Zuwachs der eingeschlossenen Luftsicht sichtbar, im unteren Bereich nimmt die Luftsicht ab. Nach 20 Stunden wurde die kritische Tiefe mit $z_{\text{krit.}} = 12,4 \pm 0,5$ cm bestimmt. Unterhalb dieser Tiefe wird die Luft in den Löchern geringer, oberhalb nimmt diese zu. Die Luftfeuchte in den Löchern rH_{LS} konnte in der Messung nicht bestimmt werden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Es ist ein lineares Verhältnis zwischen Luftfeuchtegradient rH_{Kammer} und $z_{\text{krit.}}$ zu erkennen. Der lineare Fit ergibt eine kritische Tiefe von $z_{\max} = 22,6 \pm 0,3$ cm bei der geringst möglichen Luftfeuchte von $rH_{\text{Kammer}} = 0\%$.

Auswertung

Die zu verifizierende Stabilitätsbedingung im Gleichgewichtszustand lautet:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_{\text{Laplace}} + \Delta p_{rH}$$

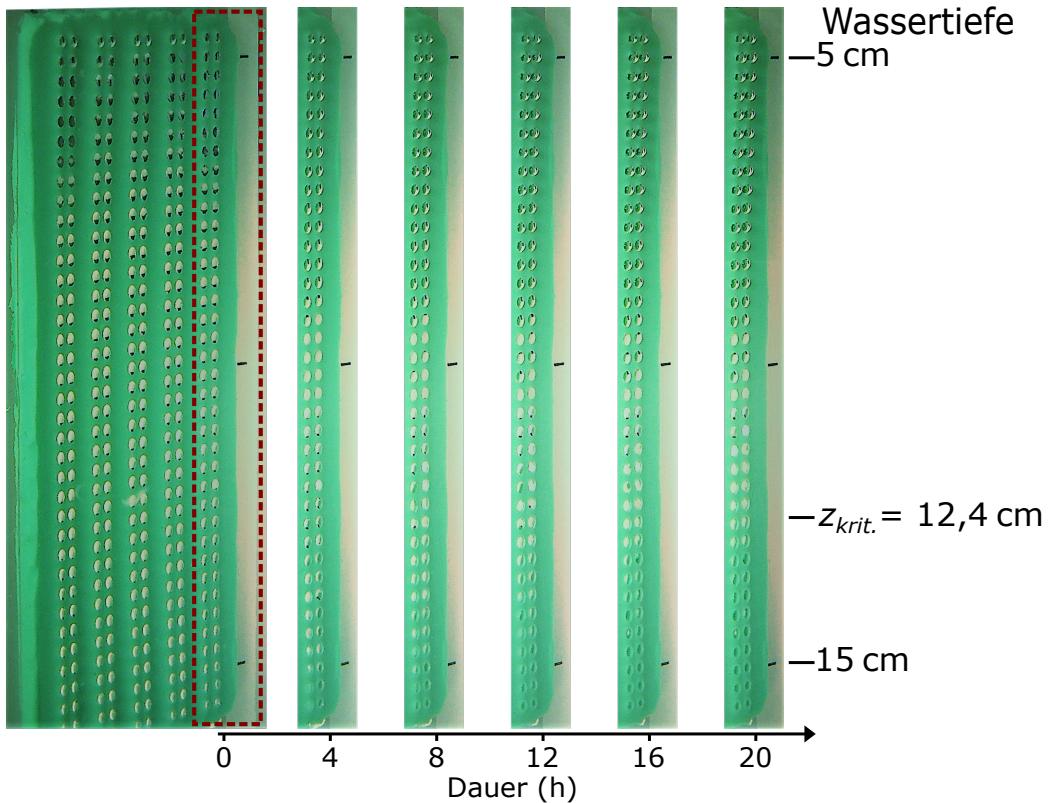


Abbildung 5.8: Messung zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung bei $rH_{\text{Kammer}} = 46 \pm 5\%$. Bei Beginn der Messung ist die gesamte untergetauchte Membranprobe mit lufthaltenden Kavitäten zu sehen. Hinter der Membranprobe befindet sich eine Luftkammer, welche über die gesamte Messdauer mit einer konstanten Luftfeuchte von $rH_{\text{Kammer}} = 46 \pm 5\%$ geflutet wurde. Betrachtet wurde die zeitliche Änderung der rechten beiden Reihen. Im oberen Teil der Kavitäten ist ein Wachstum der Luftsichten erkennbar, im unteren Teil verschwindet die Luftsicht komplett. Mithilfe der Kavitäten, welche keine Änderung der Krümmung der Luftsicht über die gesamte Messung zeigen, wurde die kritische Tiefe $z_{\text{krit.}} = 12,4 \pm 0,5 \text{ cm}$ bestimmt. Auf dieser Tiefe ist ein Stabilitätsgleichgewicht zwischen dem Druck der Luftfeuchtedifferenz, dem Wasserdruck und dem Krümmungsdruck vorhanden.

Der Druck der Luftfeuchtedifferenz Δp_{rH} entspricht der Differenz der Partialdrücke der Luftfeuchten $rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$ auf beiden Seiten der Membran und kann umgeschrieben werden in:

$$\Delta p_{rH} = \Delta rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

ΔrH ist hierbei die Differenz der Luftfeuchten in den Luftsichten in den Kavitäten rH_{LS} und der Luftfeuchte hinter der Membran rH_{Kammer} . Der Wasserdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ist linear zur Wassertiefe mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = \rho g z$. Die zu überprüfende Stabilitätsbedingung hat folgende Zusammenhänge:

$$\rho g z = -p_{\text{Laplace}} + (rH_{\text{LS}} - rH_{\text{Kammer}}) \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

Zunächst wird der Krümmungsdruck p_{Laplace} vernachlässigt und die Formel umgestellt zu:

$$z(rH_{\text{Kammer}}) = \frac{1}{\rho g} p_{\text{Wasserdampf}} \cdot rH_{\text{LS}} - \frac{1}{\rho g} p_{\text{Wasserdampf}} \cdot rH_{\text{Kammer}}$$

Somit ergeben sich ein linearer Term und ein konstanter Term. Die theoretische Steigung m_{Theorie} wird bei der Temperatur von $T = 22,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ mit einem Wasserdampfdruck nach Buck von $p_{\text{Wasserdampf}} = 27,3 \pm 1,5 \text{ mbar}$ und der Dichte von Wasser $\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

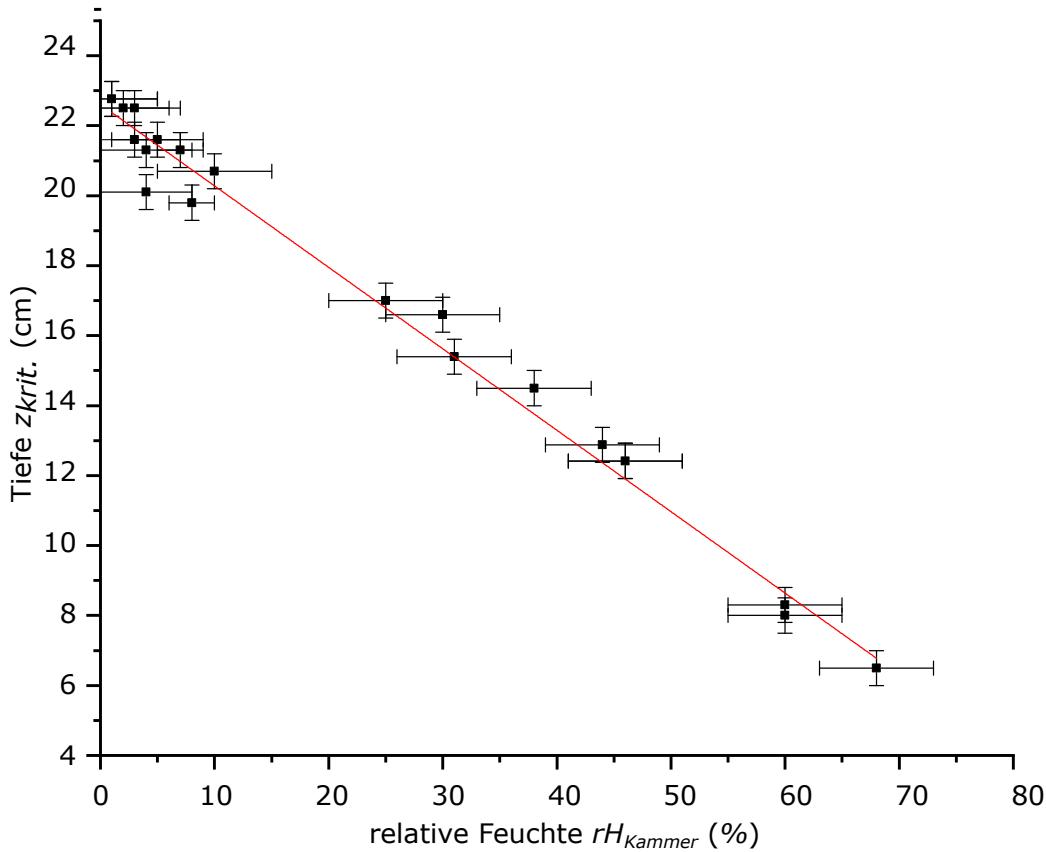


Abbildung 5.9: Messergebnis zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung. Dazu ist die kritische Tiefe $z_{krit.}$ über die relative Feuchte rH_{Kammer} hinter der Membranprobe aufgetragen. Es wird der vorhergesagte, lineare Zusammenhang zwischen der Tiefe $z_{krit.}$ und der Luftfeuchte hinter der Membran rH_{Kammer} bestätigt. Mit der Stabilitätsgleichung wird die Luftfeuchte in den Luftsichten mit $rH_{LS} = 81,4 \pm 1,5\%$ bestimmt.

berechnet mit:

$$m_{\text{Theorie}} = -\frac{1}{\rho g} \cdot p_{\text{Wasserdampf}} = -0,278 \pm 0,005 \frac{1}{\text{m}}$$

Anhand der Daten lässt sich die Steigung bestimmen zu:

$$m_{\text{Messung}} = -0,233 \pm 0,011 \frac{1}{\text{m}}$$

Durch die geringe Abweichung der Steigung in der Messung im Vergleich zur theoretischen Vorhersage wird die Stabilitätsbedingung hiermit erfolgreich verifiziert. Die Abweichungen könnten auf die Vereinfachungen durch Vernachlässigung des Krümmungsdruckes entstanden sein. Ebenfalls kann die Luftfeuchte in der Luftsicht rH_{LS} bestimmt werden mit:

$$rH_{LS} = -\frac{z(rH_{Kammer} = 0)}{m_{\text{Theorie}}} = 81,4 \pm 1,5\%$$

Somit wird mithilfe dieses Experiments die Stabilitätsbedingung verifiziert. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Luftfeuchte in der Luftsicht rH_{LS} nicht auf die Sättigung von 100 % ansteigt. Dies sind die ersten Anzeichen, dass die verwendete Membran ebenfalls die Diffusion von Wassergasmolekülen ermöglicht. In Abschnitt 5.4 wird auf diesen Aspekt weiter eingegangen.

5.3.2 Bestimmung der Rate beim Recharging-Effekt

Zunächst wird die Vergrößerung einer sich unter Wasser befindenden Luftsicht durch eine Membran untersucht. Dabei wird die Wachstumsrate betrachtet, im Folgenden Recharging-Rate Φ genannt. Da es sich um einen Prozess mit stabilem Endzustand handelt, wird die Rate nicht konstant sein. Es wird in diesem Experiment ein wohl definierter temporärer Zustand beobachtet, um die Recharging-Rate Φ zu beurteilen. Vorexperimente haben gezeigt, dass eine deutlich höhere Rate bei dünneren Membranen vorliegt. Hier wird eine Membran der Dicke $d = 1,1 \mu\text{m}$ verwendet. Eine ausführliche Beschreibung des Zusammenspiels des Recharging-Effektes und der Membrandicke erfolgt in Abschnitt 5.3.3. Es wird die Luftfeuchte oberhalb der Membran schrittweise variiert. Zunächst wird erwartet, dass die Recharging-Rate $\Phi = \frac{\Delta V}{\Delta t}$ bei abnehmender Luftfeuchtedifferenz ΔrH geringer wird. Je näher der temporäre Zustand dem Stabilitätsgleichgewicht kommt, desto geringer sollte die absolute Rate $|\Phi|$ sein. Eine negative Rate Φ und eine Reduktion der Luftsicht wird erwartet, wenn die Luftfeuchtedifferenz ΔrH und der daraus resultierenden Wasserdampfdifferenzdruck Δp_r kleiner als die Wassertiefe ist.

Messaufbau

Um den Einfluss der Luftfeuchtedifferenz beim Recharging-Effekt genauer zu bestimmen, wurde ein neuer Messaufbau entworfen. Dieser ist schematisch in Abbildung 5.10 zu sehen. Es wird eine nach Abschnitt 3.3 hergestellte Membranprobe mit einer Membrandicke von $d = 1,1 \mu\text{m}$ verwendet. Über einem Wasserbehälter mit konstantem Füllstand wird eine digital auslesbare Waage angebracht. Der Messaufbau wird in Abschnitt 3.4 genauer beschrieben. Mittels einer speziell entworfenen Halterung wird die Membranprobe an der Waage befestigt und in das Wasser eingetaucht. Hauptbauteil ist hierbei der innen hohle Probenturm. An dem quadratischen Turm ist an der unteren Seite die Probe mit einem 1 mm dicken, speziell gefrästen PMMA-Gitter befestigt. Das Gitter hat 81 Aussparungen, sodass alle 81 Membranflächen an der Rückseite mit der Luft im Turm in Kontakt sind. Durch ein seitliches Loch 9 cm über der Membran wird Zuluft eingespeist. Durch Löcher in zwei Seitenwänden 2 cm oberhalb der Membran kann die Luft wieder aus der Halterung austreten. Bei der Zuluft wird ein konstanter Luftfluss von $f = 7 \frac{1}{\text{min}}$ eingestellt. Wie in Abschnitt 5.3.1 lässt sich die Luftfeuchte rH_{atm} einstellen. Nach Befestigung des Turmes an der Waage wird dieser ins Wasser eingelassen. Die Probenoberfläche hat eine konstante Eintauchtiefe von 3,5 mm. Die Luft-Wasser-Grenzfläche hat eine konstante Tiefe von $z = 6,8 \text{ mm}$. In Abbildung 5.11 ist der Aufbau gezeigt.

Mit dem beschriebenen Aufbau wurde der zeitliche Verlauf des Auftriebes der Luftsicht unterhalb der Membran gemessen. Dabei wurde die Luftfeuchte neun mal in $\Delta rH \approx 10\%$ Schritten variiert. Die Luftfeuchte wurde in diesem Aufbau mit einem Luftfeuchtemessgerät (testo 635 von Testo) an einem der beiden Luftauslässe bestimmt. Der Fehler des Geräts auf die Luftfeuchte beträgt $\Delta rH = 2\%$. Die Waage hat eine Genauigkeit von $\Delta m = 0,03 \text{ g}$. Die Daten der Waage wurden mittels PC jede 30 Sekunden aufgezeichnet, wodurch der statistische Fehler deutlich geringer war gegenüber dem systematischen Fehler der Waage.

Ausgangspunkt der Messung ist eine Luftsicht die gesamte Membran überspannt und eine Wassertiefe der Luft-Wasser-Grenzsicht bei $z = 6,8 \pm 0,5 \text{ mm}$. Die Luftsicht ist, wie in Abbildung 5.11 gezeigt, auf der Fläche nicht gekrümmmt. Somit muss der Krümmungsdruck p_{Laplace} nicht berücksichtigt werden. Ebenfalls wird durch eine Zunahme des Luftvolumens, die Luftsicht ausschließlich in der Horizontalen vergrößert und nicht in der Tiefe. Dadurch ist der Druck der Eintauchtiefe $p_{\text{H}_2\text{O}}$ konstant.

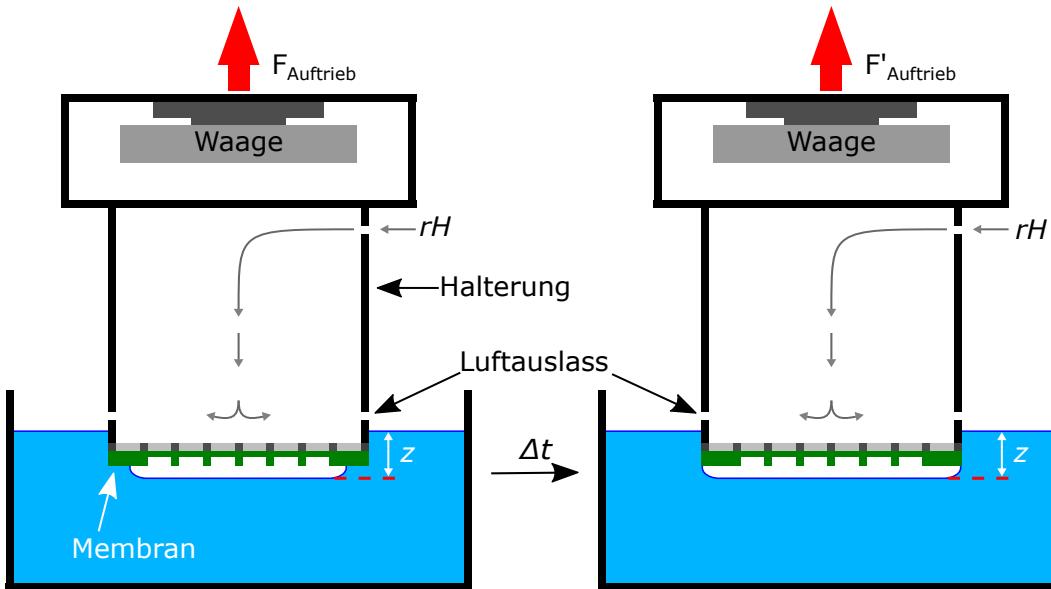


Abbildung 5.10: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ . Eine Membranprobe ist über ein Stützgitter und einem Befestigungsturm als Halterung an einer Waage befestigt. Alle Membranflächen sind nach oben frei zugängig und kommunizieren mit der Luft im Turm. Zu Beginn der Messung überspannt die Luftsicht die gesamte Membranfläche. Durch den Recharging-Effekt verändert sich die Luftsicht ausschließlich in horizontaler Richtung. Die Wassertiefe z bleibt mittels eines kommunizierenden Ausgleichs nach Abschnitt 3.4 konstant. Folglich kommt es zu keiner Änderung des Wasserdruckes p_{H_2O} sowie des Krümmungsdruckes $p_{Laplace}$ in der Luftsicht. Durch das Wachstum des Luftvolumens ändert sich der Auftrieb auf die Halterung. Die mit der Waage gemessene Auftriebsänderung ist linear zur Recharging-Rate Φ . Oberhalb der Membran wird die Luft im Befestigungsturm mit variierender Luftfeuchte rH kontinuierlich gespült. Es wird die Recharging-Rate Φ in Abhängigkeit der Luftfeuchte rH bestimmt.

Auswertung

Der Messverlauf ist in Abbildung 5.12 (a) zu sehen. Aufgetragen wurde der Auftrieb in g über der Zeit. Die Kurve ist in neun Abschnitte unterteilt. In jedem Abschnitt wird die Luftfeuchte oberhalb der Probe um circa 10 % schrittweise erhöht. Jeder Abschnitt dauert mindestens 30 Minuten an. Innerhalb dieser Abschnitte ist die Kurve als linear anzunehmen. Bei der Luftfeuchte $rH_{atm} = 0 \pm 2\%$ hat die Kurve die größte Steigung. Mit zunehmender Luftfeuchte nimmt die Steigung kontinuierlich ab. Bei einer Luftfeuchte von $rH_{atm} = 62 \pm 2\%$ oberhalb der Membran ist kein Luwtachstum messbar. Bei größeren Luftfeuchten oberhalb der Membran nimmt die Luftsicht unter Wasser ab. Zur Ermittlung der Recharging-Rate Φ über die Luftfeuchte oberhalb der Membran wurden die einzelnen Messintervalle nach der Zeit abgeleitet. Diese ist in Abbildung 5.12 (b) zu sehen. Über die bekannte Membranfläche $A = 7,29 \text{ cm}^2$ wird die Recharging-Rate normiert in $\frac{\text{mm}}{\text{h}}$ angegeben. Bei der geringsten Luftfeuchte von $rH = 0 \pm 2\%$ wurde die größte Recharging-Rate von $\Phi = 1,36 \pm 0,05 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$ gemessen. In jedem Abschnitt mit gleichbleibender Luftfeuchte ist ein linearer Verlauf erkennbar. Bei einer Luftfeuchte oberhalb der Membran von $rH_{atm} = 62 \pm 2\%$ ist im Rahmen der Messgenauigkeit weder ein Wachstum noch ein Verlust der Luftsicht messbar. Die Recharging-Rate wird bestimmt mit $\Phi = 0,03 \pm 0,06 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$. Dies bedeutet, dass die Luftsicht im diffusiven Stabilitätsgleichgewicht ist. Bei größeren Luftfeuchten oberhalb der Membran wird die Rate negativ und die Luftsicht nimmt ab.

Mithilfe der Daten des Experimentes lässt sich der Recharging-Effekt weiter beschreiben. Betrachtet wird die theoretische Stabilitätsbedingung mit dem Wasserdruck p_{H_2O} , dem

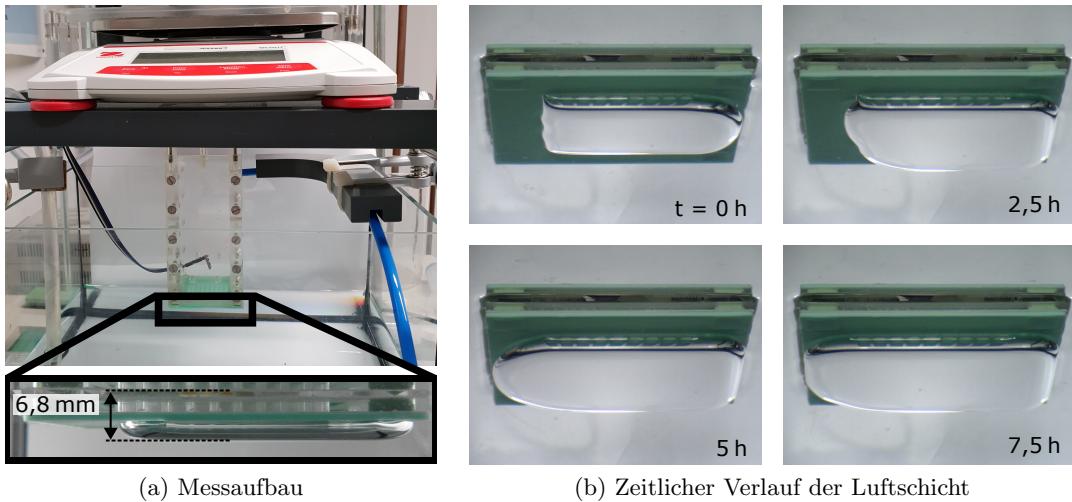


Abbildung 5.11: Messaufbau zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ . Der Messaufbau ist in (a) gezeigt. Die eingetauchte Membranprobe ist über eine Halterung an einer Waage befestigt. Die Regulierung der Luftfeuchte oberhalb der Membran erfolgt durch ein kontinuierliches Fluten mit einem Fluss von $f = 7 \frac{1}{\text{min}}$ durch den blauen Schlauch. Die Luftfeuchte wird schrittweise von $rH_{\text{atm}} = 0\%$ bis 78% variiert und durch den Sensor bestimmt. Die Nivellierung des Wassers im Aquarium erfolgt über den transparenten Schlauch während der Messung. In der Detailaufnahme ist die Luftsicht unterhalb der Membran gezeigt. Diese überspannt die gesamte aktive Membranfläche und hat eine Wassertiefe von $z = 6,8 \pm 0,5 \text{ mm}$. In (b) ist der zeitliche Verlauf der Messung dargestellt. Es ist eine Zunahme der Luftsicht über die Membranprobe zu erkennen. Weil das Wachstum nur in der Ebene erfolgt, bleibt die Wassertiefe und somit der hydrostatische Druck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ während der Messung konstant. Mittels der Waage wird der veränderte Auftrieb und somit die Recharging-Rate Φ ermittelt.

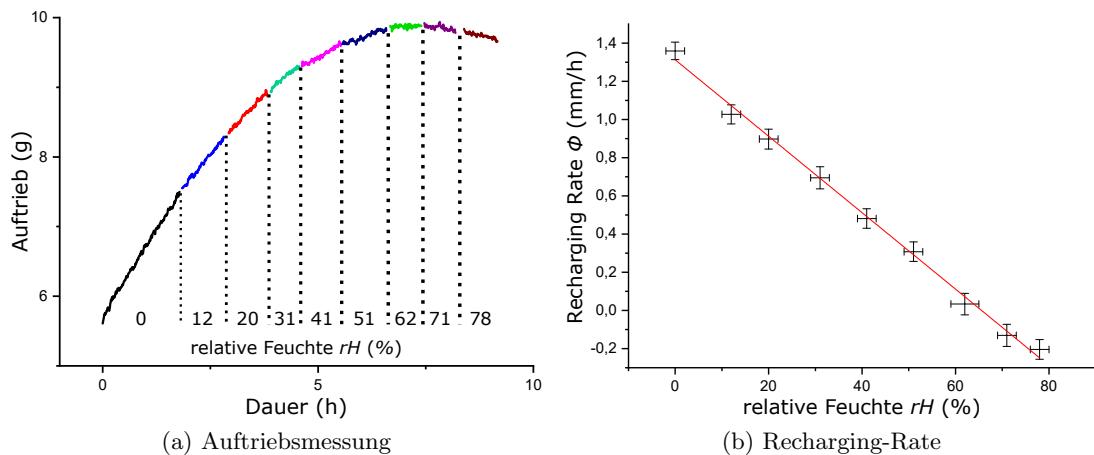


Abbildung 5.12: Messdaten zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ . In (a) ist der Auftrieb über die Zeit aufgetragen. In den neun Abschnitten wurde die Luftfeuchte rH_{atm} oberhalb der Membran schrittweise um ungefähr 10% erhöht. Mit zunehmender Luftfeuchte wird die Messkurve flacher, bis sie bei einer Feuchte von $rH_{\text{atm}} = 62 \pm 3\%$ ein Maximum erreicht. Anschließend verringert sich der Auftrieb. In (b) ist die Recharging-Rate Φ über die Luftfeuchte oberhalb der Membran rH_{atm} aufgetragen. Die Rate wird aus der Ableitung der Auftriebsmessung ermittelt. Die Rate ist mit der Membranfläche von $A = 7,29 \text{ cm}^2$ normiert. Bei der Luftfeuchte $rH = 0 \pm 2\%$ wird die maximale Rate $\Phi = 1,36 \pm 0,05 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$ gemessen. Bei einer Luftfeuchte von $rH = 62 \pm 3\%$ ist die Stabilitätsbedingung erreicht und die Luftsicht nimmt weder zu noch ab. Bei Luftfeuchten oberhalb der Stabilitätsbedingung wird die Recharging-Rate Φ negativ und die Luftsicht nimmt ab.

Krümmungsdruck p_{Laplace} und der Druckdifferenz $\Delta p_{rH} = (rH_{\text{LS}} - rH_{\text{atm}}) \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$ der Luftfeuchten:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_{\text{Laplace}} + \Delta p_{rH}$$

Bei dem gewählten Aufbau ist der Krümmungsdruck $p_{\text{Laplace}} = 0$. Die Stabilitätsbedingung vereinfacht sich zu:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta p_{rH}$$

Somit kann bei dem stabilen Zustand, an dem die Luftsicht weder zu- noch abnimmt, die Druckdifferenz der Luftfeuchten berechnet werden. Der Wasserdruck wird hierbei in eine Tiefe z umgerechnet mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = \rho g z$. Es gilt:

$$z = \frac{1}{\rho g} p_{\text{Wasserdampf}} \cdot (rH_{\text{LS}} - rH_{\text{atm}})$$

Bei der Messung lag eine Tiefe von $z = 6,8 \pm 0,5$ mm vor. Die Temperatur lag bei $T = 20^\circ\text{C}$ und der Wasserdampfdruck somit bei $p_{\text{Wasserdampf}} = 23,4$ mbar und die Dichte von Wasser $\rho = 1,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Bei einer Luftfeuchte oberhalb der Membran von $rH_{\text{atm}} = 62 \pm 3\%$ betrug die Recharging-Rate $\Phi = 0,03 \pm 0,06 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$. Damit wird die Luftfeuchte innerhalb der Membran ermittelt mit:

$$rH_{\text{LS}} = \rho g z \frac{1}{p_{\text{Wasserdampf}}} + rH_{\text{atm}}$$

Es ergibt sich eine Luftfeuchte innerhalb der Luftsicht unter Wasser von $rH_{\text{LS}} = 65 \pm 3\%$. Dies bestätigt die erste Beobachtung, dass die verwendeten Membranen nicht diffusionsdicht gegenüber Wasserdampf sind. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Abschnitt 5.3.1, wurden in diesem Experiment deutlich geringere Wassertiefen erreicht. Dies lässt darauf schließen, dass die Luftfeuchte in den dortigen Luftsichten höher war. Ein Unterschied war hierbei die Dicke der Membran. Bei den in Abschnitt 5.3.1 verwendeten Membranproben lagen die Dicken bei 5,7 und 10 µm, hier war die Membrandicke $d = 1,1 \mu\text{m}$. Nachfolgend wird der Einfluss der Membrandicke auf den Recharging-Effekt detaillierter untersucht.

5.3.3 Abhängigkeit von der Membrandicke

In den Vorexperimenten hat sich gezeigt, dass die Membrandicke eine Rolle bei der maximal möglich erreichbaren Tiefe einer stabilen Luftsicht unter Wasser spielt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Luftfeuchte rH_{LS} in der Luftsicht unter Wasser nicht bei allen bisher untersuchten Membrändicken gegen 100 % divergiert. Bei der Membran der Dicke 1,1 µm in Abschnitt 5.3.2 wurde über die Stabilitätsgleichung eine Luftfeuchte von $rH_{\text{LS}} = 65 \pm 3\%$ berechnet. Ebenfalls wurde in Vorexperimenten der Trend deutlich, dass die Recharging-Rate Φ bei dünneren Membranen zunimmt. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, welchen Einfluss die Membrandicke auf die Luftfeuchtdifferenzen sowie die Recharging-Raten Φ hat.

Messaufbau und Durchführung

Um die Raten und Luftfeuchtedifferenzen zu bestimmen, wurde ein neuer Messaufbau entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des bereits in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Aufbaus. Der Messaufbau ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Der wichtigste neue Bestandteil ist der untere Luftführungskanal. Dieser hat die gleichen Abmessungen wie der obere Probenturm. Die Innenmaße des Turmes betragen 4 cm × 4 cm × 16 cm. Wie bisher wird am oberen Probenturm die Probe befestigt. Zusätzlich wird an die untere, dem Wasser zugekehrte Seite der Luftführungskanal angebracht. Die Verbindung zwischen der Probe und dem Luftführungskanal wird luftdicht mit Silikon versiegelt. Jede neu entstehende Luft befindet sich automatisch in diesem Luftführungskanal. Über eine kleine Bohrung

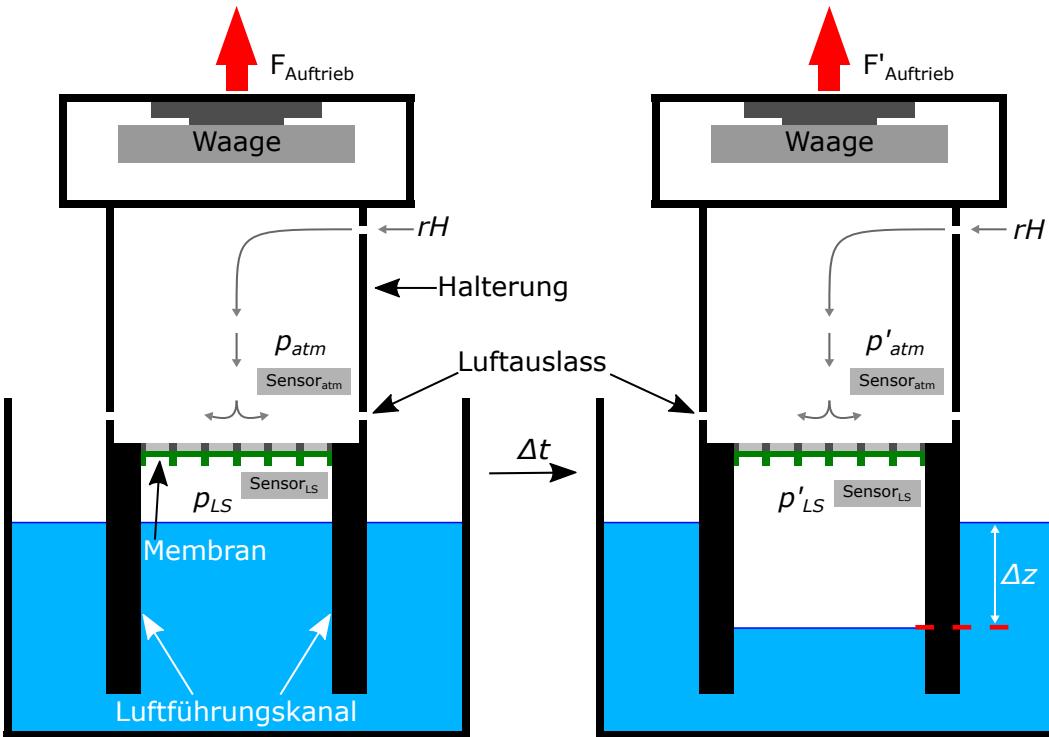


Abbildung 5.13: Schematischer Messaufbau zur Untersuchung des Recharging-Effektes in Abhängigkeit von der Membrandicke. Eine Membranprobe ist über ein Stützgitter und einem Befestigungsturm als Halterung an einer Waage befestigt. Oberhalb der Membran wird die Luft im Befestigungsturm mit konstanter Luftfeuchte rH kontinuierlich gespült. Unterhalb der Membran befindet sich ein Luftführungskanal. Durch diesen wird die durch den Recharging-Effekt entstehende Luft unterhalb der Membran gehalten. Mit zunehmender Luftmenge steigen Auftrieb sowie Druck p_{LS} in der Luftsicht unterhalb der Membran an. Über eingebaute Sensoren werden die Druckverläufe in der Luftsicht p_{LS} und in der Atmosphäre p_{atm} gemessen. Die Recharging-Rate Φ sowie der Druck im Stabilitätszustand wird mit der Änderung des Druckes p_{LS} bestimmt.

wurde ein Sensor (BME280 von Bosch Sensortec) für Luftdruck und Temperatur eingebracht, die Bohrung mit der Kabelführung wurde anschließend auch druckdicht vergossen. Die Messapparatur wird mit eingebauter Membranprobe über dem Wasserreservoir angebracht. Über ein Ausgleichsventil im unteren Turm wird zu Beginn jeder Messung ein Druckausgleich zwischen Atmosphärendruck und Druck der Luftsicht durchgeführt. Der Luftführungskanal hat eine Gesamtlänge von 16 cm, wovon 5,5 cm oberhalb der Wasseroberfläche sind. Zwischen Membranprobe und Wasseroberfläche befindet sich zu Messbeginn ein Luftvolumen von $V_{Start} = 88 \text{ cm}^3$. Durch die Größe des Luftführungskanals treten keine messbaren Krümmungseffekte auf und der Krümmungsdruck kann vernachlässigt werden. Mit dem Schließen des Ventils beginnt die Messung. Es wurden insgesamt drei verschiedene Membrandicken verwendet. Diese wurden nach Abschnitt 3.3 hergestellt und haben die Dicken von 1,1, 2,1 und 5,7 μm . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Über den verbauten Sensoren wird der Druckverlauf in der Luftsicht p_{LS} gemessen, mit einem baugleichen Sensor außerhalb der Halterung wird der Atmosphärendruck p_{atm} während der Messung aufgezeichnet. Zur Kontrolle wird über die Waage die Veränderung des Auftriebs durch den Recharging-Effekt gemessen. Eine solche Kontrollmessung ist in Abschnitt 3.4 gezeigt. Hierbei ist das verdrängte Wasser linear zur erzeugten Luftmenge und dem Druck unterhalb der Membran.

Auswertung

Als Messverlauf wird zunächst ein Verlauf nach dem Gesetz des beschränkten Wachstums erwartet. Beim Start der Messung ist noch kein Wasserdruck im unteren Luftvolumen aufgebaut. Durch die unterschiedlichen Luftfeuchten beginnt sich die Luftsicht diffusiv zu vergrößern. Somit sollte die Recharging-Rate Φ an dieser Stelle maximal sein. Mit dem zusätzlichen Luftvolumen, resultierend aus dem Recharging-Effekt, steigt der Wasserdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und nähert sich dem maximal erreichbaren Druck Δp_{rH} an. Als Konsequenz sollte eine Abnahme der Recharging-Rate erfolgen. Das erzeugte Luftvolumen nähert sich asymptotisch dem Gleichgewichtszustand z_{end} an. Diese Tiefe entspricht der kritischen Tiefe $z_{\text{krit.}} = z_{\text{end}}$. Nach dem theoretischen Modell in Abschnitt 5.2 gilt:

$$z_{\text{end}} = \frac{1}{\rho g} \Delta p_{rH}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta p_{rH}$$

In Abbildung 5.14 ist die erste Messung dargestellt. Die Messung wurde mit einer Membranprobe der Dicke $d = 5,7 \mu\text{m}$ durchgeführt. Aufgetragen wurde die Druckänderung in der Luftsicht unterhalb der Membran p_{LS} über die Zeit. Die Messdauer beträgt 475 Stunden. Die größte Steigung ist am Beginn der Messung vorhanden. Nach 150 Stunden verringert sich die Steigung kontinuierlich. Der Verlauf beschreibt eindeutig ein beschränktes Wachstum. Ebenfalls sind unregelmäßige Ausschläge zu erkennen.

Diese Ausschläge sind nicht mit dem Recharging-Effekt erklärbar und sind Messartefakte. Um die Ausschläge zu verstehen, wird erneut die Messapparatur betrachtet. Als Vereinfachung wird zunächst die untere Luftpammer als vollständig geschlossen betrachtet. Hierbei hat die eingeschlossene Luft das Luftvolumen V_{LS} mit einem Druck p_{LS} mit einer konstanten Teilchenanzahl n_{LS} . Die Temperatur T wurde während der gesamten Messung konstant gehalten. Verändert sich der Außendruck p_{atm} zum Beispiel durch Wettereinflüsse, reagiert das eingeschlossene Luftvolumen darauf. Diese Änderung kann mit dem idealen Gasgesetz $pV = nRT$ berechnet werden. Die Veränderung des Atmosphärendruckes p_{atm} oberhalb der Membranprobe wurde mit dem eingebauten Sensor aufgezeichnet. Der Atmosphärendruck während der Messung ist in Abbildung 5.14 (b) zu sehen. Ein vollständig geschlossenes Startvolumen V_0 bei dem Startdruck p_0 verändert sich zum aktuellen Druck p' zu:

$$V' = V_0 \frac{p_0}{p'}$$

Die Volumenänderung ergibt sich mit $\Delta V = V' - V_0$ zu:

$$\Delta V = V_0 \frac{p_0}{p'} - V_0$$

Bei der betrachteten Messung verändert sich das Luftvolumen V_{LS} durch den Recharging-Effekt. Anhand der aufgezeichneten Druckdaten als auch der Auftriebsdaten wird das tatsächliche Volumen der Luftsicht unterhalb der Membran mit $V = V_0 + \Delta V_{\text{mess}}$ bestimmt. Somit wird die tatsächliche Volumenänderung ΔV_{korr} durch folgende Korrektur ermittelt:

$$\Delta V_{\text{korr}} = (V_0 + \Delta V_{\text{mess}}) \frac{p_0}{p'} - V_0$$

Hierbei ist ΔV_{mess} die gemessene Luftzunahme, p' der gemessene Atmosphärendruck und die V_0 sowie p_0 die Startwerte des eingeschlossenen Luftvolumens sowie dessen Druck. In Abbildung 5.14 (c) ist die korrigierte Kurve dargestellt. Mithilfe der Messwerte lässt sich

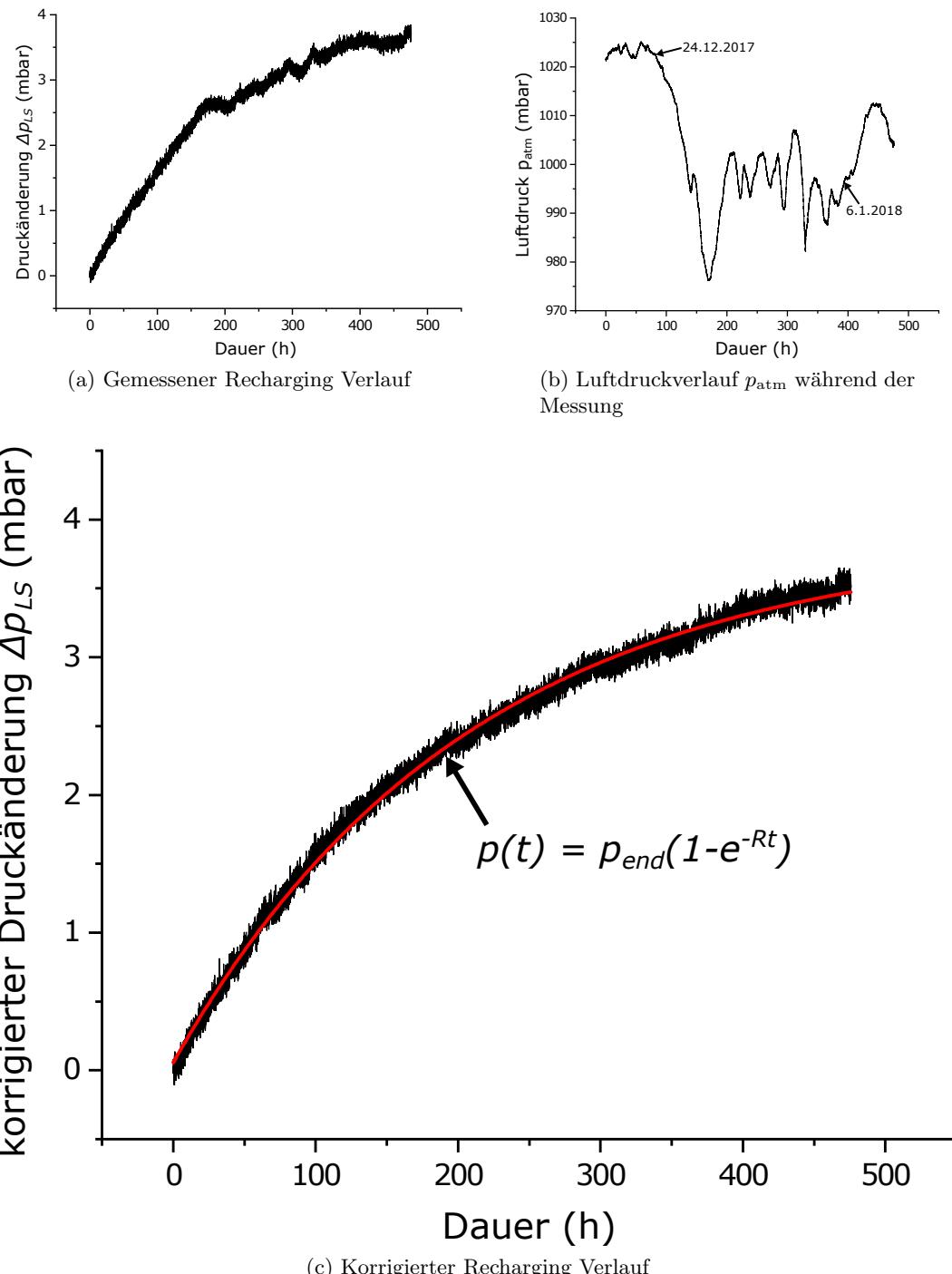


Abbildung 5.14: Recharging Messung einer $5,7 \mu\text{m}$ Membran mit und ohne Korrektur. In (a) ist der gemessene Verlauf der Druckänderung in der Luftsicht unterhalb der Membran p_{LS} gezeigt. Die Kurve hat unregelmäßige Ausschläge. Diese Ausschläge korrelieren mit den, in (b) gezeigten, wetterbedingten Schwankungen des Luftdruckes der Atmosphäre p_{atm} während der Messung. Je nach Änderung des äußeren Atmosphärendruckes wurde die Luftsicht unterhalb der Membranprobe entweder komprimiert oder expandiert. Durch das Anfangsvolumen sowie der zeitlichen Änderung des Volumens der Luftsicht wurde der Verlauf korrigiert. Dieser korrigierte Verlauf ist in (c) zu sehen. Der Recharging Verlauf kann, wie erwartet, mit einem beschränkten Wachstum beschrieben werden. Bei Messbeginn ist das Wachstum am stärksten ausgeprägt mit $\Phi = 18,3 \pm 0,5 \frac{\text{mbar}}{1000 \cdot \text{h}}$. Auf die Membranfläche normiert, ergibt sich die Recharging-Rate $\Phi_{\text{norm}} = 25,1 \pm 0,1 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$. Mit zunehmender Dauer sowie Druck unterhalb der Membran nähert sich der Verlauf einem Grenzwert von $p_{\text{end}} = 3,8 \pm 0,1 \text{ mbar}$ asymptotisch an.

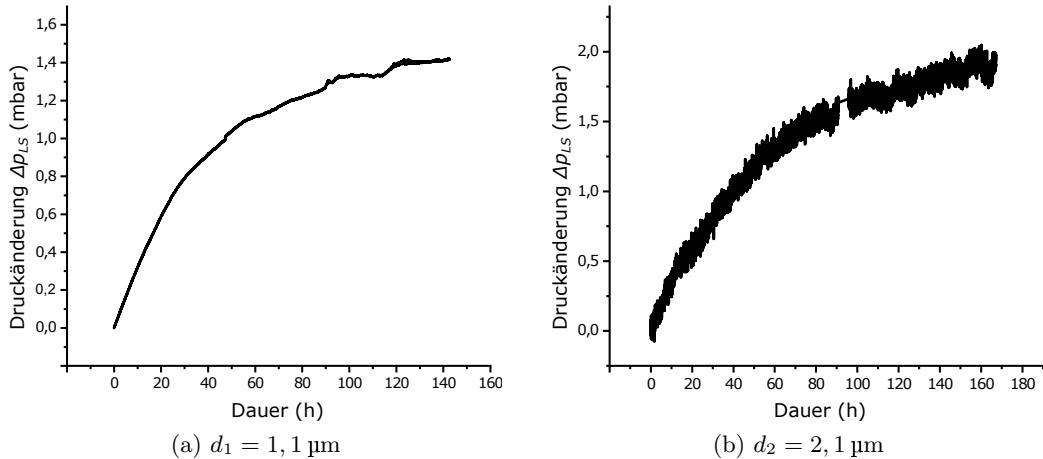


Abbildung 5.15: Dickenabhängigkeit des Recharging-Effektes. Es ist der Verlauf des Recharging-Effektes bei drei verschiedenen Membrandicken gezeigt. Bei allen drei Kurven ist das erwartete, beschränkte Wachstum erkennbar. Je dünner die Membran wird, desto höher ist die anfängliche Steigung. Somit steigt auch die normierte Recharging-Rate an von $\Phi_{\text{norm}_3} = 25,1 \pm 0,6 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Dicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$ auf $\Phi_{\text{norm}_1} = 47,7 \pm 3,4 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Dicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$. Der erreichbare Enddruck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht verhält sich entgegengesetzt. Dieser nimmt mit zunehmender Membrandicke zu. Die Enddrücke der gezeigten Messungen sind $p_{\text{end}_1} = 1,4 \pm 0,1 \text{ mbar}$ bei der Dicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$, $p_{\text{end}_2} = 2,0 \pm 0,1 \text{ mbar}$ bei der Dicke $d_2 = 2,1 \mu\text{m}$ und $p_{\text{end}_3} = 3,8 \pm 0,1 \text{ mbar}$ bei der Dicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$.

ein beschränktes Wachstum bestimmen mit:

$$p(t) = p_{\text{end}}(1 - e^{-R \cdot t})$$

Die Schranke p_{end} ist somit die, mit der eingebauten Membranprobe, maximal erreichbare Druckdifferenz. Die maximale Recharging-Rate ergibt sich durch Differenzieren der Gleichung am Startwert $t = 0$ zu $\Phi_{\text{max}} = p_{\text{end}} \cdot R$. Die Fits wurden mit dem Program Origin durchgeführt. Für die hier gezeigte Messung ergibt sich als Schranke $p_{\text{end}} = 3,8 \pm 0,1 \text{ mbar}$ und als maximale Recharging-Rate $\Phi_{\text{max}} = 18,3 \pm 0,5 \frac{\text{mbar}}{1000\text{h}}$. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird die Recharging-Rate auf die Steighöhe pro Membranfläche normiert, indem der Druck in Millimeter Wassersäule umgerechnet und durch die Membranfläche $A_{\text{Membran}} = 7,29 \text{ cm}^2$ dividiert wird. Es ergibt sich somit als normierte Recharging-Rate $\Phi_{\text{norm}} = 25,1 \pm 0,6 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$.

Insgesamt wurden Messungen mit den Membrandicken von $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$, $d_2 = 2,1 \mu\text{m}$ und $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die korrigierten Druckverläufe sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Der Tabelle 5.1 sind die maximalen Recharging-Raten Φ sowie die Enddrücke p_{end} zu entnehmen.

Es sind zwei Trends erkennbar. Je dünner die Membran, desto höher ist die maximale Recharging-Rate Φ . Die Rate $\Phi_{\text{norm}_3} = 25,1 \pm 0,6 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Dicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$ steigt an auf $\Phi_{\text{norm}_1} = 47,7 \pm 2,4 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Dicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$. Der zweite Trend ist bei den sich asymptotischen annähernden Endwerten p_{end} erkennbar. Hier steigt der Druck mit der Dicke der Membran. Der Druck $p_{\text{end}_1} = 1,4 \pm 0,1 \text{ mbar}$ bei der Dicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$ nimmt auf $p_{\text{end}_3} = 3,8 \pm 0,1 \text{ mbar}$ bei der Dicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$ zu.

Dieses Verhalten lässt sich, wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben, mit einer Diffusion von Luftfeuchte durch die Membranprobe deuten. Mit der Stabilitätsgleichung kann die Luftfeuchtedifferenz ΔrH berechnet werden. Oberhalb der Membranprobe wurde ebenfalls

Tabelle 5.1: Luftfeuchte unterhalb den Membranen rH_{LS} , Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht und die normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke

Membrandicke (μm)	rH_{LS} (%)	p_{end} (mbar)	Φ_{norm} ($\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$)
1,1	$5,6 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$47,7 \pm 3,4$
2,1	$7,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$	$48,4 \pm 2,4$
5,7	$15,3 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,6$

eine relative Luftfeuchte von $rH_{atm} = 0\%$ eingestellt. Die Luftfeuchte rH_{LS} unterhalb der Membran ergibt sich aus der Stabilitätsgleichung mit:

$$rH_{LS} = \frac{p_{end}}{p_{Wasserdampf}} \cdot 100\%$$

Hierbei entspricht der Druck im Stabilitätsgleichgewicht p_{end} dem Druck der Luftfeuchte unterhalb der Membran p_{LS} . Die Experimente wurden bei $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt, somit ergibt sich ein Wasserdampfdruck von $p_{Wasserdampf} = 24,9 \pm 1,5$ mbar. Die berechneten Luftfeuchten unterhalb der Membranen sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Luftfeuchte in der Luftsicht nimmt kontinuierlich mit den Membrandicken zu von $rH_{LS_1}(d_1 = 1,1 \mu\text{m}) = 1,4 \pm 0,1\%$, über $rH_{LS_2}(2,1 \mu\text{m}) = 7,6 \pm 0,4\%$ bis $rH_{LS_3}(5,7 \mu\text{m}) = 15,3 \pm 0,5\%$. Es wird deutlich, dass der Recharging-Effekt von der Membrandicke abhängt. Dabei steigt die Recharging-Rate Φ bei einer Reduktion der Membrandicke d . Diese Reduktion der Membrandicke verringert jedoch den Druck im diffusiven Stabilitätsgleichgewicht p_{end} und daraus resultierend die stabile Tiefe $z_{\text{krit.}}$.

5.3.4 Abhängigkeit von der Temperatur

Die Stabilitätsbedingung sowie den Einfluss der Membrandicke wurden in den vorherigen Abschnitten hinreichend untersucht. Als weiterer Parameter wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Luftregeneration betrachtet. Der Wasserdampfdruck steigt exponentiell mit zunehmender Temperatur. Somit kann bei einer höheren Temperatur eine größere Druckdifferenz bei unterschiedlichen Luftfeuchten erreicht werden. Dies beeinflusst beim Recharging-Effekt die stabile Wassertiefe. Des Weiteren wird eine erhöhte Recharging-Rate Φ erwartet.

Um die Temperatur zu variieren, wurde der Aufbau aus 5.3.3 erweitert. Mit einer Heizplatte mit integrierter Regelungseinheit erfolgte ein kontrolliertes Heizen des Wasserreservoirs. Die Kontrolle der gewählten Wassertemperatur erfolgte über einen Messfühler im Wasser. Vor dem Start des Experimentes, wurde mittels magnetischem Rührer das Wasser zusätzlich umgewälzt. Dadurch wurden auch eventuell entstandene Luftblasen am Luftführungs-kanal entfernt. Während der Auftriebsmessung erfolgte keine Umwälzung des Wassers um Rauschen des Messsignals durch mechanische Bewegungen zu verhindern. Die Luft oberhalb der Membranproben wurde weiterhin mit trockener Druckluft mit einem Durchfluss von $7 \frac{1}{\text{min}}$ gespült. Um thermische Spannungen zu verhindern, wurde die Druckluftleitung mithilfe eines Heizbades vorgewärmt.

Es wurden Membranproben mit den Dicken $1,1 \mu\text{m}$, $2,1 \mu\text{m}$ und $5,7 \mu\text{m}$ verwendet. Zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur $T_1 = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ wurden Messungen bei $T_2 = 50^\circ\text{C}$ und $T_3 = 80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperatursteuerung des Wassers erfolgte mittels der Heizplatte IKA RCT basic, der systematische Fehler wird vom Her-

Tabelle 5.2: Luftfeuchte unterhalb den Membranen rH_{LS} , Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht und die normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$

Membrandicke (μm)	rH_{LS} (%)	p_{end} (mbar)	Φ_{norm} ($\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$)
1,1	$8,9 \pm 0,7$	$10,9 \pm 0,7$	553 ± 66
2,1	$10,5 \pm 0,5$	$12,9 \pm 0,1$	445 ± 4
5,7	—	—	115 ± 1

Tabelle 5.3: Normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke bei $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$

Membrandicke (μm)	Φ_{norm} ($\frac{\text{mm}}{\text{h}}$)
1,1	$3,59 \pm 0,41$
2,1	$2,56 \pm 0,28$
5,7	$0,66 \pm 0,01$

steller mit $\Delta 1^\circ\text{C}$ angeben. Somit wurde der Recharging-Effekt bei Wasserdampfdrucken $p_{\text{Wasserdampf}}$ von $p(20 \pm 1^\circ\text{C}) = 24,9 \pm 1,5 \text{ mbar}$, $p(50 \pm 1^\circ\text{C}) = 123 \pm 6 \text{ mbar}$ und $p(80 \pm 1^\circ\text{C}) = 474 \pm 19 \text{ mbar}$ untersucht. Durch den deutlich höheren Wasserdampfdruck bei erhöhter Temperatur steigen die möglichen Druckdifferenzen der Luftfeuchten auf beiden Seiten der Membran. Für den Recharging-Effekt wurden dadurch eine Zunahme sowohl bei der Recharging-Rate Φ als auch bei der maximalen Druckdifferenz p_{end} erwartet.

In Abbildung 5.16 ist der Druckverlauf in der Luftsicht p_{LS} unterhalb einer Membran während des Experiments gezeigt. In (a), (c) und (e) wurde das Wasser auf $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ erwärmt, bei (b), (d) und (f) auf $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$. Bei allen Messungen ist der Druckanstieg auf eine Druckdifferenz von ungefähr $p_{LS} \approx 8,5 \text{ mbar}$ begrenzt. Dies liegt an der begrenzten Länge des Luftführungskanals des Aufbaues, gezeigt in Abbildung 5.13. Bei größeren Drücken wird die hinzukommende Luft nicht mehr geführt und entweicht aufgrund des Auftriebes. Die Messdauer ist im Vergleich zu den Messungen bei $T_1 = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ in Abschnitt 5.3.3 deutlich verringert. Bei der Messung $T_2 = 50^\circ\text{C}$, und der Membrandicke $d_2 = 2,1 \mu\text{m}$ in (c) liegt nur eine Messung aufgrund einer temporären Fehlfunktion der Sensorik vor. Weil die gute Reproduzierbarkeit bei den Wiederholungen der Messungen vorhanden ist, wurde auf einer weitere Messung verzichtet.

Der Verlauf der Messungen kann bei zwei Varianten, $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$ bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ sowie $d_2 = 2,1 \mu\text{m}$ bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ als eindeutiges beschränktes Wachstum beschrieben werden. Hier können die Recharging-Rate Φ und der erwartete Grenzwert p_{end} ermittelt werden. Bei den anderen gemessenen Varianten reichen die Daten nicht aus, um diese mit einem beschränkten Wachstum zu beschreiben. Somit wird bei diesen restlichen vier Varianten ausschließlich die Recharging-Rate Φ mittels Annahme einer linearer Regression bestimmt. Die Werte sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 gezeigt.

Werden die Membrandicken bei gleicher Temperatur miteinander verglichen, ergibt sich, wie in Abschnitt 5.3.3, folgender Trend. Die Recharging-Rate Φ verringert sich bei zunehmender Membrandicke. Bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ ist die niedrigste Rate $\Phi_{norm_3} = 115 \pm 1 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Membrandicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$, die größte Rate bei $\Phi_{norm_1} = 553 \pm 66 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ bei der Membrandicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$. Bei der höheren Temperatur $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ wurde der selbe

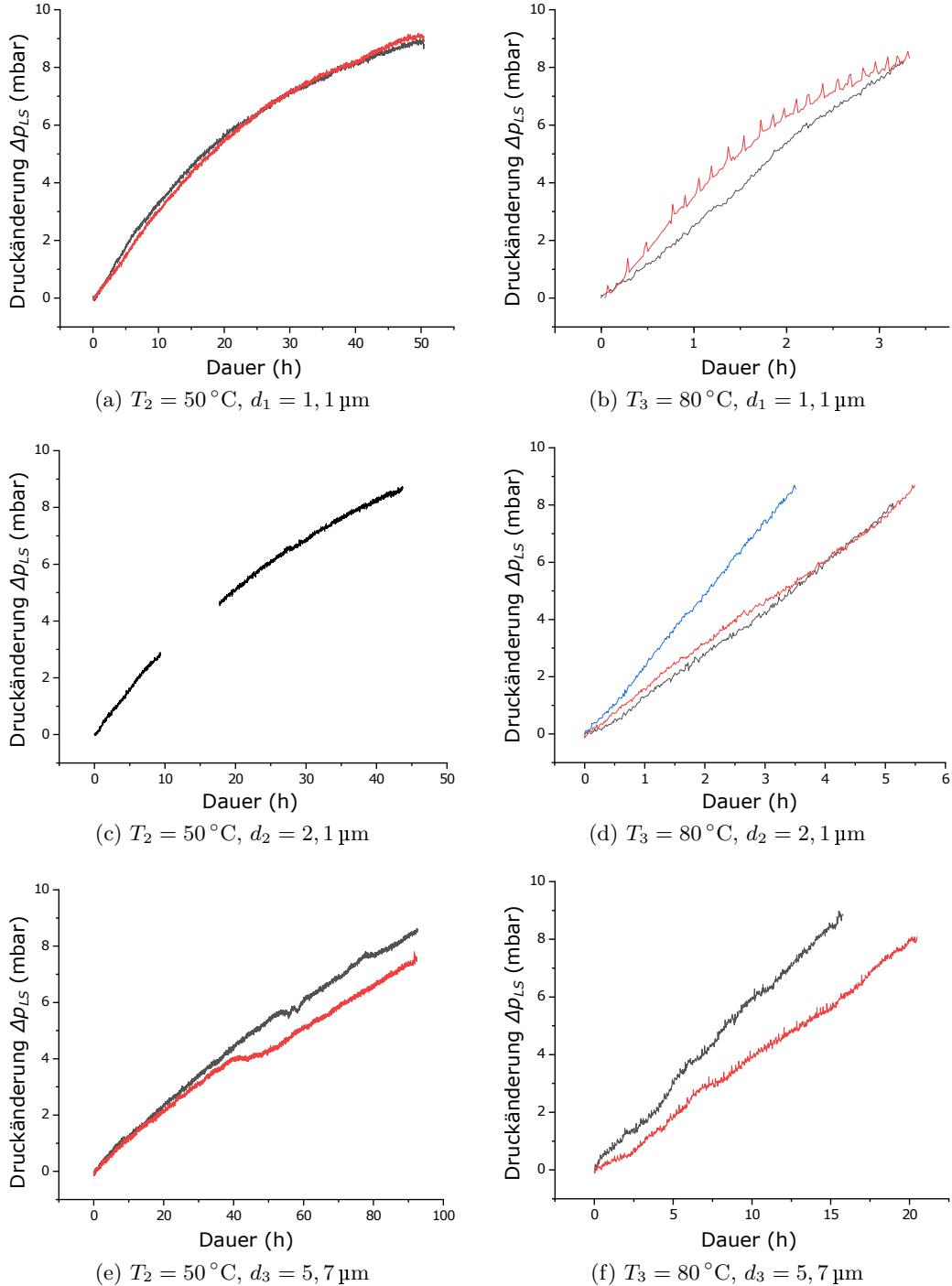


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit des Recharging-Effektes. Gezeigt ist der Druckverlauf in der Luftsicht p_{LS} unterhalb einer Membran während der kontinuierlichen Zunahme durch den Recharging-Effekt. In (a), (c) und (e) wurde das Wasser auf $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ erwärmt, bei (b), (d) und (f) auf $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$. Alle Messungen sind messbedingt auf einem Druck von ungefähr $p_{LS} \approx 8,5 \text{ mbar}$ begrenzt. Bei diesem Druck ist der Luftführungskanal vollständig durch die zunehmende Luftsicht unterhalb der Membran gefüllt. Die Messdauer bis zu diesem Füllstand ist im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur von bis zu 475 Stunden stark reduziert. Der maximal messbare Druck wird bei den Messungen bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ im Bereich von 50 bis 100 Stunden erreicht, bei der höheren Temperatur $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ im Bereich von 3 bis 20 Stunden. Folglich sind die erreichbaren Recharging-Raten Φ_{norm} und die extrapolierten Enddrücke p_{end} deutlich höher als zuvor. Dies entspricht den Erwartungen durch den größeren Wasserdampfdruck resultierend aus den erhöhten Temperaturen.

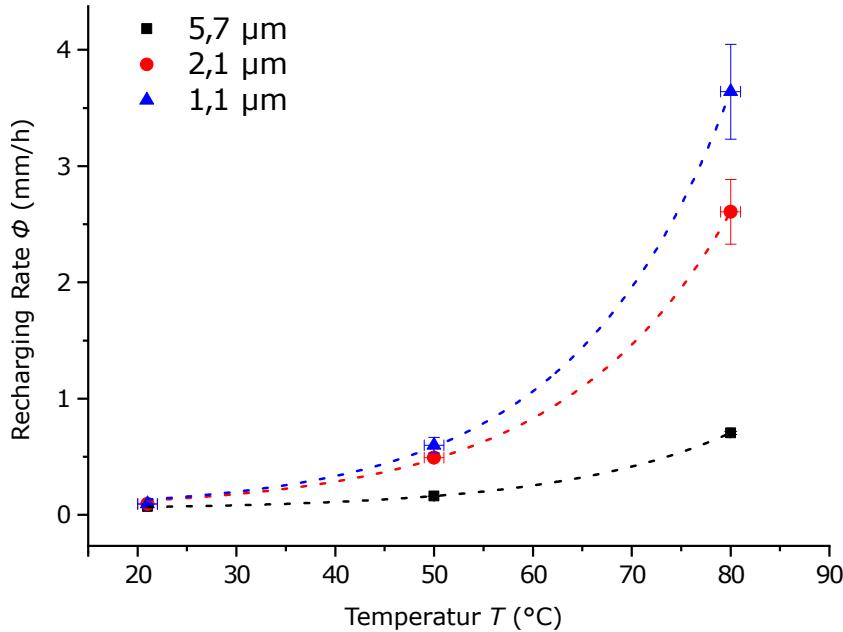


Abbildung 5.17: Normierte Recharging-Raten Φ_{norm} über die Temperatur. Es wird angenommen, dass die Recharging-Rate Φ wie der Wasserdampfdruck $p_{\text{Wasserdampf}}$ exponentiell zur Temperatur ansteigt. Dies wird mit dem gestrichelten exponentiellen Fit angedeutet.

Trend beobachtet. Die niedrigste Recharging-Rate lag bei der Membrandicke $d_3 = 5,7 \mu\text{m}$ bei $\Phi_{\text{norm}_3} = 0,66 \pm 0,01 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$, die größte Rate bei $\Phi_{\text{norm}_1} = 3,59 \pm 0,41 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$ bei der Membrandicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$.

In Abbildung 5.17 sind die normierten Recharging-Raten Φ_{norm} über die Temperatur aufgetragen. Bei allen drei Membrändicken ist ein nicht linearer Verlauf zu sehen. Der gemessene Recharging-Effekt wird von der Differenz der Wasserdampfdrücke $p_{\text{Wasserdampf}}$ auf beiden Seiten der Membran bestimmt. Der Wasserdampfdruck steigt laut der empirischen Gleichung von Arden Buck exponentiell an. Dies dient als Annahme, dass auch bei den gemessenen normierten Recharging-Raten Φ_{norm} ein exponentieller Verlauf vorliegt. Dieser Verlauf ist durch die eingezeichnete Funktionen angedeutet.

Der maximale Enddruck p_{end} , dem sich die Luftschicht durch den Recharging-Effekt asymptotisch annähert, konnte an zwei Kurven bestimmt werden. Bei der Dicke $d_1 = 1,1 \mu\text{m}$ und der Temperatur $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ wurde der Enddruck $p_{\text{end}_1} = 10,9 \pm 0,7 \text{ mbar}$ bestimmt, bei $d_2 = 2,1 \mu\text{m}$ und $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$ der Druck $p_{\text{end}_2} = 12,9 \pm 1 \text{ mbar}$. Wie bei den Experimenten bei $T_1 = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ nimmt der Enddruck im Stabilitätsgleichgewicht mit der Membrandicke zu. Über den temperaturabhängigen Wasserdampfdruck wird die Luftfeuchte unterhalb der Membran berechnet zu $rH_{\text{LS}_1}(d_1 = 1,1 \mu\text{m}) = 8,9 \pm 0,7 \%$ sowie $rH_{\text{LS}_2}(d_2 = 2,1 \mu\text{m}) = 10,5 \pm 0,5 \%$.

Mit diesen Daten wurde erneut bestätigt, dass der entdeckte Recharging-Effekt von der Luftfeuchtedifferenz auf zwei Seiten einer Membran abhängt. Durch die Variation der Membrandicke sowie des Wasserdampfdruckes wird der Recharging-Effekt beeinflusst. Der Effekt hat zwei explizite Kenngrößen.

Zunächst der maximal, erreichbare Druck p_{end} im diffusiven Stabilitätsgleichgewicht. Dieser Druck kann als Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran herrschen und die Luftschicht ist stabil und wird nicht über diffusive Prozesse entweichen. Ist die Druckdifferenz

geringer, wird durch den Recharging-Effekt die Luftsicht unterhalb der Membran stetig vergrößert. Es hat sich temperaturunabhängig gezeigt, dass der Druck p_{end} bei zunehmender Membrandicke ansteigt. Durch die Temperaturzunahme verstärkt sich der gemessene Effekt.

Die zweite Kenngröße ist die Rate der Luftzunahme in eine Luftsicht unterhalb einer Membran. Diese Rate wird als Recharging-Rate Φ bezeichnet. Da sich der Druckverlauf bis zum Enddruck p_{end} asymptotisch annähert, ist die Recharging-Rate Φ nicht konstant. Aus Vergleichszwecken wurde die Rate stets bei gleichen Startbedingungen bestimmt. Hier wurde auch temperaturunabhängig gezeigt, dass die Membrandicke dies maßgeblich beeinflusst. Jedoch ist der Trend invers in Bezug auf den maximal erreichbaren Druck p_{end} . Die Rate Φ nimmt zu, je dünner die Membrandicke ist. Hier gilt auch, dass eine Temperaturzunahme die Raten erhöhen, der Trend bei verschiedenen Membrändicken bleibt jedoch bestehen.

5.4 Diffusive Zusammenhänge

Es wurde experimentell gezeigt, dass es möglich ist, eine sich unter Wasser befindende Luftsicht durch eine Membran zu vergrößern. Dies geschieht durch den Unterschied der Luftfeuchtigkeiten in der Luftsicht und der Luft oberhalb der Membran. Dieser Recharging-Effekt endet in einem Stabilitätsgleichgewicht, welcher in Abschnitt 5.2 zu Beginn des Kapitels beschrieben wurde. Im folgenden Abschnitt wird auf die diffusiven Zusammenhänge eingegangen.

Zunächst wird der Recharging-Effekt vom Aspekt eines osmotisch ablaufenden Prozesses betrachtet. Bei der Osmose nach [104] wird ein Verhalten von Gemischen mit verschiedenen chemischen Potential beschrieben, die von einer Membran getrennt sind. Die Gemische bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Im einfachsten Fall ist die Membran semipermeable und somit lediglich für eine Komponente durchlässig. Da ein beteiligter Stoff die Membran nicht passieren kann, sind im Gleichgewichtszustand auch durch unterschiedliche Drücke auf den entsprechenden Membranseiten möglich. Die Druckdifferenz entspricht im Gleichgewichtszustand der Differenz der chemischen Potentialen auf beiden Seiten der Membran.

Als Beispiel gilt hierbei ein U-förmiges Steigrohr mit einer Membran in der Mitte. Auf der einen Seite der Membran ist eine durch die Membran nicht durchgängige Komponente mit einem Lösemittel, auf der anderen Seite ausschließlich das Lösemittel. Die Membran ist nur permeable für das Lösemittel. Über die Zeit und die Anpassung der chemischen Potentiale wird die Seite mit der ursprünglichen hohen Konzentration mithilfe von dem durch die Membran diffundierenden Lösungsmittel verdünnt. Durch die Verdünnung nimmt die Steighöhe zu und die Druckdifferenz auf die Membran steigt. Dies passiert so lange, bis ein Gleichgewicht aus dem chemischen Potential sowie der Druckdifferenz erreicht wird. Die maximale Druckdifferenz wird auch osmotischer Druck genannt.

Die Membran beim Recharging-Effekt wird vorerst als semipermeable Membran betrachtet. Das unterschiedliche chemische Potential entspricht hier der Differenz der Luftfeuchten. Als Lösemittel, welches durch die Membran diffundieren kann, wird die restliche Atmosphäre betrachtet. Die gasförmigen Wassermoleküle, welche die Luftfeuchte erzeugen, können in dieser Annahme nicht durch die Membran diffundieren. Nach dem Auflegen der Membran auf eine Wasseroberfläche steigt die Luftfeuchte rH_{LS} in der vom Wasser umschlossenen Luftsicht auf die maximale Sättigung von $rH_{\text{LS}} = 100\%$ an. Der Unterschied im chemischen Potential zwischen den Luftsichten ober- und unterhalb der Membran nimmt zu und die gerichtete Diffusion startet. Der Prozess endet, wenn in der

Luftschicht unterhalb der Membran der gleiche Gesamtdruck herrscht wie oberhalb der Membran. Der Druck in der Luftschicht unter Wasser p_{LS} setzt sich zusammen aus dem Wasserdampfdruck $p_{\text{Wasserdampf}}$, dem Krümmungsdruck p_{Laplace} und dem Druck der Wassersäule gegenüber der Luft oberhalb der Membran p_{H_2O} .

Hierbei können Experimente derart entworfen werden, bei denen die Stabilitätsbedingung nie erreicht werden kann. In diesem Fall kann der Druck auf einer Seite der Membran nicht ausreichend steigen um ein diffusives Stabilitätsgleichgewicht zu erzeugen. Ein solches Experiment ist in Abschnitt 5.1 beschrieben. Unter einer schwimmenden Membran wird die durch den Recharging-Effekt zunehmende Luftschicht nicht kanalisiert. Weil die Luft seitlich entweichen kann, wird der Wasserdruck nicht merklich gesteigert und die Luftschicht expandiert kontinuierlich weiter.

Das Stabilitätsgleichgewicht kann erreicht werden, wenn die Expansion der zunehmenden Luftschicht sich in der Erhöhung des Wasserdruckes p_{H_2O} oder des Krümmungsdruckes p_{Laplace} niederschlägt. Dabei endet das Wachstum dann asymptotisch bei erreichen des Enddruckes, gleichbedeutend mit dem osmotischen Druckes. Solche Experimente wurden im Abschnitt 5.3.3 durchgeführt. Hier wurde eine Membran derart verbaut, dass die gesamte Zunahme der Luftschicht in einem vertikalen Führungskanal gesammelt wurde und somit der Wasserdruck p_{H_2O} bis zur Stabilitätsbedingung $p_{H_2O} = -p_{\text{Laplace}} + \Delta p_{rH}$ erreicht ist. Δp_{rH} ist hierbei die Differenz der Wasserdampfdrücke auf beiden Seiten der Membran.

Würde es sich bei der verwendeten Membran um eine vollständig semipermeable Membran handeln, wäre der Wasserdampfdruck $p_{\text{Wasserdampf}}$ der osmotische Druck. Somit würden unabhängig von Membrandicke, bei der gleichen Luftfeuchte oberhalb der Membran, immer die selben Wassertiefen erreicht werden. Dies wurde experimentell nicht bestätigt. Bei den durchgeführten Experimenten in Abschnitt 5.3.3 sowie 5.3.4 wurden bei gleichem Messaufbau verschiedene Wassertiefen und somit Wasserdrücke p_{H_2O} bei unterschiedlichen Membrandicken bestimmt.

Durch die Verwendung der Stabilitätsgleichung kann die Luftfeuchte in der Luftschicht unterhalb der Membran berechnet werden. Bei der semipermeablen Membran wäre eine Luftfeuchte von $rH_{LS} = 100\%$ zu erwarten, was einem Diffusionsgleichgewicht zwischen gasförmigen Wasser über dem flüssigen Wasser in einem abgeschlossenen System entspricht. Gemessen wurden in Abhängigkeit von der Membrandicke eine Luftfeuchtigkeit von $5,6 \pm 0,4\%$ bis $15,3 \pm 0,5\%$. Diese Ergebnisse können nicht mit einer semipermeablen Membran erklärt werden.

Infolge dessen wird die Membran als permeable für alle Gase betrachtet, jedoch mit verschiedenen Diffusionskonstanten. Weiterhin wirkt der Gradient der unterschiedlichen Luftfeuchten unterhalb sowie oberhalb der Membran als treibendes Potential. Dies wird in der Messung von Abschnitt 5.3.2 deutlich. Bei einer Veränderung der Luftfeuchte oberhalb der Membran reagiert das Wachstum der Luftschicht unterhalb. Dies kann sogar umgekehrt werden, wenn die Differenz der Luftfeuchten in Zusammenspiel mit dem statischen Wasserdruck die Vorzeichen ändern.

Um den gemessenen Druckunterschied zu erklären, ist noch ein weiterer Effekt entscheidend. Dies ist die Diffusion von Wassermolekülen aus der flüssigen Phase in die gasförmige Phase unterhalb der Membran. Dieser diffusive Vorgang wird umgangssprachlich Verdunstung von Wasser genannt. Beim Recharging-Effekt handelt es sich also um einen mehrstufigen Prozess in einem nicht abgeschlossenen System.

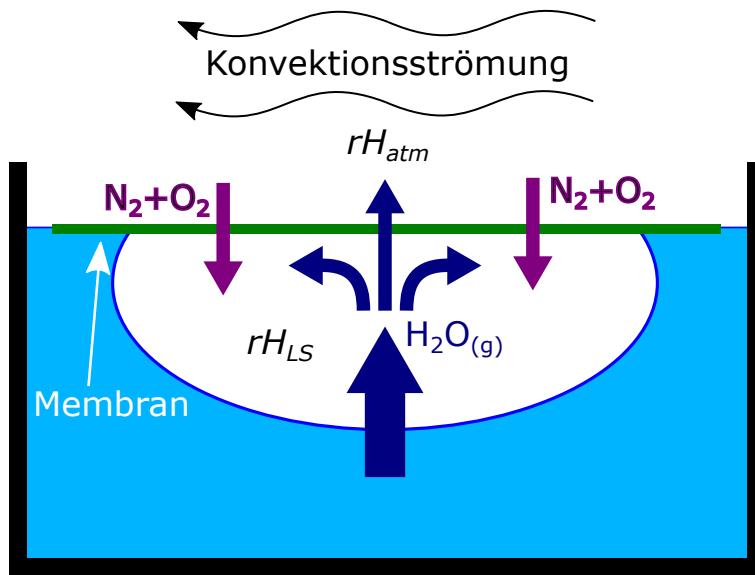


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der diffusiven Prozesse des Recharging-Effekts. In die Luftsicht unterhalb der Membran verdunstet Wasser und erzeugt eine Luftfeuchtigkeit. Diese Wassergasmoleküle $H_2O_{(g)}$ diffundieren mit der materialabhängigen Diffusionsrate durch die Membran. Aus der Kombination der Verdunstungsrate und Diffusionsrate ergibt sich eine Luftfeuchtigkeit rH_{LS} unterhalb der Membran. Oberhalb der Membran wird die Luftfeuchtigkeit rH_{atm} von der Konvektionsströmung bestimmt. Bei einer positiven Luftfeuchtigkeitsdifferenz $\Delta rH = rH_{LS} - rH_{atm}$ gibt es ein Konzentrationsgefälle, welches durch die Diffusion von den restlichen Gasen der Atmosphäre, hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff, in die Luftsicht unter Wasser ausgeglichen wird. Die maximale Luftfeuchtedifferenz ΔrH hängt von der Verdunstungsrate bei der vorhandenen Luft-Wasser-Grenzsicht, der Diffusionsrate von Wassergasmolekülen durch die Membran und der Effizienz der Abtragung der Luftfeuchte oberhalb der Membran ab.

Oberhalb der Membran wird durch die Konvektionsströmung der Luft die Luftfeuchte niedrig gehalten. Unterhalb der Membran verdunstet kontinuierlich Wasser und erzeugt einen Wasserdampfdruck in Abhängigkeit zur Luftfeuchte $rH_{LS} \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$.

Durch die Membran diffundieren die Wasserdampfmoleküle von der eingeschlossenen Luftsicht in die Atmosphäre. Es kann sich allein dann ein Konzentrationsunterschied der Luftfeuchten auf beiden Seiten der Membran ausbilden, wenn die Diffusion der Wasserdampfmoleküle durch die Membran langsamer ist als die Verdunstung aus der flüssigen Phase in die Luftsicht unterhalb der Membran.

Zusätzlich ist die Abtragung der Wassergasmoleküle oberhalb der Membran relevant. Wenn oberhalb der Membran keine Abführung der diffundierten Wassergasmoleküle passiert, erhöht sich dort die Luftfeuchtigkeit bis zur maximalen Sättigung von 100 %. In diesem Fall ist somit auch kein Luftfeuchtigkeitsgradient in der Luft ober- und unterhalb der Membran vorhanden und es gibt auch keinen Recharging-Effekt.

Zusammengefasst gibt es drei Prozesse. Zunächst wird durch die Verdunstung in der Luftsicht unterhalb der Membran die Luftfeuchtigkeit rH_{LS} erzeugt. Diese wird mit der materialabhängigen Diffusionsrate durch die Membran abtransportiert. Oberhalb der Membran wird die Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre rH_{atm} durch Strömungsprozesse, wie zum Beispiel die Konvektionsströmung in ein offenes System, abgetragen. Diese Prozesse sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Tabelle 5.4: Luftfeuchtedifferenz unterhalb den Membranen ΔrH und der Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Membrandicke

Membrandicke (μm)	ΔrH (%)	p_{end} (mbar)
1,1	$5,6 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$
2,1	$7,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$
5,7	$15,3 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,1$

Die unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten wirken analog zum chemischen Potential eines osmotischen Prozesses. Zum Ausgleich des Potentialgradienten diffundieren die weiteren Bestandteile der Atmosphäre durch die Membran bis der diffusive Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die maximal erreichbare Luftfeuchtedifferenz $\Delta rH = rH_{\text{atm}} - rH_{\text{LS}}$ wird somit von der Verdunstungsrate bei der Luft-Wasser-Grenzfläche, der Diffusionsrate durch die Membran und der Effizienz der Abtragung oberhalb der Membran und somit dem Feuchtegradienten bestimmt.

Dieses Modell lässt sich mit den Experimenten aus Abschnitt 5.3.3 bestätigen. Bei dem Experiment wurde die Luft oberhalb der Membran bei allen Messungen auf gleiche Art abtransportiert. Die Größe der Luft-Wasser-Grenzfläche war bei allen Messungen durch den verwendeten Luftführungskanal identisch, somit ist auch von einer gleichen Verdunstungsrate auszugehen. Der einzige veränderte Parameter war die Membrandicke. Anhand der Messdaten wurden die Luftfeuchtigkeitsdifferenzen ΔrH berechnet. Zur besseren Übersicht werden die Messwerte in Tabelle 5.4 erneut dargestellt. Es ist der Zusammenhang gezeigt, dass die Luftfeuchtedifferenzen ΔrH mit der Membrandicke zunehmen.

Mit diesem Zusammenspiel der drei Prozesse sind auch die unterschiedlichen Messergebnisse aus den vorherigen Experimenten erklärbar. Betrachtet werden die zwei Messungen mit der Auftriebsmessung in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3. Bei beiden Messdurchführungen ist der Teil oberhalb der Membran identisch aufgebaut. Auch die Luftumwälzung oberhalb der Membran fand bei beiden Experimenten auf gleiche Art und Weise statt. In der Messung in Abschnitt 5.3.2 wurde der Recharging-Effekt anhand einer Membran der Dicke $d = 1,1 \mu\text{m}$ bei einer konstanten Eintauchtiefe untersucht. Auf der Unterseite der Membran war bei dieser Messung die Luftsicht nicht geführt.

In Abbildung 5.19 (a) ist die Luft-Wasser-Grenzfläche A_1 gezeigt. Diese ist deutlich größer als die aktive Membranfläche. Gemessen wurde die Recharging-Rate Φ in Abhängigkeit von der Luftfeuchte. Mit der gegebenen Wassertiefe und der Luftfeuchte an der die Recharging-Rate $\Phi = 0$ ist, wurde über die Stabilitätsgleichung die Luftfeuchtedifferenz ΔrH berechnet. Es ergab sich eine Luftfeuchtedifferenz von $\Delta rH_1 = 65 \pm 3 \%$.

Bei einer Messung in Abschnitt 5.3.3 wurde ebenfalls eine Membran der Dicke $d = 1,1 \mu\text{m}$ verwendet. Hier wurde der Aufbau erweitert, sodass auf der Unterseite der Membran die Luftsicht in einem Kanal geführt wurde. Somit war die Luft-Wasser-Grenzfläche während der gesamten Messung auf $A_2 = 16 \text{ cm}^2$ begrenzt. In Abbildung 5.19 (b) ist die Luft-Wasser-Grenzfläche innerhalb des Luftführungskanals gezeigt. Bei dieser Messung wurde über den exponentiell beschränkten Verlauf der Messkurve die Luftfeuchtedifferenz $\Delta rH_2 = 1,4 \pm 0,1 \%$ bestimmt. Dieser ist bei gleicher Membrandicke deutlich geringer als in der ersten Messung. Der Unterschied lässt sich mit der Größe der Luft-Wasser-Grenzflächen erklären. Im Fall der höheren Luftfeuchtedifferenz lag auch eine größere Luft-Wasser-Grenzfläche vor. Mit Zunahme der Luft-Wasser-Grenzfläche wird bei dem vorliegenden,

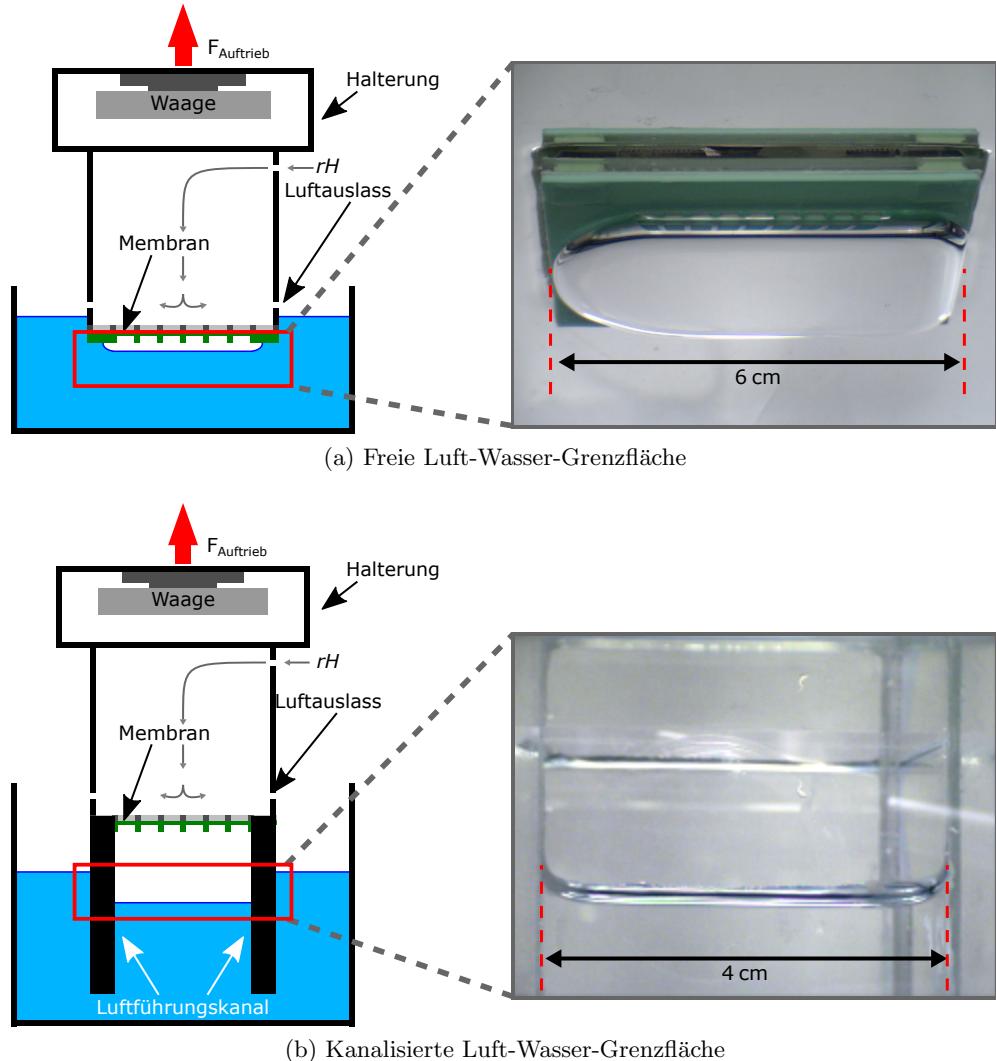


Abbildung 5.19: Vergleich der Luft-Wasser-Grenzflächen. Bei gleicher Dicke der Membran wurde eine deutlich höhere Luftfeuchtigkeit im diffusiven Gleichgewicht in (a) mit $rH_{(a)} = 65 \pm 3\%$ ermittelt als in (b) $rH_{(b)} = 1,4 \pm 0,1\%$. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Größen der Luft-Wasser-Grenzflächen erklären. In den gezeigten Aufbauten unterscheidet sich ausschließlich die Luftführung unterhalb der Probe, oberhalb der Membran sind die Messungen baugleich. In (a) ist die Luftsicht nicht geführt und in der Seite nicht limitiert. Sie überspannt in eine Fläche von schätzungsweise $6 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm} = 27 \text{ cm}^2$. Dagegen wird in (b) die Luftsicht im Luftführungskanal geführt. Die Luft-Wasser-Grenzfläche hat während der gesamten Messung eine Ausdehnung von 16 cm^2 und ist geringer als die Grenzfläche in (a). Durch die geringere Fläche wird bei gleicher Verdunstungsrate pro Fläche eine geringere Luftfeuchte unterhalb der Membran aufgebaut.

dreistufigen Prozess bei gleicher Verdunstungsrate eine höhere absolute Luftfeuchte unterhalb der Membran erzeugt. Die weiteren Prozessschritte wurden konstant gehalten, wodurch sich eine Erhöhung der Luftfeuchtedifferenz im ersten Experiment erklären lässt.

Eine Erklärung für die noch deutlich größere Luftfeuchtedifferenz ΔrH bei den Messungen in Abschnitt 5.3.1 im Vergleich zu den Messungen im Abschnitt 5.3.3 erfolgt analog. Hier wurden bei Membranen der Dicke $d = 5,7 \mu\text{m}$ Luftfeuchtedifferenzen von $\Delta rH_1 = 81,4 \pm 1,5\%$ und $\Delta rH_2 = 3,8 \pm 1\%$ gemessen. Die Änderung der Abtragung der Luftfeuchte auf der Rückseite der Membran war hier der wichtigste Faktor. Bei der Messung mit der großen Luftfeuchtedifferenzen $\Delta rH_1 = 81,4 \pm 1,5\%$ wurde direkt hinter der Membran ein Luftstrom vorbeigeführt. Ein Stützgitter war aufgrund der Steifigkeit der Probe nicht nötig. Bei der anderen Messung wurde die Rückseite der Membran mithilfe eines Gitters stabilisiert. Der Luftaustausch fand hinter dem Stützgitter statt. Dadurch liegt in diesem Experiment ein weniger effektiver Luftaustausch im Vergleich zum ersten beschriebenen Experiment vor. Somit ist bei den Messungen der dritte Prozessschritt des auftretenden Recharging-Effektes nicht miteinander vergleichbar und der Unterschied in den gemessenen Luftfeuchtedifferenzen erklärbar.

Bei der Recharging-Rate Φ ist die Diffusion von den restlichen Gasmolekülen ausschlaggebend. Das Wachstum der Luftsicht findet durch die Verdünnung der Luftfeuchtekonzentration auf der, dem Wasser zugewandten Seite der Membran statt. Hierbei diffundieren, gerichtet durch die Membran, die restlichen Atmosphärengase in eine Richtung bis das Stabilitätsgleichgewicht erreicht ist. Je größer die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Gase, desto schneller erfolgt die angestrebte Verdünnung der Luftfeuchtekonzentration und folglich steigt die Recharging-Rate Φ .

In dieser Arbeit wurden die Diffusionskonstanten für die einzelnen Gase der Atmosphäre nicht bestimmt. Alle gezeigten Experimente wurden entweder an der Atmosphäre im Labor oder mit einer künstlichen Atmosphäre aus Druckluft durchgeführt. Der Druck der Atmosphäre p_{atm} setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Gase p_i zusammen.

99 % der Atmosphäre bestehen aus Sauerstoff (21 %) und Stickstoff (78 %) [105]. Die restlichen Bestandteile werden im Folgenden vernachlässigt. Über die Stabilitätsgleichung und die Messung in Abschnitt 5.3.1 wird gezeigt, dass die beiden Hauptbestandteile der Atmosphäre durch die Membran diffundieren. Hier wird beispielhaft im Stabilitätsgleichgewicht der Druck $\Delta p = p_{\text{LS}} - p_{\text{atm}} = 22,3 \pm 0,5 \text{ mbar}$ bei einer trockenen hinter der Membran $rH = 1 \pm 4\%$ gemessen. Die Luftfeuchte in der Luftsicht wurde mit $rH_{\text{LS}} = 81,4 \pm 1,5\%$ berechnet. Die Luftfeuchtigkeitsdifferenz wäre somit $\Delta rH = 80 \pm 5\%$. Der Druck in der Luftsicht unterhalb der Membran p_{LS} setzt sich laut Stabilitätsbedingung zusammen aus:

$$p_{\text{LS}} = p_{\text{atm}} + \Delta rH \cdot p_{\text{Wasserdampf}}$$

Diese gemessene Druckdifferenz ist lediglich zu erreichen, wenn beide Hauptbestandteile der Atmosphäre durch die Membran diffundieren können. Würde zum Beispiel Sauerstoff nicht durch die Membran diffundieren, würde im Term p_{atm} unterhalb der Membran der Partialdruck von Sauerstoff fehlen. Der Partialdruck von Sauerstoff [105] auf Meereshöhe in der Atmosphäre bei $T = 20^\circ\text{C}$ beträgt $p_{O_2} = 210 \text{ mbar}$. Ohne diesen Anteil wäre der Recharging-Effekt nicht möglich.

Zusammengefasst gibt es in dem hier entwickelten Modell zur Erklärung des Recharging-Effekts eine Vielzahl von verschiedenen diffusiven Strömen. Zunächst diffundieren Wassermoleküle aus der flüssigen Phase unterhalb der Membran in die eingeschlossene Luftsicht.

Die Wassermoleküle diffundieren anschließend durch die Membran in die Atmosphäre. Die Diffusionsrate der Wassermoleküle durch die Membran ist dickenabhängig. Je dicker die Membran, desto geringer wird die Rate und unter der Membran erhöht sich der Partialdruck der Wassermoleküle. In einem nicht abgeschlossenen System wird die Luftfeuchte durch die allgemeine Konvektionsströmung oberhalb der Membran bestimmt. Ist ein unterschiedlicher Partialdruck des Wasserdampfes ober- und unterhalb der Membran vorhanden, erzeugt dies einen gerichteten Diffusionsstrom der restlichen Atmosphärengase durch die Membran. Diese diffusiven Prozesse erzeugen den Recharging-Effekt – die Vergrößerung einer untergetauchten, also mit Wasser im Kontakt stehenden Luftsicht, welche über eine Membran mit der trockeneren Atmosphäre kommuniziert.

5.5 Recharging-Effekt bei alternativen Materialien

Es wurde gezeigt, dass der Recharging-Effekt vom Konzentrationsunterschied der Luftfeuchten auf zwei Seiten einer Membran abhängt. Für die Optimierung des Recharging-Effektes ist somit eine für Wassergasmoleküle nicht permeable Membran erforderlich. Als Konsequenz wäre hier eine sehr kleine Diffusionskonstante für Wassergasmoleküle $D_{H_2O(g)}$ nötig. Zusätzliches Kriterium ist eine möglichst hohe Diffusionskonstante für die Atmosphärengase Sauerstoff D_{O_2} und Stickstoff D_{N_2} erforderlich, damit die Luftsicht unter Wasser sich schnell vergrößern kann. Je größer das Verhältnis der Diffusionskonstanten $\tau = \frac{D_{N_2}}{D_{H_2O(g)}}$ sowie $\kappa = \frac{D_{O_2}}{D_{H_2O(g)}}$ ist, desto besser ist das Material für den Recharging-Effekt geeignet.

In [106] werden für 19 verschiedene Polymere die Diffusionskonstante für Wassergasmoleküle $D_{H_2O(g)}$ sowie das Verhältnis κ der Diffusionskonstanten für Wassergasmoleküle zu dem für Stickstoff angegeben. Die Diffusion von Sauerstoffmolekülen wird zunächst vernachlässigt. Die Daten der Veröffentlichung [106] werden für den Recharging-Effekt passend umgeformt und in Tabelle 5.5 gezeigt. Betrachtet wird zunächst das verwendete Silikon, hier mit der chemischen Bezeichnung Polydimethylsiloxan aufgeführt. Die Diffusionskonstante von Wassergasmoleküle $D_{H_2O(g)} = 40000$ Barrer ist die dritthöchste von den hier ausgewählten Polymeren. Die Einheiten wurden aus der Publikation beibehalten, es gilt $1 \text{ Barrer} = 7,5006 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}}$.

Einzig die Polymere 1000PEO56PBT44 sowie sulfonierte Polyetheretherketon haben eine noch größere Diffusionskonstante für Wassergasmoleküle $D_{H_2O(g)}$. Dies bedeutet, dass das verwendete Silikon sehr durchlässig ist für Wassermoleküle. Dies hat zur Folge, dass Silikon sehr ungeeignet ist, eine hohe Luftfeuchtigkeit auf einer Seite der Membran zu erzeugen. Die kleinste Diffusionsrate hat Polyethylen mit $D_{H_2O(g)} = 12$ Barrer. Die Recharging-Rate wird durch die Diffusionskonstanten von Sauerstoff und Stickstoff beeinflusst.

Mit den hier angegebenen Diffusionskonstanten für Stickstoff D_{N_2} wird eine Abschätzung auf die Eignung gemacht. Das bisher verwendete Silikon hat die größte Diffusionskonstante mit $D_{N_2} = 279$ Barrer. Dies ist 32 mal so viel wie die zweitgrößte Diffusionskonstante bei Naturkautschuk $D_{N_2} = 8,70$ Barrer. Somit ist zwar Silikon sehr durchlässig für Wassergasmoleküle, aber auch sehr durchlässig für Stickstoffmoleküle im Vergleich zu den anderen Polymeren. Das zuvor genannte Polyethylen mit $D_{H_2O(g)} = 12$ Barrer hat eine Diffusionskonstante für Stickstoff von $D_{N_2} = 2$ Barrer. Deshalb wäre eine Membran aus Polyethylen sehr undurchlässig für Wassergasmoleküle, tatsächlich aber auch für Stickstoffmoleküle. Ein Recharging-Effekt wäre bei einer Membran aus Polyethylen vorhanden, jedoch wäre die Recharging-Rate Φ bei gleicher Luftfeuchtedifferenz ΔrH und gleicher Membrandicke im Vergleich zu einer Silikonmembran um den Faktor $\frac{279}{2} = 139,5$ geringer.

Tabelle 5.5: Diffusionskonstanten von Wassergasmoleküle und Stickstoff, sowie deren Verhältnis $\tau = \frac{D_{N_2}}{D_{H_2O(g)}}$ zueinander für verschiedene Polymere, Daten entnommen und angepasst aus [106]

Material	$D_{H_2O(g)}$ (Barrer)	D_{N_2} (Barrer)	$\tau \cdot 1000$
Polydimethylsiloxan	40000	279	6,98
Ethylcellulose	20000	3,30	0,17
Celluloseacetat	6000	0,25	0,04
Naturkautschuk	2600	8,70	3,35
1000PEO56PBT44	85500	2,11	0,02
Polyacrylnitril	300	0,00016	$0,53 \cdot 10^{-3}$
Polyamid 6	275	0,03	0,11
Polycarbonate	1400	0,30	0,21
Polyethersulfon	2620	0,25	0,1
Polyethylen	12	2	166,67
Polyimide	640	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$
Polyphenylenoxid	4060	3,80	0,94
Polypropylen	68	0,30	4,41
Polystyrol	970	2,50	2,58
Polysulfone	2000	0,25	0,13
Polyvinylalkohol	19	$0,57 \cdot 10^{-3}$	0,03
Polyvinylchlorid	275	0,02	0,07
sulfonierte Polyetheretherketon	61000	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$
sulfonierte Polyethersulfon	15000	0,07	$4,7 \cdot 10^{-3}$

Anhand dieser Daten und dem beispielhaften Vergleich zwischen dem verwendeten Silikon und Polyethylen, wird der nötige Kompromiss beim Recharging-Effekt erkennbar. Durch die gewählten Aufbauten wurde die Luftfeuchte immer von der Luft-Wasser-Grenzfläche auf der einen Seite der Membran erzeugt. Aufgrund der großen Diffusionskonstante von Wassergasmolekülen durch Silikon ist keine gute Effizienz zur Erzeugung einer hohen Luftfeuchtigkeit und somit eine großen Luftfeuchtedifferenz ΔrH zu erwarten. Dennoch ist die Recharging-Rate Φ deutlich höher als bei den alternativen Polymeren. Eine markante Effizienzsteigerung der Erzeugung einer hohen Luftfeuchtedifferenz ΔrH wäre bei Polyethylen zu erwarten. Konsequenz der geringen Durchlässigkeit von Stickstoff wäre aber eine signifikant geringere Recharging-Rate Φ im Vergleich zu einer Membran aus Silikon.

5.6 Betrachtung der Energiebilanz und der Leistung

Bisher wurde die Luftsicht beim Recharging-Effekt unter den Aspekten der Langlebigkeit sowie der autonomen Wiederherstellung betrachtet. Bei den aktiven Regenerationsmethoden von Luftsichten mittels Elektrolyse [34, 35], aktives Nachfüllen von Luft mit einem Kompressor [39–41] oder gezieltes Ausgasen von zuvor übersättigtem Wasser [42] wird die aktive Zugabe von Energie benötigt. Das Wachstum der Luftsicht unter Wasser beim Recharging-Effekt beruht entgegen dieser Methoden auf einem natürlich vorkommenden Potentialunterschied in einem offenen System. Im folgenden Abschnitt wird eine Energiebilanzierung des Recharging-Effektes durchgeführt.

Bei dem Recharging-Effekt wird mithilfe eines Gradienten in der Luftfeuchte eine Luftsicht unter Wasser vergrößert. In dieser Luftsicht wird Energie gespeichert. Zunächst erzeugt die wachsende Luftsicht eine Zunahme im Auftrieb. Dieser Auftrieb entspricht im Zusammenhang mit der Wassertiefe einer gespeicherten potentiellen Energie. Ebenfalls

wird bei der Zunahme der Luftsicht in den meisten Fällen die Luft-Wasser-Grenzschicht vergrößert. In dieser Vergrößerung der Grenzfläche ist die Oberflächenenergie gespeichert. Bei dem Recharging-Effekt wird die nötige Luftfeuchte in der Luftsicht rH_{LS} unterhalb der Membran ausschließlich durch das Verdunsten von Wasser erzeugt. Da die verwendeten Membranen nicht undurchlässig gegenüber Wassergasmolekülen sind, wird durch die Verdunstung des Wassers die Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre rH_{atm} oberhalb der Membran automatisch ebenfalls erhöht. Für den Recharging-Effekt wird eine Luftfeuchtedifferenz ΔrH benötigt.

In dem hier entwickelten Modell entsteht diese Luftfeuchtedifferenz durch eine Abtragung der Luftfeuchtigkeit auf einer Seite der Membran. Die Abtragung erfolgt entweder aktiv mithilfe eines Luftstrahls oder passiv durch die Konvektionsströmungen der Luft. Somit liegt die gesamte gespeicherte Energie im Bereich der vorhandenen Verdunstungsenergie abzüglich der Energie zum Abtragen der Luftfeuchte auf der Rückseite der Membran. Weil der zweite Energieterm nicht bestimmbar ist, ist eine Energiebilanzierung bezüglich eines Wirkungsgrades η nicht sinnvoll. Im Hinblick auf den Einsatz in freien Gewässern bei natürlicher Atmosphäre und deren Konvektionsströmung wird sowohl die Abtragung der Luftfeuchte auf einer Seite als auch die Abtragung der Luftfeuchte auf der anderen Seite der Membran von der Umwelt zur Verfügung gestellt.

Eine Abschätzung der Leistung einer Membranprobe ist über die Recharging-Rate Φ möglich. Die zunehmende Luftsicht erhöht den Auftrieb und zusätzlich wird die Luft-Wasser-Grenzschicht vergrößert. Die Energie dieser beiden Aspekte wird getrennt voneinander betrachtet.

Um die Leistung durch den zusätzlichen Auftrieb $\Delta F_{Auftrieb}$ zu berechnen, werden folgende Größen benötigt.

$$\frac{\Delta P}{\Delta A} = \frac{\Delta F_{Auftrieb} \cdot z}{\Delta t \cdot A_{Membran}}$$

Hierbei ist z die Tiefe auf der neuer Auftrieb generiert wird. Die Formel lässt sich umstellen zu:

$$\frac{\Delta P}{\Delta A} = \frac{\Delta m_{verdr.Wasser} \cdot g \cdot z}{\Delta t \cdot A_{Membran}}$$

Mit der Rate $\Phi = \frac{\Delta m}{\Delta t}$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta P}{\Delta A} = \frac{\Phi \cdot g \cdot z}{A_{Membran}}$$

Zur Berechnung der Leistung wird anstatt der normierten, die absolute Recharging-Rate verwendet. Die absolute Rate gibt an, wie viel Wasser in Gramm durch den Recharging-Effekt bei bekannter Fläche der Membran verdrängt wurde. Die maximal gemessenen Recharging-Rate betrug gerundet $\Phi = 1 \frac{g}{h}$ bei Raumtemperatur in Abschnitt 5.3.2 bei einer Tiefe von $z = 6,8 \text{ mm}$ und einer Membranfläche $A_{Membran} = 7,29 \text{ cm}^2$. Es ergibt sich eine Leistung pro Fläche:

$$\frac{\Delta P}{\Delta A} = 25,4 \cdot 10^{-6} \frac{W}{m^2} = 25,4 \frac{\mu W}{m^2}$$

Die Membran mit der Recharging-Rate $\Phi = 1 \frac{g}{h}$ bei Raumtemperatur erzeugte somit eine Leistung pro Membranfläche von $\frac{\Delta P}{\Delta A} = 25,4 \frac{\mu W}{m^2}$.

Neben der Zunahme des Auftriebs, erfolgt durch den Recharging-Effekt eine Vergrößerung der Luft-Wasser-Grenzschicht. Dies kann ebenfalls in eine Leistung umgerechnet werden.

Dazu wird zunächst eine Abschätzung durchgeführt. Dabei wird die Oberflächenvergrößerung so betrachtet, als würde eine eigenständige Kugel mit dem Volumen ΔV entstehen. Deren Oberfläche wird vollständig unabhängig von der bereits vorhandenen Luft-Wasser-Grenzfläche betrachtet und als neue Grenzfläche berechnet. Dies ermöglicht eine Abschätzung einer neuen Grenzflächenenergie. Hierbei gilt:

$$\frac{\Delta P}{\Delta A} = \frac{\sigma \cdot \Delta A_{\text{Wachstum}}}{\Delta t \cdot A_{\text{Membran}}}$$

mit der Rate $\Phi = \frac{\Delta m}{\Delta t}$, dem Verhältnis Volumen zu Dichte des neugewonnenen Luftvolumens $\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho}$ und dem Oberflächen zu Volumen Verhältnis einer Kugel von $A = \frac{4,836}{m} V$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta P}{\Delta A} &= \frac{\sigma \cdot \Delta A_{\text{Wachstum}}}{\Delta t \cdot A_{\text{Membran}}} \\ \frac{\Delta P}{\Delta A} &= \frac{\frac{4,836}{m} \cdot \sigma \cdot r}{A_{\text{Membran}} \cdot \rho} \\ \frac{\Delta P}{\Delta A} &= \frac{\frac{4,836}{m} \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot 1 \frac{10^{-3} \text{kg}}{60 \cdot 60 \text{s}}}{7,29 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot 997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \\ \frac{\Delta P}{\Delta A} &= 134,4 \cdot 10^{-9} \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 134,4 \frac{\text{nW}}{\text{m}^2}\end{aligned}$$

Die abgeschätzte Leistung bezüglich der Vergrößerung der Luft-Wasser-Grenzfläche ist eine Größenordnung geringer als die Leistung durch den zusätzlichen Auftrieb $\Delta F_{\text{Auftrieb}}$.

Hiermit wurde die Leistung des Recharging-Effekts anhand einer beispielhaften Messung bestimmt. Die Leistung hängt linear von der Recharging-Rate ab. Wie in Abschnitt 5.3.4 gezeigt, nimmt mit steigender Temperatur die Recharging-Rate Φ exponentiell zu. Dies würde auch zu einer deutlichen Erhöhung der Leistung pro Membranfläche führen.

Aufgrund der geringen, abrufbaren Leistung pro Fläche ist die Nutzung des Recharging-Effektes zur Energiegewinnung weniger interessant. Dies liegt an der Kombination aus Silikonmembran und Luftfeuchtedifferenz ΔrH als treibendes Potential. Wenn anstatt Wasserdampf eine alternative Flüssigkeit mit entsprechend höherem Dampfdruck sowie passender Membran verwendet werden würde, könnte die Leistung deutlich vergrößert werden. So liegt zum Beispiel bei $T = 20^\circ\text{C}$ der Dampfdruck von Ethanol bei $p_{\text{Ethanol}} = 58 \text{ mbar}$, der von Acetaldehyd bei $p_{\text{Acetaldehyd}} = 1006 \text{ mbar}$. Ein großer Vorteil von Wasser als Recharging Medium gegenüber den genannten Beispielen ist dessen Verfügbarkeit und die Unbedenklichkeit für die Umwelt.

5.7 Anwendungsmöglichkeiten

Der Recharging-Effekt ermöglicht den diffusiven Transport von Atmosphärengasen durch eine Membran in eine Luftsicht, die von einem flüssigen Medium umgeben ist. Die Luftsicht nimmt konstant zu, bis sich ein diffusives Gleichgewicht eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht ist abhängig von den Partialdrücken der gasförmigen Phase des flüssigen Mediums. Wird die Luftsicht teilweise abgetragen, erneuert sich die Luftsicht durch den Recharging-Effekt selbstständig. In der Arbeit wurde als flüssiges Medium hauptsächlich Wasser betrachtet. Die sich so erneuernde Luftsicht bietet ein großes Potential an Anwendungsmöglichkeiten.

Eine sich dauerhaft erneuernde Luftsicht könnte als Trennschicht zwischen einem Festkörper und einem flüssigen Medium genutzt werden. Der Einsatz einer Trennschicht wird

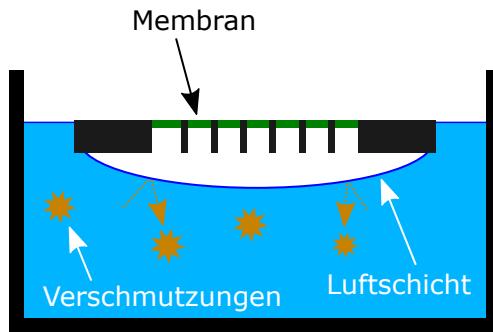


Abbildung 5.20: Überspannende Luftsicht als Trennschicht. Durch den Recharging-Effekt können dauerhaft stabile, konkav gekrümmte Luftsichten realisiert werden, welche eine durchgängige physikalische Trennung eines Festkörpers auf einer Wasserschicht ermöglichen. Die Luftsicht könnte als Trennschicht gegenüber Verschmutzungen oder entstehenden Biofilmen verwendet werden.

mit dem Medium Wasser und dem potentiellen Bewuchs von Bioorganismen in Abbildung 5.20 schematisch angedeutet. Da das Wasser keinen Kontakt zum Festkörper hat, können sich die im Wasser vorhandenen Organismen nicht an der Oberfläche ansiedeln. Auch ein lokaler Verlust der Luftsicht wird durch den Recharging-Effekt ausgeglichen, welcher die Trennschicht autonom erneuert. Zu Beginn dieses Kapitels siedelt sich in Abbildung 5.1 ein Partikel an der Luftsicht an. Dieses kann sich auf Grund der räumlichen Trennung nicht an der Probenoberfläche anlagern. Bei einem lokalen Luftverlust unterhalb der Probe wurde das Partikel mit der sich entfernenden Luftsicht abgetragen und kam zu keinem Zeitpunkt in Kontakt mit der Probenoberfläche.

Die Verwendung einer Luftsicht unter Wasser als Schutz vor Korrosion wurde bereits in [107] gezeigt. Mithilfe des Recharging-Effekts würde diese Luftsicht dauerhaft stabil sein und keine zusätzliche Oberflächenstrukturierung sowie Beschichtung benötigen. Um dies zu demonstrieren, wurde ein Versuch entworfen. Ein Teil eines im Wasser befindlichen Stahlbleches wird mit einem Schutzfilm aus Luft bedeckt, der restliche Teil des Bleches ist benetzt mit Wasser. Die Luftsicht ist durch ein Loch im Blech mit einer Membran verbunden, oberhalb der Membran wird die Atmosphäre durch eine trockene Luftzufuhr umgewälzt. Die Langzeitstabilität der Luftsicht wird durch den Recharging-Effekt realisiert. In Abbildung 5.21 (a) ist der Aufbau schematisch gezeigt. Eine Veränderung im benetzten Teil des Stahlbleches ist nach 2 Stunden beobachtbar. Nach 22 Stunden wurde das Experiment beendet. Die Lufthaltung war die gesamte Zeit stabil und vergrößerte sich durch den Recharging-Effekt. In Abbildung 5.21 (b) ist der Anfangszustand gezeigt. Die Membran ist auf der Rückseite des Loches erkennbar. Mittels einer Umrandung aus Silikon wurde die Luft auf der Probenunterseite geführt. Die initiale Luftsicht wurde künstlich durch die manuelle Zugabe von Luft durch einen Schlauch erreicht. Auf der Rückseite des Stahlbleches befandet sich ein zusätzlich Schwimmkörper aus Styropor.

Durch den Kontakt mit Wasser korrodiert das Blech und wird schwarz. In Abbildung 5.21 (c) ist die schwimmende Probe nach 22 Stunden gezeigt. Die Luftsicht war über die Messung dauerhaft vorhanden und vergrößerte sich aufgrund des Recharging-Effektes. Die Probe wurde nach 22 Stunden aus dem Wasser entfernt. Ein Vergleich der Probe vor und nach dem Experiment ist in Abbildung 5.21 (d) und (e) gezeigt. In dem dauerhaft trockenen Bereich erfolgte keine Korrosion. Vereinzelte Stellen zeigen durch die rötliche Verfärbung leichte Ansätze einer Rostbildung. Diese sind mit kleinen zurückbleibenden Wassertropfen bei der manuellen Erstellung der initialen Luftsicht zu Beginn der Messung erklärbar. In dem dauerhaft benetzten Bereich ist das ehemals silbrige Blech komplett schwarz gewor-

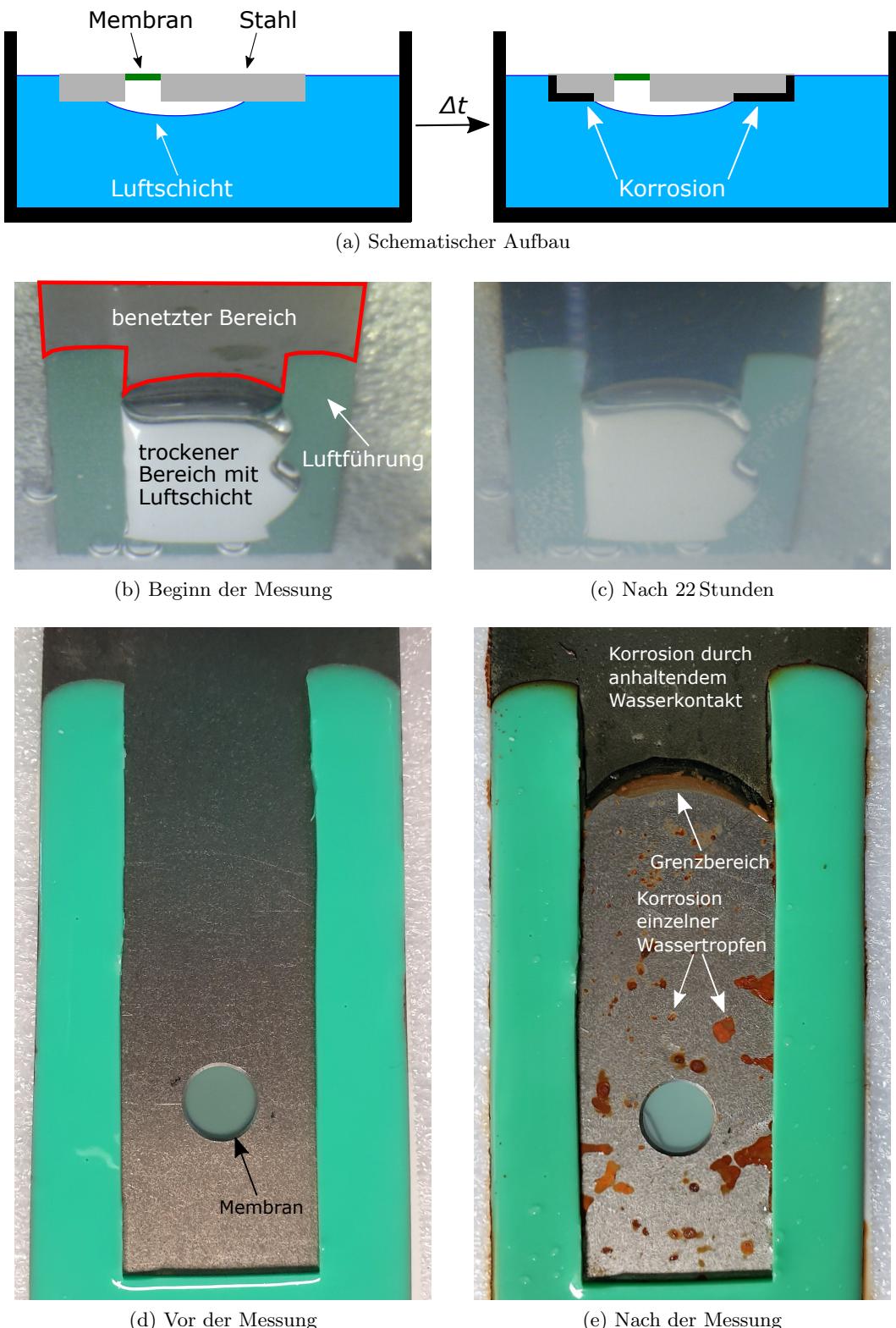


Abbildung 5.21: Einsatz einer Luftsicht als Korrosionsschutz. Wie in (a) schematisch gezeigt, wird ein Teil des Stahlbleches dauerhaft trocken gehalten, der restliche mit Wasser benetzte Teil korrodiert mit der Zeit. Die Luft zu Beginn (b) wurde manuell aufgefüllt, die Umrandung aus Silikon diente als Führung. Im benetztem Bereich veränderte sich während der Messung in (c) die Farbe des Stahls von silbrig zu schwarz. Der Vergleich der Stahlprobe vor und nach der Messung in (d) und (e) veranschaulicht die Wirkung der Luftsicht als Schutzfilm. In dem dauerhaft benetztem Bereich wurde das ehemals silbrige Blech vollständig schwarz. Der Übergang von trockenem zu nassem Bereich ist am Streifen mit den unterschiedlichen Farben erkennbar. Hier vergrößerte sich die Luftsicht während des Experiments durch den Recharging-Effekt. Im dauerhaft trockenem Bereich erfolgte keine großflächige Veränderung des Stahls. Die rötlichen Stellen sind mit kleinen, zurückbleibenden Wassertropfen bei der Erstellung der initialen Luftsicht erklärbar.

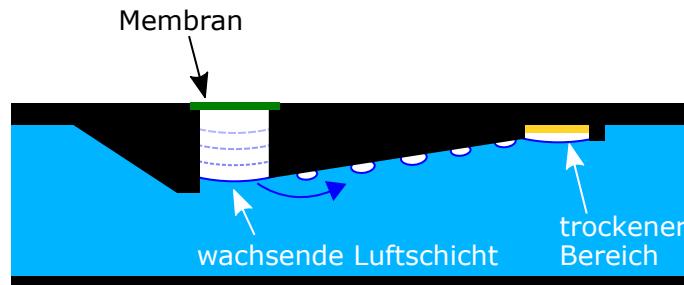


Abbildung 5.22: Transport einer Luftsicht unter Wasser. Unterhalb einer Membran nimmt eine Luftsicht kontinuierlich zu. Die aus der Führung überstehende Luft wird entlang einer schrägen Ebene in einen separaten Bereich abgetragen. In diesem trockenen Bereich könnten zum Beispiel empfindliche Sensoren verbaut sein. Auch könnten dort chemische Reaktionen autark ablaufen die Sauerstoff aus der Atmosphäre benötigen. Durch die Membran wäre eine kontinuierliche Auffüllung des trockenen Bereiches gewährleistet.

den. Der Übergang von trockenem zu benetzten Bereich ist anhand des Streifens mit unterschiedlichen Farben erkennbar. In diesem Bereich fand die Vergrößerung der Luftsicht während der Messung statt. Mit diesem Experiment wurde gezeigt, dass eine Luftsicht unter Wasser als Schutz einer unbehandelten Oberfläche vollständig ohne den Einsatz von weiteren Lacken einsetzbar ist.

Des Weiteren kann der Recharging-Effekt auch zur kontinuierlichen Erzeugung eines Luftvolumens in einer flüssigen Phase benutzt werden. Durch geschickte Geometrien wird ein gezielter Transport der wachsenden Luftsicht unterhalb der Membran an benötigte Orte ermöglicht. Dies wird schematisch in Abbildung 5.22 vorgestellt. Die Luftsicht unterhalb der Membran nimmt durch den Recharging-Effekt kontinuierlich zu. Wenn die Luftsicht über die Führung ragt, lösen sich einzelne Luftblasen ab und strömen entlang einer abgeschrägten Ebene in den Bereich, welcher trocken gehalten werden soll. In diesem Bereich könnte die Luftsicht zum Beispiel empfindliche Bauteile wie Sensoren gegen Korrosion oder biologischen Bewuchses schützen. Ebenfalls könnte in diesem Bereich eine chemische Reaktion gezielt ablaufen, die Sauerstoff aus der Atmosphäre benötigt. Somit würde durch den Recharging-Effekt diffusiv benötigte Reaktanten zu dem gewünschten Reaktionsort bringen. Nachdem der Effekt vollständig autonom abläuft, ist ein Einsatz unabhängig von einer sonstigen Energieversorgung vorstellbar.

5.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue Möglichkeit gezeigt, eine dauerhaft stabile Lufthaltung unter Wasser zu erzeugen. Die beobachtete und untersuchte Lufthaltung verhindert nicht nur das diffusive Verschwinden einer Luftsicht unter Wasser, sondern kann je nach Rahmenbedingungen die Luftsicht vergrößern. Der neu entdeckte Effekt wird Recharging-Effekt genannt. Hierbei wird die Kommunikation einer Luftsicht unter Wasser mit der Atmosphäre durch die Membran beschrieben. Die Membran ist permeabel gegenüber den Atmosphärengasen. Herrscht auf den beiden Seiten der Membran eine Luftfeuchtedifferenz ΔrH , entsteht ein Unterschied im chemischen Potential in den Luftsichten und ein diffusiver Prozess beginnt. Hierbei wird eine Anpassung der Luftfeuchte auf beiden Seiten der Membran angestrebt. Dieser gerichtete Diffusionsprozess hält an, bis die Luftfeuchte auf beiden Seiten der Membran ausgeglichen ist oder sich ein Stabilitätsgleichgewicht mit einem Druckunterschied einstellt, welcher das unterschiedliche chemische Potential ausgleicht. Die gängige Theorie bezüglich der Stabilität von Luftsichten unter Wasser bei statischen Bedingungen wurde mit diesem Wissen erweitert und experimentell verifiziert.

Durch die Abtragung der Luftfeuchte oberhalb einer schwimmenden Membran und der

kontinuierlichen Verdunstung des Wassers in eine Luftsicht unterhalb der Membran, kann eine Luftfeuchtedifferenz ΔrH aufrechterhalten werden. Somit ist es auch möglich, bei Membranen, welche permeabel für Wasserdampf sind, einen Recharging-Effekt zu messen. In diesem Kapitel wurden Membranen aus Silikon verwendet. Diese zeigten einen ausgeprägten Recharging-Effekt. Es wurden die maximal erreichbaren Wassertiefen bestimmt, bei denen eine stabile Lufthaltung möglich ist. Ebenso wurden Wachstumsraten der Luftzunahme durch den Recharging-Effekt ermittelt. Die Abhängigkeiten des Effektes bezüglich Membrandicke und Temperaturen wurden ausgewertet. Neben einer Betrachtung verschiedener Polymere auf eine Eignung als Membran wurde auch eine Abschätzung zur Leistung gemacht. Abschließend wurden Einsatzmöglichkeiten einer solchen, sich erneuernden, dauerhaften stabilen Luftsicht aufgezeigt.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Lufthaltung künstlicher Oberflächen unter Wasser. Lufthaltende Oberflächen können zur Reibungsreduktion von Schiffen oder beim Flüssigkeitstransport durch Rohre genutzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit wäre die Ummantelung eines Körpers mit einer schützenden Luftsicht gegenüber biologischem Bewuchs oder korrosiver Medien. Hauptkriterium für den Einsatz einer solchen Luftsicht ist ihre Stabilität. Sowohl im überströmten Fall als auch bei ruhendem Wasser werden im Anwendungsfall Oberflächen benötigt, welche eine dauerhaft stabile Luftsicht gewährleisten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Stabilität von Luftsichten zunächst im dynamischen Fall untersucht. In einer Kooperation mit dem Lehrstuhl Strömungsmechanik der Universität Rostock wurde das Verhalten der Luftsicht von künstlich erstellten Oberflächen untersucht. Diese Proben wurden mithilfe von Stereolithographie und anschließenden Abformungsprozessen hergestellt. Die untersuchten Oberflächen wiesen senkrecht stehende Säulen von 1 mm Höhe und einem varierten Durchmesser von 250 µm bis 500 µm auf. In einem Strömungskanal wurde bei allen Proben eine stabile Luftsicht beobachtet bis ihre individuelle, kritische Grenzgeschwindigkeit erreicht war. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wurde die Luftsicht kontinuierlich abgetragen. Die größte erreichte, kritische Grenzgeschwindigkeit betrug $u_{\text{krit.}} = 2,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Bei der Analyse der Überströmung wurde ein sich wiederholender Verlustmechanismus entdeckt. Dabei wurden drei Trends festgestellt. Beim Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit veränderte sich die optische Beschaffenheit der nun instabilen Luftsicht. Im stabilen Zustand wirkt die Luft-Wasser-Grenzsicht wie ein Spiegel, sie besitzt eine durchgängige Helligkeit und eine gleichmäßige Krümmung. An einer instabilen Luftsicht verändert sich die Reflexion innerhalb der zeitlichen Mittlung der Auswertungsaufnahmen von einer glatten, spiegelnden Grenzfläche zu einer matt wirkenden Fläche. An der Luft-Wasser-Grenzsicht erfolgt die Überströmung nun nicht mehr laminar, eine vermehrte Bildung von Wirbeln ist erkennbar. Es wird vermutet, dass diese Wirbel mikroskopisch große Luftmengen in das Wasser abtragen, welche die beobachtete, kontinuierliche Reduktion der Luftsicht bewirken.

Mit dem zweiten Trend der Luftabtragung bei einer Überströmung wird der Ort der abgetragenen Luftsicht beschrieben. Der lufthaltende Teil der Probe wurde in voneinander getrennte Kompartimente unterteilt. Die abgetrennten Luftsichten können folglich nicht miteinander kommunizieren. Die Kompartimente wurden unterteilt in drei Abschnitte entlang der Strömungsrichtung: die beginnende Kompartimentwand, die Strecke zwischen den Kompartimentwänden und die abschließende Kompartimentwand. Die Abtragung der Luftsicht erfolgte entgegengesetzt der Strömung, beginnend unmittelbar vor der abschließenden Kompartimentwand. Direkt hinter der beginnenden Kompartimentwand war

die Luftsicht am stabilsten, entlang der freien Strecke zwischen den Wänden entstanden einzelne Verwirbelungen, welche sich aufsummieren und die Luft-Wasser-Grenzschicht in das Kompartiment an der abschließenden Kompartimentwand eindrückten. Von dort wurde auch die Luftsicht in dem Kompartiment komprimiert und es erfolgte eine lokale Benetzung. Durch kleiner werdende Kompartimente ließ sich die beste Stabilitätssteigerung erreichen. Hierbei wurden Kompartimente der Länge von 17,5 mm herab zu 1,5 mm untersucht. Durch die Reduzierung der Kompartimentlänge wurde eine Erhöhung der kritischen Grenzgeschwindigkeit von $0,75 \frac{m}{s}$ auf $2,5 \frac{m}{s}$ erreicht.

Der dritte Trend, der sich bei der Analyse der Überströmungsergebnisse zeigte, war die Funktion der Säulen innerhalb eines Kompartiments. Dabei wurden verschiedene Säulengeometrien und Durchmesser untersucht. Die Säulen waren auf einem quadratischen Gitter mit gleichbleibenden Abständen in den Kompartimenten verteilt. Im ruhenden Zustand wurde die Luft-Wasser-Grenzschicht wie ein Zeltdach über die Säulen aufgespannt. Bei der Überströmung erfolgte der Luftverlust weiterhin zuerst bei der abschließenden Kompartimentwand. Erst nachdem der Bereich zwischen der letzten Säulenreihe gleichmäßig benetzt war, wurde die Luftsicht zwischen der vorletzten und letzten Säulenreihe abgetragen. Der Luftverlust erfolgte somit zeilenweise senkrecht zur Strömungsrichtung. Bei Beendigung der Überströmung wurde ausschließlich bei zylindrischen Säulen mit einem Durchmesser von 500 μm beobachtet, dass sich die verbleibende Luftsicht erneut über die Probe gleichmäßig verteilte. Bei den anderen untersuchten geometrischen Formen blieb die Luftverteilung nach Beendigung der Strömung erhalten, sodass benetzte Bereiche weiterhin nass blieben.

Mit diesen Erkenntnissen wurden neue Proben entworfen. Ziel hierbei war eine Reduktion der Abmessungen der Mikrostrukturierung. Als Ausgangslage dienten industriell verfügbare Mikrostrukturen, welche bereits großflächig hergestellt werden. Ein Hakenband des Herstellers Velcro zeigte in Vorexperimenten eine Lufthaltung durch die vorliegende Mikrostrukturierung. Das Hakenband besteht aus einer reihenförmigen Anordnung einzelner Haken mit einer Höhe von 450 μm , einer Breite von 150 μm und einer Länge von 500 μm . Die Haken sind in gegenläufigen Reihen angeordnet und besitzen einen Mittelpunktabstand in Längsrichtung von 1050 μm , in Querrichtung von 350 μm . Insgesamt liegt eine Strukturdichte von circa 260 Haken pro Quadratzentimeter vor.

Durch eine Weiterentwicklung des stereolithographischen Prozesses wurde die Hakenbandstruktur um wabenförmige Kompartimente zur Stabilisierung der Lufthaltung erweitert. Anschließend erfolgte mittels beschriebener Replikationsmethoden die Umwandlung des kompartimentierten Hakenbandes in ein flexibles, hydrophobes Silikon.

Die auf diese Art und Weise erstellten Silikon-Hexagon-Haken-Elemente (SHH-Elemente) enthielten eine hexagonale Wabenstruktur mit 20 Haken pro Kompartiment. Durch die intrinsische Hydrophobizität des Silikons hielten diese Proben ohne eine zusätzliche Beschichtung unter Wasser Luft. Die Elemente hatten die Abmessungen von $22 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ und konnten in gleichbleibender Qualität in großer Anzahl produziert werden. Durch ein Zuschneiden oder Zusammensetzen einzelner SHH-Elemente zu einer größeren Fläche wurden großflächige, lufthaltende Proben erstellt.

In einem eigens dafür entworfenen, rechteckigen Durchflusskanal wurde der Einfluss der Luftsicht auf die Durchflussrate untersucht. Der Kanal besaß auf zwei Innenseiten jeweils eine lufthaltende Fläche von $30 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, die Höhe des Innenquerschnitts konnte variiert werden. Die lufthaltende Fläche betrug, je nach gewählter Höhe, 46% bis 48% der gesamten, überströmten Fläche des Kanals. Die größte Erhöhung der Durchflussmenge mit

$6 \pm 2\%$ wurde bei einem Durchflussquerschnitt von $0,2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ gemessen. Somit wurde gezeigt, dass sich die hergestellten Mikrostrukturen für eine Reibungsreduktion eignen.

Des Weiteren wurde die Langzeitstabilität der Lufthaltung an den SHH-Elementen in zwei Varianten untersucht. Im dynamischen Fall wurde im Durchflusskanal bei einem konstanten hydrostatischen Druck von 1 mbar und einer mittleren Überströmungsgeschwindigkeit von $\bar{u}_{0h} = 135,8 \pm 1,7 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ innerhalb von 64 Stunden kein Luftverlust beobachtet. Im Gegensatz dazu verschwand die Luftsicht im statischen Fall diffusiv bei einer Eintauchtiefe von 10 cm über einen Zeitraum von 149 Stunden. Die Eignung der beschriebenen Proben ist somit für geringe Wassertiefen oder geringe Einsatzzeiten gegeben.

Um die Grenzen der Stabilität der Luftsicht besser zu verstehen, wurden ebenfalls SHH-Elemente schwimmend auf eine Wasseroberfläche gelegt. Die lufthaltende Mikrostrukturierung zeigte nach unten zur Wasserseite. Dabei konnte beobachtet werden, dass die anfänglich bis zu den Spitzen der Mikrostrukturierung reichende Luftsicht unterhalb dieser Proben kontinuierlich zunahm. Die Luftsicht vergrößerte sich so weit, bis der zusätzlich erzeugte Auftrieb die Probe anhob und ein Teil der angesammelten Luftsicht entwich. Die verbleibende Luftsicht nahm instantan weiter zu. Dieser Vorgang erfolgte über 400 Tage im Labor bei einem offenen System. Hiermit wurde erstmalig nicht nur die Stabilität einer Luftsicht gezeigt, sondern auch deren eigenständige diffusive Zunahme. Dieser Prozess wurde Recharging-Effekt genannt.

Der Recharging-Effekt wurde in dieser Arbeit intensiv untersucht. Zur Erklärung des Recharging-Effekts wurde ein theoretisches Modell zur Langzeitstabilität von Luftsichten unter Wasser weiterentwickelt und mit speziell entworfenen Experimenten verifiziert.

Im ursprünglichen Modell zur Stabilität einer Luftsicht unter Wasser diffundieren Gasmoleküle von der vom Wasser umschlossenen Luftsicht in die Atmosphäre und umgekehrt. Eine Langzeitstabilität kann lediglich erreicht werden, wenn der Innendruck in der Luftsicht dem Druck der Atmosphäre entspricht. Da sich der Innendruck in der Luftsicht aus dem Druck der Wassersäule, dem Krümmungsdruck der Luft-Wasser-Grenzsicht und dem Druck der Atmosphärengase zusammensetzt, sind bisher lediglich nach innen gewölbte Luftsichten unter Wasser stabil. Im Fall des Recharging-Effekts kommuniziert die Luftsicht unter Wasser durch eine Membran, welche in den meisten Fällen der Rückseite der Probe entspricht, mit der Atmosphäre. Liegt auf beiden Seiten der Membran ein Gradient der Luftfeuchtigkeiten vor, so wirkt dieser wie bei der Osmose als chemisches Potential. Es entsteht ein gerichteter, diffusiver Strom der restlichen Atmosphärengase durch die Membran, um den Potentialunterschied auszugleichen. Resultierend daraus wird die gängige Stabilitätsgleichung für diffusionsstabile Luftsichten unter Wasser mit der Luftfeuchtigkeitsdifferenz erweitert.

Im beobachteten Fall des schwimmenden SHH-Elements diente die Probe selbst als Membran. In der Luftsicht unter Wasser besteht eine hohe Luftfeuchtigkeit. Oberhalb der Membran liegt eine Luftfeuchtigkeit von 30 % bis 70 % vor. Der Gradient der Luftfeuchte führte beim beschriebenen Experiment zu einer gerichteten Diffusion, sodass die Luftsicht unterhalb der Membran zu nahm. In weiteren Experimenten wurde die entwickelte, modifizierte Stabilitätsgleichung verifiziert. Durch den maximalen Druckunterschied der Luftfeuchten von 27 mbar bei Raumtemperatur wurden langzeitstabile Luftsichten in einer Wassertiefe von 23 cm realisiert.

Bei der Untersuchung des Recharging-Effektes wurden zwei Kenngrößen in Abhängigkeit der Membrdicke und der Temperatur untersucht. Die erste Kenngröße war die erreich-

bare Druckdifferenz p_{end} des Innendrucks zum Atmosphärendruck im diffusiven Gleichgewicht. Bei kleineren Druckdifferenzen vergrößert sich die Luftsicht so lange, bis die Druckdifferenz, beispielsweise durch die Zunahme des Wasserdruckes auf die Luftsicht, erreicht ist. Die zweite Kenngröße ist die Recharging-Rate Φ , welche die Luftzunahme durch die Membran angibt.

Zur Bestimmung der Zusammenhänge des Recharging-Effekts mit der Membrandicke, wurden Membranen der Dicke 1,1 , 2,1 sowie 5,7 μm hergestellt. Die Messung erfolgte an einem standardisierten Messaufbau mit gleichbleibenden Bedingungen oberhalb der Membran. Die Messdauer betrug bis zu 475 Stunden. Anhand der Messdaten wurden zwei Trends beobachtet. Je dicker die Membran ist, desto größere Druckdifferenzen sind im Stabilitätsgleichgewicht erreichbar. Gegenläufig nimmt die Recharging-Rate Φ mit zunehmender Membrandicke ab. Somit erzeugt die Diffusion durch dünnere Membranen eine höhere Rate der Luftzunahme, die erreichbare Druckdifferenz im Gleichgewichtszustand ist jedoch geringer als bei einer dickeren Membran. Die größte, gemessene Recharging-Rate pro Membranfläche bei Raumtemperatur betrugt $\Phi(20^\circ\text{C}) = 1,36 \pm 0,05 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$. Durch die Steigerung der Temperatur, erhöhten sich sowohl die Recharging-Rate Φ als auch die erreichbare Druckdifferenz p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht. Es ergab sich eine maximale Recharging-Rate bei 80°C von $\Phi(80^\circ\text{C}) = 8,86 \pm 1,06 \frac{\text{mm}}{\text{h}}$.

Diese Trends konnten durch die Analyse der einzelnen diffusiven Prozesse des Recharging-Effekts erklärt werden. Insgesamt handelt es sich um einen dreistufigen, diffusiven Prozess. Die Membran ist hierbei nicht semipermeabel gegenüber Wassergasmolekülen. Im ersten Schritt diffundieren Wassergasmolekülen durch die Luft-Wasser-Grenzsicht in die Luftsicht unterhalb der Membran und erzeugen eine hohe Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich können die Wassergasmoleküle durch die Membran in die Atmosphäre diffundieren. Die relative Luftfeuchtigkeit unterhalb der Membran wird von dem Zusammenspiel der material- und dickenabhängigen Diffusionsrate der Membran, der grenzflächenabhängigen Verdunstungsrate von Wasser und der Sättigung der Luftfeuchte oberhalb der Membran bestimmt. Im zweiten Prozessschritt wird die Luftfeuchtigkeit oberhalb der Membran betrachtet. Trägt beispielsweise die Konvektionsströmung die nachkommenden Wassergasmoleküle ab, reduziert sich die Luftfeuchte oberhalb der Membran und ein Gradient in den Partialdrücken der Luftfeuchten entsteht. Die unterschiedlichen Partialdrücke erzeugen analog zur Osmose ein unterschiedliches chemisches Potential auf beiden Seiten der Membran. Dieser Gradient im chemischen Potential wird im dritten Prozessschritt durch die gerichtete Diffusion der restlichen Atmosphärengase ausgeglichen. Folglich nimmt die Luftsicht unterhalb der Membran diffusiv zu.

Der Recharging-Effekt ermöglicht somit eine stabile Luftsicht aufgrund der Verdunstung von Wasser und der Abtragung der Luftfeuchte oberhalb der Membran. Wird ein Teil der Luftsicht zum Beispiel durch eine temporäre Störung abgetragen, so wird diese durch den Effekt wiederhergestellt. Da in einem offenen System die Abtragung der Luftfeuchte oberhalb der Probe kontinuierlich durch die Konvektionsströmung geschieht, läuft der Prozess vollkommen eigenständig ab. Die benötigte Energie zur Erstellung und Erneuerung der Luftsicht wird durch die Verdunstungsenergie des Wassers sowie die Windenergie, welche die Konvektionsströmung aufrechterhält, bereitgestellt. Da beide Energieformen in der Umwelt frei verfügbar sind, könnte der Recharging-Effekt eine Vielzahl von eigenständigen Anwendungen ermöglichen.

Eine potentielle Anwendung des Recharging-Effekts entsteht durch die Nutzung der dauerhaft stabilen Luftsicht. Diese ermöglicht die räumliche Trennung von Festkörper und Flüssigkeit. Zusätzlich können durch den Recharging-Effekt in Abhängigkeit der Luftfeuch-

tedifferenz und dem Druck der Wassersäule durchgängige, überspannende Luftsichten erzeugt werden. Der Festkörper ist bis auf wenige Stellen komplett durch den Luftfilm von der Flüssigkeit abgetrennt. Verschmutzungen und chemische Prozesse werden somit ihrer Kontaktfläche beraubt und können folglich nicht stattfinden. In einer solchen Trennschicht könnten beispielsweise Sensoren verbaut werden. Auch eine thermische Isolation von Festkörpern und Flüssigkeiten wäre durch eine ummantelnde Luftsicht möglich. Ebenfalls könnten über den Recharging-Effekt Atmosphärengase an bis dato schwer zugängige Stellen gebracht und kontinuierlich nachgefördert werden. An diesen Stellen könnte die Luft als Reaktant oder Inhibitor dienen.

Somit wurde in dieser Arbeit neben der Analyse von überströmten, lufthaltenden Oberflächen eine Möglichkeit gefunden, langzeitstabile Luftsichten unter Wasser durch eine Membran zu realisieren. Die Luftsicht in einem solchen System wurde über 400 Tage beobachtet. Je nach Eintauchtiefe und Probengeometrie ist es möglich, dass sich die Luftsicht durch ein gezieltes Entweichen dauerhaft erneuert. Mit dem neu entdeckten und hier beschriebenen Recharging-Effekt, erfolgt die diffusive Selbsterneuerung einer Luftsicht unter Wasser.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Gerst. Tweet vom 28. 8. 2018. https://twitter.com/astro_alex/status/1034485934920806401?lang=de, 10.03.2019.
- [2] W. Clauss und C. Clauss. *Humanbiologie kompakt*. Spektrum Akademischer Verl., Heidelberg, 2009.
- [3] D. A. Johns, G. J. Irwin, und Y. K. Sung. *An early sophisticated East Polynesian voyaging canoe discovered on New Zealand's coast*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111 (Nr. 41):14728–14733, 2014.
- [4] M. E. Aubet, M. Turton, et al. *The Phoenicians and the West: Politics, Colonies and Trade*. Journal of the American Oriental Society, 117 (Nr. 1):212, 1997.
- [5] International Chamber of Shipping. Shipping, world trade and the reduction of co₂ emissions. <http://www.ics-shipping.org/docs/default-source/resources/policy-tools/shipping-world-trade-and-the-reduction-of-co2-emissionsEE36BCFD2279.pdf?sfvrsn=20>, 2014.
- [6] Ø. Endresen, E. Sørgård, H. L. Behrens, P. O. Brett, und I. S. A. Isaksen. *A historical reconstruction of ships' fuel consumption and emissions*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 112 (Nr. D12), 2007.
- [7] R. A. Fisher. *The genetical theory of natural selection: a complete variorum edition*. Oxford University Press, 1999.
- [8] W. Barthlott, Th. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder, et al. *The *Salvinia* paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water*. Advanced Materials, 22 (Nr. 21):2325–2328, 2010.
- [9] V. Hartung, I. Medebach, und S. Walheim. *Structural plastron in relict Gondwanan moss bugs (Hemiptera: Coleorrhyncha: Peloridiidae) and its possible implications for systematics, biogeography and for the standard definition of plastron*. Arthropod structure & development, 45 (Nr. 5):422–431, 2016.
- [10] A. Balmert, H. F. Bohn, P. Ditsche-Kuru, und W. Barthlott. *Dry under water: Comparative morphology and functional aspects of air-retaining insect surfaces*. Journal of Morphology, 272 (Nr. 4):442–451, 2011.
- [11] R. S. Seymour und P. G. D. Matthews. *Physical gills in diving insects and spiders: theory and experiment*. Journal of Experimental Biology, 216 (Nr. 2):164–170, 2013.
- [12] W. H. Thorpe. *Plastron respiration in aquatic insects*. Biological Reviews, 25 (Nr. 3):344–390, 1950.
- [13] P. J. P. Goodwyn, D. Voigt, und K. Fujisaki. *Skating and diving: Changes in functional morphology of the setal and microtrichial cover during ontogenesis in *Aquarius paludum fabricius* (Heteroptera, Gerridae)*. Journal of morphology, 269 (Nr. 6):734–744, 2008.
- [14] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.-E. Melskotte, M. Brede, A. Leder, und W. Barthlott. *Superhydrophobic surfaces of the water bug *Notonecta glauca*: a model for friction reduction and air retention*. Beilstein journal of nanotechnology, 2 (Nr. 1):137–144, 2011.

- [15] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth, und W. Barthlott. *The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces.* Bioinspiration & biomimetics, 2 (Nr. 4):S126, 2007.
- [16] G. McHale, M. R. Flynn, und M. I. Newton. *Plastron induced drag reduction and increased slip on a superhydrophobic sphere.* Soft Matter, 7 (Nr. 21):10100–10107, 2011.
- [17] R. Latorre. *Ship hull drag reduction using bottom air injection.* Ocean engineering, 24 (Nr. 2):161–175, 1997.
- [18] A. Slyozkin, M. Atlar, R. Sampson, und K.-C. Seo. *An experimental investigation into the hydrodynamic drag reduction of a flat plate using air-fed cavities.* Ocean Engineering, 76:105 – 120, 2014.
- [19] M. N. Kavalenka, F. Vüllers, S. Lischker, C. Zeiger, A. Hopf, M. Röhrig, B. E. Rapp, M. Worgull, und H. Hölscher. *Bioinspired air-retaining nanofur for drag reduction.* ACS applied materials & interfaces, 7 (Nr. 20):10651–10655, 2015.
- [20] S. H. Park und I. Lee. *Optimization of drag reduction effect of air lubrication for a tanker model.* International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 10 (Nr. 4):427 – 438, 2018.
- [21] J. Jang, S. H. Choi, S.-M. Ahn, B. Kim, und J. S. Seo. *Experimental investigation of frictional resistance reduction with air layer on the hull bottom of a ship.* International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 6 (Nr. 2):363 – 379, 2014.
- [22] A. Marmur. *Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention.* Biofouling, 22 (Nr. 02):107–115, 2006.
- [23] J. Genzer und K. Efimenko. *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review.* Biofouling, 22 (Nr. 5):339–360, 2006.
- [24] C. M. Magin, S. P. Cooper, und A. B. Brennan. *Non-toxic antifouling strategies.* Materials today, 13 (Nr. 4):36–44, 2010.
- [25] J. Arnott, A. H. F. Wu, M. J. Vucko, und R. N. Lamb. *Marine antifouling from thin air.* Biofouling, 30 (Nr. 9):1045–1054, 2014.
- [26] R. Poetes, K. Holtzmann, K. Franze, und U. Steiner. *Metastable Underwater Superhydrophobicity.* Phys. Rev. Lett., 105:166104, Oct 2010.
- [27] P. Lv, Y. Xue, Y. Shi, H. Lin, und H. Duan. *Metastable States and Wetting Transition of Submerged Superhydrophobic Structures.* Phys. Rev. Lett., 112:196101, May 2014.
- [28] P. R. Jones, X. Hao, E. R. Cruz-Chu, K. Rykaczewski, K. Nandy, T. M. Schutzius, K. K. Varanasi, C. M. Megaridis, J. H. Walther, P. Koumoutsakos, et al. *Sustaining dry surfaces under water.* Scientific reports, 5:12311, 2015.
- [29] M. S. Bobji, S. V. Kumar, A. Asthana, und R. N. Govardhan. *Underwater sustainability of the “Cassie” state of wetting.* Langmuir, 25 (Nr. 20):12120–12126, 2009.
- [30] M. A. Samaha, H. V. Tafreshi, und M. Gad-el Hak. *Influence of flow on longevity of superhydrophobic coatings.* Langmuir, 28 (Nr. 25):9759–9766, 2012.
- [31] L. Bocquet und E. Lauga. *A smooth future?* Nature materials, 10 (Nr. 5):334, 2011.
- [32] R. N. Govardhan, G. S. Srinivas, A. Asthana, und M. S. Bobji. *Time dependence of effective slip on textured hydrophobic surfaces.* Physics of Fluids, 21 (Nr. 5):052001, 2009.
- [33] S. Lyu, D. C. Nguyen, D. Kim, W. Hwang, und B. Yoon. *Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures.* Applied Surface Science, 286:206–211, 2013.
- [34] C. Lee und C.-J. Kim. *Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction.* Phys. Rev. Lett., 106:014502, Jan 2011.

- [35] C. Lee und C.-J. Kim. *Wetting and active dewetting processes of hierarchically constructed superhydrophobic surfaces fully immersed in water*. Journal of Microelectromechanical Systems, 21 (Nr. 3):712–720, 2012.
- [36] B. P. Lloyd, P. N. Bartlett, und R. J. K. Wood. *Active gas replenishment and sensing of the wetting state in a submerged superhydrophobic surface*. Soft Matter, 13:1413–1419, 2017.
- [37] R. J. Vrancken, H. Kusumaatmaja, K. Hermans, A. M. Prenen, O. Pierre-Louis, C. W. M. Bastiaansen, und D. J. Broer. *Fully reversible transition from Wenzel to Cassie- Baxter states on corrugated superhydrophobic surfaces*. Langmuir, 26 (Nr. 5):3335–3341, 2009.
- [38] G. Manukyan, J. M. Oh, D. Van Den Ende, R. G. H. Lammertink, und F. Mugele. *Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces: a route towards reversible Cassie-to-Wenzel transitions*. Physical review letters, 106 (Nr. 1):014501, 2011.
- [39] S. H. Park und I. Lee. *Optimization of drag reduction effect of air lubrication for a tanker model*. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 10 (Nr. 4):427–438, 2018.
- [40] S. A. Mäkiharju, M. Perlin, und S. L. Ceccio. *On the energy economics of air lubrication drag reduction*. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 4 (Nr. 4):412–422, 2012.
- [41] F. Cucinotta, E. Guglielmino, und F. Sfravara. *An experimental comparison between different artificial air cavity designs for a planing hull*. Ocean Engineering, 140:233 – 243, 2017.
- [42] I. U. Vakarelski, D. Y. C. Chan, J. O. Marston, und S. T. Thoroddsen. *Dynamic air layer on textured superhydrophobic surfaces*. Langmuir, 29 (Nr. 35):11074–11081, 2013.
- [43] J. Lee und K. Yong. *Combining the lotus leaf effect with artificial photosynthesis: regeneration of underwater superhydrophobicity of hierarchical ZnO/Si surfaces by solar water splitting*. NPG Asia Materials, 7 (Nr. 7):e201, 2015.
- [44] D. Panchanathan, A. Rajappan, K. K. Varanasi, und G. H. McKinley. *Plastron Regeneration on Submerged Superhydrophobic Surfaces Using In Situ Gas Generation by Chemical Reaction*. ACS applied materials & interfaces, 10 (Nr. 39):33684–33692, 2018.
- [45] T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, E. N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes, und T. R. Salamon. *Reversible wetting- dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces*. Langmuir, 23 (Nr. 18):9128–9133, 2007.
- [46] T. Young. *III. An essay on the cohesion of fluids*. Philosophical transactions of the royal society of London, (Nr. 95):65–87, 1805.
- [47] S. Wang und L. Jiang. *Definition of superhydrophobic states*. Advanced Materials, 19 (Nr. 21):3423–3424, 2007.
- [48] E. Nun, M. Oles, und B. Schleich. *Lotus-effect®-surfaces*. In *Macromolecular Symposia*, Bd. 187, pages 677–682. Wiley Online Library, 2002.
- [49] L. Jiang, Y. Zhao, und J. Zhai. *A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics*. Angewandte Chemie, 116 (Nr. 33):4438–4441, 2004.
- [50] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, und Y. Ueda. *The lowest surface free energy based on- CF₃ alignment*. Langmuir, 15 (Nr. 13):4321–4323, 1999.
- [51] R. N. Wenzel. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial & Engineering Chemistry, 28 (Nr. 8):988–994, 1936.

- [52] R. Blossey. *Self-cleaning surfaces—virtual realities*. Nature materials, 2 (Nr. 5):301, 2003.
- [53] A. B. D. Cassie und S. Baxter. *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society, 40:546–551, 1944.
- [54] A. Lafuma und D. Quéré. *Superhydrophobic states*. Nature materials, 2 (Nr. 7):457, 2003.
- [55] H.-Y. Guo, B. Li, und X.-Q. Feng. *Stability of Cassie-Baxter wetting states on microstructured surfaces*. Physical Review E, 94 (Nr. 4):042801, 2016.
- [56] W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, und G. H. McKinley. *A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces*. Journal of colloid and interface science, 339 (Nr. 1):208–216, 2009.
- [57] M. Nosonovsky. *Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces*. Langmuir, 23 (Nr. 6):3157–3161, 2007.
- [58] G. Whyman und E. Bormashenko. *How to make the Cassie wetting state stable?* Langmuir, 27 (Nr. 13):8171–8176, 2011.
- [59] E. Bormashenko und G. Whyman. *On the role of the line tension in the stability of Cassie wetting*. Langmuir, 29 (Nr. 18):5515–5519, 2013.
- [60] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, und R. E. Cohen. *Robust omniphobic surfaces*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105 (Nr. 47):18200–18205, 2008.
- [61] A. L. Dubov, K. Perez-Toralla, A. Letailleur, E. Barthel, und J. Teisseire. *Superhydrophobic silica surfaces: fabrication and stability*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 23 (Nr. 12):125013, 2013.
- [62] H. Zhao, K.-C. Park, und K.-Y. Law. *Effect of surface texturing on superoleophobicity, contact angle hysteresis, and “robustness”*. Langmuir, 28 (Nr. 42):14925–14934, 2012.
- [63] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, und D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [64] S. Herminghaus. *Roughness-induced non-wetting*. EPL (Europhysics Letters), 52 (Nr. 2):165, 2000.
- [65] X. Feng und L. Jiang. *Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces*. Advanced Materials, 18 (Nr. 23):3063–3078, 2006.
- [66] D. Gandyra. *Der *Salvinia*-Effekt: Lufthaltung an biologischen und biomimetischen Oberflächen*. Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [67] C. W. Heckman. *Comparative morphology of arthropod exterior surfaces with the capability of binding a film of air underwater*. Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie, 68 (Nr. 5):715–736, 1983.
- [68] H. E. Hinton. *Plastron respiration in bugs and beetles*. Journal of Insect Physiology, 22 (Nr. 11):1529–1550, 1976.
- [69] M. R. Flynn und J. W. M. Bush. *Underwater breathing: the mechanics of plastron respiration*. Journal of Fluid Mechanics, 608:275–296, 2008.
- [70] M. Mail, A. Klein, H. Bleckmann, A. Schmitz, T. Scherer, P. T. Rühr, G. Lovric, R. Fröhlingsdorf, S. N. Gorb, und W. Barthlott. *A new bioinspired method for pressure and flow sensing based on the underwater air-retaining surface of the backswimmer *Notonecta**. Beilstein journal of nanotechnology, 9 (Nr. 1):3039–3047, 2018.
- [71] D. Gandyra, S. Walheim, S. N. Gorb, W. Barthlott, und Th. Schimmel. *The capillary adhesion technique: a versatile method for determining the liquid adhesion force and sample stiffness*. Beilstein journal of nanotechnology, 6 (Nr. 1):11–18, 2015.

- [72] M. Amabili, A. Giacomello, S. Meloni, und C. M. Casciola. *Unraveling the *Salvinia* paradox: design principles for submerged superhydrophobicity.* Advanced Materials Interfaces, 2 (Nr. 14), 2015.
- [73] M. Amabili, E. Lisi, A. Giacomello, und C. M. Casciola. *Wetting and cavitation pathways on nanodecorated surfaces.* Soft matter, 12 (Nr. 12):3046–3055, 2016.
- [74] O. I. Vinogradova. *Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces.* Langmuir, 11 (Nr. 6):2213–2220, 1995.
- [75] N. Michael und B. Bhushan. *Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable.* Microelectronic engineering, 84 (Nr. 3):382–386, 2007.
- [76] C. Gerthsen. *Gerthsen Physik.* Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 24., überarb. Aufl., Aufl., 2010.
- [77] D. Bak. *Rapid prototyping or rapid production? 3D printing processes move industry towards the latter.* Assembly Automation, 23 (Nr. 4):340–345, 2003.
- [78] M. Fischer. *Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung lufthaltender Oberflächen durch Stereolithographie.* Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [79] R. Droll. *Aufbau eines bottom-up-Stereolithographie-Systems zur Herstellung von lufthaltenden Oberflächen.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [80] C. Armbruster. *Biomimetische Oberflächen zur Lufthaltung unter Wasser: Strukturierung - Funktionalisierung - Charakterisierung.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [81] M. Fischer. *Herstellung mikrostrukturierter, lufthaltender Oberflächen und Einfluss kollektiver Effekte auf die Stabilität der Lufthaltung.* Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Begonnen 2014.
- [82] G. Zhuang und J. P. Kutter. *Anti-stiction coating of PDMS moulds for rapid microchannel fabrication by double replica moulding.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 21 (Nr. 10):105020, 2011.
- [83] I. Medebach. *Entwicklung einer flexiblen, lufthaltenden Oberfläche und Untersuchung der Luft-Wasser-Grenzfläche bei Überdruck.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [84] D. J. Segelstein. *The complex refractive index of water.* Doktorarbeit, University of Missouri-Kansas City, 1981.
- [85] B. Edlén. *The refractive index of air.* Metrologia, 2 (Nr. 2):71, 1966.
- [86] B. Böhnlein. *Nukleation, Aufbau und Stabilität von Luftsichten an künstlichen, lufthaltenden Oberflächen.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [87] M. Henn. *Charakterisierung ausgewählter Siloxane zur Herstellung submarin lufthaltender Oberflächen.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [88] Wacker Chemie AG. Technische Daten zu Elastosil M4601 A/B. <https://www.wacker.com/cms/de/products/product/product.jsp?product=9125>, 26.02.2019.
- [89] N. Shadskiy. *Untersuchung der Reibungsreduktion von Wasser in rechteckigen Strömungskanälen mit lufthaltender Oberfläche.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [90] H. Bruus. *Theoretical microfluidics,* Bd. 18. Oxford university press Oxford, 2008.
- [91] D. Held. *Verhalten von viskosen Medien in Rohren mit lufthaltender Innenbeschichtung.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [92] T. Brüstle. *Untersuchung der Strömung von Wasser in Rohren mit lufthaltender Innenbeschichtung.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [93] R. Schade. *Herstellung und Charakterisierung von unter Wasser lufthaltenden Oberflächen im Kontakt mit Öl.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.

- [94] H. Oertel. *Strömungsmechanik : Grundlagen – Grundgleichungen – Lösungsmethoden – Softwarebeispiele*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 6., überarbeitete und erweiterte Aufl., 2011.
- [95] A. Marmur. *Underwater superhydrophobicity: theoretical feasibility*. Langmuir, 22 (Nr. 4):1400–1402, 2006.
- [96] W. Konrad, C. Apeltauer, J. Frauendiener, W. Barthlott, und A. Roth-Nebelsick. *Applying Methods from Differential Geometry to Devise Stable and Persistent Air Layers Attached to Objects Immersed in Water*. Journal of Bionic Engineering, 6 (Nr. 4):350 – 356, 2009.
- [97] N. A. Patankar. *Thermodynamics of trapping gases for underwater superhydrophobicity*. Langmuir, 32 (Nr. 27):7023–7028, 2016.
- [98] M. Xu, G. Sun, und C.-J. Kim. *Infinite lifetime of underwater superhydrophobic states*. Physical review letters, 113 (Nr. 13):136103, 2014.
- [99] E. J. Lobaton und T. R. Salamon. *Computation of constant mean curvature surfaces: Application to the gas–liquid interface of a pressurized fluid on a superhydrophobic surface*. Journal of Colloid and Interface Science, 314 (Nr. 1):184 – 198, 2007.
- [100] Q.-S. Zheng, Y. Yu, und Z.-H. Zhao. *Effects of Hydraulic Pressure on the Stability and Transition of Wetting Modes of Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, 21 (Nr. 26):12207–12212, 2005.
- [101] E. Lisi, M. Amabili, S. Meloni, A. Giacomello, und C. M. Casciola. *Self-Recovery Superhydrophobic Surfaces: Modular Design*. ACS Nano, 12 (Nr. 1):359–367, 2018. PMID: 29182848.
- [102] W. Henry. *III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (Nr. 93):29–274, 1803.
- [103] A. L. Buck. *New equations for computing vapor pressure and enhancement factor*. Journal of applied meteorology, 20 (Nr. 12):1527–1532, 1981.
- [104] C. E. Mortimer. *Chemie : das Basiswissen der Chemie : 410 Abbildungen, 545 Formelbilder*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 12., korrigierte und aktualisierte Aufl., 2015.
- [105] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 5. Aufl., 2017.
- [106] S. J. Metz, W. J. C. Van de Ven, J. Potreck, M. H. V. Mulder, und M. Wessling. *Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes*. Journal of Membrane Science, 251 (Nr. 1-2):29–41, 2005.
- [107] P. Wang, R. Qiu, D. Zhang, Z. Lin, und B. Hou. *Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection*. Electrochimica Acta, 56 (Nr. 1):517–522, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Kontaktwinkel Θ auf einer ebenen, homogenen Oberfläche	4
2.2 Unterteilungen der Benetzungsgröße	4
2.3 Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter	5
2.4 Benetzungsverhalten verschiedener Oberflächenprofile	6
2.5 Biologisches Vorbild <i>Salvinia molesta</i>	7
2.6 Scherströmung ohne und mit einer zusätzlicher Luftschicht.	8
2.7 Strömungsprofil in einem Rohr nach Hagen-Poiseuille	8
3.1 Aufbau des Stereolithographen sowie ein gedrucktes Objekt	12
3.2 Abformungsprozess aus einem Urpositiv	13
3.3 Herstellung der Membranproben	15
3.4 Schematischer Aufbau zur gravimetrischen Messung einer Luftschicht unter Wasser	16
3.5 Schematischer Aufbau zum Vergleich von Druck- und Auftriebsmessung .	18
3.6 Vergleich Auftriebsmessung mit Druckmessung	19
4.1 Strömungskanal in Rostock	22
4.2 Messschlitten für Überströmungsmessungen	22
4.3 Beschichtung der Überströmungsproben	23
4.4 Detailaufnahme der verschiedenen Säulengeometrien	24
4.5 Verhalten der Lufthaltung bei Überströmungsgeschwindigkeiten bis $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.	25
4.6 Überströmungsverhalten einer Kompartimentprobe mit Säulen	26
4.7 Überströmungsverhalten bei zulaufender Säulengeometrie.	27
4.8 Überströmungsverhalten bei dünnerer Säulengeometrien	28
4.9 Überströmungsverlauf bei verschiedenen Kompartimentgrößen	29
4.10 Verlustmechanismus der Luftschicht bei Überströmung	31
4.11 Varianten industriell hergestellter Mikrostrukturen	33
4.12 Lufthaltung von beschichteten Hakenband	34
4.13 Strukturierung eines Hakenbandes mittels Photopolymerisation	34
4.14 Hakenband mit verschiedenen Kompartimentgrößen	35
4.15 Haftungsprobleme bei der Kompartimentierung von Hakenband.	36
4.16 Lufthaltung eines Hakenbandreplikats aus Epoxidharz	37
4.17 Belichtungsprozess zur Erstellung von Wänden mit Überhängen	38
4.18 Herstellung von Silikonproben	39
4.19 Details der SHH-Elemente	39
4.20 Flexibilität von SHH-Elementen	40
4.21 Messaufbau des Durchflusskanals	41
4.22 Durchflussmenge \dot{V} bei verschiedenen Kanalquerschnitten.	42
4.23 Beschichtetes Modellboot	45
4.24 Testfahrt des Modellbootes	45
4.25 Beschichtung und Testfahrt eines stromlinienförmigen Profils	46
4.26 Dynamische Langzeitmessung im Durchflusskanal	48
4.27 Statische Langzeitmessung mit vollentsalztem, Atlantik- und Nordseewasser	49

5.1	Beobachtung einer sich erneuernden Luftsicht	54
5.2	Zusammenhang zwischen gelöster Konzentration und Partialdruck oberhalb einer Flüssigkeit	56
5.3	Krümmungsdruck einer Luft-Wasser-Grenzfläche bei einer eingetauchten Kavität	56
5.4	Stabilitätszustand durch konkave Krümmung	57
5.5	Stabilitätszustand unter Berücksichtigung einer Luftfeuchtedifferenz	58
5.6	Vorexperiment zum Recharging-Effekt	60
5.7	Schematischer Messaufbau zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung	61
5.8	Messung zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung	62
5.9	Messergebnis zur Verifizierung der Stabilitätsgleichung	63
5.10	schematischer Messaufbau zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ	65
5.11	Messaufbau zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ	66
5.12	Messdaten zur Bestimmung der Recharging-Rate Φ	66
5.13	Schematischer Messaufbau zur Untersuchung des Recharging-Effektes in Abhängigkeit der Membrandicke.	68
5.14	Recharging Messung einer 5, 7 μm Membran	70
5.15	Dickenabhängigkeit des Recharging-Effektes	71
5.16	Temperaturabhängigkeit des Recharging-Effektes	74
5.17	Normierte Recharging-Raten Φ_{norm} über die Temperatur	75
5.18	Schematische Darstellung der diffusiven Prozesse des Recharging-Effekts	78
5.19	Vergleich der Luft-Wasser-Grenzflächen	80
5.20	Überspannende Luftsicht als Trennschicht	86
5.21	Einsatz einer Luftsicht als Korrosionsschutz	87
5.22	Transport einer Luftsicht unter Wasser	88

Tabellenverzeichnis

4.1	Messergebnisse des Durchflusskanals.	43
5.1	Luftfeuchte unterhalb den Membranen rH_{LS} , Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht und die normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke	72
5.2	Luftfeuchte unterhalb den Membranen rH_{LS} , Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht und die normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke bei $T_2 = 50 \pm 1^\circ\text{C}$	73
5.3	Normierte Recharging-Rate Φ_{norm} in Abhängigkeit von der Membrandicke bei $T_3 = 80 \pm 1^\circ\text{C}$	73
5.4	Luftfeuchtedifferenz unterhalb den Membranen ΔrH und der Druck p_{end} im Stabilitätsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Membrandicke	79
5.5	Diffusionskonstanten von Wassergasmoleküle und Stickstoff, sowie deren Verhältnis zueinander für verschiedene Polymere	83

