

# **Mikro- und Nanoabformlithographie zur kontinuierlichen Herstellung großflächiger, funktionaler Oberflächen**

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  
Robert Droll, M.Sc.

Tag der Einreichung: 28. Juni 2023  
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 2023

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Nienhaus





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Natürliche, lufthaltende Oberflächen	5
2.2	Benetzung von Oberflächen	6
2.2.1	Oberflächenspannung und Krümmungsdruck	6
2.2.2	Benetzung idealer Festkörperoberflächen und Kontaktwinkel	9
2.2.3	Kontaktwinkel-Hysterese	10
2.3	Lufthaltung unter Wasser	13
2.3.1	Mechanische Betrachtung der Lufthaltung	13
2.3.2	Einflüsse der Gasdiffusion auf die Lufthaltung	14
2.3.3	Abhängigkeit vom Sättigungsgrad der im Wasser gelösten Gase	17
2.3.4	Kompartimentierung	18
2.4	Hydrodynamik und Reibungskraft	19
2.4.1	Grundlagen der Hydrodynamik	19
2.4.2	Laminare Rohrströmungen	21
2.4.3	Turbulente Strömung durch Rohre	22
2.4.4	Strömungswiderstand einer überströmten Platte	24
2.5	Reibungsreduktion durch eine Luftschicht	24
<b>3</b>	<b>Herstellungsprozesse und Messmethoden</b>	<b>27</b>
3.1	Herstellung von strukturierten Oberflächen	27
3.1.1	Stereolithographie	28
3.1.2	Laserlithographie	29
3.1.3	Thermische Rastersondenlithographie	31
3.2	Messmethoden	32
3.2.1	Kontaktwinkelmessung	32
3.2.2	Messung des Sättigungsgrads	34
<b>4</b>	<b>Mikro- und Nanoabformlithographie</b>	<b>37</b>
4.1	Verwendete Strukturierung und deren Grenzen	38
4.2	Abformung und deren Grenzen	42
4.2.1	Abformung in Duroplast und Silikonelastomer	42
4.2.2	Grenzen der Abformung in Duroplast und Silikonelastomer	47
4.2.3	Abformung in thermoplastischen Materialien	48
4.3	Beschichtung und deren Anwendung	51

<b>5</b>	<b>Kontinuierliche Mikro- und Nanoabformlithographie</b>	<b>55</b>
5.1	Konzept zur kontinuierlichen Abformung	55
5.2	Prozesse zur Herstellung einer großflächigen Gussform	56
5.2.1	Verdopplungs-Prozess	57
5.2.2	Kachel-Prozess	60
5.2.3	Vergleich beider Gussform-Prozesse durch stückweise Abformung	62
5.3	Prozess zur kontinuierlichen Herstellung einer funktionalen Oberfläche	63
5.3.1	Herstellung einer rotierbaren Gussform	63
5.3.2	Kontinuierliche Herstellung einer funktionalen Oberfläche	64
5.3.3	Schutz der strukturierten Oberfläche gegen mechanische Belastung	67
5.3.4	Kontinuierliche Herstellung einer funktionalen Silikonelastomer-Folie	69
5.3.5	Silikonelastomer-Folie aus kontinuierlicher Herstellung zur Beschichtung eines Containerschiffes	72
<b>6</b>	<b>Anwendung als unter Wasser lufthaltende Folie</b>	<b>73</b>
6.1	Theoretische Berechnungen	73
6.2	Methode zur Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe	75
6.2.1	Aufbau zur automatisierten Beobachtung der Lufthaltung	76
6.2.2	Automatisierte Auswertung der Aufnahmen	78
6.2.3	Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe	79
6.3	Einfluss des Wasser-Sättigungsgrads auf die Lufthaltung	81
6.3.1	Lufthaltung bei untersättigtem Wasser	81
6.3.2	Aufbau zur Erzeugung einer konstanten Überkonzentration	83
6.3.3	Lufthaltung bei übersättigtem Wasser	84
6.4	Lufthaltung unter realen Bedingungen im Meerwasser auf großen Flächen	87
6.5	Verhinderung von Fouling durch lufthaltende Oberflächen	91
6.6	Lufthaltung bei großen Reynolds-Zahlen	92
6.7	Methoden zur Quantifizierung der Reibungsreduktion unter Wasser	97
6.7.1	Kraftmessung einer überströmten Platte	97
6.7.2	Reibungsreduktion durch Riblets	99
6.7.3	Druckabfall im ebenen Kanal	100
6.7.4	Druckabfall im Rohr-Strömungskanal	106
6.7.5	Drehmomentmessung bei Taylor-Couette-Strömung	111
<b>7</b>	<b>Anwendung als optisches Gitter</b>	<b>119</b>
7.1	Lithographische Herstellung von Nanostrukturen	119
7.2	Abformung von Nanostrukturen	122
7.3	Thermoplastische Abformung von Nanostrukturen	124
7.4	Beugung durch kontinuierlich abgeformte Nanorillen	125
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>vii</b>

<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>xxi</b>
<b>Anhang</b> . . . . .	<b>xxiii</b>



# 1 Einführung

*20 Restaurants, 25 Bars und Lounges, ein Theater, ein Kino, ein Casino, eine Diskothek, ein Wasserpark mit mehreren Riesenrutschen, eine Einkaufsstraße, ein Fitnesscenter, ein Sportplatz, eine Minigolfanlage, ein Friseursalon, vier Swimmingpools, ein Krankenhaus und ein Park mit 12.000 Pflanzen.*

Was sich wie die Werbung einer Kleinstadt für mögliche Neubürger liest, muss auf dem Kreuzfahrtschiff *Wonder of the seas* zwischen Karibik und Nordsee hin- und herbewegt werden [1]. Das Schiff mit 362,0 m Länge, 47,4 m Breite und bis zu 9,3 m Tiefgang gilt seit Indienstellung im Jahr 2022 als größtes Passagierschiff der Welt (Stand Mai 2023), gemessen an der Bruttoreaumzahl (BRZ oder GT für engl. *Gross tonnage*) von 236.857 und an der nominellen Passagierzahl von 5.734. Ob es unverzichtbar ist, die Unmengen an Unterhaltungsmöglichkeiten quer über den Atlantik zu transportieren, liegt wohl im Ermessen jedes Einzelnen.

Nicht verzichtbar sind heutzutage in jedem Fall die mitunter noch größeren Handelsschiffe für den weltweiten Warenverkehr. Das weltweit größte Containerschiff (Stand Mai 2023), *MSC Irina*, kann auf seiner Route zwischen Quingdao (China) und Hamburg 24.346 Zwanzig-Fuß-Standardcontainer (TEU) transportieren [2]. Dafür übertreffen die Maße von 399,9 m Länge, 61,3 m Breite und bis zu 17,0 m Tiefgang das größte Kreuzfahrtschiff deutlich, bei einer etwa gleich großen BRZ von 236.184. Über 90 % des weltweiten Warenverkehrs wird über den Seehandel abgewickelt [3]. Grund dafür ist der geringe spezifische Energieverbrauch, also Energieeinsatz pro transportierter Ladung, und die damit verbundenen Emissionen [4]. So können große Gütermengen mit wenig Personal über sehr große Strecken transportiert werden, vorausgesetzt, geeignete Wasserwege sind vorhanden. Neben Containerschiffen sorgten im Jahr 2020 vor allem Tanker und Massengutfrachter für den weltweiten Seehandel in Höhe von 11,5 Gigatonnen (Gt) [5].

Wie die letzte Treibhausgas-Studie der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (IMO, für engl. *International maritime organization*) von 2020 zeigt, wurden im Jahr 2018 von der gesamten Schiffsflotte 1.076 Megatonnen (Mt) an Treibhausgasen emittiert [6]. Das entspricht im Vergleich zu 2012 mit einem Ausstoß von 977 Mt einem Anstieg um 9,6 %. Der weitaus größte Anteil macht dabei Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) mit 962 Mt (2012) bzw. 1.056 Mt (2018) aus, die in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten umgerechneten Anteile von Methan (CH<sub>4</sub>) und Stickstoffdioxid (N<sub>2</sub>O) oder weiteren Treibhausgasen sind demnach vergleichsweise gering. Mit einem Anstieg der Emissionen um bis zu 50 % im Jahre 2050 wird gerechnet, falls keine neuen Beschränkungen für Abgaswerte umgesetzt werden ("Business as usual"). Hauptgrund sind die zu erwartende Zunahme an weltweitem Wohlstand und damit Warenverkehr. Speziell die Europäische Union (EU) in Form der Europäischen Kommission

(EC) hat es sich im *European green deal* zur Aufgabe gemacht, seine CO<sub>2</sub>-Emissionen bis 2030 wesentlich zu verringern und bis 2050 komplett klimaneutral zu werden [7]. Als Teil davon gelten in der EU Regularien (*EU Maritime MRV Regulation*), welche Schiffseigner zur Angabe von Abgasemissionen und Treibstoffverbrauch verpflichten. Ziel ist die Verringerung von Emissionen (und Verbrauch) der EU-Schifffahrt, da dieser Sektor mit 3-4 % der CO<sub>2</sub>-Emissionen einen erheblichen Anteil ausmacht [8]. Bei möglichen Einsparmöglichkeiten liegt die Wahl des Antriebsstoffes uneingeschränkt vorne [9]. So ließen im Jahr 2020 neue Regularien zum Schwefelgehalt den Anteil von Schweröl von 69 % im Vergleich zum Vorjahr auf 45 % sinken. Gleichzeitig sanken die Emissionen von 147 Mt um über 14 % auf 126 Mt, was zum Teil aber auch dem allgemein geringeren Seeverkehr durch die Covid19-Pandemie geschuldet war. Trotzdem liegt hier noch erhebliches Einsparpotential durch Flüssiggas (LNG, für engl. *Liquified natural gas*) oder Biokraftstoffe vor.

Im Programm *Horizon Europe* (ehemals *Horizon 2020 Programm*) fördert auch die Europäische Kommission Projekte zur Reduzierung von schiffsbasierten Emissionen. Am KIT wurde dafür im Projekt *AIRCOAT* eine Methode zur Mikro- und Nanostrukturierung in kontinuierlicher Herstellungsweise entwickelt. Ganz konkret sollte eine damit hergestellte Folie in der Lage sein, eine Luftschicht unter Wasser zu halten und dadurch eine Reibungsreduktion im Vergleich zur glatten Oberfläche zu ermöglichen. Diese Schicht dient bei Bewegung des Schiffes durch Wasser als Schmiermittel (sog. *Air lubrication*), um durch den verringerten Reibungswiderstand den Treibstoffverbrauch und Emissionen zu reduzieren [10].

Allerdings ist der Einsatz der Methode nicht nur auf die Funktionalisierung einer Folie zum Einsatz als lufthaltende Oberfläche beschränkt, wie in der vorliegenden Arbeit demonstriert wird. Auch der Einsatz für optische Anwendungsfälle, beispielsweise die Erzeugung von optischen Beugungsgittern, ist möglich. Erst seit kurzem sind UV-basierte Prozesse zur Mikro- und Nanostrukturierung und das Stapeln funktionaler Oberflächen auch auf einer Fläche von bis zu 300 mm<sup>2</sup> möglich [11]. Zu den Anwendungen gehören „Wafer-Level-Optik (WLO), optische Sensoren und Projektoren, Automobilbeleuchtung, Waveguides für Augmented Reality-Headsets, biomedizinische Geräte, Meta-Linsen und Meta-Oberflächen sowie Optoelektronik“. Allerdings sind UV-basierte Prozesse in stapelweiser Herstellung langsam und kostenintensiv. Die Mikro- und Nanoabformung in kontinuierlicher Herstellungsweise verspricht dagegen schnellen Durchlauf und kostengünstige Produktion.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung der Methode von der Herstellung eines Urpositivs bis hin zur kontinuierlichen Mikro- und Nanoabformung. Darüber beschäftigt sie sich mit physikalischen Experimenten zur Stabilität der Luftschicht sowie der Messung der Reibungskraft im konkreten Anwendungsfall als lufthaltende Oberfläche. Eine zweite Anwendungsmöglichkeit als im sichtbaren Teil des Lichts Beugung zeigende Folie wird außerdem demonstriert.

---

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

- In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen vermittelt, die zur Entwicklung einer technischen, lufthaltenden Oberfläche notwendig sind und wie eine solche Oberfläche Einfluss auf die Reibung zwischen Schiff und Wasser nehmen kann.
- Kapitel 3 dient dazu, lithografische Prozesse zur Probenherstellung sowie Messmethoden zu erklären, welche in den folgenden Kapiteln verwendet werden.
- In Kapitel 4 sind die Ergebnisse der Mikro- und Nanoabformlithographie zu finden. Dies beinhaltet die Herstellung von Strukturen in verschiedenen Größenordnungen, die Abformung in diversen Materialien sowie die anschließende Beschichtung der Replikat für eine Funktionalisierung.
- Kapitel 5 beschäftigt sich dann mit der kontinuierlichen Herstellung einer mikro- und/oder nanostrukturierten Folie über Abformprozesse. Dafür wird in mehreren Stufen ein Scale-Up entwickelt, der ausgehend von einem wenige cm<sup>2</sup> kleinen Urpositiv zu einer Gussform der Größenordnung 60 cm x 20 cm und schließlich zu einer kilometerlang herstellbaren Folie führt. Mehrere Quadratmeter dieser Folie werden auf der Rückseite mit einer Klebeschicht versehen und auf dem Rumpf eines Containerschiffes angebracht, um eine industrielle Großfertigung zu simulieren und deren Machbarkeit zu demonstrieren.
- Eine erste Anwendung findet die Folie als lufthaltende Oberfläche mit dem Ziel einer Reibungsreduktion. Experimente zur Stabilität der eingeschlossenen Luftschicht unter Wasser werden in Kapitel 6 erklärt. Dabei wird gezeigt, dass die Lufthaltung stark vom Sättigungsgrad des Wassers abhängig ist. Deshalb ist Lufthaltung auch in Meerwasser möglich, was bei der Beschichtung eines Forschungsschiffes und anschließender Beobachtung der Folie im Mittelmeer demonstriert wird. Dass Lufthaltung in Meerwasser eine effiziente Methode ist, um Fouling zu unterdrücken, wird an Tests mit Kieselalgen gezeigt. Mehrere Experimente zur Bestimmung der Reibungskraft geben Hoffnung, dass die Lufthaltung unter Wasser zukünftig eine Möglichkeit zur Reibungsreduktion von Schiffen wird.
- Eine weitere Anwendung finden die entwickelten Prozesse in der Herstellung von Nanorillen, welche Licht im sichtbaren Spektrum beugen und als optisches Gitter eingesetzt werden können. Die Erzeugung, Abformung und kontinuierliche Abformung dieser Nanorillen wird in Kapitel 7 erläutert.
- Schlussendlich wird in Kapitel 8 ein Fazit gezogen, inwieweit die entwickelte Methode zur kontinuierlichen Herstellung funktionaler Oberflächen durch Mikro- und Nanoabformung einen Beitrag zur aktuellen Forschung liefern kann. Dabei werden sowohl die Ergebnisse der vorigen Kapitel diskutiert als auch Vorschläge für den Einsatz der Methode für konkrete, zukünftige Folienstrukturen und deren Anwendung gegeben.





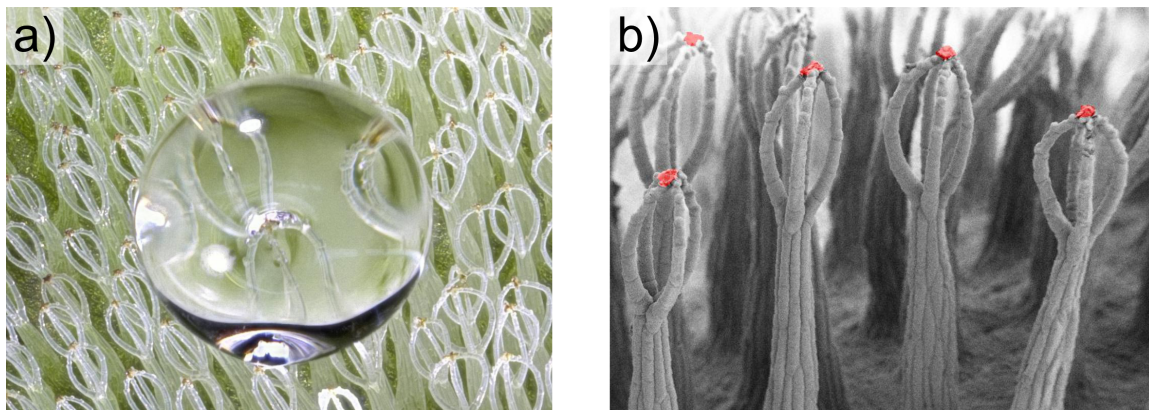
## 2 Theoretische Grundlagen

Zur Einführung werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen vermittelt, die zur Entwicklung einer technischen, lufthaltenden Oberfläche notwendig sind und wie eine solche Oberfläche Einfluss auf die Reibung mit Wasser nehmen kann. Als Motivation werden im ersten Unterkapitel zunächst biologische, lufthaltende Oberflächen vorgestellt, die sich in der Natur über Jahrhunderte hinweg entwickelt haben. An ihnen wurden in den vergangenen Jahren ausgiebig geforscht, um die Mechanismen für eine erfolgreiche Lufthaltung unter Wasser verstehen zu können. Die physikalische Beschreibung der Benetzung bzw. Nicht-Benetzung von festen Oberflächen wird im zweiten Unterkapitel erklärt, woraufhin im dritten Kapitel die Bedingungen für eine dauerhafte Luftschicht unter Wasser diskutiert werden. Als vierter Teil folgt eine Einführung in die Hydrodynamik und Reibung von umströmten Körpern bzw. durchströmten Rohren. Schlussendlich werden im letzten Unterkapitel Möglichkeiten aufgezeigt, wie eine Luftschicht unter Wasser zu einer Reibungsreduktion führen kann.

### 2.1 Natürliche, lufthaltende Oberflächen

In Flora und Fauna sind einige Spezies bekannt, welche sich durch eine dauerhafte Luftschicht unter Wasser auf der Blatt- bzw. Körperoberfläche auszeichnen. Was diese Oberflächen gemeinsam haben, ist ihre komplizierte Struktur und chemische Beschaffenheit. Im Lauf der Evolution haben diese Oberflächen ihren Trägern einen Vorteil gegenüber konkurrierenden Arten oder Fressfeinden verschafft. Beispiele sind die Reibungsreduktion bei *Notonecta glauca* aus der Familie der Rückenschwimmer, über dessen Flügeloberseiten die Strömungsgeschwindigkeit im Vergleich zur ebenen Oberfläche stark vergrößert ist [12] oder das Atmen unter Wasser, z.B. bei *Salvinia molesta* aus der Gattung der Schwimmfarne, welche über mehrere Wochen eine Luftschicht aufrechterhalten kann [13]. So erfolgreich die Arten in ihrer jeweiligen Disziplin auch sind, so komplex ist jeweils die dafür nötige lufthaltende Oberfläche, wie Abbildung 2.1 zeigt.

Beide Beispiele bauen auf ein hierarchisches Prinzip, es gibt also Strukturen auf mehreren Größenordnungen. Bei *Salvinia molesta* werden unter dem Lichtmikroskop zunächst Schneebecken ähnelnden Härchen (sogenannte Trichome) sichtbar, welche die Blattoberfläche übersäen (Abb. 2.1 a). Durch ihren wachsartigen Überzug mit nanoskaliger Rauigkeit wird verhindert, dass Wassertropfen zwischen sie gelangen und die Blattoberfläche benetzen. Unterstützt wird die Wasserabweisung durch hydrophile Ankerzellen an der Spitze der Trichome, welche Wassertropfen an sich binden (Abb. 2.1 b). Diese heterochemische Zusammensetzung und hierarchische Struktur wird als Salvinia-Effekt bezeichnet [13].



**Abbildung 2.1: Blattoberfläche von *Salvinia molesta*.** a) Die Blätter von *Salvinia molesta* sind übersät mit Trichomen. Auf ihnen formen sich Wassertropfen zu fast perfekten Kugeln, die von den Trichomspitzen angezogen werden. b) Die in der REM-Aufnahme eingefärbten Spitzen (rot) sind dabei hydrophil, während die restliche Oberfläche mit hydrophoben Wachszellen überzogen ist (beide aus [14]).

Entscheidend für die Lufthaltung sind dabei folgende Eigenschaften [15], welche in diesem Grundlagenkapitel begründet werden:

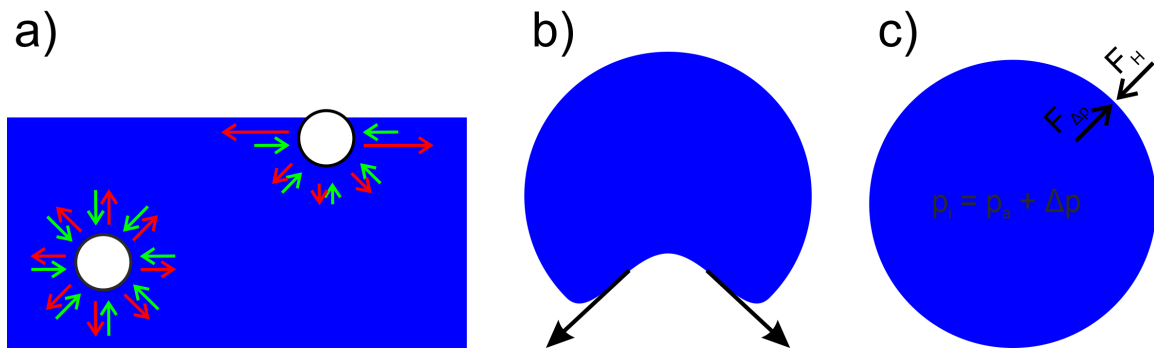
- Wasserabweisende Oberflächenchemie
- Verstärkung dieser Eigenschaft durch Nanostrukturen
- Elastische Mikrostrukturen mit Hinterschneidungen
- Wasser anziehende Moleküle an der Oberseite der Mikrostrukturen

## 2.2 Benetzung von Oberflächen

Kommen die drei klassischen Aggregatzustände fest (S, für engl. solid), flüssig (L, für engl. liquid) und gasförmig (G, für engl. gaseous) in Kontakt, findet eine Benetzung statt, es bilden sich also die drei Grenzflächen  $A_{SL}$  (fest-flüssig),  $A_{SG}$  (fest-gasförmig) und  $A_{LG}$  (flüssig-gasförmig) aus. Form und Größe der Grenzflächen werden in diesem Unterkapitel diskutiert.

### 2.2.1 Oberflächenspannung und Krümmungsdruck

Lässt man zunächst die feste Phase außer acht, so lässt sich bei Flüssigkeiten eine gewölbte Oberfläche feststellen. Wassertropfen in der Luft oder Wasser in einer Schale bilden eine Grenzfläche  $A_{LG}$  mit der Luft, welche im Gleichgewicht der Oberfläche einer Kugel bzw. eines Kugelsegments ähnelt [16]. Abweichungen von der perfekten Kugelform resultieren aus der Gravitation, welche z.B. bei genügend kleinen Wassertropfen vernachlässigt werden kann. Es liegt nahe, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, welches bei einer Kugel



**Abbildung 2.2: Oberflächenspannung beim Wassertropfen.** a) Auf ein Molekül an der Oberfläche einer Flüssigkeit überwiegen in vertikaler Richtung die anziehenden Kräfte (rot) die repulsiven Kräfte (grün). Im Inneren heben sich alle Kräfte auf (nach [17]). b) Deshalb wirkt die Oberflächenspannung als Kraft parallel zur Oberfläche. c) Im Gleichgewicht nimmt ein Wassertropfen eine perfekte Kugelform an. Der Druck im Inneren ist hierbei um  $\Delta p$  erhöht (b und c nach [16]).

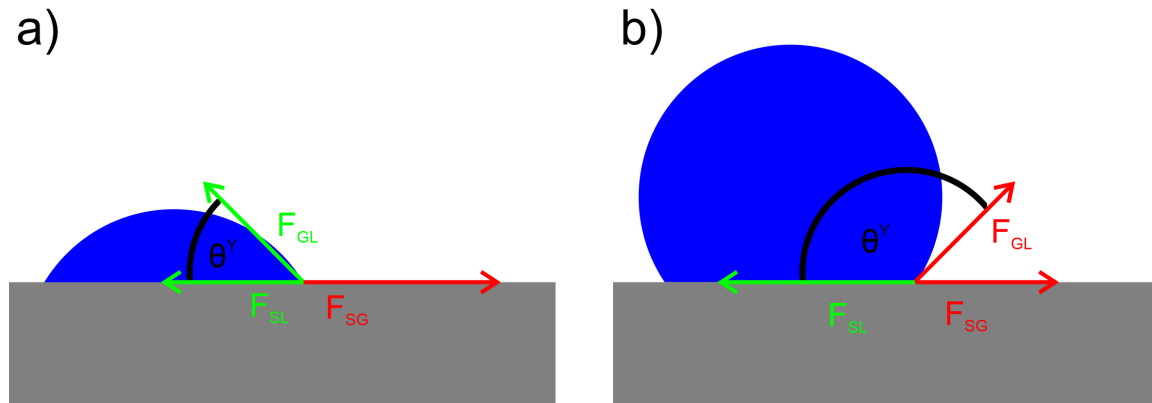
maximal ist, damit zusammenhängt. Die physikalische Beschreibung der Beobachtung gelingt mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit:

$$\gamma \equiv \text{Oberflächenspannung} ; \quad [\gamma] = \frac{\text{N}}{\text{m}} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \quad (2.1)$$

Die Oberflächenspannung ist ein Spezialfall des allgemeinen Ausdrucks Grenzflächen-spannung - also der Kräfte zwischen zwei aneinander angrenzenden Phasen - für eine flüssige und eine gasförmige Phase. Auf molekularer Ebene ist die Oberflächenspannung die resultierende Kraft pro Einheitslänge zwischen den isotropen Abstoßungskräften zwischen nahe beieinander liegenden Molekülen und den gerichteten Anziehungskräften zwischen weiter entfernten Molekülen [17]. Im Inneren der Flüssigkeit heben sich die Kräfte gegenseitig auf, die Moleküle können sich kräftefrei bewegen. Am Rand der Flüssigkeit fehlen jedoch die entsprechenden Nachbarmoleküle und die Anziehungskräfte überwiegen (siehe Abb. 2.2 a). Verlässt ein Molekül am Rand der Flüssigkeit die Kugelform, führt die resultierende Kraft zu einer Bewegung der Moleküle, bis im Gleichgewicht wieder die Kugelform steht (siehe Abb. 2.2 b und c).

Aus energetischer Sicht liegt ein Molekül am Rand der Flüssigkeit durch die wegfallenden Nachbarn auf einem höheren Energieniveau als im Flüssigkeitsinneren. Ein Molekül aus dem Inneren muss auf dem Weg nach außen Energie aufbringen, um die Bindungen zu brechen und nach außen zu gelangen. Die Oberflächenspannung ist deshalb gleich der spezifischen Oberflächenenergie und ist für feste Temperatur, Volumen und Molekülanzahl definiert als Zunahme an Gibbs-Energie pro Flächenzunahme [18]:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \frac{dF}{dl} \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.3: Young-Modell der Benetzung.** a) Hydrophile Oberfläche ( $\theta^Y < 90^\circ$ ). Ein adsorbierter Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche wird hier vernachlässigt. b) Hydrophobe Oberfläche ( $\theta^Y > 90^\circ$ ) (beide nach [21]).

Die Verbindung zur Kugelform kommt daher, dass eine Kugel die kleinste Oberfläche aller mathematischen Körper im Vergleich zum eingeschlossenen Volumen hat. Hier fehlen also die wenigsten Bindungen und die Gesamtenergie des Systems wird dadurch minimal, was dem Minimumsprinzip der Thermodynamik entspricht. Bei gleichem Gesamtvolumen ist ein großer Tropfen im Vergleich zu mehreren kleinen Tropfen energetisch günstiger, weshalb Tropfen bevorzugt agglomerieren. Bei Verkleinerung der Oberfläche entstehen also Bindungen und Bindungsenergie in Höhe von  $dE = \gamma dA$  wird frei. Andererseits erhöht sich der Druck im Inneren des Tropfens um  $\Delta p$  im Vergleich zur Atmosphäre. Die entsprechende Druckkraft  $F_p = \Delta p A$  wirkt radial nach außen auf die Grenzfläche, so dass zur Verringerung des Kugelradius Arbeit in Höhe von  $dW = F dR$  verrichtet werden muss. Der Gleichgewichtszustand liegt vor, wenn sich Energiegewinn und geleistete Arbeit aufheben ( $\gamma dA = \Delta p A dR$ ). Da bei einer Kugel  $A = 4\pi R^2$  und  $dA/A = 2 dR/R$  gilt, bestimmt sich der zusätzliche Druck über [19]:

$$\Delta p = p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}} = 2 \frac{\gamma}{R} = 2 \gamma H \equiv \text{Krümmungsdruck} \quad (2.3)$$

Dieser Zusammenhang ist als Young-Laplace-Gleichung bekannt. Dabei wurde die Ersetzung von  $1/R = H$  vorgenommen, was der mittleren Krümmung bei einer Kugeloberfläche entspricht. Die Druckdifferenz ist für eine konvexe Oberfläche definiert und deswegen positiv. Bei einer konkaven Krümmung wechseln  $p_{\text{innen}}$  und  $p_{\text{außen}}$ ,  $H$  und  $\Delta p$  werden negativ. Dieser Druck wird als Krümmungsdruck bezeichnet und sein Wert bei gegebener Oberflächenspannung hängt nur vom Krümmungsradius ab. Die Oberflächenspannung von Wasser hängt von der Temperatur ab und beträgt bei  $20^\circ\text{C}$  etwa  $72,74 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  [20]. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist in Anhang 8 erläutert.

### 2.2.2 Benetzung idealer Festkörperoberflächen und Kontaktwinkel

Während das thermodynamische Minimumsprinzip bei einer flüssig-gasförmigen Grenzfläche zu einer Kugel führt, stellt sich die Situation bei einem zusätzlichen Festkörper komplexer dar. Hier gibt es für die drei Grenzflächen die entsprechenden Grenzflächenspannungen  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  und  $\gamma_{LG}$  zu berücksichtigen. Während  $\gamma_{LG}$  im Allgemeinen einen positiven Wert hat - andernfalls würde die Flüssigkeit verdampfen - kann es vorkommen, dass eine feste Oberfläche die Flüssigkeits- oder Gasmoleküle stärker bindet als die benachbarten Flüssigkeitsmoleküle. In dem Fall ist die entsprechende Grenzflächenspannung negativ [19]. Trifft ein Flüssigkeitstropfen auf eine feste, ebene sowie chemisch homogene Oberfläche, so stellen sich nach Abbildung 2.3 im thermodynamischen Gleichgewicht eine statische Form des Tropfens und der Grenzflächen ein.

Für Glas als Festkörper ist die Grenzflächenspannung zu Wasser kleiner als zu Luft ( $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$ ). Man spricht dann von einer hohen Oberflächenspannung des Glases. Der Tropfen bildet hier eine recht große Grenzfläche mit dem Glas im Vergleich zum Volumen, da die Grenzfläche Glas/Luft klein sein muss (siehe Abb. 2.3 a). Betrachtet man einen Punkt der Kontaktlinie, wie in der Abbildung gezeigt, dann heben sich im Gleichgewicht die Kräfte der drei Grenzflächenspannungen in der Horizontalen gegenseitig auf ( $F_{SG} = F_{SL} + F_{LG} \cos(\theta^Y)$ ). Mit Gleichung 2.2 für ein Linienelement führt dieses Kräftegleichgewicht zur Young-Gleichung:

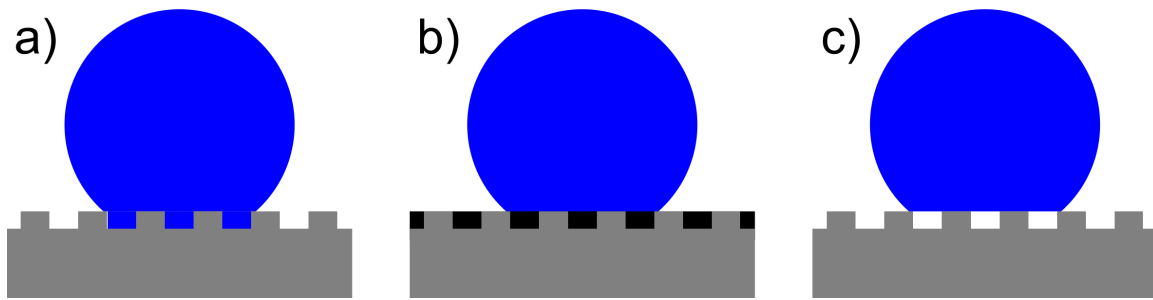
$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta^Y) \quad \Leftrightarrow \quad \cos(\theta^Y) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.4)$$

Die resultierende Normalkraft in Höhe von  $\gamma_{LG} \sin(\theta^Y)$  wird durch eine Haftkraft auf die Oberfläche kompensiert. Den eingeschlossenen Winkel nennt man Kontaktwinkel, in diesem speziellen Modell auch Young-Winkel. Oberflächen, bei denen  $\theta^Y < 90^\circ$  gilt, nennt man hydrophil. Die Oberfläche von etwa Polytetrafluorethylen (PTFE) ist dagegen hydrophob, da hier  $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$  und  $\theta^Y > 90^\circ$  gilt ("kleine Oberflächenspannung"). Das Kräftegleichgewicht führt ebenfalls zu Formel 2.4 (siehe Abb. 2.3 b). Sind  $\gamma_{SG}$  und  $\gamma_{SL}$  gleich groß, so gilt nach der Young-Gleichung  $\theta^Y = 90^\circ$ . Diese Form des Tropfens wird als indifferent bezeichnet. Ein Sonderfall liegt im Fall  $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} > \gamma_{LG}$  vor. Die Flüssigkeit versucht, die komplette Oberfläche zu bedecken, damit möglichst keine Grenzfläche  $A_{SG}$  mit hoher Oberflächenenergie entsteht. Aus mathematischer Sicht kann die Gleichung 2.4 in diesem Fall nicht erfüllt werden.

Äquivalent zum Kräftegleichgewicht kann über die Änderung der Gibbs-Energie argumentiert werden. Eine Veränderung der Tropfenform führt zu geänderten Grenzflächen und damit Energiebeiträgen. Die Gesamtänderung setzt sich aus den drei Teiländerungen zusammen:

$$dG = \gamma_{SL} dA_{SL} + \gamma_{SG} dA_{SG} + \gamma_{LG} dA_{LG} \quad (2.5)$$

Da das Volumen des Tropfens durch ein Kugelsegment beschrieben wird, gilt  $A_{SL} = \pi r^2$  und  $A_{LG} = \pi (r^2 + h^2)$ . Dabei kennzeichnet  $r$  den Grundkreisradius und  $h$  die Höhe des



**Abbildung 2.4: Benetzungsmodelle inhomogener Oberflächen.** a) Nach dem Wenzel-Modell führt eine Rauigkeit zur Verstärkung der hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften. b) Das Cassie-Modell beschreibt chemisch inhomogene Oberflächen. c) Beim Cassie-Baxter-Modell wird eine Luftschicht in den Zwischenräumen eingeschlossen (a - c nach [24]).

Tropfens. Kleine Änderungen der Form können durch Änderung des Grundkreisradius  $dr$  und der Höhe  $dh$  ausgedrückt werden, wobei das Volumen konstant sein muss ( $dV = 0$ ). Für die Änderung der drei Grenzflächen gilt dann aus geometrischen Überlegungen  $dA_{SL} = 2\pi r dr$ ,  $dA_{SG} = -dA_{SL}$  und  $dA_{LG} = 2\pi(a dr + h dh) = 2\pi r \cos(\theta) dr$ . Bei Energiezunahme ( $dG > 0$ ) zieht sich der Tropfen spontan zusammen, bei Energieabnahme ( $dG < 0$ ) breitet sich der Tropfen auf dem Festkörper aus. Im Gleichgewicht muss also  $dG = 0$  gelten, was eingesetzt in Gleichung 2.5 wieder auf Gleichung 2.4 führt [22].

### 2.2.3 Kontaktwinkel-Hysterese

Das Young'sche Modell für Benetzung idealer Oberflächen unterliegt den Einschränkungen einer homogenen, glatten, isotropen, unlöslichen, nicht reaktiven und nicht deformierbaren Festkörperoberfläche [23]. Unter idealen Bedingungen würde sich ein einheitlicher, zeitlich konstanter Kontaktwinkel gemäß Gleichung 2.4 ergeben. Wenn bei realen Kontaktwinkelmessungen (siehe Kapitel 3.2.1) der Benetzungsvorgang durch Absetzen eines Tropfens simuliert wird, kann jedoch kein einheitlicher, zeitlich konstanter Kontaktwinkel gemessen werden. Der gemessene Kontaktwinkel variiert um bis zu  $50^\circ$  und dieses Intervall wird als Kontaktwinkelhysterese (CAH) bezeichnet [22]:

$$\text{Kontaktwinkelhysterese} \equiv \text{CAH} = \theta_a - \theta_r \quad (2.6)$$

Die untere Grenze des Intervalls wird dabei rückschreitender Kontaktwinkel genannt (RCA, für engl. *receding contact angle*) und die obere Grenze fortschreitender Kontaktwinkel (ACA, für engl. *advancing contact angle*). Die Ursachen für eine Hysterese können zum einen kinetische Effekte der Grenzfläche fest/flüssig sein, bei denen der entsprechende Kontaktwinkel sich mit der Zeit ändert. Gründe hierfür sind etwa Eindringen von Flüssigkeit in Porositäten, Schwellung der Oberfläche oder Neuorientierung chemischer Oberflächengruppen [22]. Zum anderen sind häufig thermodynamische Effekte Ursache für die Kontaktwinkelhysterese, die im Wesentlichen durch eine Topographie der Ober-

fläche oder eine chemische Inhomogenität begründet sind. Einige einfache Modelle zu deren Beschreibung, jeweils ausgehend vom Young-Kontaktwinkel, sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Für eine raue Oberfläche wurde das Wenzel-Modell entwickelt [25], wobei der Flüssigkeitstropfen vollständig in die Zwischenräume eindringt (siehe Abb. 2.4 a). Im Vergleich zum Young-Modell wird der Cosinus des Kontaktwinkels dabei mit einem Rauigkeitsfaktor  $r^W > 1$  multipliziert, der dem Verhältnis aus benetzter Oberfläche zu projizierter (also ebener) Oberfläche entspricht:

$$\cos(\theta^W) = r^W \cos(\theta^Y) \quad (2.7)$$

In diesem Modell werden also hydrophile Oberflächen hydrophiler und umgekehrt hydrophobe Oberflächen hydrophober. Die Rauigkeit  $r$  sollte dabei wesentlich kleiner sein, als der Tropfendurchmesser [26]. Das Cassie-Modell (siehe Abb. 2.4 b) versucht, chemisch heterogene Oberflächen abzubilden [27]. Dabei wird die rechte Seite von Gleichung 2.4 aufgeteilt entsprechend der Anteile  $f$  der  $n$  verschiedenen Materialien. Die Summe aller Anteile muss dann 1 ergeben:

$$\cos(\theta^C) = \sum_i^n f_i \cos(\theta_i^Y) \quad (2.8)$$

Für den Fall, dass bei einer rauen Oberfläche Luft eingeschlossen wird, gibt das Cassie-Baxter-Modell (siehe Abb. 2.4 c) eine Vorhersage für den Kontaktwinkel [28]. Ausgehend von Gleichung 2.8 wird eine chemisch heterogene Oberfläche aus Festkörper (mit Kontaktwinkel  $\theta_1 = \theta^Y$ ) und Luft (mit Kontaktwinkel  $\theta_2 = 180^\circ$ ) angenommen:

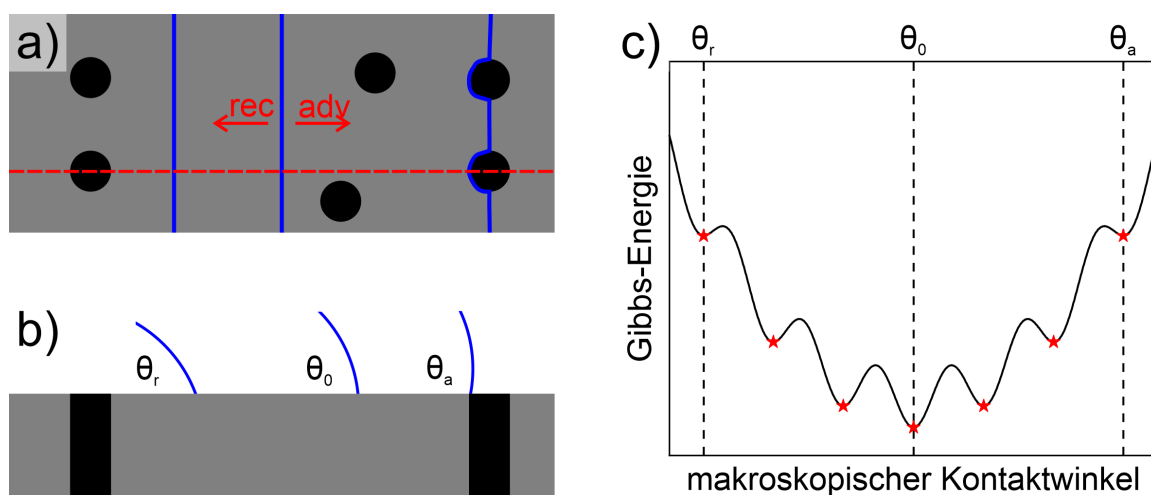
$$\cos(\theta^{CB}) = f_1 \cos(\theta^Y) - f_2 \quad (2.9)$$

$$\cos(\theta^{CB}) = r^{CB} f \cos(\theta^Y) - (1 - f) \quad (2.10)$$

Bei der originalen Gleichung 2.9 kann aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche  $\sum f_i > 1$  gelten und es besteht die Gefahr von Missverständnissen. Deshalb wird in der modifizierten Gleichung 2.9 die Rauigkeit analog zum Wenzel-Modell in einem extra Faktor  $r^{CB}$  berücksichtigt.

Diese drei einfachen Modelle haben gemeinsam, dass im Wesentlichen die Grenzfläche fest/flüssig den Kontaktwinkel bestimmt. Seit einer Veröffentlichung von 2007 besteht eine rege Diskussion, ob die Grenzfläche zu vernachlässigen ist und alleine die Wechselwirkungen an der Kontaktlinie fest/flüssig/gasförmig die Form des Tropfens und damit den Kontaktwinkel bestimmen [29]. Entlang dieser Linie weicht der lokale Kontaktwinkel aufgrund von Topographie und chemischer Inhomogenität vom makroskopischen - also experimentell bestimmbaren - Kontaktwinkel ab. In Abbildung 2.5 ist das exemplarisch für eine ebene, hydrophile Oberfläche mit hydrophoben Einschlüssen dargestellt.



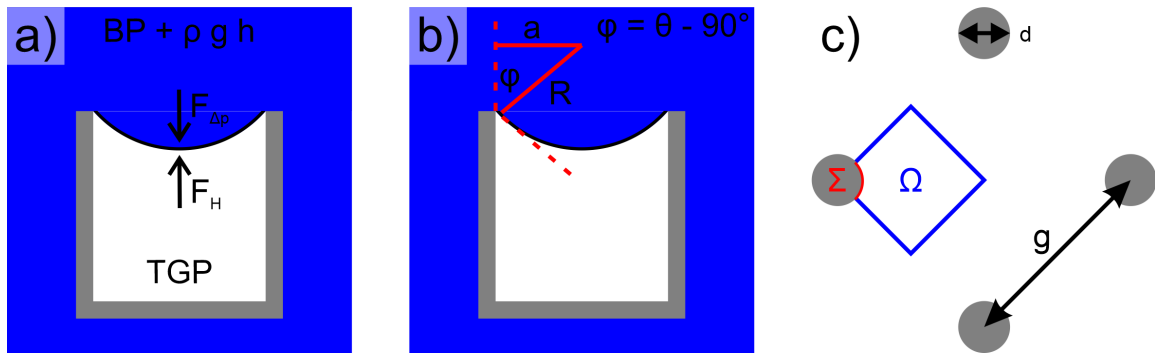


**Abbildung 2.5: Kontaktwinkelhysterese auf chemisch inhomogener Oberfläche.**

a + b) Beim Vergrößerung des Volumens (nach rechts) stellt sich über hydrophoben Stellen (schwarz) ein erhöhter Kontaktwinkel ein. Bei Verkleinerung des Volumens (nach links), wird die Kontaktlinie an der hydrophilen Oberfläche (grau) festgehalten, wodurch der Kontaktwinkel sinkt. c) Minima in der Gibbs-Energie kennzeichnen eine mögliche metastabile Tropfenform und Kontaktwinkel.  $\theta_r$  und  $\theta_a$  kennzeichnen die maximal und minimal experimentell messbaren Kontaktwinkel (a - c nach [21]).

Nimmt das Volumen des Tropfens im Experiment zu (siehe Abb. 2.5 a), so schreitet die Kontaktlinie (blau) nach rechts voran (das Zentrum des Tropfens liegt links außerhalb des Bildes). An den hydrophoben Einschlüssen wird die Kontaktlinie zurückgehalten, da das Wasser diese Stellen nicht benetzen will. Hier vergrößert sich lokal also der Kontaktwinkel (siehe Abb. 2.5 b). Verkleinert sich jedoch der Tropfen, so ändert sich zunächst nur die Tropfengröße während die Kontaktlinie gepinnt ist. Dadurch verkleinert sich der Kontaktwinkel bis zu einem Minimum, erst hier beginnt sich die Kontaktlinie zu bewegen. Energetisch gesehen bilden die Einschlüsse also Energiebarrieren, zwischen denen es mehrere metastabile Zustände gibt. ACA und RCA repräsentieren dabei den höchsten bzw. tiefsten metastabilen Zustand. Der stabilste Kontaktwinkel im globalen Minimum der Gibbs-Energie  $\theta_0$  ist experimentell durch Vibrationen zugänglich [30]. Für eine perfekt ebene Grenzfläche entspricht er  $\theta^C$  aus dem Cassie-Modell.

Noch immer gibt es kein Modell, um die CAH bei realen Oberflächen - also das Intervall der messbaren Kontaktwinkel - aus den beteiligten Grenzflächenspannungen zu beschreiben [21]. Experimentelle Bestätigungen der vorhandenen Modelle scheiterten bisher daran, dass es sehr schwierig ist, den Young-Winkel zu bestimmen. Dies wiederum hat den Grund, dass die idealen Bedingungen des Young-Modells nicht über die Zeitdauer der Messung aufrechterhalten werden können. Außerdem kann die Kontaktwinkelmessung selbst abhängen von der Tropfengröße [31] oder der Messmethode [32].



**Abbildung 2.6: Mechanisches Gleichgewicht der Luft-Wasser-Grenzfläche.** a) Bei einer stabilen Grenzfläche gleichen sich die Kräfte durch Schweredruck und Krümmungsdruck aus. b) Die Krümmung  $H$  einer zylindrischen Kavität kann aus Kontaktwinkel  $\theta$  und Radius  $a$  berechnet werden. c) Bei periodischen Säulenstrukturen lässt sich der Krümmungsradius aus Kontaktlinie  $\Sigma$  und freier Fläche  $\Omega$  der Einheitszelle berechnen (a - c nach [33]).

## 2.3 Lufthaltung unter Wasser

Ausgehend vom Kontaktwinkel an der Kontaktlinie fest/flüssig/gasförmig werden in diesem Unterkapitel Bedingungen für eine stabile Lufthaltung unter Wasser diskutiert.

### 2.3.1 Mechanische Betrachtung der Lufthaltung

Eine ebene Luft-Wasser-Grenzfläche unter Wasser kann nur unter bestimmten Bedingungen stabil sein. Die Kräfte, welche auf sie einwirken, führen im Allgemeinen zu einer Krümmung oder sogar Verschiebung der Grenzfläche, wie in Abbildung 2.6 dargestellt.

Das Kräftegleichgewicht für einen stabilen Zustand (siehe Abb. 2.6 a) ist dann analog zu Gleichung 2.3  $\Delta p = 2 \gamma H > 0$  mit  $\Delta p = p_A + \rho g h - p_G$ . Dabei steht  $p_A$  für den Druck oberhalb der Wasseroberfläche und  $p_G$  für den Druck innerhalb der eingeschlossenen Luftschicht. Außerdem bezeichnet  $\rho$  die Dichte von Wasser,  $g$  den Gewichtsfaktor und  $h > 0$  die Höhe der Wassersäule. Der Wert der Dichte ist temperaturabhängig und wird in Anhang 8 erläutert. Die Differenz zwischen hydrostatischem Druck  $p_L = p_A + \rho g h$  nach dem Pascalschen Gesetz und dem Innendruck der Luftblase muss also wieder vom Krümmungsdruck kompensiert werden. Da im thermodynamischen Gleichgewicht außerdem  $p_A$  und  $p_G$  gleich groß sind (siehe nächstes Unterkapitel), muss der Krümmungsdruck genau dem Schweredruck des Wassers entsprechen:

$$\rho g h = 2 \gamma H \quad (2.11)$$

Für eine zylindrische Kavität gilt folgender Zusammenhang zwischen der Krümmung der Grenzfläche  $H$  einerseits und Kontaktwinkel  $\theta$  und Kavitätenradius  $a$  andererseits (siehe Abb. 2.6 b):

$$H = \frac{1}{R} = \frac{\sin \phi}{a} = \frac{1}{a} \sin(\theta - 90^\circ) = -\frac{1}{a} \cos \theta \quad \begin{cases} > 0 & \text{für } \theta \in (90^\circ, 180^\circ) \\ < 0 & \text{für } \theta \in (0^\circ, 90^\circ) \end{cases} \quad (2.12)$$

Für jede Wassertiefe stellt sich also im mechanischen Gleichgewicht die Krümmung nach obiger Formel ein. Die Krümmung ist dabei nach oben begrenzt durch den ACA, nach unten durch den RCA. Wenn die Luftschicht in einer hydrophoben Kavität nach innen gekrümmt wird, dann bleibt analog zum vorigen Kapitel (Abb. 2.5) die Kontaktlinie zunächst unverändert und die Krümmung und damit der Kontaktwinkel steigen an. Überschreitet der Winkel den ACA, so rutscht die Kontaktlinie ruckartig weiter, das Wasser dringt also in die Kavität ein. Dieser Zustand ist im Allgemeinen nicht stabil (siehe nächstes Unterkapitel) und die komplette Kavität wird geflutet. Die kritische Eintauchtiefe  $h_c$ , bis zu der eine stabile Grenzfläche möglich ist, berechnet sich also mit:

$$h_c = \frac{2\gamma}{\rho g} H_{\max} = -\frac{2\gamma}{\rho g a} \cos \theta_a \quad (2.13)$$

Da die Eintauchtiefe positiv definiert ist, kann die Gleichung nur für  $\theta \in (90, 180^\circ)$  erfüllt werden, also für hydrophobe Oberflächen. Für periodische Strukturen gilt der Zusammenhang  $H = -\frac{\Sigma}{2\Omega} \cos \theta$ . Dabei bezeichnet  $\Omega$  die freie Fläche einer Einheitszelle und  $\Sigma$  die Kontaktlinie, welche diese Einheitszelle begrenzt[34]. Für kreisförmige Säulen auf einem quadratischen Gitter (siehe Abb. 2.6 c) ist dann beispielsweise die kritische Tiefe:

$$h_c = -\frac{\gamma}{\rho g} \frac{\Sigma}{\Omega} \cos \theta_a = -\frac{\gamma}{\rho g} \frac{4\pi d}{4g^2 - \pi d^2} \cos \theta_a \quad (2.14)$$

### 2.3.2 Einflüsse der Gasdiffusion auf die Lufthaltung

An der Grenzfläche zwischen Gasgemisch, z.B. Luft, und Wasser kommt es zum Austausch von Molekülen zwischen der Gasphase und der im Wasser gelösten Moleküle. Die Gasphase wird beschrieben durch den sogenannten Partialdruck der Gase  $p_i$ , deren Summe nach dem Dalton-Gesetz den atmosphärischen Luftdruck ergibt:

$$p_A = \sum_i p_{A,i} \quad \text{und} \quad p_G = \sum_i p_{G,i} \quad (\text{Dalton-Gesetz}) \quad (2.15)$$

$p_A$  bezeichnet dabei den Gesamtdruck aller Gase mit Ausnahme von Wasserdampf. Im Wasser werden diese Gase durch die Stoffmengenkonzentration der gelösten Moleküle  $c_i$  (mit  $[c] = \text{mol/L}$ ) beschrieben. Bei genügend kleinem Anteil der gelösten Gasmoleküle an der Lösung gilt das Henry-Gesetz:

$$k_i = \frac{c_i}{p_i} \quad (\text{Henry-Gesetz}) \quad (2.16)$$

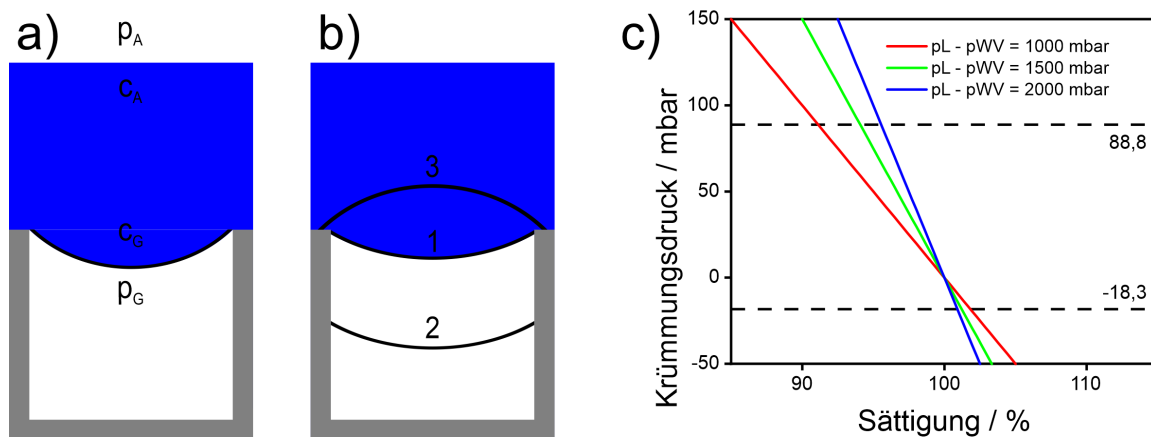
Im Gleichgewicht sind also Konzentration und Partialdruck proportional zueinander. Die Proportionalitätskonstante heißt Henry-Koeffizient und hat für jedes Gas in Wasser einen anderen Wert und ist darüber hinaus temperaturabhängig. Bei 25 °C gilt für die Löslichkeit von Sauerstoff (DO, für engl. *Dissolved oxygen*)  $k_{\text{DO}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L hPa})$  und für Stickstoff (DN, für engl. *Dissolved nitrogen*)  $k_{\text{DN}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L hPa})$  [35]. Zur Bestimmung der Koeffizienten bei anderen Temperaturen sei auf Kapitel 8 im Anhang verwiesen. Steigt der Partialdruck des Gases, so lösen sich mehr Gasmoleküle im Wasser als sich Moleküle verflüchtigen, solange bis wieder einer neuer Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Die bei einem bestimmten Partialdruck  $p_i$  im Gleichgewicht vorliegende Konzentration wird als Sättigungskonzentration  $c_i^*$  bezeichnet. Für die Atmosphären-Hauptbestandteile Stickstoff und Sauerstoff liegt die zur jeweiligen Sättigungskonzentration gehörende Stoffmengenanteil in Wasser bei  $x_i \approx 10^{-5}$ , so dass die Bedingung für die Anwendung des Henry-Gesetzes erfüllt ist. Die Gesamtkonzentration ist dann auch die Summe aller Einzelkonzentrationen:

$$c_A = \sum_i c_{A,i} \quad \text{und} \quad c_G = \sum_i c_{G,i} \quad (2.17)$$

Für Wasserdampf (WV, für engl. *Water vapor*), das ebenfalls Teil der Atmosphäre ist und im Austausch mit seiner flüssigen Phase steht, ist der Stoffmengenanteil im Gleichgewicht dagegen immer  $x_{\text{WV}} \approx 1$ , da die gelösten Gase die Gesamt-Stoffmenge der Lösung kaum beeinflussen. Der Wasserdampf-Partialdruck  $p_{\text{WV}}$  ist damit nach dem Raoult'schen Gesetz unabhängig von den gelösten Gasen und entspricht ungefähr seinem Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{WV}}^*$ . Direkt oberhalb der Wasseroberfläche ist das praktisch immer der Fall. Andernfalls kann er durch Messung der relativen Luftfeuchtigkeit  $rH$  aus dieser und dem Sättigungsdampfdruck berechnet werden ( $p_{\text{WV}} = rH p_{\text{WV}}^*$ ). Der Sättigungsdampfdruck wiederum ist temperaturabhängig und beträgt bei 20 °C ca. 23,1 mbar. Für beliebige Temperaturen findet sich die Formel zur Berechnung in Anhang 8. Bei höheren Temperaturen verdampfen - analog zum Henry Gesetz - mehr Wassermoleküle als sich im Wasser lösen und das Gleichgewicht verschiebt sich zu einem höheren Wasserdampf-Partialdruck. Da der Wasserdampf-Partialdruck die Gesamtkonzentration nicht beeinflusst, wird er separat angegeben. Der Atmosphärendruck (BP, für engl. *Barometric pressure*) und der Gesamtgasdruck einer Luftschicht in einer bestimmten Tiefe (TGP, für engl. *Total gas pressure*) sind dann die Summe aller Partialdrücke, einschließlich Wasserdampf:

$$\text{BP} = p_A + p_{\text{WV}}^* \quad \text{und} \quad \text{TGP} = p_G + p_{\text{WV}}^* \quad (2.18)$$

Mit der Kenntnis des Henry-Gesetzes lässt sich die Bedingung  $p_G = p_A$  aus dem vorigen Unterkapitel erklären und ihre Gültigkeit einschränken. Sowohl an der Wasseroberfläche als auch an der Luft-Wasser-Grenzfläche der untergetauchten Luftschicht gibt es einen ständigen Austausch von Molekülen. Von der Gasphase lösen sich Moleküle im Wasser und umgekehrt verflüchtigen sich gelöste Moleküle in die Gasphase. Der Wasserdampf-Partialdruck entspricht an beiden Stellen jeweils dem Sättigungsdampfdruck und hebt sich auf beiden Seiten auf. Für die anderen Gase gilt im Gleichgewicht jeweils das Henry-Gesetz,



**Abbildung 2.7: Diffusives Gleichgewicht bei einer zylindrischen Kavität.** a) Im Gleichgewicht gilt an den Luft-Wasser-Grenzflächen jeweils das Henry-Gesetz. Bei Konzentrationsunterschieden im Wasser gibt es einen Diffusionsstrom nach dem Fickschen Gesetz, der den Gradienten verkleinert (nach [36]). b) Die drei möglichen mechanisch stabilen Zustände: Situation 1 beschreibt den stabilen, gepinnten Zustand, Situation 2 den labilen, ungepinnten Zustand und Situation 3 den instabilen, ausgebeulten Zustand. c) Theoretischer Zusammenhang zwischen Krümmungsdruck und Sättigung für drei beispielhafte Werte von  $p_L - p_{WV}$ . Die gestrichelten Linien kennzeichnen beispielhaft den maximalen und minimalen Krümmungsdruck für ein Säulengitter mit  $d = 2,5 \mu\text{m}$  und  $g = 5 \mu\text{m}$  (b und c nach [37]).

also  $c_{A,i} = k_i p_{A,i}$  und  $c_{G,i} = k_i p_{G,i}$ , sodass netto keine Änderung der Konzentration und des Partialdrucks stattfindet (siehe Abb. 2.7 a).

Damit die Bedingung  $p_G = p_A$  erfüllt ist, muss für jedes Gas die Konzentration im gesamten Wasser konstant sein und insbesondere der Sättigungskonzentration an der Wasseroberfläche entsprechen. Ist dieses Gleichgewicht gestört, etwa weil die Grenzfläche voranschreitet (vgl. voriges Unterkapitel) und die Luftschicht damit komprimiert wird ( $p_G > p_A$ ), so lösen sich mehr Moleküle der Gasphase ins Wasser als sich umgekehrt gelöste Moleküle verflüchtigen. Netto gibt die eingeschlossene Luftschicht also Moleküle ins Wasser ab, der Druck sinkt wieder und die Konzentration des Gases an der Grenzschicht steigt. Nach dem Fickschen Gesetz gibt es aufgrund des nun im Wasser vorherrschenden Konzentrationsgradienten einen Diffusionsstrom  $\mathbf{J} = -D \mathbf{grad} c$  von der hohen zur niedrigen Konzentration, sodass der Gradient mit der Zeit abgebaut wird. Hier ist nun ebenfalls die Konzentration erhöht, sodass sich mehr Moleküle in die Atmosphäre verflüchtigen als vorher, das Wasser gast also aus. Es stellt sich dann ein neues Gleichgewicht ein, das aber nicht stabil ist (vgl. nächstes Unterkapitel). Unter der Annahme eines stationären Diffusionsstroms kann die Lebenszeit bis zum kompletten Entleeren der Kavität berechnet werden[36]:

$$t_c = C_1 + \frac{C_2}{h - h_c} \quad \text{für } h > h_c \quad (2.19)$$

Die Konstanten beschreiben dabei die Diffusion und sind abhängig von der Temperatur und vom Diffusionskoeffizient des Gases. Für  $h \leq h_c$  ist die Lebenszeit dagegen unendlich, weil die Krümmung den Schweredruck des Wassers ausgleicht und gleichzeitig  $p_G$  und  $p_A$  gleich groß sind, genauer gesagt gilt  $p_{G,i} = p_{A,i}$  für jedes Gas.

### 2.3.3 Abhängigkeit vom Sättigungsgrad der im Wasser gelösten Gase

Die mechanischen und diffusiven Ausgleichsprozesse laufen auf unterschiedlichen Zeit-Skalen ab. Während mechanische Kräfte durch Druckunterschiede im System praktisch sofort weitergegeben werden, braucht die Einstellung eines Gleichgewichts nach dem Henry-Gesetz eine gewisse Zeit. Abhängig von der Weglänge des Gradienten laufen Diffusionsprozesse zum Ausgleich von Konzentrationsgradienten im Wasser noch langsamer ab, da sie durch die Diffusionskonstante limitiert sind. Dies führt bei schnellen Änderungen des Atmosphärendrucks (im geschlossenen System auch bei langsamen Änderungen) dazu, dass die Konzentration im Wasser zwar immer noch konstant ist, aber nicht mehr der Sättigungskonzentration an der Wasseroberfläche entspricht ( $c_G = c_A \neq c^*$ ). Im diffusiven Gleichgewicht stellt sich an der Grenzfläche für jedes einzelne Gas und für die Gesamtgaskonzentration ein stabiler Sättigungsgrad  $S$  ein. Die verallgemeinerte mechanische und diffuse Bedingungen an der Grenzschicht lauten dann:

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_A + \rho g h - p_G = 2 \gamma H \quad (\text{mechanische Bedingung}) \\ S &= \frac{c}{c^*} = \frac{\text{TGP} - p_{wv}}{\text{BP} + \rho g h - p_{wv}} \quad (\text{diffusive Bedingung}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für zylindrische Kavitäten führt die mechanische Bedingung zu drei hypothetischen stabilen Zuständen (siehe Abb. 2.7 b):

1. Gepinnter Cassie-Baxter-Zustand
2. Ungepinnter Cassie-Baxter-Zustand
3. Ausdehnung der Luftschicht

Es lässt sich zeigen, dass Zustand 3 diffusiv nicht stabil ist [37]. Entweder lösen sich Gasmoleküle im Wasser, bis der gepinnte CB-Zustand erreicht ist, oder die Luftblase wächst, bis die Auftriebskraft sie abheben lässt. Für Zustand 2 gibt es nur exakt ein Wertepaar, das beide Gleichungen erfüllt. Der Zustand ist also labil, jede Störung führt zum Luftverlust. Für den gepinnten CB-Zustand gibt es jedoch mehrere Lösungen, welche eine aus den beiden Gleichungen 2.20 kombinierte Gleichung erfüllen:

$$(1 - S) (\text{BP} + \rho g h - p_{wv}) = (1 - S) (p_L - p_{wv}) = 2 \gamma H \quad (2.21)$$

Für festes  $p_L$ , also Luftdruck und Wassertiefe, gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen  $S$  und  $H$  (siehe Abb. 2.7 b). Für  $S < 1$  ist die Grenzschicht nach innen gewölbt, für  $S > 1$  stellt sich eine negative Krümmung ein. Einen Sonderfall gibt es bei  $S = 1$ , weil hier  $H = 0$

unabhängig von  $p_L$  gilt. In dem Fall gibt es also unabhängig von Struktur und Wassertiefe einen stabilen Zustand, solange der Sättigungsgrad in dieser Tiefe 100 % beträgt und  $90^\circ$  im erlaubten Intervall  $[\theta_r, \theta_a]$  liegt.

### 2.3.4 Kompartimentierung

Bei kommunizierenden Luftschichten wie angeordneten Säulen oder der Blattoberfläche von *Salvinia* kann sich Luft frei zwischen diesen Luftschichten bewegen. Ein negativer Druckunterschied  $\Delta p$ , beispielsweise durch einen niedrigen barometrischen Druck oder Verringerung der Wassertiefe, führt dann bei allen Grenzflächen zum Anwachsen jeweils einer Blase, da sich das Volumen ausdehnen kann. Übersteigt der eingeschlossene Winkel den RCA, dann verliert eine der Blasen den Kontakt zum Festkörper und bildet eine größere Blase, wobei eine Säule überspannt wird und die restlichen Blasen ihr Volumen bzw. Krümmung wieder verringern. Je hydrophiler die Oberseite der Strukturen ist, desto stabiler ist die Luftschicht gegen dieses Abschnappen [14]. Gleichzeitig wirkt die eingeschlossene Luftschicht als Feder, gegen deren Kraft die verschiebende Kraft arbeiten muss. Wird die Auftriebskraft der Blase zu groß, so schnappt eine komplette Blase ab, steigt im Wasser auf und vereinigt sich mit der atmosphärischen Luft (Abscherung).

Auch bei positivem Druckunterschied kann es zum Abschnappen kommen, wenn der hydrostatische Druck lateral einen unterschiedlichen Wert hat. Verschiebt sich an einer Stelle mit hohem Druck die Grenzfläche nach innen, so verteilt sich die Luft auf das gesamte kommunizierende Volumen und der Druck steigt. In den angrenzenden Gebieten nimmt der Druckunterschied also ab und kann sogar negativ werden, sodass dort dann eine Blase entsteht.

In beiden Fällen kann eine Stabilisierung der Luftschicht gegen Unterdruck bzw. Druckunterschiede durch eine laterale Begrenzung des eingeschlossenen Luftvolumens erreicht werden [38]. Dabei wird eine bestimmte Anzahl an Säulen räumlich von den anderen getrennt, was ein Abwandern der Luftschicht verhindert. Dieser abgetrennte Bereich wird von uns Kompartiment genannt und die Trennwand entsprechend als Kompartiment-Wand bezeichnet. Der stabilisierende Einfluss der Kompartimentierung ist unabhängig von den Strukturabmessungen wie Säulenabstand oder Periodizität. Je weniger Säulen ein Kompartiment bilden, desto kleiner wird die Gefahr eines Abscherens der Blase. Allerdings steigt bei zu kleiner Anzahl die Gefahr des Überspannens zweier Kompartimente und somit der Effekt der Kompartimentierung nicht mehr gegeben ist. Dieser Effekt wiederum kann durch die Breite der Wand beeinflusst werden.

Die Kompartimentierung unterstützt außerdem die Langzeitstabilität der Luftschicht derart, dass fehlerhafte Bereiche abgeschottet werden und Luft somit maximal aus diesem Bereich entweichen kann. Andere Kompartimente sind dadurch vor Luftverlust geschützt [39].

## 2.4 Hydrodynamik und Reibungskraft

Die Beschreibung von sich bewegenden Flüssigkeiten ist ein Teilgebiet der Strömungslehre. Dafür werden in diesem Kapitel die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung von Strömungen und verschiedene Arten von Strömungen vorgestellt. Auftretende Reibungskräfte führen dabei zu räumlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten des strömenden Fluids.

### 2.4.1 Grundlagen der Hydrodynamik

Als Abgrenzung zur Aerodynamik gilt bei Flüssigkeiten die Tatsache, dass sie im Allgemeinen inkompressibel sind, was eine zeitlich und räumlich konstante Dichte  $\rho$  bedingt, welche höher als die von Gasen ist. Die Newton'sche Bewegungsgleichung für ein Volumenelement mit Masse  $dm = \rho dV$  ist dann[19]:

$$d\mathbf{F}_{\text{ges}} = d\mathbf{F}_p + d\mathbf{F}_R + d\mathbf{F}_G = \rho dV \frac{d\mathbf{u}}{dt} \quad (2.22)$$

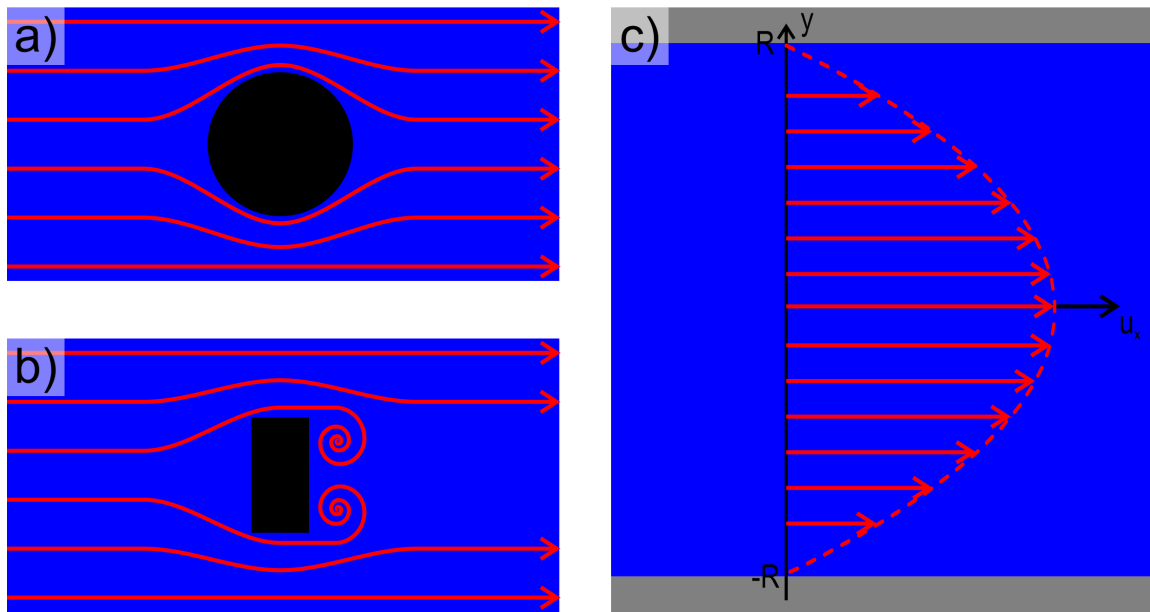
Dabei kennzeichnen  $d\mathbf{F}_p = -dV \mathbf{grad} p$  die Kraft durch Druckunterschiede, wobei ein negativer Druckgradient beschleunigend wirkt, und  $d\mathbf{F}_R$  die Summe aller Reibungskräfte auf das Volumenelement. Die Gravitationskraft  $d\mathbf{F}_G$  als vertikale Kraft kann vernachlässigt werden, wenn es sich um ausschließlich waagrechte Strömungen handelt. Die Geschwindigkeit  $\mathbf{u}$  ist allgemein abhängig von Ort und Zeit, also  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ . Von einer stationären Strömung wird gesprochen, falls die Geschwindigkeit an jedem Ort zeitlich konstant ist ( $\partial \mathbf{u} / \partial t = 0$ ). Die Ortskurve  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  eines Volumenelements nennt man Stromlinie.

Während in Gasen die Reibungskräfte im Allgemeinen klein sind, bestimmen sie in Flüssigkeiten maßgeblich das Verhalten der Strömung. Sie lassen sich unterteilen in Reibungskräfte innerhalb der Flüssigkeit und die äußere Reibung mit einer umströmten Oberfläche bzw. durchströmten Innenwand. Je nach Verhältnis von beschleunigenden Kräften, innerer und äußerer Reibungskraft bildet sich eine laminare oder eine turbulente Strömung aus. Eine laminare Strömung liegt vor, wenn die Stromlinien verschiedener Volumenelemente nebeneinander liegen und sich nicht kreuzen (siehe Abb. 2.8 a). Voraussetzung hierfür ist eine hohe innere Reibung im Vergleich zu den beschleunigenden Kräften. Umgekehrt führt die äußere Reibung bei verhältnismäßig kleiner innerer Reibung zu Turbulenzen in der Strömung (siehe Abb. 2.8 b). Als erstes Kriterium für eine laminare oder turbulente Strömung kann die dimensionslose Reynoldszahl  $Re$  gebildet werden:

$$Re_d = \frac{\rho \langle u \rangle d}{\eta} = \frac{\text{Maß für beschleunigende Kraft}}{\text{Maß für innere Reibungskraft}} \quad (2.23)$$

$\langle u \rangle$  ist dabei die über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit,  $d$  steht für eine räumliche Abmessung abhängig von der Art der Strömung und  $\eta$  ist die weiter unten beschriebene dynamische Viskosität des Fluids. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosi-





**Abbildung 2.8: Stromlinien und Geschwindigkeitsprofil im Strömungskanal.** a) Eine laminare Strömung ist gekennzeichnet durch nebeneinander verlaufenden Stromlinien. b) Bei einer turbulenten Strömung kreuzen sich Stromlinien und es kommt zu Verwirbelungen. c) Das Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Kanal- oder Rohrströmung hat im Querschnitt einen parabelförmigen Verlauf. An der Grenze zum Festkörper sinkt die Geschwindigkeit aufgrund der Haftbedingung auf 0 (a - c nach [40]).

tät wird in Anhang 8 erläutert. Kleine Reynoldszahlen ergeben sich damit für laminare Strömungen, turbulente Strömungen werden durch hohe Reynoldszahlen charakterisiert.

Um das Geschwindigkeitsprofil einer Strömung mit dem Druck in Verbindung zu setzen, eignet sich die Kontinuitätsgleichung und die Bernoulli-Gleichung für inkompressible Flüssigkeiten:

$$I = \rho Q = \text{const.} \quad (\text{Kontinuitätsgleichung}) \quad (2.24)$$

$$p + \frac{1}{2} \rho \langle u \rangle^2 = \text{const.} \quad (\text{Bernoulli-Gleichung}) \quad (2.25)$$

Die Kontinuitätsgleichung sagt aus, dass der Massenstrom  $I = dm/dt$  bzw. der Volumenstrom  $Q = dV/dt = A\langle u \rangle$  durch eine Röhre überall gleich sein muss. Die Bernoulli-Gleichung dagegen gibt an, dass die Summe aus kinetischer und potenzieller Energie eines Volumenelements entlang einer Stromlinie erhalten bleibt. Dabei ist  $p$  der statische Druck und  $1/2 \rho \langle u \rangle^2$  der Staudruck. Durch Reibung nimmt die Energie ab, und die Gleichung muss um zusätzliche Faktoren erweitert werden (siehe folgende Unterkapitel). Wichtige Arten von Strömung sind die Couette-Strömung, bei der die Flüssigkeit zwischen einer ruhenden und einer angetriebenen Oberfläche eine Scherung erfährt, und der Strömungskanal. Bei letzterem füllt die Flüssigkeit den meist runden oder rechteckigen

Kanalquerschnitt vollständig aus und wird durch einen Druckunterschied angetrieben. Idealerweise findet die Scherung zwischen sich parallel bewegenden Flüssigkeitsschichten statt, was im folgenden Kapitel erklärt wird.

### 2.4.2 Laminare Rohrströmungen

Wie erwähnt muss für eine laminare Strömung die innere Reibungskraft groß sein gegenüber der beschleunigenden Druckkraft. An der Außenseite der Strömung, d.h. an der Wand des begrenzenden Festkörpers, wird durch die wirkende Haftkraft oder äußere Reibungskraft die Geschwindigkeit des Fluids in direktem Kontakt mit dem Festkörper gleich null, dies ist die Haftbedingung der Strömungsmechanik [41]. Die innere Reibungskraft kommt dagegen durch Scherung der Flüssigkeitsschichten zustande und wird auch Schubspannungswiderstand genannt. Sie kommt daher, dass die Fluid-Moleküle durch ihre thermische Bewegung in die weiter außen liegende Nachbarschicht hineinragen und dort einen Teil ihres Impulses abgeben [19]. Gleichzeitig nehmen sie einen Impuls von der weiter innen liegenden Nachbarschicht auf. Bei Strömung in eine bestimmte Richtung gibt es also einen Geschwindigkeitsgradienten senkrecht dazu, sodass die Geschwindigkeit von der Festkörperoberfläche zur Mitte des Kanals hin zunimmt. Die Reibungskraft  $dF_R$  auf ein Volumenelement  $dV$  kann beschrieben werden durch die dynamische Viskosität und die doppelte Geschwindigkeitsableitung:

$$dF_R = \eta \Delta u \, dV; \quad [\eta] = \text{Pa s} \quad (2.26)$$

Damit sich in einer stationären Plattenströmung in x-Richtung die Geschwindigkeit eines Volumenelements zeitlich nicht ändert, muss der Druckunterschied gerade so groß sein, um die Reibungskraft zu kompensieren:  $dF_{p,x} = dF_{R,x}$ . Dann ergibt sich senkrecht dazu ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil:

$$\eta \frac{du_x^2}{dy^2} = -\frac{\partial p}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad u_x(y) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} (R^2 - y^2) \quad (2.27)$$

Wie in Abb. 2.8 c) zu sehen ist, ist der Scheitelpunkt der Parabel in der Mitte der Strömung und nimmt zum Rand hin quadratisch ab. Für ein Rohr mit kreisförmigem Querschnitt gilt die Überlegung für jede Richtungen senkrecht zur Strömungsrichtung, das Strömungsprofil ist also rotationssymmetrisch zur Strömungsrichtung. Die Geschwindigkeit wird dann Abhängigkeit vom Abstand  $r$  zur Rohrmitte angegeben. Der Volumenstrom errechnet sich gemäß dem Hagen-Poiseuille-Gesetz zu:

$$Q = A \langle u \rangle = -\frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{Hagen-Poiseuille-Gesetz}) \quad (2.28)$$

Für konstanten Querschnitt bleibt nach der Kontinuitätsgleichung die Strömungsgeschwindigkeit konstant. Für ein Rohrstück der Länge  $L$  ist der Druckgradient dann konstant und

es gilt  $-\partial p / \partial x = \Delta p / L$  mit dem Druckunterschied  $\Delta p$  über die Länge  $L$ . Für ein Rohr mit Durchmesser  $D = 2R$  oder einen ebenen Kanal mit Höhe  $H$  ergeben sich folgende Formeln [42]:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\Delta p}{L} = \frac{32\eta}{D^2} \langle u \rangle \quad (\text{Rundrohr}) \quad (2.29)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\Delta p}{L} = \frac{12\eta}{H^2} \langle u \rangle \quad (\text{Rechteckkanal}) \quad (2.30)$$

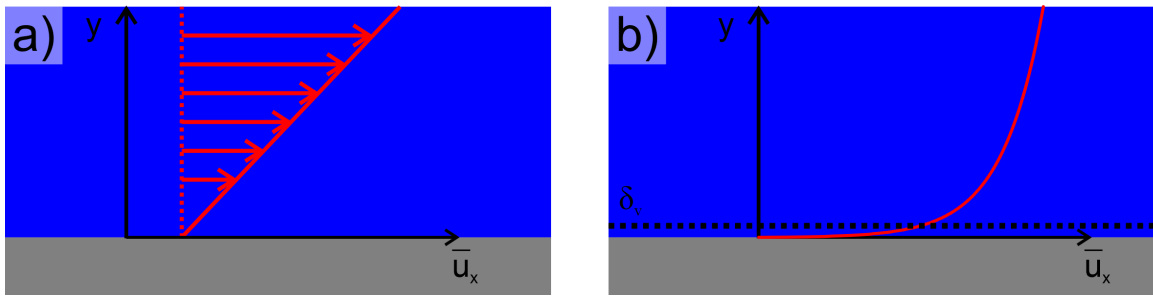
Ein Strömungskanal mit rechteckigem Querschnitt wird als ebener Kanal bezeichnet, wenn die Breite  $B$  viel größer als die Höhe  $H$  ist. Als Kriterium gilt dabei  $B/H \geq 8$ . Das volle, von  $x$  unabhängige Strömungsprofil findet sich nach einer gewissen Anlaufstrecke, der hydrodynamischen Einlaufänge  $L_{\text{hyd}}$ , welche von den Kanalabmessungen und der Reynoldszahl abhängt (siehe Anhang 8).

### 2.4.3 Turbulente Strömung durch Rohre

*„Wenn ich in den Himmel kommen sollte, erhoffe ich Aufklärung über zwei Dinge: Quantenelektrodynamik und Turbulenz. Was den ersten Wunsch betrifft, bin ich ziemlich zuversichtlich.“*

Dieses Zitat von Horace Lamb [43] aus dem Jahr 1932 zeigt, dass turbulente Strömungen lange Zeit ein großes Rätsel der Physik waren. Grund ist, dass turbulente Strömungen ein chaotisches System darstellen, d.h. kleine Abweichungen der Ausgangssituation in einem Experiment führen zu komplett anderen Ergebnissen. Charakteristisch für eine turbulente Strömung sind die kreuzenden Stromlinien der Fluid-Moleküle im Gegensatz zur laminaren Strömung. Bei Rohrströmungen werden diese Verwirbelungen am Rohreinlauf induziert, was praktisch nicht vollkommen verhindert werden kann[42]. Bei kleiner Reynoldszahl  $Re < 2000$  ist die Strömung auch bei großen Zulaufstörungen immer laminar. Bei größeren Reynoldszahlen hängt Form der Strömung von der Größe der Störung ab. In der Literatur wird für Rohrströmungen die kritische Schwelle bei  $Re_{\text{krit}} = 2300$  angesetzt. Oberhalb dieser Schwelle wird die Strömung turbulent und damit instationär, da auf die Flüssigkeitsteilchen ein Drehmoment wirkt, wodurch sie sich dreidimensional im Rohr bewegen können. Durch Stöße können sie auch einen Teil des damit korrespondierenden Drehimpulses auf andere Teilchen abgeben. In der Mitte der Rohrströmung gibt es eine zusätzliche Kraft, die Reynoldssche Spannung genannt wird. Prantl beschrieb die Ursache der Spannung durch sich bewegende Flüssigkeitspakete, die sich mit langsameren Paketen vereinen und durch die Verdrängungswirkung einen Impuls quer zu ihrer aktuellen Strömungsrichtung abgeben. Eine genaue Beschreibung der Geschwindigkeit in Strömungsrichtung  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  wird damit unmöglich und es können lediglich statistische Berechnungen über den zeitlichen Mittelwert  $\bar{u}_x$  gemacht werden.

In einer kleinen Schicht angrenzend an die Wandung, als viskose Unterschicht bezeichnet, steigt die Geschwindigkeit mit  $\bar{u}_x = y \frac{\tau_w}{\eta}$  linear an (siehe Abb. 2.9 a).  $\tau_w$  bezeichnet die Wandschubspannung und ist ein Maß dafür, wie stark sich die mittlere Strömungs-



**Abbildung 2.9: Strömungsprofil bei turbulenter Strömung.** a) In der viskosen Unterschicht verläuft der Geschwindigkeitsanstieg annähernd linear zum Abstand von der Wand (nach [44]). b) Das ganze Geschwindigkeitsprofil folgt dem Prantl'schen Wandgesetz. Dabei fällt die viskose Spannung größtenteils in der viskosen Unterschicht  $\delta_v$  genannten Zone ab (nach [42]).

geschwindigkeit direkt an der Wand ändert. Sie ist definiert über  $\tau_w = \eta \frac{d\bar{u}_x}{dy} \big|_{y=R}$ . Bei ausgebildetem Strömungsprofil lässt sich die Reibungskraft an einer Rohrrinnenfläche  $A$  berechnen durch:

$$F_w = \tau_w A = -\frac{\partial p}{\partial x} \frac{R}{2} A \quad (2.31)$$

Die Dicke der viskosen Unterschicht ist abhängig von der Wandschubspannungsgeschwindigkeit  $u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}$  und beträgt etwa  $\delta_v = 5 \frac{\eta}{\rho u_\tau}$ . Ist die Rauigkeit der Rohrrinnenwand kleiner als  $\delta_v$ , hat sie keinen Einfluss auf die Strömung und den Strömungswiderstand und es wird von einer hydraulisch glatten Oberfläche gesprochen. Das lineare Verhalten geht außerhalb der viskosen Unterschicht über in das Prantl'sche Wandgesetz [42]:

$$\frac{\bar{u}_x}{u_\tau} = \frac{\bar{u}_{x,\max}}{u_\tau} + 2,5 \ln \left( \frac{y}{R} \right) \quad (\text{Prantl'sches Wandgesetz}) \quad (2.32)$$

$\bar{u}_{x,\max}$  ist die maximale Geschwindigkeit im zeitlichen Mittel, die in der Mitte des Rohres erreicht wird. Sie steht mit der über den Querschnitt und zeitlich gemittelten Geschwindigkeit in Zusammenhang mit  $\bar{u}_{x,\max} = \langle \bar{u}_x \rangle + 3,75 u_\tau$ . Das entstehende Strömungsprofil ist beispielhaft in Abb. 2.9 b) dargestellt.

Durch die zusätzlichen Stöße geht bei einer turbulenten Strömung ständig Energie in Wärme über. Um ein volles Strömungsprofil aufrechtzuerhalten, ist ein größerer Druckunterschied als bei laminarer Strömung nötig. Damit die Bernoulli-Gleichung weiterhin gültig ist, wird ein zusätzlicher Term  $\Delta p$  eingefügt. Im Allgemeinen ist die Berechnung des Druckverlusts nur empirisch über die dimensionslose Rohrreibungszahl  $\lambda$  und die Darcy-Weisbach-Gleichung möglich:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\lambda}{d} \frac{\rho}{2} \langle \bar{u} \rangle^2 \quad \text{Darcy-Weisbach-Gleichung} \quad (2.33)$$

Hier ist wieder  $d$  die charakteristische Länge des Kanals. Beim Rundrohr ist dies der Durchmesser  $D$ , beim ebenen Kanal die Höhe  $H$ . Allgemein ist  $\lambda$  abhängig von der Reynoldszahl und lässt sich für ein hydraulisch glattes Rohr implizit berechnen [45]:

$$\lambda^{-1/2} = 2 \log(\text{Re} \sqrt{\lambda}) - 0,8 \quad (2.34)$$

Für  $\text{Re} < 2300$ , also im laminaren Fall, ist Formel 2.33 die verallgemeinerte Form von 2.30 mit  $\lambda = 64/\text{Re}_D$  für das Rundrohr bzw.  $\lambda = 48/\text{Re}_H$  für den ebenen Kanal. Die Reynoldszahl wird dabei jeweils mit der charakteristischen Länge gebildet.

### 2.4.4 Strömungswiderstand einer überströmten Platte

Bei umströmten Körpern tritt neben der Reibungskraft auch ein formabhängiger Druckwiderstand auf. Diese Druckwiderstandskraft lässt sich mit dem dimensionslosen Druckwiderstandskoeffizient  $c_p$  und der Querschnittsfläche  $A_q$  über die Formel  $F_p = c_p A_q p_s$  beschreiben. Analog dazu kann die Reibungskraft über den Reibungsbeiwert  $c_f$  angegeben werden:

$$F_w = c_f A p_s \quad (2.35)$$

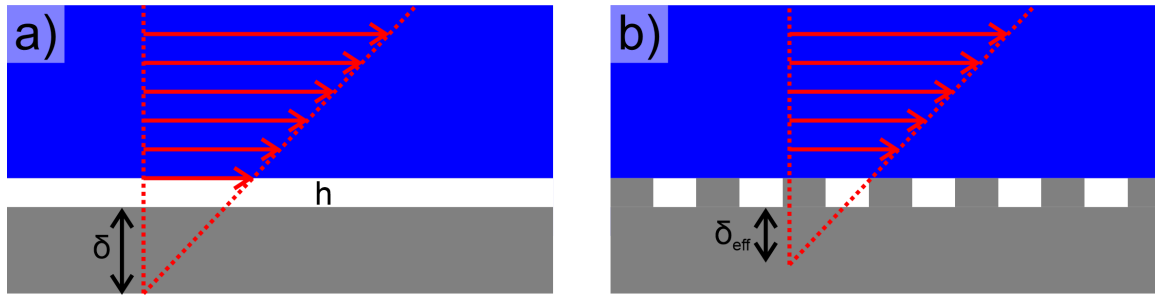
$A$  bezeichnet dabei die überströmte Fläche und  $p_s$  den weiter oben definierten Staudruck. Auch der Reibungsbeiwert ist abhängig von der Reynoldszahl, also  $c_f = c_f(\text{Re}_L)$ . Die kritische Reynoldszahl ist dabei  $\text{Re}_L = 5 \cdot 10^5$ , wobei die charakteristische Länge in diesem Fall die Plattenlänge  $L$  ist. Für den laminaren Fall ergibt sich die Abhängigkeit  $c_f = \frac{1,328}{\sqrt{\text{Re}_L}}$  (Blasius-Widerstands-Gesetz). Nach Hughes lässt sich im turbulenten Fall der Reibungsbeiwert für eine glatte Platte über folgende Formel berechnen [46]:

$$c_f = \frac{0,067}{(\log(\text{Re}_L) - 2)^2} \quad (2.36)$$

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird der Einfachheit halber die zeitlich und räumlich gemittelte Strömungsgeschwindigkeit als  $u$  bezeichnet.

## 2.5 Reibungsreduktion durch eine Luftschicht

Reibungsreduktion kann auf verschiedene Weisen definiert werden, je nachdem, welche physikalischen Größen durch das Experiment zugänglich sind. Gängige Methoden sind die Messung des Druckabfalls im Strömungskanal [47], Ermittlung der Wandschubspannung aus dem mittels Particle Image Velocimetry (PIV) gemessenen Strömungsprofil [48], Messung der Tangentialkraft auf eine Kraftmessdose [49], Ermittlung der Reibungskraft aus der Dehnung eines Biegebalkens [50] oder die Drehmomentmessung durch ein Rheometer [51][52]. Gängig ist dann die Umrechnung in die Rohrreibungszahl bzw. den



**Abbildung 2.10: Slip-Länge bei turbulenter Strömung.** a) Die Sliplänge für eine durchgängige Luftschicht beschreibt die Verschiebung des Strömungsprofils in die Wand. b) Bei einer unterbrochenen Luftschicht ist die effektive Sliplänge kleiner als bei einer durchgängigen Luftschicht (beide nach [44]).

Widerstandsbeiwert und ggfs. die Angabe einer Reibungsreduktion im Vergleich zu einer - im Normalfall glatten - Referenzoberfläche:

$$\text{DR} = 1 - \frac{c_f}{c_f^0} \quad \text{bzw.} \quad \text{DR} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (2.37)$$

Um verschiedene Messmethoden zu vergleichen und Einflüsse des experimentellen Setups auszuschließen, bietet sich alternativ die Angabe der sogenannten Slip-Länge an [44]. Sie bezeichnet die Verschiebung des Strömungsprofils hin zur Wand durch eine reibungsreduzierende Schicht. In Abbildung 2.10 a) ist nochmal das lineare Strömungsprofil der turbulenten Strömung dargestellt.

Allerdings ist der Verlauf in die Wand verschoben, da in der Luftschicht mit Höhe  $h$  zwischen Wand und Wasser die viskose Spannung schneller abfällt. Die Slip-Länge kennzeichnet die Differenz in  $y$ -Richtung mit und ohne Luftschicht, an denen jeweils gilt  $u = 0$ . Aus den Beziehungen  $y = (\tau_w/\eta)_L u$  (ohne Luftschicht) und  $y = \delta + (\tau_w/\eta)_G u$  (mit Luftschicht) und der Stetigkeit der Wandschubspannung an der Luft-Wasser-Grenzfläche lässt sich eine Gleichung für die Slip-Länge finden:

$$\delta = h \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} - 1 \right) \quad (2.38)$$

Die Slip-Länge lässt sich direkt messen, indem mittels PIV das Geschwindigkeitsprofil an der Wand ermittelt und mit einer glatten Referenzoberfläche verglichen wird [53]. Eine andere Möglichkeit ist die Ermittlung der Slip-Länge aus den weiter oben genannten Messungen der Reibungsreduktion. Für den speziellen Fall einer Hagen-Poiseuille-Strömung kann die erreichbare Reibungsreduktion in Abhängigkeit der charakteristischen Länge  $d$  aus der Slip-Länge  $\delta$  berechnet werden [47]:

$$\text{Reibungsreduktion} = \frac{3}{3 + d/\delta} \quad (2.39)$$

Wie im vorigen Kapitel erläutert, wird Lufthaltung erst durch Oberflächenstrukturierung möglich. Deshalb ist das Modell einer durchgehenden, sich in Strömungsrichtung bewegend Luftschicht nicht realistisch. Beispielfhaft ist in Abbildung 2.10 b) eine strukturierte Oberfläche zu sehen. Der reibungsreduzierende Effekt durch die Luftschicht kann dann nur an den mit Luft bedeckten Stellen stattfinden [54][55]. Auch die Krümmung der Luft-Wasser-Grenzfläche bei gepinnter Kontaktlinie hat einen Einfluss auf die Reibung. Während eine leicht negative Krümmung die Slip-Länge sogar erhöhen kann, sind bei stark negativer Krümmung oder jeder Art von positiver Krümmung die Effekte der Reibungsreduktion kleiner als bei einer ebenen Luft-Wasser-Grenzfläche[56].

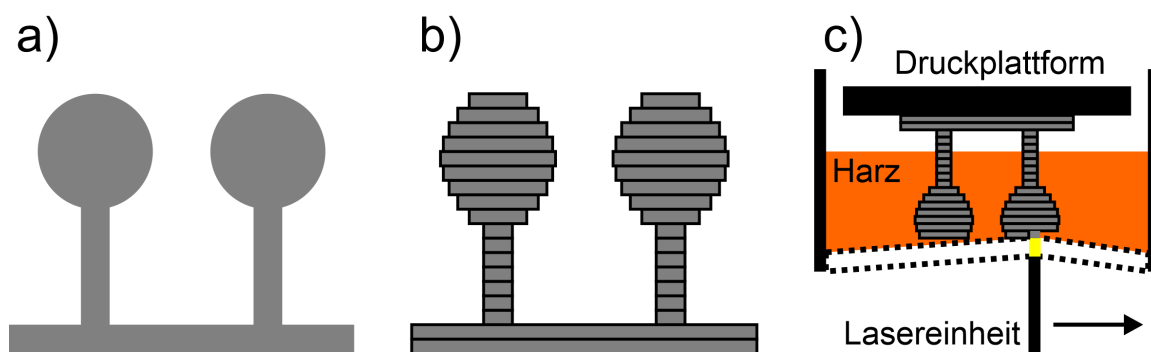
## 3 Herstellungsprozesse und Messmethoden

Dieses Kapitel dient dazu, lithographische Prozesse und Messmethoden zu erklären, welche in folgenden Kapiteln verwendet werden. Im ersten Abschnitt sind dies auf Seiten der Probenherstellung Prozesse zur Gewinnung von strukturierten Oberflächen auf verschiedenen Größenskalen. Auf der analytischen Seite werden im zweiten Abschnitt Messmethoden vorgestellt, um Proben hinsichtlich ihres Kontaktwinkels zu vermessen und Flüssigkeiten auf ihren (Sauerstoff-) Sättigungsgrad hin zu untersuchen.

### 3.1 Herstellung von strukturierten Oberflächen

Bei der Frage nach der Herstellungsmethode von lufthaltenden Oberflächen stößt man nach Kapitel 2.3 auf die Frage nach der Größenordnung der Oberflächen-Strukturierung. Für festen Advancing Contact Angle (ACA) hängt durch Gleichung 2.13 bzw. 2.14 der maximale Krümmungsdruck bei Kavitäten bzw. Säulen von den geometrischen Abmessungen ab und auch die maximale Lufthaltungstiefe bei Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts (Gleichung 2.11). Für eine Temperatur von  $T = 20\text{ °C}$  ergibt sich damit für Wasser (Oberflächenspannung  $\gamma = 72,74\text{ mN/m}$ , Dichte  $\rho = 998,16\text{ kg/m}^3$ ) auf einer strukturierten PTFE-Oberfläche (ACA  $\theta_a = 121,1^\circ$  [57]) eine kritische Eintauchtiefe von 10 cm bei Kavitäten mit einem Durchmesser von  $77\text{ }\mu\text{m}$  betragen muss. Aus der Gleichung geht hervor, je kleiner die Abmessungen der Strukturen, desto größer die maximale Lufthaltungstiefe. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Abmessungen regelmäßig sein sollten. Gibt es auf der Oberfläche unterschiedliche Abmessungen in den Strukturen, so wird die Krümmung auch bei fester Tiefe nicht einheitlich sein, was wiederum die quantitative Beurteilung sowohl in Fragen der Lufthaltung als auch der Reibungsreduktion unmöglich macht. Die maximale Lufthaltungstiefe ist dann durch diejenige Struktur mit den größten Abmessungen festgelegt. In diesem Abschnitt werden Möglichkeiten vorgestellt, um Oberflächen mit regelmäßigem Muster in verschiedenen Größenordnungen zu gewinnen. Fragen nach den chemischen und mechanischen Eigenschaften des Materials spielen hierbei vorerst nur eine untergeordnete Rolle, da im nächsten Kapitel Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung aufgezeigt werden. Die erhaltenen Teile mitsamt strukturierter Oberfläche dienen in diesen Folgeprozessen als Vorlage, sogenannte Master.





**Abbildung 3.1: Prinzip der LFS.** a) Für die Low-Force Stereolithographie (LFS) wurde zunächst ein CAD-Modell der gewünschten Struktur am Computer erzeugt. b) Dieses elektronische Modell wird mittels „Slicing“ in Schichten gleicher Dicke zerlegt („nominelle Schichtdicke“). Rundungen wurden dabei approximiert. c) In einer Wanne mit mechanisch flexiblem Boden befand sich das fließfähige Harz/Photopolymer, welches von unten durch den Boden hindurch mit einem Laserstrahl belichtet wurde und aushärtete. Die Lasereinheit spannte den Wannenboden so, dass der nominelle Schichtabstand nur senkrecht darüber erreicht wurde. Das graduelle Ablösen verringerte die Ablösekräfte zwischen Boden und Bauteil. Nachdem eine Schicht rasterförmig abgefahren wurde, wurde die Druckplattform um die nominelle Schichtdicke angehoben.

### 3.1.1 Stereolithographie

Die Stereolithographie (SL) ist ein additives Fertigungsverfahren, welches sich aufgrund der hohen Vielfalt an realisierbaren Strukturen, schnellen Durchlaufzeit und niedrigen Kosten vor allem für die Erstellung von Prototypen eignet (sog. „Rapid Prototyping“, [58]). In einem SL-Apparat („3D-Drucker“) wird dabei ausgehend von einem elektronischen Modell ein reales Objekt aus Kunstharz auf einer Plattform gedruckt. Die Low-Force Stereolithographie stellt dabei eine Modifikation des Prinzips dar, wobei auftretende Ablösekräfte der SL minimiert werden. Verwendet wurde in der vorliegenden Arbeit das Modell *Form3L* von *Formlabs* [59]. Das maximal druckbare Volumen war dabei 335 mm x 200 mm x 300 mm, es sind also direkt große Master druckbar. In Abbildung 3.1 ist das Fertigungsprinzip dargestellt.

Zunächst wurde mit der Konstruktionssoftware *Inventor Professional* von *Autodesk* ein CAD-Modell der gewünschten Struktur erstellt (siehe Abb. 3.1 a). Dieses wurde als STL-Datei exportiert, welches den Industriestandard zum Austausch von CAD-Modellen darstellt. Dabei tritt eine erste Näherung auf, denn die Oberfläche runder Körper wird in STL-Dateien in Form von Dreiecken gespeichert. Ein oder mehrere STL-Modelle konnten in der zum 3D-Drucker gehörigen Software *PreForm* importiert und bearbeitet werden. Wählbar waren die Platzierung und Orientierung der Proben, wie sie später auf der Druckplattform gedruckt wurden. Wurde ein Modell direkt auf der Plattform platziert, so waren beim Ablösen des gedruckten Teils große Kräfte nötig, weshalb eine automatische Erhöhung durch Stützstrukturen angeordnet werden konnten. Sobald alle Modelle platziert waren, übernimmt die Software das sogenannte „Slicing“. Dabei werden die Modelle in

einzelne Schichten mit einer wählbaren nominellen Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  zerlegt (siehe Abb. 3.1 b). Zwar konnten auch 50 oder 100  $\mu\text{m}$  ausgewählt werden, aber die Detailtreue von runden Strukturen in vertikaler Richtung wuchs mit abnehmender Schichtdicke.

Der eigentliche 3D-Druck entstand in einer Wanne mit gleichzeitig semitransparentem und mechanisch flexiblem Boden, welcher das Kunstharz enthält (siehe Abb. 3.1 c). In der Wanne ist eine in vertikaler Richtung (z-Richtung) steuerbare Plattform eingelassen, welche die Basis für die erste Schicht bildete. Das zunächst fließfähige Kunstharz war dabei ein Photopolymer (*Grey V4* von *Formlabs*), welches neben dem Harz (eine Mischung aus Methacrylat-monomeren und -oligomeren) einen Photoinitiator und einen Farbstoff enthielt. Zwei 250 mW-Laser waren parallel zueinander in einer lateralen Richtung (x-Richtung) durch eine Kugelumlaufspindel beweglich angebracht, in der anderen Richtung (y-Richtung) wurde ein Spiegelsystem zur Ablenkung der Laserstrahlen genutzt. So kann der Wannenboden in Form eines quadratischen Gitters mit 25  $\mu\text{m}$  x 25  $\mu\text{m}$  Kantenlänge (sog. Pixel) seriell ausgeleuchtet werden. Die Wellenlänge der Laser ist nicht bekannt, lag aber im Absorptionsintervall des Photoinitiators. Wurde die Harz-Moleküle durch den Wannenboden hindurch vom Laser bestrahlt, zersetzte sich der Photoinitiator in freie Radikale, welche ihrerseits eine Kettenpolymerisation der Mono- und Oligomere in Gang setzten, das Kunstharz erhärtete dadurch. Das fertige Bauteil bestand aus hartem Acrylat. Da der Wannenboden flexibel ist, waren die 25  $\mu\text{m}$  Abstand zwischen Plattform und Wannenboden nur senkrecht oberhalb der Lasereinheiten erreicht, während in x-Richtung davor bzw. dahinter ein Abstandsgradient bestand. Dieser Gradient wird in der LF-SL genutzt, um ein sanftes Ablösen der ausgehärteten Pixel vom Wannenboden zu ermöglichen. Sollte an einem Punkt später kein festes Material stehen, so wurde der Laserstrahl an dieser Stelle ausgeschaltet. Nachdem der Strahl den Wannenboden abgerastert hatte, wird die Druckplattform um die Dicke einer Schicht angehoben. Punkt für Punkt und Schicht für Schicht wurde so das reale Objekt aufgebaut. Das Abziehen vom Wannenboden führte zu hohen Ablösekräften, welche durch die Low-Force-Methode reduziert wurden. Es existieren auch Systeme, bei denen der Aushärtevorgang an der Flüssigkeitsoberfläche stattfindet. Durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Wölbung der Harz-Oberfläche führt jedoch zu nicht parallelen Schichten, was im verwendeten System durch das Aushärten am Wannenboden garantiert wurde [60]. Außerdem war dadurch das Volumen nach oben hin nur durch den Fahrweg der Plattform begrenzt, solange ständig Material von der Seite nachgeführt wurde.

Nach Ende des Drucks wurde das fertige Teil entnommen und von der Plattform gelöst. Mit 2-Propanol wurden Polymerreste durch Lösen entfernt. Dafür wurde das Teil in ein Gefäß mit 2-Propanol gelegt, welches im Ultraschallbad mit 60 °C warmem Wasser platziert wurde. Zwei Durchgänge davon wurden mit jeweils frischem Lösungsmittel ausgeführt, welches anschließend durch Trocknung im ebenfalls 60 °C warmen Trockenschrank erreicht wurde.

#### 3.1.2 Laserlithographie

Auch die Laserlithographie (LL) bedient sich des Prinzips eines Photopolymers. Im Vergleich zur LF-SL ist die erreichbare laterale Auflösung wesentlich geringer, wenn sie auch

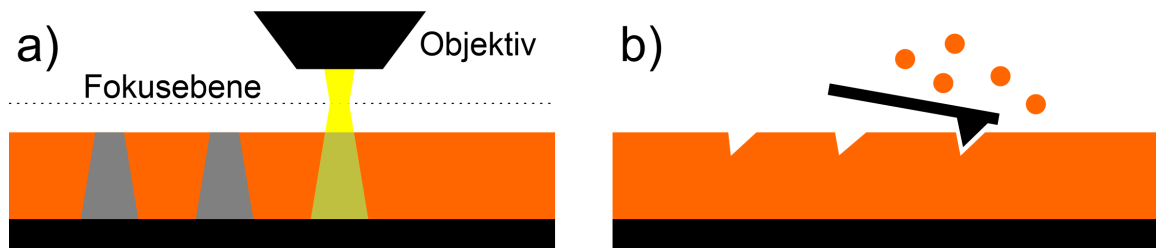
von der Art des Geräts, des Photopolymers und der Schichtdicke abhängt. Auch hier können mittlere Flächen in Form eines 4"-Wafers strukturiert werden. Nachteil der Methode gegenüber der Stereolithographie ist, dass die erreichbaren Geometrien nur 2.5D sind, also lateral zwar jede gewünschte Form haben können, in vertikaler Richtung aber nur (fast) senkrechte Wände möglich sind. Dafür wurde zunächst am PC ein Computermodell der Struktur erstellt. Da nur die lateralen Abmessungen gebraucht werden, wurde hier das freie Programm *Klayout* [61] verwendet und das Modell als GDSII-Datei abgespeichert. Dieses Datenformat erlaubte die Erstellung von hierarchisch organisierten Strukturen in vektorbasierter Anordnung. So konnten gleiche Formen datensparend auf einem quadratischen Gitter mit Abstand 1 nm platziert werden. Die möglichen Grundformen waren Polygone, weshalb Kreise als gleichmäßige Polygone mit 24 Punkten angenähert wurden.

Die strukturierte Schicht ist bei der LL sehr viel kleiner als bei der Stereolithographie und besteht aus einem lichtempfindlichen Lack (Photolack). Neben der durch Licht aushärtenden Variante (Negativ-Lack) gibt es auch Positiv-Lacke, welche zunächst hart sind und durch Lichtbestrahlung löslich werden. In der vorliegenden Arbeit wurde als Photolack ausschließlich Negativlacke der Familie *MRX* von *micro resist technology* zum Einsatz. Dieser basiert auf *SU-8*, dessen Harz ein Epoxidharz ist. Als Substrat kamen 4"-Siliziumwafer von *MEAS Deutschland GmbH* zum Einsatz. Die Wafer hatten eine aufgebrachte Titanschicht mit 2,5 µm Stärke. Für eine bessere Haftung wurde das Titan oxidiert, was eine rauere Oberfläche bewirkte. Dafür wurde der Wafer in 20-prozentiger Natriumhydroxid-Lösung anschließend 1,5 min im Wasserbad gespült.

Da Feuchtigkeit die Haftung des Fotolacks negativ beeinträchtigt und darüber hinaus Einfluss auf die Schichtdicke hat, wurde der Wafer als nächstes 10 min lang bei 150 °C auf einer Heizplatte gelegt („Dehydrations-Bake“). Das Aufbringen des Lacks geschah per Rotationsbeschichtung mit dem Spincoater *Primus STT15* von *ATMGroup*. Die beiden verwendeten Lacke unterschieden sich in ihrer Lackkonzentration im Lösungsmittel, was bei der Rotationsbeschichtung Einfluss auf die erhaltene Schichtdicke hatte. Je nach anvisierter Schichtdicke wurde entweder der Lack *MRX-10* (< 50 µm) oder *MRX-50* (> 50 µm) aus der *MRX*-Familie sowie Rotationsgeschwindigkeit und -dauer aus vorhandenen Tabellen ausgewählt. Anschließend folgte ein weiterer Heizvorgang, um die Lösungsmittelreste zu verdampfen und eine gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten („Pre-Bake“). Dafür wurde der Wafer 30 min bei 95 °C ausgeheizt.

Für das direkte Laserschreiben selbst kam das Modell *DWL66fs* von *Heidelberg Instruments* zum Einsatz [63]. Dafür wurde mit der zugehörigen Software aus dem GDSII-Format eine Konvertierung in das LIC-Format durchgeführt. Dabei werden aus den vektorbasierten Strukturen einzelne Punkte erzeugt, die der Laser anzufahren hat. Auch hier lagen die Punkte auf einem quadratischen Gitter, jedoch mit 25 nm Abstand. Das Fertigungsverfahren ist in Abbildung 3.2 a) dargestellt.

Der Laser hatte eine Wellenlänge von 355 nm bei einer maximalen Leistung von 250 mW. Die gewählte Leistung orientierte sich an der jeweiligen Lackdicke. Zunächst wurde der Laserstrahl mit einem akusto-optischen Modulator in seiner Intensität moduliert. Als Eingangssignal diente dabei die konvertierten Daten der Struktur. Dann wurde der Laserstrahl mit einem Deflektor aufgeweitet, sodass eine Linienbreite von 50 µm entstand.



**Abbildung 3.2: Prinzip von LL und t-SPL.** a) Bei der Laserlithographie (LL) wird ein Laserstrahl über eine fokussierende Optik auf das Fotopolymer gelenkt, welches an den belichteten Stellen aushärtet. Die Fokusebene kann dabei eingestellt werden (nach [38]). b) Bei der thermischen Rastersondenlithographie (t-SPL) wird eine möglichst dünne Spitze erhitzt, wodurch das Polymer in unmittelbarer Umgebung zersetzt wird und sublimiert (nach [62]).

Über einen Spiegel und eine fokussierende Optik, Schreibkopf genannt, traf der Laserstrahl auf die Lackoberfläche. Die Auflösung und Schreibgeschwindigkeit hängen von der Brennweite des Schreibkopfes ab. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Schreibkopf mit Brennweite 10 mm genutzt. Die Fokusebene ist einstellbar und wurde für die Master der vorliegenden Arbeit auf 0 % der jeweiligen Lackdicke eingestellt. Durch die Fokussierung hatten die erhaltenen Strukturen eine leicht schräge Wand. Der Winkel beträgt dabei  $< 5^\circ$ . Ein motorisierter Tisch fuhr das Substrat auf einer Linie unter dem Laser hindurch und versetzt den Wafer um die Breite einer Linie, sobald die Linie komplett belichtet wurde. Die Schreibgeschwindigkeit beträgt  $35 \text{ mm}^2/\text{min}$ , sodass ein Wafer in knapp 4 Stunden fertig beschrieben war. Die minimalen Strukturdetails sind bei dem verwendeten Schreibkopf mit  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$  angegeben.

Durch die Laserbelichtung härteten auch bei dieser Methode bestrahlte Lackschichten aus, während nicht belichteter Lack viskos bleibt und sich lösen lässt. Ein weiterer Ausheizevorgang („Post-Exposure Bake“) sorgte bei den belichteten Stellen für eine vollständige Polymerisation. Dafür wurde der Wafer im Trockenschrank über 30 min auf  $75^\circ\text{C}$  aufgeheizt und verblieb dort für weitere 30 min. Anschließend erfolgte ein stetiges Abkühlen auf Raumtemperatur über 4 Stunden. Nicht polymerisierter Lack wurde mit 1-Methoxy-2-propylacetat (PGMEA) gelöst, was als Entwicklung bezeichnet wird, und anschließend 15 min in 2-Propanol gespült. Das Trocknen erfolgte dann bei Raumtemperatur an Luft.

Die Belackung des Wafers, Strukturierung mittels DLW und die Entwicklung wurden am KIT im Reinraum des Instituts für Mikrotechnologie (IMT) durch deren Mitarbeiter durchgeführt [64].

### 3.1.3 Thermische Rastersondenlithographie

Thermische Rastersondenlithographie (t-SPL, für engl. *Thermal scanning probe lithography*) nutzt für die Erzeugung von Strukturen ebenfalls ein durch Rotationsbeschichtung aufgebracht Polymer, das in diesem Fall aber nicht fotoreaktiv sein muss. Im Gegensatz zu Licht wird bei der t-SPL vor allem thermische Energie genutzt, um Vertiefungen in den

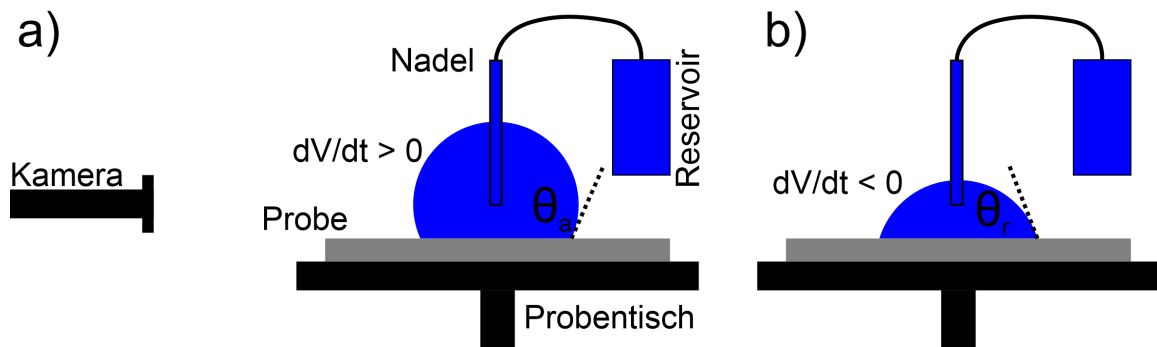
Lack zu bringen. Dies geschieht mit einer feinen Spitze, welche an einem Hebel (Cantilever) über die Lackoberfläche gerastert wird und an gewünschten Stellen stark erhitzt wird. Dieses Verfahren kommt (ohne die Erhitzung) bei der Rastersondenmikroskopie (AFM, für engl. *Atomic force microscopy*) zum Einsatz, indem die auf die Spitze wirkenden Kräfte über die Verbiegung des Cantilevers detektiert werden. Bei der t-SPL werden die Polymer-Moleküle in unmittelbarer Nähe der Spitze werden durch die thermische Einwirkung zersetzt und sublimieren, wie es in Abbildung 3.1 b) dargestellt ist. Geeignete Polymere müssen sich mit den durch die Spitze erreichbaren Temperaturen zersetzen lassen, aber bei Raumtemperatur stabil sein. Ein Waschvorgang wie bei den anderen Methoden ist nicht nötig, da die Moleküle in der Gasphase weg diffundieren. In dieser Arbeit wurde dafür ein *NanoFrazor Explore* von *Heidelberg Instruments* verwendet. Mit geeigneten Polymeren lassen sich so Strukturdetails von 25 nm (half pitch) erreichen und liegen damit deutlich unter der Laserlithographie [65], was das Verfahren für Strukturen mit großer kritischer Eintauchtiefe oder optische Anwendungen interessant macht. Auch bei dieser Methode wird zunächst von einem 2D-Modell ausgegangen, welches in der Software *KLayout* erstellt und in die zur Lithographie-Anlage gehörige *NanoFrazor Software* importiert wurde. Da es sich um ein Rasterverfahren handelt, kann der Fahrweg in beiden Richtungen als Pixelgröße eingestellt werden. Als weitere Parameter können die Temperatur und die Höhe der Spitze über der Lackoberfläche eingestellt werden. Das Schreibfeld hat eine Größe von  $60\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$ , allerdings reduzierte sich der Wert in Schreibrichtung auf etwa  $40\text{ }\mu\text{m}$ , da der Cantilever eine gewisse Anlaufstrecke brauchte. Damit eine Schräglage des Substrats oder der Lackoberfläche erkannt wird, wird diese vor Beginn des Schreibvorgangs vermessen und der mittlere Gradient berechnet. Beim Schreibvorgang berechnet sich dann die Cantileverhöhe nach der berechneten Lackhöhe an diesem Rasterpunkt. Größere Flächen konnten beschrieben werden, indem mehrere Felder automatisiert zeitlich nacheinander und örtlich nebeneinander geschrieben werden. Cantilever plus Spitze können dabei als AFM verwendet werden und in situ Aufnahmen der geschriebenen Strukturen machen. So können Strukturen mit einer Genauigkeit von 25 nm aneinander gefügt werden. Die Schreibgeschwindigkeit wird bei 50 nm Pixelgröße mit  $1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  angegeben, sodass ein Schreibfeld in 2,4 min (exklusive Rechenzeit) geschrieben werden kann.

## 3.2 Messmethoden

In diesem Abschnitt werden Methoden zur Charakterisierung der Probenoberflächen (Messung des Kontaktwinkels) und von Wasser (Messung des Sättigungsgrads an gelösten Gasen) vorgestellt. Mit Ihrer Hilfe können Ergebnisse von Lufthaltungsexperimenten in einen quantitativen Zusammenhang mit den eingesetzten Proben gebracht werden.

### 3.2.1 Kontaktwinkelmessung

Wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde, hängt die Lufthaltung einer Oberfläche neben der Struktur maßgeblich vom Kontaktwinkel ab, genauer gesagt der Kontaktwinkelhysterese. Diese bestimmt das Intervall zulässiger Kontaktwinkel und damit zulässiger Krümmungen einer

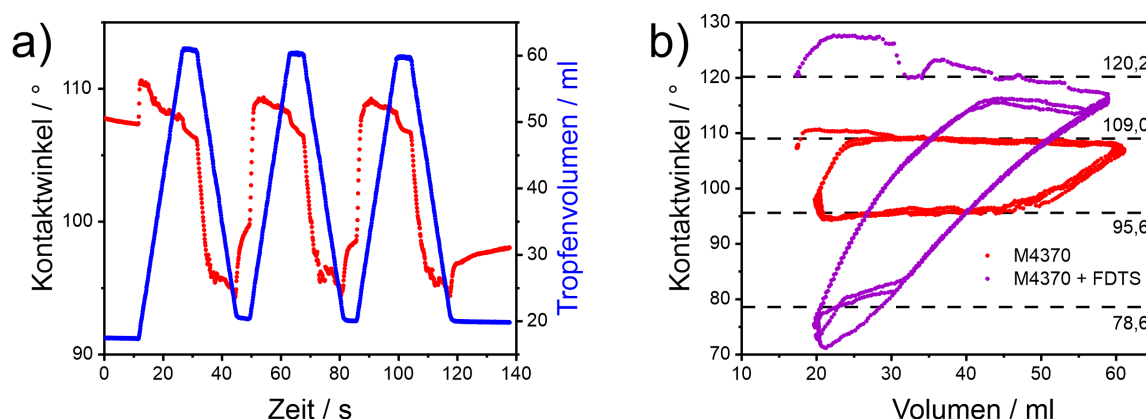


**Abbildung 3.3: Prinzip der Kontaktwinkelmessung.** a) Bei der Kontaktwinkelmessung wird eine Probe auf den Probentisch aufgesetzt. Um den ACA zu erhalten, wird bei einem abgesetzten Wassertropfen mit einer Injektionsnadel das Volumen erhöht. Eine Bilderserie wird mit einer USB-Kamera ausgenommen und am PC ausgewertet, indem eine Tangente an die Kontur des Tropfens gelegt wird.  $\theta_a$  ist dann der maximal ablesbare Winkel. b) Um den RCA zu erhalten, wird das Tropfenvolumen verringert.  $\theta_r$  ist dann der minimal ablesbare Winkel (beide nach [66]).

bestimmten Struktur. Zur Bestimmung dieses Intervalls, welches nach unten durch  $\theta_r$  und nach oben durch  $\theta_a$  begrenzt ist, dient ein Kontaktwinkelmessgerät. Die Funktionsweise ist in Abbildung 3.3 beschrieben.

Zur Messung dient in der vorliegenden Arbeit das automatische Kontaktwinkelmessgerät *OCA200* von *Dataphysics*. Zur Vorbereitung wird die zu vermessende Probe auf den Probentisch gelegt und unter der Injektionsnadel platziert. Dann wird die Nadel in vertikaler Richtung verfahren, bis sie knapp über der Probenoberfläche liegt und in dieser Position festgestellt. Ein initialer Tropfen von  $5\ \mu\text{l}$  wird auf die Probenoberfläche gegeben, wobei die Nadel im Tropfen verbleibt, genannt *Sessile drop* (engl. für „sitzender Tropfen“). Zoom und Fokus der Kamera werden so eingestellt, dass der Tropfen komplett im Bild liegt und die Kontur von sowohl Tropfen als auch Probenoberfläche scharf abgebildet sind. Dann erkennt die zugehörige Software *SCA 20* über Kantendetektion die Konturlinie und die Basislinie des Tropfens, d.h. die Strecke auf der Probenoberflächenkontur zwischen den beiden Schnittpunkten mit der Tropfenkontur. Zur Bestimmung des initialen Kontaktwinkels wird die Young-Laplace-Methode verwendet, bei der die physikalischen Eigenschaften des Tropfens numerisch so angepasst werden, dass die berechnete Tropfenform mit der Kontur bestmöglich übereinstimmt [66].

Für die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese wird das Tropfenvolumen zunächst kontinuierlich erhöht und dann wieder kontinuierlich verringert [68]. Dieser Zyklus lässt sich mit der Software automatisch steuern und gleichzeitig eine Bilderserie aufnehmen. Die Kontur wird automatisch fortlaufend getrackt und daraus der Kontaktwinkel sowie die Länge der Baseline nach einem bestimmten Algorithmus bestimmt [67]. Bei kontinuierlicher Volumenzunahme (siehe Abb. 3.4 a) erhöht sich der Kontaktwinkel, bis  $\theta = \theta_a$  erreicht ist. Auf mikroskopischer Ebene schreitet die Kontaktlinie in Sprüngen voran, wie in Kapitel 2.2.3 erläutert wurde. Während des Sprungs wird der Kontaktwinkel kleiner und



**Abbildung 3.4: Beispiel einer Kontaktwinkelmessung.** a) Das Beispiel anhand einer glatten Silikonelastomer-Oberfläche vom Typ M4370 zeigt den Verlauf des makroskopischen Kontaktwinkels über der Zeit zusammen mit dem Tropfenvolumen. b)  $\theta_a$  und  $\theta_r$  berechnen sich aus den Messpunkten mit konstanter Baseline. Durch die Beschichtung mit FDTs steigt beim Silikonelastomer M4370 der Advancing-Kontaktwinkel von 109,0° auf 120,2°, während der RCA von 95,6° auf 78,6° fällt. Die Hysterese wird also durch die Beschichtung größer. Die Daten wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit erzeugt [67].

das Ganze geht von vorne los. Auf makroskopischer Ebene sieht es dabei so aus, als würde sich die Baseline kontinuierlich vergrößern, während der Kontaktwinkel konstant bleibt. Umgekehrt ist der RCA erreicht, wenn sich die Baseline bei konstantem makroskopischem Kontaktwinkel verkleinert.

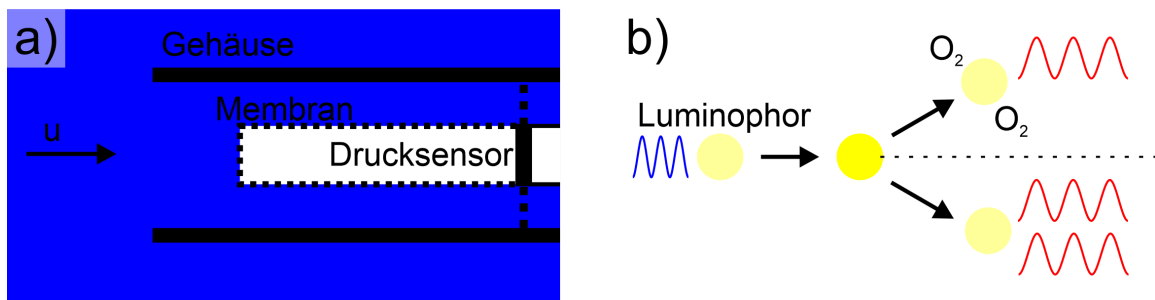
In Abbildung 3.4 sind beispielhaft die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens auf einer glatten Silikonelastomer-Oberfläche dargestellt. Abb. a) zeigt dabei den Verlauf des Kontaktwinkels (rot) und des Tropfenvolumens (blau) in Abhängigkeit der Zeit. Aus den Bereichen mit konstantem Kontaktwinkel können  $\theta_a$  zu 109,0° und  $\theta_r$  zu 95,6° bestimmt werden. Nach Beschichtung mit FDTs steigt der Advancing-Kontaktwinkel auf 120,2°, während der RCA auf 78,6° fällt.

### 3.2.2 Messung des Sättigungsgrads

Sättigung beschreibt den Zustand an gelösten Gasen in Wasser, der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt, d.h. alle Gase haben diejenige Konzentration im Wasser, deren Partialdruck die Atmosphäre über das Henry-Gesetz vorgibt (Sättigungskonzentration). Bei schneller Änderung des Atmosphärendrucks oder Durchmischung der Wasserschichten liegt mitunter keine Sättigungskonzentration und damit auch kein Sättigungszustand vor. In diesem allgemeinen Fall beschreibt der Sättigungsgrad  $S$  die aktuelle, messbare Konzentration im Verhältnis zur Sättigungskonzentration. Zur Messung des Sättigungsgrads kann ein Saturometer verwendet werden, dessen Aufbau in Abbildung 3.5 a) dargestellt ist.

Es besteht im Inneren aus einem länglichen gaspermeablen Schlauch, in dessen Inneren ein piezoelektronischer Drucksensor den Gesamtgasdruck (TGP) misst. Durch Diffusion durch die Membran hindurch besteht ein ständiger Austausch zwischen im Wasser gelösten





**Abbildung 3.5: Prinzip der Sättigungsmessung.** a) Zur Messung der Gesamtgassättigung bzw. des Gesamtgasdrucks (*TGP*) wird ein Saturoimeter eingesetzt. Es besteht aus einem dünnen, semipermeablen Schlauch, an dessen Ende ein piezoelektrischer Drucksensor sitzt. Durch die Membran hindurch findet diffusiv Gasaustausch mit dem Wasser statt. Im Gleichgewicht wird ein konstanter Druck gemessen, welcher der Gaskonzentration im Wasser entspricht (nach [69]). b) Für die Konzentrationsmessung von im Wasser gelöstem Sauerstoff wird eine optische Sonde genutzt. Dabei regt das kurzwellige Licht einer LED ein Luminophor an. Dieses befindet sich über eine semipermeable Membran in Kontakt mit dem Wasser. Ohne Sauerstoff-Präsenz in der Umgebung wird die gesamte Energie als langwellige Strahlung abgegeben. Anwesende Sauerstoffatome lagern sich am Luminophor an und nehmen im angeregten Zustand einen Teil der Energie auf. Dadurch reduziert sich der Anteil an abgegebener Strahlung (nach [70]).

Gasmolekülen und denen innerhalb des Schlauches. Im Gleichgewicht heben sich wieder die Lösungs- und Flüchtigkeitsrate der beteiligten Gase gegenseitig auf, und ein konstanter Druck wird gemessen. Aus diesem kann mit Gleichung 2.21 der Sättigungsgrad berechnet werden. Für die vorliegende Arbeit wird das Gesamtgasdruckmessgerät *Polaris 2 TGP* von *OxyGuard* verwendet. Bei Änderungen der Gaskonzentration im Wasser braucht diese Methode allerdings einige Zeit, um ein neues Gleichgewicht zu erreichen, da sie durch Diffusion limitiert ist. Außerdem muss laut Hersteller eine ständige Anströmung von min. 1 m/s durch die Sonde gehen, um verlässliche Werte zu erhalten.

Eine andere Methode ist die Messung des Sauerstoff-Sättigungsgrads  $S_{DO}$  statt des Sättigungsgrads des Gesamtgases  $S$ . Diese Methode beruht auf der Annahme, dass die Volumenverhältnisse in der eingeschlossenen Luftschicht gleich denen in der Atmosphäre sind [37]:

$$\frac{c}{c^*} = S = S_{DO} = \frac{c_{DO}}{c_{DO}^*} = \frac{\beta_{DO}}{\beta_{DO}^*} \quad (3.1)$$

Die temperatur- und druckabhängige Sauerstoffsättigungskonzentration  $S_{DO}^*$  kann mit dem Henry-Koeffizienten aus Anhang 8 berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Sauerstoff-Sättigungsgrad über die Massenkonzentration  $\beta$  (in mg/L) bestimmt. Die Sättigungskonzentration kann mit dem Henry-Koeffizient und der molaren Masse von Sauerstoff bestimmt werden. Die aktuelle Sauerstoffkonzentration  $\beta_{DO}$  kann mit einer optischen Sauerstoffsonde gemessen werden, deren Funktionsweise in Abbildung 3.5

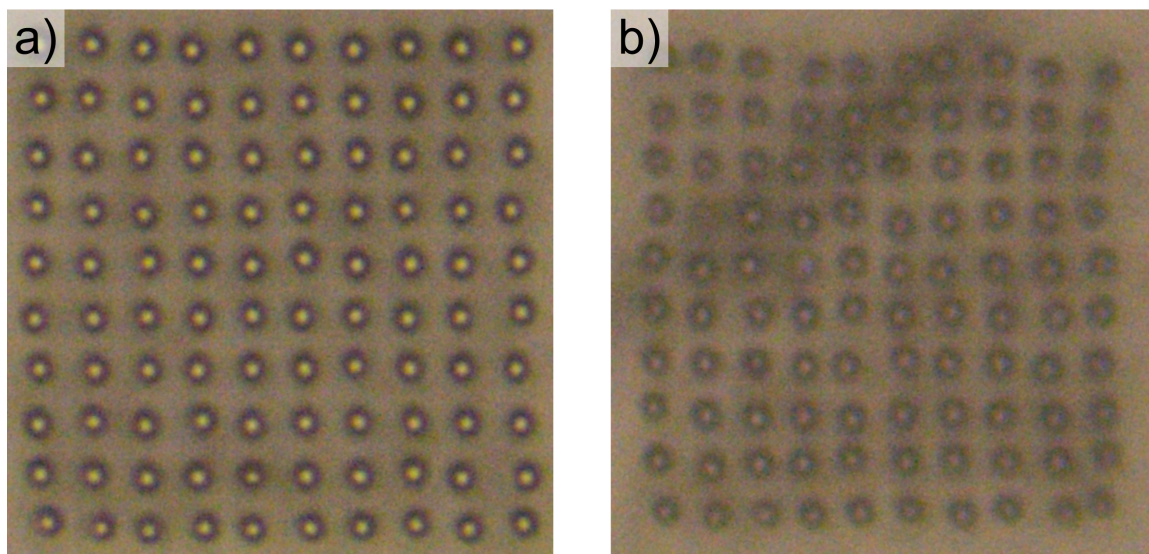


b) dargestellt ist. In der Sonde sendet eine LED kurzwelliges Licht auf ein Luminophor, welches zunächst angeregt wird. Es ist auf der Sondenkappe aufgebracht und steht über eine Membran in diffusivem Austausch mit der Umgebung. Ohne Kontakt zu molekularem Sauerstoff wird die gesamte aufgenommene Energiemenge wieder in Form von langwelliger Strahlung abgegeben (Lumineszenz), welches von einer Photodiode detektiert wird. Befinden sich jedoch Sauerstoffmoleküle in der Umgebung, so lagern diese sich am Luminophor an und ein Teil der anregenden Energiemenge wird an sie abgegeben. Diese Energie steht nicht mehr zur Emission zur Verfügung, wodurch die Intensität der langwelligeren Strahlung sinkt. Aus dem Verhältnis aus ausgesendeter und detektierter Strahlung bestimmt sich die Sauerstoffkonzentration. In der vorliegenden Arbeit wird zur Messung der Sauerstoffkonzentrationen eine Sonde *VisiWater DO P Arc FC10* von *Hamilton Bonaduz* verwendet.

## 4 Mikro- und Nanoabformlithographie

Die theoretischen Voraussetzungen für Lufthaltung waren bekannt und wurden im Grundlagenkapitel erläutert. Durch die Kooperation mit der *Hochschule Bremen* (HSB) stand im AIRCOAT-Projekt außerdem die Expertise für theoretische Berechnungen durch Numerische Strömungsmechanik (CFD, für engl. *Computational Fluid Dynamics*) zur Reibungsreduktion durch eine in einem Säulengitter eingeschlossene Luftschicht zur Verfügung. Für diese Berechnungen durch Direkte Numerische Simulation (DNS), Reynolds-gemittelte Numerische Simulation (RANS, für engl. *Reynolds-Averaged Numeric Simulation*) oder Large Eddy Simulation (LES) mussten einige Vereinfachungen angenommen werden, wie die einer ebenen Luft-Wasser-Grenzfläche. Trotzdem konnten damit Abschätzungen zum erwartbaren Reibungskoeffizienten und der damit verbundenen Reibungsreduktion gegenüber einer glatten Oberfläche erhalten werden. Wichtigste Erkenntnis dabei war, dass sowohl Höhe der Strukturen (bzw. der damit verbundenen Luftschicht) als auch die Abstände der Säulen quer zur Strömungsrichtung möglichst groß sein sollten. Auf experimenteller Seite wurde deshalb in mehreren Iterationen die Struktur der lufthaltenden Oberfläche angepasst, um den Erkenntnissen der theoretischen Berechnungen sowohl zur Lufthaltung als auch zur erwartbaren Reibungsreduktion gerecht zu werden und diese Vorhersagen zu verifizieren. Da sich die beiden gewünschten Eigenschaften gegenseitig beeinflussten, konnte als Ergebnis nicht eine für beide Seiten optimale Struktur geschaffen werden, welche einer „Eierlegenden Wollmilchsau“ gleichkäme. Stattdessen wurden mehrere Strukturen entwickelt, deren Stärken entweder bei der Lufthaltung oder bei der Reibungsreduktion lagen, oder die einen Mittelweg darstellten. Auf experimenteller Seite wurde sämtliche Entwicklungsarbeit mit und die Realisierung von Strukturen über Abformung hin zu Beschichtung alleine im Rahmen der vorliegenden Arbeit geleistet.

In diesem Kapitel wird zuerst die Erzeugung von Masterstrukturen durch die im vorigen Kapitel beschriebenen Lithographie-Methoden erklärt. Dies beinhaltet das Austesten der herstellbaren Strukturdetails und die Beschreibung der Herstellungsprozesse. Danach werden verschiedene, in der Arbeitsgruppe entwickelte, in der vorliegenden Arbeit angewandte und weiterentwickelte Abformungsmethoden erläutert. Die wichtigste Erkenntnis dabei war, ob und mit welcher Abformtreue sich die zuvor erzeugten Masterstrukturen mit den verschiedenen Materialien aus unterschiedlichen Materialklassen abformen lassen. Den Abschluss des Kapitels bildet die Beschreibung von Beschichtungsmethoden, welche zur nachträglichen Funktionalisierung der abgeformten Strukturen angewandt und entwickelt wurden. Dies alles führte zu einer Art Baukasten, mit der etliche Kombinationen aus Struktur, Material- und Oberflächeneigenschaften kombiniert werden konnten, sowohl im Hinblick auf lufthaltende Oberflächen als auch darüber hinaus.

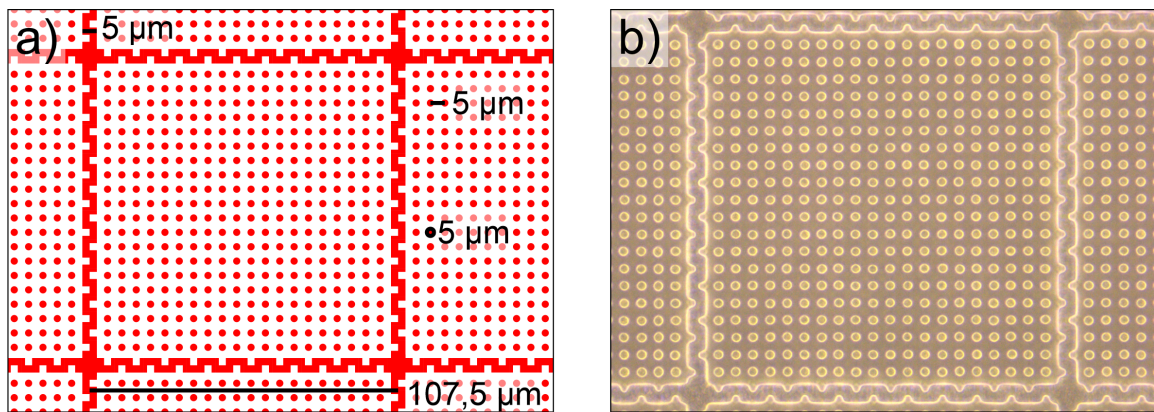


**Abbildung 4.1: Untere Grenze der mit Laserlithographie erreichten Strukturdetails.**  
a) Bei  $(4 \pm 1) \mu\text{m}$  Lackdicke sind bei einem Durchmesser von  $(1,20 \pm 0,04) \mu\text{m}$  noch alle Säulen auf ihrem Gitterplatz. b) Bei  $(1,12 \pm 0,04) \mu\text{m}$  Säulendurchmesser sind die Säulen deutlich verschoben.

### 4.1 Verwendete Strukturierung und deren Grenzen

Wie in Kapitel 3.1 anhand eines Beispiels klar wurde, sind für die Lufthaltung Strukturen mit kleinen lateralen Abmessungen nötig, während für eine Reibungsreduktion nach Kapitel 2.5 eine möglichst dicke Luftschicht und damit hohe Strukturen nötig sind. Da dünne, langgezogene Säulen entweder sehr zerbrechlich sind (wenn sie aus einem harten Material bestehen) oder einknicken (wenn sie aus einem weichen Material bestehen), stellte sich die Frage, welche Strukturen überhaupt herstellbar und später auch abformbar sind. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit wurde sich dabei auch bei der Stereolithographie (SL) auf 2.5D-Strukturen beschränkt, obwohl hiermit auch 3D-Strukturen möglich gewesen wären. In beiden Fällen waren dies regelmäßig angeordnete Säulen, welche von einer Kompartimentierung umgeben waren. Außerdem wurde in den 2.5D-Strukturen im Hinblick auf die spätere Abformung eine größere Chance für eine detailgetreue Replikation gesehen. Das Aspektverhältnis der Säulen, also das Verhältnis aus Höhe zum Durchmesser, stellte sich dabei als entscheidendes Kriterium für die Abformbarkeit in verschiedenen Materialien heraus, wie in diesem Kapitel erläutert wird.

Die minimal herstellbaren Strukturgrößen waren zunächst durch die eingesetzte Laserlithographie gegeben, da die thermische Rastersondenlithographie (t-SPL) am Anfang dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung stand. Die Herstellung und Abformung von Nanostrukturen wird getrennt in Kapitel 7 behandelt. Um den minimal herstellbaren Säulendurchmesser zu ermitteln, wurden in eine MRX-Lackschicht von  $(4 \pm 1) \mu\text{m}$  Höhe mit Laserlithographie verschiedene, sich verkleinernde Teststrukturen geschrieben, entwickelt und vermessen. Die Säulen waren jeweils quadratisch angeordnet, der periodische Abstand betrug das Zweifache ihres jeweiligen Durchmessers. Noch kleinere Lackdicken



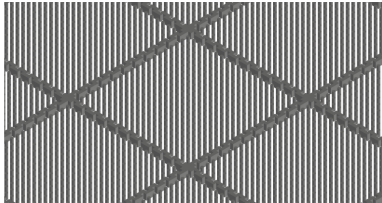
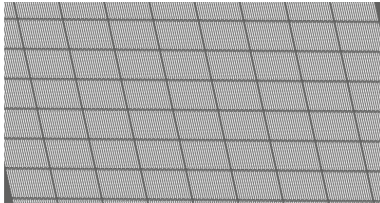
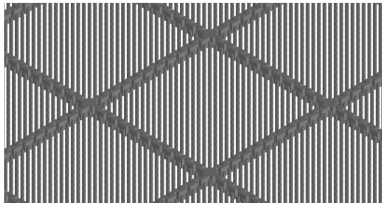
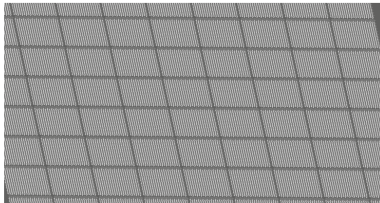
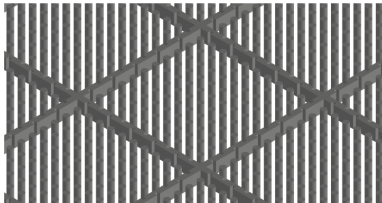
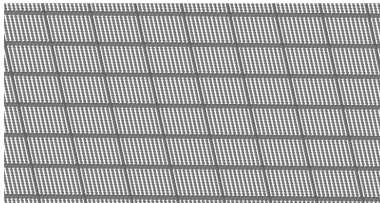
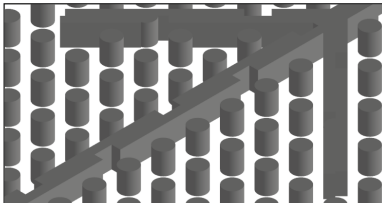
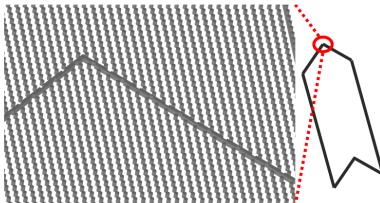
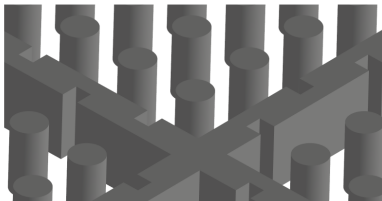
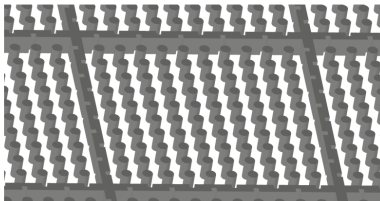
**Abbildung 4.2: Beispiel für Laserlithographie-Master.** a) Ausschnitt des 2D-Modells für die LL mit 20 x 20 quadratisch angeordneten Säulen pro Kompartiment. Die Kompartimentierung der Säulen sollte die Lufthalftung nach 2.3.4 verbessern. Die Einbuchtungen waren nötig, um ein Abplatzen des Lackes beim Ausbacken im Anschluss an die Lithographie zu verhindern. b) Lichtmikroskop-Aufnahme (50x-Objektiv, Dunkelfeld) des fertigen Masters. Die Säulen hatten einen Durchmesser von  $(2,70 \pm 0,05) \mu\text{m}$  an der Basis und  $(1,94 \pm 0,05) \mu\text{m}$  am Kapitell, d.h. sie hatten einen nach oben hin leicht konisch schrumpfenden Durchmesser. Dies lag am divergierenden Laserstrahl unterhalb der Fokusebene. Die Struktur wurde als P2.5H5 bezeichnet, da die Höhe der Strukturen etwa 5  $\mu\text{m}$  betrug. Die Aufnahmen und Bestimmung der Abmessungen erfolgten mit einem Lichtmikroskop DM6 M von Leica und angeschlossener Kamera Flexacam C3.

und damit Säulenhöhen wären durch Verwendung von Positiv-Lacken möglich gewesen, mit dünnen Luftschichten bis zu 7  $\mu\text{m}$  wird die gewünschte Reibungsreduktion aber zu klein. Die maximale Slip-Länge für beispielsweise eine Luftschicht von 1  $\mu\text{m}$  Höhe ist nach Gleichung 2.38 etwa 50  $\mu\text{m}$  [51]. Daraus ergäbe sich eine Reibungsreduktion für ein Rohr mit 25 mm Durchmesser von 0,6 %. Für eine technisch relevante Anwendung auf einem Boot müsste die Slip-Länge im Bereich 100  $\mu\text{m}$  liegen, damit die Reibungsreduktion 10 % übersteigt [44]. Selbst ohne Stützstrukturen müsste damit die minimale Schichtdicke und Säulenhöhe bei 2  $\mu\text{m}$  liegen. Über die kleinsten, mittels Laserlithographie herstellbaren Strukturen gibt Abbildung 4.1 Auskunft. Die Säulen mit  $(1,20 \pm 0,04) \mu\text{m}$  Durchmesser in Abbildung a) waren noch auf ihrem quadratischen Gitter zu sehen. In Abbildung b) jedoch waren die Säulen teilweise verschoben, sodass nicht mehr von einem periodischen Gitter gesprochen werden kann. Der Säulendurchmesser betrug hier  $(1,12 \pm 0,04) \mu\text{m}$ . Die minimalen Strukturdetails waren somit 1,2  $\mu\text{m}$  im Säulendurchmesser.

Die Höhe war nach oben hin nur durch die maximale MRX10-Schichtdicke begrenzt, welche mit 300  $\mu\text{m}$  angegeben wird [71]. Die Laserleistung musste dann entsprechend der Schichtdicke angepasst werden. Beim Aspektverhältnis konnten Säulen bis zum 15fachen Säulendurchmesser hergestellt werden.

Beispielhaft sind in Abbildung 4.2 das 2D-Modell (a) und eine Digitalmikroskop-Aufnahme des fertigen MRX-Masters (b) zu sehen. Das Modell bestand aus 2,5  $\mu\text{m}$  breiten Säulen, welche auf einem quadratischen Gitter mit 5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge angeordnet waren. Damit



Struktur	Details (CAD)	Übersicht (CAD)
<b>P2.5H5</b> Höhe: 5,0 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 2,5 $\mu\text{m}$ Periodizität: 5,0 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 400 Säulenanteil: 20 %		
<b>P2.5H7.5</b> Höhe: 7,5 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 2,5 $\mu\text{m}$ Periodizität: 5,0 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 400 Säulenanteil: 20 %		
<b>P5H10</b> Höhe: 10,0 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 5,0 $\mu\text{m}$ Periodizität: 10,0 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 100 Säulenanteil: 20 %		
<b>P10H12.5</b> Höhe: 12,5 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 10,0 $\mu\text{m}$ Periodizität: 20,0 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 20.000 Säulenanteil: 20 %		
<b>P25H50</b> Höhe: 50,0 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 25,0 $\mu\text{m}$ Periodizität: 20,0 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 100 Säulenanteil: 20 %		

**Abbildung 4.3: Auszug über Laserlithographie-Strukturen.** Mittels LL wurden verschiedene Strukturen mit kleinem Säulendurchmesser (2,5 bis 25  $\mu\text{m}$ ) erzeugt. Da die Slip-Länge mit der Höhe der Luftschicht wächst, sollten diese Strukturen eine Reibungsreduktion zeigen (nach [72]).

war der Abstand  $g$  aus Formel 2.14 doppelt so groß wie der Durchmesser und es ergab sich ein Verhältnis von etwa 20 % der benetzten Fläche. Jeweils 20 x 20 Säulen waren abgetrennt und bildeten ein Kompartiment. Die Einbuchtungen der Wände wurden zur Verhinderung der Lackablösung vorgenommen, was bereits in Kapitel 3.1.2 erläutert wurde. Der MRX10-Master sah qualitativ genauso aus, wie es das CAD-Modell vorgab. Allerdings waren die Säulen mit  $(2,70 \pm 0,05) \mu\text{m}$  an der Basis und  $(1,94 \pm 0,05) \mu\text{m}$  am Kapitell oben leicht verdünnt und unten leicht verbreitert. Dies kam durch die Fokussierung des Laserstrahls auf die Lackoberfläche zustande. Die Strukturbezeichnung trug den Namen P2.5H5, in Anlehnung an den ungefähren Durchmesser und die Höhe der Säulen.

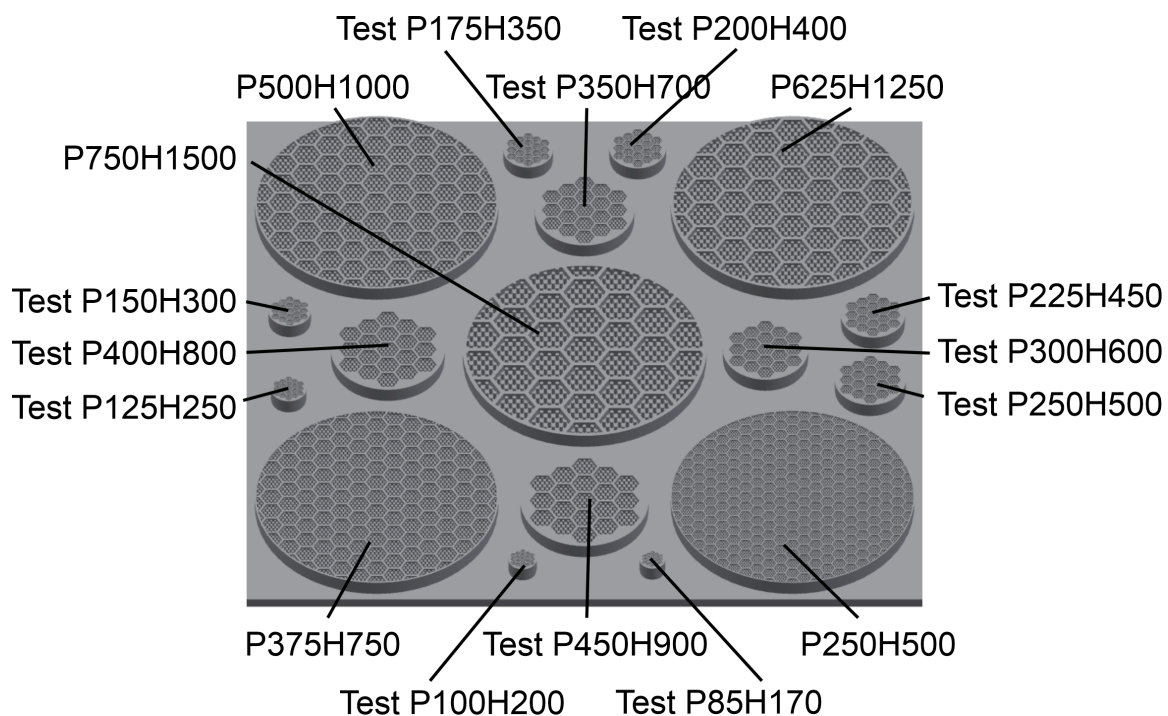
Mithilfe der Laserlithographie wurden so kompartimentierte Säulenstrukturen mit Säulendurchmesser von  $2,5 \mu\text{m}$  bis  $50 \mu\text{m}$ , Lackdicken von  $5 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$  und einem Aspektverhältnis von 1,25 bis 6 hergestellt. Die Säulen waren dabei immer auf einem quadratischen Gitter angeordnet mit doppeltem periodischen Abstand zum Durchmesser. Die Kompartimentierung der Strukturen ging von 10 x 10 Säulen mit rechteckiger Kompartimentwand bis zu 133 x 267 Säulen und pfeilförmiger Kompartimentierung. Die strukturierte Fläche war jeweils etwa  $62,5 \text{ mm} \times 62,5 \text{ mm}$ . Einen Überblick über die Strukturen gibt Abbildung 4.3.

Für die Stereolithographie wurden zunächst ebenfalls Auflösungstests gemacht. Für die maximale Größe gab es keine relevante Grenze, die minimal erzeugbare Strukturgröße hängt von der Auflösung des Laserstrahls und der Polymerisation ab. Zur Ermittlung der erzielbaren Auflösungen wurde eine Teststruktur geschrieben, deren CAD-Modell in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Das Ergebnis war, dass Säulendurchmesser bis zu  $300 \mu\text{m}$  hergestellt werden konnten. Eine Überpolymerisation führte allerdings dazu, dass die Strukturdetails etwa 1,5-mal so breit waren wie gewünscht. Deshalb wurde dies bei künftigen Drucken bereits in der CAD-Datei kompensiert, indem Säulendurchmesser und Kompartimentwände lateral auf  $2/3$  der gewünschten Größe gesetzt wurden. In der Höhe ergab sich keine Abweichung, da die Master bei der SL schichtweise erstellt wurden, wobei jede Schicht bei der Herstellung in ihrer Höhe definiert war.

Beispielhaft ist in Abbildung 4.5 das CAD-Modell (a) und den mittels SL erhaltenen Master (b) für die Struktur P500H1000 zu sehen. Hier wurden 400 Schichten à  $25 \mu\text{m}$  gedruckt, wobei  $25 \mu\text{m}$  der minimalen Höheneinstellung entspricht. Das Modell besteht aus  $330 \mu\text{m}$  breiten Säulen und Kompartimentwänden. Jeweils 19 Säulen bilden dabei ein Kompartiment. Der periodische Abstand der Säulen beträgt  $1 \text{ mm}$ , wobei die Säulen in diesem Fall auf einem hexagonalen Gitter angeordnet waren. Grund ist, dass sich damit nach Formel 2.14 eine größere kritische Eintauchtiefe ergeben sollte als auf einem quadratischen Gitter. Im fertigen Master sind die Wände und Durchmesser der Säulen dann 50 % vergrößert, also etwa  $500 \mu\text{m}$  breit.

Mit der Stereolithographie wurden Strukturen von  $300 \mu\text{m}$  (P300H1000) bis  $750 \mu\text{m}$  (P750H1500) Säulendurchmesser lithographisch hergestellt. Das Aspektverhältnis betrug dabei jeweils 2. Das Layout von 19 Säulen pro Kompartiment auf hexagonalem Gitter wurde dabei nicht verändert. Die maximal strukturierte Fläche betrug bei der SL  $20 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ .



**Abbildung 4.4: Auflöschungstest bei der Stereolithographie.** Um die Grenzen der mit SL herstellbaren Strukturen auszuloten, wurden verschiedene Teststrukturen gedruckt und analysiert. Nach unten hin war dabei die Strukturgröße bei 300  $\mu\text{m}$  breiten Säulen limitiert, was aus der Kombination von Laserspotgröße und Polymerisationsverhalten des Harzes resultiert.

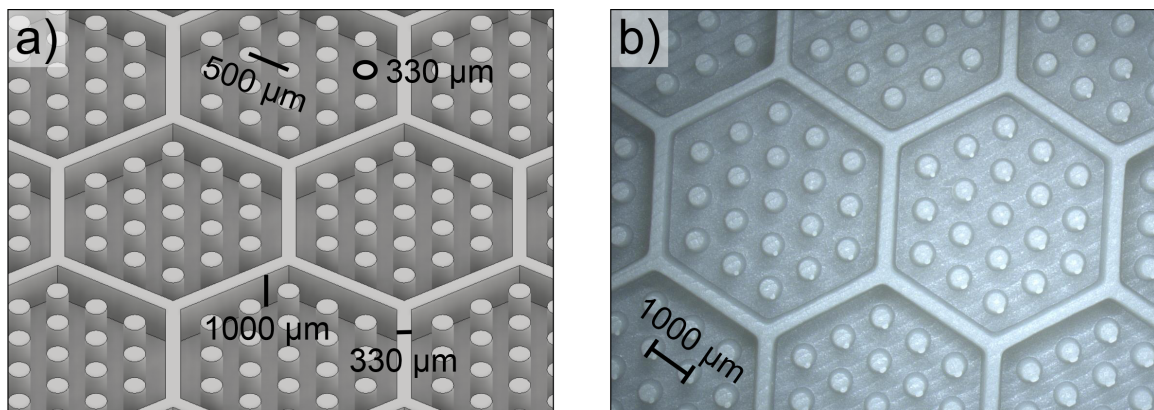
Die Herstellung dieser Strukturen erfolgte im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [73]. Einen Überblick bietet Abbildung 4.6.

## 4.2 Abformung und deren Grenzen

Durch die im vorigen Abschnitt beschriebenen Herstellungsprozesse lassen sich Oberflächen strukturieren, allerdings waren die mechanischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Polymere im Allgemeinen bedingt durch ihre chemischen und mechanischen Eigenschaften nur bedingt für lufthaltende Oberflächen geeignet. Es brauchte also Prozesse, um die strukturierte Oberfläche der Master in ein anderes Material zu übertragen und/oder die Oberflächeneigenschaften nachträglich zu ändern. Letzteres gelang mit einer Beschichtung, während sich bei einer Abformung auch die Bulk-Eigenschaften des neu erzeugten Körpers komplett vom Urpositiv unterscheiden.

### 4.2.1 Abformung in Duroplast und Silikonelastomer

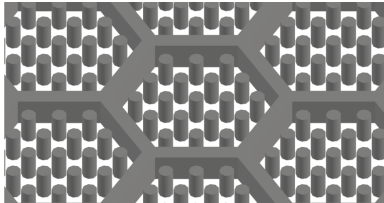
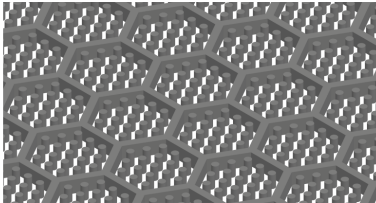
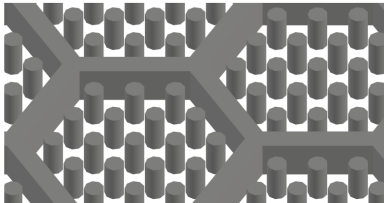
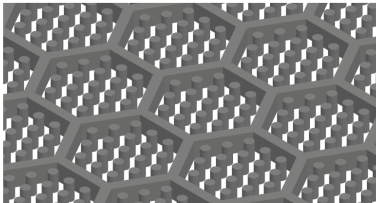
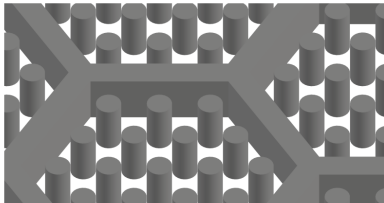
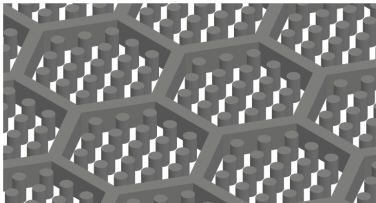
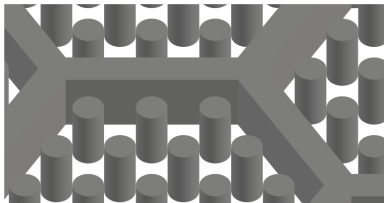
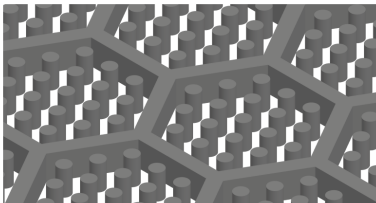

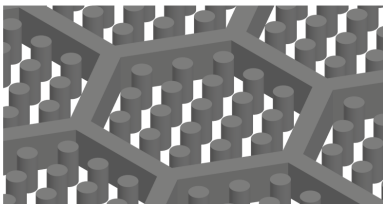
Abformungsverfahren machen mittels einer festen Gussform aus einem zunächst flüssigen Material einen festen Abguss. Damit erhielt man wahlweise die Negativ-Struktur



**Abbildung 4.5: Beispiel für Stereolithographie-Master.** a) Ausschnitt des CAD-Modells für einen SL-Master mit 19 hexagonal orientierten Säulen pro Kompartiment. Das hexagonale Gitter versprach eine verbesserte kritische Eintauchtiefe gegenüber dem quadratischen nach Formel 2.14. Mit der SL lassen sich grobe Strukturen auf einer Fläche von 30 cm x 20 cm erstellen. b) Digitalmikroskop-Aufnahme (100x-Objektiv) des fertigen Masters. Durch Überpolymerisation werden die Strukturen lateral größer als im CAD-Modell vorgegeben. Bei gewünschten Abmessungen muss dies im Modell kompensiert werden. Digitalmikroskop-Aufnahmen wurden mit einem Digitalmikroskop VHX-1000 von Keyence erstellt.

eines Masters, oder eine Positivstruktur als dessen Replikat, indem zwei Abformungen hintereinander durchgeführt wurden. Die Master aus dem vorigen Abschnitt stellten dabei das Ursprungspostiv dar und wurden als erste Gussform verwendet. Sofern Positiv und Negativ durch Abguss und anschließendes Trennen nicht beschädigt wurden, eignete sich diese Methode auch zur Vervielfältigung der Oberflächenstruktur. Zunächst lag der Sinn in diesem Prozess aber darin, die ursprüngliche Oberflächenstruktur in ein anderes Material mit gewünschten mechanischen oder chemischen Eigenschaften zu übertragen. Die Gussform durfte sich dabei mindestens bis zur Trennung nicht verändern. Sie wurde mit fließfähigem Material gefüllt, welches während des Abgussvorgangs hart wurde. Beim anschließenden Trennvorgang durfte das Negativ nicht beschädigt werden. Idealerweise galt das auch für die Gussform selbst, dann konnte sie wieder verwendet werden. Ließen sich Positiv und Negativ nicht zerstörungsfrei trennen, so gab es die Möglichkeit zur Entfernung der anhaftenden Reste, um an das Negativ zu gelangen (sog. verlorene Form). Mitunter war es sogar nötig, die Gussform durch Veraschung oder Lösung komplett zu zersetzen, um an den Abguss zu gelangen. Ob sich Gussform und Abguss nach der Vernetzung bzw. Abkühlung trennen ließen, hing von den chemischen Oberflächeneigenschaften der beteiligten Materialien und von der Oberflächenstruktur ab. Schon die Abformung einer glatten Oberflächen war nicht möglich, wenn sich die Vernetzung an der festen Oberfläche fortsetzte. Aber auch wenn die Abformung von glatten Oberflächen möglich war, so war es bei strukturierten Oberflächen durch die größere Kontaktfläche mitunter nicht mehr zerstörungsfrei möglich. Dabei sank bei 2.5D-Strukturen gegenüber von 3D-Strukturen die Wahrscheinlichkeit, dass Form und/oder Abbild zerstört wurden. Nicht zerstörungsfrei abformbar waren Strukturen, welche einen Hohlraum bilden, so wie



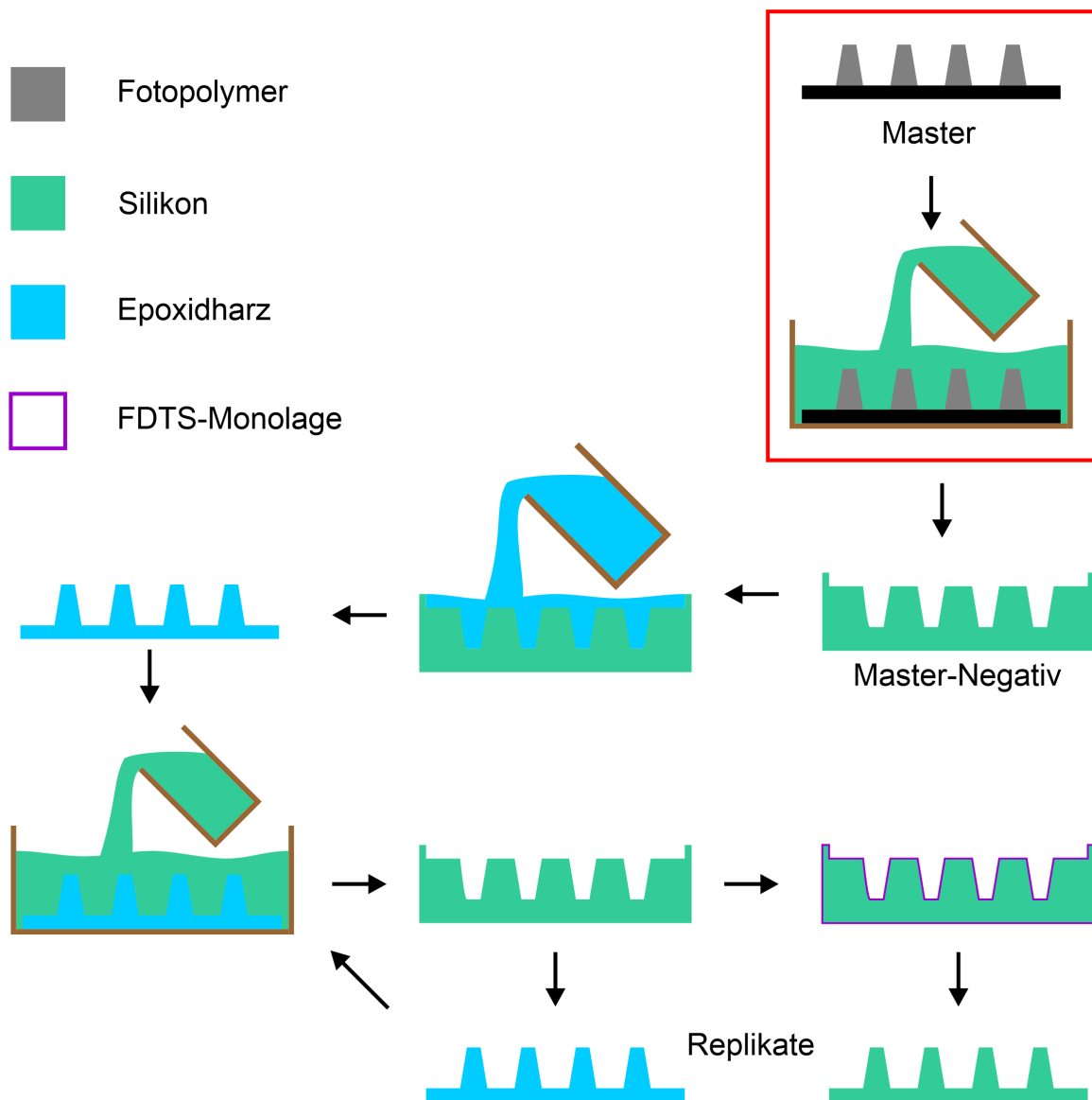
Struktur	Details (CAD)	Übersicht (CAD)
<b>P300H600</b>  Höhe: 600 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 300 $\mu\text{m}$ Periodizität: 600 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 19 Säulenanteil: 30 %		
<b>P400H800</b>  Höhe: 800 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 400 $\mu\text{m}$ Periodizität: 800 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 19 Säulenanteil: 30 %		
<b>P500H1000</b>  Höhe: 1000 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 500 $\mu\text{m}$ Periodizität: 1000 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 19 Säulenanteil: 30 %		
<b>P625H1250</b>  Höhe: 1250 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 625 $\mu\text{m}$ Periodizität: 1250 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 19 Säulenanteil: 30 %		
<b>P750H1500</b>  Höhe: 1500 $\mu\text{m}$ Durchmesser: 750 $\mu\text{m}$ Periodizität: 1500 $\mu\text{m}$ Säulen / Komp: 19 Säulenanteil: 30 %		

**Abbildung 4.6: Auszug der Stereolithographie-Strukturen.** Mittels SL wurden verschiedene Strukturen mit großer Säulenhöhe (600 bis 1500  $\mu\text{m}$ ) erzeugt. Da die Slip-Länge mit der Höhe der Luftschicht wächst, sollten diese Strukturen eine Reibungsreduktion zeigen (nach [72]).

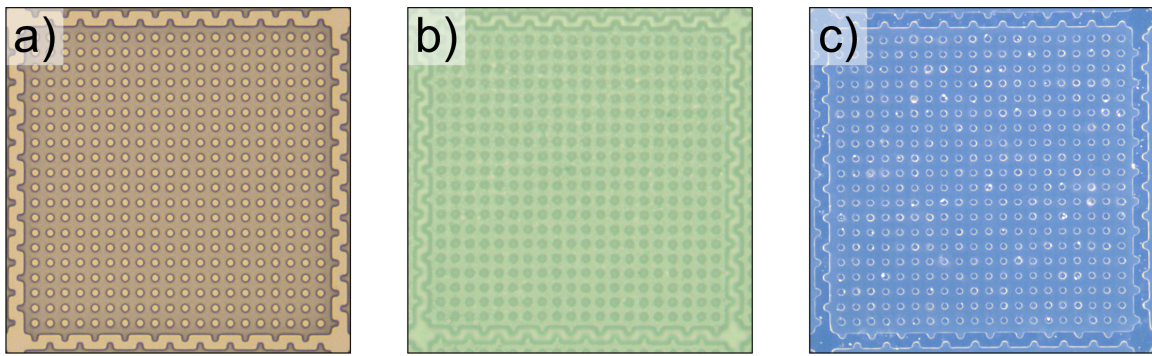
die *Salvinia*-Trichome aus Abbildung 2.1. Da entweder Gussform oder Abguss beschädigt wurden, war eine mehrmalige Abformung der Masterstruktur durch Abformung und somit auch eine Vervielfältigung nicht möglich.

In vorhergehenden Arbeiten ([74, 75, 76, 38]) wurden Polysiloxane (Silikone) und Epoxidharze als Materialklassen erkannt, welche nicht die jeweils andere Vernetzung behindern und an glatten Oberflächen problemlos trennbar sind. In der vorliegenden Arbeit konnte bestätigt werden, dass dies auch die im letzten Kapitel beschriebenen Masterstrukturen zutrifft. Zur Abformung der Master wurde ein additionsvernetzendes Silikonkautschuk verwendet (*TFC Silikon Kautschuk Typ 1* von *Troll Factory Rainer Habekost e.K.*). Diese Materialklasse konnte mit einem geeigneten Härter gemischt werden, woraufhin eine Vernetzung durch Polyaddition einsetzte. Aus dem viskosen Gemisch wurde nach einer bestimmten Vernetzungszeit ein Elastomer, also ein festes, mechanisch elastisches Material. Das ausgewählte Silikonelastomer kennzeichnete eine hohe Reißfestigkeit und Wiedergabetreue, was es für Abformungen geeignet machte. Zur Abformung wurde der Master mit einer Umrandung versehen, wie es in Abbildung 4.7 im roten Kasten zu sehen ist, was die Gussform bei dieser Abformung darstellte.

Silikon und Härter wurden in einem Gefäß angerührt, bis sich eine gleichmäßige Durchmischung einstellte. Dieser Zeitpunkt konnte über den Farbunterschied der beiden Komponenten sehr einfach festgestellt werden. Die Verarbeitungszeit betrug laut Hersteller bei Raumtemperatur 12 min und die Vernetzungszeit 60 min. Durch die vergleichsweise geringe Viskosität von ca. 3200 mPa s im gemischten Zustand ließ es sich leicht über den Master gießen. Um eingeschlossene Luftblasen loszuwerden, wurde der übergossene Master im Exsikkator mittels einer Pumpe für 3 min auf einen Absolutdruck von 5 mbar gebracht. Kleine Luftblasen wuchsen dadurch an, stiegen zur Oberfläche und lösten sich auf. Danach konnte das Silikongemisch bei Raumtemperatur oder zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion für 20 min bei 60 °C im Trockenschrank aushärten. Die Entformung der Acrylat-Master aus der SL gelang problemlos, so dass diese Abformung beliebig oft wiederholt werden konnte und mehrere Silikon-Negative zugänglich waren. Aufgrund der feineren Strukturen und der geringeren Reißfestigkeit des ausgehärteten MRX-Fotolacks blieben Teile des DLW-Master bei der Entformung im Silikon stecken. Die Abformung konnte in diesem Fall nicht wiederholt werden. Um mit dem Silikon-Negativ weiterarbeiten zu können, wurde in diesem Fall eine Abformung mit Epoxidharz durchgeführt (*Epoxidharz L* von *R&G Faserverbundstoffe*). Genau wie beim Silikon wurde auch das Epoxidharz mit einem Härter angerührt, worauf die Vernetzung begann. Verarbeitungszeit und Vernetzungszeit sind mit 40 min bzw. 24 h wesentlich länger angegeben als beim Silikon. Auch dieses Gemisch wurde einem Unterdruck ausgesetzt, um Luftblasen zu entfernen. Für 15 min bei 5 mbar wurden die Blasen zum Ansteigen und Platzen bewegt. Aufgrund der langen Vernetzungszeit war eine Beschleunigung des Vorgang für 3 h bei 60 °C im Trockenschrank sinnvoll. Im Gegensatz zu Silikon vernetzte das Epoxidharz zu einem Duroplasten, welcher sich durch seine Härte auszeichnete. Im Silikon eingeschlossene Master-Reste verbanden sich aufgrund der chemischen Verwandtschaft gut mit dem Epoxidharz und wurden bei der Entformung herausgezogen. Dadurch wurde das Silikon-Negativ nutzbar für weitere Abformungen. Es bot sich zunächst eine nochmalige Abformung mit Epoxidharz an, um ein perfektes Abbild des Masters vorrätig zu haben. Die Zeit ab Master bis zum Epoxidharz-



**Abbildung 4.7: Prinzip der Abformungsfolge.** Zuerst wurde der Master aus SL oder LL mit Silikon abgeformt (roter Kasten), womit man ein Silikon-Negativ erhielt. Da die mittels LL erhaltenen Strukturen sehr fein waren und die Master-Strukturen deshalb manchmal abbrachen, ließ sich der Master mitunter nur einmal abformen. In dem Fall wurde durch eine nochmalige Abformung ein Positiv aus Epoxidharz erhalten, aus dem viele Silikonabformungen möglich waren. Die Silikon-Negative konnten wiederum zur Erlangung von Epoxidharz-Repliken dienen oder über eine FDTs-Beschichtung (siehe Abschnitt 4.3) zur Erlangung von Silikon-Positiven (nach [74]).



**Abbildung 4.8: Abformung: Epoxidharz-Positiv, Silikonelastomer-Negativ, Silikonelastomer-Positiv.** a) Das Epoxidharz-Positiv von P2.5H5 war ein perfektes Replikat des Fotopolymer-Masters. b) Das Silikonelastomer-Negativ (*Silikonelastomer Typ 1*) der selben Struktur diente als Abformung für weitere Epoxidharz-Positive oder wurde über eine FDTS-Beschichtung (siehe Kapitel 4.3) zu c) einem Silikonelastomer-Positiv (ZA50LT) abgeformt.

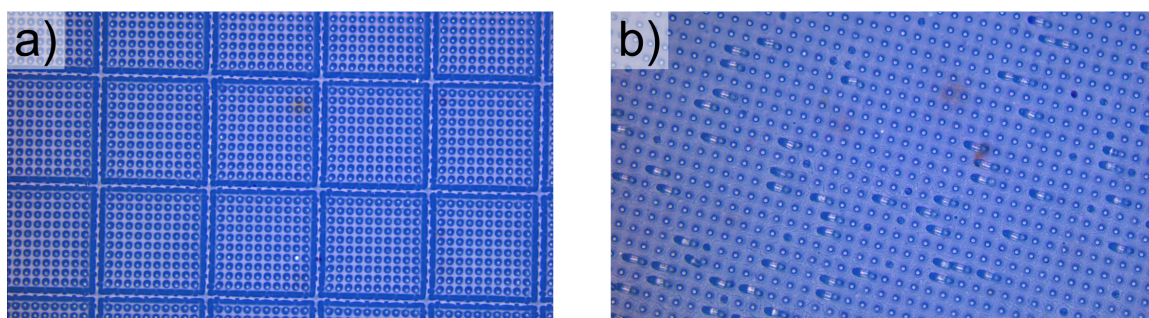
Replikat betrug ca. 7,5 Stunden, wovon 30 Minuten auf die Silikon-Abformung und jeweils 3,5 Stunden auf die Epoxidharz-Abformung zur Reinigung und die Epoxidharz-Replikation entfielen. Von diesem konnten nun auch beliebig viele Abformungen in Silikon gemacht werden. In Abbildung 4.8 a) und b) sind Epoxidharz-Positiv und Silikonelastomer-Negativ des Masters aus Abbildung 4.2 abgebildet.

Ein Prinzip der *Salvinia*-Trichome ist die mechanische Flexibilität. Um an ein Replikat des Masters in einem mechanisch flexiblen Material zu erhalten, wäre die Abformung von Silikon in Silikon wünschenswert. Die Vernetzung wird durch anwesendes festes Silikon nicht behindert, sondern setzt sich auf dieser sogar fort, weshalb sich nicht einmal die Abformung von einer glatten Oberfläche trennen lässt. Allerdings kann durch das Einbringen einer monomolekularen Trennschicht auch diese Abformung gelingen, was im nächsten Abschnitt erklärt wird. Abbildung 4.8 c) zeigt das entsprechende Replikat von P2.5H5 in einem Silikonelastomer (ZA 50 LT von Zhermack).

#### 4.2.2 Grenzen der Abformung in Duroplast und Silikonelastomer

Durch seine hohe Biegefestigkeit von 111 MPa konnte mit Epoxidharz jede hergestellte Mikro-Struktur als Positiv abgeformt werden. Die Nanoabformung wird separat in Kapitel 7.2 behandelt. Allerdings stieg mit dem Aspektverhältnis die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Entformung einzelne Säulen abrissen und damit das komplette Replikat unbrauchbar wurde. Generell waren Epoxidharz-Positive sehr empfindlich gegen mechanische Scherbelastung (Kratzer), da die Säulen dabei sehr leicht abbrechen. Dies liegt an der sehr geringen Bruchdehnung von nur 6 %. Deshalb wurden Epoxidharz-Positive ausschließlich zur Master-Replikation eingesetzt.

Bei der Abformung als Silikon-Positiv wurden verschiedene Strukturen getestet, welche sich in Höhe und Durchmesser der Säulen sowie im Aspektverhältnis unterschieden. Als



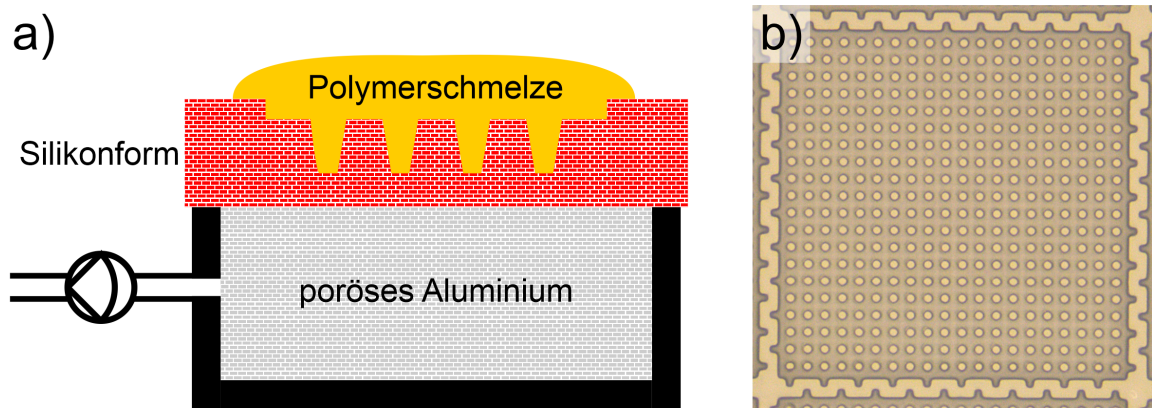
**Abbildung 4.9: Lichtmikroskop-Aufnahmen von ZA50LT-Silikonreplikaten (P5H10 und P5H12.5.).** Die Shorehärte war bei der Abformung von Silikon-Replikaten das entscheidende Kriterium. Während bei einem Verhältnis von 2 (Höhe / Durchmesser) alle Säulen aufrecht standen, waren bei einem Verhältnis von 2,5 manche Säulen umgeknickt und klebten an benachbarten Säulen fest.

entscheidendes Kriterium für aufrecht stehende Säulen stellte sich dabei das Aspektverhältnis der Säulen in Kombination mit der Biegefestigkeit des Silikonelastomers heraus. Bei Silikonelastomeren wird üblicherweise nicht die Biegefestigkeit angegeben, da man gerade an einem elastischen Material interessiert ist. Als geeignete Materialeigenschaft wurde stattdessen die Shorehärte erkannt, welche möglichst hoch sein sollte. Bei Silikonem mit niedriger Härte konnten die Säulen sich biegen und an den Schaft einer anderen Säulen stoßen. Ein Zurückbiegen war in dem Fall nicht mehr möglich, da die Haftkraft an diesem Punkt größer als die Rückstellkraft war. War aber die Shorehärte des Materials groß genug, so bogen sich die Säulen durch die erhöhte Federkraft wieder zurück. Der Durchmesser der Säulen hat ebenso wichtigen Einfluss, da die Biegesteifigkeit mit ihm anwuchs. Die Höhe der Säulen hat einen Einfluss darauf, ob beim Biegen benachbarte Säulen in Reichweite sind. Experimentell konnte das kritische Aspektverhältnis bei einer Shorehärte von D14 (= A50), welche der des blauen Silikons entspricht, auf einen Wert zwischen 2 und 2,5 eingegrenzt werden. Silikone mit höherer Shorehärte waren nicht zugänglich. Zum Vergleich: Das Epoxidharz hat eine Shorehärte von D90. In Abbildung 4.9 sind lichtmikroskopische Aufnahmen zweier Strukturen mit den Aspektverhältnissen 2 und 2,5 dargestellt, die den Einfluss des Aspektverhältnisses dokumentieren. Beide bestehen aus Säulen mit einem Säulendurchmesser von ca. 5  $\mu\text{m}$ . Während die Säulen mit einer Höhe von 10  $\mu\text{m}$  (Abbildung a) allesamt aufrecht standen, klebten manche der Säulen mit 12,5  $\mu\text{m}$  Höhe (Abbildung b) an benachbarten Säulen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Säulen anhaften, steigt also mit dem Aspektverhältnis. Deshalb wurde bei den meisten hergestellten Strukturen des vorigen Abschnittes das Verhältnis auf 2 festgelegt, um auch Silikonabformungen durchführen zu können.

### 4.2.3 Abformung in thermoplastischen Materialien

Um das Spektrum an verfügbaren Materialien zu erweitern, wurden auch thermoplastische Materialien in Betracht gezogen. Den höchsten messbaren Kontaktwinkel hat, wie bereits in Kapitel 3.1 angesprochen, Polytetrafluorethylen (PTFE), allerdings lässt





**Abbildung 4.10: Vakuumunterstützte Thermoplast-Abformung.** a) Diese Prinzipskizze zeigt die vakuumunterstützte Thermoplast-Abformung in einer Silikonelastomer-Gussform. Das thermoplastische Polymer PA401 wurde mit einer Heizplatte auf eine Temperatur oberhalb seiner Schmelztemperatur gebracht. Die Wärmeleitung erfolgte hierbei über das Aluminium und das Silikonelastomer. Da die Polymerschmelze nach oben hin gegen die in den Kavitäten angesammelte Luft abdichtet, musste diese nach unten hin abtransportiert werden. Dies geschah über das poröse Silikonelastomer und das poröse Aluminium (nach [38]). b) Die Mikroskopaufnahme zeigt, dass im Vergleich zum Epoxidharz-Replikat bei der Replikation in PA401 keine Qualitätsverminderung vorlag.

sich reines PTFE nicht thermoplastisch verarbeiten. Stattdessen werden in der Industrie vor allem PTFE-Copolymerisate eingesetzt, die sich bei ähnlichen Eigenschaften wiederum thermoplastisch verarbeiten lassen. Dazu zählen beispielsweise Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) oder Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE). Nachteil dieser Thermoplaste war neben ihrem Preis, dass sie auch bei hohen Temperaturen eine sehr hohe Viskosität besitzen und die Abformung mitunter lange dauern würde. Außerdem bestand bei hohen Temperaturen die Gefahr der Freisetzung von Giftstoffen wie Fluorwasserstoff (HF).

Statt Fluorpolymeren wurden Thermoplaste aus den Gruppen der Low-Density Polyethylene (LD-PE), thermoplastische Urethane (TPU) und Schmelzkleber auf Polyamid-Basis (PA) auf ihre Abformbarkeit getestet. Die größte Wahrscheinlichkeit wurde dabei bei Schmelzklebern gesehen, da sie auch bei geringer Temperatur bereits eine niedrige Viskosität auswiesen und deshalb ähnlich wie das Epoxidharz oder die Silikone in geringer Zeit die Kavitäten der Form füllen konnten. Beispielsweise liegt laut Hersteller der Schmelzpunkt von *ALBOLIT PA 401* (*Albon-Chemie*) bei 105 °C und bei seiner maximalen Verarbeitungstemperatur von 160 °C liegt die Viskosität bei 3500 bis 4500 mPa s. Allerdings war auch wichtig, dass die Luft entweichen kann, während der Thermoplast die Kavität füllte. Bei den Silikonem und Epoxidharz wurde das durch eine Pumpe sichergestellt, welche die Gussform nach Einfüllen bei Raumtemperatur entlüftete. Die sich ausdehnende Luft stieg dabei durch die verringerte Dichte nach oben durch das noch flüssige Material hindurch auf und konnte abgesaugt werden. Beim Thermoplast bestand jedoch die Schwierigkeit, dass die Polymerschmelze weitaus weniger durchlässig für die eingeschlossenen Luft

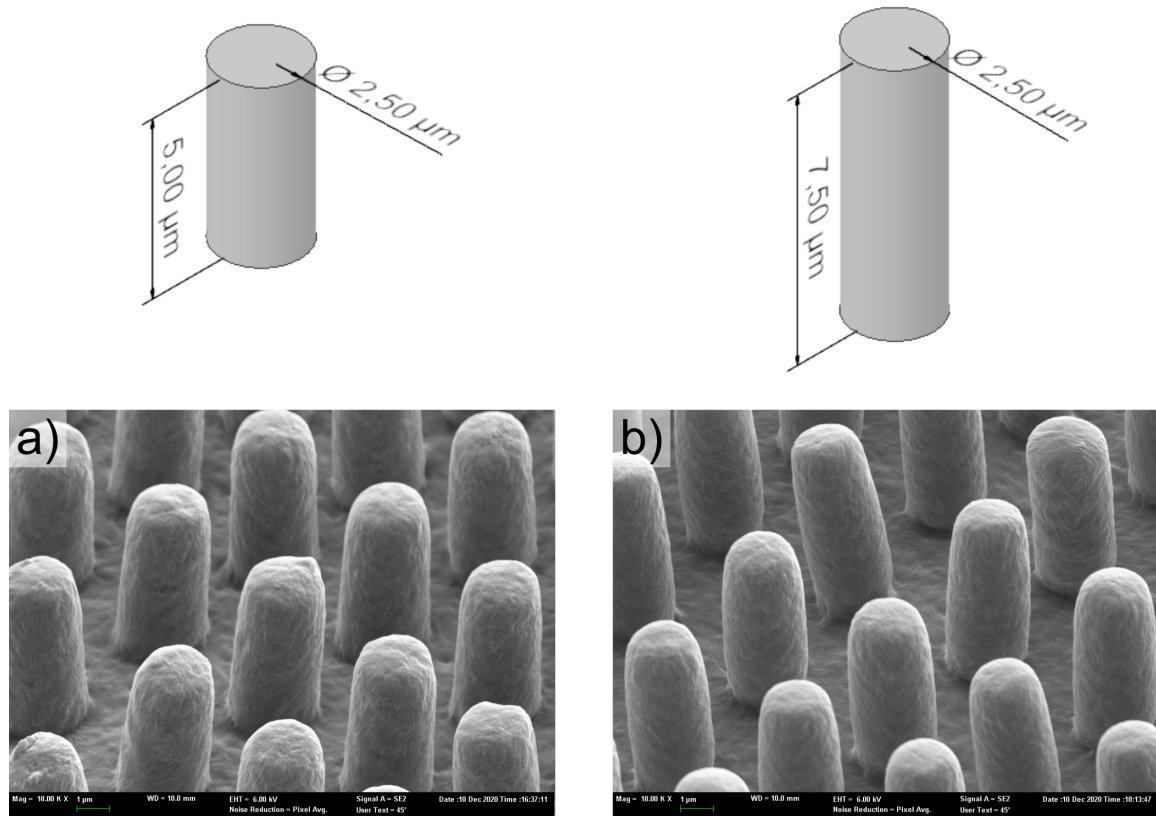
war. Da das Silikonelastomer aber auch in vernetztem Zustand eine gewisse Porosität bietet, wurde in einer vorangegangenen Doktorarbeit das in Abbildung 4.10 a) gezeigte Abformungsprinzip vorgeschlagen [38].

Dabei wurde die Gussform aus Silikonelastomer über einen porösen Metallschaum erhitzt. Das auf der Gussform befindliche Polymer wurde so über seine Schmelztemperatur gebracht und drang in die Kavitäten ein. Die eingeschlossene Luft wurde nach unten abgesaugt, indem mittels einer angeschlossenen Pumpe ein Unterdruck von 5 mbar Absolutdruck angelegt wurde. Damit das Silikonelastomer diese Zeitdauer und Temperatur unbeschadet überstand, wurde das Silikonelastomer (*TFC Silikon Kautschuk Typ 3* von *Troll Factory Rainer Habekost e.K.*) als Negativform verwendet, was für hohe Temperaturen bis zu 450 °C ausgelegt ist. Das Aushärten brauchte etwa 2 Stunden bei 20 °C oder 20 Minuten bei 60 °C. Die Herstellung einer Abformung aus Silikonelastomer dauerte somit etwa 30 Minuten, wobei das Silikon vor der ersten Abformung etwa 30 Minuten bei 160 °C ausgeheizt wurde, um eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen. Abformungen mit Schmelzkleber wurden bei 160 °C für 30 Minuten durchgeführt, um eine möglichst niedrige Viskosität zu gewährleisten. Nach 30 Minuten Abkühlen bei Raumtemperatur konnte das Replikat entformt werden. Das Epoxidharz-Replikat a) konnte durch diese Abformung gleichwertig durch ein PA401-Replikat (siehe Abbildung 4.10 b) ersetzt werden.

Bei PE und TPU waren die Viskositäten im Vergleich zu den Schmelzklebern geringer, aber sie versprachen einen höheren Kontaktwinkel. So hatte das favorisierte LD-PE (*LDPE 1700 MN 18 C* von *TotalEnergies SE*) einen Advancing Kontaktwinkel von 108,6° [77] und das favorisierte TPU (*Desmopan 9385 A* von *Covestro AG*) einen ACA von 117°. Bei den Materialien wird statt der Viskosität der Schmelzfluss bei 190°C und 2,16 kg Material angegeben, welcher sich aber in die Viskosität umrechnen lässt [78]. So hatte das PE mit 70 g/10 min den höchsten Schmelzfluss aller verfügbaren PE, während das TPU einen Schmelzfluss zwischen 45 und 60 besaß. Beide hatten eine hohe Shorehärte von D50 (PE) bzw. D35 (TPU), und damit höhere Werte als das Silikon. Deshalb war bei diesen Materialien auch die Abformung mit Aspektverhältnis 3 möglich, wie Abbildung 4.11 zeigt.

Allerdings gab es Unterschiede in der Qualität der Abformung je nach verwendetem Material, wie Abbildung 4.12 zeigt. Beides zeigt P2H5-Replikat aus PE, wobei in a) die Gussform aus einem PA-Replikat abgeformt wurde, in b) aus einem PE-Replikat. PA füllte also die komplette Form aus, während PE die Form aufgrund der größeren Viskosität nicht komplett füllte und dementsprechend die Strukturen auch im Silikon-Negativ verbreitert waren. Deshalb sollte nur der letzte Abformschritt in PE erfolgen, um die Abmessungen möglichst gut zu erhalten. Für Replikationen zur stückweisen Vervielfältigung standen mit Epoxidharz und PA zwei Methoden für die perfekte Replikation zur Verfügung.

Ein wichtiger Aspekt war auch die Möglichkeit zur Umkehrung des Prozesses, also die Herstellung eines Thermoplast-Negativs. Da eine FDTS-Beschichtung einige Zeit in Anspruch nahm (siehe nächster Abschnitt) sollte nach der erstmaligen Erstellung eines Silikon-Positivs geprüft werden, ob sich dieses thermoplastisch abformen ließ und daraus wieder ein Silikon-Replikat erzeugt werden konnte. In PE konnte eine Negativ-Abformung der P2.5H5-Struktur erreicht werden, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.13 geschildert ist. Abbildung a) zeigt dabei die Negativ-Abformung in PE und b) das daraus erhaltene



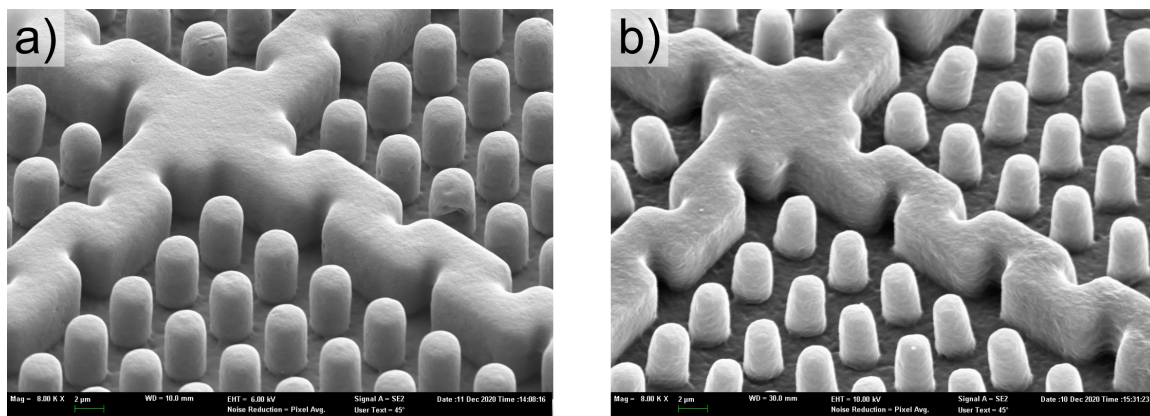
**Abbildung 4.11: PE-Replikate von P2.5H5 und P2.5H7.5.** Aufgrund der Biegesteifigkeit von PE konnten mit diesem Material sowohl die Struktur P2.5H5 (a) mit Aspektverhältnis 2 als auch P2.5H7.5 (b) mit Aspektverhältnis 3 abgeformt werden. Darüber sind die jeweiligen CAD-Modelle zu sehen.

Silikon-Replikat in ZA50LT-Silikon. Da im Replikate keine sichtbaren Unterschiede zum Original oder Epoxidharz-Replikate zu erkennen waren, musste auch die PE-Abformung perfekt funktioniert haben. Insbesondere blieben auch keine Säulen im PE-Negativ stecken. Somit konnte der Prozess auch umgekehrt werden und PE-Negative zur mehrfachen Abformung von Silikon-Replikaten genutzt werden.

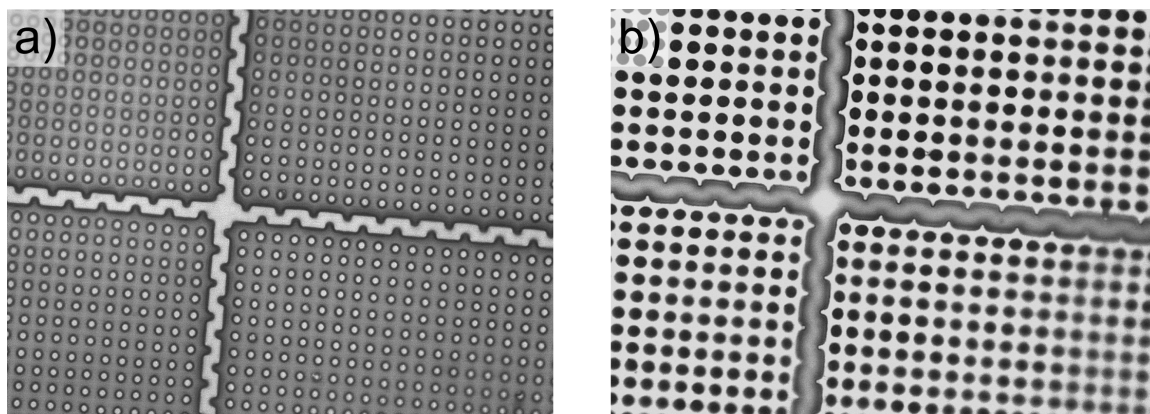
### 4.3 Beschichtung und deren Anwendung

Im Gegensatz zu Abformungsverfahren ändern Beschichtungen nur die Oberflächeneigenschaften, insbesondere auch den Kontaktwinkel mit Wasser. Anwendungsbeispiel sind die nachträgliche Hydrophobisierung der Oberfläche oder das Aufbringen einer Trennschicht. Entscheidend sind Haftung und Gleichmäßigkeit der Schicht auf der Oberfläche. Eine ungleichmäßig aufgetragene Beschichtung führt zu Änderung der Struktur, während eine gleichmäßig dicke Schicht die Struktur nur nach oben verschiebt. Bei der Haftung muss unterschieden werden, ob eine dauerhafte Beschichtung benötigt wird. Während eine Trennschicht nach erfolgter Abformung erneut aufgebracht werden kann, muss eine





**Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen von P2.5H5-Replikaten in PE aus PA401-Abformung und PE-Abformung.** Die Gussform in a) wurde von einem PA-Replikat abgeformt, die Gussform in b) von einem PE-Replikat. Während PA also wieder ein perfektes Negativ liefert, hatte sich das Silikon an die verkleinerten Strukturen von PE angepasst. Aufgrund der kleineren Viskosität konnte das PE die Kavitäten nicht komplett ausfüllen (beide aus [72])



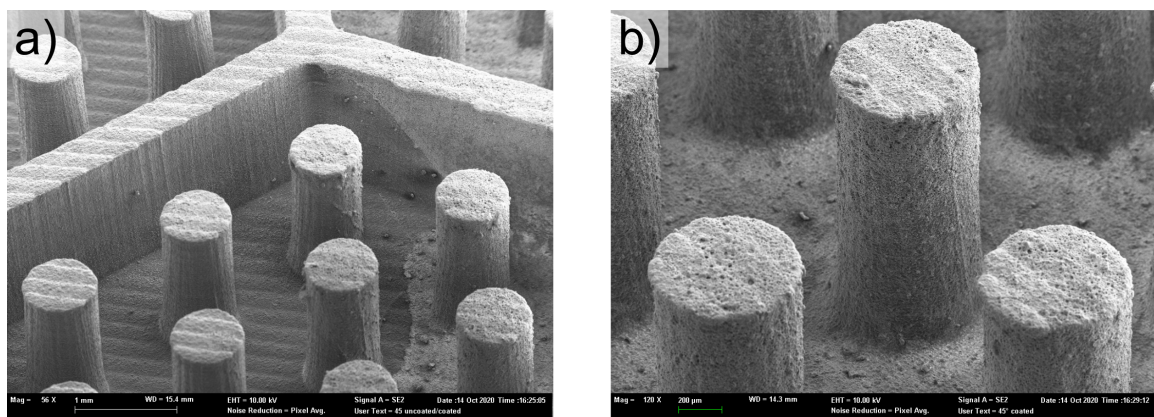
**Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von P2.5H5-Negativ in PE und daraus erhaltenem Silikon-Replikat.** a) Durch die Abformung von PE aus einem Silikon-Positiv konnte eine Form zur Vervielfältigung der Silikon-Replikate gewonnen werden. b) Die Silikonreplikate aus dem PE-Negativ zeigten keine fehlenden Säulen oder sonstige Abweichungen vom Original (beide aus [72])

wasserabweisende Schicht für lufthaltende Zwecke dauerhaft halten. Andernfalls tritt das darunterliegende Material mit einem in der Regel niedrigeren Kontaktwinkel frei, was die Lufthaltung schwächt. In diesem Fall sind hydrophobe Bulk-Eigenschaften vorzuziehen, da sich auch bei einer beschädigten Oberfläche die chemischen Oberflächeneigenschaften nicht ändern.

Um einen Silikon-Abguss von einer Silikonform vorzunehmen, kann im Voraus eine monomolekulare Trennschicht mit Perfluorodecyltrichlorosilan (FDTS) aufgebracht werden [79]. Das Aufbringen der Trennschicht erfolgt durch Aktivierung der Gussform-Oberfläche

mit Sauerstoff-Plasma und anschließende Abscheidung eines Silanes. Die Aktivierung ist nötig, um Carboxylgruppen an der Oberfläche durch Hydroxyl-Gruppen zu ersetzen, an welche das Silan anbinden kann. Verwendet wurde dafür eine Niederdruckplasma-Anlage *Femto* von *Diener electronic GmbH & Co. KG*. Durch eine Pumpe wird der Druck in der Probenkammer auf 0,2 mbar abgesenkt und für 1 min Sauerstoff bei 100 % Volumenstrom eingeleitet. Das Plasma wird bei 100 % Leistung für 2 min gezündet. Anschließend wird die Kammer wieder belüftet. Im zweiten Schritt kommt die Probe in einen Exsikkator, zusammen mit einer geringen Menge FDTs (*1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane*, 97 % (*stabilized with copper*) von *abcr GmbH*). Der Druck im Exsikkator wird mit einer Pumpe auf < 5 mbar abgesenkt und die Pumpe ausgeschaltet, wodurch das FDTs verdampft und sich im gesamten Exsikkator-Volumen ausbreitet. Das Silan reagiert mit den Hydroxyl-Gruppen auf der Probenoberfläche unter Abscheidung von Chlorwasserstoff und bildet eine Monolage auf der Oberfläche, sodass die Struktur-Abmessungen sich nicht relevant ändern. Die Bindung ist kovalent und übersteht auch mehrmalige Abformvorgänge. Da Silane eine niedrige Oberflächenenergie besitzen, eignet sich eine solche Schicht auch zur nachträglichen Hydrophobisierung einer Silikonoberfläche (vgl. nächster Abschnitt).

Neben der Gasphasenabscheidung wurde auch die Abscheidung von PTFE-Partikeln (*Teflon AF 1600* von *Chemours*) aus einer 1 %-Lösung getestet (*Fluorinert FC-770* von *3M*). Bei Epoxidharz-Replikaten der groben Strukturen ergab sich dadurch ein verbesserter Kontaktwinkel. Die Grenze der Beschichtung ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 4.14 a) deutlich zu sehen. Die Partikel führten außerdem zu einer erhöhten Rauigkeit (Abbildung b), was den Kontaktwinkel zusätzlich auf 125° erhöhte. Allerdings sind die PTFE-Partikel keiner starken Haftung unterworfen, da sie lediglich auf der Oberfläche liegen. Bei den LL-Strukturen bildete sich ein die Säulenstruktur überdeckender PTFE-Film, welcher die Luft in den Kompartimenten einschloss. Diese Art der Beschichtung konnte deshalb nicht angewendet werden, weil die Luft dadurch nicht mehr in Kontakt mit dem Wasser war.



**Abbildung 4.14: Beschichtung mit PTFE-Partikeln.** a) Das Epoxidharz-Replikat der P750H1500-Struktur wurde mit PTFE-Partikeln aus einer Lösung benetzt. Die eingetrocknete Schicht war an der Grenze gut von der nicht behandelten Oberfläche zu unterscheiden. b) Durch die Behandlung ergab sich auch dank einer verbesserten Rauigkeit ein Kontaktwinkel von 125° (beide aus [72]).

## Fazit

Mit den diversen Strukturen, Materialien und Beschichtungen war nun eine Art Baukasten zur Verfügung, mit dem je nach gewünschter Eigenschaft Proben hergestellt werden konnten. Im Hinblick auf eine lufthaltende Oberfläche waren die wichtigsten Eigenschaften vor allem Durchmesser und Höhe der Säulen sowie der Kontaktwinkel. Auf der anderen Seite standen die mechanischen Eigenschaften der fertigen Abformung, welche die Abformbarkeit und Widerstandsfähigkeit der Säulen kennzeichnete. Als weitere Kriterien kam dazu die chemische Beständigkeit von PE, was es zwar unempfindlich gegen Lösungsmittel, Säuren und Laugen machte, aber auch die Verklebung erschwerte. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialkombinationen. Diese Eigenschaften dienten als Grundlage für die Entwicklung eines kontinuierlichen Abformprozesses, welcher im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

**Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien und Beschichtungen.**

Material (+ Beschichtung)	Vorteile	Nachteile
Epoxidharz (+ PTFE)	sehr gute Abformbarkeit sehr hoher Kontaktwinkel	Geringe Reißdehnung geringe Haftung
Silikonelastomer (+ FDTS)	mechanisch flexibel sehr hoher Kontaktwinkel	limitierte Abformbarkeit benötigt Vakuumprozess
PA	sehr gute Abformbarkeit	kleiner Kontaktwinkel sehr spröde
PE	hoher Kontaktwinkel chemische Beständigkeit	hohe Viskosität schwer zu kleben
TPU	hoher Kontaktwinkel leichter zu kleben als PE	

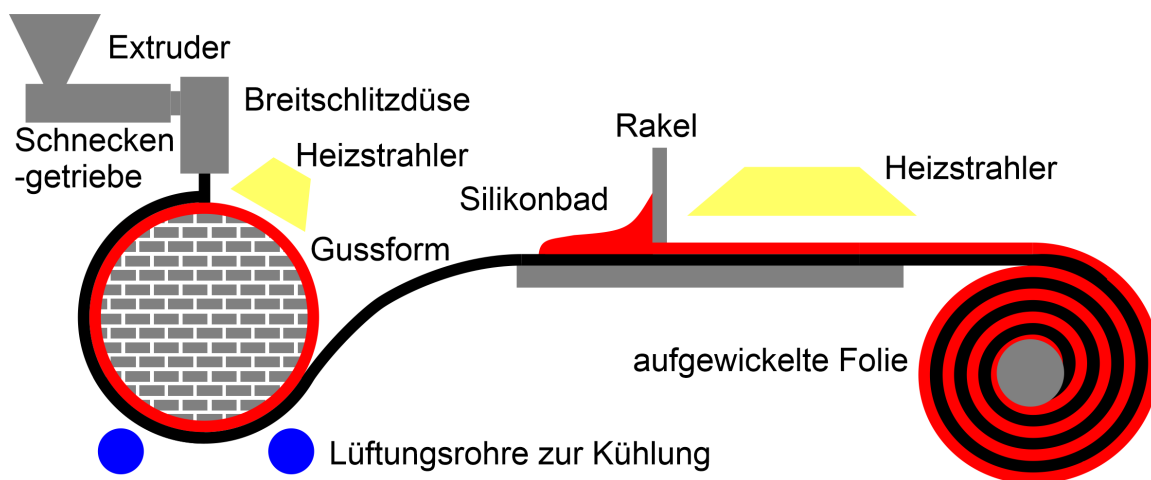
## **5 Kontinuierliche Mikro- und Nanoabformlithographie**

In diesem Kapitel werden die im vorigen Kapitel vorgestellten Erkenntnisse genutzt, um von der diskreten Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Oberflächen überzugehen in eine kontinuierliche Abformung, welche die großflächige Herstellung mikro- und nanostrukturierter Oberflächen sehr erleichtert. Dazu wird im ersten Abschnitt zunächst das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Konzept erläutert. Als Vorschritt ist dazu ein Scale-Up der strukturierten Fläche notwendig, wofür zwei Prozesse entwickelt wurden, die im zweiten Abschnitt vorgestellt werden. Der entwickelte Prozess zur kontinuierlichen Abformung wird schließlich anhand des Beispiels einer lufthaltenden Folie gezeigt.

### **5.1 Konzept zur kontinuierlichen Abformung**

Im industriellen Einsatz kommen fast ausnahmslos Spray-Beschichtungen zum Einsatz, um Schiffsrümpfe mit einer Anti-Fouling oder Fouling-Release-Beschichtung zu versehen. Grund ist die enorme Fläche, welche beschichtet werden muss. Bei einer Länge von 400 m, Breite von 60 m und Tiefgang von 17 m (Größenordnung des im Eingangskapitel erwähnten Containerschiffes) liegt die im Wasser liegende Fläche bei etwa 30.000 m<sup>2</sup>. Eine Strukturierung mit den in Kapitel 3 genannten Methoden und Abformung mit den in Kapitel 4 vorgestellten Prozessen erscheint deshalb zunächst abwegig, weil die strukturierbare Fläche mehrere Größenordnungen darunter liegt. Allerdings wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die Überführung in einen kontinuierlichen Abformungsprozess möglich ist, sodass schon auf der in dieser Arbeit verwendeten Pilotanlage hunderte Quadratmeter hergestellt werden können. Das Resultat in Form einer strukturierten Folie hat gegenüber einem durch Sprayverfahren aufgetragenen Lack den Vorteil, dass Strukturen mit hohem Aspektverhältnis, also Höhe zu Breite der Strukturen, und hoher Anisotropie möglich sind. Anisotropie bedeutet in diesem Fall, dass die Strukturierung ausschließlich zum Wasser hin zeigt, was bei einem Lack nicht ohne weiteres möglich ist.

Im vorigen Kapitel wurden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien im Hinblick auf ihre Abformbarkeit und chemischen Eigenschaften erläutert. Da Duroplaste und Silikone nur unter erhöhtem Aufwand kontinuierlich verarbeitbar waren, fiel die Wahl auf einen Abformprozess mittels Thermoplast zur Herstellung einer Folie. Wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, war darauf aufbauend auch die Herstellung von Silikonfolie



**Abbildung 5.1: Prinzipskizze des kontinuierlichen Herstellungsprozesses.** Ziel dieses Kapitels war die Überführung der Abformmethoden aus dem vorigen Kapitel in einen Prozess zur kontinuierlichen Herstellung einer mikrostrukturierten Folie. Dafür mussten Prozesse zur Herstellung einer großflächig strukturierten, rotierbaren Gussform, dem Sleeve, entwickelt werden. In die Kavitäten dieser Gussform dringt Vakuum-unterstützt ein über Extruder mitsamt Breitschlitzdüse aufgeschmolzener Thermoplast ein und formt dabei eine Folie (schwarz). Ein Silikonelastomer-Bad (rot) überzog die Strukturen mit einer Schutzschicht, welche über eine Rakel abgezogen wurde. In hartem Zustand konnte dieser Stack zur weiteren Verwendung aufgewickelt werden.

möglich. Das Prinzip des Konzepts für den kontinuierlichen Abformungsprozess ist in Skizze 5.1 dargestellt.

Für den Prozess wird zunächst der Thermoplast in einem Extruder aufgeschmolzen und in einem Schneckenantrieb verdichtet. In einer Breitschlitzdüse verteilt sich das Material, um über einen breiten, aber dünnen Spalt auszutreten. Anschließend fließt das Material auf eine rotierbare Gussform, in welcher die Abformung erfolgt. Die Gussform wird mit einem Heizstrahler vorgewärmt, um dem Material möglichst viel Zeit im viskosen Zustand zu geben und die Negativstruktur der Gussform komplett auszufüllen. Nach einer halben Umdrehung wird dann der Thermoplast gekühlt und in erstarrtem Zustand als Folie abgezogen. Um die strukturierte Oberfläche nicht zu gefährden, wird anschließend über ein Silikonelastomer-Bad und eine Rakel eine dünne Schutzschicht aufgetragen, welche unter einem Heizstrahler aushärtet. Anschließend wird die Folie aufgewickelt, so dass sie transportiert oder verarbeitet werden kann.

## 5.2 Prozesse zur Herstellung einer großflächigen Gussform

Für die Walze aus dem vorigen Abschnitt waren eine Breite und Durchmesser von jeweils 200 mm angedacht. Die benötigte Fläche für die Gussform betrug damit theoretisch 200 mm x 628 mm. Allerdings schnürte sich das Thermoplast auf etwa 175 mm ein, und bei der Weiterverarbeitung zur rotierbaren Form entstand ein Spalt der Größenordnung

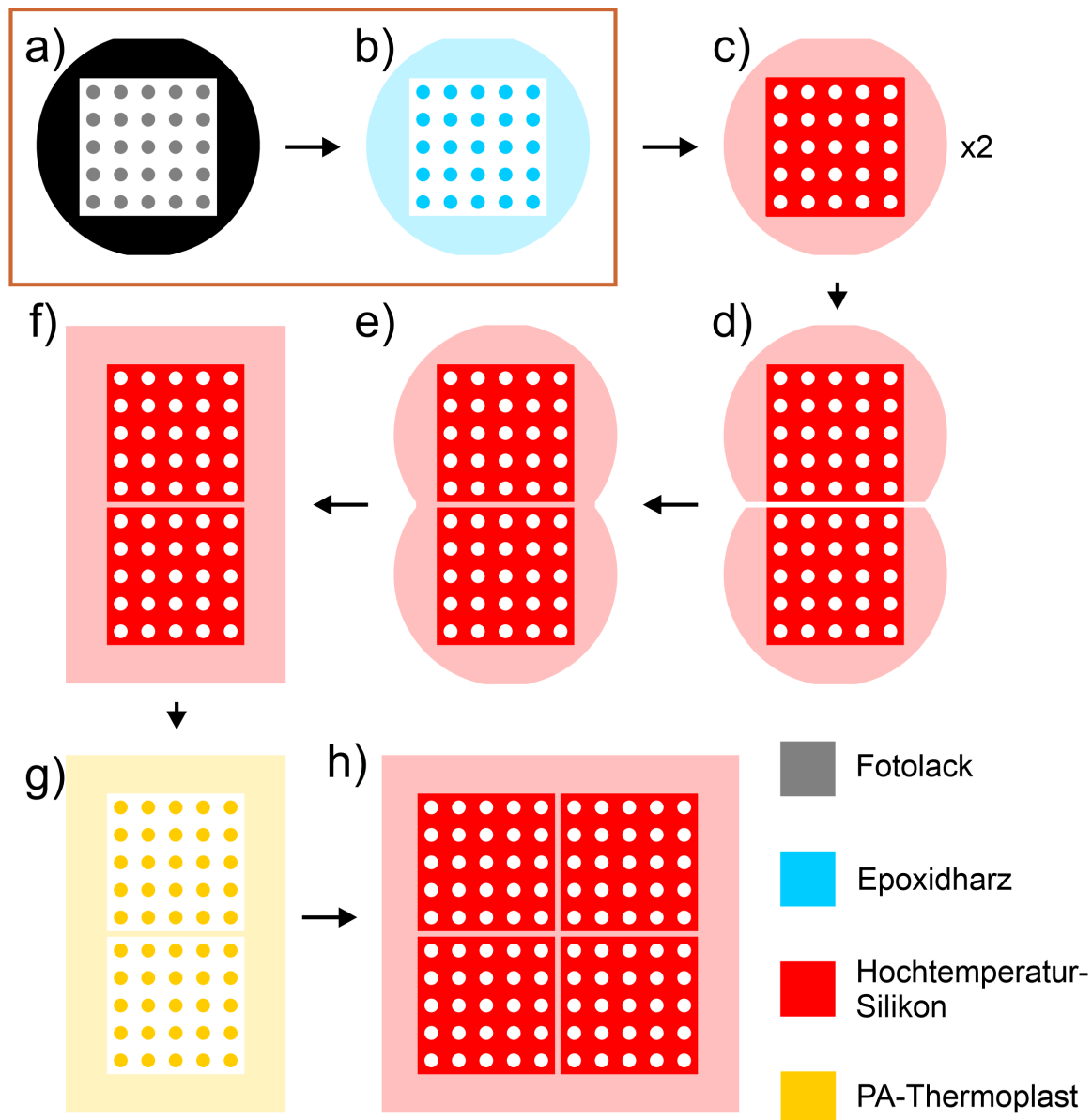


10 mm. Deshalb waren etwa 180 mm x 618 mm an strukturierter Fläche ausreichend. Zur Herstellung einer Gussform in dieser Größenordnung werden in diesem Abschnitt zwei Prozesse vorgestellt, welche ausgehend von dem in Kapitel 3.1.2 gezeigten Urpositiv und den Abformungsmethoden aus Kapitel 3.2.1 einen Scale-Up ausgehend von einer Fläche von 62,5 mm x 62,5 mm erlaubten. Der erste Prozess wurde entwickelt, um eine möglichst kleine Fuge zu erhalten. Hier wurde die strukturierte Fläche zunächst verdoppelt und dieser Schritt mehrmals wiederholt (Verdopplungs-Prozess). Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands und der Fehleranfälligkeit wurde ein zweiter, einfacherer Prozess entwickelt. Bei diesem zweiten Prozess wurden kachelartig Abformungen direkt aneinander gefügt, um auf die gewünschte Fläche zu kommen (Kachel-Prozess). Ein Vergleich beider Prozesse folgt am Ende dieses Abschnitts. Erklärt werden die Prozesse anhand der in den beiden Kapiteln abgebildeten Säulenstruktur.

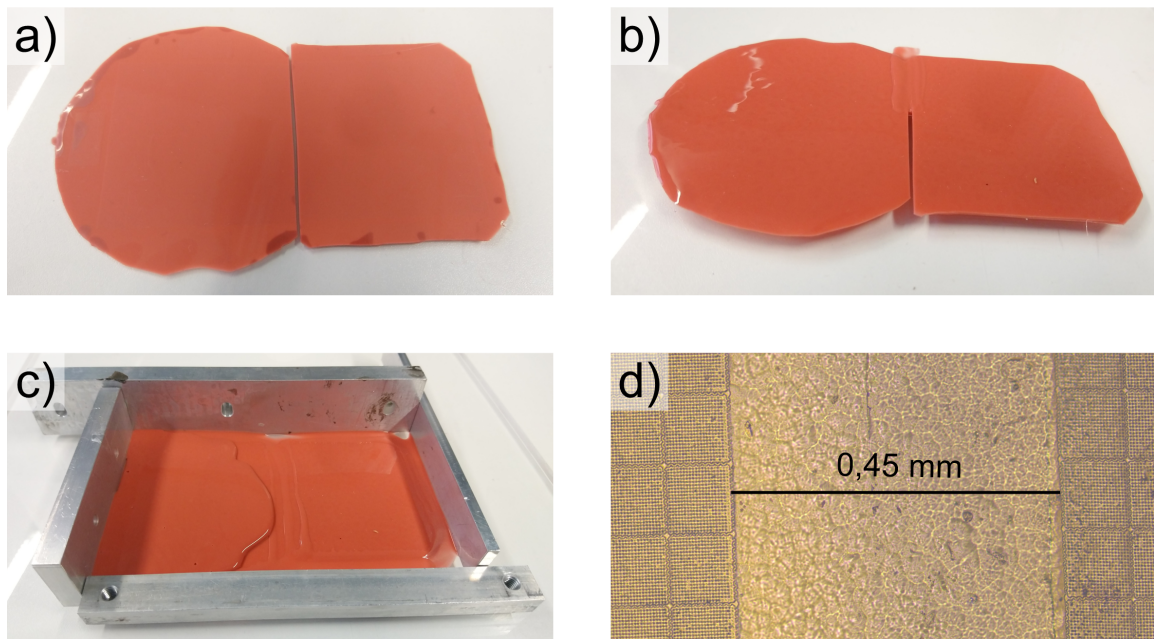
### 5.2.1 Verdopplungs-Prozess

Der in der Skizze in Abbildung 5.2 abgebildete Verdopplungs-Prozess ging zunächst aus von der Abformung in Abschnitt 3.2.1, welcher im braunen Kasten noch einmal verkürzt dargestellt ist. Ausgehend von einem durch Laserlithographie (LL) hergestellten Urpositiv aus Fotopolymer (a) wurde daraus ein Replikat aus Epoxidharz (b). Die strukturierte Fläche war dabei 62,5 mm x 62,5 mm. Von diesem Epoxidharz-Replikat konnten ohne Qualitätsverlust zwei Abformungen in Silikonelastomer gemacht werden (c). Auf einer Seite wurde der überstehende Rand mittels einer Skalpellklinge abgetrennt und beide Silikonelastomer-Negative eng aneinander gelegt (d). Die entstandene Fuge wurde mit Silikon aufgefüllt (e), womit eine Gussform der Größe 125 mm x 62,5 mm erzielt wurde (f). Dieses wird als 2x1-Negativ bezeichnet, was die Fläche bezogen auf die Grundfläche von 62,5 mm x 62,5 mm widerspiegelt. Durch eine Abformung erhielt man dann ein 2x1-Replikat als Positiv-Struktur (g). Im nächsten Prozessschritt erhielt man dann durch Wiederholung der Abfolge zunächst ein 2x2-Negativ (h), bis schließlich bei einem 4x4-Negativ eine Fläche von 250 mm x 250 mm erreicht wurde.

Da Epoxidharz aufgrund der starken Erwärmung nicht in größeren Mengen angerührt werden konnte, wurde die Abformung der Replikate ab Größe 2x1 mit PA durchgeführt. Dazu wurde der Prozess mit der Vakuumpfanne aus Kapitel 4.2.3 verwendet. Der Schritt von zwei Silikonelastomer-Negativen zu einem 2x1-Negativ ist Abbildung 5.3 abgebildet. Für die genaue Positionierung wurden die geschnittenen Negative face-down, also mit der Strukturseite nach unten, auf eine glatte PMMA-Platte gelegt. Auf der Rückseite konnte durch die transparente Platte hindurch die genaue Positionierung überprüft werden. Außerdem konnten eingeschlossene Luftblasen ausfindig gemacht werden. Diese wurden anschließend mit einem Fugenabzieher zum Rand hin ausgestrichen, sodass das Silikonelastomer glatt auf der PMMA-Platte auflag (Abbildung 5.3 a). Die Fuge wurde anschließend mit dem gleichen Silikonelastomer verfüllt, so dass beide Negative verbunden waren (b). Das Silikonelastomer wurde dafür 15 Minuten bei  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  vorvernetzt, bevor es in die Fuge eingearbeitet wurde. Durch die bereits fortgeschrittene Vernetzung stieg die Viskosität stark an und ein Unterlaufen der strukturierten Oberfläche wurde verhindert. Eventuell eingeschlossene Luftblasen konnten wieder von der Rückseite durch die PMMA-Platte



**Abbildung 5.2: Prinzipskizze des Verdopplungs-Prozesses.** Dieser Prozess zur Herstellung einer großflächig strukturierten Gussform wurde in der vorliegenden Arbeit entwickelt. Ausgehend von einem durch Laserlithographie strukturierten Fotolack auf einem 4"-Wafer (a) erfolgte als Erstes die im braunen Kasten verkürzt dargestellte Replikation in Epoxidharz (b). Dieses Epoxidharz-Positiv wurde zunächst zweimal in einem hochbeständigen Silikonelastomer (rot) abgeformt (c). Nach Beschneidung von jeweils einer Kante wurden die beiden Negative face-down verfigt (e), um ein auf der Strukturseite ebenes 2x1-Negativ zu erhalten. Um auch eine ebene Rückseite zu gewährleisten, wurde mit Silikon aufgefüllt (f). Die nächste Abformung geschah Vakuum-unterstützt in einem Polyamid-basierten Thermoplast (vgl. Abb. 4.10). Ausgehend von diesem 2x1-Positiv begann der Verdopplungs-Prozess erneut und führte im nächsten Schritt zu einem 2x2-Silikonelastomer-Negativ.



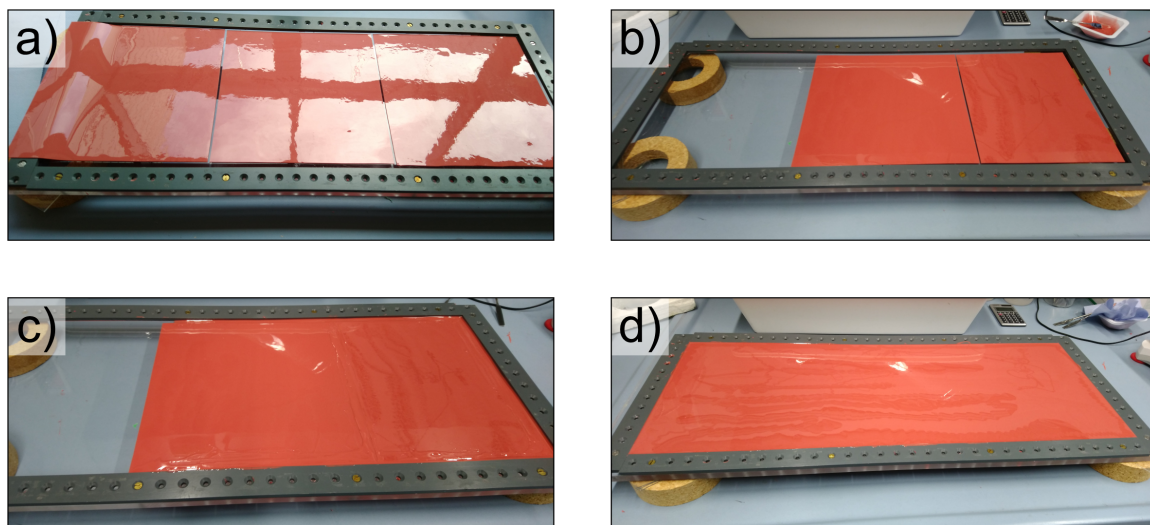
**Abbildung 5.3: Verfugung zum 2x1-Negativ.** a) Nach dem Schneidvorgang wurden die Silikonelastomer-Negative auf einer ebenen PMMA-Platte angedrückt. Eingeschlossene Luftblasen wurden zum Rand hin weggeschabt, um ein ebenes Aufliegen zu gewährleisten. b) Die Fuge wurde mit niedrigviskosem Silikonelastomer verfüllt. c) Um eine ebene Rückseite zu erhalten, wurde hier Silikon durch Vorvernetzung hochviskos gemacht und die Rückseite damit aufgefüllt. Die Planparallelität zur Vorderseite wurde über eine Wasserwaage gewährleistet. d) Im Mikroskop (5x) maß sich der mittlere Fugenabstand zu  $0,45 \pm 0,09$  mm. Der Winkelversatz betrug  $(0,7 \pm 0,5)^\circ$ .

ausfindig gemacht werden und mussten mit einem Spatel herausgestrichen werden. Nach vollständiger Verfugung wurde die Rückseite mit dem gleichen Silikonelastomer bis zu einer Höhe von 5 mm aufgefüllt, um eine ebene Rückseite zu erhalten (c). Das Aushärten konnte wieder durch eine Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  auf 20 Minuten beschleunigt werden. Anschließend konnte das fertige 2x1-Negativ von der Platte abgelöst werden und ein neuer Verdopplungsschritt gestartet werden.

Im Mikroskop betrachtet (siehe Abbildung 5.3 d) ließ sich erkennen, dass die Kompartimentwände parallel zueinander sind. Die Abweichung betrug  $(0,7 \pm 0,5)^\circ$  und der Fugenabstand  $0,45 \pm 0,09$  mm. Weiterhin war zu sehen, dass nicht immer exakt an der Kompartimentwand entlang geschnitten werden konnte. Durch die Fuge verkleinerte sich deshalb der Anteil der strukturierten Fläche an der Gesamtfläche mit jedem Verdopplungsschritt. Eine Abschätzung wird später gezeigt. Die Zeit für einen Verdopplungsschritt betrug etwa 3,5 Stunden. Insgesamt waren 4 Verdopplungsschritte nötig, um eine Fläche von  $250\text{ mm} \times 250\text{ mm}$  zu kommen, also 14 Stunden an Arbeitszeit.

Für eine Gussmatte mit Mindestgröße  $180\text{ mm} \times 618\text{ mm}$  wurden im letzten Schritt drei 4x4-Silikone abgeformt und verfugt. Wie in Abbildung 5.4 (a) und (b) zu sehen, wurden die Silikonelastomere zunächst gekürzt, um auf die passende Fläche zu kommen. Wie bei





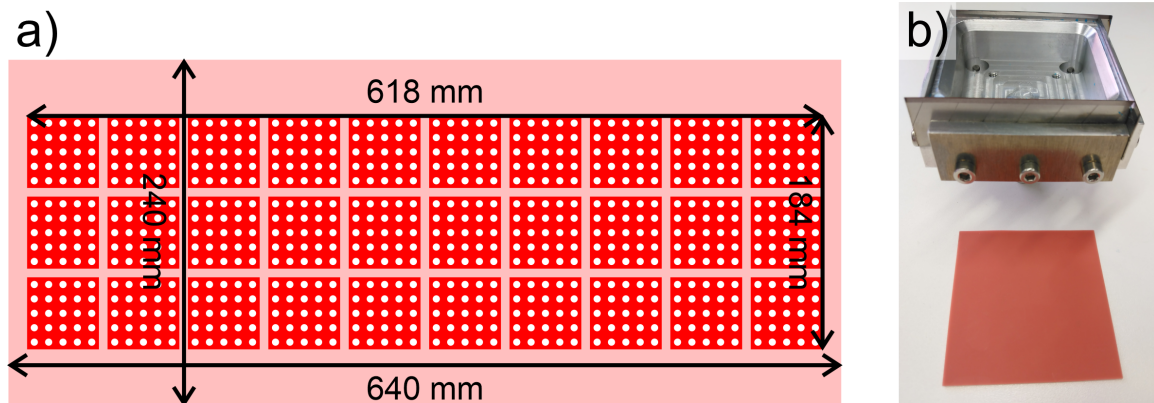
**Abbildung 5.4: Verfügung zur ebenen Gussmatte.** a) Für die benötigte Länge von 628 mm musste zunächst eines der 4x4-Negative gekürzt werden. b) Die Platzierung erfolgte analog zum Verdopplungs-Prozess auf einer transparenten PMMA-Platte, um Luftblasen auf der Strukturseite erkennen und ausschaben zu können. c) Da der ideale Viskositätsbereich bei Raumtemperatur nur etwa drei Minuten betrug, wurde zunächst eine Hälfte verfugt und daraufhin die andere. d) Die Reflexion auf der Rückseite gibt einen Eindruck der Glattheit der fertigen Matte.

den Verdopplungsschritten wurden die Negative face-down auf eine PMMA-Platte gelegt und Luftblasen ausgeschabt. Da das Silikonelastomer nach den 15 Minuten Vorvernetzung nur etwa 5 Minuten im hochviskosen Zustand verblieb und anschließend zu zähflüssig war, wurden die einzelnen Negative nacheinander verfugt (c). Zum Schluss werden alle Negative aufgegossen. Die fertige Matte hatte dann eine Stärke von  $(4,0 \pm 0,1)$  mm und konnte zur rotierbaren Form weiterverarbeitet werden, was in Kapitel 5.3.1 beschrieben ist. Zu den 14 Stunden benötigte Zeit für den Verdopplungs-Prozess kamen hier nochmal 2,5 Stunden für die drei Abformungen (jeweils 30 Minuten) und Verfügung (1 Stunde) hinzu.

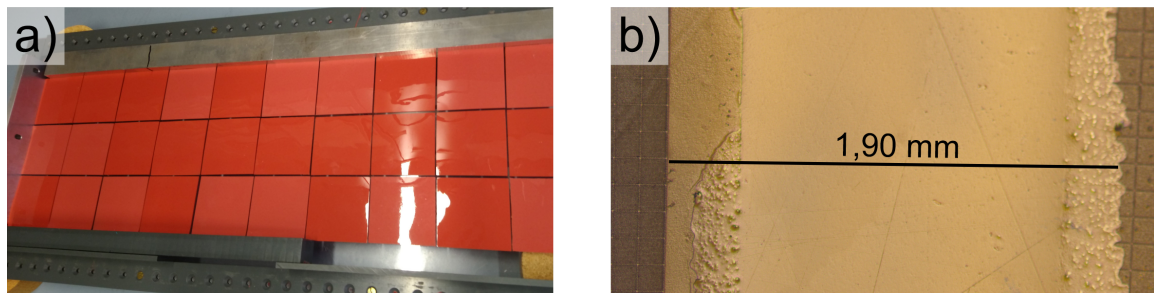
### 5.2.2 Kachel-Prozess

Der Kachel-Prozess, mit dem ebenfalls die Herstellung einer Gussform der benötigten Maße möglich ist, ist in Abbildung 5.5 a) skizziert. Dafür wurden zunächst 30 Silikonelastomer-Negative abgeformt und quadratisch zugeschnitten. Diese Kacheln wurden dann anschließend gleichzeitig auf einer PMMA-Platte aneinander ausgerichtet und nacheinander verfugt. Bei einem durchschnittlichen Fugenabstand von 2 mm führte das zu einer Breite von 184  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 618 mm. Der unstrukturierte Bereich wurde mit glattem Silikon aufgefüllt.

Das Zuschneiden der Silikonelastomer-Negative geschah mittels einer Stanze, die in Abbildung 5.5 b) zu sehen ist. In eine Standbohrmaschine eingeklemmt, konnten damit alle 30



**Abbildung 5.5: Kachel-Prozess: Prinzipskizze und Stanzwerkzeug.** a) Die Prinzipskizze zeigt in dieser Arbeit entwickelten Kachel-Prozess zur Herstellung einer großflächig strukturierten Gussform. Bei der rechtwinkligen Anordnung der 30 Kacheln mit Größe 60 mm x 60 mm ergab sich ein etwas größerer Fugenabstand als beim Verdopplungs-Prozess. b) Mit einer Stanze konnten alle 30 Silikonelastomer-Negative auf die gleiche Größe von 60,0 mm x 60,1 mm zugeschnitten werden.

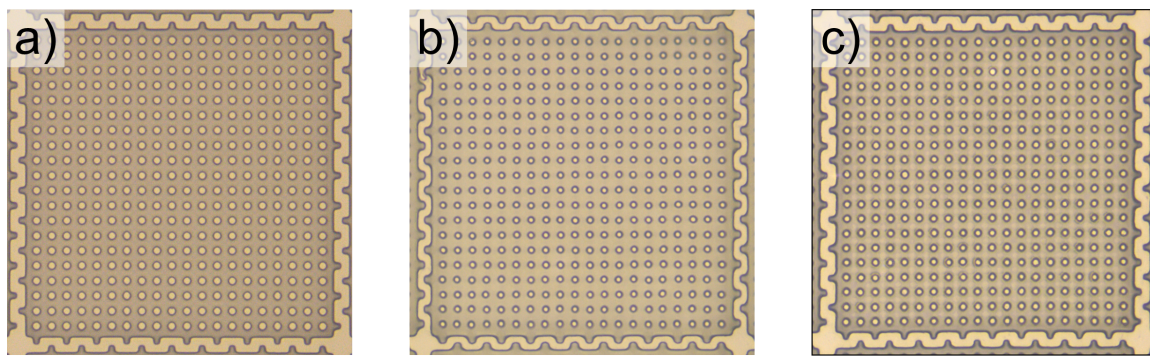


**Abbildung 5.6: Verfugung beim Kachel-Prozess.** a) Beim Kachel-Prozess wurden die Kacheln zugeschnitten und aneinander ausgerichtet. b) Der mittlere Fugenabstand betrug  $(1,90 \pm 0,31)$  mm.

Kacheln auf die Maße von  $(60,0 \pm 0,1)$  mm x  $(60,1 \pm 0,1)$  mm zugeschnitten werden. Für die Positionierung wurden die einzelnen Kacheln zunächst entlang einer Leiste ausgerichtet (siehe Abbildung 5.5 a). Anschließend wurden wieder alle eingeschlossenen Luftblasen ausgeschabt und die Kacheln verfugt. Die Fuge ist in Abbildung 5.5 b) zu sehen und maß sich unter dem Mikroskop zu  $(1,90 \pm 0,31)$  mm bei einem Winkelversatz von  $(2,5 \pm 0,9)^\circ$ .

Die benötigte Zeit, wieder ausgehend vom Epoxidharz-Replikat aus Kapitel 3.2.1, berechnete sich bei diesem Prozess aus der Herstellungszeit der 30 Kacheln und dem anschließenden Verfugung. Im Vergleich zum Verdopplungs-Prozess, wo alle Arbeiten seriell erledigt werden müssen, konnte hier durch Parallelisierung erheblich Zeit eingespart werden:

- 1. Aus dem Epoxidharz-Replikat konnte alle 30 Minuten eine Abformung in Silikon-Elastomer gewonnen werden.



**Abbildung 5.7: Vergleich der Strukturqualität.** a) Epoxidharz-Replikat mit Säulendurchmesser ( $2,72 \pm 0,07$ )  $\mu\text{m}$ . b) Im Vergleich dazu war bei der PA-Abformung vom Verdopplungs-Prozess der Durchmesser mit ( $2,43 \pm 0,10$ )  $\mu\text{m}$  etwas vermindert. Auch die Kompartiment-Wand hatte kleinere laterale Abmessungen. c) Beim Kachel-Prozess lag der Säulendurchmesser mit ( $2,79 \pm 0,09$ )  $\mu\text{m}$  im Fehlerbereich des Epoxidharz-Replikats.

- 2. Das erste Silikonelastomer diente dazu, neue PA-Replikate zu erzeugen, wovon das Erste nach 30 Minuten Ausheizen der Gussform und 1 Stunde Abformung einsatzbereit war. Jede Stunde kam also ein weiteres PA-Replikat für zusätzliche Abformungen hinzu.
- 3. Aus jedem PA-Replikat konnte im Idealfall alle 30 Minuten ein Silikonelastomer-Negativ abgeformt werden.

Durch einen Kaskadeneffekt standen so nach 5,5 Stunden genügend Negative zur Verfügung. Durch die Stanze konnte das Zuschneiden und die Verftung in weiteren 1,5 Stunden erfolgen, so dass in weniger als einem Arbeitstag die fertige Gussform entstand. Einen Vergleich der beiden Prozesse zeigt der folgende Abschnitt.

### 5.2.3 Vergleich beider Gussform-Prozesse durch stückweise Abformung

Um einen Vergleich der Strukturqualität beider Gussformen ziehen zu können, wurde eine Abformung mit PA 401 auf der Vakuumpfanne gemacht. Mikroskopbilder davon sind zusammen mit dem Epoxidharz-Replikat in Abbildung 5.7 zu sehen.

Für eine quantitative Aussage der Abformtreue wurden jeweils 10 Säulen der drei Abformungen vermessen. Beim Epoxidharz ergab sich ein Durchmesser von ( $2,72 \pm 0,07$ )  $\mu\text{m}$ , was im Bereich des Photopolymer-Originals von ( $2,70 \pm 0,05$ )  $\mu\text{m}$  aus Kapitel 3.1.2 lag. Für die Abformung aus dem Verdopplungs-Prozess ergab sich mit ( $2,43 \pm 0,10$ )  $\mu\text{m}$  ein verringerter Durchmesser, während die Abformung aus dem Kachel-Prozess mit ( $2,79 \pm 0,09$ )  $\mu\text{m}$  im Bereich der beiden anderen lag. Beim Verdopplungs-Prozess machten sich kleine Abweichungen der Abformtreue bemerkbar, da sich die Abweichungen in den fünf benötigten Abformungsschritten aufsummierten.

Mit dem Verdopplungs-Prozess und dem Kachel-Prozess standen nun zwei Herstellungsmethoden für eine großflächige Gussform zur Verfügung, welche als Ausgangsform für

die kontinuierliche Herstellung im nächsten Abschnitt dienen. Die beiden Prozesse unterscheiden sich in verschiedenen Eigenschaften der erhaltenen Gussform, was die Übersicht in Tabelle 5.1 zeigt. Bei zeitkritischen Anwendungen eignet sich der Kachel-Prozess eher, da für diesen etwa ein Arbeitstag weniger benötigt wird. Falls die Strukturen gerichtet sein müssen, also etwa Riblet-Strukturen, dann eignet sich der erste Prozess besser. Hier ist auch der Anteil der strukturierten Fläche an der Gesamtfläche größer. Der Nachteile der geringeren Formtreue könnte zukünftig mit anderen thermoplastischen Materialien, welche auch nach fünf Abformungsvorgängen keine Änderung an der Struktur zeigen, ausgebessert werden.

**Tabelle 5.1: Vergleich der Gussform-Prozesse.** Zum Vergleich der beiden Gussform-Prozesse sind in dieser Tabelle die gemessenen Werte der wichtigsten Kriterien festgehalten.

Eigenschaft	Verdopplungs-Prozess	Kachel-Prozess
Notwendige Abformungsschritte	5	2
Herstellungszeit ab Master	15 h	24 h
Mattenbreite / mm	$232 \pm 1$	$184 \pm 1$
Mattenlänge / mm	$671 \pm 3$	$614 \pm 1$
Fugenabstand / mm	$0,45 \pm 0,09$	$1,90 \pm 0,31$
Winkelversatz / °	$0,7 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,9$
Fugenfläche / Gesamtfläche	$(1,3 \pm 0,3) \%$	$(4,8 \pm 0,8) \%$
Säulendurchmesser (Abformung / Master)	$(89,3 \pm 4,3) \%$	$(102,6 \pm 4,7) \%$

## 5.3 Prozess zur kontinuierlichen Herstellung einer funktionalen Oberfläche

Nachdem im vorigen Abschnitt der Schritt von einem mittels Laserlithographie hergestellten Urpositiv hin zu einer großflächigen Gussform erfolgt ist, wird in diesem Abschnitt die kontinuierliche Abformung beschrieben. Dafür wurde zunächst ein Prozess entwickelt, um aus der ebenen eine rotierbare Gussform, den Sleeve, herzustellen. Danach wird die kontinuierliche Herstellung der mikrostrukturierten Thermoplast-Folie erläutert. Eine Möglichkeit zum Schutz der mikrostrukturierten Oberfläche vor äußeren Einwirkungen gibt der darauf folgende Abschnitt, bevor ein Ausblick zur Herstellung einer Folie aus Silikonelastomer folgt.

### 5.3.1 Herstellung einer rotierbaren Gussform

Für eine rotierbare Gussform muss die ebene Matte in einen Zylindermantel geformt werden, also beide kurzen Kanten miteinander verbunden werden. Dafür bot sich wie

bei der Verfugung wieder eine Vernetzung mit Silikon an. Zunächst wurde der genaue Durchmesser der Walze ermittelt und die Matte auf die entsprechende Länge zugeschnitten. Dabei war zu beachten, dass die Fuge den Umfang des Zylindermantels wieder erhöhte. Als Nächstes wurden die beiden zu verbindenden Kanten abgeflacht und aufgeraut, sodass sich die Oberfläche erhöhte, an der die Vernetzung stattfindet. Dies erhöhte die Reißfestigkeit des Sleeves. Die Matte wurde nun so gebogen, dass sich die beiden zu vernetzenden Kanten face-down gegenüberlagerten (siehe Abb. 5.8 a). Der Spalt musste dabei den Abstand aufweisen, um den die Matte vorher zusätzlich gekürzt wurde, da sonst der Umfang des Sleeves nicht zum Umfang der Walze passte. Als Nächstes wurde wieder Silikon gemischt und 15 Minuten gewartet, bis sich die Viskosität stark erhöht hatte. Damit konnte der Spalt auf der Strukturseite gefüllt werden. Auf der Rückseite wurde dann mit niedrigviskosem Silikon aufgefüllt, um eine möglichst glatte Rückseite zu erhalten (Abb. 5.8 b). Als die Silikonfuge ausgehärtet war, konnte der fertige Sleeve von der Platte abgenommen und auf die Walze aufgezogen werden. Der Fugenabstand der Nahtstelle betrug  $(7,9 \pm 1,0)$  mm. Für den kontinuierlichen Prozess kam wieder poröses Aluminium zum Einsatz (Abb. 5.8 c). Die Walze wurde dann auf ein hohles Aluminiumrohr gesteckt, welches als Welle diente und gleichzeitig abgesaugte Luft abführte. Dafür war an jedem Ende ein Gewinde für einen Anschluss zur Pumpe eingefräst. Auf der Welle wurde schließlich ein Zahnrad angebracht, welches fest mit der Walze verschraubt war (Abb. 5.8 d). Dadurch konnte die Walze mitsamt Sleeve über einen Motor und ein Kettengetriebe in Rotation versetzt werden.

### 5.3.2 Kontinuierliche Herstellung einer funktionalen Oberfläche

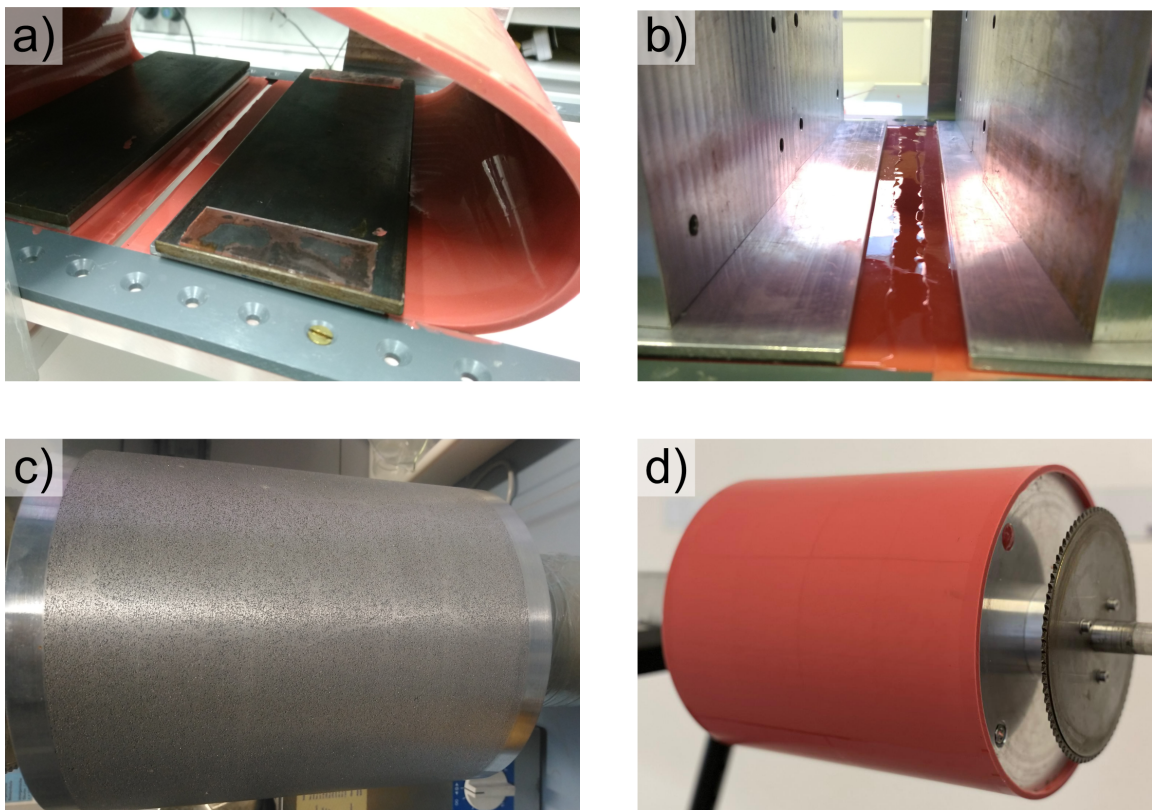
Die Herstellung der Folie selbst war Gegenstand einer weiteren Doktorarbeit. Für Parameterstudien zur Herstellung der Folie sei auf diese Arbeit verwiesen [80]. In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise des kontinuierlichen Herstellungsprozesses anhand des Beispiels einer lufthaltenden Folie erklärt.

Für die Herstellung einer lufthaltenden Folie eignete sich der zuvor verwendete Thermoplast auf PA-Basis aus chemischen und mechanischen Gründen nicht. Zum einen war das Material mit einem Wasser-Kontaktwinkel von  $< 90^\circ$  hydrophil und zum anderen war das ausgehärtete Material spröde und ließ sich somit nicht biegen. Folgende Kriterien ließen sich für die Herstellung und die fertige Folie definieren:

- 1. Hoher Advancing-Kontaktwinkel mit Wasser
- 2. Hohe Abformtreue auch bei großem Aspektverhältnis der Strukturen
- 3. Mechanische Flexibilität der fertigen Folie

Die Wahl für das Produkt fiel aus nachfolgend beschriebenen Gründen auf das LD-PE des vorigen Kapitels. Zum einen hatte es bereits einen so hohen Kontaktwinkel, dass eine nachträgliche Beschichtung nicht unbedingt nötig war. Die Abformbarkeit auch bei großem Aspektverhältnis war bereits gezeigt. Außerdem war das Material chemisch inert, so dass es nicht durch Chemikalien angegriffen werden konnte. Im Hinblick auf eine Umkehrung des Prozesses zur Herstellung einer Silikonelastomer-Folie war aus dem



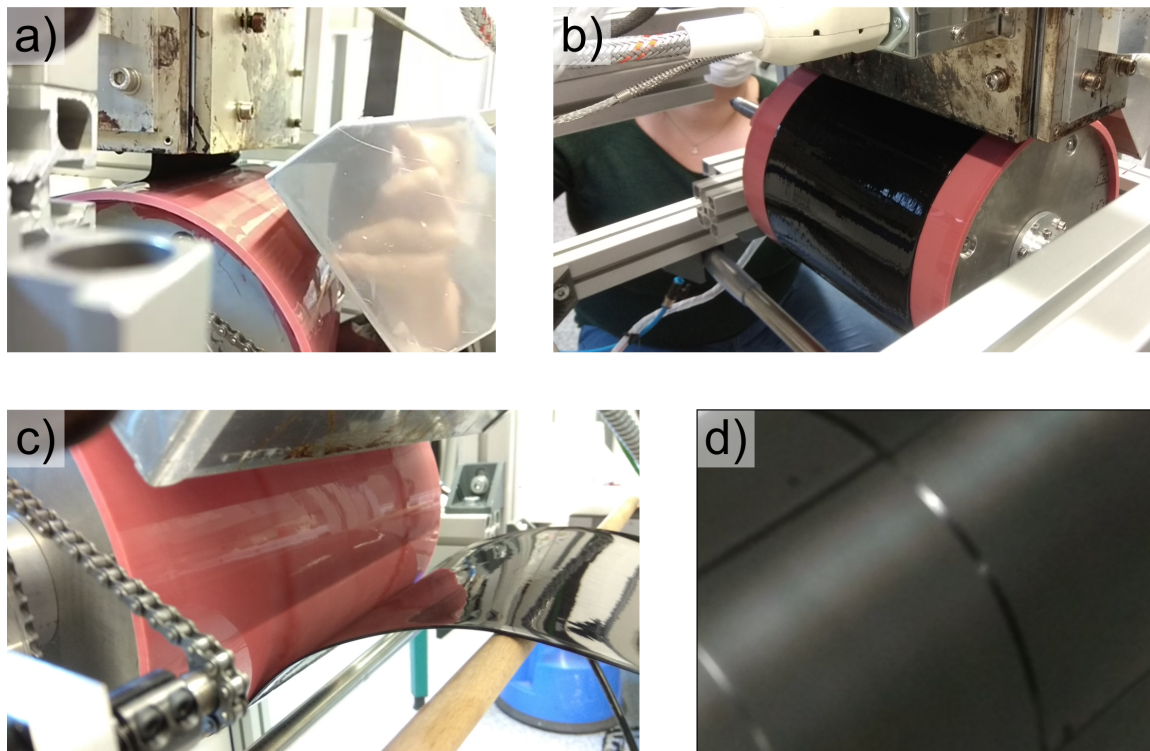


**Abbildung 5.8: Prozess zur Herstellung einer rotierbaren Gussform.** a) Zur Herstellung einer rotierbaren Gussform aus der Matte wurde diese gebogen, sodass die zu verbindenden Enden face-down gegenüberlagen. Die Kanten waren dabei für eine bessere Vernetzung auf der Rückseite schräg abgeschnitten und aufgeraut. b) Der Spalt wurde auf der Strukturseite mit hochviskosem Silikonelastomer verfugt und auf der Rückseite mit niedrigviskosem Silikonelastomer aufgefüllt. c) Die rotierbare Gussform bestand ebenfalls aus porösem Aluminium. d) Der aufgezugene Sleeve konnte mit einem Kettenantrieb in Rotation versetzt werden (c und d aus [72]).

vorigen Kapitel außerdem bereits bekannt, dass die Umkehrung des Prozesses funktioniert, also eine Negativ-Abformung in PE möglich ist. Nachteil von PE war natürlich die geringe Reißdehnung des Materials, so dass die Säulen der fertigen Folie leicht umknickten. Um dies zu verhindern, wird im nächsten Abschnitt ein Prozess zum Schutz der Strukturen durch eine Schutzfolie gezeigt.

Aus dem im Lieferzustand milchig-weißen Granulat wurde per Compoundierung mit Rußpartikeln durch *GRAFE Advanced Polymers GmbH* ein schwarzes Granulat, um später einen besseren Kontrast zur eingeschlossenen Luftschicht zu haben. Die Verarbeitung zur mikrostrukturierten Folie durch kontinuierliche Abformung ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Das PE wurde zunächst in einem Einschncken-Extruder (*KD19/25* von *Brabender GmbH*) aufgeschmolzen. In der Schnecke fand neben dem Vorwärtstrieb gleichzeitig eine Verdichtung statt. Die Polymerschmelze gelangte dann in die Breitschlitzdüse, welche in Abbildung

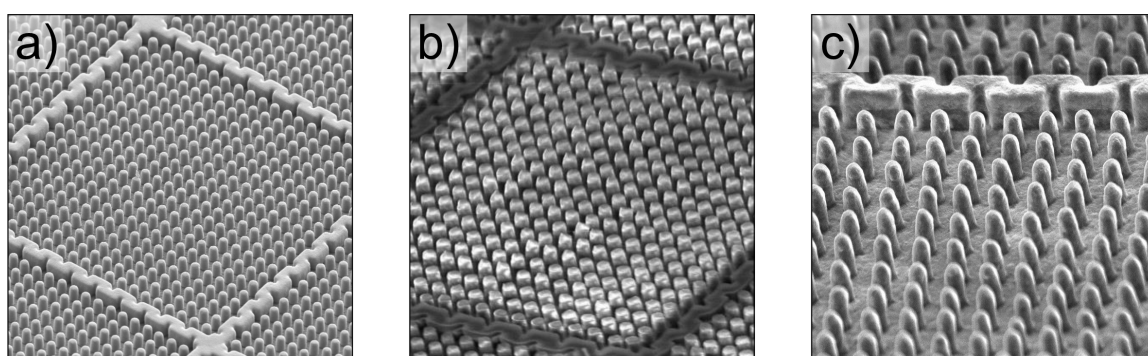


**Abbildung 5.9: Kontinuierliche Herstellung einer mikrostrukturierten PE-Folie.**

a) Der Thermoplast wurde zunächst aufgeschmolzen und verdichtet, bevor er in der Breitschlitzdüse in der Fläche verteilt wurde. Durch den 0,8 mm starken und 200 mm breiten Schlitz trat das Material schließlich aus. b) Am höchsten Punkt traf das zähflüssige Polymer auf die rotierende Gussform und füllte Vakuum-unterstützt die Kavitäten. c) Nach der Kühlung durch einen Luftstrom konnte die erkaltete Folie abgezogen werden (a-c aus [72]). d) Auf der fertigen Folie ließen sich die Fugen als Trennung zwischen den strukturierten Bereichen erkennen.

5.9 a) zu sehen ist. Die Temperatur des Materials betrug dort 210 °C. In der Breitschlitzdüse wurde das Material in der Fläche verteilt und trat durch die 200 mm breite und 0,8 mm starke Öffnung aus. Im Abstand von wenigen Zentimetern traf der Film auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Abformwalze mit aufgezogener Gussform. Beide rotierten simultan bei einer Umdrehungsdauer von 400 Sekunden. Durch die Einschnürung der Schmelze bildete sich beim Auftreffen auf die mit 70 °C vorgewärmten Gussform ein 180 mm breiter Film (Abb. 5.9 b). Hier begann das viskose Polymer, in die Kavitäten einzudringen und verlor gleichzeitig an thermischer Energie, wodurch die Viskosität zunahm. Um die Abformung zu unterstützen, wurde die Luft über die poröse Walze und die Gussform hindurch abgesaugt. Der Innendruck der Walze betrug dabei 150 mbar. Nach einer Kühlung per Luftstrom bei Raumtemperatur ist das LD-PE unter seine Erweichungstemperatur von 84 °C abgekühlt und konnte abgelöst werden (Abb. 5.9 c). Auf der fertigen Folie ließen sich gut die strukturierten Kacheln von den glatten Fugen unterscheiden (Abb. 5.9 d).

In der REM-Aufnahme in Abbildung 5.10 ist die Oberflächen-Struktur der Folie zu sehen. In diesem Bild sind alle Säulen und die Kompartiment-Wand in voller Ausprägung zu



**Abbildung 5.10: Strukturqualität der PE-Folie aus kontinuierlicher Herstellung.**

a) Die kontinuierlich abgeformten Strukturen in PE zeigten auch nach mehreren hundert Umdrehungen eine hohe Qualität. b) Durch mechanische Belastung in einer industriellen Rolle-zu-Rolle-Anlage wurden die Strukturen jedoch deformiert. c) Durch eine dünne Schutzschicht aus Silikonelastomer zeigte sich im Vergleich zu a) bei der gleichen Belastung wie in b) keine Deformation.

erkennen. Die Abmessungen der Säulen betrug hierbei  $(2,33 \pm 0,07) \mu\text{m}$ , Säulenhöhe von  $(4 \pm 1) \mu\text{m}$ , der Säulenabstand in Bahnrichtung  $(5,35 \pm 0,13) \mu\text{m}$  und quer zur Bahnrichtung  $(4,82 \pm 0,10) \mu\text{m}$ . Bei einer Folienbreite von 180 mm müsste Folie von 170 km Länge produziert werden, um die eingangs des Kapitels erwähnte Fläche eines Containerschiff-Rumpfes zu bedecken. Um eine quantitative Abschätzung und die Abformtreue im Verlauf der Beanspruchung der Gussform zu erhalten, wurde die Anzahl an abgeformten Säulen quantitativ erfasst. Es ergab sich, dass auch nach 1 km hergestellter Folie kein sichtbarer Qualitätsverlust entstand, wobei im Mittel nur 0,1 % der Säulen fehlten oder beschädigt waren [80]. Es erscheint also durchaus plausibel, dass eine Produktion der mikrostrukturierten Folie ohne Qualitätsverlust über Kilometer hinweg möglich ist.

Mit der Methode konnten Strukturen mit Säulendurchmesser zwischen  $2,5 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$  bei einem Aspektverhältnis von 2 kontinuierlich abgeformt werden. Während die stückweise Abformung auch bei den groben Strukturen mit Säulendurchmesser von  $300 \mu\text{m}$  oder mehr gelang, war dies bei der kontinuierlichen Abformung nicht möglich, da zu viel Luft in den Kavitäten war und das Material beim Füllen dieser zu viel thermische Energie verlor und erstarrte, bevor es die Form füllen konnte. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Parameter aufgelistet, welche über den Erfolg einer kontinuierlichen Abformung entscheiden.

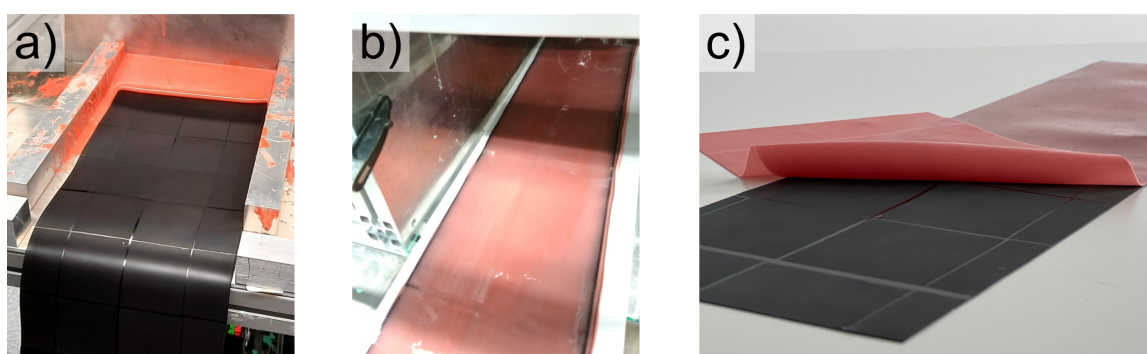
#### 5.3.3 Schutz der strukturierten Oberfläche gegen mechanische Belastung

Bei der Weiterverarbeitung der Folie wurde die Struktur hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Für spätere Beschichtungsexperimente musste eine Klebeschicht auf der Rückseite aufgebracht werden. Diese wurde durch den AIRCOAT-Partner *Avery Dennison* in einer industriellen Pilotanlage vorgenommen. Die Reibung in der Rolle-zu-Rolle-Anlage war dabei so stark, dass die Säulen eingedrückt wurden, wie in Abbildung 5.10 b) zu sehen ist. Um die Struktur unempfindlich gegen diese Art von Belastung zu machen, wurde ein



**Tabelle 5.2: Parameter für die kontinuierliche Abformung von Mikrostrukturen.** Diese Parameter wurden bei der kontinuierlichen Herstellung von mikrostrukturierter Folie als wichtig erkannt.

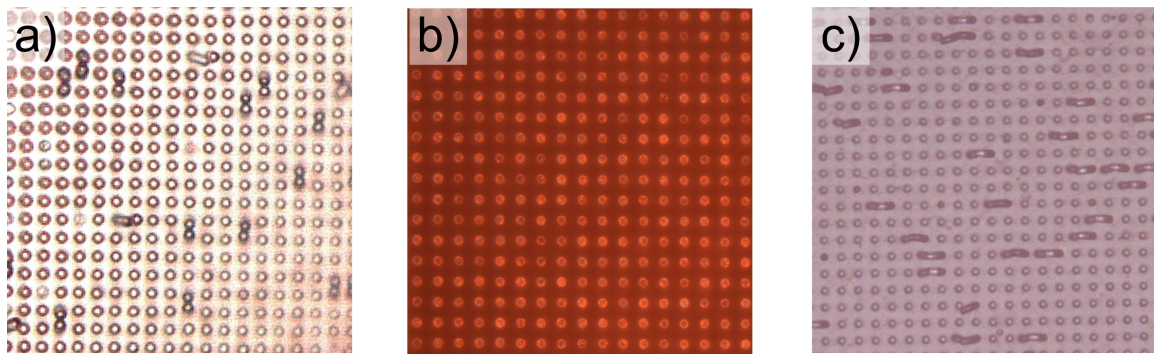
Extruder	Düse	Gussform
Extrudiergeschwindigkeit	Temperatur	Rotationsgeschwindigkeit
Menge	Düsenbreite	Temperatur
Temperatur	innere Düsenform	Positiv- vs. Negativstruktur
		Strukturgröße



**Abbildung 5.11: Schutz gegen mechanische Belastung.** a) Als Schutz gegen mechanische Belastungen wurde eine Schicht aus Silikon-Elastomer aufgetragen. Das Silikonbad füllte dabei die Zwischenräume der Strukturen und wurde mit einer Rakel abgezogen. b) Nach dem Abziehen durchliefen Folie und Schutzschicht einen Ofen. Dabei härtete das Silikon innerhalb von 10 Minuten aus und konnte aufgewickelt werden. c) Nach der Applikation konnte die Schutzschicht einfach abgezogen werden, damit die Strukturen frei liegen.

weiterer Prozess entwickelt. Die Säulen wurden dabei von einer formfüllenden Schutzhülle aus Silikonelastomer eingekleidet und behielten ihre Form bei derselben Belastung bei, wie in Abbildung 5.10 c) zu sehen ist.

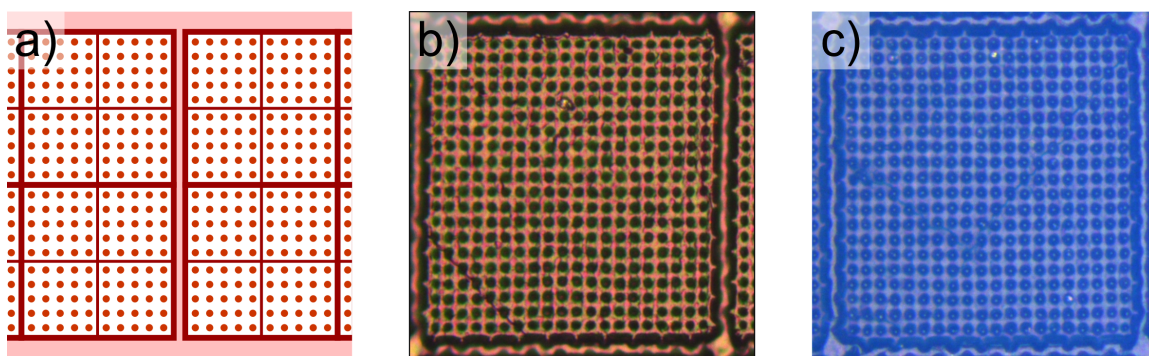
Für den Prozess durchlief die Folie nach der Ablösung von der Gussform ein Bad aus niedrigviskosem Silikonelastomer, wie in Abbildung 5.11 a) zu sehen ist. Eine Rakel hielt überschüssiges Silikon zurück, sodass sich ein dünner Film auf der Folie bildete, welcher in die Strukturen eindrang. Anschließend folgte eine Trockenstraße, um bei erhöhter Temperatur die Vernetzung zu beschleunigen (Abb. 5.11 b). In vernetztem Zustand bildete das Silikon ein Elastomer, welches die Säulen vor Beschädigung schützte, aber trotzdem noch mitsamt Folie gebogen werden konnte. Nach der Applikation an gewünschter Stelle konnte der Silikonenschutz einfach abgezogen werden (Abb. 5.11 c).



**Abbildung 5.12: Aspektverhältnis als Kriterium bei der Silikon-Replikation.** a) Für eine gute Reibungsreduktion sollten die Säulen möglichst hoch sein im Vergleich zum Durchmesser, da die Sliplänge mit der Dicke der Luftschicht wächst. Während bei der PE-Folie die Säulen mit einem Aspektverhältnis von 2 jederzeit aufrecht standen, klebten Säulen bei einem Replikat aus Typ3-Silikonelastomer zusammen, sobald sie einander berühren, da es mechanisch zu flexibel ist. Die Herstellung eines Positiv-Sleeves war damit nicht möglich. b) Bei der gleichen Struktur bogen sich die Säulen aus M4370 wieder in ihre aufrechte Lage zurück, da die Rückstellkraft höher ist. Zusammen mit der guten Wärmebeständigkeit ist es deshalb zur Erstellung einer Positiv-Gussform geeignet. c) Ein Aspektverhältnis von 3 führt auch bei M4370 zu zusammenklebenden Säulen. Das Verhältnis von doppelter Säulenhöhe im Vergleich zum Durchmesser stellt deshalb ein Maximum dar, weshalb die Strukturen der vorliegenden Arbeit dieses Verhältnis aufweisen.

#### 5.3.4 Kontinuierliche Herstellung einer funktionalen Silikonelastomer-Folie

In diesem Kapitel wird eine Möglichkeit vorgestellt, um aus einer negativ strukturierten Thermoplastfolie eine Silikonelastomer-Folie kontinuierlich herzustellen. Das Silikonelastomer hatte den Vorteil gegenüber LD-PE, dass es eine höhere Reißfestigkeit und eine höhere Bruchdehnung besaß. Dadurch sollte es den im vorigen Kapitel angesprochenen mechanischen Belastungen besser standhalten können. Allerdings hatte die mechanische Flexibilität Auswirkungen auf die Abformbarkeit von hohen Säulen. In Kapitel 2.5 wurde erläutert, dass die Sliplänge als Maß für die Reibungsreduktion mit der Höhe der Luftschicht steigt. Deshalb waren bei gegebenem Durchmesser, welcher die Tiefenstabilität definiert, höhere Säulen zu bevorzugen. Das Verhältnis aus Höhe zu Durchmesser der Säulen wird Aspektverhältnis genannt und betrug bei der bisherigen Folie etwa 2. Bei der PE-Abformung war die Höhe der Säule insofern entscheidend, als das Material die Kavitäten komplett ausfüllen muss, was länger dauerte, je höher die Säulen sind. Beim Ersetzen von PE durch Silikonelastomer waren die Säulen nicht mehr starr, sondern konnten sich aufgrund der mechanischen Flexibilität bewegen, was ja weiter oben als Vorteil im Fall von mechanischer Belastung erwähnt wurde. Für die Säulen bedeutete dies jedoch, dass sie sich mitunter berühren konnten, sofern sie hoch genug waren und auch aneinander haften konnten. Dies ist in Abbildung 5.12 a) für eine Positiv-Abformung in Typ3-Elastomer dargestellt.



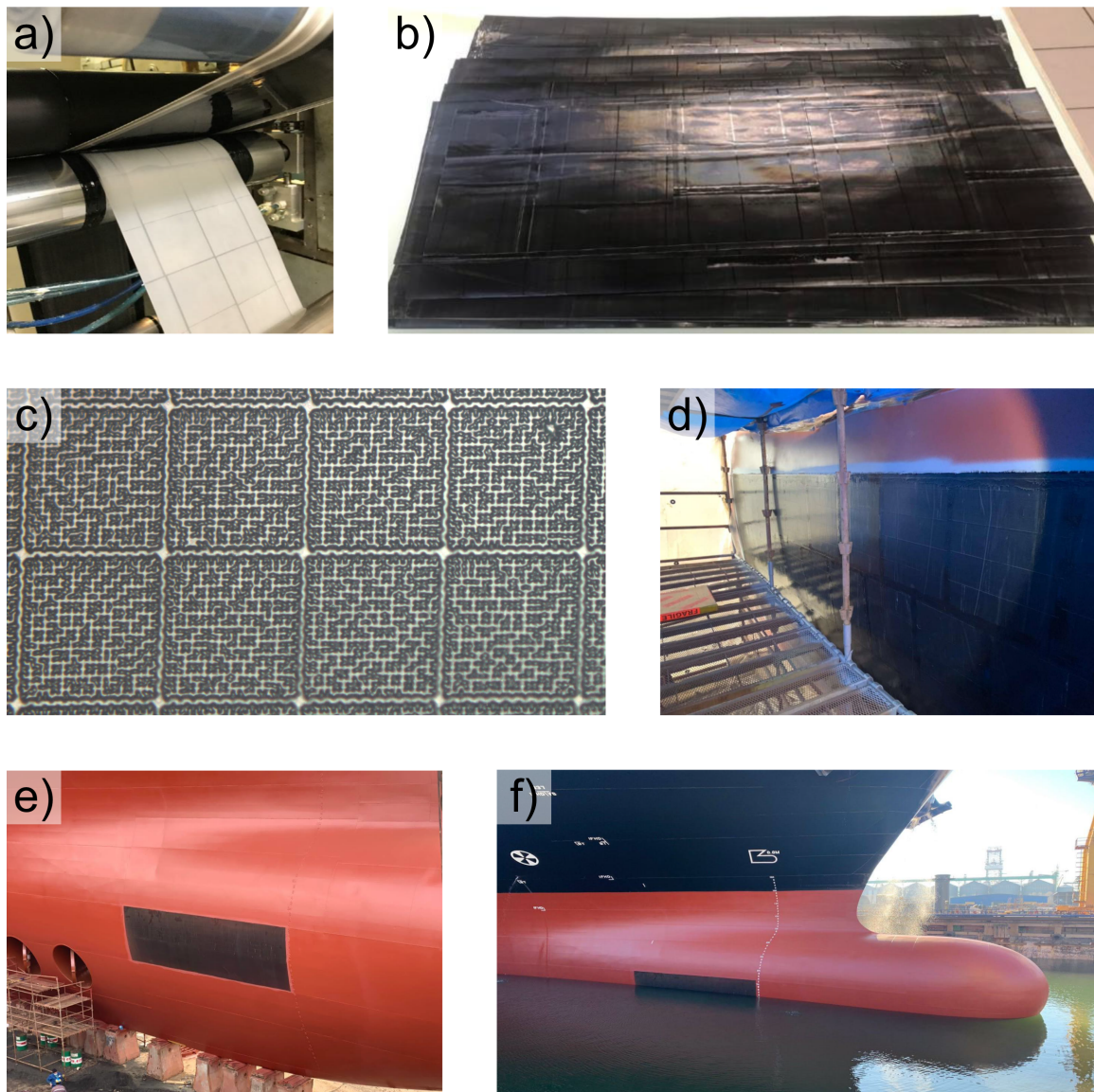
**Abbildung 5.13: Positiv-Sleeve zur Herstellung einer negativ strukturierten PE-Folie.** Zwar war das M4370-Silikonelastomer geeignet, um eine ebene Positiv-Gussform zu erstellen, aufgrund der niedrigen mechanischen Flexibilität und kleinen Reißfestigkeit konnte daraus aber kein Sleeve geformt werden. Deshalb wurde die Verlegung der 4x4-Positive und das Auffüllen der Rückseite mit Typ3-Silikon vollzogen. b) In der Mikroskopaufnahme der PE-Negativfolie ist zu sehen, dass der Thermoplast die Strukturen gleichmäßig gefüllt hatte. c) Um die volle Höhe der Kavitäten zu bestimmen, wurde eine Abformung mit geeignetem Silikon durchgeführt. Die Vermessung zeigte, dass die Säulen gleich hoch wie beim Sleeve waren und somit die Negativfolie eine gute Abformtreue hat.

Abhängig von den Füllstoffen besaßen die Säulen jedoch auch eine gewisse Rückstellkraft, so dass bei der gleichen Struktur aus M4370-Silikonelastomer die Säulen jederzeit wieder zurück in ihre aufrechte Position sprangen (Abbildung 5.12 b). Allerdings war dies bei 7,5  $\mu\text{m}$  hohen Säulen bei gleichem Durchmesser nicht mehr der Fall (Abbildung 5.12 c). Das Maximum im Aspektverhältnis für die Herstellung von aufrechten Silikonsäulen lag also zwischen 2 und 3.

Da das M4370-Silikon für Spritzguss entwickelt wurde und deshalb hohe Temperaturen bis 300  $^{\circ}\text{C}$  ohne Degradation aushält, konnte es für die Herstellung einer Positiv-Gussform verwendet werden. Der Nachteil der geringen mechanischen Flexibilität von 130 % und Reißfestigkeit von 3,0  $\text{N}/\text{mm}^2$  von M4370 barg allerdings das Risiko, dass der Sleeve bei zu großer Spannung einreißt. Deshalb wurden zwar die Abformung aus einem mit FDTS beschichteten 4x4-Negativ mit M4370 gefertigt. Die Verlegung und das Auffüllen der Rückseite geschah aber wie zuvor beschrieben mit Typ3-Silikon. Dieses Prinzip ist in Abbildung 5.13 a) zu sehen.

Die Herstellung der Negativ-Folie geschah dann analog zur Positivfolie, allerdings mit dem nicht compoundierten LD-PE. Die gute Strukturqualität zeigte zunächst das Mikroskopbild in Abbildung b). Die Räume zwischen den Kavitäten erschienen hier überall gleich hoch. Eine nochmalige Abformung in M4370 und die Messung der Strukturhöhe brachte die Bestätigung, dass die Negativfolie auch die volle Tiefe der Struktur erreicht hatte (Abbildung c).





**Abbildung 5.14: Silikonelastomer-Folie aus kontinuierlicher Herstellung.** Die Herstellung der Silikonelastomer-Folie wurde durch den AIRCOAT-Partner *Avery Dennison* in einer Rolle-zu-Rolle-Anlage durchgeführt. Dabei wurde spezielles Anti-Fouling-Silikon vom weiteren AIRCOAT-Partner *PPG Industries* verwendet. b) In der entformten Silikonfolie waren klar die Kacheln zu erkennen (aus [81]). c) Jedoch zeigte sich mikroskopisch, dass das verwendete Silikon zu wenig starr ist und die Säulen aneinander hafteten. d) Ungeachtet dessen geschah die Beschichtung auf dem Rumpf eines Containerschiffes des Partners *Danaos Corporation* im Trockendock in Contanza (Rumänien). e) Der beschichtete Bereich hatte eine Fläche von 4 m x 2 m und lag 4,6 bis 6,6 m oberhalb der Kiellinie. f) Mitsamt angebrachter Folie wurde das Schiff im Trockendock geflutet.

### 5.3.5 Silikonelastomer-Folie aus kontinuierlicher Herstellung zur Beschichtung eines Containerschiffes

Um die Machbarkeit der Beschichtung eines Containerschiffes zu demonstrieren, wurde die PE-Negativfolie vom AIRCOAT-Projektpartner *Avery Dennison* in einer Rolle-zu-Rolle-Anlage mit Silikon abgeformt. Verwendet wurde hierzu ein Silikon des Projektpartners *PPG Industries* in einem Stempeldruckverfahren. Dazu wurde eine Trägerschicht aus Papier mit einem flüssigen Silikonfilm versehen und gegen die PE-Folie gepresst, wodurch die Oberfläche die Negativstruktur des PE annimmt. Dieser Prozessschritt ist in Abbildung 5.14 a) abgebildet. Nach dem Aushärten wurde die PE-Folie abgezogen und die Silikonfolie in Streifen mit 2 m Länge geschnitten (Abbildung b). Unter dem Mikroskop war zwar zu sehen, dass alle Säulen vorhanden sind (siehe Abb. 5.14 c). Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Säulen des verwendeten Silikons eine zu geringe Steifigkeit besaßen und deshalb aneinander kleben blieben.

Trotz der fehlerhaften Struktur, die keine gute Lufthaltung erwarten ließ, wurde die Beschichtung eines Containerschiffes des Partners *Danaos Corporation* mit den Streifen aus Silikonfolie vorgenommen, um die Aufbringung und Haftung solcher Folien zu demonstrieren. Im Trockendock in Contanza (Rumänien) wurde dafür ein Teil der Schiffsbeschichtung entfernt und die Folien beidseitig des Rumpfes auf einer Fläche von jeweils etwa 4 x 2 m angebracht (Abbildung d und e). Dabei lag der Bereich der Folie auf einer Höhe von 4,6 bis 6,6 m oberhalb der Kiellinie, was bei einem geplanten Tiefgang von 13 m etwa 6,4 bis 8,4 m Eintauchtiefe entspricht. Ein Monitoring der Luftschicht war jedoch nicht möglich, da das Projekt damit seinen Abschluss fand.

## Fazit

In diesem Kapitel wurde ein Konzept erläutert für die kontinuierliche Herstellung von Mikro- und auch Nanostrukturen als Thermoplastfolie. Dafür wurden zwei Prozesse entwickelt, um aus einem mittels Laserlithographie hergestellten Urpositiv innerhalb von wenigen Arbeitstagen eine großflächige Gussform in der Größe 600 mm x 200 mm zu bekommen. Diese Gussform wurde in einem weiteren gezeigten Prozess zu einer rotierbaren Gussform verarbeitet und damit eine Folie durch Extrusion aus einer Breitschlitzdüse kontinuierlich hergestellt. Die PE-Strukturen wurden mit einer Schutzschicht versehen, um sie gegen mechanische Belastung in der weiteren Verarbeitung zu schützen. Aufgrund der Strukturabmessungen und des hohen Kontaktwinkels des verwendeten PE sollte die Folie in der Lage sein, dauerhaft eine Luftschicht unter Wasser zu halten. Dies wird im nächsten Kapitel untersucht.

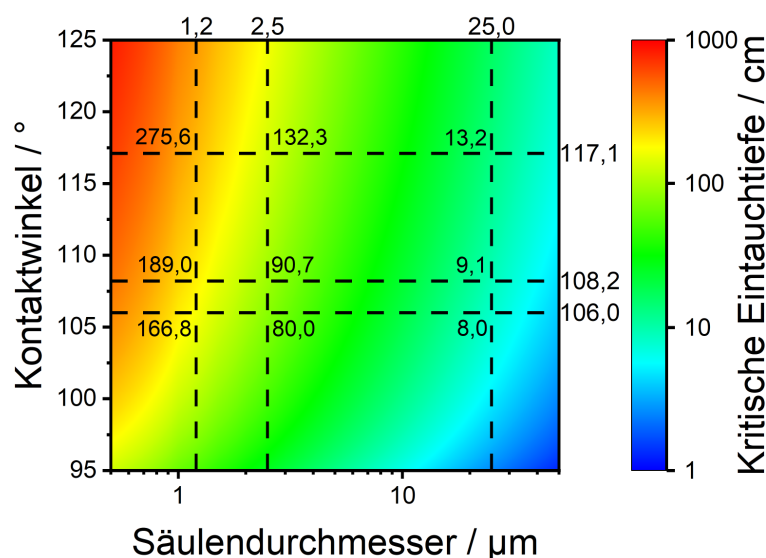
## 6 Anwendung als unter Wasser lufthaltende Folie

In diesem Kapitel wird erklärt, wie sich die im vorigen Kapitel beschriebene Folie für eine Anwendung als unter Wasser lufthaltende Oberfläche eignet. Dafür werden im ersten Abschnitt zunächst die theoretischen Berechnungen zur Lufthaltung durchgeführt, um die kritische Eintauchtiefe zu bestimmen. Daraufhin wird eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode vorgestellt, um die Lufthaltung unter Wasser mittels optischer Messung zu quantifizieren und daraus wiederum durch Regression die kritische Eintauchtiefe im gesättigten Zustand zu bestimmen. Abweichungen vom Sättigungszustand werden im darauf folgenden Abschnitt untersucht. Außerdem wurde die Folie unter realen Bedingungen im Mittelmeer getestet, indem ein Forschungsschiff halbseitig mit mehreren Quadratmetern Folie beschichtet wurde. Auf die Möglichkeit, Bewuchs durch eine Luftschicht effektiv zu unterdrücken, wird im fünften Abschnitt eingegangen. Weiter wurde die Folie anschließend bei hohen Reibungszahlen getestet, um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu charakterisieren. Den Abschluss dieses Kapitels bilden Untersuchungen von lufthaltenden Strukturen auf ihre reibungsreduzierenden Eigenschaften.

### 6.1 Theoretische Berechnungen

Für die Lufthaltung entscheidend waren nach Kapitel 2.2 die Struktur der Oberfläche und der fortschreitende Kontaktwinkel (ACA)  $\theta_a$  des Materials bzw. der Beschichtung. Um die kritische Eintauchtiefe zu berechnen, wurde Formel 2.13 für zylindrische Kavitäten bzw. Formel 2.14 für ein Säulengitter verwendet. Je nach Kombination aus Struktur und Kontaktwinkel ergab sich daraus eine spezifische Eintauchtiefe. In Abbildung 6.1 ist für Säulen auf einem quadratischen Gitter die kritische Eintauchtiefe abhängig vom Kontaktwinkel und Säulendurchmesser aufgetragen. Dabei entsprach der periodische Abstand jeweils dem doppelten Säulendurchmesser. Der benetzte Flächenanteil ist damit  $\pi (d/2)^2 / (2d)^2 \approx 20\%$ .

Die eingetragenen Kontaktwinkel gehörten zu den bereits erwähnten Materialien LD-PE ( $\theta_a = 108,2^\circ$ ), Silikonelastomer M4370 ( $\theta_a = 106,0^\circ$ ) und M4370 mit FDTS-Beschichtung ( $\theta_a = 117,1^\circ$ ). In die Berechnung der kritischen Eintauchtiefe spielte die Höhe der Säulen nicht mit ein, deshalb war der Säulendurchmesser alleine entscheidend. Für die theoretischen Werte von  $25\ \mu\text{m}$  und  $2,5\ \mu\text{m}$  ergaben sich beispielsweise für eine Folie aus LD-PE die kritische Eintauchtiefe von  $9,1\ \text{cm}$  bzw.  $90,7\ \text{cm}$ . Im Vergleich zu den  $17\ \text{m}$  Tiefgang des in Kapitel 1 beschriebenen Containerschiffes wäre das jedoch nicht ausreichend. Eine größere Eintauchtiefe ergäbe sich beispielsweise durch den Wechsel auf eine silanisierte

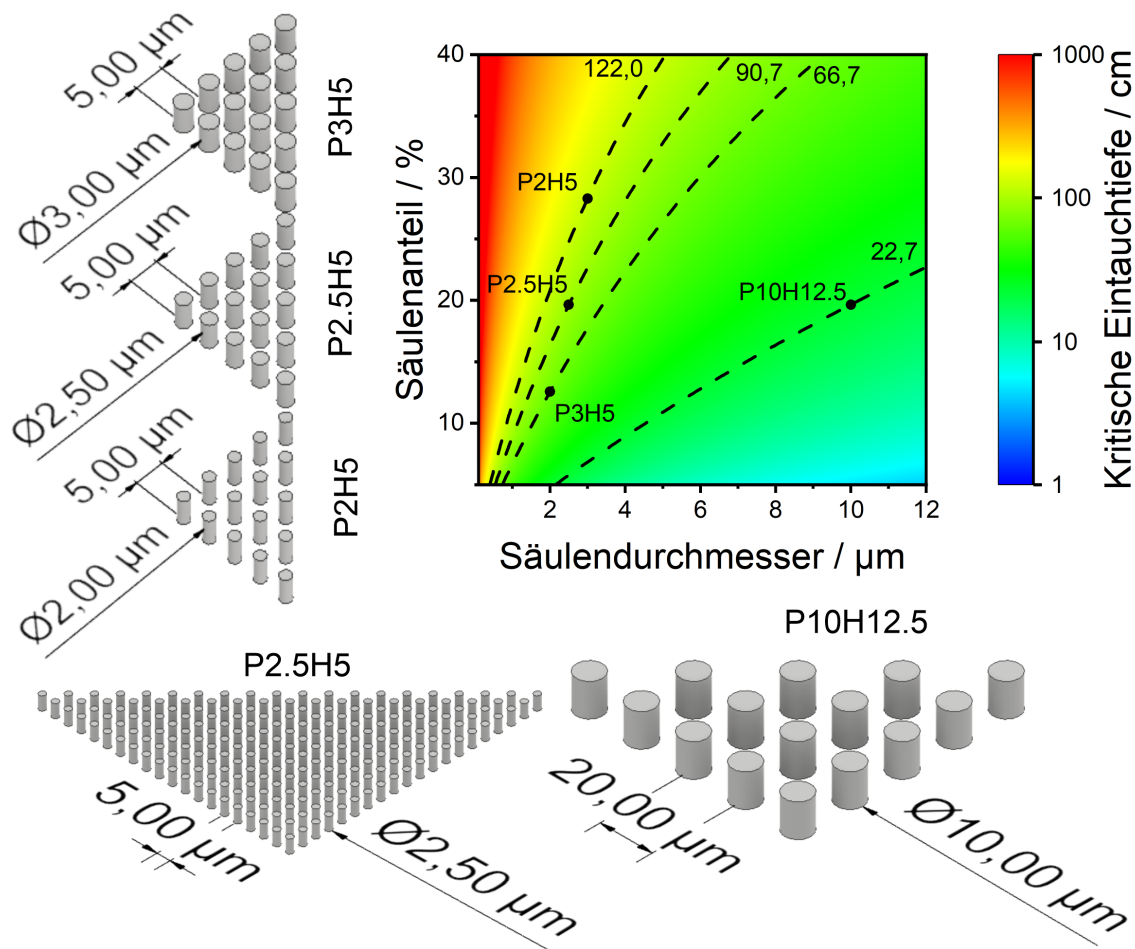


**Abbildung 6.1: Theoretische Berechnungen zur kritischen Eintauchtiefe.** Die Grafik zeigt farblich für auf einem quadratischen Gitter angeordnete Säulen die nach Formel 2.14 berechneten Werte für die kritische Eintauchtiefe in Abhängigkeit des Säulendurchmessers und ACA. Der periodische Abstand war dabei jeweils der doppelte Säulendurchmesser, so dass der Säulenanteil an der Oberfläche  $\pi/16 \approx 20\%$  entsprach. Die Werte von 1,2 µm, 2,5 µm und 25 µm beim Säulendurchmesser entsprachen den angepeilten Werten der P2.5H5 und P25H50-Struktur sowie der Auflösungsgrenze der Laserlithographie. Die Werte von 106,0° (M4370), 108,2° (PE) und 117,1° (M4370 + FDTS) beim ACA stammten von Kontaktwinkelmessungen [67][77].

Silikonelastomer-Folie, wie sie in Kapitel 5.3.4 vorgeschlagen wurde. Damit würde sich der Kontaktwinkel auf 117,1° erhöhen und die kritische Eintauchtiefe auf 13,2 cm bzw. 132,3 cm steigen.

Welchen Einfluss die Dreiphasenkontaktlinie auf die kritische Eintauchtiefe hat, zeigt Abbildung 6.2. Darin ist die kritische Eintauchtiefe, abhängig von Säulendurchmesser und benetztem Flächenanteil, aufgetragen. Markiert sind berechnete Werte der Strukturen P2.5H5 und P10H12.5. Außerdem veranschaulichen die CAD-Modelle links den Einfluss des Säulendurchmessers. Steigt dieser bei gleichbleibendem periodischem Abstand von 5 µm an, so wird auch die Kontaktlinie größer und die theoretische kritische Eintauchtiefe steigt nach Formel 2.14. Dadurch könnten bei gleichbleibendem Säulendurchmesser auch größere Eintauchtiefen erzielt werden, indem der Abstand zwischen den Säulen verkleinert wird. Allerdings sollte sich dann auch der Luft ein kleinerer Kanal zwischen den Säulen bieten, was negativen Einfluss auf die Reibungsreduktion zur Folge hätte. Hier musste also ein Kompromiss gefunden werden.

Wie noch gezeigt wird, konnten noch kleinere Strukturen mit der t-SPL erzeugt und kontinuierlich hergestellt werden. Für 0,3 µm Säulendurchmesser und Kontaktwinkel von 117,1° ergibt sich bereits eine kritische Eintauchtiefe von 11 m. Allerdings müssten für die Ausgangsgröße von 2,5 mm x 2,5 mm noch bessere Verfumungsmethoden gefunden



**Abbildung 6.2: Einfluss des Säulendurchmessers auf die kritische Eintauchtiefe.** Der Einfluss des Säulendurchmessers auf die kritische Eintauchtiefe wird in dieser Abbildung deutlich. Da die Dreiphasen-Kontaktlinie die Luft-Wasser-Grenzfläche nach Kapitel 2.2.3 stabilisiert, steigt die Widerstandskraft gegen ein Eindrücken der Grenzfläche mit steigendem Säulendurchmesser bei gleicher Grundfläche der Einheitszelle. Zum Vergleich sind die Strukturen P2.5H5 und P5H12.5 eingetragen (nach [72]).

werden, da mit dem Fugenabstand von 0,45 mm aus dem vorigen Kapitel der Anteil an strukturierter Fläche auf  $< 75\%$  sinken würde. Für die hergestellte mikrostrukturierte Folie mit den Abmessungen aus Kapitel 4.2.3 ergab sich eine kritische Eintauchtiefe von  $h_c = (78,9 \pm 4,0)$  cm. Im nächsten Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, um diesen Wert experimentell zu bestätigen.

## 6.2 Methode zur Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe

Nach Formel 2.19 gibt es für Eintauchtiefen größer  $h_c$  einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der kritischen Eintauchzeit  $t_c$  und der Eintauchtiefe  $h$ . Es lag also nahe,  $t_c$



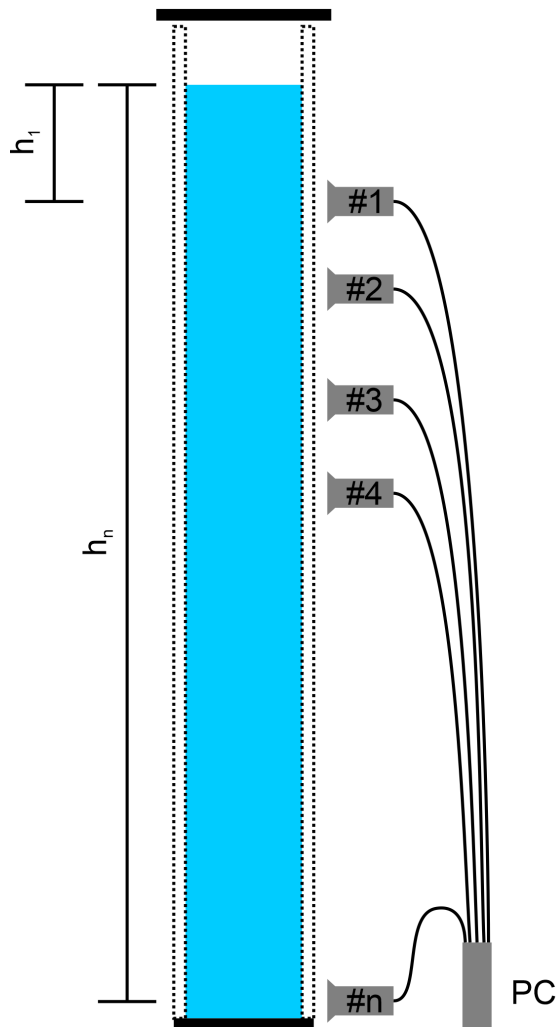
gegenüber  $h$  aufzutragen und  $h_c$  über eine Regression zu ermitteln. In diesem Abschnitt wird dafür eine Methode vorgestellt, mit welcher  $t_c$  für viele verschiedene Eintauchtiefen bestimmt werden konnten. Die Methode wurde im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit entwickelt [82].

### 6.2.1 Aufbau zur automatisierten Beobachtung der Lufthaltung

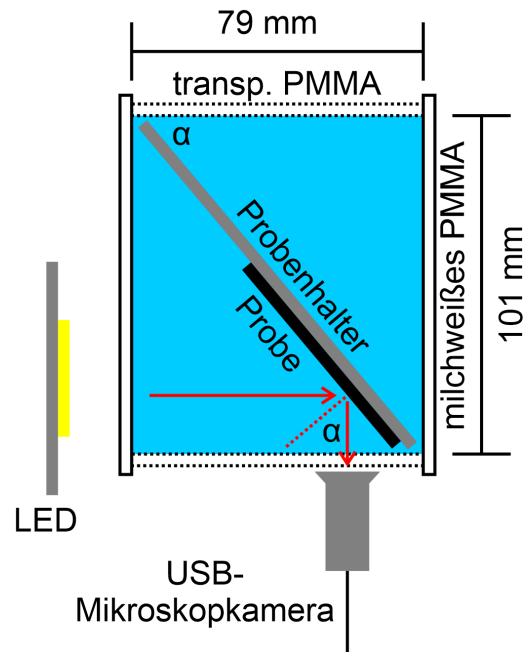
Für die Beobachtung der Lufthaltung wurde der Kontrast zwischen der reflektierenden Luftschicht unter Wasser und dem schwarzen Folienmaterial genutzt. Trifft Licht vom Wasser auf die Luftschicht, so wird ein Teil reflektiert und ein Teil gebrochen. Da das Wasser mit  $n = 1,333$  einen größeren Brechungsindex als Luft mit  $n = 1$  hat, gibt es einen Winkel von etwa  $48,6^\circ$ , ab dem kein Licht mehr in die Luftschicht eindringt. Dieser Winkel nennt sich Grenzwinkel der Totalreflexion und der Reflexionsgrad steigt ab diesem Winkel schnell auf 100 % [83]. Bei der im Allgemeinen gekrümmten Luft-Wasser-Grenzfläche setzte sich die gesamte reflektierte Intensität zusammen aus den jeweiligen lokal reflektierten Anteilen. In einer Mikroskopkamera-Aufnahme konnte dadurch unterschieden werden zwischen benetzten Bereichen der Folie, welche dunkel erschienen, und lufthaltenden Bereichen, welche hell erschienen. Die Auswertung einer solchen Aufnahme wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Der Aufbau selbst ist in Abbildung 6.3 a) skizziert und bestand aus einer rechteckigen, 220 cm hohen PMMA-Säule, welche ca. 200 cm hoch mit vollentsalztem (VE) Wasser gefüllt wurde (entspricht 16 Liter). Vor Beginn des Experiments wurde ein entsprechend langes Stück Folie auf einen Probenträger aus PVC mittels doppelseitigem Klebeband aufgeklebt. Das Experiment begann mit dem Eintauchen des Probenträgers in die Säule. Dazu waren vor der transparenten Frontscheibe über die Höhe der Wassersäule verteilt 13 USB-Mikroskopkameras mit einer Auflösung von  $1600 \times 1200$  Bildpunkten und einer Framerate von 5 FPS angebracht und mit einem PC verbunden. Der vertikale Abstand jeder Kamera zur Wasseroberfläche wurde als Eintauchtiefe  $h_i$  des in dieser Höhe beobachteten Folienstücks vermerkt. Entlang der Säule wurde ein LED-Band für die Beleuchtung angebracht, dessen Licht durch die milchig-transparente Seitenscheibe in die Säule fiel. Dort traf es unter einem Winkel von  $\alpha \approx 52^\circ$  auf die Probe (siehe Abbildung b). Der Winkel wurde festgelegt durch die Innenmaße der Säule von  $79 \text{ mm} \times 101 \text{ mm}$  und indem der Probenträger genau in die Diagonale passte. Nach der Reflexion an der Luft-Wasser-Grenzfläche traf das Licht dann durch die transparente Frontscheibe in die jeweilige USB-Kamera. Die automatische Aufnahme der Mikroskopkameras wurde über ein Processing-Skript gesteuert. Mit dieser Software ließen sich sehr einfach von der Kamera am PC ankommende Bilder per Event-Handling abfangen und abspeichern [84]. Das Skript startete jede 5 Minuten eine Aufnahme-Serie und speicherte die nächste ankommende Aufnahme pro Kamera ab. Die Auswertung der Aufnahmen wird im nächsten Abschnitt erklärt.

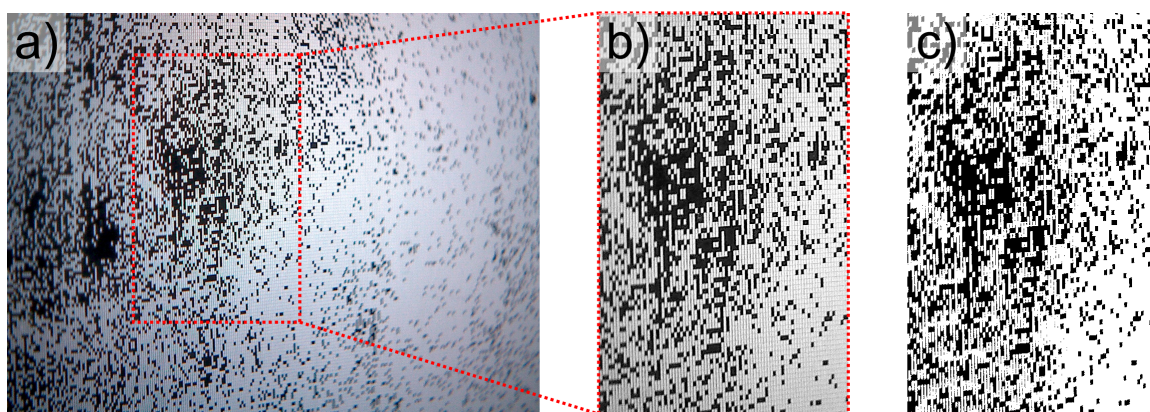
a) Seitenansicht



b) Draufsicht



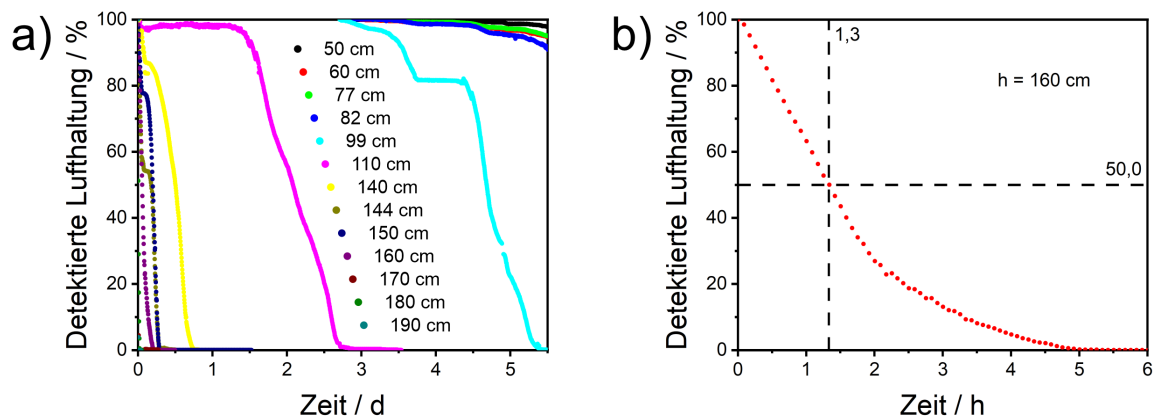
**Abbildung 6.3: Messaufbau für Beobachtung der Lufthaltung.** Der Messaufbau bestand aus einer rechteckigen, 220 cm hohen PMMA-Säule, welche bis zu einer gewissen Höhe mit vollentsalztem Wasser (VE) gefüllt wurde. Im Wasser befand sich auf ganzer Höhe ein Probenträger mit der im vorigen Kapitel beschriebenen Probe. Vor der transparenten Frontscheibe wurden  $n = 13$  USB-Mikroskopkameras angebracht und mit dem PC verbunden, wobei die Höhendifferenz zur Wasseroberfläche notiert wurde. Durch die milchige Seitenscheibe fiel das Licht eines LED-Bandes in die Säule ein und traf dort auf die Probe. Durch die Abmessungen der Säule ( $\sin(\alpha) = 101/79$ ) betrug der Einfallswinkel etwa  $52^\circ$ , was knapp über dem Grenzwinkel der Totalreflexion von  $48,6^\circ$  liegt. Die Kameras machten über ein Processing-Skript in regelmäßigen Abständen Aufnahmen von der Probe (nach [82]).



**Abbildung 6.4: Algorithmus zur Berechnung der Lufthaltung.** a) In den Mikroskopkamera-Aufnahmen waren lufthaltende Bereiche (hell) gut von benetzten Bereichen (dunkel) zu unterscheiden. Unterhalb der kritischen Eintauchtiefe benetzten im zeitlichen Verlauf immer mehr Kompartimente. b) Die Auswertung der Lufthaltung erfolgte im scharf abgebildeten Bereich der Aufnahme in einem Feld von 500 x 800 Bildpunkten. c) Nach der Konvertierung in ein Binärbild konnte die Lufthaltung als Anteil der weißen Pixel an der Pixelzahl ausgelesen werden. Wände und fehlerhafte Kompartimente, welche von vornherein dunkel erschienen, wurden als Offset abgezogen.

## 6.2.2 Automatisierte Auswertung der Aufnahmen

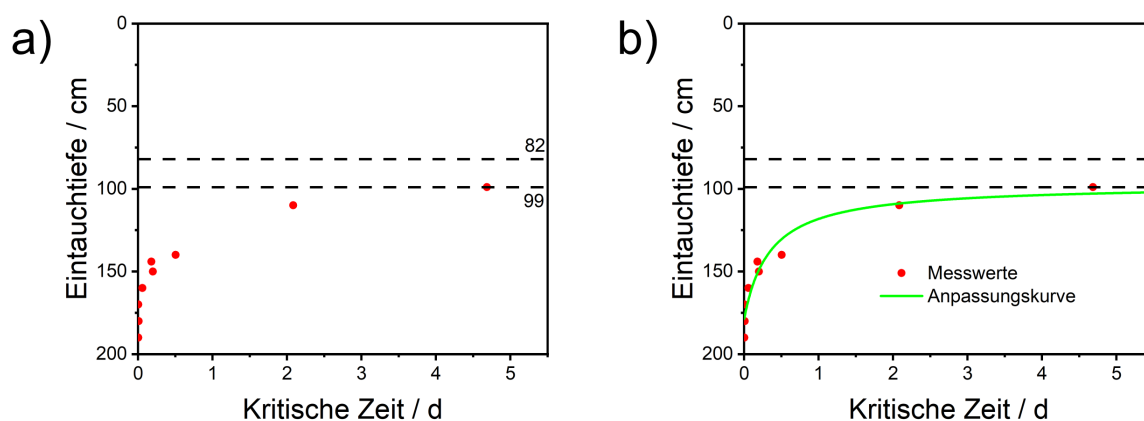
13 Kameras mal 12 Aufnahmen pro Stunde ergab für jede Stunde Messdauer 156 auszuwertende Aufnahmen. Dafür war eine automatische Auswerteroutine nötig, welche in diesem Abschnitt erklärt wird. Wie in Abbildung 6.4 a) zu sehen ist, waren nicht alle Bereiche der Kamera gleichzeitig scharf. Dies lag daran, dass die Probe verdreht war gegenüber der Fokusebene der Kamera. Für jede Kamera ergab sich dabei ein anderer scharfer Bereich. Deshalb musste von Hand zunächst für jede Kamera die scharfe Pixelregion ausfindig gemacht werden. In der Auswerteroutine wurde dieser Bereich ausgeschnitten und in ein Graustufenbild konvertiert (Abb. 6.4 b). Um die Aufnahmen vergleichen zu können, war bei jeder Kamera der verwendete Bildausschnitt mit 500 x 800 Bildpunkten gleich groß. Dann wurde eine Segmentierung vorgenommen und das Bild in ein Binärbild konvertiert. Abhängig von der Verteilung der Grauwerte wurde dafür ein unterschiedliches Verfahren genutzt. Bei enger Verteilung (Standardabweichung  $\leq 10$ ) wurde ein einfacher globaler Schwellwert von 128 angesetzt, der alle helleren Bildpunkte als weiß deklarierte und alle dunkleren Bildpunkte als schwarz. Dies war der Fall, wenn entweder der Bildausschnitt zum Großteil benetzt oder zum Großteil lufthaltend war. Bei größerer Verteilung wurde die Segmentierung mit dem RATS-Algorithmus vorgenommen (für engl. *Robust Automatic Threshold Selection*) [85]. Dieser unterteilte das Bild in immer kleinere Bildausschnitte bis zu einem Minimum von 25 Bildpunkten und wendete dann einen lokalen Schwellwert abhängig von den Pixelwerten an. Das Ergebnis einer Aufnahme ist als Beispiel in Abbildung 6.4 c) zu sehen.



**Abbildung 6.5: Bestimmung der kritischen Zeit.** a) Die Abhängigkeit der kritischen Zeit von der Eintauchtiefe wurde in der detektierten Lufthaltung ersichtlich. Bei 99 cm Eintauchtiefe dauerte der Luftverlust am längsten, während in 190 cm Tiefe bereits nach wenigen Minuten keine Luftschicht mehr zu detektieren war. Bei allen höher montierten Kameras, also mit niedrigerer Eintauchtiefe als 99 cm, konnte keine kritische Zeit zugeordnet werden. b) Beispielhaft ist hier für eine Eintauchtiefe von 160 cm der Verlauf der detektierten Lufthaltung als prozentualer Anteil der Gesamtfläche über der Zeit aufgetragen. Die kritische Zeit  $t_c$  wurde als der Zeitpunkt definiert, bei dem der lufthaltende Anteil 50 % erreichte. In diesem Beispiel war das nach 1,3 h bereits der Fall.

### 6.2.3 Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe

Für die Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe konnte nun zunächst für jede Tiefe die mit diesem Algorithmus detektierte Lufthaltung gegen die Eintauchzeit aufgetragen werden. Als Lufthaltung wurden dabei Pixel bezeichnet, welche nach dem Algorithmus als weiß erschienen. Von Anfang an schwarz erscheinende Pixel aufgrund von Kompartimentwänden oder fehlerhafter, sofort benetzender Kompartimente wurden dabei als Offset abgezogen. Der zeitliche Verlauf der Lufthaltung ist in Abbildung 6.5 a) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass für große Eintauchtiefen die Lufthaltung schneller verloren ging als für kleine Eintauchtiefen. Für Eintauchtiefen oberhalb 99 cm war praktisch kein Luftverlust zu sehen. Auffallend war der relativ steile Abfall, sobald der Luftverlust einmal eingesetzt hatte. Das lag daran, dass abhängig von der Differenz der Eintauchtiefe zur kritischen Eintauchtiefe die Luft unterschiedlich schnell verloren ging. Je tiefer die Folie eingetaucht war, desto niedriger war die Sättigung bei konstanter Gaskonzentration im Wasser. Deshalb stieg der Diffusionsstrom auch mit der Eintauchtiefe an, und die Kompartimente entleerten sich schneller. Das Leeren selbst konnte nicht beobachtet werden, da die Grenzfläche sich nur in die Kompartimente hinein verschob, aber nicht seine Wölbung änderte. Luftverlust im Sinne von dunklen Feldern der Aufnahmen trat erst auf, wenn der Meniskus den Boden des Kompartiments erreicht hat. Da die Bildpunkte einen nur wenige Quadratmillimeter großen Ausschnitt der Folie repräsentierten, konnte der Druckgradient dabei vernachlässigt werden. Allerdings gab es eine Schwankung der Folienqualität, was sich dann in der kritischen Eintauchtiefe und damit in einer Schwankung des beobachteten Luftverlusts bemerkbar machte.



**Abbildung 6.6: Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe über Regression.** a) Die kritische Zeit folgte dem Verlauf aus Gleichung 2.19. b) Über eine Regression konnte die kritische Eintauchtiefe zu  $h_c = (88,8 \pm 1,2)$  cm bestimmt werden. Für eine noch genauere Bestimmung müssten mehr Eintauchtiefen beobachtet und die Bilder in einer höheren Frequenz aufgenommen werden. Die Ergebnisse zeigten aber, dass die Methode grundsätzlich geeignet ist, um die kritische Eintauchtiefe bei Sättigungskonzentration zu bestimmen.

Als Nächstes musste die kritische Eintauchzeit  $t_c$  für jede Höhe bestimmt werden. Sieht man sich den detaillierten Verlauf für die Tiefe von 160 cm in Abbildung 6.5 b) an, so war erkennbar, dass der Luftverlust mancher Kompartimente bereits gleich zu Beginn einsetzte, während andere erst nach mehreren Stunden Benetzung zeigten. Um die Schwankung der Folienqualität zu berücksichtigen, sollte die kritische Zeit also weder in der Nähe von 100 % liegen, was ein Unterschätzen zur Folge hätte, noch bei 0 % liegen, was ein Überschätzen der kritischen Zeit zur Folge hätte. Zunächst willkürlich wurde der Wert auf 50 % festgelegt, sodass die kritische Zeit definiert war als

$$\frac{\text{Lufthaltung}(t = t_c)}{\text{Lufthaltung}(t = 0)} = 50 \% \quad (6.1)$$

Mit dieser Definition konnte die kritische Zeit für jede Eintauchtiefe bestimmt werden, bei der die Lufthaltung im aufgenommenen Messintervall unter den kritischen Wert von 50 % fiel, also für Eintauchtiefen ab 99 cm. Markierte man diese Zeitpunkte in einem Diagramm, in welchem die Eintauchtiefe gegenüber der Zeit aufgetragen war, so ergab sich ein klarer Verlauf. Dies ist in Abbildung 6.6 a) dargestellt.

Um daraus die kritische Eintauchtiefe zu bestimmen, wurde eine Regression nach Formel 2.19 verwendet. Für die kritische Eintauchtiefe als Fitparameter ergab sich:

$$h_c = (88,8 \pm 1,2) \text{ cm} \quad (6.2)$$

Damit lag der experimentell bestimmte Wert etwas oberhalb des weiter oben berechneten theoretischen Wertes. Um eine bessere Übereinstimmung zu bekommen, müssten mehr

Tiefen beobachtet werden und die Zeitabstände noch kleiner werden sowie über einen noch längeren Zeitraum gemessen werden.

Um die Frage zu beantworten, wie stabil dieser Wert gegenüber dem zunächst willkürlichen Wert von 50 % war, wurde eine Variation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Es zeigte sich, der Wert aus der Regression recht stabil blieb (Schwankung um weniger als 4 %) und der Fehler bei 50 % am kleinsten war. Deshalb war es vernünftig, diesen Wert für die Definition der kritischen Eintauchtiefe heranzuziehen.

**Tabelle 6.1: Zur Definition der kritischen Zeit.** Zur Bestimmung des korrekten Prozentsatzes zeigt diese Tabelle die jeweilige kritische Eintauchtiefe, welche aus der Regression hervor ging.

Prozentsatz	$h_c$ aus Regression
20,0 %	$(85,2 \pm 1,7)$ cm
36,8 %	$(86,4 \pm 1,5)$ cm
50,0 %	$(87,8 \pm 1,2)$ cm
90,0 %	$(89,0 \pm 1,9)$ cm

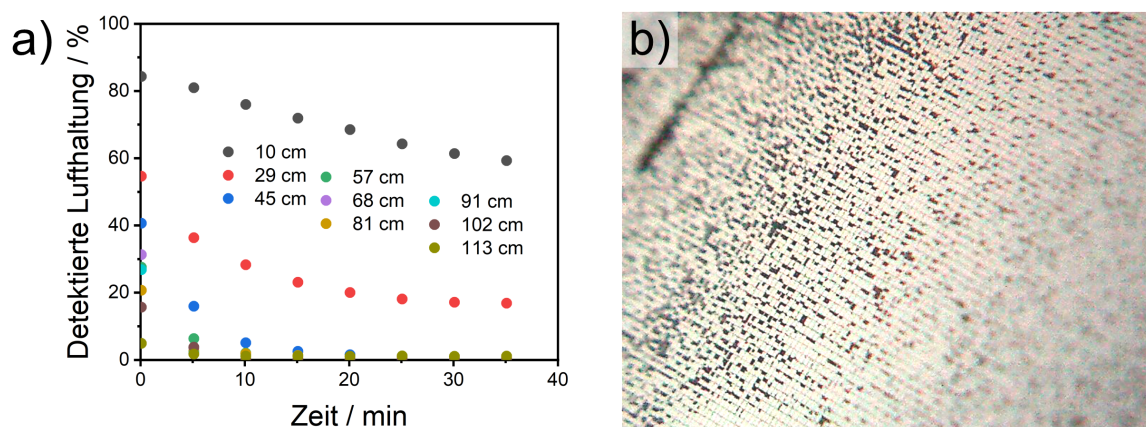
## 6.3 Einfluss des Wasser-Sättigungsgrads auf die Lufthaltung

In Kapitel 2.3.4 wurde deutlich gemacht, dass neben dem mechanischen Gleichgewicht auch der Sättigungsgrad an gelösten Gasen im Wasser einen entscheidenden Einfluss auf die Lufthaltung haben sollte. Während im vorigen Kapitel die Konzentration nur wenig schwankte und der Sättigungskonzentration der Oberfläche entsprach, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Experimente bei untersättigtem und übersättigtem Wasser (jeweils bezogen auf die Wasseroberfläche) dargelegt. Die Entwicklung der Messapparatur und Experimente wurden im Rahmen einer weiteren betreuten Bachelorarbeit durchgeführt [77].

### 6.3.1 Lufthaltung bei untersättigtem Wasser

Nach dem Henry-Gesetz stellt sich für jedes Gas ein Gleichgewicht entsprechend des Partialdruckes ein. Bei niedrigem Atmosphärendruck gibt es deshalb eine Netto-Verflüchtigung von im Wasser gelösten Gasmolekülen. Um untersättigtes Wasser zu erhalten, wurde deshalb VE-Wasser für 10 Minuten bei 20 mbar entlüftet und wieder belüftet. Nach dem Einfüllen in die Röhre hatte das Wasser eine Temperatur von 20,4 °C und eine DO-Konzentration von 8,1 mg/l, was bei einem barometrischen Druck von 1002,9 mbar einem Oberflächen-Sättigungsgrad von 90,7 % entsprach. Während der Messung blieb der Luftdruck mit +0,1 mbar und DO-Konzentration mit -0,2 mg/l recht stabil, während die Temperatur auf 21,2 °C anstieg. Deshalb nahm der Oberflächen-Sättigungsgrad leicht auf 92,2 % zu, was aber immer noch einer deutlichen Untersättigung entspricht. Der weitere Verlauf der

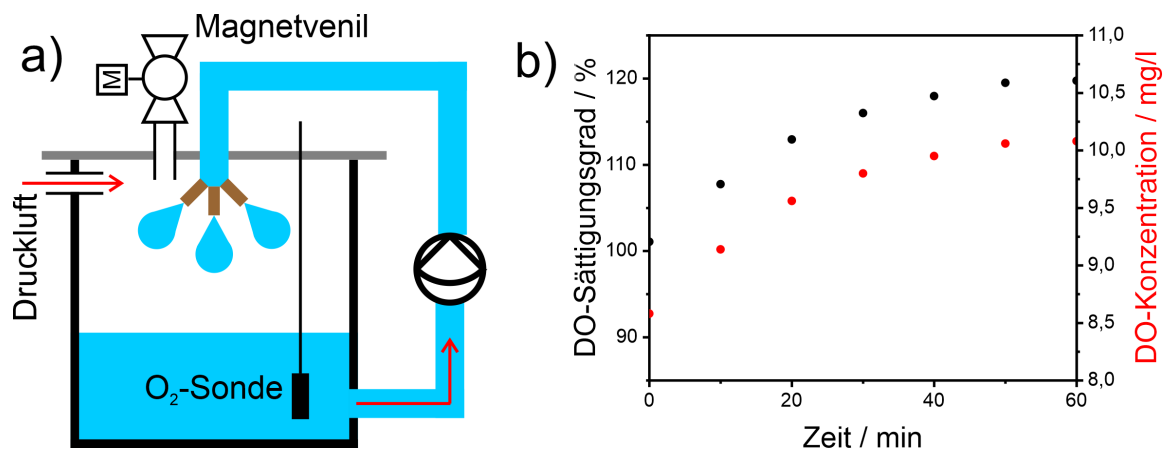




**Abbildung 6.7: Lufthaltung bei untersättigtem Wasser.** a) Bei Wasser mit einem Oberflächen-Sättigungsgrad von  $\approx 90\%$  zeigte sich ein massiver Luftverlust in sämtlichen Eintauchtiefen. Bereits die benötigte Zeit zum Scharfstellen aller Kameras (etwa 5 Minuten) reichte aus, dass die detektierte Luftschicht - abhängig von der Eintauchtiefe - großflächig verloren ging. b) Die erste Aufnahme von 10 cm Eintauchtiefe zeigt, dass der Luftverlust sich auf praktisch alle Kompartimente aufteilte. Die Untersättigung des Wassers führte also zu einem diffusiven Ungleichgewicht, das mit der Tiefe noch zunahm. Die verlorene Luft pro Zeit hing dadurch von der Eintauchtiefe ab, genauer gesagt von der Differenz aus Eintauchtiefe und kritischer Eintauchtiefe.

Messung glich dem Vorgehen aus dem vorigen Abschnitt. Der Verlauf der Lufthaltung in den ersten 40 Minuten nach Eintauchen der Folie ist in Abbildung 6.7 a) zu sehen.

Die Werte der Lufthaltung wurden hier nicht um den Offset des ersten Bildes korrigiert. Denn es zeigte sich, dass abhängig von der Eintauchtiefe bereits direkt beim Eintauchen ein beträchtlicher Teil der Luft verloren ging. Selbst in nur 10 cm Eintauchtiefe, bei der in Abschnitt 6.2.3 über Tage hinweg eine stabile Lufthaltung zu sehen war, gab es bereits bei der ersten Aufnahme keine vollständig gefüllten Kompartimente mehr (Abb. 6.7 b). Der Grund war der, dass der Sättigungsgrad zu niedrig war, um gleichzeitig die mechanische und die diffusive Bedingung für eine stabile Lufthaltung zu erfüllen. Durch die Kontaktwinkelhysterese konnte der Krümmungsdruck  $2\gamma H$  der Folienstruktur zwischen  $-16,0$  mbar und  $77,3$  mbar liegen. Der erlaubte Sättigungsbereich ließ sich etwa für 10 cm Wassertiefe mit Gleichung 2.21 zu  $[92,2\%, 101,6\%]$  berechnen. Damit war das Wasser selbst in 10 cm Tiefe zu stark untergesättigt, wo der Sättigungsgrad zu Beginn etwa bei  $89,8\%$  lag. Die Folge war der massive Luftverlust. Generell sollte bei einer solch starken Untersättigung keine stabile Lufthaltung der Folie zu erwarten sein, da die Mindestsättigung an der Oberfläche  $92,1\%$  betragen muss. Der Anstieg der Sättigung auf  $92,2\%$  (Oberfläche) bzw.  $91,3\%$  (10 cm Tiefe) durch die Temperaturerhöhung erklärte die Abschwächung des Luftverlusts mit der Zeit.



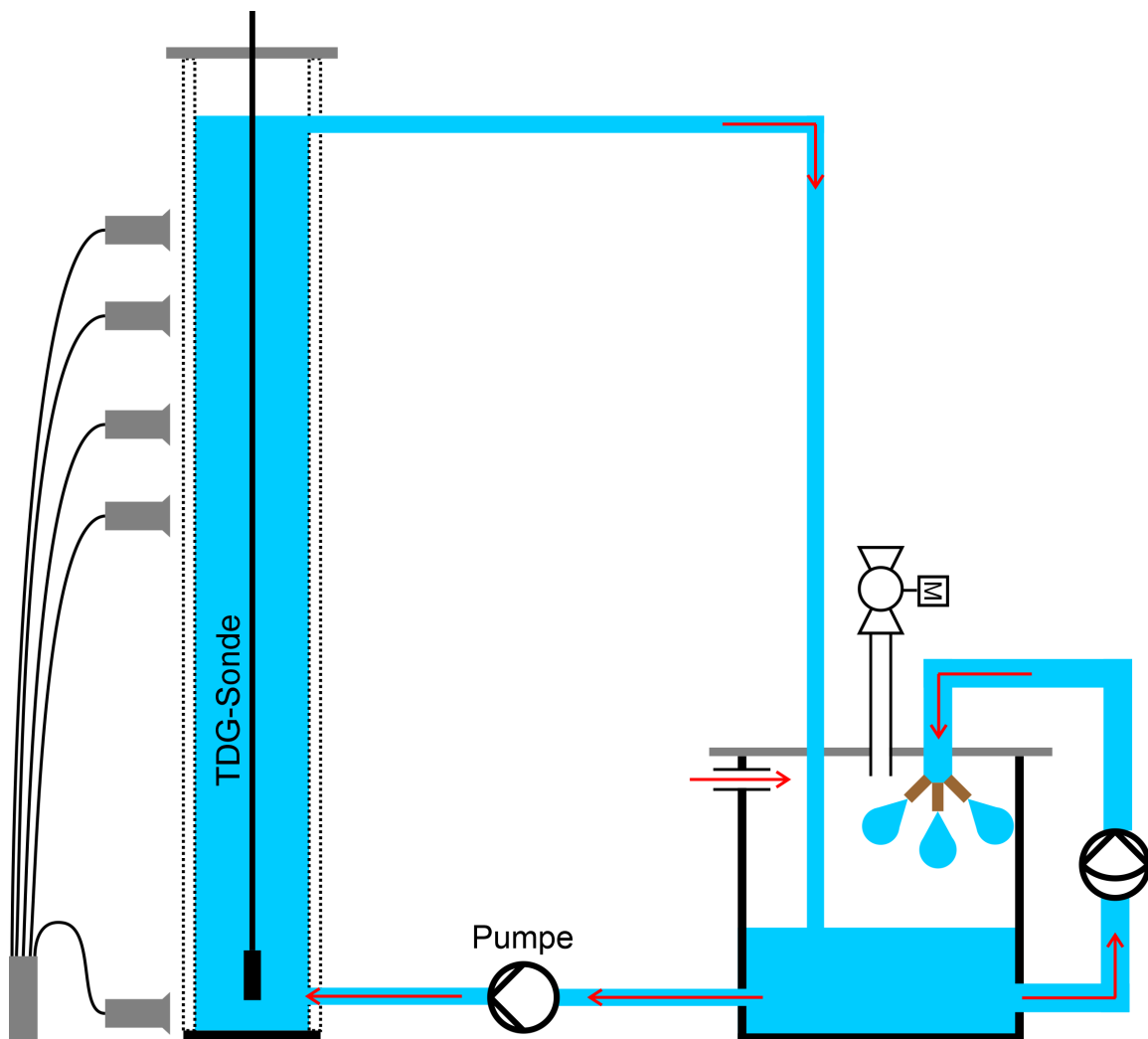
**Abbildung 6.8: Anreicherung von im Wasser gelöstem Gas.** Die Anreicherung von im Wasser gelösten Gasen gelang mit einer Überdruckkammer. Sie wurde mit 8 L VE-Wasser gefüllt, welches bei Normaldruck gesättigt war. Eine Membranpumpe pumpte das Wasser im Kreis und presste es durch 5 Nebeldüsen. Durch die Vernebelung stieg die Oberfläche des eingepumpten Wassers, wodurch es sich in der Überdruckatmosphäre der Kammer mit Gasen anreichern konnte. Durch stetige Luftzufuhr und ein elektronisch regelbares Ventil wurde der Druck in der Kammer stabil bei 1200 mbar gehalten. b) Die O<sub>2</sub>-Konzentration des Wassers stieg innerhalb von 60 Minuten auf den theoretischen Sättigungsgrad von 120 %. Damit war gezeigt, dass eine Übersättigung durch den Aufbau möglich war.

### 6.3.2 Aufbau zur Erzeugung einer konstanten Überkonzentration

Während bei Untersättigung eine deutliche Verkürzung der Lufthaltung gezeigt werden konnte, wurde bei einer Übersättigung des Wassers von einer Verlängerung der Lufthaltung ausgegangen. Deshalb musste für eine konstante Übersättigung ständig überkonzentriertes Wasser nachgeführt werden. Eine Erhöhung der Konzentration im Vergleich zur Oberflächen-Sättigungskonzentration war nach dem Henry-Gesetz möglich, indem das Wasser einem Überdruck ausgesetzt wurde. Möglich wurde dies mit dem Aufbau, der in Abbildung 6.8 a) skizziert ist.

Der Aufbau bestand aus einer Edelstahlkammer mit PMMA-Deckel, welche mit 8 Litern VE-Wasser gefüllt war. Über die haus eigene Druckluftleitung wurde Luft bei einem Druck von ca. 1300 mbar zugeführt. Der Atmosphärendruck innerhalb der Kammer wurde durch einen Drucksensor (*BME280* von *Bosch Sensortec GmbH*) ständig überwacht. Sobald der Druck 1200 mbar überstieg, wurde für 100 ms ein Magnetventil geöffnet (*VZWF-B-L-M22C-G14-135-1P4-10* von *Festo SE & Co. KG*), welches über einen Mikrocontroller (*Arduino Mega 2560* von *Funduino GmbH*) gesteuert wurde. Dadurch war es möglich, den Druck auf  $(1200 \pm 5)$  mbar zu halten. Aus einem Auslass am unteren Ende der Kammer saugte eine Membranpumpe (*WPEM-L150E-12-S* von *Rotek GmbH*) Wasser ein und leitete das Wasser durch 5 Nebeldüsen mit Durchmesser von jeweils 0,3 mm. Durch den verengten Durchmesser war der Druckunterschied vor und hinter jeder Düse knapp 8000 mbar, wodurch das Wasser sich in viele kleine Tröpfchen verteilte. Wegen der erhöhten Oberfläche konnte das Wasser schnell zu einem Gleichgewicht im Sinne der Sättigungskonzentration



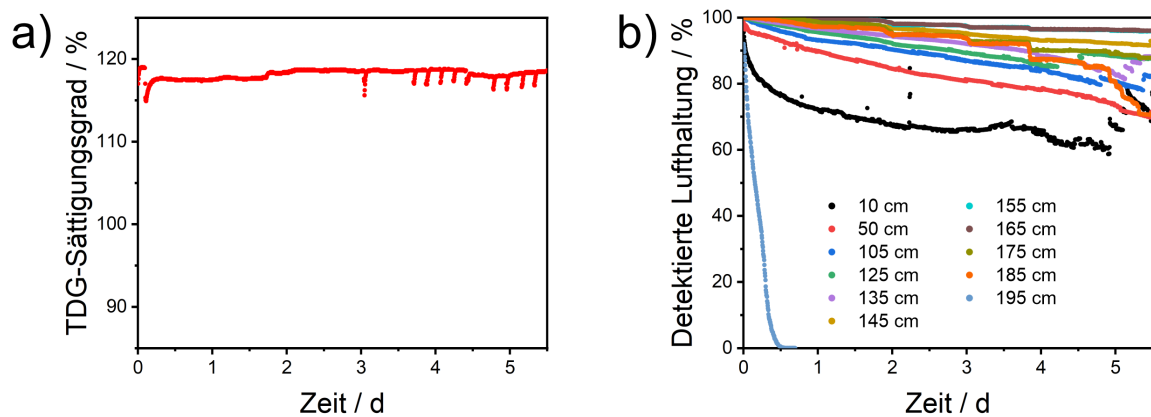


**Abbildung 6.9: Messaufbau zur Lufthaltung bei Übersättigung** Für eine Messung bei konstanter Überkonzentration wurde die Überdruckkammer mit dem Aufbau zur Überwachung der Lufthaltung kombiniert. Dabei wurde übersättigtes Wasser aus der Kammer abgepumpt und in die Röhre eingespeist. In einer Höhe von 200 cm lief das Wasser dann zurück in die Kammer, so dass ein geschlossener Kreislauf entstand. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit war mit 0,125 cm/s vernachlässigbar klein.

finden. Die mit einer DO-Sonde gemessene DO-Konzentration ist zusammen mit dem berechneten DO-Sättigungsgrad in Abbildung 6.8 b) dargestellt. Das theoretische Limit von ca. 120 % (bezogen auf die Wasseroberfläche) wurde also bereits nach einer Stunde erreicht.

### 6.3.3 Lufthaltung bei übersättigtem Wasser

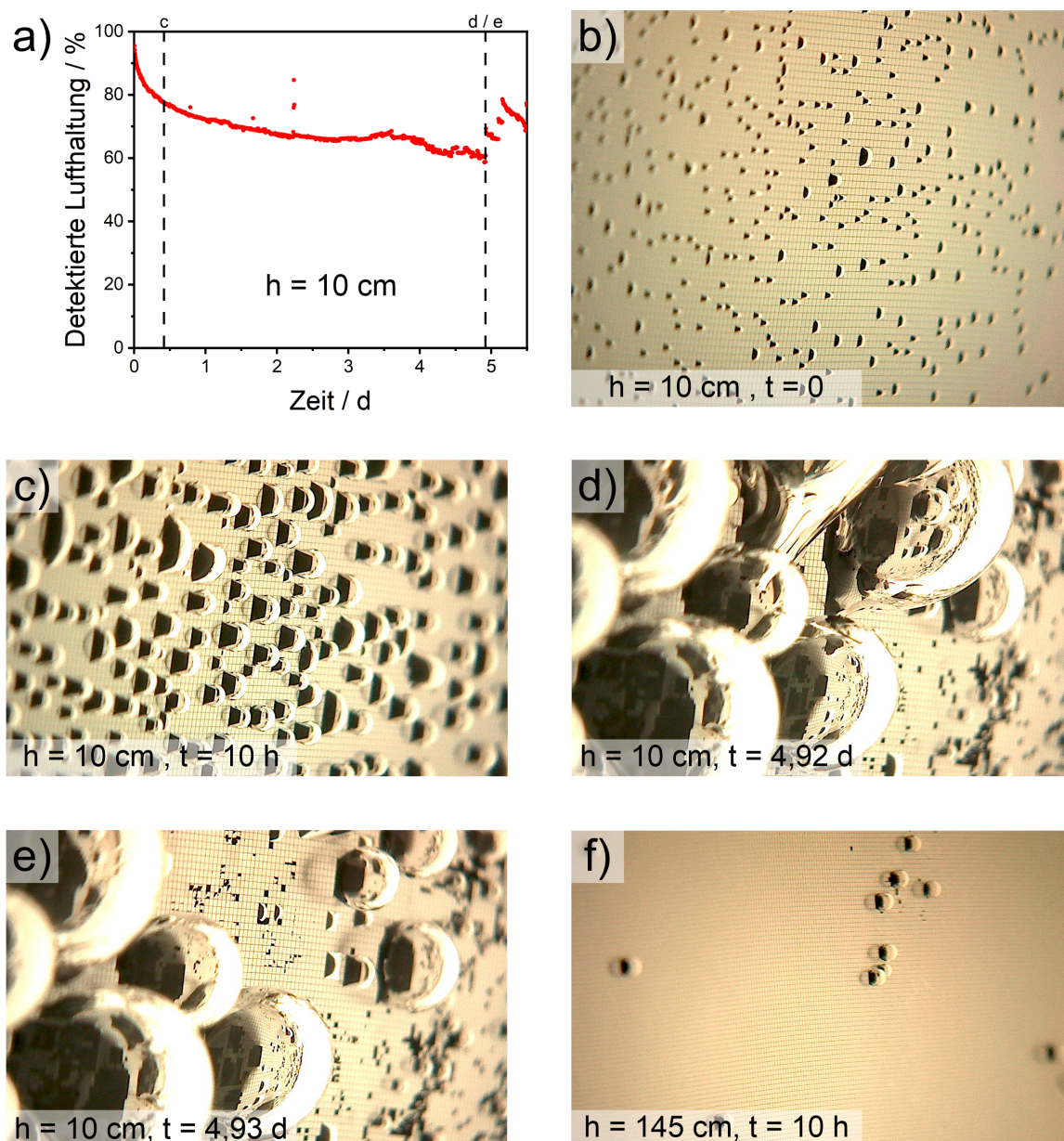
Für die Messung bei überkonzentriertem Wasser wurde der Aufbau aus Abschnitt 6.2 mit der Überdruckkammer kombiniert, wie in Abbildung 6.9 skizziert. Dafür befand sich an



**Abbildung 6.10: Lufthaltung bei übersättigtem Wasser.** a) Durch die Sättigungsanlage konnte der Sättigungsgrad konstant gehalten werden mit  $S = (118,0 \pm 0,6) \%$ . Die einzelnen Ausreißer nach unten kamen durch Öffnen der Labortüre und dadurch erhöhten Luftdruck zustande. b) Abhängig von der Eintauchtiefe änderte sich durch die Übersättigung das Verhalten deutlich im Vergleich zu Abschnitt 6.2 mit gesättigtem Wasser. Bei 185 cm und 195 cm Tiefe war eine Verlängerung der detektierten Luftschicht zu beobachten. Zwischen 155 cm und 175 cm war nun sogar eine fast stabile Lufthaltung zu sehen. Die Tiefen zwischen 105 cm und 145 cm verloren auch Luft, allerdings nicht so stark wie bei Sättigungskonzentration. Eine enorme Abnahme detektierte der Algorithmus für 10 cm und 50 cm, welche für normal gesättigtes Wasser oberhalb der kritischen Eintauchtiefen lagen und keinen Luftverlust zeigten. Eine Erklärung dafür liefert Abbildung 6.11.

der Edelstahlkammer ein zweiter Auslass, aus welchem eine weitere Pumpe Wasser mit einem Volumenstrom von etwa 0,6 L/min pumpte und am unteren Ende der PMMA-Röhre einspeiste. Eine TDG-Sonde maß die TDG-Konzentration in dieser Tiefe und loggte den Sättigungsgrad bezogen auf die Wasseroberfläche. In der Röhre stieg das Wasser mit einer mittleren Geschwindigkeit von  $u = Q/A = 0,125 \text{ cm/s}$  auf. Die Geschwindigkeit war damit vernachlässigbar klein. In einer Höhe von 200 cm führte ein Anschluss das überfließende Wasser wieder zurück zur Kammer, sodass ein geschlossener Kreislauf entstand. Wie in vorigen Experimenten überwachten USB-Kameras in verschiedenen Tiefen, gemessen ab dem Überlauf, die Folie und die detektierte Lufthaltung wurde anhand des Algorithmus berechnet. Im System befanden sich ca. 50 Liter Wasser, davon 16 Liter in der Röhre. Die Überdruckanlage wurde gestartet und gewartet, bis ein konstanter Sättigungsgrad erreicht war. Erst dann wurde die Folie eingetaucht und die Aufnahme gestartet.

Wie in Abbildung 6.10 a) zu sehen ist, konnte mit dem Aufbau die TDG-Konzentration recht konstant gehalten werden, mit  $S = (118,0 \pm 0,6) \%$ . Auch die Temperatur mit  $T = (21,5 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$  und der Luftdruck mit  $BP = (1008,9 \pm 0,4) \text{ mbar}$  waren stabil. Dass für größere Eintauchtiefen die Lufthaltung im Vergleich zur Normalsättigung deutlich erhöht war, zeigt Abbildung 6.10 b). Während in 195 cm Tiefe die Lufthaltung innerhalb des ersten Tages abfiel, zeigte die Folie in 155 cm bis 175 cm Tiefe eine stabile Lufthaltung. Bei 185 cm fiel die Luft auf ca. 80 % ab, was einen kritischen Bereich kennzeichnet. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2 war die Lufthaltung in diesen Eintauchtiefen deutlich



**Abbildung 6.11: Luftverlust bei geringer Eintauchtiefe durch Übersättigung.** a) Der zeitliche Verlauf für 10 cm zeigte zunächst ungewöhnliche Schwankungen. b) In dieser Tiefe waren Konzentration und Druck in der Luftschicht stark im Ungleichgewicht. Noch während die Kameras scharf gestellt werden (etwa 5 Minuten nach dem Eintauchen) ergab sich deshalb eine starke Verflüchtigung der im Wasser gelösten Gasmoleküle in die Luftschicht. Das Ergebnis waren Luftblasen im ersten Bild, welche dunkel erschienen und welche die detektierte Luftschicht verringerten. c) Nach 10 h waren die Blasen sowohl in der Höhe als auch lateral gewachsen, d.h. sie überspannten mehrere Kompartimente. Das führte zu einer weiteren Verkleinerung der detektierten Luftschicht. d) Nach knapp 5 Tagen schnappten zwei Luftblasen ab, d.h. ihre Auftriebskraft war größer als die Haftkraft und sie stiegen auf. e) An diesen Stellen blieben teilweise leere Kompartimente zurück. Durch die fehlende Blase nahm die detektierte Luftschicht an dieser Stelle sprunghaft zu. f) Zum Vergleich: In 145 cm Tiefe bildeten sich weniger schnell Luftblasen auf der Luftschicht.

erhöht, was auf die erhöhte Sättigung zurückzuführen ist. In 185 cm Eintauchtiefe lag der Sättigungsgrad bei 100 %, sodass dies die erwartete untere Grenze markierte.

Bei Tiefen kleiner 155 cm war die Sättigung hingegen so groß, dass netto Gasmoleküle vom Wasser in die Luftschicht übergingen. Dies führte zu einem Wachstum der Luftschicht und zur Verbindung der Luftschicht über mehrere Kompartimente hinweg, wie in Abbildung 6.11 a) zu erkennen ist. Die Folge sind Luftblasen, welche weiter anwuchsen, wie Abbildung b) zeigt. Hier ist auch zu erkennen, dass sich die Blasen an manchen Stellen abgelöst haben, wenn der Auftrieb zu groß wurde. An diesen Stellen bleiben teilweise leere Kompartimente zurück, sodass in diesem Fall die Lufthaltung gegenüber der Normalsättigung sogar reduziert war. Es gab also für jede Gaskonzentration im Wasser einen Bereich, in dem die Lufthaltung stabil war, während kleinere oder größere Eintauchtiefen Luftverlust zur Folge hatten. Nach Formel 2.21 sollte dies für 169 cm der Fall sein. In dieser Tiefe berechnet sich der lokale Sättigungsgrad zu 101,4 % und die Formel ist exakt für den RCA erfüllt. Bei kleinerer Eintauchtiefe übersteigt der Sättigungsgrad den maximal zulässigen Sättigungsgrad, so nicht mehr gleichzeitig das diffusive und mechanische Gleichgewicht erreicht werden und als Folge Luft aus dem Wasser in die Luftschicht an der Folie übergeht. Im Experiment lag die Grenze zwischen 145 cm, was der größten Tiefe mit Blasenbildung entsprach, und 155 cm, was der kleinsten Tiefe ohne Blasenbildung entsprach. Allerdings ist es durchaus möglich, dass bei längerer Beobachtung als 5,5 Tage auch bei 155 cm oder sogar bei 165 cm Blasen erschienen wären, denn der Teilchenstrom an übergehenden Molekülen hängt von der Differenz des vorhandenen zum minimalen Sättigungsgrads ab und ist damit tiefenabhängig. Derhalb füllten sich die Blasen in 10 cm Tiefe auch viel schneller als beispielsweise in 145 cm.

## 6.4 Lufthaltung unter realen Bedingungen im Meerwasser auf großen Flächen

Wie eingangs erwähnt wurde, findet 90 % des Welthandels auf dem Seeweg statt. Während die bisherigen Ergebnisse allesamt auf Experimenten in Süßwasser beruhten, wird in diesem Kapitel die Lufthaltung in Meerwasser beschrieben. Um ein realistisches Szenario für einen eventuellen industriellen Einsatz der Folie zu bekommen, wurde dazu ein etwa 11 m langes Forschungsboot von ABT halbseitig mit der P2.5H5-Folie beklebt und die Lufthaltung im Mittelmeer vor Malta beobachtet. Die beschichtete Fläche betrug etwa 20 m<sup>2</sup>. Dafür wurde von ABT zunächst das Schiff aus dem Wasser gehoben und getrocknet. Belag und Lack konnten durch Sandstrahlen komplett entfernt werden. Ein zwei-komponentiger Primer vermittelte die nötige Haftung zur Folie. Auf der Folie war durch AD eine Kautschuk-basierte Klebeschicht aufgebracht, welche für Lagerung und Transport mit einer Schutzfolie abgedeckt war. Wie in Abbildung 6.12 a) zu sehen ist, wurden die einzelnen Bahnen der Folie vom Kiel zur Wasserlinie verlegt und unter Spannung angedrückt. Mit einem Fugenglätter wurden eingeschlossene Luftblasen zum Rand hin ausgestrichen. Um einen nahtlosen Übergang zwischen zwei Bahnen zu haben, wurde eine neue jeweils überlappend mit der äußersten Bahn angelegt. Mit einem Cuttermesser wurde dann durch beide Bahnen





**Abbildung 6.12: Beschichtung des Forschungsschiffes.** a) Die einzelnen Bahnen wurden durch einen „Replicator“ vom Kiel zur Wasserlinie hin verlegt und unter Spannung andrückt. Eingeschlossene Luftblasen wurden mit einem Fugenglätter zum Rand hin ausgestrichen. b) Beim Anbringen einer neuen Bahn überlappte diese zunächst mit der vorigen. Nach dem Schneiden mit einem Cuttermesser wurden beide Randstücke entfernt. Als Ergebnis erhielt man parallel zueinander verlaufende Bahnen. c) Die Schutzfolie verhinderte beim Eintauchvorgang, dass verschmutztes Wasser an die Folie gelangte und verhinderte Strukturbeschädigung an der Folie durch den Gurt. d) Damit unter Wasser ein Luftreservoir für die Füllung der Folie zur Verfügung stand, waren Luftpolster zwischen PE-Folie und Schutzfolie eingearbeitet (alle aus [86]).

geschnitten und die beiden überstehenden Randstücke entfernt. Abbildung b) zeigt, dass dadurch eine flächige Bedeckung mit minimalem Fugenabstand möglich war. Mit dem Aufbringen der Bahnen wurde von AD ein speziell ausgebildeter „Replicator“ beauftragt.

Das Boot wurde auf dem Werftgelände von Marsa (Malta) mit einem Kran zu Wasser gelassen (siehe Abb. 6.12 c). Damit die Oberflächenstruktur keinen Schaden nahm, blieb die Schutzfolie während dieses Vorgangs auf der PE-Folie und wurde erst im Wasser entfernt. Aufgrund der Ergebnisse zum Beschichtungsvorgang war davon auszugehen, dass ohne Schutzfolie die Oberflächenstruktur an denjenigen Bereichen stark beschädigt würde, an denen der Gurt das Schiff trägt. Die Struktur konnte jedoch effektiv geschützt werden, wie später aus der Beobachtung der Lufthaltung hervorging.

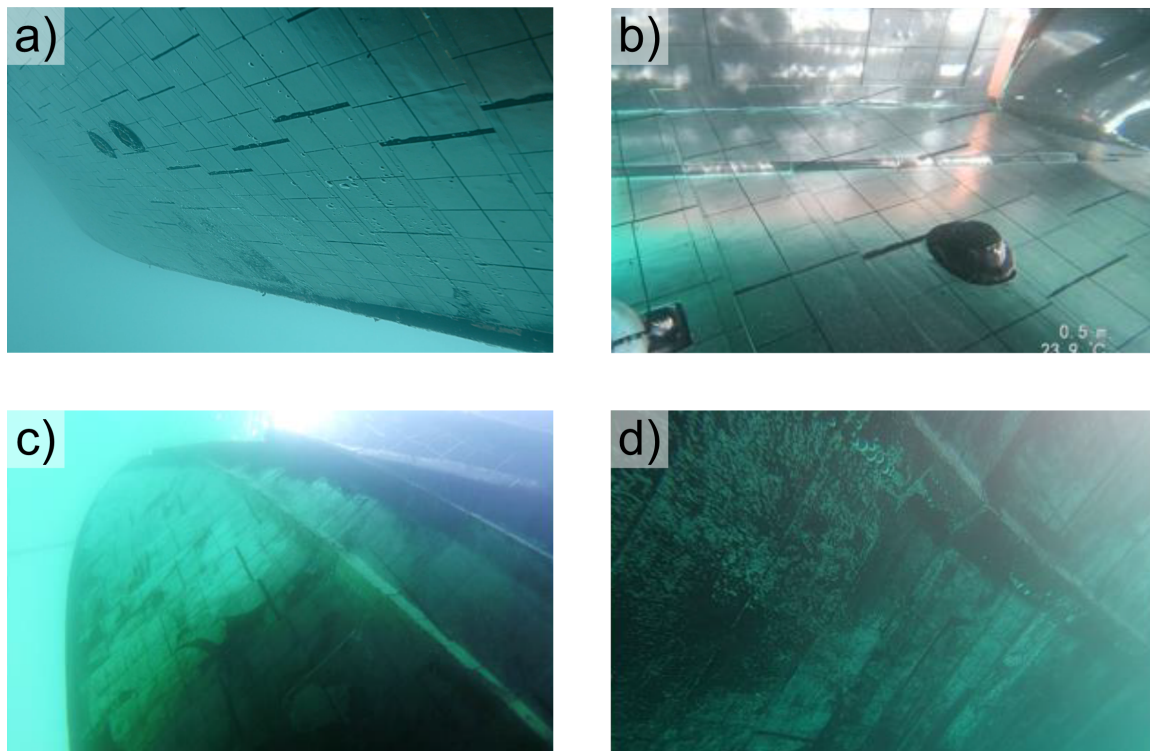
Dass die Schutzfolie erst im Wasser abgenommen wurde, hat einen weiteren Grund. Das Wasser direkt im Hafen war durch die Schiffsarbeiten auf dem Werftgelände mit

Metallen und Öl verschmutzt. Gelangen diese Stoffe an die PE-Folie, so waren veränderte Oberflächeneigenschaften der PE-Folie und damit der Lufthaltung zu erwarten. Deshalb diente die Silikonfolie als Abschirmung, bis das Schiff die offene See erreicht hatte. Bei den bisherigen Experimenten wurde die Schutzfolie in der Atmosphäre entfernt, wobei die Strukturen mit Luft geflutet wurden. Wird die Schutzfolie erst unter Wasser entfernt, so steht die Atmosphäre nicht als Luftreservoir zur Verfügung, um die Strukturen zu füllen. Als Atmosphären-Ersatz waren deshalb in unregelmäßigem Abstand Luftpolster zwischen PE-Folie und Schutzfolie eingearbeitet, wie es in Abbildung d) zu sehen ist. Ein solches Luftpolster konnte per Injektionsspritze erzeugt werden, indem direkt nach dem Einspritzen die Einstichstelle mit hochviskosem Silikon verschlossen wurde. Damit die Luft sich unter Wasser über die komplette Folie ausbreiten konnte, waren zudem an den Stoßkanten der Bahnen die Schutzfolie ebenfalls über Silikonelastomer verbunden. Dadurch war es möglich, die Schutzfolie als Ganzes unter Wasser abzuziehen. Als Vergleich wurde vor dem Eintauchen am Heck ein kleiner Teil der Folie freigelegt. Dieser Bereich wurde vor dem Eintauchen vom Projektpartner *Fraunhofer-Center für Maritime Logistik und Dienstleistungen* (CML) mit einem Kamerasystem zur Überwachung der Luftschicht ausgestattet.

Nach dem Absetzen im Wasser direkt am Werftgelände wurde das Schiff für 30 Minuten bei 1,5 m/s auf die offene See gesteuert, um die Silikonfolie in möglichst klarem Wasser zu entfernen. Dort war zum einen eine bessere Beobachtung der Lufthaltung möglich, zum anderen repräsentierte die Wasserqualität dort Meerwasser besser als das verschmutzte Hafenwasser. Aufgrund der Reibungskräfte während der Fahrt wurde ein Teil der Schutzfolie schon auf der Fahrt abgezogen, der Rest wurde durch Taucher von ABT bei Stillstand des Schiffes entfernt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 a) zu sehen.

Kamera-Aufnahmen durch einen professionellen Taucher wurden vom Partner *Revolve Media* (REV) in Auftrag gegeben. Die Folie zeigte an den strukturierten Stellen durchgängige Lufthaltung. Teilweise bedeckten Blasen die Oberfläche, was an der leichten Übersättigung des Wassers lag ( $S = 104,6 \%$ ). Die Luft hatte sich also ausgehend von den Luftpolstern über die komplette Folie verteilt und die Strukturen gefüllt, bevor Wasser eindringen konnte. Dabei waren keine Unterschiede zwischen Bereichen zu erkennen, in welche ein Luftpolster eingearbeitet war und solchen ohne Luftpolster. Weiter hatte auch der Gurt des Krans nicht zu Beschädigungen der Oberflächenstruktur geführt, welche sich ansonsten durch beeinträchtigte Lufthaltung farblich abgesetzt hätten. Die Schutzfolie war also imstande, die Folie beim Eintauchen vor mechanischen Beschädigungen zu schützen.

Andererseits konnte auch am Heck des Schiffes durch das Kamerasystem von CML perfekte Lufthaltung beobachtet werden (siehe Abbildung b). Hier war die Oberfläche der Folie mit dem verschmutzten Hafenwasser in Kontakt. Offensichtlich waren die Strukturierung und chemischen Eigenschaften der Folie auch bei Kontakt mit Öl in der Lage, eine durchgängige Lufthaltung sicherzustellen. Ein Schutz der Bereiche ohne Gurt wäre also nicht notwendig. Da die Zusammensetzung des Hafenwassers jedoch variiert und der Eintauchvorgang ist eine Verallgemeinerung jedoch nicht möglich, und der Eintauchvorgang sollte noch genauer untersucht werden.



**Abbildung 6.13:** a) Nach dem Abziehen der Schutzfolie zeigten alle strukturierten Bereiche eine hohe Reflexion. Die Luft hatte sich demnach von den eingearbeiteten Luftpolstern aus über die komplette Folie verteilt. b) Auch am Heck des Schiffes, wo die Folie ins verschmutzte Wasser eingetaucht wurde, war Lufthaltung durch ein von CML angebrachtes Kamerasystem zu beobachten. c) Nach 30 Minuten Fahrt bei maximal 3,5 m/s waren einzelne benetzte Stellen zu erkennen. d) Ein Abfall des Sättigungsgrades auf 96 % von Tag 4 auf Tag 5 führte dazu, dass an Tag 5 massiver Luftverlust zu beobachten war. Allerdings waren einzelne Bereiche der Folie auch an Tag 6 noch nicht benetzt (alle aus [86]).

Der Einfluss von Strömung auf die Lufthaltung in Meerwasser zeigt sich in Abbildung 6.13 c). Nach 30-minütiger Fahrt bei maximal 3,5 m/s zeigten sich im Stillstand des Schiffes vereinzelt Bereiche, in denen die Luft verloren ging. Im Vergleich zum Ergebnis im nächsten Abschnitt, wo auch bis 7,5 m/s keine Änderungen der Lufthaltung festgestellt wurden, überraschte dieses Ergebnis auf den ersten Blick. Jedoch kann eine Änderung des Sättigungsgrads während der Fahrt nicht ausgeschlossen werden. Dass die Sättigung auch im Meerwasser große Relevanz hat, zeigt Abbildung d). Wie hier zu sehen ist, war an Tag 5 nach dem Eintauchen nur noch etwa 50 % der Folie mit einer Luftschicht bedeckt. Grund hierfür war ein Abfallen des Sättigungsgrads zwischen Tag 4 und Tag 5 auf 96 %. Die Lufthaltung bewegte sich zwischen den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 mit  $S = 100 \%$  und 6.3.1 mit  $S = 91 \%$ , was bedeutet, dass tiefer liegende Bereiche der Folie innerhalb von Minuten ihre Luft verloren und höher gelegene Bereiche auch noch nach längerer Zeit Lufthaltung zeigten. So war bis an Tag 6 noch vereinzelt Lufthaltung an höherer gelegenen Bereichen vorhanden.



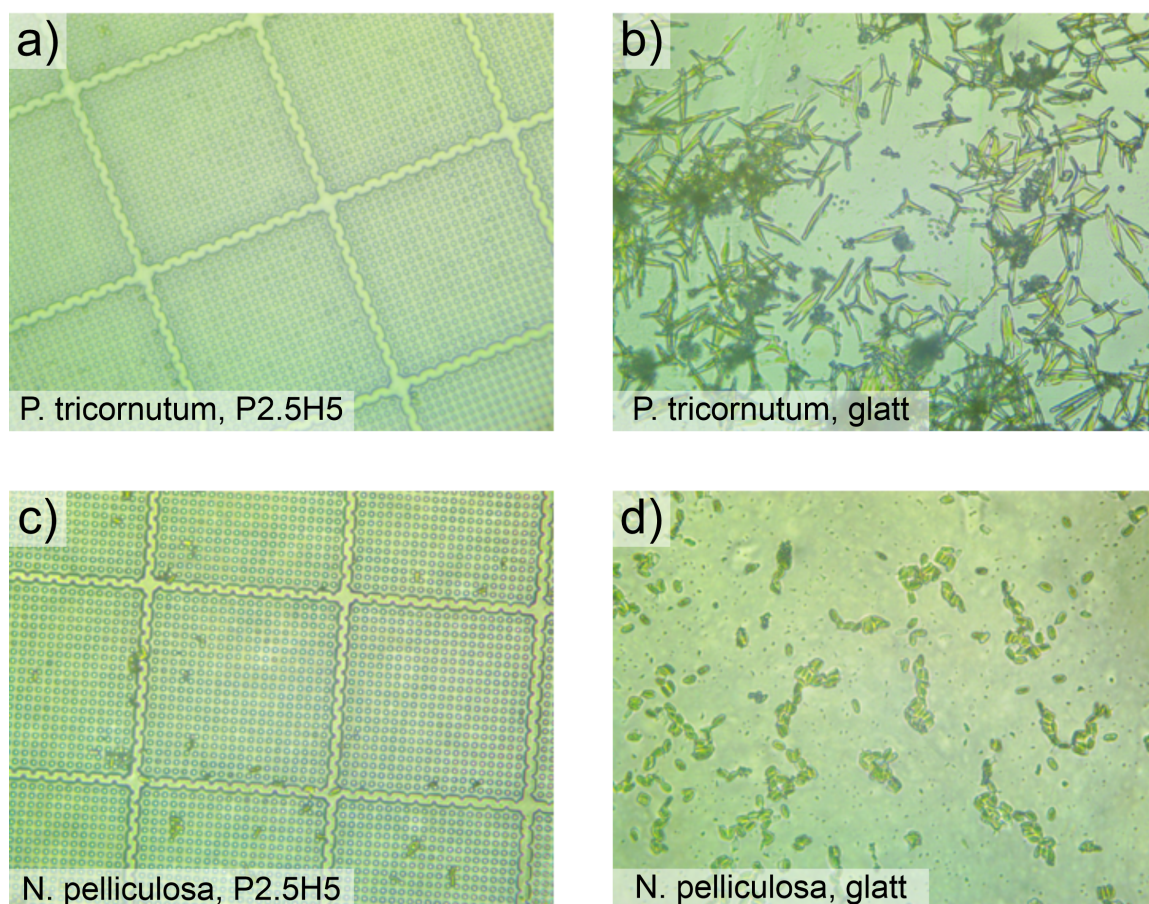
## 6.5 Verhinderung von Fouling durch lufthaltende Oberflächen.

Ein bisher nur mäßig gelöstes Problem der Schifffahrt stellt der Bewuchs mit im Wasser lebenden Mikroorganismen (Bakterien, Kieselalgen, Pilze), weichen Makroorganismen (Algen) und harten Mikroorganismen (Muscheln, Krebstiere) dar, was als Fouling bezeichnet wird. Sie haften an der untergetauchten Oberfläche und verkrusten dort zu einer harten Schicht, welche auch hoher mechanischer Belastung standhält. Die Besiedelung erfolgt dabei in zwei Schritten. Im Mikro fouling bilden die Mikroorganismen einen dichten Biofilm, welcher das Makro fouling anlockt, als Nahrungsquelle dient und zugleich die Haftung begünstigt [87]. Durch den Bewuchs entstehen hohe Kosten, denn der Strömungswiderstand und das Gewicht des Schiffes nehmen zu, und der Schiffsrumpf kann Schaden nehmen. Es liegt also nahe, bereits das Mikro fouling zu unterdrücken, um Makro fouling komplett zu verhindern.

Nachdem die jahrelang dominierenden Breitbandbiozide verboten wurden, haben sich kupferhaltige Beschichtungen als Antifouling-Beschichtung durchgesetzt [88]. Das Kupfer wird von den Mikroorganismen aufgenommen und tötet diese ab, sodass die Bewuchskette unterbrochen ist. Eine Alternative besteht in Silikon-basierten Fouling-Release-Beschichtungen, welche in Kontakt mit Wasser eine glatte Oberfläche formen, sodass Bewuchs durch den Reibungswiderstand mit Wasser weggerissen wird [89].

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass auch eine lufthaltende Oberfläche in der Lage ist, Bewuchs in frühem Stadium zu verhindern. Dazu wurde die P2.5H5-Struktur in ZA50LT-Silikon repliziert und mit einer FDTS-Beschichtung versehen. Diese Beschichtung führte, wie bereits gezeigt, zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels, wodurch die Proben lufthaltend wurden. Die Untersuchung der Fouling-Eigenschaften wurden durch den AIRCOAT-Projektpartner *Aqua Biotech Group* (ABT) im Labor durchgeführt. Als Fouling-Spezies kamen Kieselalgen der Arten *Phaeodactylum tricornutum* und *Navicula pelliculosa* zum Einsatz, welche in Wasser vorkultiviert wurden. Die Proben wurden in Behälter mit Wasser getaucht, was mit jeweils einer der beiden Arten versetzt war. Als Vergleich dienten Proben aus demselben Silikon, allerdings mit einer glatten Oberfläche. Das Ergebnis nach drei Tagen ist in Abbildung 6.14 zu sehen.

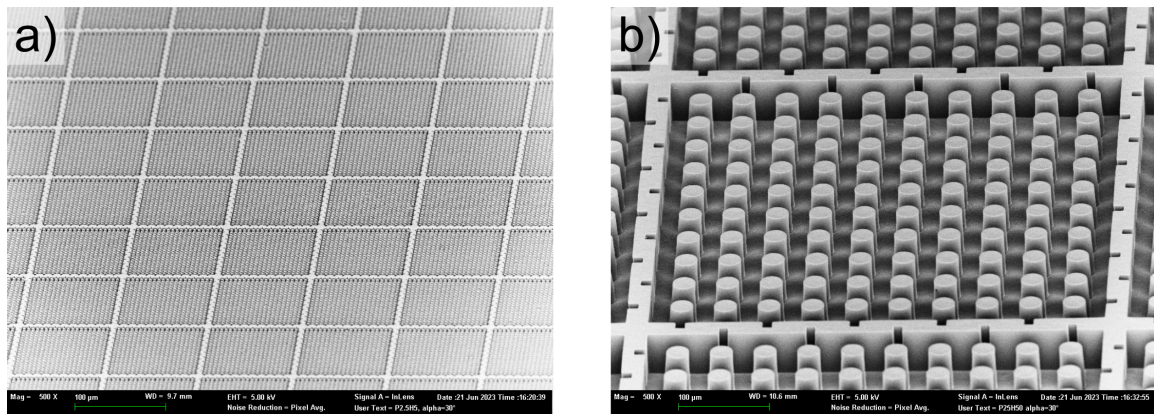
Bei *P. tricornutum* verhinderte die Luftschicht das Fouling komplett (Abb. a). Im Vergleich dazu war die glatte Oberfläche nach der gleichen Zeit eklatant besiedelt (Abb. b). Bei *N. pelliculosa* ist der Unterschied nicht ganz so drastisch, aber auch hier konnte durch die Luftschicht ein Bewuchs deutlich verringert werden (Abbildungen c und d). Eine dauerhafte Luftschicht wäre also in der Lage, Mikro fouling effektiv zu verringern und dadurch Makro fouling seiner Grundlage zu entziehen. Antifouling-Beschichtungen könnten so zukünftig statt aus giftigen kupferhaltigen Materialien aus einer lufthaltenden und deutlich weniger umweltschädlichen Silikonoberfläche bestehen.



**Abbildung 6.14: Verhinderung von Mikroalgenwachstum durch Lufthaltung.** a) und c) *Phaeodactylum tricornutum* und *Navicula pelliculosa* sind Mikroalgen, welche zur ersten Schicht des Foulings gehören. Eine lufthaltende Silikonprobe mit der P2.5H5-Struktur verhinderte auch drei Tage nach Untertauchen effektiv das Wachstum der beiden Algenarten. b) und d) Im Vergleich dazu siedelten sich die Algen auf einer glatten Oberfläche an und bildeten einen dichten Bewuchs. Die Fouling-Experimente wurden von ABT im Labor ausgeführt (alle aus [87]).

## 6.6 Lufthaltung bei großen Reynolds-Zahlen

Für realitätsnahe Messungen („Near operational“) besitzt der AIROCAT-Partner *Hamburgische Schiffsversuchsanstalt* (HSVA) einen Hydrodynamik- und Kavitationstunnel (HYKAT), der mit zahlreichen Messeinrichtungen ausgestattet ist [90]. Dazu gehören beispielsweise Kavitationsbeobachtung, Kraftmessung, Strömungsvisualisierung und akustische Messungen. Dabei wurden durch die HSVA auch Reibungsmessungen gemacht, welche später diskutiert werden. Wie durch die theoretischen Berechnungen durch die HSB bekannt war, sollte die Dicke der Luftschicht und damit die Höhe der Strukturen groß gewählt werden für eine hohe Reibungsreduktion. Deshalb wurde im HYKAT eine Folie mit der P25H50-Struktur benutzt. Die Abmessung des Säulendurchmessers betrug  $(24,94 \pm 0,28) \mu\text{m}$ , des periodischen Abstand  $(49,34 \pm 0,38) \mu\text{m}$  und der Höhe  $(50,4 \pm 1,17) \mu\text{m}$ . Zur Veran-

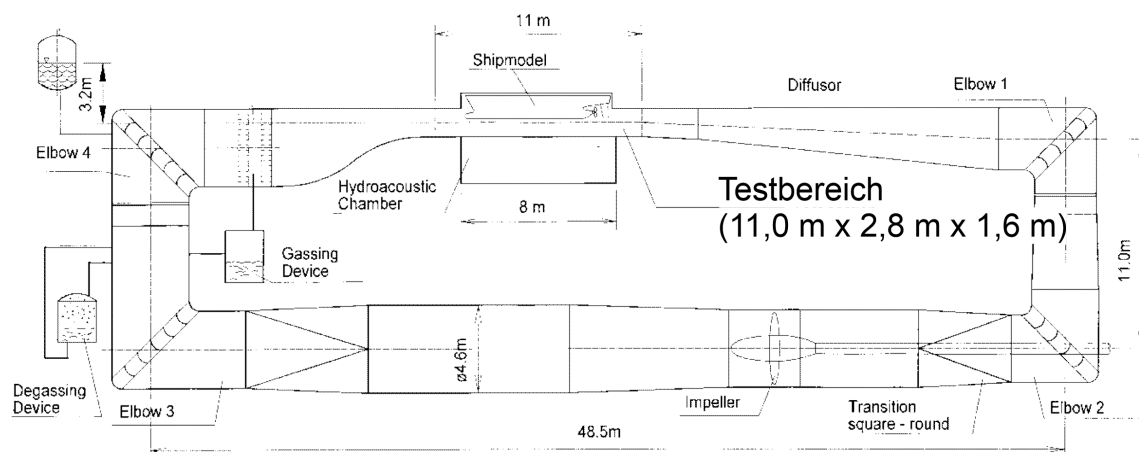


**Abbildung 6.15: Größenvergleich zwischen P2.5H5 und P25H50.** a) Die bisher verwendete Struktur P2.5H5 eignete sich aufgrund der Strukturabmessungen gut für dauerhafte Lufthaltung. b) Die kritische Eintauchtiefe von P25H50 lag aufgrund der wesentlich größeren Abmessungen bei nur knapp 10 cm. Deshalb war die Kompartimentierung enger gewählt und die Lufthaltung musste durch eine leichte Übersättigung unterstützt werden. Da beide REM-Aufnahmen mit der gleichen Vergrößerung aufgenommen wurden, ist der Größenunterschied deutlich zu erkennen.

Die Veranschaulichung des Größenunterschieds der beiden Folienstrukturen sind in Abbildung 6.15 REM-Abbildungen von P2.5H5 (Abbildung a) und P25H50 (Abbildung b) dargestellt.

Allerdings war nach Kapitel 6.1 die dauerhafte Lufthaltung bei Sättigungsbedingungen auf knapp 10 cm beschränkt. Bei hohen Geschwindigkeiten kam dazu noch die Belastung durch die Strömung des Wassers. Deshalb war erstens die Kompartimentierung mit  $10 \times 10$  statt  $20 \times 20$  Säulen enger gewählt. Zweitens wurde die Lufthaltung durch eine leichte Erhöhung der Sättigung unterstützt. Mit einer maximalen Geschwindigkeit von über 10 m/s und Abmessungen von Länge  $L = 11,0$  m, Breite  $B = 2,8$  m und Höhe  $H = 1,6$  m im Testbereich arbeitete die Anlage im Reynoldszahlenbereich von etwa  $10^6$  bis  $10^8$ . Zwischen dem Volumenstrom und der Impeller-Frequenz gab es einen eindeutigen Zusammenhang. Um die mittlere Geschwindigkeit zu ermitteln, konnte demnach über  $Q = A u$  der Volumenstrom und die Querschnittsfläche herangezogen werden. Der Aufbau des Tunnels ist in Abbildung 6.16 dargestellt.

Die Lufthaltungsmessung von P25H50 wurde mit einer im Verfahren von Kapitel 5.3 hergestellten Folie getestet, welche auf einer Fläche von 7,80 m Länge und 1,78 m Breite auf Aluminiumplatten aufgebracht wurde. Dafür wurde die Folie in Bahnen von 18 cm Breite kontinuierlich hergestellt und mit einem Silikonschutz versehen. Die 8 einzelnen Aluminiumplatten (6 Stück à  $0,89$  m x  $2,00$  m und 2 Stück à  $0,89$  m x  $1,80$  m) wurden auf einem Stahlgerüst fest verschraubt. Das PE ließ sich ohne Vorbehandlung nur schwer verkleben. Die größte Haftkraft besaß dabei ein doppelseitiges Klebeband (*Verlegeband extra stark klebend* von Tesa SE), mit dem zunächst die PE-Bahnen rückseitig versehen wurden. Auf Aluminium erwies sich ein anderes doppelseitiges Klebeband als am besten haftend (*DK 177 Vliesklebeband* von Brenner Selbstklebetechnik), welches auf die Aluplatten aufgetragen wurde. Dann wurde zuerst die mittlere Bahn unter Spannung entlang



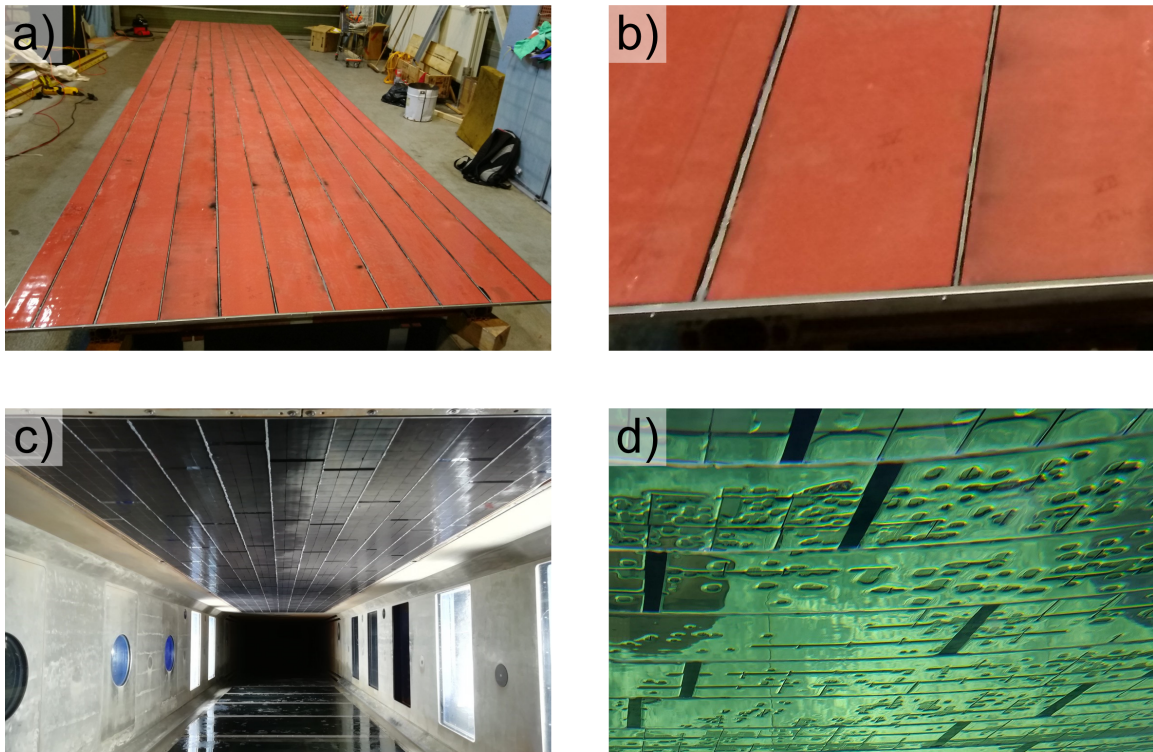
**Abbildung 6.16: Skizze des Hydrodynamik und Kavitationstunnel (HYKAT).** Die Skizze zeigt den Aufbau des HYKAT. Der Strömungskanal erstreckte sich über mehrere Stockwerke. Am niedrigsten Punkt trieb ein Impeller das Wasser an. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung des Drucks konnte der Sättigungsgrad eingestellt werden. Die Folie wurde im Testbereich mit Abmessungen von 11,0 m x 2,8 m x 1,6 m platziert. Sensoren für Kraftmessungen, Kavitationsbeobachtung oder akustische Messungen standen zur Verfügung (aus [91]).

einer Richtplatte aufgeklebt. Anschließend wurden links und rechts davon weitere Bahnen angelegt, so dass jeweils ein Spalt von etwa 1 mm blieb. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.17 a) zu sehen.

Da ein nahtloses Aufbringen über die Distanz von 7,8 m nicht möglich war, hätte die Gefahr von unterlaufendem Wasser an den Stoßkanten bestanden, sodass die Haftung negativ beeinträchtigt hätte. Deshalb wurde der Spalt mit Heißkleber gefüllt, was in Abbildung 6.17 b) abgebildet ist. Für eine gute Haftung sowohl am PE als auch dem darunter liegenden Klebeband eignete sich am Besten ein Heißkleber auf Acrylat-Basis (J1619 von BÜHNEN GmbH & Co. KG). Mit einer feinen Düse wurden damit alle Spalte versiegelt, sodass kein Wasser eindringen konnte und die Folie unter Strömung nicht abriss. Zum Schluss wurden an den vier Außenkanten gebogene Aluminiumbleche angebracht, um auch hier ein Unterspülen mit Wasser zu verhindern.

Die fertige Probe wurde dann von der HSVA per Kran in den Tunnel gehievt und an der Decke angebracht. Nach dem Einbau wurde die Schutzfolie abgezogen, sodass die strukturierte PE-Oberfläche frei lag (siehe Abb. 6.17 c). Anschließend wurde der Kanal geflutet und damit die Struktur unter Wasser gesetzt. Die durchgängige Lufthaltung der Folie ließ sich durch ein im Kanal eingebrachtes Sichtfenster beobachten (Abb. d). Gut zu sehen waren die schwarz glänzenden Bereiche der Nahtstellen und die einzelnen quadratischen Kacheln der Folie. Da der Kanal von unten nach oben gefüllt wurde, sammelte sich an der Decke des Kanals, also an der Strukturseite der Folie, noch Luft an, welche auf der Abbildung zu sehen ist. Diese Luft wurde mit der Inbetriebnahme des Impellers und einsetzender Strömung fortgespült. In Abbildung 6.18 a) ist die Folie unter Wasser

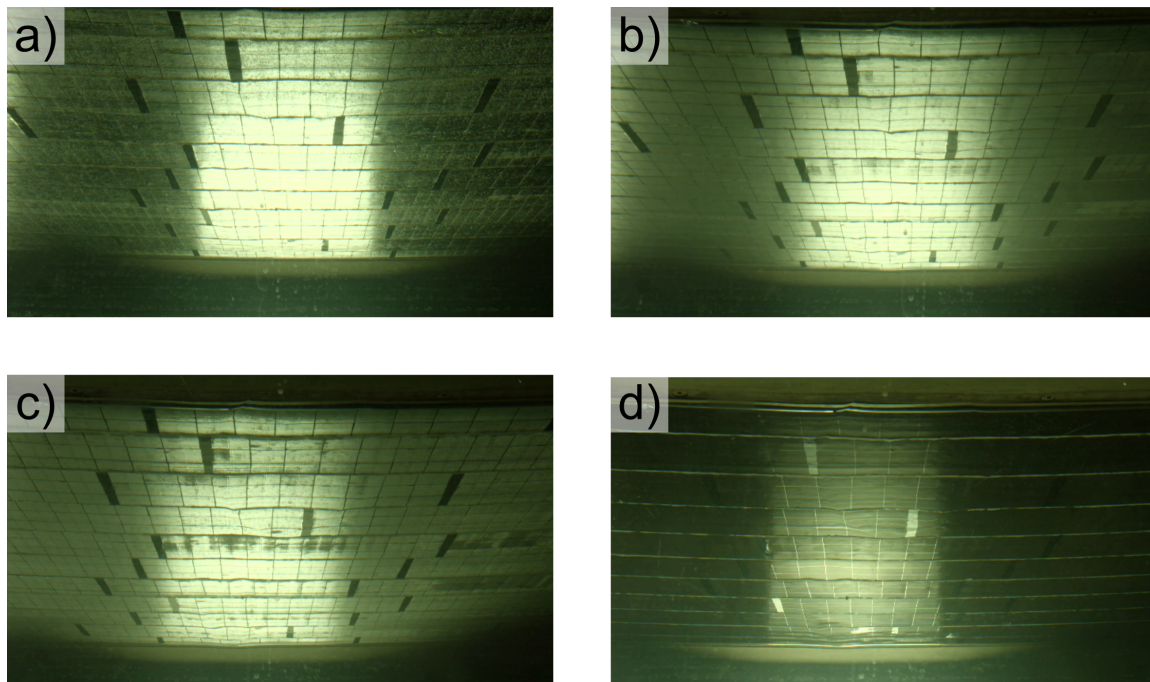




**Abbildung 6.17: P25H50-Folie im HYKAT.** a) Die Probenfläche für das HYKAT-Experiment maß 7,80 m x 1,78 m. Um eine Beschädigung der Strukturen beim Einbau zu verhindern, blieb die Schutzfolie bis kurz vor Beginn des Experiments auf der PE-Folie. b) Um ein Unterlaufen von Wasser zu verhindern, wurde an den Außenkanten ein Aluminiumschutz angebracht. Die Stoßkanten zwischen zwei Folienbahnen wurden mit einem Heißkleber verfüllt. c) Nach erfolgtem Einbau in die Decke des Tunnels wurde die Schutzfolie entfernt, sodass die strukturierte PE-Seite freilag. d) Beim Füllen des Tunnels mit Wasser konnte die vollflächige Lufthaltung der Folie über ein Sichtfenster beobachtet werden (c und d aus [91]).

ohne diese zusätzliche Luftschicht zu sehen. Stattdessen ließ sich an den strukturierten Bereichen durchweg eine eingeschlossene Luftschicht beobachten.

Um die Lufthaltung zu unterstützen, wurde der Druck auf 868 mbar abgesenkt, was etwa einem Sättigungsgrad (bezogen auf Atmosphärendruck) von 110 % entsprach. In diesem Zustand wurde in einem ersten Lauf zunächst eine Rampe von 0 bis 3,0 m/s, wieder zurück auf 2,5 m/s und auf 4,5 m/s und von dort wieder zurück 0 gefahren. Jede Sekunde wurde dabei ein Messpunkt aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Reibungsmessung werden in Kapitel 6.2 diskutiert. Die Lufthaltung veränderte sich über den ersten Lauf nicht, sodass von einer stabilen Lufthaltung bei diesen Geschwindigkeiten ausgegangen wurde. Im zweiten Lauf wurde die Maximalgeschwindigkeit bis auf 7,5 m/s erhöht. Auch hier war vollständige Lufthaltung zu beobachten, wie Abbildung 6.18 b) zeigt. Um bei 100 % Sättigungsgrad messen zu können, wurde der Druck wieder erhöht. Während des dritten Laufs zeigte sich die in Abbildung 6.18 c) an einigen Stellen zu sehende Ablösung der Luftschicht. Da die maximale Geschwindigkeit mit 6 m/s nicht an den zweiten Lauf heranreichte, hatte



**Abbildung 6.18: Lufthaltung von P25H50 im HYKAT** a) Während des ersten und b) zweiten Laufs ließ sich eine durchgehende Luftschicht beobachten. Der Sättigungsgrad betrug dabei 110 % und die maximale Strömungsgeschwindigkeit 7,5 m/s. c) Bei 100 % Sättigungsgrad verlor die Folie im dritten Lauf an einigen Stellen Luft, da die kritische Eintauchtiefe nur 10 cm beträgt. Größtenteils war die Luft aber immer noch vorhanden. d) Durch Erhöhung des Drucks auf 1600 mbar (entspricht  $S \approx 60\%$ ) für 5 Minuten wurde die Folie gezielt entlüftet (alle aus [91]).

offensichtlich der Sättigungsgrad des Wassers einen größeren Einfluss auf die Lufthaltung als die Strömungsgeschwindigkeit.

Für einen vierten Lauf wurde die Folie gezielt entlüftet. Dies geschah durch einen Überdruck auf 1600 mbar, wodurch die Sättigung auf ca. 60 % fiel. Wie erwartet war hier keine dauerhafte Lufthaltung zu möglich. Schon nach 5 Minuten war die Folie komplett benetzt, wie aus Abbildung d) hervorgeht. Der vierte Lauf dient bei der Reibungsmessung als Vergleich, da eine Messung gegen eine glatte Referenz aus finanziellen und zeitlichen Gründen nicht möglich war.



## 6.7 Methoden zur Quantifizierung der Reibungsreduktion unter Wasser

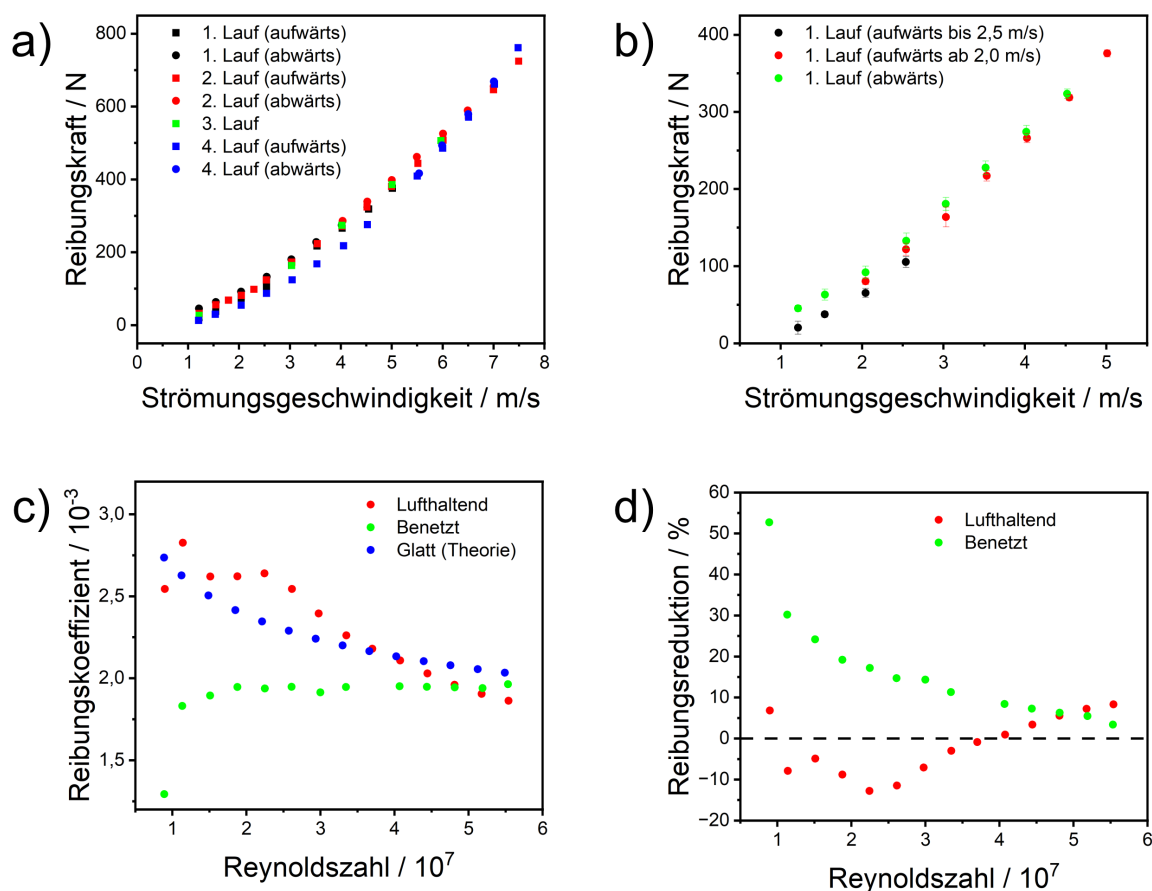
In diesem Kapitel wird untersucht, ob mit dem Verfahren aus Kapitel 5 hergestellte Folien in der Lage sind, eine Reibungsreduktion gegenüber glatter Oberfläche herbeizuführen. Im ersten Unterabschnitt werden die Ergebnisse der Reibungsmessung aus dem HYKAT-Experiment diskutiert. Anschließend folgt die Beschreibung von eigenen Messaufbauten und den daraus resultierenden Ergebnissen.

### 6.7.1 Kraftmessung einer überströmten Platte.

Beim HYKAT-Experiment beruhte die Methode zur Messung einer Reibungsreduktion in der direkten Messung der Kraft parallel zur Strömungsrichtung auf eine überströmte Platte. Die Kraft kann nach Gleichung 2.35 in den Widerstandsbeiwert umgerechnet und mit dem Wert einer glatten Platte zur Berechnung einer Reibungsreduktion verglichen werden. Allerdings stand wie bereits erwähnt keine Vergleichsmessung gegen eine ebene Platte zur Verfügung. Stattdessen mussten die Werte der Kraftmessung der benetzten Folie und die theoretischen Werte nach Formel 2.36 herangezogen werden. Die Ergebnisse der vier Läufe sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

In Abbildung 6.19 a) ist die Reibungskraft gegen die Strömungsgeschwindigkeit für die vier Läufe aufgetragen. Es konnte klar die quadratische Abhängigkeit von der Geschwindigkeit beobachtet werden. Was allerdings auffiel, war der vierte Lauf, bei dem die Folie benetzt war. Über einen großen Bereich lagen die Werte hier unter denen der ersten drei Läufe, obwohl dort die Folie lufthaltend war. Zunächst hätte man von einem Ribleteffekt ausgehen können (siehe nächster Abschnitt) durch die 50  $\mu\text{m}$  hohen Säulen, welcher die turbulente Strömung kanalisiert und zu einer starken Reibungsreduktion führt. Allerdings ergab ein genauerer Blick auf die Daten des ersten Laufs in Abbildung 6.19 b) einen Drift der Messwerte mit der Zeit. Die Geschwindigkeit wurde bis zu Messpunkt bei 2,5 m/s erhöht, dann zurück auf 2 m/s gestellt und der Lauf bis zum Maximum von etwa 5 m/s fortgesetzt. Anschließend wurde die Geschwindigkeit bis auf 0 verringert. Beim Vergleich von Daten derselben Geschwindigkeit konnte man feststellen, dass jeder Wert den vorigen übertraf. Dies hätte zunächst bei der lufthaltenden Folie noch mit einer Abnahme der Luftschicht erklärt werden können. Allerdings trat der Effekt auch beim vierten Lauf mit der benetzten Folie auf, wo diese Erklärung nicht griff. Eine andere Möglichkeit war, dass die Folie sich sukzessive abgelöst und damit den Kanalquerschnitt verengt hatte, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit anstieg.

Beim Vergleich der gemittelten Reibungskoeffizienten für lufthaltende und benetzte Folie wurde festgestellt, dass die Werte der lufthaltenden Folie über weite Bereiche kleiner sind als die theoretischen Werte für eine ebene Platte, während die benetzte Folie besser abschnitt (Abb. 6.19 c). Für die benetzte Folie blieb der Wert außer bei der kleinsten Reynoldszahl konstant, für die lufthaltende Folie fiel er analog zur theoretischen Linie ab. Aus diesen Werten ließ sich die Reibungsreduktion in Abbildung 6.19 d) berechnen. Da die Werte allesamt kleiner als der theoretische Wert waren, ergab sich für die benetzte



**Abbildung 6.19: Kraftmessung der P25H50-Folie im HYKAT.** a) In den Daten der Kraftmessung fiel auf, dass die benetzte Folie (4. Lauf) besser abschnitt als die ersten drei Läufe, wo die Folie definitiv lufthaltend war (nach [91]). b) Außerdem gab es einen Drift der Werte. Der Effekt einer entweichenden Luft kann ausgeschlossen werden, da dies auch beim 4. Lauf, also komplett ohne eingeschlossene Luft, zu beobachten war. Dieser Drift musste also in der Messung selbst oder in einer sich ablösenden Folie begründet sein. c) Die über den ersten und zweiten Lauf gemittelten Reibungskoeffizienten lagen bei der lufthaltenden Folie in einem großen Bereich sowohl über den theoretischen Werten für eine glatte Platte als auch unter denen der benetzten Folie. Während der Wert für die benetzte Folie einigermaßen konstant blieb, fiel er für die lufthaltende Folie stark ab. Dies entspricht eher dem erwarteten Verlauf eines abnehmenden Reibungskoeffizient. d) Da der Wert für die lufthaltende Folie in weiten Bereichen über der theoretischen Linie lag, fiel auch die Reibungsreduktion negativ aus. Erst bei großen Reynoldszahlen wurde der Wert positiv und erreicht 8,3 % am größten Messpunkt. Allerdings relativierte sich dieses Ergebnis durch die Messungen der benetzten Folie. Hier wurde durchweg eine Reibungsreduktion zur theoretischen Linie festgestellt. Da die Werte bis über 50 % reichen, konnte ein Ribleteffekt (siehe nächster Abschnitt) nicht die alleinige Erklärung dafür sein. Deshalb muss die Messung als Ganzes infrage gestellt werden. Die Messung einer glatten Platte könnte diese Frage klären, allerdings war das im Projekt aus zeitlichen und finanziellen Gründen nicht möglich.

Folie eine Reibungsreduktion. Für die lufthaltende Folie startete der Wert mit negativer Reibungsreduktion im unteren Reynoldszahlenbereich, während für große Zahlen eine Reibungsreduktion berechnet werden konnte mit maximal 8,3 % bei der höchsten Geschwindigkeit. Für die benetzte Folie nahm die Reibungsreduktion zwar kontinuierlich ab, lag aber selbst bei der größten Reynoldszahl noch im Bereich 20 %. Bei der kleinsten Geschwindigkeit suggerierten die Daten gar 60 % Reibungsreduktion. Dies widersprach sämtlicher Literatur, hier lagen die berichteten Reibungsreduktionen bei Ribletstrukturen immer unter 10 %. Deshalb musste diese Messung in Zweifel gezogen werden. Eine vergleichende Messung mit einer glatten Aluplatte könnte zeigen, ob die theoretischen Werte die richtige Referenz darstellten. Leider gab es im AIRCOAT-Projekt aus finanziellen und zeitlichen Gründen nicht die Gelegenheit. Die Ergebnisse sind also als nicht vertrauenswürdig einzustufen.

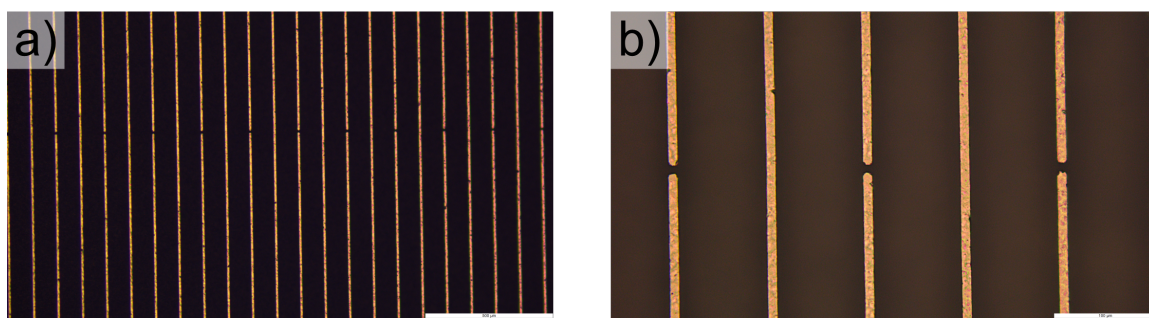
### 6.7.2 Reibungsreduktion durch Riblets

Um vergleichende Messungen auch gegen eine glatte Folie machen zu können, wurden zwei Messaufbauten im Labor konstruiert. Verwendet wurden dabei zum einen die lufthaltende Folie und zum anderen Folie mit Ribletstrukturen, welche ebenfalls kontinuierlich hergestellt wurde. Als Riblets werden die Strukturen auf den Schuppen mancher Haiarten bezeichnet. Dabei handelt es sich um Rippel, welche aus der eigentlich glatten Oberfläche herausragen. Während die Oberflächenvergrößerung einen höheren Beitrag zum Reibungswiderstand liefert, können die Riblets zu einer Abnahme der Turbulenz führen, sodass netto eine Widerstandsverringerung eintritt [92]. Die Riblets hatten zwar den Vorteil, dass sie theoretisch keine Lufthaltung benötigten, um eine Widerstandsverringerung hervorzurufen. Allerdings sollte der Effekt der Turbulenzminderung stark von der Reynoldszahl abhängen, für jede Ribletstruktur würde es also eine optimale Strömungsgeschwindigkeit geben. Insbesondere im laminaren Fall war sogar eine Erhöhung der Reibung zu erwarten.

Für die Bewegung in Luft als Fluid konnten durch Ribletstrukturen Reibungsminderungen bis 10 % festgestellt werden [93]. So wurde erstmals 2019 der Einsatz einer Ribletfolie, entwickelt von einem großen deutschen Chemiekonzern, an Flugzeugen einer großen deutschen Luftfahrtgesellschaft getestet und der Effekt einer Reibungsminderung nachgewiesen [94].

Auch in Wasser wurde eine Reibungsreduktion durch Ribletstrukturen bis maximal 10 % nachgewiesen [49]. Am besten erwiesen sich Riblets mit rechteckigem Querschnitt. Die maximale Reibungsreduktion ergab sich für eine strukturbezogene Reynoldszahl von ca.  $Re_s \approx 15$ , wobei  $s$  den Rippelabstand definiert. Das Verhältnis von Höhe zu Abstand sollte zwischen 0,5 und 0,6 liegen und die Rippel möglichst lang und möglichst dünn sein. Mit dem Verfahren aus Kapitel 5 wurde deshalb eine Folie kontinuierlich hergestellt, deren Struktur in Abbildung 6.20 zu sehen ist.

Die Rippel hatten eine Stärke von  $w = (8,39 \pm 0,26) \mu\text{m}$ , eine Höhe von  $(h = 53,80 \pm 2,18) \mu\text{m}$  und eine Gitterkonstante von  $(p = 95,66 \pm 0,35) \mu\text{m}$ . Damit war der Abstand zwischen zwei Rippeln  $s = (87,27 \pm 0,44) \mu\text{m}$  und das Verhältnis  $h/s$  lag mit  $h/s = (0,62 \pm 0,03)$  fast beim optimalen Wert. Mit  $Re_s = \rho s u / \eta$  wurde die größte Reibungsreduktion daher bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $u = 0,2 \text{ m/s}$  erwartet.



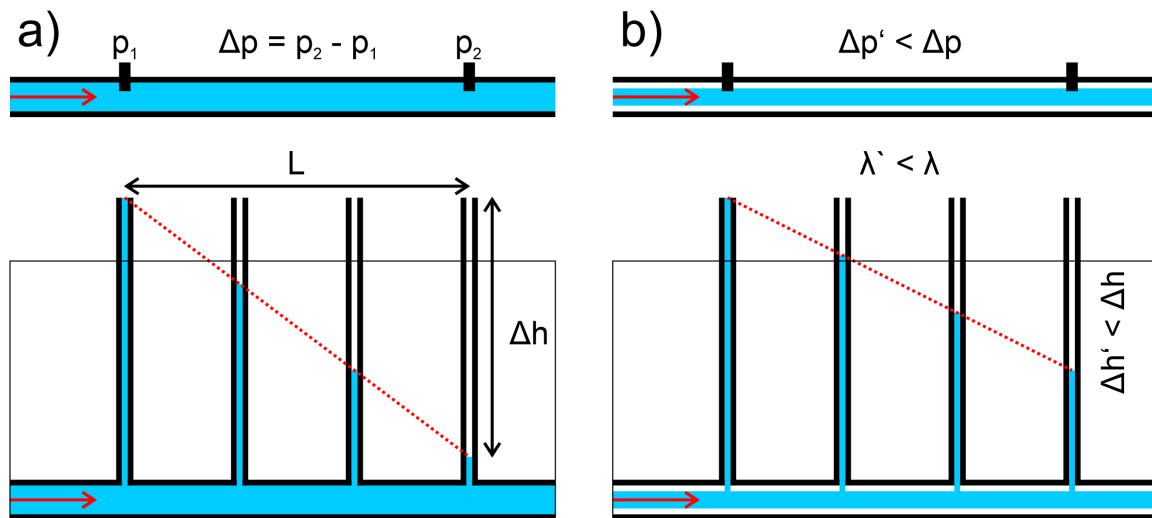
**Abbildung 6.20: Ribletfolie zur Reibungsreduktion durch Turbulenzminderung.** Die Rippel der Ribletfolie hatten einen Abstand von  $s = (87,27 \pm 0,44) \mu\text{m}$ , eine Höhe von  $h = (53,80 \pm 2,18) \mu\text{m}$  und eine Stärke von  $w = (8,39 \pm 0,26) \mu\text{m}$ . b) Mit dem Verhältnis  $h/s \approx 0,6$  sollte die Folie bei  $u = 0,2 \text{ m/s}$  die größte Reibungsreduktion zeigen.

### 6.7.3 Druckabfall im ebenen Kanal

Eine Reibungsreduktion kann nach Kapitel 2.5 über diverse Messungen verifiziert werden. Für einen Strömungskanal bot sich die Messung des Druckverlaufs im Rohr und anschließende Berechnung der Rohrreibungszahl an. Betrachtet man zwei beliebige Stellen eines Rohrstücks mit konstantem Durchmesser, so muss nach der Kontinuitätsgleichung 2.25 auch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit gleich sein. Durch die viskose Reibung innerhalb des Rohres ergibt sich bei einem Rohrstück der Länge  $L$  und konstantem Durchmesser eine Situation, wie sie in Abbildung 6.21 dargestellt ist. Im geschlossenen Rohr kann die Druckdifferenz über zwei statische Sonden bzw. ein Differenzdruckmessgerät ermittelt werden. In einem aufgebohrten Rohr mit angebrachten Kapillaren steigt das Wasser an jeder Stelle  $x$ , bis der statische Druck dem barometrischen Druck entspricht. In diesem Fall entspricht  $\Delta p = \rho g h$ , also dem Unterschied im hydrostatischen Druck. Diese Methode ist durch die gute Veranschaulichung des Druckverlaufs auch als Demonstrationsversuch geeignet. Eine genauere Messung ergibt sich bei beiden Methoden durch eine lineare Regression über mehrere Messpunkte entlang des Gradienten hinweg.

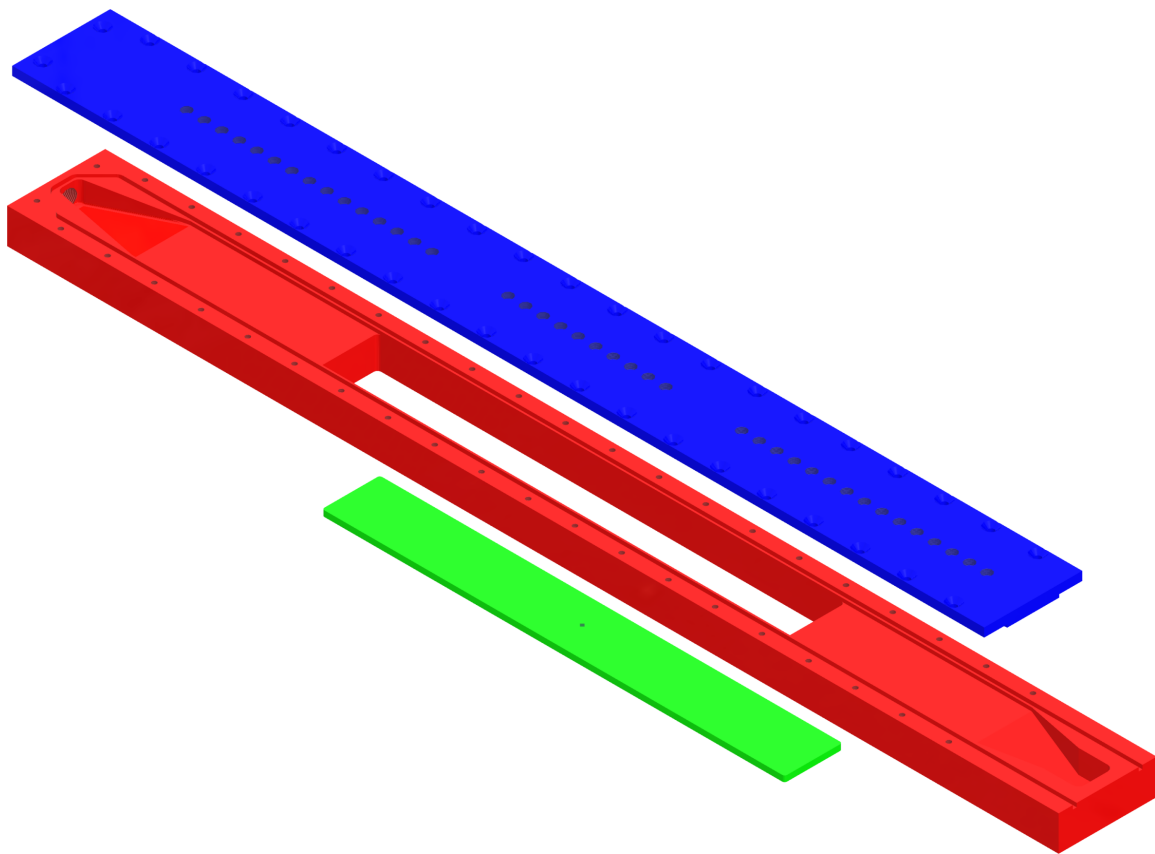
Für laminare Strömung nach dem Hagen-Posouille-Gesetz 2.30 und für turbulente Strömung nach dem Darcy-Gesetz 2.33 ist der Druckunterschied jeweils proportional zur Rohrreibungszahl, wobei die Werte im Allgemeinen von der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  abhängen. Über mehrere Stellen hinweg ergibt sich also ein linearer Abfall des Drucks bzw. der Steighöhe in den Kapillaren. Eine kleinere Rohrreibungszahl, etwa durch eine Luftschicht an der Rohrrinnenwand, sollte zu weniger Reibung und dadurch einer kleineren Rohrreibungszahl führen. Dies ist in Abbildung b) skizziert. Die Rohrreibungszahl wiederum kann aus dem Druckunterschied für beide Arten von Strömung berechnet und mit einer glatten Wand verglichen werden.

Ein Strömungskanal zur Messung des Druckgradienten bzw. genauer des hydraulischen Gradienten  $i = -\frac{dp}{\rho g dx}$  über die Kapillaren-Steighöhe wurde in einer weiteren betreuten Bachelorarbeit entwickelt [95]. Der Kanal an sich bestand aus drei Komponenten, deren CAD-Modelle in Abbildung 6.22 zu sehen sind. In rot ist der Hauptteil eingezeichnet, welcher aus Aluminium gefräst war. Am Einlass verteilte sich das Wasser über eine Rampe



**Abbildung 6.21: Prinzip der Reibungsmessung im Strömungskanal durch Druckunterschiede.** a) Ohne Luft: Bei konstantem Querschnitt und konstanter Reibung über eine Rohrlänge  $L$  bleibt auch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit konstant, und es ergibt sich ein linearer Druckabfall, welcher durch die Steighöhe des Wassers in Kapillaren visualisiert werden kann. b) Mit Luft: Bei gleichem Durchmesser und kleinerer Reibung im Rohr sinkt sowohl der Druckgradient als auch die Druckdifferenz  $\Delta p$  über die entsprechende Rohrlänge.

auf einen rechteckigen Kanal. Das Kriterium für einen ebenen Kanal von  $H/B \geq 8$  für einen ebenen Kanal war mit einer Breite von 50 mm und Höhe von 0,5 mm erfüllt. Mit der Reynoldszahl  $Re_H = \rho u H / \eta$  sollte die Strömung darin bis zu einer Geschwindigkeit von etwa 4,6 m/s laminar bleiben. In die rechteckige Aussparung von 50 mm Breite und 400 mm Länge passte der Probenräger (grün) hinein. Zum Anbringen einer Probe wurde das zu vermessende Stück Folie mitsamt Silikonschutz auf den Probenräger aufgeklebt. Dann wurde der Kanal verkehrt herum auf eine Schiene gelegt, sodass die Kanalunterseite bündig auflag. Der Silikonschutz wurde abgezogen und die Folie face-down durch die Aussparung im Kanal auf die Schiene gelegt. Schließlich wurde der Probenräger mit hochviskosem Silikon eingegossen. Anschließend konnte der Deckel (rot) festgeschraubt werden. Im Deckel waren 40 Gewindebohrungen eingelassen, in welche über einen Steckadapter Kapillaren montiert wurden. Die Bohrungen hatten einen Mittelpunktabstand von 15 mm, wobei zwei Teilstrecken à 65 mm ausgelassen sind. Von der ersten bis zur letzten Bohrung ergab sich eine Länge von 685 mm. Die Strecke zwischen der Rampe und der ersten Kapillare betrug 12,5 mm. Dies entspricht der maximalen Einlaufänge, sodass für Reynoldszahlen kleiner  $\approx 610$  die laminare Strömung bis dahin komplett ausgebildet ist. Alternativ konnte ein zweiter Deckel mit größerer Fräsung eingesetzt werden. Dann hatte der Kanal eine Höhe von etwa 1,5 mm über dem glatten Bereich. Die Kapillaren wurden von 1 bis 40 nummeriert, wobei die Nummerierung aufwärts in Strömungsrichtung erfolgte. Die Kapillaren 1 bis 11 sowie 30 bis 40 befanden sich über dem glatten Kanal, während die mittleren Kapillaren (12 bis 29) im Bereich der angebrachten Probe waren.

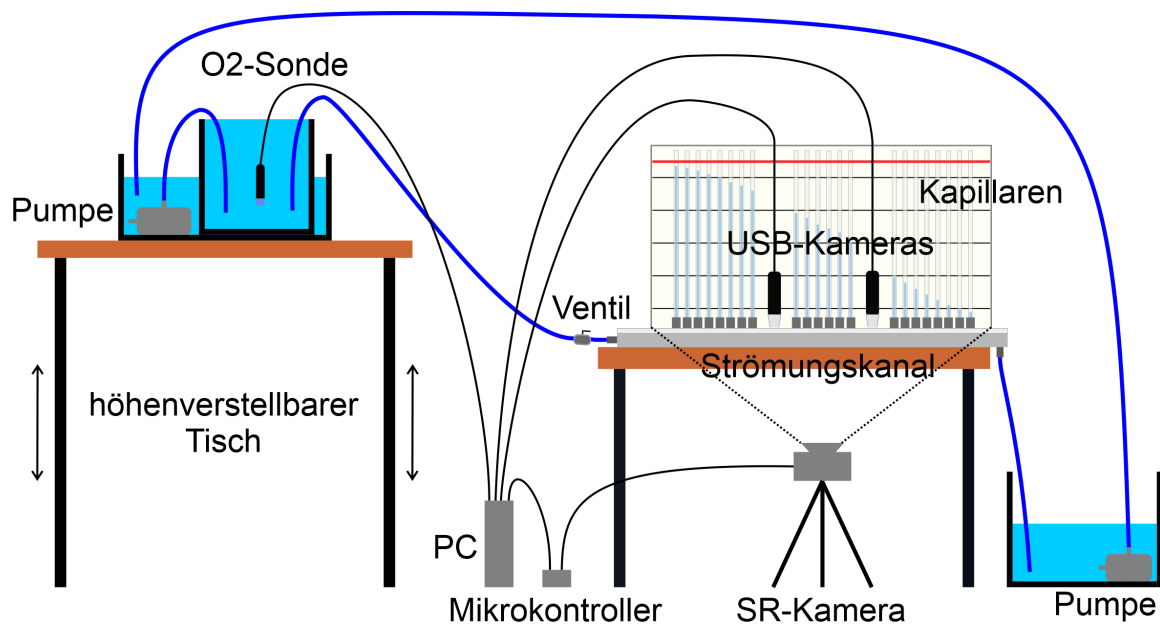


**Abbildung 6.22: CAD-Modell des ebenen Kanals.** Der Kanal (rot) hatte einen eingefrästen Querschnitt von 50 mm (Breite) x 0,5 mm (Höhe). Auf dem Probenträger (grün) wurde die zu vermessende Probe angebracht und in der Aussparung des Kanals mit Silikon wasserdicht verklebt. Danach konnte der Deckel (blau) angeschraubt und die Kapillaren mit Steckadaptern in den Gewindebohrungen angebracht werden. Alternativ konnte ein zweiter Deckel mit höherer Fräsung aufgesetzt werden, um die Höhe des Kanals auf 1,5 mm zu erhöhen.

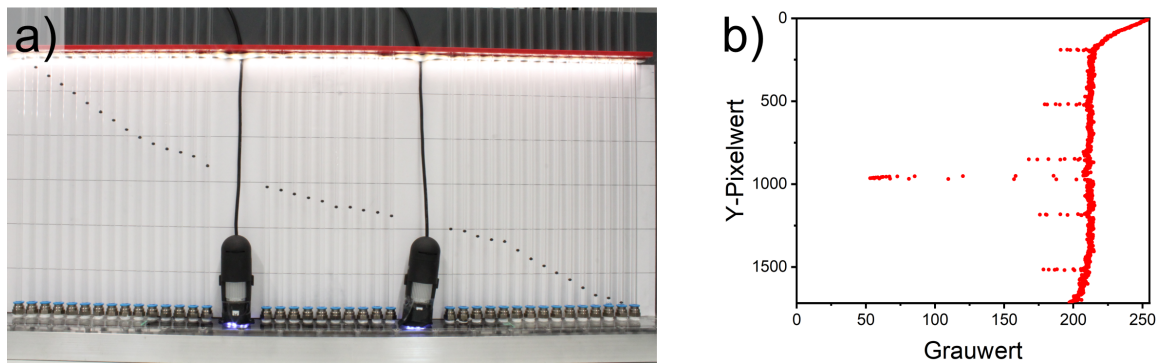
Der Kanal wurde in einen Messaufbau eingefügt, welcher in Abbildung 6.23 skizziert war. Dort sind auch noch einmal die Kapillaren dargestellt. Die beiden freien Plätze zwischen den Bohrungen waren für USB-Mikroskopkameras vorgesehen, mit welchen nach den Methoden aus Kapitel 6.2 die Lufthaltung beobachtet wurde. Angetrieben wurde der Kanal über ein höher gelegenes Reservoir, in welchem zugleich der DO-Sättigungsgrad gemessen wurde. Eine Pumpe füllte dieses Reservoir aus einem Überlaufgefäß ständig nach, sodass abfließendes oder verdunstendes Wasser immer erneuert wurde. Der Zufluss zum Kanal konnte durch ein Ventil unterbrochen werden. Nachdem das Wasser den Kanal durchlaufen hatte, wurde es in einem Auffangbecken gesammelt und mit einer zweiten Pumpe wieder in das Überlaufgefäß gepumpt.

Für die Bestimmung des hydraulischen Gradienten wurde eine Methode entwickelt, um die Aufnahmen einer Spiegelreflexkamera (SR, *EOS500d* von *Canon*) automatisch auszuwerten und dadurch den Wasserstand jeder Säule zu bestimmen. Die SR wurde in bestimmten





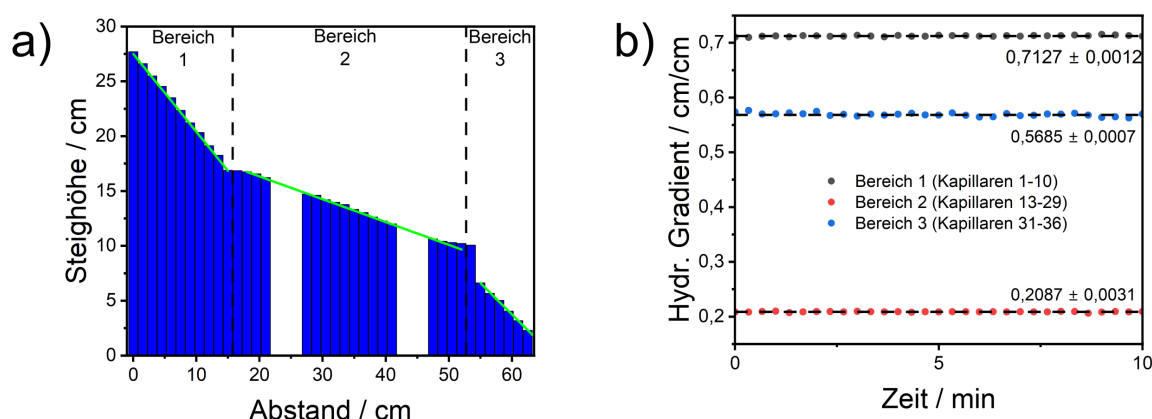
**Abbildung 6.23: Prinzipskizze des Aufbaus zum ebenen Kanal.** Zur Veranschaulichung und Messung des Druckverlaufs waren über dem ebenen Kanal 40 Kapillaren angebracht, in denen das Wasser entsprechend dem lokalen Druck anstieg. Die Steighöhe jeder Kapillare wurde mit einer Spiegelreflexkamera erfasst und daraus über einen Algorithmus der mittlere Abfall des Drucks berechnet. Parallel dazu zeichneten Mikroskopkameras die Lufthaltung der Folie auf.



**Abbildung 6.24: Beispiel zur Auswertung einer Spiegelreflexkamera-Aufnahme.**

a) In der SR-Aufnahme wurde die Steighöhe jeder Kapillare durch eine aufschwimmende PP-Kugel (schwarz) verdeutlicht. Zur Umrechnung in eine Höhe waren im Hintergrund Linien mit definiertem Abstand angebracht. b) Das Graustufenbild wurde mit ImageJ ausgewertet. Im Diagramm sind die fünf schwarzen Linien als kleine Ausschläge und die Position der schwarzen Kugel als großer Ausschlag deutlich zu erkennen.

zeitlichen Abständen durch einen Mikrokontroller ausgelöst, welcher über ein Relais den Fernauslöser der Kamera kurzschloss. Mikrokontroller und PC waren synchronisiert, sodass die Lufthaltung später in Relation zur Reibungsmessung gesetzt werden konnte. Ein Beispiel für die Aufnahme der SR ist in Abbildung 6.24 a) abgebildet.

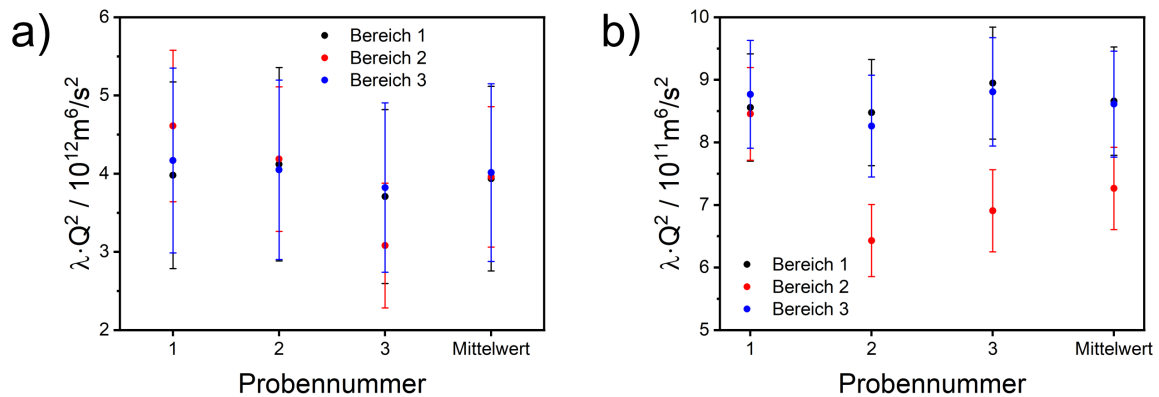


**Abbildung 6.25: Test der automatischen Auswertung anhand einer Momentaufnahme der Steighöhe und des zeitlichen Verlaufs des hydraulischen Gradienten.**

a) Als Test wurde ein Probenräger ohne Folie in den Kanal eingebaut, so dass die Höhe des Kanals in Bereich 2 etwa 1 mm betrug. Die Momentaufnahme zeigt die automatisch ausgewertete Steighöhe über jeder Kapillare. Da über der jeweils ersten Kapillare von Bereich 2 (#12) und Bereich 3 (#30) noch keine ausgebildete Strömung herrschte, waren diese Werte von der Regression ausgenommen. Zu sehen sind auch die beiden Lücken, in denen sich die Kameras befanden. b) Die per Regression ermittelten Steighöhen waren im zeitlichen Verlauf stabil. Damit eignete sich diese Methode, um den hydraulischen Gradienten automatisiert zu bestimmen. Allerdings führten bereits geringe Abweichung der gemessenen Kanalhöhe zu stark abweichenden Werten. So unterschieden sich Bereich 1 und Bereich 3 um ca. 30  $\mu\text{m}$  in der Höhe, was zu einem Unterschied von 20 % im Druckgradient. Dies liegt daran, dass die Kanalhöhe kubisch in den hydraulischen Gradienten eingeht.

Im ersten Bild jeder Messreihe wurden manuell die Positionen der Kapillarenenden markiert und die entsprechenden  $x$ - und  $y$ -Werte festgehalten. Die automatische Auswertung erfolgte dann in ImageJ. Ein Makro las nacheinander die Bilder der Messreihe ein und wertete sie aus. Dazu wurde im Makro die Punkte der Kapillarenenden definiert und eine Linie von einem zum anderen Kapillarenende gezogen. Dann wurde ein Grauwertprofil entlang dieser Linie erzeugt. Dieses ist in Abbildung 6.24 b) zu sehen. Dunkle Punkte (wie die fünf Linien) erschienen als Ausschlag der Linie zu niedrigen Werten. Noch deutlicher war der Ausschlag der schwarzen PP-Kugel zu erkennen, von denen sich in jeder Kapillare eine befand.   ber einen Algorithmus wurden diese Positionen detektiert und eine Regression über die 5 Linien gelegt. Damit war ein Maßstab für die Steighöhe der Kugel bzw. des Wassers bestimmt. Die absoluten Werte wurden zwar bestimmt, allerdings war für die Bestimmung des Gradienten nur die Höhendifferenzen nötig. Sofern sich die Kameraposition relativ zu den Kapillaren nicht änderte, konnten die  $x$ - und  $y$ -Werte der Kapillaren auch für die nächste Messreihe verwendet werden.

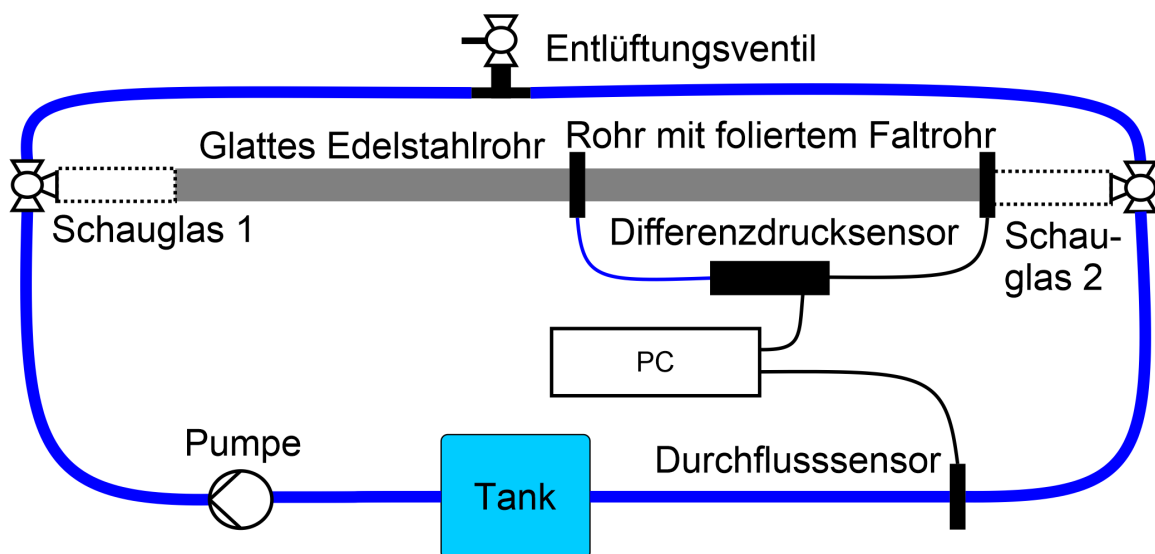
Als Funktionstest des Makros wurde der Probenräger ohne Probe vertieft eingebaut, damit der Querschnitt in Bereich 2 höher war als in den beiden anderen und damit auch der Druckabfall deutlich kleiner wäre. Die aus dem Algorithmus enthaltenen Werte der ersten



**Abbildung 6.26: Riblet-Folie im ebenen Kanal.** a) Im laminaren Fall schnitten alle drei Bereiche gleich ab, sodass keine Unterschiede in der Reibung festgestellt werden konnten. b) Im turbulenten Fall zeigte die Ribletfolie eine niedrigere Reibung als die Bereiche des ebenen Kanals. Da die Reynoldszahl mit 2560 nur knapp oberhalb des kritischen Werts von 2300 lag, stabilisierte die Folie eventuell die Strömung so weit, dass der Umschlag zur turbulenten Strömung gar nicht erst erfolgte. Die mittlere Reibungsreduktion betrug hierbei 15,9 %, was allerdings größer ist als sämtliche in der Literatur zu findenden Werte mit maximal 10 %.

Aufnahme sind in Abbildung 6.25 als Säulendiagramm dargestellt. Deutlich unterschieden sich die Änderung der Steighöhe in den drei Bereichen, also im hydraulischen Gradienten. Eingezeichnet sind die Mittelwerte, welche in den drei Bereichen getrennt per linearer Regression ermittelt wurden. Während in Bereich 1 sich durch die Einlaufstrecke bereits das volle Profil entfaltet hatte, war dies laut der Formel in Anhang 8 in Bereich 2 und Bereich 3 noch nicht der Fall. Für eine berechnete Reynoldszahl von  $Re_H = 105$  ergab sich die hydraulische Einlauflänge zu  $L_{hyd} = 4,4H = 2,2 \text{ mm}$ . Deshalb wurde bei der Regression die erste Kapillare der Bereiche 2 (#12) und 3 (#30) weggelassen. Der zeitliche Verlauf in Abbildung b) zeigt die Stationarität der Strömung an, so dass die Messmethode und Auswerteroutine zur Bestimmung einer Reibungsreduktion bei P25H50-Folie und Riblet-Folie genutzt wurde.

Beim ersten Deckel ( $H \approx 0,5 \text{ mm}$ ) betrug die Strömungsgeschwindigkeit etwa  $0,2 \text{ m/s}$ , sodass sich eine Reynoldszahl von etwa 180 ergab. Im Fall des zweiten Deckels war die Strömungsgeschwindigkeit etwa  $1 \text{ m/s}$  und die Reynoldszahl etwa 2560, also eine turbulente Strömung. Leider ergab sich bei der P25H50-Folie für beide Situationen keine Reibungsreduktion. Sowohl im laminaren Fall als auch im turbulenten Fall waren die Fehlerbalken bei einer angenommenen Messungenauigkeit von lediglich  $50 \mu\text{m}$  so hoch, dass keine Aussage getroffen werden konnte. Getestet wurde deshalb auch die Riblet-Folie bei beiden Deckeln. Im laminaren Fall (Abb. 6.26 a) lagen die Werte recht nahe beieinander, sodass im Mittel die hydraulischen Gradienten in allen Bereichen gleich ist. Im turbulenten Fall jedoch (Abb. 6.26 b) schnitt bei jeder Messung und auch im Mittel der Bereich mit der Ribletfolie am besten ab, während die beiden anderen Bereiche recht nahe aneinander lagen. Um diese Messungen zu bestätigen und den Bereich auf andere Reynoldszahlen auszudehnen, müssten allerdings weitere Messungen gemacht werden.

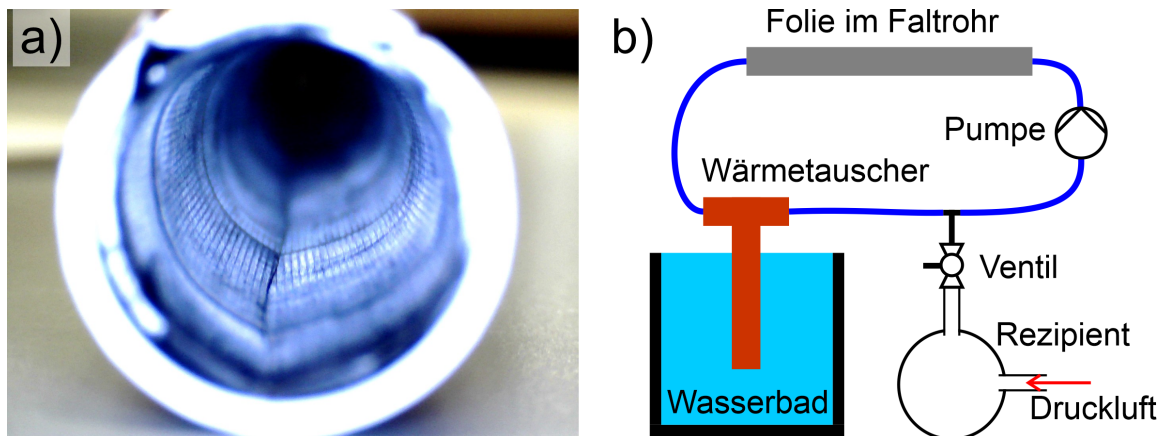


**Abbildung 6.27: Aufbau des Rohr-Strömungskanals.** Der Messaufbau bestand aus einem Rohr mit eingelegter Folie, von welcher die Reibung bestimmt werden sollte. Ein Differenzdrucksensor zeichnete den Druckunterschied über das 2 m lange Rohr auf. Ein davor geschaltetes Edelstahlrohr diente als Einlaufstrecke, sodass am folierten Rohr das volle Strömungsprofil ankam. Über ein Entlüftungsventil am höchsten Punkt konnte der Kanal von Luftblasen befreit werden. PC zeichnete außerdem den Volumenfluss auf. Zur Beurteilung der Luftschicht waren vor und nach der Teststrecke zwei Schaugläser mit jeweils einem Stück Folie eingelassen.

#### 6.7.4 Druckabfall im Rohr-Strömungskanal

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, eignete sich die Messung einer etwaigen Reibungsreduktion über die Steighöhe in Kapillaren nur bedingt. Denn änderte sich die Strömungsgeschwindigkeit, um bei unterschiedlichen Reynoldszahlen zu messen, dann verschoben sich auch die Steighöhen entsprechend. Es wären also sehr lange Kapillaren nötig, um deutlich verschiedene Reynoldszahlen zu vermessen. Dieses Experiment war also eher als Demonstrationsversuch geeignet. In einem zweiten Messaufbau wurde stattdessen direkt der Differenzdruck zwischen zwei Messpunkten bestimmt. Über die Formeln aus Kapitel 2.4 konnte dann die Rohrreibungszahl berechnet werden. Die Entwicklung des Messaufbaus und die Durchführung der Messungen in diesem Abschnitt geschahen in einer weiteren Bachelorarbeit [96]. Der Messaufbau ist in Abbildung 6.27 skizziert.

Der Strömungskanal bestand aus zwei Alurohren, welche jeweils 2 m lang waren. Beide waren innen glatt, und das Erste diente als Einlaufstrecke, damit sich ein stabiles Strömungsprofil einstellen konnte. Im zweiten Alurohr befand sich die Folie als Probe, welche ihrerseits in einem Faltrrohr steckte. Auf die Herstellung eines solchen folierten Rohres wird weiter unten eingegangen. Vor und hinter dem folierten Rohr befand sich jeweils eine Bohrung für einen kleinen Schlauch, damit der Wasserdruck abgenommen werden konnte. Diese Leitungen führten in ein Differenzdruckmessgerät (*Differenzdrucktransmitter - wasserseitig 0-10V/4-20mA*) von *otom Group GmbH*), welches sehr kleine Druckunterschiede



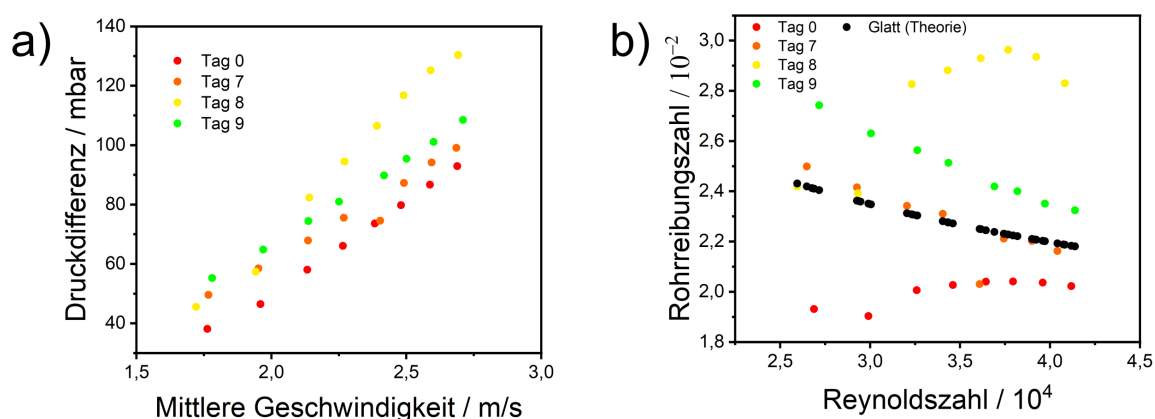
**Abbildung 6.28: Probenpräparation für den Rohr-Strömungskanal.** a) Zur Präparation eines Faltrohrs mit der zu untersuchenden Probe wurde die Folie zunächst auf die entsprechende Breite zugeschnitten und in das Faltrohr gelegt. Nachdem das Faltrohr wieder verschlossen und mit Klebeband fixiert war, wurde ein Stent-Verfahren angewandt. b) Dazu wurde auf 63 °C erwärmtes Wasser durch die Folie gepumpt, damit diese flexibler wurde und sich leichter biegen ließ. Durch Druckluft wurde der wasserführende Schlauch aufgebläht, sodass er die Folie auf der ganzen Länge gegen die Rohrrinnenwand drückte. Nach dem Abkühlen des Wassers wurde der Druck abgelassen und der Schlauch wieder herausgezogen.

detektieren kann. Dafür besteht es aus einer Kammer, die durch eine Membran halbiert ist. In jede der beiden Kammerhälften läuft eine der beiden Zuleitungen. Überwiegt jetzt einer der beiden Drücke, dann wölbt sich die Membran in die andere Kammerhälfte hinein. In die Membran eingearbeitete Dehnungsmessstreifen ändern ihren Widerstand je nach Wölbung der Membran, sodass über eine Wheatston'sche Brücke der Widerstand und damit der Differenzdruck bestimmt werden kann. Das analoge Ausgangssignal wurde dann mit einem Arduino an den PC übertragen.

Weiterhin befand sich hinter dem folierten Rohr und vor der Einlaufstrecke jeweils ein Schauglas, in dem ein Stück Folie eingebracht wurde zur Beurteilung der Lufthaltung im Fall der P25H50-Struktur. Der Wasserkreislauf wurde über eine regelbare Gartenpumpe (*ECO Return 12000* von *Aqua Light GmbH*) in Gang gesetzt. Die Pumpe hatte einen maximalen Druck von 220 mbar oder einen Volumenstrom von maximal 2000 L/h, wobei beide Werte über die Pumpenkennlinie voneinander abhängig waren. Für die Bestimmung des Volumenstroms war im Kreislauf außerdem ein turbinengestütztes Durchflussmessgerät (*GEMÜ 3020* von *GEMÜ Gebr. Müller Apparatebau GmbH & Co. KG*) eingebaut. Auch hier wurde eine analoge Spannung, welche durch die Turbine erzeugt wurde, über einen Mikrocontroller an den PC übertragen. Weiterhin konnte über zwei Drei-Wege-Ventile ein Bypass zugeschaltet werden, in welchen ein Ablassventil eingebaut ist. Damit konnte überschüssige Luft im System abgelassen werden.

Die verwendeten M25-Edelstahlrohre hatten einen Innendurchmesser von 26 mm. Da Versuche, die Folie nahtlos ins Rohr zu bringen, erfolglos blieben, wurde stattdessen eine



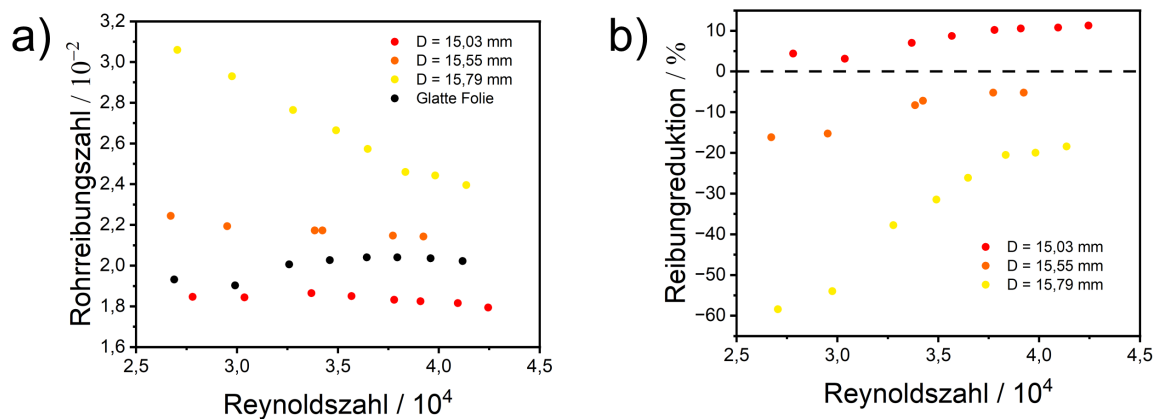


**Abbildung 6.29: Glatte Folie im Rohr-Strömungskanal.** a) Die Messreihen der glatten Folie zeigen, dass die Folie ihre Position mit der Zeit veränderte und daher der Druckunterschied zunahm. Den geringsten Widerstand zeigte das Rohr direkt nach dem Folieren. b) Ein Vergleich mit der Theoriekurve konnte bei diesem Aufbau nicht gezogen werden, da zusätzlich zum Strom im folierten Faltrohr auch noch ein Strom zwischen Faltrohr und Edelstahlrohr floss. Dieser sorgte für eine effektive Vergrößerung des Durchmessers und so für einen geringeren Druckabfall. Allerdings ist die Verlässlichkeit der Kurve von Tag 0 im unteren Reynoldszahlenbereich anzuzweifeln, da die Werte mit der Reynoldszahl abnehmen sollten.

andere Methode entwickelt. Dazu kamen M20-Faltrohre zum Einsatz, welche als Kabelkanal eingesetzt werden. Sie hatten in zusammengeklapptem Zustand einen Innendurchmesser von 17 mm und einen Außendurchmesser von 20 mm und ließen sich problemlos in das Edelstahlrohr schieben. Zur Probenpräparation wurde die Folie zunächst mit einem Gürtelschneider auf die passende Breite zugeschnitten. Damit ließen sich auch über längere Strecken zwei parallele Kanten erzeugen. Die Folie wurde dann ins Klapprohr gelegt und die Nahtstelle des Klapprohres außen mit Klebeband fixiert (siehe Abbildung 6.28 a). Damit die Folie sich komplett an die Wand schmiegte, wurde der in Abbildung 6.28 b) beschriebene Prozess verwendet. Dazu wurde zunächst ein 12 mm starker Silikonschlauch durch die Folie geführt. Der Silikonschlauch wurde mit Wasser gefüllt und mit einem Wärmetauscher verbunden, welcher das Wasser auf 63 °C erwärmte. Durch eine Pumpe wurde das Wasser gefördert, wobei es Energie an die Folie abgab und diese flexibel wurde. Nachdem sich eine konstante Temperatur eingestellt hatte, wurde über ein Ventil ein Überdruck von 1 bar an einen Rezipienten angelegt. Nach dem Öffnen des Ventils blähte sich der Silikonschlauch auf und presste die Folie gegen die Innenwand des Faltrohrs. Dann wurde die Pumpe ausgeschaltet, damit Wasser und Folie abkühlen konnten. In erkaltetem Zustand wurde der Schlauch wieder entfernt, und das Faltrohr konnte mitsamt Probe in das Edelstahlrohr geschoben werden.

Um zu prüfen, ob sich die Folie auf diese Weise glatt anlegen ließ, wurde als erste Messung eine glatte Folie vermessen. Der Innendurchmesser des folierten Rohres betrug dabei  $(15,13 \pm 0,04)$  mm. Mit der Pumpe wurden nacheinander 8 verschiedene Durchflüsse eingestellt und jeweils gewartet, bis sich ein stabiler Volumenstrom einstellte. Die Ergebnisse

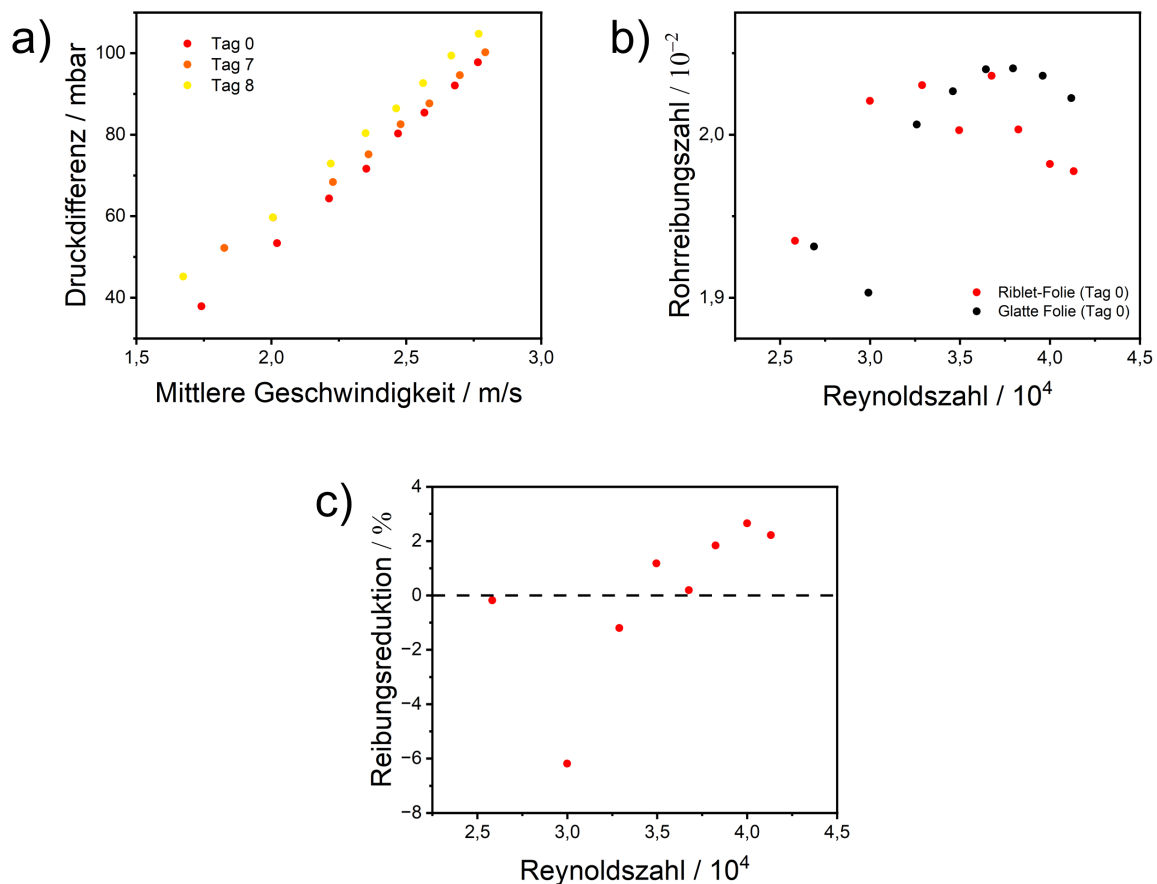




**Abbildung 6.30: P25H50-Folie im Rohr-Strömungskanal.** Drei Proben mit der P25H50-Struktur wurden im Strömungskanal vermessen. Die Rohrreibungszahl unterschied sich dabei je nach verwendeter Probe b) Eine Reibungsreduktion ließ sich nur bei der besten Messung errechnen. Dies könnte an der unterschiedlichen Folienbreite liegen [96].

der Differenzdruckmessung finden sich in Abbildung 6.29. Wie in Abbildung 6.29 a) zu sehen ist, streuten die Messwerte der einzelnen Messreihen stark. Dies lag daran, dass die Messreihen an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden. Die Messreihe mit dem geringsten Druckabfall war direkt am Tag des Folierens entstanden, die anderen dagegen 7, 8 und 9 Tage danach. Das führte offensichtlich dazu, dass sich die Folie wieder von der Wand ablöste und den Durchmesser verengte. In Abbildung 6.29 b) sind die umgerechneten Rohrreibungszahlen zusammen mit dem theoretischen Wert aus Formel 2.34 aufgetragen. Dass die beste Messreihe so weit unterhalb der theoretischen Linie lag, war darin begründet, dass das Faltrrohr das Edelstahlrohr nicht komplett ausfüllte. Zwischen Außenwand des Faltröhres und Innenwand des Edelstahlrohres floss also ebenfalls ein Wasserstrom, der den effektiven Durchmesser erhöhte. Um Vergleiche mit strukturierter Folie zu ziehen, konnten aus diesem Grund nicht die theoretischen Werte herangezogen werden. Außerdem durften für einen Vergleich nur Messreihen verwendet werden, welche am Tag des Folierens aufgenommen wurden.

Für die Messung mit der P25H50-Folie wurde ebenfalls ein Rohr foliert und die Folie mit dem Stent-Prozess angepresst. Der Durchmesser betrug hier  $(15,46 \pm 0,07)$  mm. Insgesamt wurden drei Messungen mit verschiedener Folienbreite durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Die Folien zeigten unterschiedliche Druckdifferenzen, was der Folienbreite geschuldet war [96]. Rechnet man die Werte in die entsprechende Rohrreibungszahl um, so schnitt die Folie mit dem geringsten Durchmesser am besten ab. Dies könnte an dem winzigen Spalt liegen, welchen die Folie hier lässt. Die anderen beiden Proben zeigten dagegen eine höhere Reibung als die glatte Folie. Der Trend bei allen drei Kurven hin zu größer werdender Geschwindigkeit ist allerdings eine stärker fallende Kurve als bei der glatten Folie, d.h. die Reibungsreduktion nimmt zu. Mit steigender Geschwindigkeit könnte durch den niedrigeren statischen Druck die Luftschicht weiter nach außen ausgebeult und deshalb der negative Effekt der Wölbung gemindert werden.



**Abbildung 6.31: Riblet-Folie im Rohr-Strömungskanal.** a) Bei der Ribletfolie nahm die Druckdifferenz an den Tagen nach dem Stent-Verfahren wieder zu. Die Folie änderte also wieder leicht ihre Position. b) Die Rohrreibungszahl schwankte um den Wert der glatten Folie. c) Der Trend deutet allerdings an, dass ab einer Reynoldszahl von  $3,5 \cdot 10^4$  eine Reibungsreduktion vorliegen könnte. Für eine endgültige Aussage müssten aber verlässlichere Daten der glatten Folie erzeugt werden, da der Trend der glatten Referenz nicht der Erwartung entspricht.

Bei hohen Geschwindigkeiten würde dann tatsächlich der Effekt einer ebenen Luftschicht und damit verbundener Reibungsreduktion eintreten.

Zuletzt wurde mit dem Aufbau eine mit Ribletfolie ausgekleidetes Faltrohr mit Innendurchmesser ( $15,44 \pm 0,05$ ) mm direkt nach dem Folieren und Anpressen sowie 7 und 8 Tage später vermessen. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 6.31. Auch bei der Ribletfolie gab es den Effekt, dass die Folie sich ablöste und sich durch den kleiner werdenden Durchmesser der Druckunterschied erhöhte (Abb. 6.31 a). Die Rohrreibungszahl direkt nach dem Folieren schwankte dabei um den Wert der glatten Folie herum, sodass sich keine klare Aussage treffen ließ (Abb. 6.31 b). Allerdings deutete der Trend an, dass ab einer Reynoldszahl von  $3,5 \cdot 10^4$  eine Reibungsreduktion vorliegen könnte. Aufgrund der fehlenden Verlässlichkeit der Referenzmessung ist die Aussagekraft aber auch hier begrenzt.

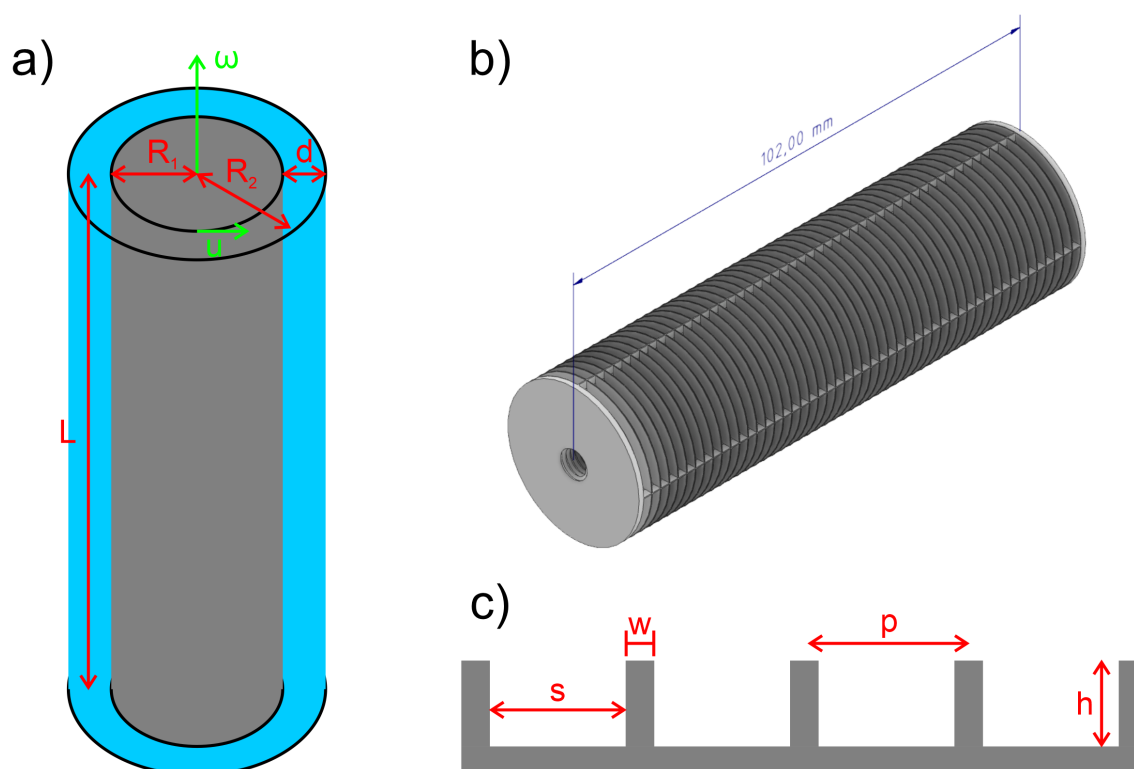
Insgesamt eignete sich dieser Aufbau dazu, den Druckunterschied auf 2 m Probenlänge für verschiedene Reynoldszahlen aufzuzeichnen. Allerdings muss für zukünftige Messungen die Probenpräparation und insbesondere der Einbau des folierten Rohres verbessert werden. Möglich wäre das Abdichten des Zwischenraums zwischen Faltrohr und Edelstahlrohr, damit sich die keine Zweitströmung ausbilden kann. Insbesondere der ansteigende Trend der Rohrreibungszahl mit der Reynoldszahl bei glatter Folie ist auch ein Hinweis darauf, dass die bisherigen Messungen fehlerbehaftet sind. Neben der glatten Folie sollten auch mehr Messungen mit der P25H50- und der Ribletfolie gemacht werden, um die bisherigen Messungen zu bestätigen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Messung direkt nach dem Anpressen der Folie erfolgt, um vergleichbare Werte zu erhalten.

### 6.7.5 Drehmomentmessung bei Taylor-Couette-Strömung

Da die bisherigen Experimente zur Messung der Reibungsreduktion aufgrund fehlender Referenz (HYKAT) zu großer Messungenauigkeit (Druckabfall im ebenen Kanal) oder Drift in den Messungen (Druckabfall im Rohrströmungskanal) keine eindeutigen Ergebnisse zur Existenz einer Reibungsreduktion lieferten, wird in diesem Abschnitt eine Messmethode vorgestellt, bei der die Reibungsreduktion aus einer Drehmomentmessung an stereolithographisch hergestellten Proben experimentell ermittelt wurde. Aufbau des Messplatzes und die Messungen selbst wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit betreut [97]. Dazu wurde mit einem Rotationsviskosimeter eine Couette-Strömung zwischen einer rotierenden, zylinderförmigen Probe und einem festsitzenden Rohr aufgebaut. Das Prinzip ist in Abbildung 6.32 a) dargestellt.

Für die Messung wurde an der Achse des Viskosimeters eine zylinderförmige Probe angebracht, welche einen Radius von  $R_1 = 15,15$  mm und eine Länge von  $L = 102,0$  mm hatte. Die Probe wurde dann mittig in ein Rohr mit Innenradius  $R_2 = 25,2$  mm platziert. Dann wurde der Spalt mit Spaltabstand  $d = R_2 - R_1 = 10,05$  mm mit Wasser gefüllt. Die Achse des Viskosimeters wurde mit einer bestimmten Drehzahl in Rotation versetzt. Dadurch wurde das Wasser zwischen der festen Rohrrinnenfläche und der rotierenden Probenaußenfläche geschert. Die Geschwindigkeit des Wassers außen am Zylinder betrug  $u = \omega R_1$ , wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit ist. Über eine Blattfeder maß das Viskosimeter das auf die Probe und damit auf die Achse wirkende Drehmoment. Das beim verwendeten Modell DV-II+Pro von Brookfield maximal messbare Drehmoment betrug  $M_{\max} = 67,3 \cdot 10^{-3}$  Nm, also einer Reibungskraft von  $4,5 \cdot 10^{-6}$  N.

Die Reynoldszahl wird bei dieser Art von Strömung mit der Spaltweite  $w$  gebildet, also  $Re_d = \rho d u / \eta$ . Turbulenzen setzen dabei schon recht früh ein, nach dem Taylor-Kriterium bei  $Re_{\text{krit}} = 41,3 \sqrt{(R_1 + R_2) / 2 d} \approx 60$  [98]. Allerdings findet sich eine voll ausgebildete turbulente Strömung erst bei Reynoldszahlen jenseits von 3000. Da die maximale Drehzahl des Viskosimeters bei 200 U/min lag und  $Re$  damit maximal 3130 betragen konnte, wurde eine volle Turbulenz nur im oberen Drehzahlbereich erreicht. Dass mit dieser Art von Aufbau beträchtliche Drehmomentminderung und damit Reibungsreduktion durch eine Luftschicht gemessen werden kann, ist aus der Literatur bekannt. Allerdings wurde ausschließlich von perfekt ebenen Siliziumwafer berichtet, welche mit Photolithographie und



**Abbildung 6.32: Aufbau und Probengeometrie bei Taylor-Couette-Strömung.** a) Der Aufbau bestand aus einer rotierenden, zylinderförmigen Probe mit Radius  $R_1 = 30,3 \text{ mm} / 2$  und Länge  $L = 102,0 \text{ mm}$ , welche in ein mit Wasser gefülltes Rohr mit Radius  $R_2 = 50,4 \text{ mm} / 2$  eingetaucht wurde. Der Spaltweite ergab sich aus  $d = R_2 - R_1 = 10,05 \text{ mm}$ . Durch einen Motor wurde die Probe mit einer bestimmten Drehzahl in Rotation versetzt. Ein Viskosimeter maß das Drehmoment, welches auf die Probe wirkt. b) Neben einem glatten Zylinder als Referenz besaßen die vermessenen Proben konzentrische Rillen. Es wurde außerdem getestet, ob auch bei Kompartimentierung durch Querrillen (in diesem Beispiel 4 Stück) zur Verbesserung der Lufthaltung eine Reibungsreduktion gegenüber der glatten Referenz zeigen. c) Variierte Parameter waren neben der Anzahl der Querrillen die Rillenbreite  $s$ , Rillentiefe  $t$ , Wandstärke  $w$  und periodischem Abstand  $p$ .

anschließendem tiefem reaktiven Ionenätzen (DRIE, für engl. *Deep reactive ion etching*) [52] oder der „Black silicon“-Methode strukturiert waren [51]. Das Ergebnis waren konzentrische mikroskopische Rillen, mikroskopische Säulen auf einem Gitter oder zufällig verteilte nanoskalige Nadeln. Entscheidend war, dass die Luft bei ihrer Bewegung innerhalb der Strukturen nicht gebremst wurde, also nicht kompartimentiert war. Dies entsprach dem idealen Fall aus Abbildung 2.10 a) aus dem Grundlagenkapitel. Soll die Luftschmierung auch bei der lufthaltenden Folie funktionieren, dann muss die dem Wasser zugewandte Luftschicht am Ende des Kompartiments untertauchen und den Weg zurück finden, sodass sich eine Art Kugellager der eingeschlossenen Luftschicht ergibt. Deshalb sollte gezeigt werden, dass auch mit Kompartimentierung eine Reibungsreduktion zu erreichen ist. Dazu wurden zylinderförmige Proben mit Rillen auf der Mantelfläche verwendet, wie sie in

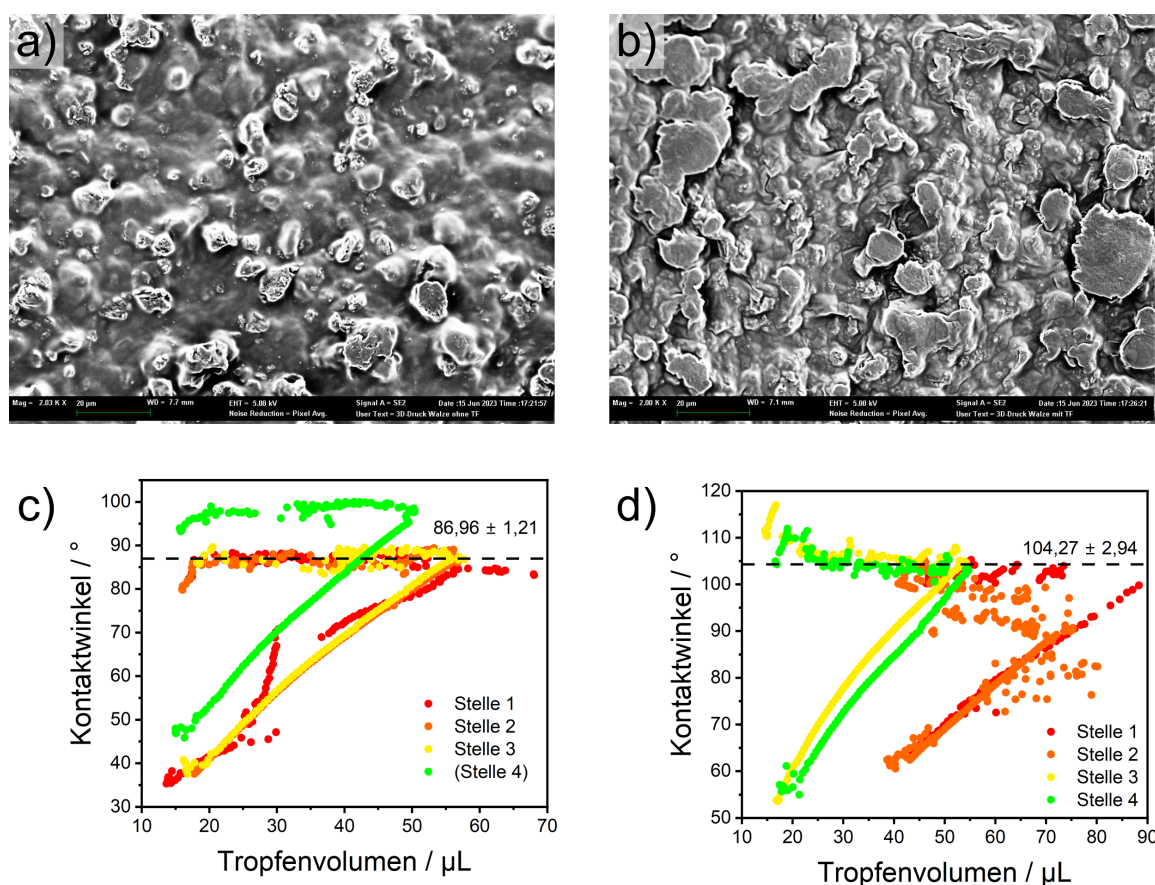
Abbildung 6.32 b) zu sehen sind. Zunächst wurde an unkompartimentierten Rillen der Einfluss der Rillenparameter getestet. Dies waren die Tiefe der Rillen  $t$ , die Breite der Rillen  $s$  und die Breite der Rillenwände  $w$ . Der periodische Abstand ergab sich dann aus  $p = s + w$ . Zuletzt wurden in die Rillen Querwände eingebaut, um die Luft zu kompartimentieren.

Die Zylinderproben wurden stereolithographisch hergestellt, mit dem Verfahren aus Kapitel 3.1.1. Da die fertigen Zylinder aus leicht hydrophilem Polyacrylat bestanden, musste für eine gute Lufthaltung noch der Kontaktwinkel erhöht werden. In der Literatur wird die Anbindung von Silanen an PMMA durch vorhergehende Oberflächenaktivierung mit Sauerstoff-Plasma beschrieben [99]. Allerdings wurde dort ein hydrophiles Silan verwendet, um das PMMA an PDMS binden zu können. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der Versuch unternommen, den herkömmlichen Prozess mit FDTS aus Kapitel 3.2.2 auf einen Master aus der Stereolithographie anzuwenden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.33 zu sehen.

In Abbildung 6.33 a) ist eine REM-Aufnahme der unbeschichteten Oberfläche zu sehen. Auf großen Flächen fand sich eine mikroskopische Rauigkeit, welche wahrscheinlich von agglomerierten Partikeln im flüssigen Harz herrührte. Diese Strukturen fanden sich allerdings nicht überall, sodass manche Bereiche auch recht flach erschienen. Im beschichteten Fall (Abb. 6.33 b) waren diese Strukturen quasi unverändert zu sehen. Nach dem Wenzel-Modell erhöht eine Rauigkeit die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften einer Oberfläche. Deshalb war diese Rauigkeit hilfreich bei der Hydrophobisierung. Allerdings musste der Young-Kontaktwinkel dafür über  $90^\circ$  steigen. Eine Kontaktwinkelmessung vor der Beschichtung zeigte, dass das Acrylat mit einem ACA von  $(86,96 \pm 1,21)^\circ$  als hydrophil eingestuft werden musste und keine dauerhafte Lufthaltung erwartet werden konnte. Durch die Beschichtung konnte aber eine Veränderung der chemischen Oberflächenbeschaffenheit erreicht werden, wie die Kontaktwinkelmessung in Abbildung 6.33 c) und d) zeigt.  $\theta_a$  stieg durch die Beschichtung um über  $17^\circ$  auf  $(104,27 \pm 2,94)^\circ$ . Die Beschichtung nach dem Vorbild an PDMS hatte also gut funktioniert, und die gerillten Zylinder sollten eine gute Lufthaltung zeigen.

Für die Drehmomentmessungen wurden Zylinder mit verschiedenen Rillenabmessungen verglichen. Dafür wurde die Drehzahl in Schritten von  $5 \text{ min}^{-1}$  erhöht und gewartet, bis sich eine stabile Strömung eingestellt hatte, erkennbar an einem konstanten Drehmoment. 10 Werte im Abstand von jeweils einer Minute wurden gemittelt und gegen die Drehzahl aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.34 dargestellt.

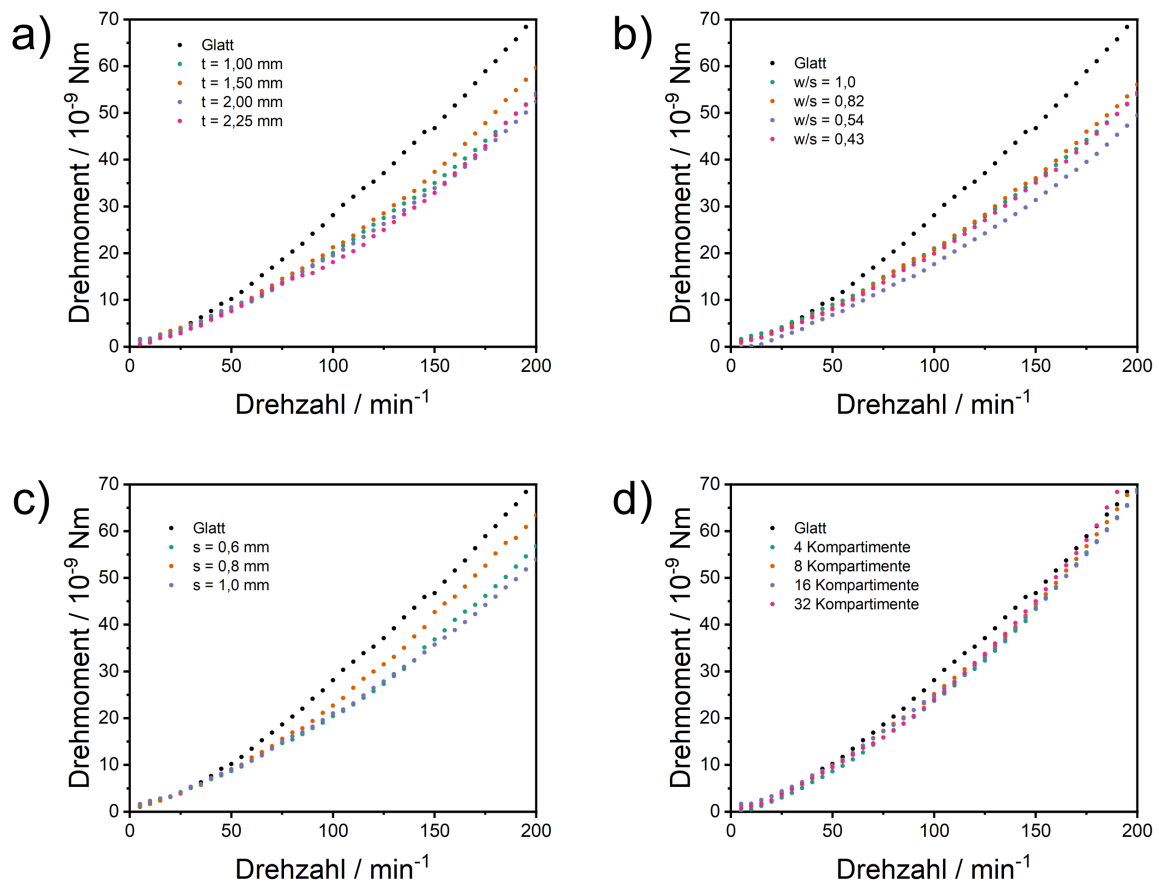
Zunächst wurde die Rillentiefe als Parameter variiert, wobei die Rillenbreite mit 0,5 mm und die Stegbreite mit 1,5 mm konstant blieben. Man sieht in Diagramm 6.34 a) zunächst die quadratische Zunahme des Drehmoments mit der Geschwindigkeit, was auch der Erwartung entspricht. Die glatte Referenz hatte bei allen Drehzahlen den höchsten Wert, d.h. eine Reibungsreduktion durch die Luftschicht war durchweg zu beobachten. Die Dicke der Luftschicht war in gepinntem Zustand gleichbedeutend mit der Rillentiefe. Dass die Dicke der Luftschicht entscheidend für die Sliplänge und damit für die Reibungsreduktion ist, wurde in diesem Diagramm deutlich.



**Abbildung 6.33: Kontaktwinkelerhöhung an Polyacrylat durch FDTs-Beschichtung.** a) Auf der Oberfläche der unbeschichteten Polyacrylat-Probe fanden sich Strukturen im einstelligen Mikrometerbereich, welche durch Agglomeration des Harzes zustande kamen. b) Bei der beschichteten Probe waren die Mikrostrukturen immer noch vorhanden, was nach dem Wenzel-Modell zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels beitrug. c) Ohne Beschichtung waren die Master aus der Stereolithographie leicht hydrophil mit einem ACA von knapp  $87^\circ$ . d) Eine Kontaktwinkelmessung nach der Plasma-Aktivierung und FDTs-Behandlung zeigte den gewünschten Effekt. Der Kontaktwinkel stieg durch die Beschichtung auf über  $104^\circ$  und die Master waren hydrophob.

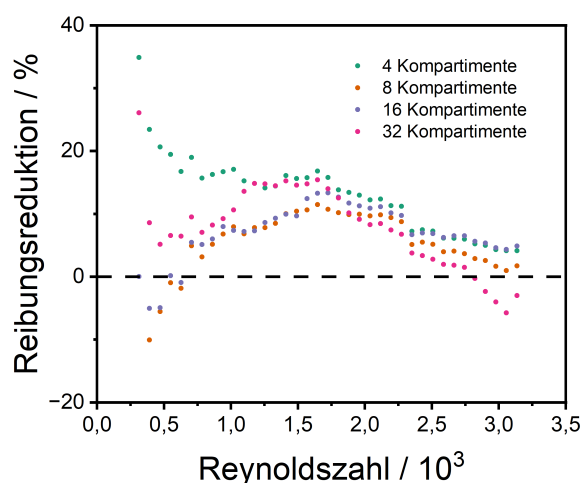
Die Erwartung, dass das Drehmoment mit dem benetzten Anteil an der Gesamtfläche steigt, wird in Abbildung 6.34 b) deutlich. Hier wurde das Verhältnis von Stegbreite zu Rillenbreite variiert, welcher in etwa der benetzten Fläche entsprach. Also je größer das Verhältnis, desto größer war die benetzte Fläche und desto höher die Reibung. Falls allerdings die Fläche alleine entscheidend für das Drehmoment wäre, dann sollte es keinen Unterschied machen, ob viele kleine Rillen oder wenige große Rillen im Zylinder sind, solange der Anteil der benetzten Fläche konstant bleibt. Dass dies nicht so ist, wird in Abbildung 6.34 c) ersichtlich. Hier wurde die Rillenbreite variiert, wobei die Stegbreite immer genauso groß war. Der Anteil der lufthaltenden Oberfläche lag somit bei allen Messungen etwa bei 50 %. Offensichtlich hatte die Anzahl an Rillenkanten einen Einfluss auf die Strömung und damit auf die Reibung mit dem Wasser. Viele enge Rillen wären zwar besser für die





**Abbildung 6.34: Drehmomentmessung bei Taylor-Couette-Strömung.** Verschiedene Parameter der Rillenzylinder wurden variiert, um den Einfluss der Luftschicht auf die Reibungsreduktion zu untersuchen. a) Bei Variation der Rillentiefe blieben alle anderen Abmessungen gleich. In jeder Probe stieg das Drehmoment wie erwartet etwa quadratisch mit der Drehzahl an. Außerdem hatte die Dicke der Luftschicht wie erwartet einen Einfluss auf die Reibungsminderung, denn mit steigender Rillenhöhe sank das Drehmoment. b) Dass die Luftschicht für eine Drehmomentabnahme sorgte, wurde erkennbar wenn man die Rillenbreite erhöhte und gleichzeitig die Wandstärke verkleinerte, sodass der periodische Abstand konstant blieb. Dann verkleinerte sich die Luftschicht mit der Rillenbreite und das Drehmoment nahm ab. Das entspricht der Erwartung, dass die Reibung fast vollständig an der benetzten Wandfläche auftritt. c) Wenige breite Rillen waren für eine Reibungsminderung besser geeignet als viele kleine Rillen. Das sah man an einer Drehmomentabnahme, wenn bei gleichbleibendem Flächenanteil von 50 % die Rillenbreite erhöht wurde, und gleichzeitig die Stegbreite zunahm. Der Grund dafür war, dass mit der Anzahl der Rillen auch die Anzahl der Stegkanten zunahm, wo Turbulenzen induziert wurden, welche wiederum zu einer Reibungserhöhung führten. d) Es konnte gezeigt werden, dass auch mit Kompartimenten eine Drehmomentminderung erreicht werden kann. Die in eine Reibungsreduktion umgerechneten Werte sind in Abbildung 6.35 zu finden.

Lufthaltung, aber für die Reibungsreduktion waren bei gleichem Luftanteil wenige breite Rillen besser geeignet.



**Abbildung 6.35: Reibungsreduktion durch Kompartimentierung.** In diesem Schaubild ist die Reibungsreduktion der kompartimentierten Zylinder gegen die glatte Referenz aufgetragen. Aufgrund der geringen Messgenauigkeit im unteren Drehzahlbereich fehlen die Drehzahlen bis einschließlich  $15 \text{ min}^{-1}$ . Es ist deutlich erkennbar, dass im überwiegenden Bereich auch mit Kompartimentierung eine Reibungsreduktion beobachtet werden konnte. Dabei waren die höchsten Werte wie erwartet stets mit den längsten Rillen, also der geringsten Kompartimentierung zu erzielen (grüne Messpunkte). Der Unterschied zur glatten Referenz nahm hier mit zunehmender Geschwindigkeit deutlich ab. Grund waren die zunehmenden Turbulenzen in der Wasserschicht, welche sich auf die Luftschicht übertrugen und dort den laminaren Fluss störten. Bei feinerer Kompartimentierung und großer Turbulenz hatte die Luft dann keine Chance mehr, ein „Kugellager“ zu auszubilden. Zu kleine Drehzahlen waren hier hinderlich für eine Drehmomentminderung, denn im mittleren Bereich war für feinere Kompartimente ein Maximum zu erkennen. Eventuell verminderte die Ausbeulung der Luftschicht bei kleinen Drehzahlen die Drehmomentreduktion, wobei die Zentripetalkraft sie mit steigender Geschwindigkeit nach außen drückte und somit glatter werden ließ. Da Kompartimente eine Luftschicht deutlich stabilisieren, ist dieses Ergebnis essenziell wichtig für technische Anwendungen von lufthaltenden Oberflächen zur Reibungsreduktion.

Die eingangs des Abschnitts gestellte Frage, ob eine Kompartimentierung die Reibungsreduktion verhindert, konnte mit den Messungen aus Abbildung 6.34 d) beantwortet werden. Auch bei sehr feiner Unterteilung der Rillen in 16 Kompartimente, was einer Rillenlänge von 5,9 mm entsprach, war über große Bereiche eine Drehmomentminderung möglich. Ein genaueres Bild liefert Abbildung 6.35, in welcher die Drehmomentwerte in Bezug zur glatten Zylinderoberfläche gesetzt wurden.

Das Viskosimeter besaß erst ab einer Drehzahl von etwa  $20 \text{ min}^{-1}$  eine akzeptable Messgenauigkeit. Deshalb sind die unteren Werte in diesem Schaubild nicht dargestellt. Es wird deutlich, dass die geringste Kompartimentierung stets die größte Reibungsreduktion zeigte, wobei auch die feineren Unterteilungen über einen weiten Bereich besser abschnitten als der glatte Zylinder. Die grobe Unterteilung war deshalb am besten, weil die Luft hier einen weiteren Weg nehmen konnte, bis sie auf eine Kompartimentwand traf. An der Querwand

musste die obere Luftschicht nach unten abtauchen und am Boden des Kompartiments den Weg zurücknehmen. Die Erwartung, dass die Effizienz der Reibungsreduktion mit dem ungestörten Weg der Luftschicht steigt, wurde also erfüllt. Hin zu größeren Geschwindigkeiten nahm dieser Effekt allerdings ab. Die Werte der Reibungsreduktion nahmen ab und liefen dort enger zusammen. Das lag an der zunehmenden Turbulenz des Wassers, welche an der Luft-Wasser-Grenzfläche zerrte und die laminare Strömung der Luft behinderte. Bei feinerer Kompartimentierung und großer Geschwindigkeit konnte sich das Kugellager aus Luft nicht mehr ausbilden, sodass auch die Luftschicht selbst turbulent wurde und sogar zu einer Reibungserhöhung führte. Interessant war der Bereich kleiner Drehzahlen und feiner Kompartimentierung, denn hier war auch eine geringere Reibungsreduktion als im mittleren Drehzahlbereich sichtbar. Grund könnte hierfür die Wölbung der Luftschicht nach innen sein, welche mit steigender Geschwindigkeit dann durch die Zentripetalkraft nach außen gedrückt wurde. Dass eine nach innen gewölbte Schicht hinderlich ist, wurde bereits in Kapitel 2.5 ebenso erwähnt wie dass die maximale Reibungsreduktion für eine leichte Wölbung nach außen zu erwarten ist. Diese Erwartung wurde hier also erfüllt.

## Fazit

In diesem Kapitel wurde die mit dem entwickelten Verfahren großflächig herstellbare Folie auf ihre lufthaltende Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden zunächst die theoretische Berechnung für die kritische Eintauchtiefe durchgeführt, also die Grenze für dauerhafte Lufthaltung bei gesättigtem Wasser. Daraufhin wurde diese Tiefe experimentell bestimmt, indem ein Verfahren zur Beobachtung der Luftschicht in vielen Tiefen und zur anschließenden automatisierten Auswertung der Aufnahmen entwickelt wurde. Die kritische Eintauchtiefe der Folie konnte so zu  $(88,8 \pm 1,2)$  cm bestimmt werden. Anschließend wurde das Verhalten der Lufthaltung in nicht gesättigter Umgebung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass in stark untersättigtem Wasser von etwa 90 % die Benetzung der Folie in jeglicher Tiefe sofort mit dem Eintauchen begann, da das Henry-Gesetz die Luftmoleküle aus der Luftschicht ins Wasser zwang. Im Gegensatz dazu lagerten sich bei einem Sättigungsgrad von 118 % gelöste Gasmoleküle aus dem Wasser an der Luftschicht an. Zur Erzeugung der Übersättigung wurde eine Anreicherungsanlage entwickelt. Das Ergebnis war in geringen Eintauchtiefen ebenfalls Luftverlust, da durch ihren Auftrieb aufsteigende Luftblasen die eingeschlossene Luftschicht mit sich rissen.

Weiterhin wurde als Demonstration der Lufthaltung in Meerwasser ein Forschungsschiff auf einer Fläche von  $20 \text{ m}^2$  mit der lufthaltenden Folie beschichtet und zu Wasser gelassen. Die Folie zeigte dabei großflächige Lufthaltung sowohl an den Bereichen, welche an der Atmosphäre von der Schutzschicht befreit wurden als auch an den Bereichen, wo die Schutzschicht unter Wasser abgezogen wurde. Zur Bereitstellung eines Luftreservoirs unter Wasser wurden Luftpolster zwischen PE-Folie und Schutzfolie eingefügt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass in Meerwasser lebende Foulingorganismen unter Wasser effektiv von einer Luftschicht an der Besiedelung fester Oberflächen gehindert wurden, was potenziell eine Alternative zu giftigen Schiffsbeschichtungen darstellen könnte.

Zur Untersuchung der Lufthaltung bei großen Reynoldszahlen im Bereich von  $10^7$  wurde eine Folie mit durch ihre große Höhe potenziell reibungsreduzierender Struktur bei großen Geschwindigkeiten bis 7,5 m/s untersucht. Dazu wurde eine glatte Metallplatte auf einer Fläche von 7,80 m x 1,78 m, also einer Fläche von 14 m<sup>2</sup> mit einer Folie beklebt und die Stoßkanten der einzelnen Bahnen mit Heißkleber von unterlaufendem Wasser geschützt. Die Luftschicht wurde dabei zunächst unterstützt, indem der Sättigungsgrad des Wassers leicht erhöht wurde. Auch bei gesättigtem Zustand des Wassers zeigte sich bis zu Geschwindigkeit von 7,5 m/s eine gute Lufthaltung, bei nur geringem Luftverlust. Durch starke Untersättigung des Wassers konnte die Struktur effektiv benetzt werden.

Den Abschluss fand dieses Kapitel mit Reibungsmessungen an der lufthaltenden Folie, kontinuierlich abgeformten Riblet-Strukturen und stereolithographisch hergestellten Proben. Die Kraftmessung der beschichteten Platte bei großen Reynoldszahlen ergab eine Reibungsreduktion bis 8,3 % bei den größten Messwerten im Vergleich zu den theoretischen Werten. Eine ebene Referenz wurde nicht vermessen. Da die benetzte Folie aber eine viel größere Reibungsreduktion bis 60 % zeigte, sind diese Ergebnisse als unsicher einzustufen. Auch die Messungen durch eigene Messaufbauten eines ebenen Kanals und Rohr-Strömungskanals ergaben keine verlässlichen Ergebnisse, weder bei der lufthaltenden Folie als auch bei der Riblet-Folie.

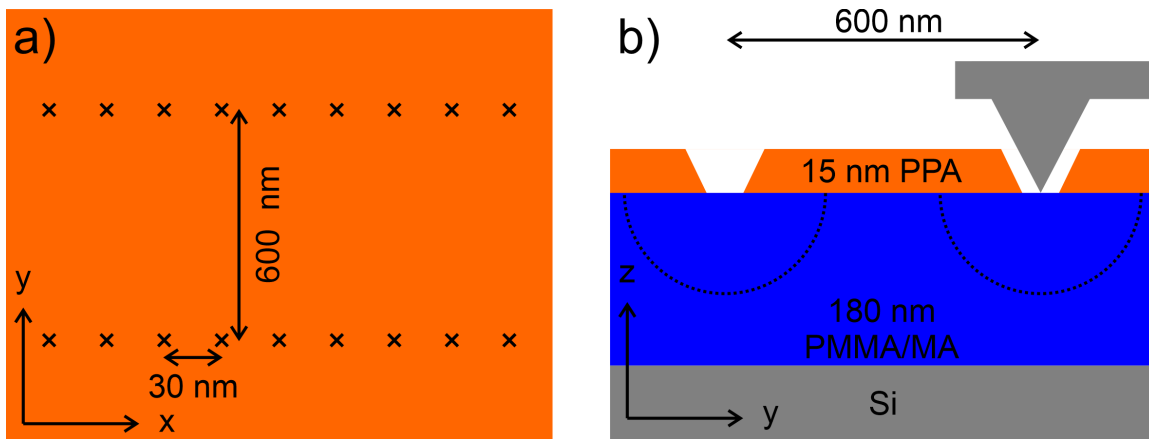
Eine klare Reibungsreduktion durch Lufthaltung konnte durch Drehmomentmessung an Zylinderproben mit konzentrischen Rillen gezeigt werden. Die Rillen zeigten dabei Lufthaltung, indem die stereolithographisch hergestellten Zylinder mit einer hydrophoben Silan-Beschichtung versehen wurden. Als wichtigstes Ergebnis wurde auch bei kompartimentierten Rillen eine Reibungsreduktion gegenüber einem glatten Zylinder festgestellt, sodass die für eine effektive Lufthaltung bei der kontinuierlich hergestellten Probe nötigen Kompartimente die Reibungsreduktion nicht verhindern.

## 7 Anwendung als optisches Gitter

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, sind für kritische Eintauchtiefen im Bereich des Tiefgangs von großen Schiffen Strukturen nötig, welche nicht mit der Laserlithographie herstellbar sind. Die Abmessungen von solchen Strukturen liegen im Bereich von 500 nm und sollten damit auch optische Effekte an sichtbarem Licht durch Beugung zeigen. Ein Beugungsgitter besteht beispielsweise aus parallelen Linien, also periodischen Vertiefungen bzw. Erhöhungen. Je nach Abstand bzw. Periodizität (= Gitterkonstante) und Wellenlänge des Lichts werden die Strahlen in unterschiedlichen Winkel reflektiert bzw. transmittiert. Dadurch können einzelne Wellenlängen selektiert werden und entweder monochromatisches Licht erzeugt oder Licht auf seine enthaltenen Wellenlängen hin untersucht werden. Auch Laser verwenden Beugungsgitter zur Frequenzstabilisierung, indem diese die Ausgangswellenband begrenzen [100]. In diesem Kapitel wird die Herstellung von Linien mit einer Gitterkonstanten von 600 nm und deren Abformung beschrieben. Die Herstellung von Masterstrukturen mittels thermischer Rastersondenlithographie (t-SPL, für engl. *Thermal scanning probe lithography*) wird im ersten Abschnitt erläutert. Anschließend wird gezeigt, dass die vorher beschriebenen Abformmethoden mit Silikonelastomer und Epoxidharz auch darauf anwendbar sind. Die kontinuierliche Abformung als PE-Folie wird im dritten Abschnitt diskutiert. Zuletzt werden mögliche alternative Materialien bei der thermoplastischen Abformung von Nanostrukturen untersucht.

### 7.1 Lithographische Herstellung von Nanostrukturen

Damit die rotierbare Gussform zur kontinuierlichen Herstellung von funktionalen Oberflächen möglichst einfach wird, sollte auch der Master möglichst groß sein. Die t-SPL ist als Rasterlithographiemethode eine serielle Methode, d.h. je mehr Fläche strukturiert wird, desto mehr Zeit wird benötigt. Kennzeichnend ist, wie bei jeder Scanning-Methode, dass es eine schnelle Achse (x-Richtung) und eine langsame Achse (y-Richtung) gibt. Um in vertretbarer Schreibzeit auf die ausgewählte Fläche von 2,5 mm x 2,5 mm zu kommen, wurde die langsame Schreibrichtung beim Schreiben optimiert. Dies geschah durch verschiedene Pixelgrößen, wie in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt ist. In x-Richtung wurde sie auf 30 nm bei 1400 Pixeln festgesetzt, was 42  $\mu\text{m}$  in dieser Richtung entspricht. In y-Richtung wurde die Pixelgröße auf 600 nm gesetzt, was bei 70 Pixeln ebenfalls 42  $\mu\text{m}$  ergibt. So konnte die Schreibgeschwindigkeit in y-Richtung auf das über 19fache erhöht werden. Da jede Linie beim Strukturieren nur einmal abgefahren wurde, war eine Variation der Linienbreite nicht mehr möglich, die Linienbreite ergab sich über die Eindringtiefe in den Lack und die Geometrie der Spitze. Für die Herstellung optischer Gitter ist dieses aber

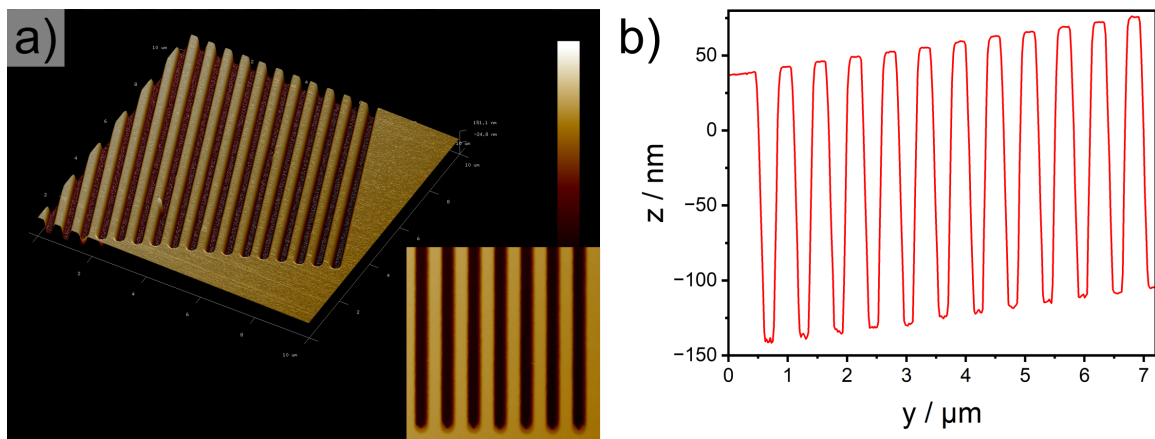


**Abbildung 7.1: Prinzip der Rillenerstellung mittels t-SPL.** a) Bevor ein Feld mittels t-SPL beschrieben wird, ermittelt der Controller durch Scan der vier Eckpunkte die Schräge der Lackoberfläche. In der Software wurden die Abmessungen eines Rasterpunktes 30 nm x 600 nm gesetzt. Dann steuerte der Controller den Probestisch so, dass die Probe nacheinander an den Rasterpunkten unter dem Cantilever liegt. Bei 1400 x 70 angefahrenen Rasterpunkten wurde eine Fläche von 42 µm x 42 µm beschrieben. b) Der Lack bestand aus zwei Lagen auf einem Silizium-Substrat: Unten eine 180 nm dicke PMMA/MA-Schicht, darüber eine 15 nm dicke PPA-Schicht. An jedem Rasterpunkt senkt der Controller die Spitze auf 15 nm unterhalb der berechneten Lackoberfläche, also auf die Höhe der PMMA/MA-Schicht. Je nach Spitzengeometrie, eingestellter Temperatur und Zeit verdampfen die Lackmoleküle. Die verhältnismäßig hohe Rasterdichte in x-Richtung führte zu Rillen entlang dieser Richtung. Die Tiefe konnte durch Ätzen mit Isopropylalkohol noch verstärkt werden, wobei die Ätzrate mit dieser Lösung 1:1 beträgt.

unproblematisch. Die Strukturierungsparameter waren 25 µs Pixelzeit, 5 µs Heizzeit bei einer Einstellung von 950 °C und 15 nm Schreibtiefe.

Als Substrat wurde ein Siliziumwafer verwendet und mit einem Stack aus einem Polymethylmethacrylat-methylacrylat-Copolymer (PMMA/MA) und Polypthaldehyd (PPA) versehen. Das Copolymer (ARP601706 von *Allresist GmbH*) besteht zu 33 % aus MA (Methacrylat) und wurde in einer 4 %igen Lösung in 1-Methoxy-2-propanol (3123.1 von *Carl Roth GmbH*) angesetzt. Die Rotationsbeschichtung erfolgte bei 95 °C unter Stickstoffatmosphäre bei 2950 RPM und anschließendem Ausbacken für 90 s bei 180 °C. Damit ergab sich eine Schichtdicke von 180 nm. Auf die PMMA/MA-Schicht kam eine zweite Schicht aus PPA (PA15 von *Polymer solutions*) mit einer Schichtdicke von 15 nm. Die Lösung muss gekühlt werden, damit die PPA-Moleküle nicht verdampfen. Der getrocknete PPA-Lack bildet eine geschlossene Schicht, und eine Kühlung ist nicht mehr notwendig. Die Lösung wurde in Anisol verdünnt und bei 3300 RPM aufgeschleudert. Das Ausbacken erfolgte bei 110 °C für 2 Minuten. Nach dem Schreibvorgang folgte eine Entwicklung, d.h. das Entfernen des unten liegenden PMMA/MA an den strukturierten, freiliegenden Stellen mit einer 5 %vol VE-Wasser-Lösung in 2-Propanol. Die Ätzrate wird mit 1 nm/s angegeben. Da es sich um einen isotropen Ätzzvorgang handelt, folgt auch ein Unterätzen und Verbreiterung der Linien.



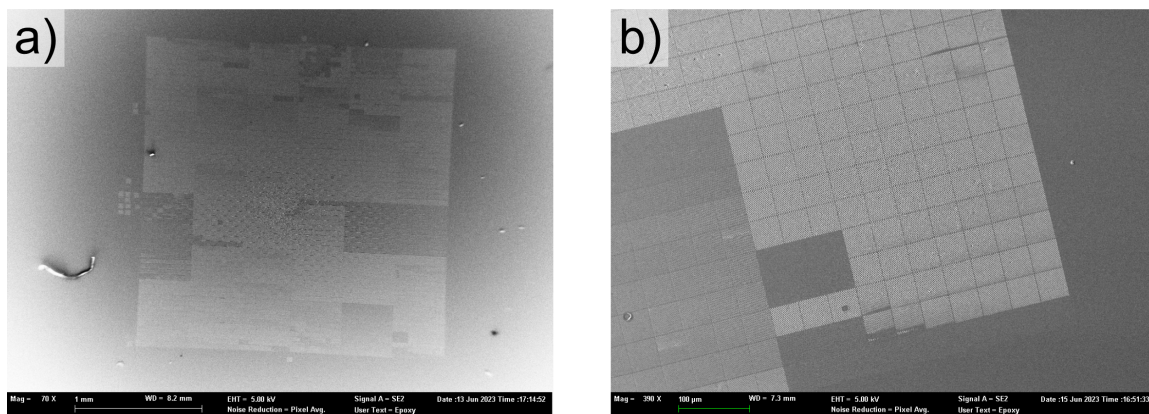


**Abbildung 7.2: Lithographie von beugenden Gitterstrukturen.** a) Auf der AFM-Aufnahme eines geschriebenen Feldes sind deutlich die klar umrissenen Rillen zu sehen. Die Rillen hatten eine Gitterkonstante von 600 nm, wodurch sie Beugungseffekte für sichtbares Licht zeigen sollten. b) Der AFM-Linienscan quer zur Rillenrichtung zeigt, dass die Abmessungen der erzeugten Rillen konstant waren. Die gemessene Tiefe der Rillen betrug 181 nm, und sie hatten eine Breite von 137 nm (unten) bzw. 431 nm (oben), was einem mittleren Aspektverhältnis von ca. 0,64 entspricht.

Die so erzeugte Struktur ist in der AFM-Aufnahme 7.2 a) abgebildet. Die Rillen sahen parallel aus und hatten klar umrissene Kanten. Bei den übrig gebliebenen Stegen war keine Höhenvariation zu erkennen, eventuelle Aufwerfungen durch die Spitze wurden also im Entwicklungsvorgang beseitigt.

Das Höhenprofil durch einen Querschnitt ist in Abbildung b dargestellt. Die Lackoberfläche war eben mit einer mittleren Schräglage von etwa  $0,34^\circ$ . Die gemessene Tiefe der Rillen betrug 181 nm, wobei die Spitze eventuell nicht bis auf den Boden reichte. Die Rillen hatten am oberen Rand eine Breite von 431 nm und wurden nach unten hin schmaler mit einer Breite von 137 nm am Boden. Der mittlere Abstand betrug also 284 nm, was einem Aspektverhältnis von etwa 0,64 entspricht. Der periodische Abstand betrug 639 nm. Damit ist ein optischer Effekt der Rillen durch Beugung von sichtbarem Licht zu erwarten. Damit dieser Effekt beobachtet und auch gemessen werden konnte, waren jedoch größere Flächen notwendig als  $42\text{ }\mu\text{m} \times 42\text{ }\mu\text{m}$ .

Für Strukturierung der gewünschten  $2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm}$  großen Fläche wurden die  $42\text{ }\mu\text{m} \times 42\text{ }\mu\text{m}$  großen Felder in der Lithographiesoftware zuerst in  $10 \times 10$  Felder aneinander gesetzt. Von diesen Bereichen wurden daraufhin  $6 \times 6$  aneinander gesetzt. Die Schreibzeit für das  $2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm}$  große Feld lag etwas unter 48 Stunden. Ein Übersichtsbild ist in Abbildung 7.3 a) zu sehen. Die Strukturierung funktionierte offensichtlich nicht überall gleich gut. Eine erste Vermutung, dass die Spitze sich durch den Schreibvorgang abnutzte, bestätigte sich nicht. Denn wie in Abbildung 7.3 b) zu sehen ist, folgten auf Felder mit niedriger Qualität der Strukturen solche mit hoher Qualität. Da das Ätzen mit der Lösung isotrop vonstattengeht, war wahrscheinlich der PMMA/MA-Lack nicht überall gleich dick und nicht für die Linienbreite geeignet. Bei 180 nm Lackdicke des PMMA/MA wird auch lateral



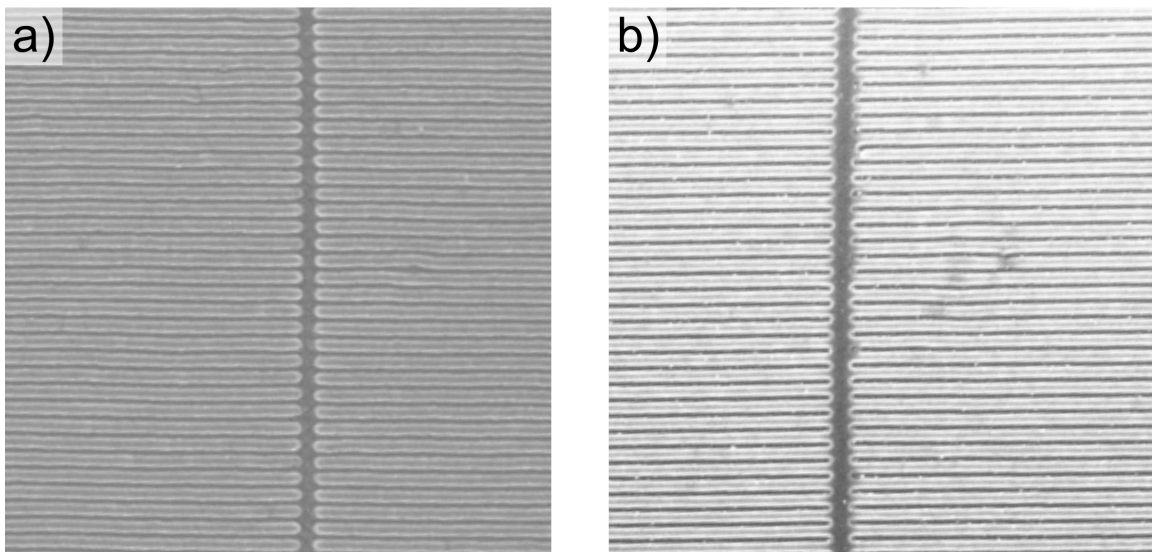
**Abbildung 7.3: Herstellung von mehreren mm<sup>2</sup> strukturierter Fläche mittels t-SPL.**

a) Durch serielles Schreiben von mehreren Feldern ließ sich eine Fläche von 2,5 mm x 2,5 mm in ca. 48 h Schreibzeit strukturieren. b) Allerdings wiesen die einzelnen Felder unterschiedliche Qualität der geschriebenen Rillen auf. Dies lag an zu starker lateraler Unterätzung bei der Entwicklung. Der Bereich mit hoher Qualität hatte trotz des aufkommenden Fehlers einen Anteil von ca. 75 %.

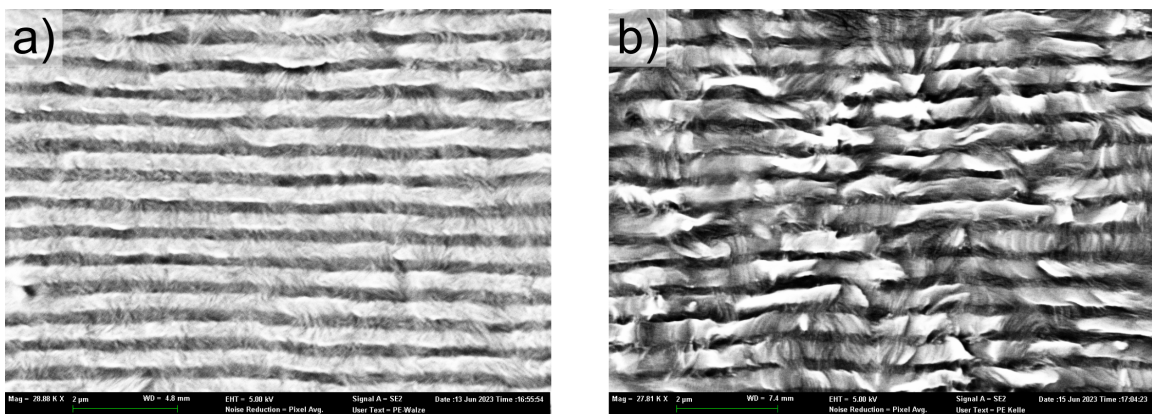
180 nm an Lack geätzt, sodass es zu einer zu starken Unterätzung gekommen sein könnte. In diesem Fall ließe sich eine Verbesserung durch eine geringere PMMA/MA-Lackhöhe erzielen. Zur Demonstration der Abformbarkeit von nanoskaligen Rillenstrukturen war die mit t-SPL erzeugte Struktur jedoch durchaus geeignet.

## 7.2 Abformung von Nanostrukturen

Die Methoden der stückweisen Abformung aus Kapitel 4 konnten auch mit der durch t-SPL strukturierten Oberfläche eingesetzt werden. Diese diente dabei als Master und wurde zunächst in Silikonelastomer Typ3 abgeformt. Dafür erfolgte eine Abformung für 3 min bei 5 mbar, damit das Silikon die Nanorillen komplett füllen konnte, und anschließend folgte das Aushärten für 20 Minuten bei 60 °C. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.4 a) zu sehen. Die REM-Aufnahme zeigt den Übergangsbereich zwischen zwei Feldern. Die beim Negativ herausragenden Stege waren ausnahmslos vorhanden und verliefen exakt parallel. Wieder waren die Kanten klar definiert und die Oberfläche erschien überall gleich hoch. Und auch die anschließende Replikation der Originalstruktur gelang mit der Abformung in Epoxidharz ohne anhaftendes Silikon. Dies ist in Abbildung 7.4 b) sichtbar. Damit war gezeigt, dass die Abformungsreihenfolge auch im Nanometerbereich angewendet werden konnte. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass dies auch für die in dieser Arbeit entwickelte Methode der kontinuierlichen Abformung gilt.

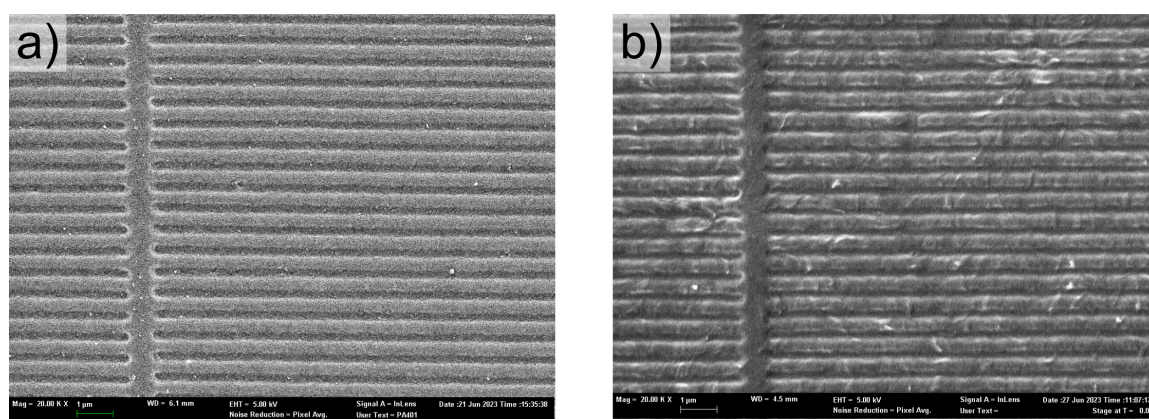


**Abbildung 7.4: Abformung von Nanostrukturen.** a) Eine Abformung des Lacks gelang ganz analog zum Vorgehen bei der Laserlithographie mit Typ3-Silikonelastomer. Die REM-Aufnahme zeigt die herausragenden Linien des Negativs mit Abstand von ca. 600 nm. b) Eine Replikation der Originalstruktur in Epoxidharz gelang detailgetreu. Damit liegt die Grenze der Abformbarkeit im Hinblick auf die Strukturgröße bei noch kleineren Strukturen.



**Abbildung 7.5: Thermoplastische Abformung von Nanostrukturen.** a) Die Abformung in kontinuierlicher Herstellung zeigte, dass die Rillen zwar vorhanden waren, allerdings waren die Kanten stark abgerundet. Dies liegt an den Kristalliten des verwendeten PE. Trotzdem sollten sich optische Beugungseffekte durch diese Struktur zeigen. b) Bei einer Abformung mit PE in der Vakuumpfanne, wo eine längere Zeit sowie niedriger Druck als bei der kontinuierlichen Herstellung erreicht werden können, konnte keine Änderung der Qualität festgestellt werden. Ein anderer Thermoplast könnte eventuell bessere Detailtreue bei der Abformung liefern.



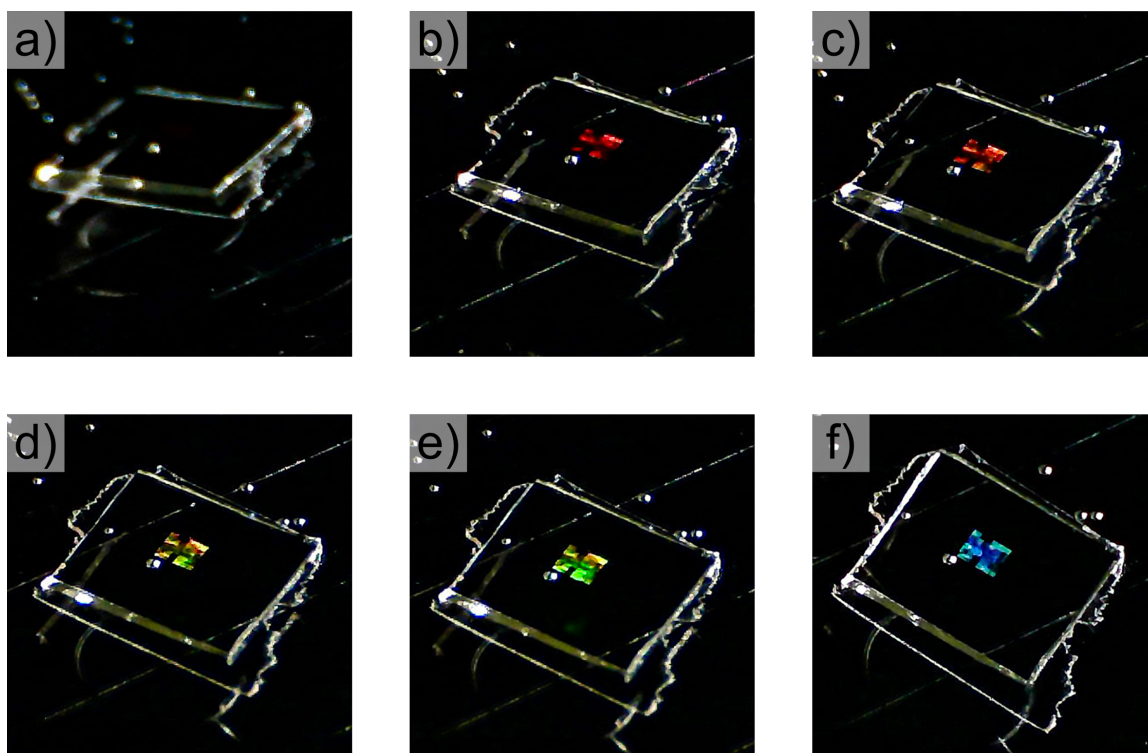


**Abbildung 7.6: Thermoplastische Nanoabformung in PA und EVAC.** Die beiden REM-Aufnahmen zeigen die Abformung von der Vakuumpfanne in PA (a) und EVAC (b). Aufgrund der kleineren Kristallite konnte es die originale Struktur detailgetreuer wiedergeben. So erschienen die Kanten der Rillen wesentlich definierter als bei der PE-Abformung.

### 7.3 Thermoplastische Abformung von Nanostrukturen.

Für die kontinuierliche Abformung wurden mehrmals vom Epoxidharz-Replikat des vorigen Abschnitts in Silikonelastomer Typ 3 abgeformt und diese in einen Sleeve eingearbeitet. Die Umdrehungszeit der Walze wurde auf 200 Sekunden eingestellt, die Temperatur der Breitschlitzdüse auf 210 °C und die Extrudergeschwindigkeit auf 40 Umdrehungen pro Sekunde. Dann wurde eine Abformung als schwarze PE-Folie gestartet. Eine REM-Aufnahme der strukturierten Oberfläche ist in Abbildung 7.5 zu finden. Es zeigte sich, dass die Rillen auch mit dem kontinuierlichen Prozess abgeformt werden konnten. Allerdings waren die Kanten der Rillen aufgrund der Kristallbildung des verwendeten PE nicht so scharf definiert wie beim Silikonelastomer oder Epoxidharz. Ein Vergleich mit einer Abformung aus der Vakuumpfanne zeigte, dass auch mit längerer Zeit (30 Minuten) bei 200 °C keine detailliertere Struktur zu erhalten war. Dies stellt eine Grenze der Abformung im verwendeten PE dar.

Mit anderen thermoplastischen Materialien sollte jedoch eine größere Abformtreue möglich sein. Deshalb wurde als Alternative eine PA-Abformung auf der Vakuumpfanne gemacht, deren Ergebnis in Abbildung 7.6 a) zu sehen ist. Wie sich herausstellte, waren die Kanten der PA-Abformung wesentlich definierter als beim PE. Aufgrund der kleineren Kristallite konnte sich das Material genauer an die Form anpassen, sodass kein Unterschied zur Abformung in Epoxidharz zu erkennen war. Da das PA allerdings sehr spröde ist, sollten für die kontinuierlichen Abformung alternative Polyamide in Betracht gezogen werden. Deshalb wurde außerdem ein Ethylenvinylacetat-Copolymer (EVAC, *EVATANE 18-500* von *Arkema Functional Poly-olefins*) in der Vakuumpfanne abgeformt, dessen Ergebnis als REM-Aufnahme in Abbildung 7.6 b) zu sehen ist. Auch hier sind die Kanten ähnlich definiert wie beim PA, wobei sich das EVAC durch seine hohe mechanische Flexibilität auszeichnet.

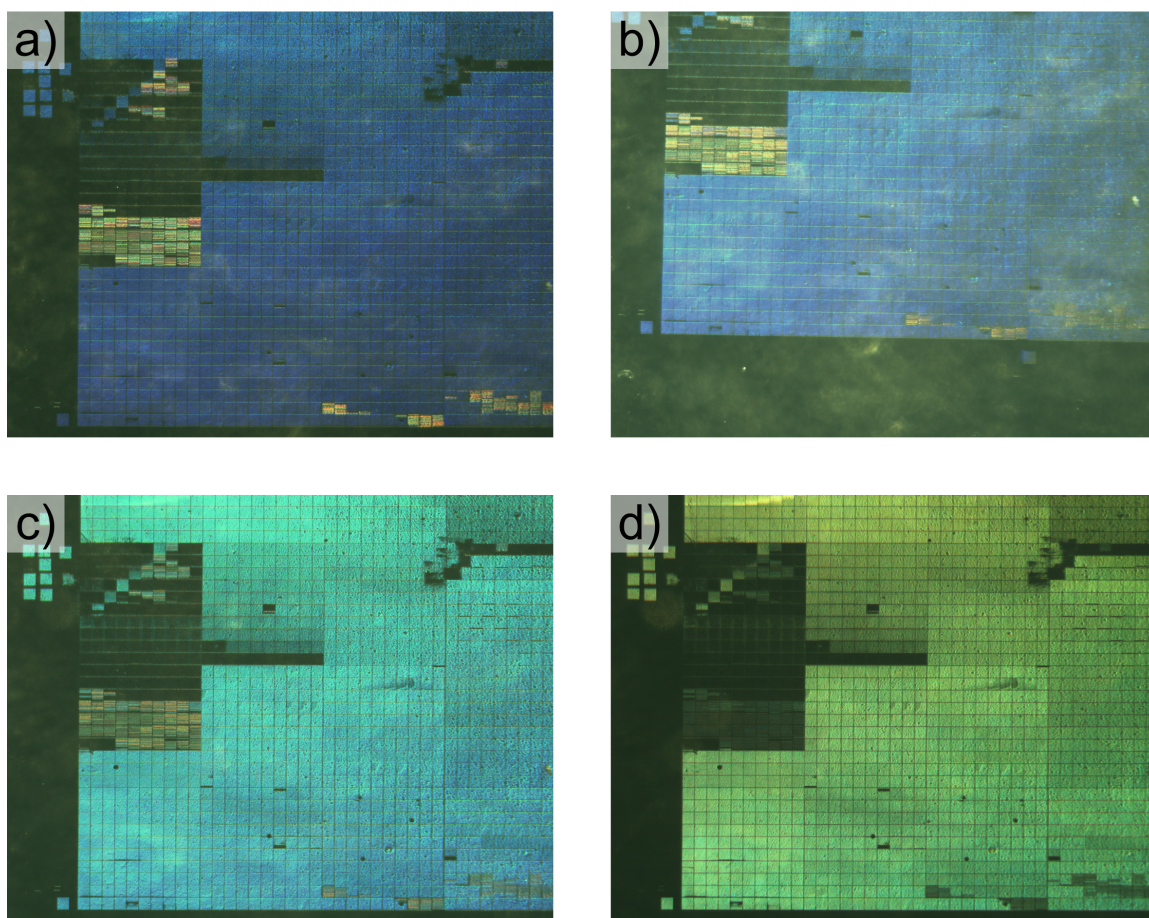


**Abbildung 7.7: Beugung durch abgeformte Nano-Rillen.** Bei der Rillenstruktur ergaben sich wie erwartet Beugungseffekte im sichtbaren Bereich des Lichts. Die Digitalmikroskop-Aufnahmen zeigen die winkelabhängige Reflexion des 2,5 mm x 2,5 mm großen Feldes, welches in Epoxidharz abgeformt wurde. Die Probe wurde mit der LED einer Handykamera beleuchtet, die Lichtquelle befand sich rechts vom Bild etwa 10 cm von der Probe entfernt. Die Einfallsrichtung der Kamera ist etwa 45° gegen die Rillenachse verdreht und der Abstand war ebenfalls etwa 10 cm. Während die Position der Kamera fix war, wurden Probe mitsamt Lichtquelle sukzessive um die Rillenachse gedreht. Bei diesem Versuchsaufbau konnte durch den langen Weg des Lichts eine sehr schöne Aufspaltung der Farben registriert werden. Da Lichtquelle und Kamera im selben Halbraum waren, handelte es sich um Rückwärtsbeugung. Während bei einem Einfallswinkel von 80° (a) keine Reflexion sichtbar war, erschien die Probe aus der Kameraperspektive nacheinander rot (67°, b), orange (64°, c), gelb (60°, d), grün (58°, e) und blau (50°, f). Dies liegt daran, dass langwelliges Licht stärker gebeugt wird als kurzwelliges. Die Kamera fing also bei großen Winkeln den Hauptreflex von roten Wellenlängen ein, bei kleinen Winkeln von kleinen Wellenlängen.

## 7.4 Beugung durch kontinuierlich abgeformte Nanorillen

Um zu demonstrieren, dass die Rillenstruktur Beugung im sichtbaren Teil des Lichtes zeigt, wurde ein Epoxidharz-Replikat in einen Kipptisch eingespannt und mit der LED einer Handykamera (*iPhone 12* von *Apple*) beleuchtet. Die Richtung des Lichts war dabei orthogonal zu den Proben, der ebene Winkel zwischen Rillen und Einfallsrichtung der Kamera betrug etwa 45°. Die Position der Kamera war fix und die Position der Lichtquelle



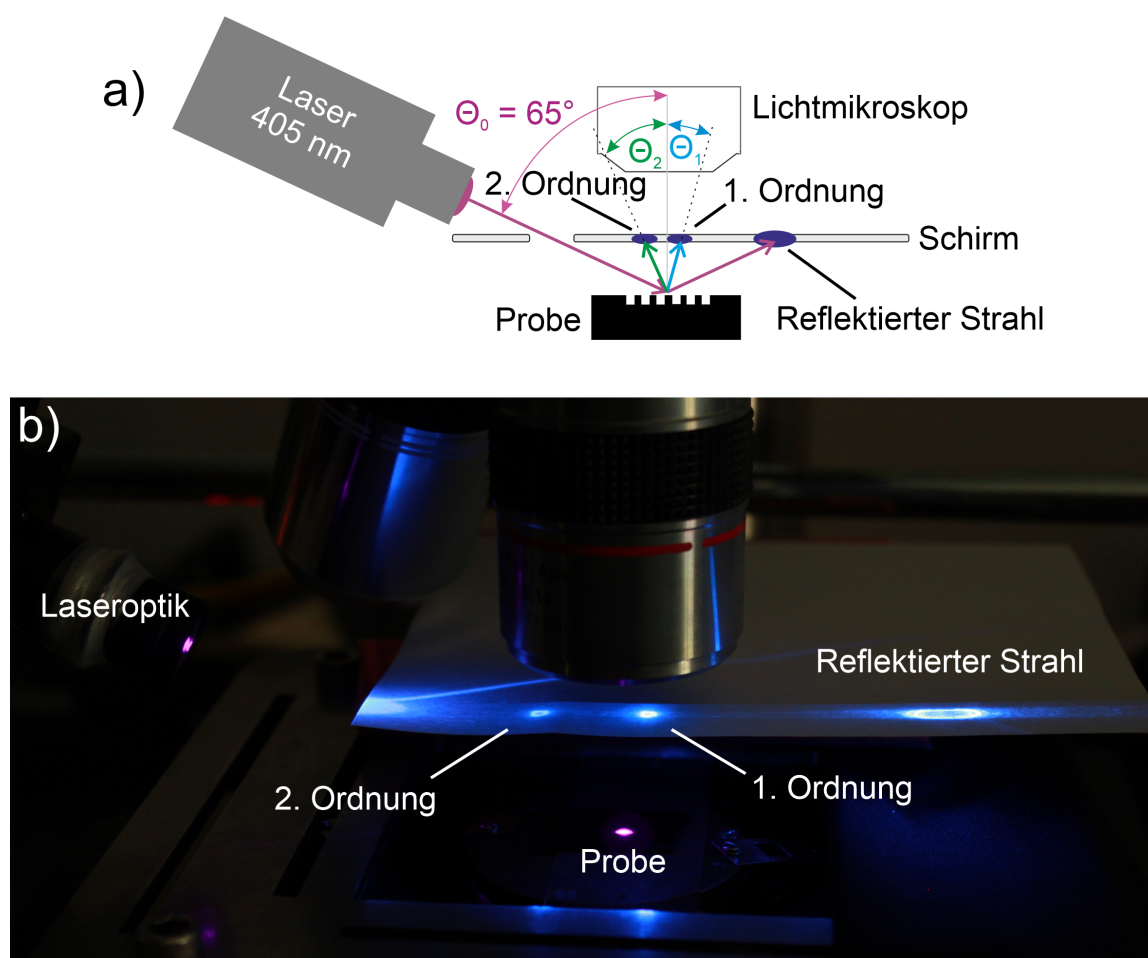


**Abbildung 7.8: Beobachtung der Beugungsfarben im Lichtmikroskop.** Auch die in compoundiertem LD-PE kontinuierlich abgeformten Rillen zeigten Beugung, was durch das Objektiv eines Lichtmikroskops beobachtet werden konnte. Die Probe wurde dabei von der Seite beleuchtet. Es zeigten sich verschiedene Farben von dunkelblau (a) über hellblau (b) und türkis (c) bis grüngelb (d). Hier war eine Grenze erreicht, da das Licht bei noch größerem Winkel nicht mehr ins Objektiv drang.

war fix zur Probe. Dann wurden Probe und Lichtquelle um die Rillennachse gedreht. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.7 zu sehen. Bei einer Orientierung von  $80^\circ$  (a) der Kamera gegen die Probennormale ist keine Reflexion zu sehen, weil keine der reflektierten Wellenlängen ihr Hauptmaximum in Richtung der Kamera hat. Da langwelliges Licht stärker gebeugt wird als kurzwelliges Licht, treten so nacheinander die Hauptreflexe von rotem (b), gelbem (c), orangem (d), grünem (e) und blauem (f) Licht ins Objektiv der Kamera.

Trotz der kristallisationsbedingten Abrundungen sollte auch die kontinuierlich abgeformte PE-Folie Beugungseffekte zeigen. Um dies zu überprüfen, wurde die Probe mit einem Lichtmikroskop beobachtet, während das Licht von der Seite kommend im Winkel variiert wurde. Es ergaben sich verschiedene Farben von blau zu grüngelb, wie in Abbildung 7.8 zu sehen ist. Um größere Einfallswinkel zu erreichen, hätte die Probe schräg gehalten werden müssen, allerdings wäre dann aufgrund der begrenzten Tiefenschärfe keine Abbil-





**Abbildung 7.9: Überprüfung der Beugungswinkel durch Laserbeschuss.** a) Zur Überprüfung der Beugungswinkel wurde auf eine kontinuierlich abgeformte, schwarze LD-PE-Probe der Strahl eines 405 nm-Lasers mit regelbarer, max. 106 mW großer Leistung unter einem Einfallswinkel von etwa  $65^\circ$  gerichtet. Nach Formel 7.1 sollte sich bei einer Gitterkonstanten von 600 nm die 1. Beugungsordnung bei  $-15,34^\circ$  ergeben, die 2. Beugungsordnung bei  $24,24^\circ$ . Für die 0. Beugungsordnung gilt mit Einfallswinkel = Ausfallswinkel das Reflexionsgesetz (nach [101]). b) Wie erwartet, erschien die 1. Beugungsordnung in Vorwärtsrichtung, während die 2. Ordnung in Rückwärtsrichtung auftrat. Die Verbreiterung der Reflexion (0. Ordnung) kam durch das absorptionsbedingte Schmelzen des PE zustande, was einen Krater im Material verursachte.

dung der Strukturen mehr möglich gewesen. Dieser Versuch zeigte aber, dass auch mit den abgerundeten Kanten der in PE kontinuierlich abgeformten Nanorillen Beugung im sichtbaren Licht zu beobachten war. Diese Folie kann deshalb direkt als Monochromator oder Analysator eingesetzt werden.

Um auch eine genauere Auswertung zu erlauben, wurde der Versuchsaufbau eines früheren Experimentes benutzt [101]. Dieser bestand aus einem Laser mit 405 nm Wellenlänge und einer maximalen Leistung von 106 mW. Der Strahl wurde so ausgerichtet, dass er

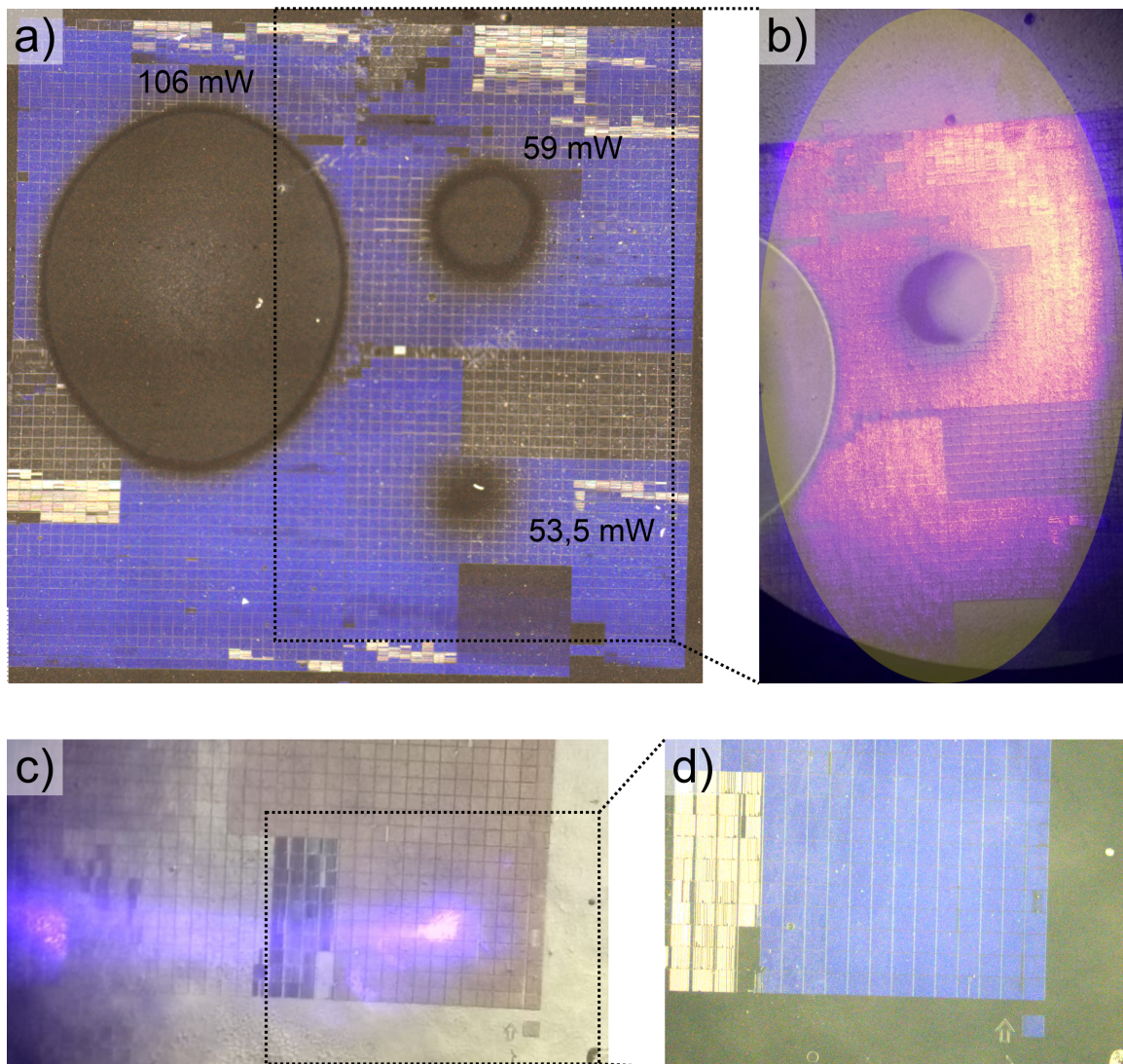
orthogonal zu den Rillen auf ein Stück PE-Folie traf (siehe Skizze in Abbildung 7.9 a). Der Einfallswinkel betrug dabei ca.  $65^\circ$ . Die Winkel der Beugungsordnungen ergeben sich aus der Gitter-Gleichung [83]:

$$g (\sin \Theta_m + \sin \Theta_0) = m \cdot \lambda \quad (\text{Gitter-Gleichung}) \quad (7.1)$$

Darin steht  $g$  für die Gitterkonstante von 600 nm und  $\Theta_0$  für den Einfallswinkel, während  $\lambda$  die Wellenlänge des Lasers ist. Die verschiedenen Beugungsordnungen  $m$  werden dabei jeweils in einem charakteristischen Winkel  $\Theta_m$  reflektiert. Per Konvention werden Winkel auf der gleichen Seite der Normalen wie der einfallende Strahl als positiv bezeichnet. Für die erste Beugungsordnung errechnet sich dieser Winkel dann zu  $-15,34^\circ$  und für die zweite Beugungsordnung zu  $24,24^\circ$ . Das Licht wird bei der zweiten Ordnung als in Rückwärtsrichtung gebeugt. Wie in Abbildung 7.9 b) zu sehen ist, lassen sich sowohl die 0. Ordnung, welcher der Reflexion entspricht, als auch die 1. und 2. Ordnung beobachten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 1. Ordnung in Vorwärtsrichtung und die zweite Ordnung in Rückwärtsrichtung gebeugt ist. Außerdem liegt die erste Beugungsordnung heller und näher an der Normalen als die zweite Ordnung. Für quantitative Aussagen müssten die Abstände genau vermessen werden.

Während des Experiments fiel auf, dass die Beugungsordnungen bei einer bestimmten Laserleistung verschwanden. Der Grund war, dass die Farbpigmente des compoundingierten Materials stark absorbierten und sich das Material erhitzte und schmolz. Dadurch ergaben sich Krater, deren Abmessungen von der eingestellten Leistung abhing. Dies ist in Abbildung 7.10 a) zu sehen. Um die kritische Leistungsdichte zu ermitteln, ab der PE-Struktur Schaden nimmt, wurden Aufnahmen durch das Objektiv gemacht und die beschienene Fläche in *ImageJ* zu  $3,33 \text{ mm}^2$  bestimmt. Dafür wurden die Länge von 10 Feldern (=  $400 \mu\text{m}$ ) als Maßstab genutzt (Abbildung b). Eine sichtbare Schädigung trat ab einer Laserleistung von 53,5 mW auf, was einer mittleren Leistungsdichte von  $1,62 \text{ W/cm}^2$  entspricht.

Da weniger absorbierendes Material wie EVAC sich weniger erhitzen sollte als das PE, wurde auch eine EVAC-Probe mit dem Laser beschossen. Die Fokussierung wurde dabei so verstärkt, dass die gesamte Laserleistung auf eine Fläche von  $0,005 \text{ mm}^2$  traf (siehe Abbildung 7.10 c). Dies war die maximal erreichbare Fokussierung. Auch bei der maximalen Laserleistung von 106 mW konnten im Mikroskop keine Strukturveränderungen und keine Kraterbildung festgestellt werden (siehe Abbildung d). Deshalb liegt die tolerierte Leistungsdichte des EVAC bei mindestens  $2100 \text{ W/cm}^2$ .



**Abbildung 7.10: Laserschmelzversuche an thermoplastischen Abformungen.** a) Bei der schwarzen LD-PE-Folie erhitze sich das Material durch Absorption. Ab einer unteren Grenze schmolz das Material, und ein Krater entstand in der Mitte des Laserspots. Bei steigender Laserleistung blieb der Laserspot konstant, während die Krater tiefer und breiter wurden. Dies lag daran, dass der Laser eine gaussförmige Leistungsverteilung aufweist. b) Über das Objektiv wurde eine Handykamera-Aufnahme gemacht und dadurch die Fläche des Laserspots zu  $3,33 \text{ mm}^2$  bestimmt. Die Länge von 10 Feldern diente dabei als Skalierungs-Maßstab. So wurde die kritische mittlere Laserleistung, bei der ein Schmelzvorgang einsetzte, zu  $1,62 \text{ W/cm}^2$  berechnet. c) Bei einer stückweise hergestellten Probe aus EVAC wurde der Laserspot durch Fokussierung auf  $0,005 \text{ mm}^2$  verkleinert. Dies war die maximal erreichbare Fokussierung mit kleinsten Laserspot auf der Oberfläche. d) Auch mit maximaler Laserleistung von 106 mW konnten in dieser Konfiguration keine Schmelzkrater erzeugt werden und es konnte auch keine sichtbare Veränderung der Struktur vernommen werden. Durch die fehlende Pigmentierung und damit verbunden geringe Absorption wurde der Schmelzpunkt nicht erreicht. Die kritische mittlere Leistungsdichte liegt also bei mehr als  $2100 \text{ W/cm}^2$ .

## Fazit

In diesem Kapitel wurden Rillen mit einem periodischen Abstand von etwa 600 nm durch thermische Rastersondenlithographie auf einer Fläche von 2,5 mm x 2,5 mm hergestellt. Die Strukturen hatten eine Tiefe von etwa 180 nm und ein Aspektverhältnis von ca. 0,6. Es wurde gezeigt, dass sich solche Strukturen stückweise mit Silikonelastomeren und Epoxidharz unter voller Detailtreue abformen lassen. Auch die Abformung in PE gelang, allerdings waren Strukturdetails aufgrund der Kristallite im verwendeten Material abgerundet. Dabei waren keine Unterschiede zwischen der stückweisen und der kontinuierlichen Herstellung auszumachen. Es konnte auch gezeigt werden, dass mit anderen Materialien eine thermoplastische Abformung gelingt. Zum Abschluss wurden die optischen Effekte der kontinuierlich hergestellten PE-Folie mit nanoskaligen Rillen untersucht. Dabei zeigte sich wie erwartet eine Winkelabhängigkeit der reflektierten Wellenlängen. Während bei einer EVAC-Probe bis zur maximal erreichbaren Leistungsdichte von 2100 W/cm<sup>2</sup> keine sichtbaren Änderungen zu erkennen waren, schmolz das PE durch absorptionsbedingte Erwärmung ab einer Leistungsdichte von 1,62 W/cm<sup>2</sup>.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse zur Lithographie und Abformung von Nanostrukturen eröffnet neue Möglichkeiten für die Weiterentwicklung der lufthaltenden Folie oder für optische Anwendungen. In Kapitel 8 werden Überlegungen dazu angestellt, wie diese Methoden zukünftig bei der Herstellung optischer Bauelemente dienen könnten.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Methode zur kontinuierlichen Herstellung großflächiger funktionaler Oberflächen durch Mikro- und Nanoabformlithographie. Mit verschiedenen konventionellen Lithographiemethoden wurden Strukturen vom Mikro- bis Nanometermaßstab hergestellt und diese in Silikonelastomere abgeformt. Thema dieser Arbeit war die Untersuchung der Abformbarkeit und Detailtreue in stückweiser und in dieser Arbeit neu entwickelter, kontinuierlicher Abformung in mikro- und nanostrukturierter, großflächiger Folien. Zur Herstellung der Urformen (Masterstruktur) wurden je nach Strukturgröße entweder Stereolithographie ( $> 40\text{ }\mu\text{m}$ ), Laserlithographie ( $> 1,5\text{ }\mu\text{m}$ ) und thermische Rastersondenlithographie (t-SPL,  $> 200\text{ nm}$ ) verwendet. Die Untersuchungen ergaben bei den verwendeten Thermoplasten EVA, PE, TPU eine sehr gute Abformbarkeit und Detailtreue zur Urform hinab zu Strukturgrößen von  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ . Bei wesentlich kleineren Strukturen ( $200\text{ nm}$ ) konnte eine starke Materialabhängigkeit festgestellt werden.

Diese Folie stand im Zentrum des EU-Projekts AIRCOAT und sollte durch ihre topographische und chemische Funktionalisierung Lufthaltung unter Wasser und dadurch eine Reibungsreduktion gegenüber der herkömmlich glatten Oberflächen von Schiffen bewirken. Für eine hinreichende Lufthaltung war die Herstellung möglichst nanoskaliger Strukturen mit hydrophober Oberflächenchemie notwendig, für eine hohe Reibungsreduktion sind Strukturen mit Detailgrößen  $> 25\text{ }\mu\text{m}$  vorteilhaft. Zur Optimierung des Strukturdesigns wurden theoretische Betrachtungen angestellt und verschiedene Strukturmodelle erzeugt, welche sich mit den verwendeten Lithographie- und Abformverfahren herstellen ließen. Unterstützt durch Direkte Numerische Simulation an der Hochschule Bremen konnten näherungsweise Voraussagen über die hydrodynamischen Eigenschaften getroffen werden, die jedoch experimentell in Strömungskanälen zu verifizieren waren. Dies geschah teilweise in dieser Arbeit, die hier hergestellte Folien wurden aber auch in internationaler Kooperation an großen strömungsmechanischen Instituten und in Feldversuchen untersucht.

Als ein weiteres Beispiel wurde in dieser Arbeit ein optisch wirksames Gitter mit einer Periode von  $600\text{ nm}$  in fünf verschiedenen Materialien stückweise und kontinuierlich abgeformt und damit prinzipiell gezeigt werden, dass damit Folien mit optisch wirksamen Nanogittern großflächig, kontinuierlich herstellbar sind. Auch andere Anwendungen sind denkbar. Dazu gehören optische Sensoren, Meta-Oberflächen und auch die Funktionalisierung von Solarzellen oder Leuchtdioden.

Als Grundlage für die kontinuierliche Mikro- und Nanoabformlithographie wurden zunächst Strukturen auf verschiedenen Größenskalen zwischen  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  und  $1,5\text{ mm}$  durch



Laserlithographie und Stereolithographie hergestellt sowie die Anwendbarkeit dieser Methoden auf das konkrete Anwendungsbeispiel einer lufthaltenden Struktur getestet. Danach wurde die Abformung in Silikonelastomeren, Duroplast und thermoplastischen Materialien der verschiedenen Strukturen getestet und dadurch die Grenzen der Abformbarkeit in diesen Materialien erfasst. Für die thermoplastische Abformung von Mikrostrukturen wurde dabei ein in einer vorigen Arbeit vorgeschlagene Methode der Vakuum-unterstützten Abformung angewandt und weiterentwickelt.

Im Bereich der chemischen Funktionalisierung der Oberflächen wurden verschiedene funktionelle Beschichtungsmethoden auf den Acrylaten und Silikonelastomeren untersucht, um die Hydrophobizität der Oberflächen zu steigern bzw. eine Abformung von Silikon in Silikon und damit die Strukturumkehr zu ermöglichen.

Dies ermöglichte eine gezielte Kombination von Herstellungsmethode, Materialwahl und chemischer Funktionalisierung, um die jeweils benötigten Folieneigenschaften zu erhalten.

Aus den Erkenntnissen der Abformungs- und Beschichtungsexperimente wurde ein Konzept für die kontinuierliche Mikro- und Nanoabformung zur Herstellung einer funktionalen Thermoplastfolie entwickelt. Dafür musste zuerst ein Prozess zum Scale-up der Masterstrukturen aus der Laser- bzw. Stereolithographie hin zu einer strukturierten Fläche von 20 cm x 60 cm entwickelt werden für die Verwendung als Mantelfläche des rotierenden Gusszylinders. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dazu zwei alternative Prozessrouten, die sich durch verschiedene Abformmaterialien unterschieden. Eine signifikant höhere Detailtreue als bei Polyethylen (PE) konnte bei Verwendung von Polyamid (PA) erzielt werden.

Die rotierende Gussform stellt das Herzstück der neu entwickelten Methode zur großflächigen, kontinuierlichen Abformung dar, bei welcher der Thermoplast Polyethylen (PE) extrudiert, kontinuierlich strukturiert und als Folie aufgewickelt werden konnte.

Durch Umkehrung des Prozesses mithilfe der chemischen Beschichtungsmethoden konnte auch eine inverse Struktur in PE - eine PE-Negativfolie - hergestellt werden. Dazu wurde die Gussform aus Replikaten der Originalstruktur hergestellt. Aus dieser Negativfolie wurde im industriellen Umfeld beim Kooperationspartner silikonbasierte Folien als Prototyp für die Beschichtung produziert und auf ein Containerschiff appliziert.

Positivfolien wurden in zahlreichen Experimenten auf ihre lufthaltenden und reibungsreduzierenden Eigenschaften untersucht. Dazu wurde die kritische Eintauchtiefe experimentell bestimmt, also die größte Tiefe mit dauerhafter Lufthaltung, und mit dem theoretisch berechneten Wert verglichen. Für die experimentelle Bestimmung wurde eine Methode zur Beobachtung der Luftschicht in verschiedenen Tiefen mit anschließender automatisierter Auswertung der Aufnahmen entwickelt. Auch das Verhalten in nicht gesättigtem Wasser wurde untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl eine Untersättigung als auch eine Übersättigung zu Luftverlust bei geringer Eintauchtiefe durch diffusives Ungleichgewicht führten. Während durch Übersättigung in größerer Tiefe jedoch eine Stabilisierung der Lufthaltung beobachtet wurde, war in untersättigtem Wasser die kritische Eintauchtiefe deutlich verringert.



---

In Malta wurde ein Forschungsschiff mit 20 m<sup>2</sup> der hier mit Nano- und Mikroabformlithographie hergestellten Folie beschichtet. Es zeigte sich, dass die verwendete Positivfolie auch Lufthaltung in Meerwasser, also unter anwendungsnahen Bedingungen ermöglicht. Untersuchungen des Kooperationspartners auf Malta zeigten, dass eine Luftschicht unter Wasser auch Bewuchs der Oberfläche effektiv verhindern kann ohne Einsatz der sonst verwendeten toxischen Inhaltsstoffe. Dies wäre ein zusätzlicher Nutzen von lufthaltenden Beschichtungen.

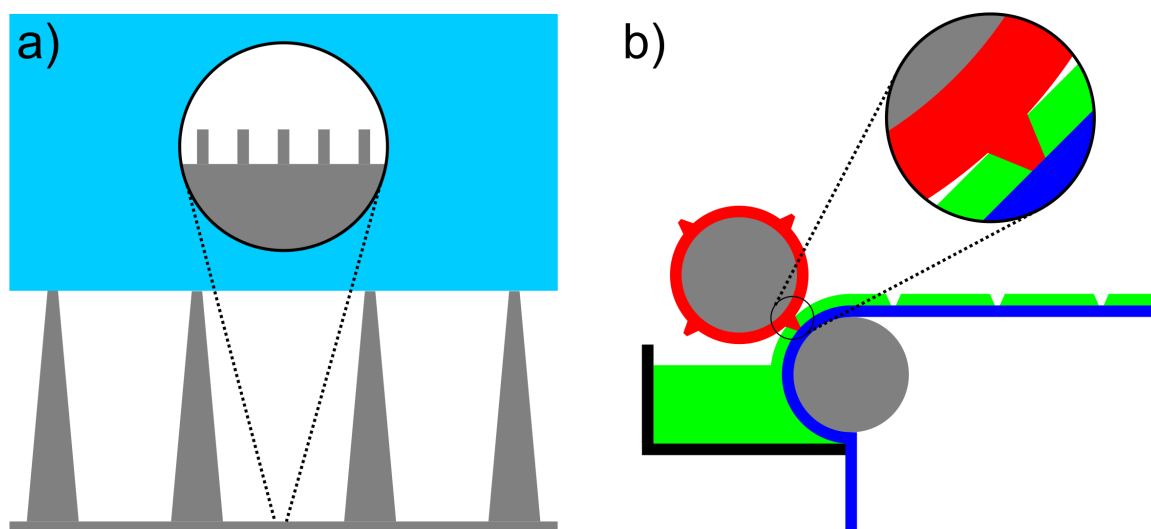
Die Folie wurde bei großen, anwendungsnahen Reynoldszahlen 1 bis  $6 \cdot 10^7$  mit einer beschichteten Probengröße von 7,80 m x 1,78 m beim Kooperationspartner HSVA, sowohl auf Reibungsreduktion und Lufthaltung getestet. Das Ergebnis der Reibungsmessung von 8,3 % ist leider fraglich, insbesondere wegen der Nichtdurchführbarkeit einer Vergleichsmessung mit einer unbeschichteten Platte. Als positives Ergebnis zeigte sich, dass die hinsichtlich Lufthaltung und Reibungsreduktion optimierte Struktur die Lufthaltung auch bei der relevanten Strömungsgeschwindigkeit von 7,5 m/s gegeben war.

Um mit kleineren Aufbauten im eigenen Labor Vergleiche ziehen zu können, wurden zwei Strömungs-Messaufbauten mit einem rechteckigen und einem runden Kanalprofil realisiert. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden lieferten ebenfalls kein klares Ergebnis zur Reibungsreduktion. Deshalb sollte ein dritter Aufbau durch Drehmomentmessungen an rotierenden Rillenzylindern untermauern, dass Reibungsreduktion durch eine Luftschicht unter Wasser möglich ist und zu klären, ob eine Kompartimentierung der Luftschicht diese Reibungsreduktion verhindern würde. Eine Reibungsreduktion konnte dabei sowohl bei den unkompartimentierten Rillen mit bis zu 40 % als auch bei den kompartimentierten Rillen mit bis zu 25 % gemessen werden.

Zuletzt wurde die entwickelte Methode zur Mikro- und Nanoabformung angewandt, um optische Gitter von der Rolle abzuformen. Dazu wurden Rillen mit einem periodischen Abstand von etwa 600 nm durch thermische Rastersondenlithographie auf einer Fläche von 2,5 mm x 2,5 mm hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Grenze der Abformbarkeit durch Silikonelastomere und Duroplaste bei dieser Strukturgröße noch nicht erreicht war. Ebenfalls war die Abformung in thermoplastischen Materialien möglich, wobei in PE nicht mehr die volle Detailtreue der Abformung erreicht werden konnte. Dass dies eine spezifische Eigenschaft des Materials ist, wurde durch eine Abformung in voller Detailtreue mit alternativen thermoplastischem Material (Polyamid PA und Thermoplastisches Polyurethan TPU) gezeigt. Zum Abschluss wurden die optischen Effekte der durch Nanoabformung hergestellten Strukturen demonstriert, indem die winkelabhängige Beugung von Lichtwellen aufgenommen wurde.

## Ausblick

Die Erkenntnisse aus den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Experimenten sowie die neu entwickelte Methode zur kontinuierlichen Herstellung funktionaler Oberflächen durch Mikro- und Nanoabformung könnte in Zukunft für eine Vielzahl an Anwendungen eingesetzt werden. Beispielsweise könnte die lufthaltende PE-Folie weiterentwickelt werden, um durch neues Strukturdesign sowohl die Lufthaltung als auch eine Reibungsreduktion zu gewährleisten. Während bisher bei der Auswahl der Struktur ein bestmöglicher Kompromiss zwischen den beiden Eigenschaften gesucht werden musste, bietet das Konzept aus Abbildung 8.1 a) einen ganz neuen Ansatz für die Herausforderung einer unter Wasser lufthaltenden Folie zur Reibungsreduktion. Angelehnt an den Riblet-Effekt der Haifischhaut wird die Luft dabei durch makroskopische, lange Rippel kanalisiert. Ohne Strömung garantiert die zugrunde liegende, hierarchische Nanostrukturierung dauerhafte Lufthaltung, um eine Benetzung der Oberfläche und damit einhergehendes Fouling zu verhindern. Bei Anlegen einer Strömung werden die Kanäle durch aktive Lufteinspritzung gefüllt, sodass die Luftschicht entlang der Kanalwand strömen und den Geschwindigkeitsgradienten zwischen Oberfläche und Wasser vermitteln kann. Dieses Konzept wurde unter dem Namen AIR-LINES als Nachfolgeprojekt von AIRCOAT in einem BMBF-Call eingereicht.



**Abbildung 8.1: Vorschläge für künftige Anwendungen der kontinuierlichen Mikro- und Nanoabformung.** a) In der vorliegenden Arbeit wurde Lufthaltung durch Mikrostrukturen genauso nachgewiesen wie Reibungsreduktion durch Makrostrukturen. Die Kombination aus beidem könnte Reibungsreduktion bei dauerhafter Lufthaltung ermöglichen, indem Luft aktiv in lange Rillen eingespritzt wird, welche mit einer mikroskopischen Struktur unterlegt sind. b) Die Strukturierung der flüssig-prozessierten Lagen während der Inline-Beschichtung von Dünnschichtsolarzellen könnte zukünftig die nachträgliche Ablation von Material zur Ergänzung von Toträumen durch Laserpulse ersetzen. Hierfür sind nanoskalige Rillen erforderlich, wie sie in der vorliegenden Arbeit demonstriert wurden.

---

Ein konkretes Anwendungsbeispiel in der Optik besteht in der Nanostrukturierung von Grenzflächen in der Batterie-, Brennstoffzellen, Photokatalyse oder Solarzellenforschung. Hier müssen funktionale Grenzschichten erzeugt werden, an denen Trennungs- oder Kombinationsvorgänge stattfinden. Beispielsweise werden in Inline-Beschichtungsanlagen CIGS- oder Perowskit-basierte Dünnschichtsolarzellen bereits während der Herstellung durch eine monolithisch integrierte Serienverschaltung hintereinander geschaltet [102]. Dabei erzeugen meist drei gepulste Laser durch Ablation einen Totraum zwischen den einzelnen Schichten, um den Solarstrom zu lenken. Die Laserpulse müssen exakt in Frequenz, Dauer und Intensität gegeneinander und gegen die Produktionsgeschwindigkeit angepasst sein, um die Länge des Totraums so gering wie möglich zu halten, da dieser nicht zur Stromerzeugung beiträgt. Die Schicht muss dennoch auf der kompletten Bahnbreite unterbrochen werden, während die darunter liegende Schicht möglichst wenig angegriffen werden darf, da diese den Strom leiten muss. Der Totraum lässt sich quantifizieren als Geometrischer Füllfaktor (GFF), der die stromerzeugende Fläche ins Verhältnis zur Gesamtfläche setzt. Mit einer durch Laserablation minimal erreichbaren Totraumbreite von 45  $\mu\text{m}$  wird ein Füllfaktor von 99,6 % erreicht [103]. Einfacher wäre es, wenn im Bereich des Totraumes erst gar kein Material abgeschieden würde. Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode zur Nanostrukturierung könnten die Toträume direkt bei der Auftragung der Schichten mit eingebaut werden. Dies ist in Abbildung 8.1 b) skizziert. Dabei verhindern nanoskalige Rippel auf der Walze quer zur Auftragsrichtung das Abscheiden von der jeweiligen Schicht. Das nachträgliche Abtragen durch einen Laserpuls ist somit nicht mehr nötig. Dies spart Energie und Wartungskosten für die Laser. Eine Veränderung der Produktionsgeschwindigkeit benötigt ebenfalls keine Umstellung, da die Abstände in Produktionsrichtung allein durch die Abstände der Rillen auf der Walze vorgegeben sind.

Anhand dieser Beispiele wird klar, welchen Möglichkeiten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Erkenntnisse und neu entwickelten Methoden für zukünftige Forschung auf ganz unterschiedlichen Bereichen der Physik und Ingenieurwissenschaften eröffnen. Das Ziel, dass die Erde ein bewohnbarer Planet bleibt, gibt dabei die Richtung vor.



# Literaturverzeichnis

- [1] DNV. *Wonder of the Seas*. <https://vesselregister.dnv.com/vesselregister/details/38209>. 2023, abgerufen am 15.05.2023.
- [2] DNV. *MSC Irina*. <https://vesselregister.dnv.com/vesselregister/details/42806>. 2023, abgerufen am 15.05.2023.
- [3] Umweltbundesamt. *Seeschifffahrt*. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/schifffahrt>. 2023, abgerufen am 15.05.2023.
- [4] Deutscher Speditions- und Logistikverband e.V. *Berechnung von Treibhausgasemissionen in Spedition und Logistik*. [https://www.dslv.org/fileadmin/Redaktion/PDFs/07\\_Publikationen/Leitfaeden/DSLV-Leitfaden-Berechnung-von-THG-Emissionen-Stand-03-2013.pdf](https://www.dslv.org/fileadmin/Redaktion/PDFs/07_Publikationen/Leitfaeden/DSLV-Leitfaden-Berechnung-von-THG-Emissionen-Stand-03-2013.pdf). 2013, abgerufen am 15.05.2023.
- [5] EMSA. *Auswirkungen von COVID-19 auf die Schifffahrtsbranche der EU*. <https://www.emsa.europa.eu/publications/download/6855/4436/23.html>. 2021, abgerufen am 15.05.2023.
- [6] IMO. *Fourth Greenhouse Gas Study 2020*. <https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/FourthIMOGHGStudy2020Executive-Summary.pdf>. 2021, abgerufen am 15.05.2023.
- [7] European Commission. *The European Green Deal*. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/D0C\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/D0C_1&format=PDF). 2019, abgerufen am 15.05.2023.
- [8] European Commission. *Third Annual Report from the European Commission on CO2 Emissions from Maritim Transport*. [https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/SWD\(2022\)214\\_0/de00000001040738?rendition=false](https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/SWD(2022)214_0/de00000001040738?rendition=false). 2022, abgerufen am 15.05.2023.
- [9] T.-H. Joung, S.-G. Kang, J.-K. Lee, J. Ahn. “The IMO initial strategy for reducing Greenhouse Gas emissions, and its follow-up actions towards 2050”. In: *Journal of International Maritime Safety, Environmental Affairs, and Shipping* 4.1 (2020), S. 1–7. DOI: 10.1080/25725084.2019.1707938.
- [10] Revolve. *AIRCOAT - Flying on water*. <https://aircoat.eu/>. 2018, abgerufen am 26.04.2023.
- [11] EV Group. *Neue multifunktionale Mikro- und Nanoimprint-Lösung von EV Group bietet beispiellose Flexibilität für die Volumenproduktion optischer Bauelemente*. [https://www.evgroup.com/fileadmin/media/company/news/2022/2022\\_01\\_18\\_EVG-7300/Press\\_Release\\_EVG7300\\_2022\\_01\\_DE.pdf](https://www.evgroup.com/fileadmin/media/company/news/2022/2022_01_18_EVG-7300/Press_Release_EVG7300_2022_01_DE.pdf). 2022, abgerufen am 25.06.2023.

- [12] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.-E. Melskotte, M. Brede, A. Leder, W. Barthlott. "Superhydrophobic surfaces of the water bug *Notonecta glauca*: a model for friction reduction and air retention". In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), S. 137–144. DOI: 10.3762/bjnano.2.17.
- [13] W. Barthlott, Th. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder, H. F. Bohn. "The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water". In: *Advanced Materials* 22.21 (2010), S. 2325–2328. DOI: 10.1002/adma.200904411.
- [14] D. Gandyra, S. Walheim, S. Gorb, P. Ditsche, W. Barthlott, Th. Schimmel. "Air Retention under Water by the Floating Fern *Salvinia*: The Crucial Role of a Trapped Air Layer as a Pneumatic Spring". In: *Small* 16.42 (2020), S. 2003425. DOI: 10.1002/smll.202003425.
- [15] K. Koch, H. F. Bohn, W. Barthlott. "Hierarchically Sculptured Plant Surfaces and Superhydrophobicity". In: *Langmuir* 25.24 (2009), S. 14116–14120. DOI: 10.1021/la9017322.
- [16] H.-J. Eichler. *Das neue Physikalische Grundpraktikum*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [17] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, B. Andreotti. "Why is surface tension a force parallel to the interface?" In: *American Journal of Physics* 79.10 (2011), S. 999–1008. DOI: 10.1119/1.3619866.
- [18] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 2., überarbeitete Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2007.
- [19] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1 : Mechanik und Wärme*. 9. Auflage. Berlin: Springer, 2021.
- [20] IAPWS. *Revised Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance*. <http://www.iapws.org/relguide/Surf-H2O-2014.pdf>. 2014, abgerufen am 21.04.2023.
- [21] J. W. Drelich, L. Boinovich, E. Chibowski, C. Della Volpe, L. Holysz, A. Marmur, S. Siboni. "Contact angles: history of over 200 years of open questions". In: *Surface Innovations* 8.1-2 (2020), S. 3–27. DOI: 10.1680/jsuin.19.00007.
- [22] H. Y. Erbil. "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review". In: *Surface Science Reports* 69.4 (2014), S. 325–365. DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.09.001.
- [23] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J. W. Drelich. "Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology". In: *Surface Innovations* 5.1 (2017), S. 3–8. DOI: 10.1680/jsuin.17.00002.
- [24] E. Y. Bormashenko. *Wetting of Real Surfaces*. Reproduktion des Originals von 2013. Berlin: de Gruyter, 2013.
- [25] R. N. Wenzel. "Resistance of solid surfaces to wetting by water". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (1936), S. 988–994. DOI: 10.1021/ie50320a024.



- 
- [26] G. Wolansky, A. Marmur. “Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156.1-3 (1999), S. 381–388. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00098-9.
  - [27] A. B. D. Cassie. “Contact angles”. In: *Discuss. Faraday Soc.* 3 (1948), S. 11–16. DOI: 10.1039/DF9480300011.
  - [28] A. B. D. Cassie, S. Baxter. “Wettability of porous surfaces”. In: *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944), S. 546–551. DOI: 10.1039/TF9444000546.
  - [29] L. Gao, T. J. McCarthy. “How Wenzel and Cassie Were Wrong”. In: *Langmuir* 23.7 (2007), S. 3762–3765. DOI: 10.1021/la062634a.
  - [30] C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni, M. Morra. “An Experimental Procedure to Obtain the Equilibrium Contact Angle from the Wilhelmy Method”. In: *Oil & Gas Science and Technology - Revue d’IFP Energies nouvelles* 56.1 (2001), S. 9–22. DOI: 10.2516/ogst:2001002.
  - [31] J. Drelich. “The Effect of Drop (Bubble) Size on Contact Angle at Solid Surfaces”. In: *The Journal of Adhesion* 63.1-3 (1997), S. 31–51. DOI: 10.1080/00218469708015212.
  - [32] E. Pierce, F. Carmona, A. Amirfazli. “Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 323.1 (2008), S. 73–82. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.09.032.
  - [33] D. Gandyra. “Der Salvinia-Effekt: Lufthaltung an biologischen und biomimetischen Oberflächen”. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
  - [34] E. J. Lobaton, T. R. Salamon. “Computation of constant mean curvature surfaces: Application to the gas–liquid interface of a pressurized fluid on a superhydrophobic surface”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 314.1 (2007), S. 184–198. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.059.
  - [35] R. Sander. “Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent”. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.8 (2015), S. 4399–4981. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.
  - [36] W. Konrad, C. Apeltauer, J. Frauendiener, W. Barthlott, A. Roth-Nebelsick. “Applying Methods from Differential Geometry to Devise Stable and Persistent Air Layers Attached to Objects Immersed in Water”. In: *Journal of Bionic Engineering* 6.4 (2009), S. 350–356. DOI: 10.1016/S1672-6529(08)60133-X.
  - [37] Y. Xiang, S. Huang, P. Lv, Y. Xue, Q. Su, H. Duan. “Ultimate Stable Underwater Superhydrophobic State”. In: *Phys. Rev. Lett.* 119.5 (2017), S. 134501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.134501.
  - [38] M. Fischer. “Herstellung mikrostrukturierter, lufthaltender Oberflächen und Einfluss kollektiver Effekte auf die Stabilität der Lufthaltung”. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
  - [39] M. Mail, S. Walheim, Th. Schimmel, W. Barthlott, S. N. Gorb, L. Heepe. “Dry under water: air retaining properties of large-scale elastomer foils covered with mushroom-shaped surface microstructures”. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 13 (2022), S. 1370–1379. DOI: 10.3762/bjnano.13.113.

- [40] G. Wolschin. *Hydrodynamik*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2021.
- [41] M. A. Day. “The no-slip condition of fluid dynamics”. In: *Erkenntnis* 33.3 (1990), S. 285–296. DOI: 10.1007/BF00717588.
- [42] J. H. Spurk. *Strömungslehre : Einführung in die Theorie der Strömungen*. 9., vollständig überarbeitete Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2019.
- [43] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 23., überarbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006.
- [44] C. Lee, C.-H. Choi, C.-J. Kim. “Superhydrophobic drag reduction in laminar flows: a critical review”. In: *Experiments in Fluids* 57.12 (2016), S. 176. DOI: 10.1007/s00348-016-2264-z.
- [45] L. Prantl. “Neuere Ergebnisse der Turbulenzforschung”. In: *Z. VDI* 77 (1933), S. 104–115.
- [46] ITTC. *Recommended Procedures and Guidelines - Resistance Test*. <https://www.ittc.info/media/9595/75-02-02-01.pdf>. 2021, abgerufen am 26.05.2023.
- [47] J. Ou, B. Perot, J. P. Rothstein. “Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces”. In: *Physics of Fluids* 16.12 (2004), S. 4635–4643. DOI: 10.1063/1.1812011.
- [48] H. Li, S. Ji, X. Tan, Z. Li, Y. Xiang, P. Lv, H. Duan. “Effect of Reynolds number on drag reduction in turbulent boundary layer flow over liquid–gas interface”. In: *Physics of Fluids* 32.12 (2020), S. 122111. DOI: 10.1063/5.0027727.
- [49] T. Wu, W. Chen, A. Zhao, P. He, H. Chen. “A comprehensive investigation on micro-structured surfaces for underwater drag reduction”. In: *Ocean Engineering* 218 (2020), S. 107902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2020.107902>.
- [50] M. Xu, A. Grabowski, N. Yu, G. Kerezyte, J.-W. Lee, B. R. Pfeifer, C.-J. Kim. “Superhydrophobic Drag Reduction for Turbulent Flows in Open Water”. In: *Phys. Rev. Appl.* 13.10 (2020), S. 034056. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.034056.
- [51] C.-H. Choi, C.-J. Kim. “Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface”. In: *Phys. Rev. Lett.* 96.6 (2006), S. 066001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.066001.
- [52] C. Lee, C.-H. Choi, C.-J. Kim. “Structured Surfaces for a Giant Liquid Slip”. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 064501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.064501.
- [53] D. Byun, J. Kim, H. S. Ko, H. C. Park. “Direct measurement of slip flows in superhydrophobic microchannels with transverse grooves”. In: *Physics of Fluids* 20.11 (2008), S. 113601. DOI: 10.1063/1.3026609.
- [54] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, L. Bocquet. “Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries”. In: *Physics of Fluids* 19.12 (2007), S. 123601. DOI: 10.1063/1.2815730.
- [55] A. M. J. Davis, E. Lauga. “Hydrodynamic friction of fakir-like superhydrophobic surfaces”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 661 (2010), S. 402–411. DOI: 10.1017/S0022112010003460.

- 
- [56] A. M. J. Davis, E. Lauga. “Geometric transition in friction for flow over a bubble mattress”. In: *Physics of Fluids* 21.1 (2009), S. 011701. DOI: 10.1063/1.3067833.
  - [57] Y. Xiang, P. Fulmek, D. Platz, U. Schmid. “Temperature Dependence of Water Contact Angle on Teflon AF1600”. In: *Langmuir* 38.4 (2022), S. 1631–1637. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c03202.
  - [58] A. Gebhardt. *Additive Fertigungsverfahren : additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. 5., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. München: Hanser, 2016.
  - [59] Formlabs GmbH. *Form 3L - Ein großformatiger 3D-Drucker*. <https://formlabs.com/de/3d-printers/form-3l/>. 2023, abgerufen am 18.04.2023.
  - [60] R. Droll. “Aufbau eines bottom-up-Stereolithographie-Systems zur Herstellung von künstlichen lufthaltenden Oberflächen”. Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
  - [61] M. Köfferlein. *KLayout*. <https://www.klayout.de/intro.html>. Version 0.27.11. 11. Aug. 2022.
  - [62] D. Pires, J. L. Hedrick, A. D. Silva, J. Frommer, B. Gotsmann, H. Wolf, M. Despont, U. Dürig, A. W. Knoll. “Nanoscale Three-Dimensional Patterning of Molecular Resists by Scanning Probes”. In: *Science* 328 (2010), S. 732–735. DOI: 10.1126/science.1187851.
  - [63] Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH. *DWL66+ - The ultimate lithography research tool*. <https://heidelberg-instruments.com/wp-content/uploads/2021/02/Fact-Sheet-DWL-66-v220408.pdf>. 2023, abgerufen am 18.04.2023.
  - [64] IMT. *Institut für Mikrostrukturtechnik*. <https://www.imt.kit.edu/>. 2023, abgerufen am 26.04.2023.
  - [65] Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH. *NanoFrazor - Explore NanoFabrication*. <https://heidelberg-instruments.com/wp-content/uploads/2022/03/fact-sheet-NF-Explore.pdf>. 2023, abgerufen am 27.04.2023.
  - [66] DataPhysics Instruments GmbH. *Sessile Drop Methode*. <https://www.dataphysics-instruments.com/de/wissen/grenzflaechen-verstehen/sessile-drop-methode/>. 2023, abgerufen am 25.04.2023.
  - [67] P. Dorwarth. “Biofouling lufthaltender mikrostrukturierter Oberflächen in Wasser”. Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
  - [68] J. T. Korhonen, T. Huhtamäki, O. Ikkala, R. H. A. Ras. “Reliable Measurement of the Receding Contact Angle”. In: *Langmuir* 29.12 (2013), S. 3858–3863. DOI: 10.1021/la400009m.
  - [69] Rappl Fisch- und Wassertechnik. *Meßprinzip Saturometer*. <http://www.fischundwasser.de/messprinzip.html>. 2021, abgerufen am 21.04.2021.
  - [70] Hamilton Bonaduz AG. *Wie funktioniert die optische Sauerstoffmessung?* <https://www.hamiltoncompany.com/de/process-analytics/sensors/dissolved-oxygen/optical>. 2023, abgerufen am 26.04.2023.

- [71] KNMF. *Karlsruhe Nano Micro Facility*. <https://www.knmf.kit.edu/index.php>. 2023, abgerufen am 26.04.2023.
- [72] M. Barczewski, S. Walheim. *AIRCOAT Deliverable 2.3 - AIRCOAT Small-Scale Prototype Production Process*. Techn. Ber. Europäische Kommission, 2021.
- [73] J. Kirsten. "Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen mittels 3D-Druck und Untersuchung der Reibungsreduktion bedingt durch Lufthaltung unter Wasser". Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [74] I. Medebach. "Entwicklung einer flexiblen, lufthaltenden Oberfläche und Untersuchung der Luft-Wasser-Grenzfläche bei Überdruck". Masterthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [75] M. Fischer. "Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung lufthaltender Oberflächen durch Stereolithographie". Diplomarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [76] I. Medebach. "Überströmungsverhalten von lufthaltenden Oberflächen unter Wasser und deren diffusive Selbsterneuerung durch eine Membran". Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [77] S. Schäfer. "Superhydrophobe Lufthalteeigenschaften einer untergetauchten mikrostrukturierten Folie in Abhängigkeit der im Wasser gelösten Gase". Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [78] "Melt Rheology of Polymer Blends from Melt Flow Index". In: *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 10.3 (1984), S. 213–235. DOI: 10.1080/00914038408080271.
- [79] G. Zhuang, J. P. Kutter. "Anti-stiction coating of PDMS moulds for rapid micro-channel fabrication by double replica moulding". In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21.10 (2011), S. 105020. DOI: 10.1088/0960-1317/21/10/105020.
- [80] L. Speichermann-Jägel. "Entwicklung, Optimierung und Validierung einer großflächigen Herstellungsmethode für hierarchische, nanometerstrukturierte, funktionale Oberflächen". Dissertation (unpublished). Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [81] P.-A. Varelas, F. Oikonomou, A. Lugthart, J.-C. Minor. *AIRCOAT Deliverable 5.4 - Operational Demonstrating On Container Ship*. Techn. Ber. Europäische Kommission, 2021.
- [82] P. Lenhard. "Beobachtung der Tiefenstabilität der Lufthaltung einer mikrostrukturierten, superhydrophoben Folie unter Wasser". Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [83] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2 : Elektrizität und Optik*. 7. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.
- [84] B. Fry, C. Reas. *Processing*. <https://processing.org/>. Version 4.0.1. 9. Aug. 2022.
- [85] M. H. F. Wilkinson, F. Schut. *Digital Image Analysis of Microbes: Imaging, Morphometry, Fluorometry and Motility Techniques and Applications, Chapter 6: Segmentation techniques in image analysis of microbes*. 1. Auflage. New York: Vol. John Wiley & Sons, 1998.

- 
- [86] M. Beltri, N. Hagemeister, J. Weisheit, M. Unterreiner, C. Wilms, A. Baars, R. Droll, L. Speichermann-Jägel. *AIRCOAT Deliverable 5.2 - Field Test Report*. Techn. Ber. Europäische Kommission, 2021.
  - [87] M. Beltri, O. Georges, J. Oeffner, J. Weisheit, A. Baars, J. Geils, C. Wilms, F. Hoppe, D. Myland, R. Droll, Th. Schimmel, L. Speichermann-Jägel, S. Walheim. *AIRCOAT Deliverable 3.2 - S\* Test Report*. Techn. Ber. Europäische Kommission, 2021.
  - [88] Umweltbundesamt. *Antifouling-Mittel*. <https://www.umweltbundesamt.de/antifouling-mittel>. abgerufen am 15.06.2023.
  - [89] PPG Industries Ohio, Inc. *Antifouling & Fouling Release*. <https://www.ppgpmc.com/marine/antifouling-and-fouling-release>. 2023, abgerufen am 05.06.2023.
  - [90] HSVA. *HYKAT*. <https://www.hsva.de/facilities/hykat.html>. 2020, abgerufen am 08.06.2023.
  - [91] F. Hoppe, D. Myland, J. Oeffner, L. Speichermann-Jägel, J. Weisheit, R. Droll, M. Barczewski, S. Walheim. *AIRCOAT Deliverable 5.5 - Near-Operational Hydrodynamic Tests*. Techn. Ber. Europäische Kommission, 2021.
  - [92] G. D. Bixler, B. Bhushan. “Fluid Drag Reduction with Shark-Skin Riblet Inspired Microstructured Surfaces”. In: *Advanced Functional Materials* 23.36 (2013), S. 4507–4528. DOI: 10.1002/adfm.201203683.
  - [93] D. W. Bechert, M. Bruse, W. Hage. “Experiments with three-dimensional riblets as an idealized model of shark skin”. In: *Experiments in Fluids* 28 (2000), S. 403–412. DOI: 10.1007/s003480050400.
  - [94] Lufthansa. *Die Natur als Vorbild: Lufthansa Group und BASF bringen Sharkskin-Technologie in Serie*. <https://www.lufthansagroup.com/de/newsroom/meldungen/die-natur-als-vorbild-lufthansa-group-und-basf-bringen-sharkskin-technologie-in-serie.html>. abgerufen am 16.06.2023.
  - [95] M. Eckert. “Konzeptionierung und Bau eines Strömungskanals zum Nachweis reibungsreduzierender Eigenschaften von mikrostrukturierten Folien unter Wasser”. Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2022.
  - [96] P. Thamm. “Untersuchung der Reibungsreduktion lufthaltender Mikrostrukturen mit einem Rohrströmungskanal”. Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
  - [97] J. Birkenmaier. “Stereolithographie und Beschichtungsmethoden für lufthaltende Oberflächen und Reibungsmessung mittels Viskosimetrie”. Bachelorthesis. Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
  - [98] G. I. Taylor. “Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders”. In: *Experiments in Fluids* 223.605-615 (1923), S. 289–343. DOI: doi:10.1098/rsta.1923.0008.
  - [99] K. Kim, S. W. Park, S. S. Yang. “The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer”. In: *BioChip Journal* 2.4 (2010), S. 148–154. DOI: 10.1007/s13206-010-4210-0.

- [100] Edmund Optics. *Alles über Beugungsgitter*. <https://www.edmundoptics.de/knowledge-center/application-notes/optics/all-about-diffraction-gratings/>. abgerufen am 15.06.2023.
- [101] R. Gröger, T. Heiler, Th. Schimmel, S. Walheim. “Tip-Induced Nanopatterning of Ultrathin Polymer Brushes”. In: *Small* (2023), S. 2204962. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202204962>.
- [102] ZSW. *Dünnschichtsolarzellen und -module*. <https://www.zsw-bw.de/forschung/photovoltaik/themen/duennschichtsolarzellen-und-module.html>. abgerufen am 25.06.2023.
- [103] J. Fragoso. “Laser Structuring of Organic Optoelectronic Devices”. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [104] IAPWS. *Revised Supplementary Release on Saturation Properties of Ordinary Water Substance*. <http://www.iapws.org/relguide/Supp-sat.pdf>. 1992, abgerufen am 21.04.2023.
- [105] R. Eötvös. “Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen”. In: *Annalen der Physik* 263.3 (1886), S. 448–459. DOI: [10.1002/andp.18862630309](https://doi.org/10.1002/andp.18862630309).
- [106] A. L. Buck. “New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor”. In: *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 20.12 (1981), S. 1527–1532. DOI: [10.1175/1520-0450\(1981\)020<1527:NEFCVP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1981)020<1527:NEFCVP>2.0.CO;2).
- [107] C. V. Raman. “A Theory of the Viscosity of Liquids”. In: *Nature* 111 (1923), S. 532–533. DOI: [10.1038/111532b0](https://doi.org/10.1038/111532b0).
- [108] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. 22., aktualisierte Auflage. München: Hanser, 2022.
- [109] H. Herwig. *Strömungsmechanik - Einführung in die Physik von technischen Strömungen*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2016.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Blattoberfläche von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	6
2.2	Oberflächenspannung beim Wassertropfen. . . . .	7
2.3	Young-Modell der Benetzung. . . . .	8
2.4	Benetzungsmodelle inhomogener Oberflächen. . . . .	10
2.5	Kontaktwinkelhysterese auf chemisch inhomogener Oberfläche. . . . .	12
2.6	Mechanisches Gleichgewicht der Luft-Wasser-Grenzfläche. . . . .	13
2.7	Diffusives Gleichgewicht bei einer zylindrischen Kavität. . . . .	16
2.8	Stromlinien und Geschwindigkeitsprofil im Strömungskanal. . . . .	20
2.9	Strömungsprofil bei turbulenter Strömung. . . . .	23
2.10	Slip-Länge bei turbulenter Strömung. . . . .	25
3.1	Prinzip der LFS. . . . .	28
3.2	Prinzip von LL und t-SPL. . . . .	31
3.3	Prinzip der Kontaktwinkelmessung. . . . .	33
3.4	Beispiel einer Kontaktwinkelmessung. . . . .	34
3.5	Prinzip der Sättigungsmessung. . . . .	35
4.1	Untere Grenze der mit Laserlithographie erreichten Strukturdetails. . . . .	38
4.2	Beispiel für Laserlithographie-Master. . . . .	39
4.3	Auszug über Laserlithographie-Strukturen. . . . .	40
4.4	Auflösungstest bei der Stereolithographie. . . . .	42
4.5	Beispiel für Stereolithographie-Master. . . . .	43
4.6	Auszug der Stereolithographie-Strukturen. . . . .	44
4.7	Prinzip der Abformungsfolge. . . . .	46
4.8	Abformung: Epoxidharz-Positiv, Silikonelastomer-Negativ, Silikonelastomer-Positiv. . . . .	47
4.9	Lichtmikroskop-Aufnahmen von ZA50LT-Silikonreplikaten (P5H10 und P5H12.5.). . . . .	48
4.10	Vakuumunterstützte Thermoplast-Abformung. . . . .	49
4.11	PE-Replikate von P2.5H5 und P2.5H7.5. . . . .	51
4.12	REM-Aufnahmen von P2.5H5-Replikaten in PE aus PA401-Abformung und PE-Abformung. . . . .	52
4.13	REM-Aufnahmen von P2.5H5-Negativ in PE und daraus erhaltenem Silikon-Replikat. . . . .	52
4.14	Beschichtung mit PTFE-Partikeln. . . . .	53
5.1	Prinzipskizze des kontinuierlichen Herstellungsprozesses. . . . .	56
5.2	Prinzipskizze des Verdopplungs-Prozesses. . . . .	58

5.3	Verfugung zum 2x1-Negativ. . . . .	59
5.4	Verfugung zur ebenen Gussmatte. . . . .	60
5.5	Kachel-Prozess: Prinzipskizze und Stanzwerkzeug. . . . .	61
5.6	Verfugung beim Kachel-Prozess. . . . .	61
5.7	Vergleich der Strukturqualität. . . . .	62
5.8	Prozess zur Herstellung einer rotierbaren Gussform. . . . .	65
5.9	Kontinuierliche Herstellung einer mikrostrukturierten PE-Folie. . . . .	66
5.10	Strukturqualität der PE-Folie aus kontinuierlicher Herstellung. . . . .	67
5.11	Schutz gegen mechanische Belastung. . . . .	68
5.12	Aspektverhältnis als Kriterium bei der Silikon-Replikation. . . . .	69
5.13	Positiv-Sleeve zur Herstellung einer negativ strukturierten PE-Folie. . . .	70
5.14	Silikonelastomer-Folie aus kontinuierlicher Herstellung. . . . .	71
6.1	Theoretische Berechnungen zur kritischen Eintauchtiefe. . . . .	74
6.2	Einfluss des Säulendurchmessers auf die kritische Eintauchtiefe. . . . .	75
6.3	Messaufbau für Beobachtung der Lufthaltung. . . . .	77
6.4	Algorithmus zur Berechnung der Lufthaltung. . . . .	78
6.5	Bestimmung der kritischen Zeit. . . . .	79
6.6	Bestimmung der kritischen Eintauchtiefe über Regression. . . . .	80
6.7	Lufthaltung bei untersättigtem Wasser. . . . .	82
6.8	Anreicherung von im Wasser gelöstem Gas. . . . .	83
6.9	Messaufbau zur Lufthaltung bei Übersättigung . . . . .	84
6.10	Lufthaltung bei übersättigtem Wasser. . . . .	85
6.11	Luftverlust bei geringer Eintauchtiefe durch Übersättigung. . . . .	86
6.12	Beschichtung des Forschungsschiffes. . . . .	88
6.13	. . . . .	90
6.14	Verhinderung von Mikroalgenwachstum durch Lufthaltung. . . . .	92
6.15	Größenvergleich zwischen P25H5 und P25H50. . . . .	93
6.16	Skizze des Hydrodynamik und Kavitationstunnel (HYKAT). . . . .	94
6.17	P25H50-Folie im HYKAT. . . . .	95
6.18	Lufthaltung von P25H50 im HYKAT . . . . .	96
6.19	Kraftmessung der P25H50-Folie im HYKAT. . . . .	98
6.20	Ribletfolie zur Reibungsreduktion durch Turbulenzminderung. . . . .	100
6.21	Prinzip der Reibungsmessung im Strömungskanal durch Druckunterschiede. .	101
6.22	CAD-Modell des ebenen Kanals. . . . .	102
6.23	Prinzipskizze des Aufbaus zum ebenen Kanal. . . . .	103
6.24	Beispiel zur Auswertung einer Spiegelreflexkamera-Aufnahme. . . . .	103
6.25	Test der automatischen Auswertung anhand einer Momentaufnahme der Steighöhe und des zeitlichen Verlaufs des hydraulischen Gradienten. . .	104
6.26	Riblet-Folie im ebenen Kanal. . . . .	105
6.27	Aufbau des Rohr-Strömungskanals. . . . .	106
6.28	Probenpräparation für den Rohr-Strömungskanal. . . . .	107
6.29	Glatte Folie im Rohr-Strömungskanal. . . . .	108
6.30	P25H50-Folie im Rohr-Strömungskanal. . . . .	109
6.31	Riblet-Folie im Rohr-Strömungskanal. . . . .	110

---

6.32	Aufbau und Probengeometrie bei Taylor-Couette-Strömung. . . . .	112
6.33	Kontaktwinkelerhöhung an Polyacrylat durch FDTS-Beschichtung. . . .	114
6.34	Drehmomentmessung bei Taylor-Couette-Strömung. . . . .	115
6.35	Reibungsreduktion durch Kompartimentierung. . . . .	116
7.1	Prinzip der Rillenerstellung mittels t-SPL. . . . .	120
7.2	Lithographie von beugenden Gitterstrukturen. . . . .	121
7.3	Herstellung von mehreren mm <sup>2</sup> strukturierter Fläche mittels t-SPL. . . .	122
7.4	Abformung von Nanostrukturen. . . . .	123
7.5	Thermoplastische Abformung von Nanostrukturen. . . . .	123
7.6	Thermoplastische Nanoabformung in PA und EVAC. . . . .	124
7.7	Beugung durch abgeformte Nano-Rillen. . . . .	125
7.8	Beobachtung der Beugungsfarben im Lichtmikroskop. . . . .	126
7.9	Überprüfung der Beugungswinkel durch Laserbeschuss. . . . .	127
7.10	Laserschmelzversuche an thermoplastischen Abformungen. . . . .	129
8.1	Vorschläge für künftige Anwendungen der kontinuierlichen Mikro- und Nanoabformung. . . . .	134



# Tabellenverzeichnis

4.1	Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien und Beschichtungen. .	54
5.1	Vergleich der Gussform-Prozesse. . . . .	63
5.2	Parameter für die kontinuierliche Abformung von Mikrostrukturen. . . .	68
6.1	Zur Definition der kritischen Zeit. . . . .	81
1	Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. . . . .	xxvi
2	Hydrodynamische Einlauflänge. . . . .	xxvi





# Abkürzungsverzeichnis

ABT	Aqua Biotech Group
ACA	Fortschreitender Kontaktwinkel (Advancing Contact Angle)
AD	Avery Dennison
CML	Fraunhofer-Center für Maritime Logistik und Dienstleistungen
DO	Gelöster Sauerstoff (Dissolved Oxygen)
EVAC	Ethylenvenylacetat-Copolymer
FDTs	Perfluorododecyltrichlorsilan
HSB	Hochschule Bremen
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
LL	Laserlithographie
LD-PE	Low-Density Polyethylen
PA	Polyamid
PPA	Polyphthalaldehyd
PPG	PPG Industries
PMMA/MA	Polymethacrylmethacrylat-Methacrylat-Copolymer
RCA	Rückschreitender Kontaktwinkel (Receding Contact Angle)
REV	Revolve Media
SL	Stereolithographie
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
t-SPL	Thermische Rastersondenlithographie (Thermal Scanning Probe Lithography)



# Anhang

## Temperaturabhängige Eigenschaften von Wasser

In diesem Anhang werden empirische Formeln zur Berechnung verschiedener temperaturabhängiger Eigenschaften von Wasser beschrieben. Entgegen der Konvention wird im Hauptteil für Temperaturen in Grad Celsius (°C) die Bezeichnung  $T$  gewählt und in diesem Anhang umgekehrt  $\vartheta$  für die absolute Temperatur in Kelvin (K). Die Formeln basieren auf den entsprechenden experimentell ermittelten Werten am kritischen Punkt [104]:

$$\vartheta_c = 647,096 \text{ K}; \quad p_c = 220640 \text{ hPa}; \quad \rho_c = 322 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (1)$$

Die in den Formeln benötigte, dimensionslose sogenannte reduzierte Temperatur  $\tau$  berechnet sich aus der Temperatur  $T$  (in °C) über

$$\tau = 1 - \frac{T + 273,15}{\vartheta_c} \quad (2)$$

Im Haupttext angegebene Werte beziehen sich (wenn nicht anders angegeben) auf Laborbedingungen, d.h. unter folgenden Umgebungsparametern:

- $T_l = 20 \text{ °C}$  bzw.  $\vartheta = 293,15 \text{ K}$
- $p_l = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa} = 1,01325 \text{ bar}$
- System im Gleichgewicht, insbesondere Sättigungsgrad  $S = 1$

Am Ende des Kapitels finden sich in Tabelle 1 die Werte für ganzzahlige Temperaturen von 15 bis 25 °C.

## Oberflächenspannung von Wasser

Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung von Wasser  $\gamma$  (in mN/m) und der reduzierten Temperatur  $\tau$  wurde ursprünglich nach der Eötvösschen Regel berechnet [105]. Nach Empfehlung der IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam*) kann mit folgendem empirischen Zusammenhang die Oberflächenspannung für normal gesättigtes Wasser für Temperaturen im Intervall  $T \in [0,01 \text{ °C}, T_c]$  berechnet werden [20]:

$$\gamma = 235,8 \tau^{1,256} (1 - 0,625 \tau) \quad (3)$$

### Sättigungsdampfdruck von Wasser

Ausgehend von der Clausius-Claphyron-Gleichung findet sich ein empirischer Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf  $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$  (in mbar) und der Temperatur  $T$  nach der Arden-Buck-Gleichung im Intervall Temperaturen im Intervall  $T \in [0,01 \text{ °C}, T_c]$  [106]:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 6,1121 \exp \left( \left( 18,678 - \frac{T}{234,5} \right) \left( \frac{T}{257,14 + T} \right) \right) \quad (4)$$

### Dichte von Wasser

Die Dichte von Wasser (in  $\text{kg/m}^3$ ) ist ebenfalls temperaturabhängig und erreicht sein Maximum bei ca.  $4 \text{ °C}$  mit  $999,97 \text{ kg/m}^3$ . Für Temperaturen im Intervall  $T \in [0,01 \text{ °C}, T_c]$  empfiehlt die IAPWS folgenden empirischen Zusammenhang zur Berechnung der Dichte [104]:

$$\rho = \rho_c (1 + b_1 \tau^{1/3} + b_2 \tau^{2/3} + b_3 \tau^{5/3} + b_4 \tau^{16/3} + b_5 \tau^{43/3} + b_6 \tau^{110/3}) \quad (5)$$

Die Koeffizienten  $b_i$  können der angegebenen Quelle entnommen werden.

### Viskosität von Wasser

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  (in  $\text{mPa s}$ ) von reinen Flüssigkeiten kann mit einer Andrade-Gleichung beschrieben werden [107]. Damit lässt sich die Viskosität von Wasser folgendermaßen für Temperaturen  $T \in [0,01 \text{ °C}, 100 \text{ °C}]$  berechnen [108]:

$$\ln(\eta) = -9,644 + \left( \frac{2036,8}{T + 273,15} \right) \quad (6)$$

### Löslichkeit von Gasen in Wasser

Die Löslichkeit von Gasen wird wie im Text beschrieben durch den Henry-Koeffizienten beschrieben. Es gibt mehrere Möglichkeiten diesen zu definieren. In der vorliegenden Arbeit wird durch ihn die Proportionalität zwischen Stoffmengen-Konzentration  $c_i$  (in  $\text{mol/L}$ ) und Druck  $p_i$  (in  $\text{hPa} = \text{mbar}$ ) beschrieben und die Bezeichnung  $k_i$  (in  $\text{mol/(L mbar)}$ ) gewählt, wobei der Index für das entsprechende Gas steht. Dadurch kann die im Gleichgewicht vorliegende Sättigungskonzentration  $c_i^*$  (ebenfalls in  $\text{mol/L}$ ) berechnet und zusammen mit der gemessenen Konzentration der Sättigungsgrad berechnet werden, entweder bezogen

auf die Oberfläche oder die entsprechende Eintauchtiefe. Die Maßbezugstemperatur ist hier die Normaltemperatur  $\vartheta_{\Theta} = 298,15 \text{ K}$  bzw.  $T_{\Theta} = 25 \text{ °C}$ . Die Temperaturabhängigkeit kann über folgendes Gesetz ausgedrückt werden [35]:

$$k_i(T) = k_i(T_{\Theta}) \exp \left( \left( \frac{1}{T + 273,15} - \frac{1}{T_{\Theta} + 273,15} \right) C \right) \quad \text{mit} \quad C = \frac{d \ln(k_i)}{d(1/T)} \quad (7)$$

Die Werte für Sauerstoff bzw. Stickstoff lauten [35]:

$$\begin{aligned} \text{Sauerstoff: } k_{\text{DO}}(T_{\Theta}) &= 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/(L mbar)} & \text{und} & \quad C = 1700 \\ \text{Stickstoff: } k_{\text{DN}}(T_{\Theta}) &= 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/(L mbar)} & \text{und} & \quad C = 1600 \end{aligned} \quad (8)$$

In der vorliegenden Arbeit wird statt der Stoffmengenkonzentration die Massenkonzentration  $\beta$  (in mg/L) angegeben. Die Umrechnung erfolgt hierbei über die molare Masse  $M$  (in mg/mol). Die molaren Massen und massebezogenen Henry-Koeffizienten  $k_i^m$  (in mg/(L mbar)) bei Referenztemperatur sind:

$$\begin{aligned} \text{Sauerstoff: } M &= 32,00 \text{ g/mol} & \text{und} & \quad k_{\text{DO}}^m = 3,84 \cdot 10^{-2} \text{ mg/(L mbar)} \\ \text{Stickstoff: } M &= 28,02 \text{ g/mol} & \text{und} & \quad k_{\text{DN}}^m = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ mg/(L mbar)} \end{aligned} \quad (9)$$

In der Atmosphäre sind die Anteile von Sauerstoff ca. 20,9 % und Stickstoff ca. 78,1 %. Bei Normaldruck  $p = 1013,25 \text{ mbar}$  berechnet sich der jeweilige Partialdruck zu 211,8 mbar (Sauerstoff) bzw. 791,3 mbar (Stickstoff). Damit sind im thermodynamischen Gleichgewicht bei Normalbedingungen ( $T = 25 \text{ °C}$ ) 8,13 mg/L Sauerstoff und 14,16 mg/L Stickstoff gelöst, was der jeweiligen Sättigungskonzentration bei diesen Bedingungen entspricht.

## Hydrodynamische Einlaufänge

Das laminare oder turbulente Strömungsprofil im Strömungskanal ist nach einer gewissen Länge  $L_{\text{hyd}}$  voll ausgebildet, d.h. von  $x$  unabhängig. Bei einer turbulenten Strömung ist dies aufgrund des verbesserten Impulsaustausches quer zur Strömungsrichtung eher der Fall als bei der laminaren Strömung [109]. Die Formeln zur Berechnung der Einlaufänge finden sich in Tabelle 2.

**Tabelle 1: Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.** Diese Tabelle gibt einen Überblick über verschiedene Eigenschaften von Wasser bei ganzzahligen Temperaturen von 15 bis 25 °C.

$T$ °C	$\gamma$ mN/m	$p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ hPa	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$\eta$ mPa s
15,0	73,49	17,05	999,05	1,13
16,0	73,34	18,18	998,90	1,11
17,0	73,19	19,38	998,73	1,08
18,0	73,04	20,64	998,55	1,05
19,0	72,89	21,97	998,36	1,03
20,0	72,74	23,38	998,16	1,00
21,0	72,58	24,87	997,95	0,98
22,0	72,43	26,44	997,72	0,96
23,0	72,28	28,10	997,49	0,94
24,0	72,13	29,84	997,25	0,91
25,0	71,97	31,69	997,00	0,89

**Tabelle 2: Hydrodynamische Einlaufänge.** In dieser Tabelle finden sich die Formeln für die hydrodynamische Einlaufänge für turbulente bzw. laminare Strömung sowie Rundrohr und ebenen Kanal abhängig von der jeweiligen Reynoldszahl.

	Laminare Strömung	Turbulente Strömung
Rundrohr	$\frac{L_{\text{hyd}}}{D} = \frac{0,6}{1+0,056 \text{Re}_D/0,6} + 0,056 \text{Re}_D$	$4,4 \text{Re}_D^{1/6}$
Ebener Kanal	$\frac{L_{\text{hyd}}}{H} = \frac{0,45}{1+0,041 \text{Re}_H/0,45} + 0,041 \text{Re}_H$	$8,8 \text{Re}_H^{1/6}$



## Betreute studentische Arbeiten

- Jakob Kirsten: „Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen mittels 3D-Druck und Untersuchung der Reibungsreduktion bedingt durch Lufthaltung unter Wasser“, Bachelorarbeit, 2021
- Philipp Lenhard: „Beobachtung der Tiefenstabilität der Lufthaltung einer mikrostrukturierten, superhydrophoben Folie unter Wasser“, Bachelorarbeit, 2021
- Simon Schäfer: „Superhydrophobe Lufthalteeigenschaften einer untergetauchten mikrostrukturierten Folie in Abhängigkeit der im Wasser gelösten Gase“, Bachelorarbeit, 2021
- Marius Eckert: „Konzeptionierung und Bau eines Strömungskanal zum Nachweis reibungsreduzierender Eigenschaften von mikrostrukturierten Folien unter Wasser“, Bachelorarbeit, 2022
- Johannes Birkenmaier: „Stereolithographie und Beschichtungsmethoden für lufthaltende Oberflächen und Reibungsmessung mittels Viskosimetrie“, Bachelorarbeit, 2023