



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5583

**Tropfenausbreitung -
ein Beispiel für die
Behandlung bewegter
Kontaktlinien**

P. Ehrhard

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik

Mai 1995

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5583

Tropfenausbreitung - ein Beispiel für die Behandlung bewegter Kontaktlinien *

Peter Ehrhard

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik

*von der Fakultät für Maschinenbau
der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Habilitationsschrift

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Tropfenausbreitung - ein Beispiel für die Behandlung bewegter Kontaktlinien

Ausgehend von den mikroskopischen Gegebenheiten an bewegten Kontaktlinien werden Verträglichkeitsbedingungen abgeleitet, welche eine Behandlung solcher Probleme im Rahmen der Kontinuumsmechanik ermöglichen. Die abgeleitete Methode wird auf das Beispiel eines sich ausbreitenden, rotationssymmetrischen Tropfens angewandt. Der Tropfen sitzt hierbei auf/unter einer horizontalen Platte, welche relativ zur Umgebungstemperatur erwärmt/gekühlt werden kann. Somit sind kapillare und thermokapillare Kräfte, viskose Effekte und die Schwerkraft für die Tropfenentwicklung verantwortlich. Die Benetzung wird über einen dynamische Kontaktwinkel modelliert. Unter Verwendung der sog. Dünnfilm-Approximation kann dann eine Entwicklungsgleichung für die Tropfenkontur $h(r,t)$ abgeleitet werden. Den theoretischen Aussagen werden experimentelle Befunde bei variiertem Schwerkrafteinfluß, variiertem Plattentemperatur und variiertem Benetzungsverhalten gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß das theoretische Modell in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Beobachtungen steht.

Abstract

Spreading of drops - an example for the treatment of moving contact lines

Given the microscopic phenomena in the vicinity of moving contact lines, we derive conditions which allow for a theoretical treatment of such problems within the frame of continuum mechanics. This method is applied to a spreading axisymmetric droplet. The droplet is positioned on/below a horizontal plate which might be uniformly heated/cooled with respect to the ambient gas temperature. Therefore, capillary and thermocapillary forces, viscous effects and gravity forces are responsible for the development of the drop. The wetting characteristics is modelled using a dynamic contact angle. Using lubrication approximation it is possible to derive an evolution equation for the drop contour $h(r,t)$. Theoretical predictions are compared to experimental results, while the influence of gravity, the temperature of the plate and the wetting characteristics have been varied. This comparison demonstrates that for most conditions the theoretical model gives good agreement with the respective experimental observations.

Inhalt

1.0 Einleitung	1
2.0 Physik der bewegten Grenzfläche	4
2.1 Mikroskopische Aspekte	4
2.2 Makroskopische Aspekte	16
2.3 Stabilitätsprobleme an bewegten Kontaktlinien	29
3.0 Tropfenausbreitung auf oder unter der beheizten Platte	36
3.1 Einleitung	36
3.2 Theorie	43
3.2.1 Mathematische Formulierung	43
3.2.2 Skalierung und Dünnfilm-Approximation	47
3.2.3 Ableitung der Entwicklungsgleichung	50
3.2.4 Das Problem kleiner Kapillaritätsszahlen	53
3.2.5 Ergebnisse: isotherme Tropfenausbreitung	55
3.2.6 Ergebnisse: nichtisotherme Tropfenausbreitung	66
3.3 Experimente	75
3.3.1 Versuchsaufbau	75
3.3.2 Vorüberlegungen und Vorexperimente	80
3.3.3 Ergebnisse für Silikonöl/Glas	87
3.3.4 Ergebnisse für Paraffinöl/Glas	98
3.3.5 Dreidimensionale Effekte	102
3.4 Diskussion und Zusammenfassung	106
4.0 Literatur	111

1.0 Einleitung

Bei vielen Prozessen in der Technik wird die Beschichtung von Oberflächen mit Hilfe sich ausbreitender Flüssigkeiten erreicht. Eines von zahlreichen Beispielen ist die Schmelzplattierung. Hier wird in einem ersten Schritt metallisches Pulver auf den Festkörper aufgebracht. Im nächsten Schritt wird dieses Pulver durch Zufuhr von Wärme erschmolzen, während das Trägermaterial fest bleibt. Für die Schmelze wird dann eine möglichst schnelle und gleichmäßige Ausbreitung auf dem Festkörper angestrebt. Nach der Abkühlung erstarrt die Schmelze zur gewünschten festen Beschichtung. Der Zeitaufwand bei diesem Prozeß und die Homogenität der erhaltenen festen Schicht sind wesentlich durch die Ausbreitung der Flüssigkeit bestimmt. Das Verständnis der Flüssigkeitsausbreitung bei gegebenenfalls inhomogenem Temperaturfeld stellt somit die Basis dar, um den Zeitaufwand des Prozesses und die Qualität der Beschichtung zu optimieren.

Eine Klasse weiterer Beispiele sei hier aufgeführt. Das Besprühen von Flächen mit Flüssigkeitstropfen stellt die Basis für viele Beschichtungsprozesse in der Technik dar. Das Spritzlackieren, aber auch andere Verfahren zur Beschichtung elektronischer oder optischer Bauteile beruhen auf diesem Prinzip. Naturgemäß wird hier wiederum eine Beschichtung des Trägers bei konstanter Schichtdicke angestrebt. Dies ist entscheidend um die mechanischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften der Schicht überall gleichmäßig zu erhalten. Die aufgesprühten Tropfen müssen demnach möglichst schnell zerfließen, um eine homogene Schicht zu formen. Die feste Schicht entsteht in der Folge durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch chemisch bedingtes Aushärten der Flüssigkeit. Eine Optimierung der Ausbreitung der Tröpfchen, beispielsweise durch geeignete Temperaturgebung, kann auch hier das Ergebnis der Beschichtung

wesentlich verbessern.

Die Bewegung einer Phasengrenze, beispielsweise Gas/Flüssigkeit, entlang einer festen Wand ist demnach eine Erscheinung, die häufig in Strömungsproblemen auftritt. Man denke weiterhin an das Fluten von trockenen Rohren oder Behältern, die Wechselwirkung von Wellen freier Flüssigkeitsspiegel mit festen Rändern in Natur und Technik oder an Zweiphasenströmungen. Diese sog. "bewegten Kontaktlinien" sind häufig dann im Strömungsproblem vorhanden, wenn freie Grenzflächen vorliegen. Freie Grenzflächen sind Berandungen des Fluids, welche nicht fest vorgegeben sind, sondern sich nach physikalischen Gegebenheiten einstellen. Bewegen sich diese freien Grenzflächen in der Zeit, so bewegen sich zwangsläufig auch ihre Berührungslinien mit festen Berandungen - dies sind folglich bewegte Kontaktlinien.

Die Kontaktlinie selbst stellt bei genauerer Betrachtung einen Grenzfall der Kontinuumsmechanik dar; in der Umgebung der Kontaktlinie geht die Dicke der Fluidschicht gegen null. Dies bedeutet, daß in unmittelbarer Umgebung der Kontaktlinie Fluidschichten in der Größenordnung einiger Moleküle vorliegen. Wir können deshalb nicht erwarten, daß die Dynamik solch dünner Fluidschichten allein durch die Gleichungen der Kontinuumsmechanik beschrieben wird. Es liegt nahe, daß die mikroskopischen Details um die Kontaktlinie nur durch Betrachtungen mit den Methoden der molekularen Physik aufzulösen sind. In einigem Abstand ist die Dynamik des Fluids sicherlich wieder durch die kontinuumsmechanischen Gleichungen beschrieben.

Ausgehend von dem oben Gesagten, hat die vorliegende Arbeit das folgende Anliegen: Wir wollen Verträglichkeitsbedingungen ableiten, welche für die Kontinuumsmechanik zu stellen sind, um das Grenzproblem bewegter Kontaktlinien in vernünftiger Näherung zu

behandeln. Hierzu wollen wir uns in Abschnitt 2.1 für allgemeine Geometrie zunächst über die mikroskopischen Gegebenheiten Klarheit verschaffen. Wir werden dann in Abschnitt 2.2 eine Brücke zwischen den molekularen und den makroskopischen Aspekten aufbauen mit der Zielsetzung, eine Methode für die Behandlung solcher Probleme mit Hilfe der Kontinuumsmechanik abzuleiten.

Die Methode werden wir dann in Abschnitt 3 am Beispiel eines sich ausbreitenden Tropfens anwenden. Hier beschränken wir uns auf ein zweidimensionales, rotationssymmetrisches Problem. Dies erscheint bei der Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen als vernünftige Vereinfachung. Es wird sich zeigen, daß die durchgeführte Modellierung in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Befunden ist. Die Kontinuumsmechanik ist damit geeignet, solche Grenzprobleme mit guter Genauigkeit zu behandeln.

2.0 Physik der bewegten Grenzfläche

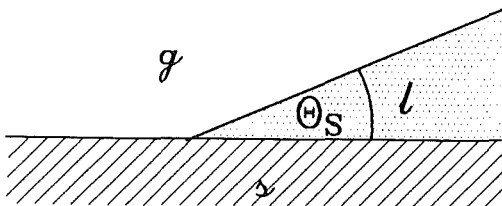
2.1 Mikroskopische Aspekte

Bringen wir eine Flüssigkeit (l) auf einen Festkörper (ϕ) auf, so lassen sich verschiedene Möglichkeiten bei der Benetzung beobachten (vgl. Abb. 2-1).

a) Es liegt partielle Benetzung vor. Diese ist dadurch ausgezeichnet, daß sich zwischen Flüssigkeit (l), Gas (g) und Festkörper (ϕ) an der Kontaktlinie ein stationäres Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht ist charakterisiert durch einen stationären Kontaktwinkel θ_s zwischen der l/g -Grenzfläche und der ϕ/l -Grenzfläche. Kleine Kontaktwinkel korrespondieren mit gut benetzenden Flüssigkeiten, große Kontaktwinkel (im Grenzfall bis 180°) kennzeichnen schlecht (nicht) benetzende Flüssigkeiten.

b) Es liegt vollständige Benetzung vor. In diesem Fall breitet sich die Flüssigkeit unbeschränkt aus, bis schließlich ein dünner Flüssigkeitsfilm entsteht. Dieses Phänomen kann als Grenzfall $\theta_s \rightarrow 0$ aufgefaßt werden. Ein Übergang von partiellem zu vollständigem Benetzen kann bei vorgegebenem Stoffsystem bei Änderung des Temperaturniveaus beobachtet werden. Solche sog. Benetzungsübergänge werden beispielsweise von de Gennes (1985) erläutert.

a) $t \rightarrow \infty$:



b) $t \rightarrow \infty$:

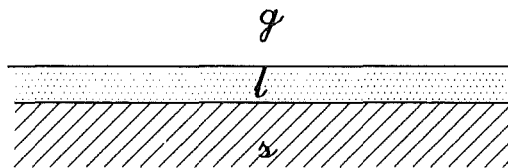


Abb. 2-1: Grundsätzliche Formen der Benetzung. a) partielles Benetzen, b) vollständiges Benetzen.

Wir wollen die Formen der Benetzung nun auf molekularer Ebene verstehen. Streng genommen betrachten wir in Abb. 2-1 ein dreiphasiges System aus Festkörper (ϕ), Flüssigkeit (ℓ) und Gas (g), wobei die Gasphase auch aus verdampfter Flüssigkeit bestehen kann. Eine Verallgemeinerung hin zu einem System aus zwei nicht mischbaren Fluiden (ℓ_1, ℓ_2) und einem Festkörper (ϕ) ist bei gleicher Argumentation möglich. Die Wechselwirkung zwischen Festkörper- und Flüssigkeitsmolekülen ist es, welche die Benetzung antreiben kann. Bei Fortschreiten der Benetzungsfront müssen aber die Gasmoleküle von der Festkörperoberfläche verdrängt werden. Die Wechselwirkung von Gas- und Festkörpermolekülen ist folglich der hemmende Effekt. Wenn die Benetzung fortschreitet, so sind die Anziehungskräfte zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen stärker als diejenigen zwischen Gas- und Festkörpermolekülen. Der Zustand der partiellen Benetzung (a) ist demgemäß Ausdruck eines Gleichgewichts dieser Kräfte. Bereits Young (1805) hat die entsprechende Beziehung

$$\sigma_{\phi g} - \sigma_{\phi \ell} = \sigma_{\ell g} \cos \theta_s \quad (2.1)$$

abgeleitet, wobei σ_{ij} die Grenzflächenspannung an den i/j -Grenzflächen darstellt. Das Ungleichgewicht dieser Kräfte führt im Fall der vollständigen Benetzung hingegen zum unbegrenzten Fortschreiten der Benetzungsfront.

Wir sind bisher ausgegangen von einem idealisierten, keilförmigen Verlauf der Flüssigkeitshöhe zur Kontaktlinie hin mit definiertem Kontaktwinkel θ_s (vgl. Abb. 2-1). De Gennes (1985) zeigt, daß auf einer molekularen Längenskala erhebliche Abweichungen hiervon auftreten können. So führen weitreichende (anziehende) Van-der-Waals-Kräfte zu der in Abb. 2-2a gezeigten Grenzflächenkontur. Diese Kräfte sind verursacht durch eine gegenseitige Polarisierung der

Moleküle. Hierbei ist die Schichtdicke e der Flüssigkeit, unterhalb welcher sich diese intermolekularen Kräfte merklich auswirken, typischerweise in der Größenordnung einiger Moleküldurchmesser. Ähnliche Auswirkungen wie die weitreichenden Van-der-Waals-Kräfte haben elektrostatische Kräfte, wie sie zwischen geladenen Molekülen (Ionen) oder polaren Molekülen wirken. Eine Abweichung von der Keilgeometrie in Form eines vorauslaufenden Flüssigkeitsfilmes (vgl. Abb. 2-2b) ist für starke Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen nachgewiesen worden. Auch hier ist die Dicke des Filmes e in der Größenordnung einiger Moleküle. Aus den Situationen in Abb. 2-2 wird deutlich, daß bei der Definition des Kontaktwinkels eine makroskopische Längenskala zweckmäßig ist. Den makroskopischen Kontaktwinkel θ wollen wir auf einer Längenskala von einigen μm definieren. Er ist folglich im Labor mit Hilfe optischer Standardmethoden meßbar. Die mikroskopischen Verhältnisse hingegen, auf einer molekularen Längenskala, können hiervon erheblich abweichen. Sie sind zudem durch die Molekülbewegungen unscharf und müssen mit Hilfe statistischer Methoden betrachtet werden.

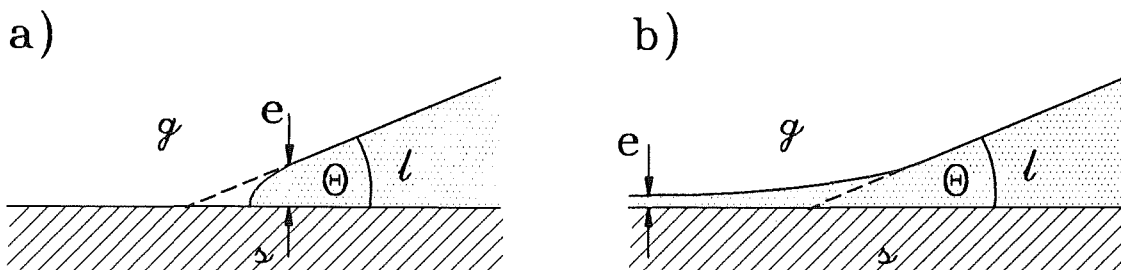


Abb. 2-2: Makroskopische und mikroskopische Profile bei Fortschreiten einer Benetzungsfrent. a) Wirkung anziehender Molekülkräfte, b) vorauslaufender Flüssigkeitsfilm.

Wie beispielsweise von Cazabat (1987) diskutiert, können wir bei der Benetzung noch weitere Einflüsse feststellen. Setzen wir voraus, daß der Dampfdruck der Flüssigkeit in unserem Stoffsystem klein ist, so werden sich im Gas kaum Flüssigkeitsmoleküle befinden. Man spricht dann von "trockener" Benetzung. Demgegenüber führt ein höherer Dampfdruck in der Flüssigkeit zu stärkerer Verdampfung. Im Gas vor der Benetzungsfront befindet sich deshalb eine beträchtliche Anzahl von Flüssigkeitsmolekülen. Diese Flüssigkeitsmoleküle im Gas werden bei Wandkontakt aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit den Festkörpermolekülen auf dem Festkörper adsorbiert. Sie bilden einen Flüssigkeitsfilm auf dem Festkörper vor Ankunft der eigentlichen Benetzungsfront. Die Benetzungsfront schreitet deshalb, mikroskopisch betrachtet, auf einem bereits bestehenden, kondensierten Flüssigkeitsfilm fort. Man spricht dann von "feuchter" Benetzung.

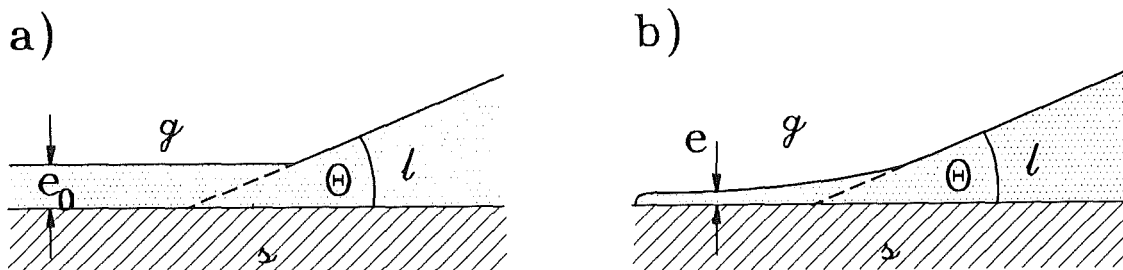


Abb. 2-3: Benetzung bei a) Existenz eines vorweg kondensierten Flüssigkeitsfilms (feuchte Benetzung) und b) ohne Existenz eines solchen Filmes (trockene Benetzung).

Die obige Diskussion kann anhand von Experimenten belegt werden. In einem Flüssigkeit/Dampf/Festkörper-System hat Hardy (1919) erstmals den Nachweis eines kondensierten Flüssigkeitsfilms vor Ankunft der makroskopischen Benetzungsfront (feuchte Benetzung) erbracht. Aus dem Entstehungsmechanismus dieses Films folgt, daß die

Filmdicke e_0 (vgl. Abb. 2-3a) maßgeblich durch den Dampfdruck in der Flüssigkeit als äußerem Parameter bestimmt ist. Man findet typischerweise Filmdicken bis 1000 \AA . Das Fortschreiten der makroskopischen Benetzungsfront über diesem Flüssigkeitsfilm wird nun ausschließlich durch Kapillarkräfte an der l/g -Grenzfläche kontrolliert. Ein makroskopischer Kontaktwinkel θ kann definiert werden, mikroskopisch betrachtet fehlt die Kontaktlinie hingegen gänzlich. Nach Bingham & Saweris (1938) und Bascom et al. (1978) zeigt sich weiter, daß auch im Falle nicht verdampfender Flüssigkeiten (trockene Benetzung) der makroskopischen Kontaktlinie ein mikroskopischer Flüssigkeitsfilm vorausläuft. Die Dicke e (vgl. Abb. 2-3b) liegt typisch bei einigen 10 \AA , also deutlich unter der Filmdicke bei feuchter Benetzung ($e \ll e_0$). Die Entstehung und Entwicklung dieses Films ist aufgrund seiner geringen Dicke von weitreichenden Van-der-Waals-Kräften beeinflusst. Er entwickelt sich völlig unabhängig vom Fortschreiten der darüber liegenden makroskopischen Benetzungsfront. Makroskopisch können wir bei dieser Geometrie einen Kontaktwinkel θ definieren.

Die Physik von dünnen, vorauslaufenden Flüssigkeitsfilmen ist Gegenstand aktueller Forschung. Übersichtsartikel finden sich bei de Gennes (1985) und Cazabat (1992). Die Ausbreitung der Filme kann experimentell auf Festkörpern studiert werden, welche auf einer molekularen Längenskala glatt sind. Heslot et al. (1989), Cazabat et al. (1990, 1991) und Fraysse et al. (1993) haben solche Experimente für das Fortschreiten der Benetzungsfront in Kapillarrohren bzw. die Ausbreitung von sehr kleinen Tropfen auf Platten durchgeführt. Für die hochauflösende Vermessung der Filmdicke verwenden diese Experimentatoren ein optisches Verfahren, die sog. Ellipsometrie, welche die Filmdicke bis zu einer Genauigkeit von etwa 1 \AA auflöst.

Basierend auf solchen Experimenten sind von de Gennes (1985), de Gennes & Cazabat (1990) und Cazabat et al. (1990, 1991) Modelle für die molekularen Wechselwirkungen abgeleitet worden.

Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, daß diese Filme auf einer molekularen Skala terrassenartige Profile bilden, wie sie in Abb. 2-4 in ihrer zeitlichen Entwicklung gezeigt sind. Eine einzelne Lage von Flüssigkeitsmolekülen ($e \cong 6\text{\AA}$) läuft schon nach kurzer Zeit (Abb. 2-4a) der makroskopischen Flüssigkeitsschicht voraus, und zwar um eine makroskopische Distanz (typisch einige mm). Für spätere Zeiten findet man zusätzlich die Ausbreitung einer zweiten und weiterer Lagen von Flüssigkeitsmolekülen. Dies ist in Abb. 2-4b durch weitere Stufen des Profils mit jeweils einer Höhe von etwa einem Moleküldurchmesser

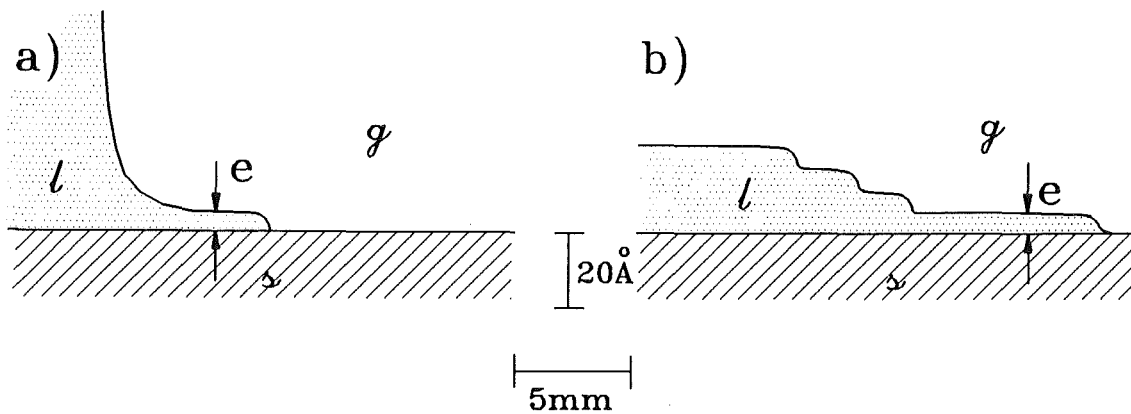


Abb. 2-4: Terrassenartiges Fortschreiten eines dünnen, vorauslaufenden Flüssigkeitsfilmes nach Heslot et al. (1989) in seiner zeitlichen Entwicklung. a) 8h, b) 118h.

zu erkennen. Es zeigt sich eine strenge Strukturierung der Flüssigkeit in Form einzelner, geschichteter Moleküllagen innerhalb dieses vorauslaufenden Flüssigkeitsfilms. Die Ausbreitungsgesetze der einzelnen Moleküllagen erlauben, die dominanten Wechselwirkungen der

Moleküle zu identifizieren. Der antreibende Mechanismus für die Bildung und Ausbreitung des Films sind weitreichende Van-der-Waals-Kräfte für die oberen Moleküllagen, während für die unterste Moleküllage zusätzlich nah wirkende molekulare Kräfte eine Rolle spielen. Der hemmende Mechanismus ist die flüssig/flüssig-Reibung (viskose Reibung) sowie die flüssig/fest-Reibung in den wandnahen Lagen. Während der Effekt der viskosen Reibung in den hydrodynamischen Gleichungen berücksichtigt ist, sind die übrigen molekularen Wechselwirkungen von der Hydrodynamik nicht erfaßt. Es gilt folglich festzuhalten, daß bei der Benetzung stets dünne Flüssigkeitsfilme auftreten. Ihre Berechnung liegt aber außerhalb der Möglichkeiten einer rein kontinuumsmechanischen Behandlung.

Ähnliche Schlußfolgerungen wie aus den oben angeführten Experimenten haben Koplik et al. (1989), Thompson & Robbins (1989) und Yang et al. (1993) aus vollständig numerischen Simulationen der Molekülbewegungen, der sog. Moleküldynamik (MD), gezogen. Diese Autoren betrachten typischerweise einige tausend Flüssigkeitsmoleküle, welche in Kontakt mit dem Gitter eines Festkörpers gebracht werden. Es werden Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülen, d.h. Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsmolekülen selbst und zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen, formuliert. Dies geschieht im Falle der Flüssigkeit beispielsweise mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials, welches eine vernünftige Beschreibung der Wechselwirkung inerter, nicht ionisierter, nicht polarer, sphärischer Flüssigkeitsmoleküle ergibt. Nach Green (1960) gilt für dieses Potential bei nicht zu kleinem Abstand r der Moleküle die Näherung

$$\Phi_{FF}(r) \cong -\frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}}. \quad (2.2a)$$

Hieraus kann ersehen werden, daß bei großen Molekülabständen die Anziehung aufgrund der gegenseitigen Polarisierung der Flüssigkeitsmoleküle bestimmend ist (Van-der-Waals-Kräfte). Bei Annäherung nimmt das Potential gemäß $\Phi \propto r^{-6}$ ab. Für sehr kleine Molekülabstände werden jedoch die abstoßenden Kräfte dominant, welche auf eine Wechselwirkung der Elektronenhüllen zurückgeführt werden können. Die Konstanten c_1, c_2 sind für eine ganze Reihe von Molekülen nach der Methode von Lennard-Jones (1931) bestimmt worden. Die Berücksichtigung komplexer Flüssigkeitsmoleküle wie beispielsweise Dipolmoleküle oder Kettenmoleküle ist durch Einführung ähnlicher (meist komplexer) Wechselwirkungen möglich (vgl. Yang et al. (1993)).

Bei der Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Festkörpermolekülen der Wand ist zu berücksichtigen, daß die Festkörpermoleküle in ein elastisches Gitter eingebunden sind. Durch Integration der elastischen Kräfte ergibt sich nach Abraham (1978) im einfachsten Fall für die Wechselwirkung ein Potential der Form

$$\Phi_{WF}(r) \cong -\frac{c_3}{r^4} + \frac{c_4}{r^{10}} \quad (2.2b)$$

Auch hier sind verbesserte und realistischere Modelle für die Wechselwirkung von Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen in der Literatur bekannt (vgl. Abraham (1978)). Mit bekannter Kraftwirkung auf die Einzelmoleküle wird dann gemäß dem Newtonschen Gesetz die Molekülposition durch Zeitintegration numerisch ermittelt und verfolgt. Thermische Randbedingungen werden in diesem Kontext durch Vorgabe definierter Brownscher Molekularbewegung an den Festkörpermolekülen des Randes realisiert. Die Vorgabe kinematischer Randbedingungen entfällt vollständig. Auf molekularer Ebene ist die Wirkung der festen Ränder auf die Flüssigkeit durch die Wechselwirkung von Festkörper- und Flüssigkeitsmolekülen (vgl. Gl. (2.2b))

vollständig beschrieben. Umgekehrt erlaubt das Verhalten der Flüssigkeitsmoleküle an den Rändern nach entsprechenden Mittelungen Rückschlüsse auf die makroskopische (kinematische) Randbedingung.

In allen Fällen gelingt es mit erheblichem numerischen Aufwand, die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle, gegebenenfalls Übergänge in oder aus der Dampfphase, sowie die entsprechenden Wechselwirkungen mit den Gittern fester Ränder im Detail zu simulieren. Ist die Bewegung der Einzelmoleküle bekannt, wird in natürlicher Weise das Verhalten makroskopischer Flüssigkeitsportionen zugänglich. Die Bewegung des Kontinuums wird somit erhalten aus einer Mittelung über eine größere Anzahl von Molekülen, wobei die Anzahl im wesentlichen die räumliche Auflösung festlegt. Eine weitere Mittelung in der Zeit eliminiert schließlich die thermisch bedingten, statistischen Fluktuationen der Moleküle. Begrenzt durch den Rechenzeitbedarf solcher Simulationen sind derzeit Molekülzahlen von ca. 20 000 die Obergrenze, wobei zusätzlich eine Begrenzung der simulierten Zeit zwingend ist. Somit sind nur Kurzzeitsimulationen bis 10^{-9} s für kleine Systeme von typisch 200 Å Abmessung möglich. Die MD-Simulationen eignen sich folglich dazu, den Übergangsbereich zwischen molekularen Vorgängen und kontinuumsmechanischen Betrachtungen detailliert zu studieren. Dieser Bereich erlaubt, gerade die Wechselwirkungen mit festen Wänden oder Details an bewegten Phasengrenzen näher zu betrachten.

Die Untersuchungen von Bitsanis et al. (1987) bzw. Koplík et al. (1989) zu Zwangsströmungen von Flüssigkeiten wie der Couette- oder der Poiseuille-Strömung mit Hilfe der MD-Simulationen reproduzieren die makroskopischen Eigenschaften dieser Strömungen. Im Detail berechnen diese Autoren die Profile der Geschwindigkeit und Schubspannung aus den Molekülbewegungen. Weiterhin werden Aussagen

über molekulare Details in Wandnähe ermöglicht. Die Autoren finden für beide Fälle, daß die Haftbedingung im kontinuumsmechanischen Sinne in natürlicher Weise erfüllt ist, indem die gemittelte tangentielle Molekülgeschwindigkeit der wandnächsten Moleküllage den Wert der Wandgeschwindigkeit annimmt. Die Normalkomponente der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle verschwindet im Mittel durch die Anwesenheit der (im zeitlichen Mittel) ortsfesten Wandmoleküle. Die MD-Simulation ist ähnlich erfolgreich von Mareschal et al. (1988) auf das Rayleigh-Bénard-Problem und von Bitsani et al. (1987) auf Strömungen durch poröse Medien angewandt worden.

Einzelheiten in der Umgebung von bewegten Kontaktlinien können mittels der MD-Simulation ebenfalls untersucht werden. Thompson & Robbins (1989) bzw. Koplek et al. (1989) betrachten Zwei-Fluid-Systeme in einer Couette- bzw. Poiseuille-Konfiguration. Wir wollen exemplarisch die Ergebnisse von Koplek et al. (1989) für ein zweidimensionales Poiseuille-Problem (vgl. Abb. 2-5) diskutieren.

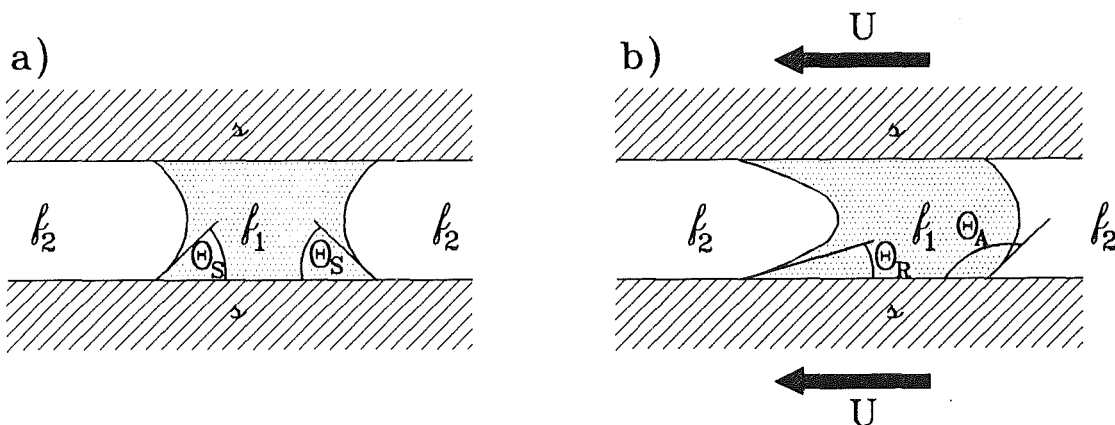


Abb. 2-5: Ebene Geometrie zur Untersuchung bewegter Kontaktlinien mittels MD-Simulation nach Koplek et al. (1989).
a) stationäre Kontaktlinie, b) bewegte Kontaktlinie.

Koplik et al. (1989) finden, daß die Haftbedingung an der Wand für weite Bereiche auch unter molekularen Maßstäben erfüllt ist. In unmittelbarer Umgebung der ℓ_1/ℓ_2 -Grenzfläche zeigt sich jedoch, daß die gemittelten Molekülgeschwindigkeiten in einem Umkreis von typisch 5 Moleküldurchmessern um die Kontaktlinie erheblich von der Geschwindigkeit der Wand abweichen. Das Geschwindigkeitsfeld in der Umgebung der Kontaktlinie ist im übrigen konsistent mit den analytischen Überlegungen von Dussan V. & Davis (1974) (vgl. Absatz 2.2). In den Simulationen von Koplik et al. (1989) besitzt Fluid 1 eine starke Wechselwirkung mit der Wand, wie es für gut benetzende Flüssigkeiten typisch ist. Fluid 2 hingegen besitzt eine schwache Wechselwirkung mit der Wand. Es repräsentiert folglich eine schlecht benetzende Flüssigkeit oder ein Gas. Die Autoren finden, daß der Kontaktwinkel von Fluid 1 beim Benetzen θ_A (vgl. Abb. 2-5b) mit steigender Geschwindigkeit der Kontaktlinie U anwächst. Umgekehrt fällt der Kontaktwinkel bei Rückzug von Fluid 1 θ_R mit wachsendem U . Somit sind die Kontaktwinkel im dynamischen Fall, beim Benetzen und beim Rückzug von Fluid 1, deutlich verschieden. Für die statische Kontaktlinie gehen im übrigen beide, θ_A und θ_R , in den statischen Kontaktwinkel θ_S über (vgl. Abb. 2-5a). Leider reichen die Daten von Koplik et al. (1989) nicht aus, um die Abhängigkeiten $\theta_A(U)$ bzw. $\theta_R(U)$ abzuleiten. Die Ergebnisse aus den MD-Simulationen sind aber vollständig konsistent mit den makroskopischen, experimentellen Beobachtungen bezüglich dynamischer Kontaktwinkel, welche wir in Abschnitt 2.2 diskutieren wollen.

Thompson & Robbins (1989) finden in der Couette-Konfiguration ähnliche Abhängigkeiten des makroskopischen Kontaktwinkels von der Geschwindigkeit U der Kontaktlinie. Sie setzen allerdings, im Gegensatz zu Koplik et al. (1989), identische ℓ_1/ℓ_2 -Wechselwirkungen

für beide Fluide voraus. So erhalten sie in ihren Simulationen einen konstanten (von U unabhängigen) mikroskopischen Kontaktwinkel. Ihre Schlußfolgerungen bezüglich der Gültigkeit der Haftbedingung in unmittelbarer Umgebung der bewegten Kontaktlinie sind deckungsgleich mit denjenigen von Koplík et al. (1989).

Die Tropfenausbreitung auf einer horizontalen, festen Platte ist Gegenstand einer jüngeren MD-Simulation von Yang et al. (1993). Bei Variation der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen finden sie ein ganzes Spektrum von Ausbreitungsarten: mit steigender Anziehungskraft kommt partielles Benetzen mit fallendem Kontaktwinkel, vollständiges Benetzen und terrassenartiges Benetzen. Letzteres ist charakterisiert durch die Ausbildung von ausgeprägten Moleküllagen, welche qualitativ ähnlich zu den experimentellen Beobachtungen von Heslot et al. (1989) sind (vgl. Abb. 2-4). Das Ausbreitungsgesetz der Moleküllagen in der Zeit, $a \propto \sqrt{\log t}$, stimmt hingegen nicht mit den experimentell gefundenen Zeitgesetzen überein. Cazabat et al. (1991) finden im Experiment das diffusive Gesetz $a \propto \sqrt{t}$. Diese Diskrepanzen sind auf zu einfache Molekülstrukturen bei den MD-Simulationen oder auf zu kleine Molekülzahlen bei der theoretischen Betrachtung zurückzuführen. Ein experimenteller Tropfen besteht typischerweise aus 10^{10} mal mehr Molekülen als der simulierte Tropfen. Zusätzlich sind häufig große, komplexe Moleküle (Polymere) in den Experimenten verwendet worden. Trotz dieser Unterschiede zeigen die MD-Simulationen alle in Experimenten beobachteten Typen der Benetzung in erstaunlich präziser Form auf: partielle Benetzung, vollständige Benetzung, terrassenförmige Benetzung.

2.2 Makroskopische Aspekte

Wir haben bisher die mikroskopischen Details in der Umgebung unbewegter und bewegter Kontaktlinien diskutiert. Für eine Berechnung der Strömung auf beiden Seiten der Kontaktlinie müssen wir die makroskopische Eigenschaften kennen. Die makroskopischen Eigenschaften sind es, welche über die Randbedingungen in eine kontinuumsmechanische Behandlung eingehen.

Eine erste theoretische Betrachtung der Strömung in der Umgebung bewegter Kontaktlinien ist von Huh & Scriven (1971) durchgeführt worden. Für eine zweidimensionale Geometrie mit ebenen ℓ_1/∞ - und ℓ_1/ℓ_2 -Grenzflächen gehen sie von den Navier-Stokes-Gleichungen mit konstanter Dichte aus und erhalten bei Verwendung der Stokes-Approximation (schleichende Strömung) Stromfelder für die Fluide auf beiden Seiten der Kontaktlinie. In streng mathematischem Sinne erweisen sich ihre analytischen Lösungen für das Stromfeld als unbefriedigend, weil der Spannungstensor über die ebene ℓ_1/ℓ_2 -Grenzfläche unstetig ist und an der Kontaktlinie eine unendlich große Kraft auf den Festkörper resultiert. Während einige der Resultate physikalisch sinnvoll erscheinen, bleibt offen, wodurch die Inkonsistenz bei der mathematischen Formulierung bedingt ist. Sie kann eine Folge der Vereinfachungen wie ebene Geometrie oder Stokes-Approximation sein, oder ursächlich in der Physik des Problems liegen.

In einer grundlegenden Arbeit zur Kinematik der bewegten Kontaktlinien gehen Dussan V. & Davis (1974) genau diesen Fragen auf den Grund. Ihre einzige Annahme ist, daß sich die Fluidpartikel entlang der ℓ_1/ℓ_2 -Grenzfläche bewegen. Somit wird jedes Fluidpartikel auf dieser Grenzfläche in endlicher Zeit zur Kontaktlinie gelangen, oder aber es befand sich vor endlicher Zeit auf der Kontaktlinie. Die

Form der beteiligten Grenzfläche ist hierbei beliebig. Weiterhin sind keine Annahmen bezüglich der Fluideigenschaften oder konstitutiven Gleichungen notwendig. Die Aussagen sind beispielsweise für nicht-Newtonsche oder kompressible Fluide gültig. Dussan V. & Davis (1974) charakterisieren auf dieser Basis das Stromfeld in der Umgebung der bewegten Kontaktlinie theoretisch und weisen die kinematische Struktur in einfachen relevanten Prinzipexperimenten nach.

Das Stromfeld ist in Abb. 2-6 für die zwei grundlegenden Fälle dargestellt. Es ist ein Schnitt normal zur bewegten Kontaktlinie gezeigt, wobei die Kontaktlinie selbst beliebige Geometrie besitzen kann. Die ν/β_1 -Grenzflächen sind hier zur übersichtlichen Darstellung eben gewählt, während in der Originalarbeit die Ableitung für allgemeine Grenzflächen erfolgt. Setzt man voraus, daß Partikel auf der β_1/β_2 -Grenzfläche (Pos. A) nach einer gewissen Zeit zur Kontaktlinie transportiert werden, so ergibt sich zwingend das in Abb. 2-6a gezeigte Stromfeld. Das sich ausbreitende Fluid 2 weist hierbei eine rollende Bewegung auf, während das sich zurückziehende Fluid 1 entlang einer Staustromlinie von der Kontaktlinie ins Innere abströmt. Für die entgegengesetzte Annahme, nämlich daß Partikel von der Kontaktlinie irgendwann zu Punkt A gelangen, ergibt sich das in Abb. 2-6b gezeigte Muster. Hierbei strömt Fluid 2 entlang einer Staustromlinie auf die Kontaktlinie zu, während sich Fluid 1 in Form einer rollenden Bewegung zurückzieht. Aus den Geschwindigkeitsfeldern in Abb. 2-6 folgern Dussan V. & Davis (1974), daß die Geschwindigkeiten und damit das Konzept einer bewegten Kontaktlinie kinematisch verträglich sind mit der Haftbedingung an der festen Berandung. Die hier diskutierten Stromfelder haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Stromfeldern, welche man in der Umgebung des Ablösepunktes einer laminaren Grenzschicht bei der Platte findet (vgl.

Smith (1986)). Dort führt die sog. Goldstein-Singularität gleichfalls zu dem Abströmen des Fluids auf beiden Seiten des Ablösepunktes entlang einer Staustromlinie unter einem bestimmten Winkel zur Platte.

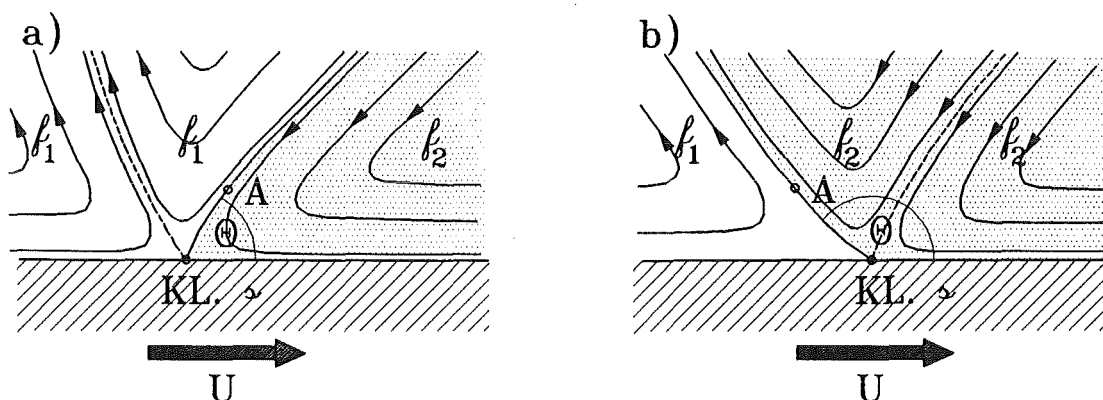


Abb. 2-6: Charakter des Stromfeldes in der Umgebung der bewegten Kontaktlinie für eine ebene σ/β -Grenzfläche nach Dussan V. & Davis (1974). Das sich ausbreitende Fluid 2 kann entweder eine rollende Bewegung ausführen (a), oder aber Fluid 1 zieht sich in einer rollenden Bewegung zurück (b).

Betrachten wir nun die Fluidgeschwindigkeit einerseits entlang der β_1/β_2 -Grenzfläche und andererseits entlang der β_1/σ -Grenzflächen, so zeigen Dussan V. & Davis (1974), daß die Grenzwerte, die sich bei Annäherung an die Kontaktlinie ergeben, für alle Kontaktwinkel

$$\theta \neq 0, \frac{\pi}{2}, \pi. \quad (2.3)$$

verschieden sind. Somit ist das Geschwindigkeitsfeld an der Kontaktlinie nicht stetig für allgemeine Kontaktwinkel und hat zwangsläufig unbegrenzte Geschwindigkeitsgradienten zur Folge. Abhängig von der gewählten konstitutiven Gleichung, welche eine explizite Abhängigkeit des Spannungstensors vom Geschwindigkeitsfeld formuliert, können folglich unbeschränkte Normal- und Schubspannungen die Folge sein. Dies ist sicherlich bei Newtonschen Fluiden gegeben,

da hier der Ansatz für die Spannungen σ_{ik} gemäß

$$\sigma_{ik} = \mu \left\{ \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right\} \quad (2.4)$$

eine direkte Proportionalität zu den Geschwindigkeitsgradienten voraussetzt. Gleichung (2.4) gilt in kartesischen Koordinaten mit dem Ortsvektor $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ und dem Geschwindigkeitsvektor $(u, v, w) = (v_1, v_2, v_3)$. Wir erhalten also in unmittelbarer Umgebung der bewegten Kontaktlinie eine Singularität der Geschwindigkeitsgradienten und als Folge physikalisch unrealistische Ergebnisse. Die Singularität ist nicht die Folge vereinfachender Annahmen, sondern inhärent durch die kontinuumsmechanische Formulierung bedingt.

Es ist nun sinnvoll zu fragen, wie man diese Singularität behandeln kann. Dussan V. & Davis (1974) zeigen auf, daß eine Änderung der Randbedingungen auf der β_1/β_2 -Grenzfläche die Singularität nicht behebt. Eine Möglichkeit besteht darin, geeignete (nicht-Newtonsche) konstitutive Gleichungen zu verwenden. Dies behebt zwar nicht die Unstetigkeit im Geschwindigkeitsfeld, führt aber auf einen nichtsingulären Spannungstensor. Eine weitere Möglichkeit ist die gezielte Relaxierung der Haftbedingung an der Kontaktlinie mit Hilfe einer Gleitbedingung. Eine solche Vorgehensweise ist von Huh & Scriven (1971) vorgeschlagen worden. Sie wird erstmals von Hocking (1976, 1977) für den Fall der bewegten Kontaktlinie angewandt. Dies führt zu einem stetigen Geschwindigkeitsfeld und erlaubt die Verwendung Newtonscher konstitutiver Gleichungen gemäß (2.4) und inkompressibler Annahmen, ohne eine Singularität im Spannungstensor hervorzurufen. Damit bleiben alle physikalischen Größen endlich.

Führen wir uns an dieser Stelle nochmals den mikroskopischen Charakter des Flüssigkeitsfilms bei Fortschritt der makroskopischen Benetzungsfront vor Augen: in allen Fällen findet die Bewegung der

(makroskopischen) Kontaktlinie auf einem extrem dünnen, vorauslaufenden Film statt. Dieser Film ist zwar im makroskopischen, kontinuumsmechanischen Modell nicht existent, er liefert aber ein physikalisches Argument für das Gleiten von Flüssigkeitsmolekülen an der Wand. Im mikroskopischen Sinne liegt nämlich Gleiten auf Flüssigkeitsmolekülen vor. Wir können die physikalischen Argumente für das Gleiten von Flüssigkeitsmolekülen auch durch die Ergebnisse der MD-Simulationen (vgl. Absatz 2.1) stützen: alle Arbeiten zeigen in unmittelbarer Umgebung der bewegten Kontaktlinie unterschiedliche Werte für die gemittelten Molekülgeschwindigkeiten von Wand und Fluid.

Naturgemäß hat diese physikalische Argumentation in der Literatur zu einer Reihe von Arbeiten geführt, die eine Beschreibung des Problems unter Verwendung unterschiedlicher Längenskalen anstreben (vgl. Dussan V. (1976), Hocking (1976, 1977), Huh & Mason (1977), Hocking & Rivers (1982), Cox (1986), Hocking (1992)). Mit Hilfe asymptotischer Methoden werden hierbei Näherungslösungen, gültig in verschiedenen Bereichen, abgeleitet und in einem nächsten Schritt miteinander verknüpft. Der sog. innere Bereich wird hierbei durch Skalierung mit der molekularen Länge L_s erhalten. L_s mißt anschaulich die Umgebung der Kontaktlinie, innerhalb welcher nennenswertes Gleiten der Flüssigkeit an der Wand auftritt. Wir wollen L_s im folgenden in Anlehnung an die Gaskinetik als mittlere freie Weglänge bezeichnen und werden diese Größe später mit dem Gleitmodell verknüpfen. Der innere Bereich erfaßt somit die mikroskopischen Details unmittelbar an der Grenzfläche, unmittelbar an der Kontaktlinie oder im vorauslaufenden Flüssigkeitsfilm. Auf dieser Längenskala muß zusätzlich zu den kontinuumsmechanischen Gleichungen die Wirkung der weitreichenden molekularen Kräfte berücksichtigt werden. Den sog. äußeren Bereich erhält man durch Verwendung der kapillaren Längenskala $L_k = (\sigma/\rho g)^{1/2}$.

In diesem Bereich erhalten wir Näherungslösungen mit Hilfe der üblichen kontinuumsmechanischen Gleichungen für die makroskopischen Gebiete der Fluide. Die Verknüpfung dieser beiden Näherungslösungen geschieht dann entweder direkt oder mit Hilfe einer dritten, im Übergangsbereich gültigen Näherungslösung. Alle diese Arbeiten zeigen, daß das Auftreten der Unstetigkeit im Geschwindigkeitsfeld bei Präsenz einer bewegten Kontaktlinie und der Haftbedingung auch bei aufwendiger Modellierung nicht behoben werden kann.

Dussan V. (1976) untersucht systematisch die Wirkung einer Familie von Gleitmodellen auf die Lösung im äußeren Stromfeld. Den Gleitmodellen ist hierbei gemeinsam, daß sie in unmittelbarer Umgebung der Kontaktlinie Gleiten zulassen. In einem mikroskopischen Abstand L_s ist die Haftbedingung aber wieder in guter Näherung erfüllt. Selbst mit unterschiedlichen Ansätzen für die funktionale Form des Gleitmodells findet sie praktisch keine Beeinflussung des äußeren Stromfeldes. Auf der kapillaren Längenskala L_k sind somit die Lösungen nahezu identisch, während im inneren Bereich sich die Lösungen auf der Längenskala L_s erheblich unterscheiden. Hieraus folgt, daß für eine kontinuumsmechanische Formulierung die Wahl des Gleitmodells unkritisch ist; sie kann nach der mathematischen Behandlung ausgerichtet werden. Die Wahl der mittleren freien Weglänge L_s legt allerdings die Gültigkeitsgrenze für die äußere Lösung fest. Ähnliche Schlußfolgerungen ziehen im übrigen auch Huh & Mason (1977) bei der Behandlung einer Strömung mit bewegter Kontaktlinie im Kapillarrohr.

Wir fassen zusammen: An der bewegten Kontaktlinie müssen wir tangenciales Gleiten in einer mikroskopischen Umgebung zulassen; in der weiteren Umgebung kann die Haftbedingung wiederum erfüllt werden. Für die Normalkomponente der Fluidgeschwindigkeit können wir überall an der festen Wand das Verschwinden fordern.

Eine mögliche Form der Gleitbedingung ist bereits 1823 von Navier (vgl. Goldstein (1938)) in der Form

$$\mathbf{t} \cdot (\mathbf{t} \cdot \mathbf{Tn}) = \beta |\mathbf{u}| \mathbf{t}, \quad (2.5)$$

vorgeschlagen worden. Hierbei stellen \mathbf{t} und \mathbf{n} die Einheitsvektoren in tangentialer und normaler Richtung dar, \mathbf{T} ist der Spannungstensor, \mathbf{u} der Geschwindigkeitsvektor und β ist der Gleitkoeffizient. Werten wir Gleichung (2.5) für ein ebenes Problem und ein Newtonsches Fluid aus, wobei x, u parallel zur Festkörpergrenze und z, w normal in die Flüssigkeit gerichtet sind, so erhalten wir

$$\mu \frac{\partial u}{\partial z} = \beta u. \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) stellt folglich einen Zusammenhang zwischen Schubspannung und tangentialer Geschwindigkeit am Rand her. Wir können unmittelbar die mittlere freie Weglänge als $L_s = \mu/\beta$ identifizieren.

Die Behandlung des Strömungsproblems erfordert naturgemäß nicht nur die Spezifizierung der Randbedingungen entlang der geometrisch bekannten β_1/β_2 -Grenzflächen. Wir müssen auch die Randbedingungen entlang der β_1/β_2 -Grenzfläche formulieren. Dabei besteht die Schwierigkeit, daß Lage und Form dieser Grenzfläche nicht bekannt sind und deshalb aus dem Problem berechnet werden müssen. Sei in einem zweidimensionalen Problem beispielsweise die β_1/β_2 -Grenzfläche durch die Funktion $h(x)$ beschrieben, so sind aus der Physik der Kontaktlinie noch weitere Bedingungen an $h(x)$ zu stellen. Diese wollen wir im folgenden diskutieren.

Zunächst ist für die Existenz einer Kontaktlinie bei $x = x_{KL}$ zu fordern

$$h(x=x_{KL}) = 0. \quad (2.7)$$

Desweiteren ist der Kontaktwinkel θ als Steigung der Funktion $h(x)$

definiert. Es gilt

$$h_x(x=x_{KL}) = - \tan \theta. \quad (2.8)$$

Es bleibt offen, wie der Kontaktwinkel θ in Gleichung (2.8) zu wählen ist. Offensichtlich ist θ nicht rein von der Hydromechanik bestimmt. Dies wird deutlich, wenn man sich beispielsweise die Gestalt eines Wassertropfens auf chemisch unterschiedlich beschaffenen Festkörpern vor Augen führt: sowohl vollständiges Benetzen ($\theta \rightarrow 0$) als auch partielles Benetzen bei großem θ werden beobachtet. Hierbei sind die beteiligten Fluide Wasser und Luft für beide Arten der Benetzung gleich gewählt. Lediglich die Eigenschaften des Festkörpers sind (z.B. durch Aufbringen von Wachs) verändert worden. Somit wird deutlich, daß wir den (statischen) Kontaktwinkel als eine Eigenschaft unseres Stoffsystems auffassen müssen (vgl. auch Abs. 2.1). Diese Stoffeigenschaft kann ihrerseits von äußeren Parametern wie Temperatur, Druck, etc. beeinflußt werden. Im nächsten Schritt gilt es, den Kontaktwinkel unter dynamischen Bedingungen, d.h. bei Bewegung der Kontaktlinie, zu betrachten. In allen Fällen beziehen wir uns hier auf den makroskopisch beobachtbaren Kontaktwinkel.

Aus einer Reihe von Experimenten von Rose & Heins (1962) für das System Paraffinöl/Luft/Glas und das System Ölsäure/Luft/Glas im Kapillarrohr leitet Friz (1965) mit Hilfe von Ähnlichkeitsargumenten die empirische Beziehung

$$\tan \theta \cong 3.4 \left\{ \frac{\mu U}{\sigma} \right\}^{1/3} \quad (2.9)$$

ab. Hierin stellt U die Geschwindigkeit der Kontaktlinie dar, μ und σ bezeichnen die Viskosität bzw. Grenzflächenspannung der Flüssigkeit gegen Luft. Die Beziehung (2.9) ist von Schwartz & Tajeda (1972) für eine ganze Reihe von Experimenten mit unterschiedlichsten Stoffsystemen und variierter Geometrie aus der Literatur bestätigt

worden. Allen Arbeiten ist gemeinsam, daß vollständige Benetzung vorliegt. Für den statischen Kontaktwinkel gilt somit $\theta_s \cong 0$. Wir erkennen in Gleichung (2.9) eine Abhängigkeit des aktuellen Kontaktwinkels von der Geschwindigkeit U der Kontaktlinie sowie von den Flüssigkeitseigenschaften (μ/σ) , beides in Form eines Drittelpotenzgesetzes. Dussan V. (1979) faßt schließlich Messungen verschiedener Autoren bei Berücksichtigung von partiellem Benetzen zusammen. Sie gibt die in Abb. 2-7 gezeigte charakteristische Abhängigkeit der Meßdaten an. Aus den Datenpunkten in Abb. 2-7 können wir folgern, daß sowohl für voranschreitende als auch für zurückschreitende Kontaktlinien das Modellgesetz

$$U > 0: U = \kappa_1 (\theta - \theta_A)^m, \quad (2.10)$$

$$U < 0: U = \kappa_2 (\theta - \theta_R)^m \quad (2.11)$$

die Messungen in guter Näherung wiedergibt. In den Gleichungen (2.10), (2.11) stellen κ_1 empirische Konstanten und θ_A bzw. θ_R den statischen Kontaktwinkel nach Voranschreiten bzw. Rückzug der Kontaktlinie dar. In Abb. 2-7 sind für eine voranschreitende Kontaktlinie die Modellkurven gemäß Gleichung (2.10) für verschiedene Exponenten m in Form von Linien eingetragen. Die Experimente von Hoffmann (1975) und Tanner (1979) für voranschreitende Kontaktlinien legen darüber hinaus einen Mobilitätsexponenten von $m \cong 3$ nahe. Bei näherer Betrachtung ist diese Abhängigkeit konsistent mit Gleichung (2.9), welche für kleine Kontaktwinkel die Abhängigkeit $\theta \propto U^{1/3}$ ergibt. Hierbei gilt zu beachten, daß (2.9) für vollständige Benetzung mit dem statischen Kontaktwinkel $\theta_s = 0$ gültig ist. Der statische Kontaktwinkel θ_s in den Beziehungen (2.10) und (2.11) kann, je nach vorangegangener Fortschrittsrichtung, als θ_A oder θ_R identifiziert werden. De Gennes (1985) leitet aus molekular-physikalischen Überlegungen ab, daß die

funktionale Form der Abhängigkeit $\theta = f(U)$ unabhängig von der Wahl des Stoffsystems ist und somit universell gilt.

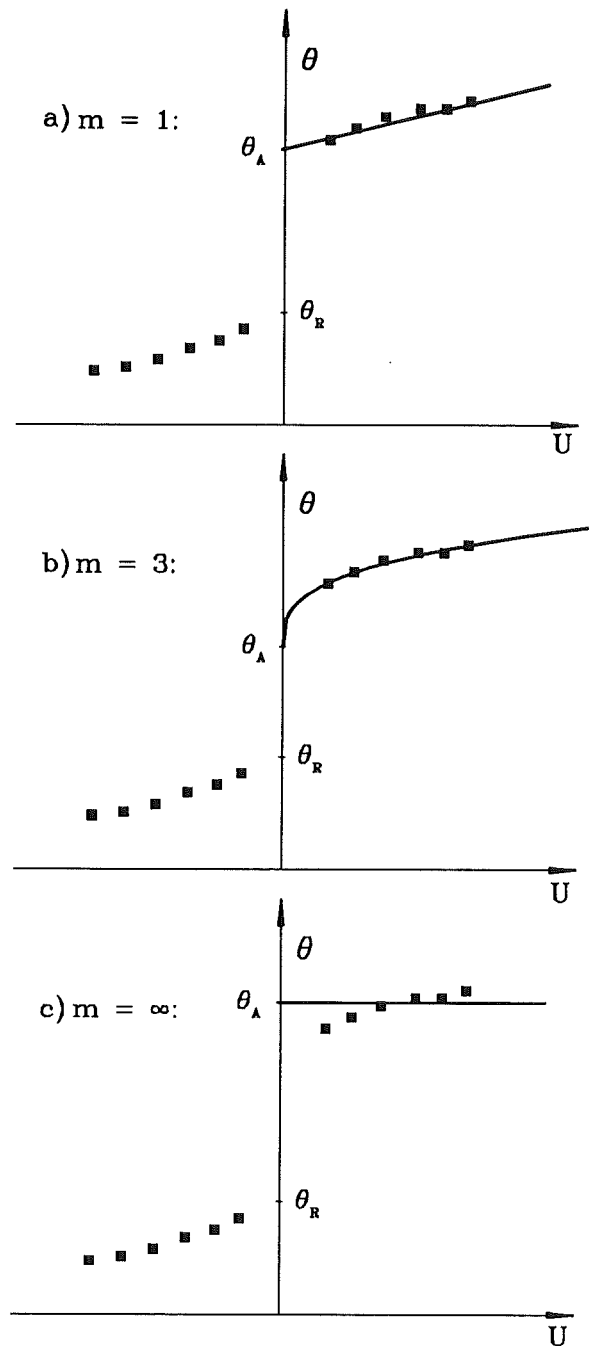


Abb. 2-7: Typische Abhängigkeit des dynamischen Kontaktwinkels nach Dussan V. (1979). Die Symbole geben die experimentellen Daten wieder, die Linien sind entsprechend Modell (2.10) bei variiertem Mobilitätsexponenten m erhalten.

Eine weitere Bestätigung des Gesetzes $\theta \propto U^{1/3}$ läßt sich aus der theoretischen Arbeit von Hocking (1992) entnehmen. Er geht hierbei von zwei wesentlichen Annahmen aus: (a) An der Kontaktlinie ist Gleiten der Flüssigkeit möglich. (b) Es existiert ein konstanter mikroskopischer Kontaktwinkel, definiert auf einer Längenskala von einigen 100 Å. Dieser mikroskopische Kontaktwinkel setzt somit ein Kontinuum voraus, er ist jedoch nicht durch die Strömung, sondern rein durch die Stoffeigenschaften bestimmt. Unter diesen Annahmen fügt er die asymptotischen Lösungen auf den verschiedenen Längenskalen zusammen und findet die genannte Abhängigkeit des makroskopischen Kontaktwinkels von U . Vom physikalischen Standpunkt ist die Unterscheidung von makroskopischem und mikroskopischen Kontaktwinkel gerechtfertigt: alle Modelle (vgl. Dussan V. (1976), Hocking (1992)) berechnen in der mikroskopischen Umgebung der Kontaktlinie eine sehr große Krümmung der Grenzfläche und damit verbunden eine starke Änderung von θ auf kürzester Distanz. Es bleibt dessen ungeachtet jedoch die Schwierigkeit bestehen, daß ausnahmslos alle Messungen als Resultat den makroskopisch beobachtbaren Kontaktwinkel erhalten, während der mikroskopische Kontaktwinkel bisher experimentell unzugänglich bleibt. Jegliche Annahmen bezüglich des Verhaltens dieses mikroskopischen Kontaktwinkels sind folglich nicht verifizierbar.

Ngan & Dussan V. (1982) demonstrieren diesen Unterschied zwischen makroskopischem Kontaktwinkel θ und mikroskopischem Kontaktwinkel θ in einem subtilen Experiment für das Fortschreiten einer Kontaktlinie im Stoffsystem Silikonöl/Luft/Glas. Ihr Experiment besteht aus zwei ebenen, parallelen Glasplatten, deren Abstand variiert werden kann. Dazwischen wird das Silikonöl mit definiertem Volumenstrom eingepumpt und benetzt bei voranschreitender Kontaktlinie den Spalt. Sie finden die in Abb. 2-8 gezeigte Abhängigkeit des

makroskopischen Kontaktwinkels θ vom dimensionslosen Parameter $\mu U/\sigma$. Der makroskopischen Kontaktwinkel hängt aber offensichtlich auch vom Plattenabstand im Experiment ab (vgl. Symbole ∇, Δ, \odot für verschiedene Plattenabstände). Damit ist deutlich, daß der gemessene Kontaktwinkel nicht den mikroskopischen Kontaktwinkel wiedergibt, denn dieser ist nach allgemeinem Verständnis eine von der Geometrie unabhängige Stoffeigenschaft. Aus den Modellen von Dussan V. (1976), Huh & Mason (1977) und Hocking (1992) kann gefolgert werden, daß der Unterschied von makroskopischem und mikroskopischem Kontaktwinkel seine Ursache in einer starken Krümmung der Grenzfläche in unmittelbarer Umgebung der Kontaktlinie hat; selbst für kleine Werte $\mu U/\sigma \ll 1$ sind hierfür viskose Kräfte verantwortlich. Die viskosen Kräfte hängen ihrerseits aber von der charakteristischen Länge im Problem ab und sind im aktuellen Experiment von Ngan & Dussan V. (1982) durch den Plattenabstand veränderlich. Dies wird deutlich, wenn wir den Quotienten aus viskosen und kapillaren Kräften,

$$\frac{F_v}{F_k} \propto \frac{\mu U}{\sigma} \frac{R^2}{d^2}, \quad (2.11)$$

betrachten. Neben der bekannten Kennzahl $(\mu U/\sigma)$ findet sich eine Abhängigkeit von $(R/d)^2$. Hierin bezeichnet R den Krümmungsradius der Grenzfläche und d den Plattenabstand.

Für weiter gesteigerte experimentelle Auflösung bis typisch $10 \mu\text{m}$, d.h. $1/100$ der äußeren (kapillaren) Längenskala, finden Dussan V. et al. (1991) erneut, daß die optische Auflösung nicht ausreicht, um den mikroskopischen Kontaktwinkel zu erfassen. Somit fehlt den Modellen, welche eine Näherungslösung auf der Basis unterschiedlicher Längenskalen aufbauen, eine wesentliche Voraussetzung: die Kenntnis des mikroskopischen Kontaktwinkels.

Eine praktikable Schlußfolgerung wird gleichzeitig von Ngan & Dussan V. (1982) und Dussan V. et al. (1991) nahegelegt: Setzt man voraus, daß der Kontaktwinkel im inneren Bereich eine konstante Stoffeigenschaft darstellt, so kann aus den Verknüpfungsbedingungen von innerer und äußerer Lösung ein Ausdruck für den Kontaktwinkel des

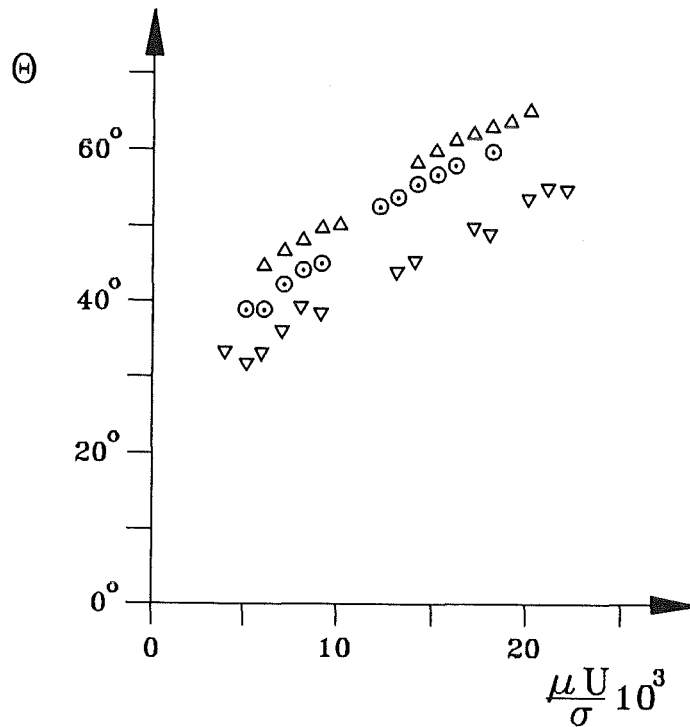


Abb. 2-8: Veränderung des makroskopischen Kontaktwinkels als Funktion des dimensionslosen Parameters $(\mu U/\sigma)$ für verschiedene Plattenabstände nach Ngan & Dussan V. (1982). ∇ für 0.1 mm, \odot für 0.7 mm, \triangle für 1.2 mm Plattenabstand.

äußeren Bereichs abgeleitet werden. Dieser Ausdruck hängt zum einen vom Parameter $\mu U/\sigma$ ab. Zum anderen zeigt sich eine Abhängigkeit von der kapillaren Längenskala $L_k = (\sigma/\rho g)^{1/2}$. Zur Lösung des äußeren Problems ist es damit nicht erforderlich, einen Ausdruck für den mikroskopischen Kontaktwinkel zur Verfügung zu haben. Es genügt, die korrekte Bedingung für den makroskopischen Kontaktwinkel zu verwenden. Die funktionalen Abhängigkeiten des makroskopischen Kontaktwinkels θ_{app} sind aber aus den Experimenten bekannt und in Abb. 2-8 bzw. den Gleichungen (2.10), (2.11) gegeben. Es bleibt zu beachten, daß der

makroskopische Kontaktwinkel keine reine Stoffeigenschaft darstellt, sondern daß in κ , θ_A , θ_R noch Abhängigkeiten von L_k vorhanden sein können. Für festgehaltene Geometrie und gegebene Flüssigkeit stellt dies jedoch kein Problem bei der Behandlung dar.

Unser Verständnis der kontinuumsmechanischen Auswirkungen einer bewegten Kontaktlinie ist damit wesentlich von den folgenden Arbeiten bestimmt worden. Dussan V. & Davis (1974) zeigen die Kinematik in der Umgebung der bewegten Kontaktlinie auf und weisen auf die Singularität der Geschwindigkeitsgradienten hin. Die Anwendung von Gleitmodellen beim Umgang mit dieser Singularität ist von Dussan V. (1976) systematisch betrachtet worden. Schließlich ist die Verknüpfung von konstantem mikroskopischem Kontaktwinkel und dynamisch veränderlichem, makroskopischem Kontaktwinkel durch die Arbeiten von Ngan & Dussan V. (1982) und Hocking (1992) hergestellt worden.

2.3 Stabilitätsprobleme an bewegten Kontaktlinien

Nachdem wir uns einen Überblick über die mikroskopischen und makroskopischen Effekte an bewegten Grenzflächen und speziell bewegten Kontaktlinien verschafft haben, wollen wir uns mit der Stabilität bewegter Kontaktlinien befassen. In anderen Worten, es soll die Frage beantwortet werden, unter welchen Bedingungen die geometrische Form einer Kontaktlinie zugunsten einer anderen Form instabil wird.

In der Literatur findet sich eine Reihe von Arbeiten, welche die Stabilität einer Strömung untersuchen, die benetzend eine schiefe Ebene hinabströmt. Das Problem (vgl. Abb. 2-9) ist erstmals von Huppert (1982) aufgegriffen worden und eignet sich, die Phänomene exemplarisch zu diskutieren. Entläßt man ein endliches Volumen einer Flüssigkeit, homogen in y verteilt, am oberen Ende einer geneigten

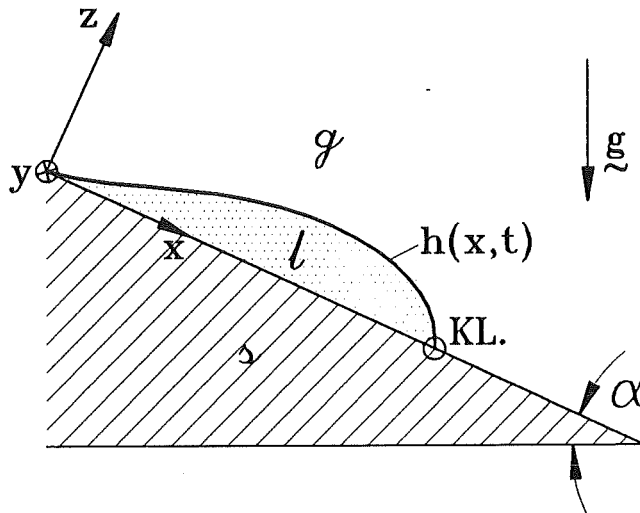


Abb. 2-9: Problemskizze zur Flüssigkeitsausbreitung auf einer geneigten Platte nach Huppert (1982).

Platte, so bewegt sich die Kontaktlinie (KL) zunächst als Gerade (parallel zur y -Achse) die Ebene hinab. Der Flüssigkeitsfilm verdünnt sich in der Folge und ab einer kritischen Lauflänge $x = x_{kr}$ entwickeln sich Instabilitäten an der Kontaktlinie. Die Kontaktlinie ist somit keine Gerade mehr, sondern besitzt zunächst periodische Störungen mit definierter Wellenlänge λ . Die Instabilität führt deshalb von einem zweidimensionalen Strömungsproblem hin zu einer Strömung mit dreidimensionalem Charakter. Bei fortschreitender Zeit wachsen die Amplituden der Störung an und, abhängig vom gewählten l/ν -System, finden wir die in Abb. 2-10 gezeigten Formen der Kontaktlinie.

Im System Glycerin/Perspex entwickelt sich nach Huppert (1982) eine fingerförmige Kontaktlinie gemäß Abb.2-10a. Hierbei bewegen sich die Maxima der Kontaktlinie in der x -Richtung, während die Minima stationär in ihrer Position verharren. Die seitlichen Flanken der Finger sind parallel und zeigen keine Bewegung in y -Richtung. Als Konsequenz der Instabilität teilt sich der Flüssigkeitsstrom in einzelne, schmale Rinnsale auf, wobei die Fläche dazwischen unbenetzt bleibt. Diese Rinnsale können ihrerseits sekundäre Instabilitäten

entwickeln, welche zum Zertropfen oder zu welligen Rinnsalen führen. Dies ist phänomenologisch von Kern (1969) diskutiert worden.

Eine gänzlich unterschiedliche Situation ergibt sich für das System Silikonöl/Perspex. Hier entwickelt sich die Instabilität hin zu einer sägezahnförmigen Kontaktlinie mit gerundeten Maxima und Minima (vgl. Abb.2-10b). Die Maxima der Kontaktlinie bewegen sich relativ schnell in x , während die Minima langsamer in x wandern. Die Bewegung der Minima führt dazu, daß die Platte trotz Auftreten der Instabilität nach einiger Zeit vollständig benetzt wird. Der grundlegende Unterschied in beiden Stoffsystemen besteht demnach in der Beweglichkeit der Kontaktlinie an den Minima.

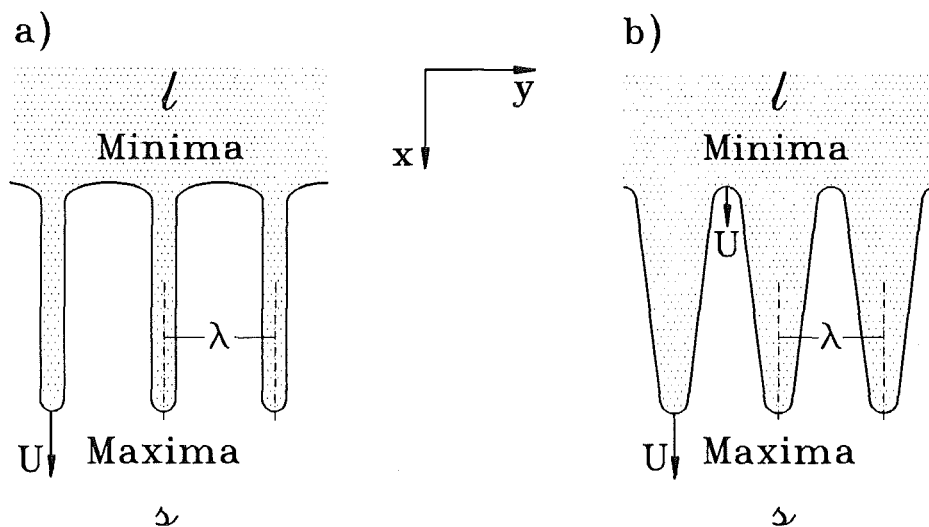


Abb. 2-10: Formen der Instabilität an der Kontaktlinie für a) schlecht benetzende und b) gut benetzende Stoffsysteme. Die Form ist jeweils gegenüber den experimentellen Beobachtungen leicht idealisiert dargestellt (nach Silvi & Dussan V. (1985)).

Wir wollen nun die Mechanismen dieses Problems diskutieren. Während der ersten Phase, dem Fortschreiten der geraden Kontaktlinie in x , ist ein Gleichgewicht aus viskosen Kräften und der x -Komponente der Schwerkraft bestimmend. Die kapillaren Kräfte, insbesondere in der

Nähe der Kontaktlinie, sind vernachlässigbar klein. Dies ist eine Folge der relativ großen Flüssigkeitshöhe und der damit verbundenen, großen Krümmungsradien der ℓ/g -Grenzfläche. Das Kräfteverhältnis von Schwerkraft F_g und kapillaren Kräften F_k können wir angeben als

$$\frac{F_g}{F_k} = \frac{(g \sin\alpha) \rho \ell^2}{\sigma} \quad (2.12)$$

Hierin ist ℓ eine charakteristische Länge der kapillaren Kräfte, also beispielsweise der Krümmungsradius der ℓ/g -Grenzfläche. Nach Huppert (1982) und Hocking (1990) gilt in der ersten Phase $(F_g/F_k) \gg 1$. In dieser Phase können weiterhin die Benetzungseffekte an der Kontaktlinie vernachlässigt werden. Unter den gegebenen Voraussetzungen findet Huppert (1982) eine ähnliche Lösung für die Form der ℓ/g -Grenzfläche $h(x,t)$, wonach die Kontaktlinie gemäß

$$x_{KL} \propto \left\{ \frac{g \sin\alpha}{\nu} \right\}^{1/3} t^{1/3} \quad (2.13)$$

voranschreitet.

Naturgemäß verdünnt sich mit fortschreitender Zeit der Flüssigkeitsfilm. Insbesondere nahe der Kontaktlinie entwickeln sich deshalb sehr kleine Krümmungsradien der ℓ/g -Grenzfläche. Gemäß Gleichung (2.12) wird damit das Kräfteverhältnis $(F_g/F_k) = O(1)$. Das Wechselspiel zwischen kapillaren Kräften und der Schwerkraft ist nach Huppert (1982) und Hocking (1990) für das Auftreten der Instabilität verantwortlich. Huppert (1982) findet für die Wellenlänge der Instabilität die Beziehung

$$\lambda \propto \left\{ \frac{\sigma}{\rho (g \sin\alpha)} \right\}^{1/3} \quad (2.14)$$

Aus Gleichung (2.14) und den entsprechenden Befunden im Experiment (vgl. Huppert (1982), Silvi & Dussan V. (1985)) wird deutlich, daß sowohl viskose Effekte als auch Benetzungseffekte an der Kontaktlinie

beim Auftreten der Instabilität eine untergeordnete Rolle spielen. Diese Aussage kann durch die lineare Stabilitätsanalyse des Problems von Hocking (1990) bestätigt werden. Er findet, daß die Instabilität auftritt, sobald kapillare Kräfte groß gegenüber viskosen Kräften werden, d.h. wenn $(F_v/F_k) \ll 1$ gilt. Das Verhältnis dieser Kräfte ist nach Hocking (1990) durch

$$\frac{F_v}{F_k} \propto \frac{\mu U_{KL}}{\sigma} \quad (2.15)$$

gegeben, worin U_{KL} die Geschwindigkeit der Kontaktlinie bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Kontaktlinie U_{KL} nimmt hierbei durch die Verdünnung des Flüssigkeitsfilms vor Auftreten der Instabilität stark ab.

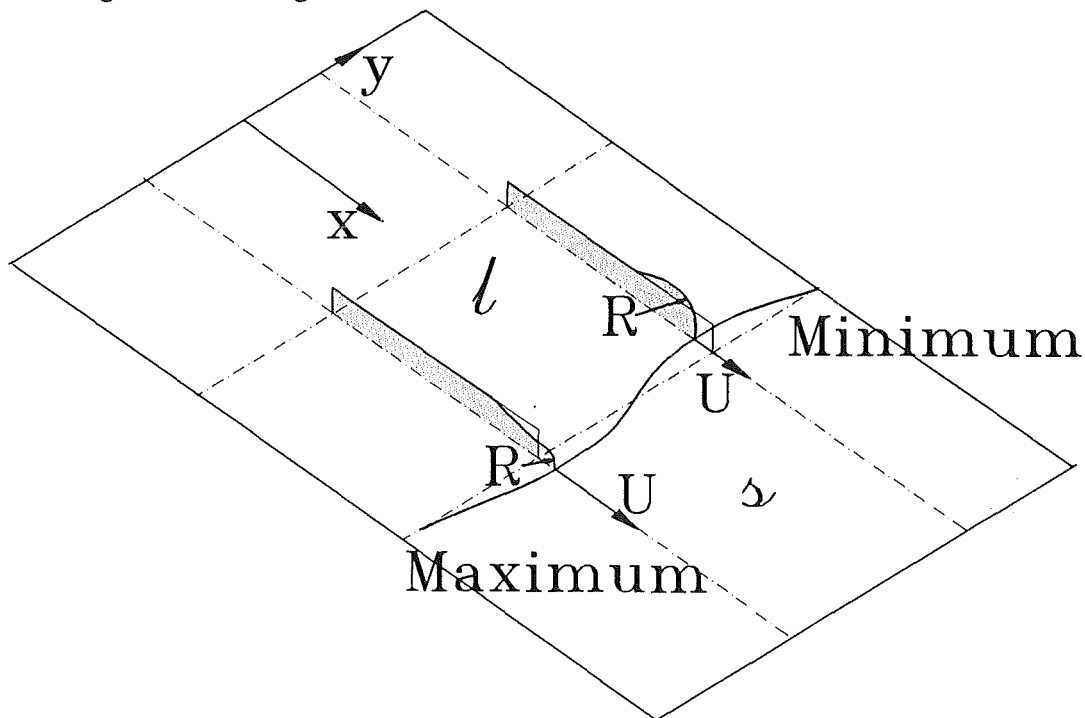


Abb. 2-11: Verhältnisse an der gestörten Kontaktlinie.

Die Ursache der Instabilität wollen wir uns anhand Abb. 2-11 heuristisch verdeutlichen. Stellen wir uns eine Auslenkung der Kontaktlinie vor, so führt dies, aufgrund konstanter Einströmung stromauf, im Bereich eines lokalen Maximums zu kleinen Krümmungsradien und folglich zu großen kapillaren Kräften. Dieser kapillare Überdruck

verstärkt die Störamplitude, indem er das Fortschreiten der Kontaktlinie beschleunigt. Entsprechend umgekehrtes gilt am Minimum, wo ein großer Krümmungsradius zu einem kapillaren Unterdruck führt. Die Instabilität ist somit allein eine Folge der Änderung der kapillaren Kräfte bei einer angenommenen periodischen Deformation der Kontaktlinie. Sie ist völlig unabhängig von der Viskosität.

Bis zum Auftreten der Instabilität haben die Benetzungseffekte keinen wesentlichen Einfluß genommen. Silvi & Dussan V. (1985) und Hocking & Miksis (1993) zeigen jedoch auf, daß das weitere Anwachsen der Amplitude (vgl. Abb. 2-10) wesentlich durch die Benetzungseigenschaften bestimmt wird. Gut benetzende Systeme (vgl. Abb. 2-10b) sind dadurch charakterisiert, daß der statische Kontaktwinkel nach Voranschreiten der Kontaktlinie θ_A klein ist (vgl. auch Abb. 2-7). Als Folge bleibt an der periodisch gestörten Kontaktlinie der lokale Kontaktwinkel $\theta(x,y;t) > \theta_A$. Somit können sich sowohl die Maxima als auch die Minima die Platte hinabbewegen. Die Maxima bewegen sich aufgrund des größeren lokalen Kontaktwinkels schneller. Aus dieser Konstellation erhalten wir die sägezahnförmige Kontaktlinie. Im Falle schlecht benetzender Systeme ist θ_A hingegen relativ groß. An den Minima wird deshalb der lokale Kontaktwinkel $\theta(x,y;t) \leq \theta_A$. Aus diesem Grunde kann sich die Kontaktlinie an den Minima nicht mehr bewegen - sie verharrt stationär. Die Flüssigkeit sammelt sich als Folge an den Maxima, wo für den lokalen Kontaktwinkel $\theta(x,y;t) > \theta_A$ erreicht werden kann. Deshalb können sich die Maxima bewegen und die fingerförmige Aufteilung der Strömung, mit trockenen Bereichen dazwischen, ist die Folge.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß bei sich verdünnenden Flüssigkeitsfilmen auf Festkörpern Instabilitäten an der bewegten Kontaktlinie auftreten können. Dies geschieht, sobald die Filmdicke und damit der Krümmungsradius der Grenzfläche an der Kontaktlinie klein werden. So werden kapillare Kräfte entscheidend für das Auftreten dieser Instabilität. Das Anwachsen der Amplituden im weiteren zeitlichen Ablauf wird schließlich wesentlich durch die Benetzungscharakteristik des Stoffsystems, d.h. durch die Beweglichkeit der Kontaktlinie beeinflusst.

3.0 Die Tropfenausbreitung auf oder unter der temperierten Platte

Wir wollen in diesem Kapitel ein Beispiel aufgreifen, welches sich durch Einfachheit eignet, die Behandlung und Modellierung von Strömungsproblemen in Anwesenheit von freien Rändern und bewegten Kontaktlinien aufzuzeigen. In Abschnitt 3.1 werden wir ausführlich die Ausbreitung eines Tropfens auf oder unter einer temperierten Platte behandeln. Hierbei legen wir die Theorie nach Ehrhard & Davis (1991) zugrunde, wenden diese auf achsensymmetrische Tropfen an und erweitern die Aussagen auf hängende Tropfen unter der Platte. Wir werden für "flache" Tropfen eine Entwicklungsgleichung ableiten, welche die Tropfenkontur als Funktion der Zeit berechnet. Die theoretischen Resultate werden dann mit den Ergebnissen von Experimenten in Abschnitt 3.2 verifiziert. Zugrunde liegt hier die experimentelle Arbeit von Ehrhard (1993); darüber hinaus werden die Experimente von Levinson et al. (1988) für hängende Tropfen unter der Platte einbezogen.

3.1 Einleitung

Die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf oder unter einer glatten Platte ist ein grundlegendes Problem in der Strömungsmechanik. Es ist daneben auch von Interesse für eine ganze Reihe von Anwendungen wie Beschichtungsverfahren, Plattierungsprozesse, Löten oder Gießen. In vielen dieser Anwendungen sind nichtisotherme Temperaturfelder gegeben, welche auf der freien Grenzfläche thermokapillare Effekte hervorrufen. Somit stellt die nichtisotherme Tropfenausbreitung auch ein Problem von technischem Interesse dar.

Wir finden beim sich ausbreitenden Tropfen Volumenkräfte, Oberflächenkräfte und Linienkräfte inhärent gekoppelt in einem sog.

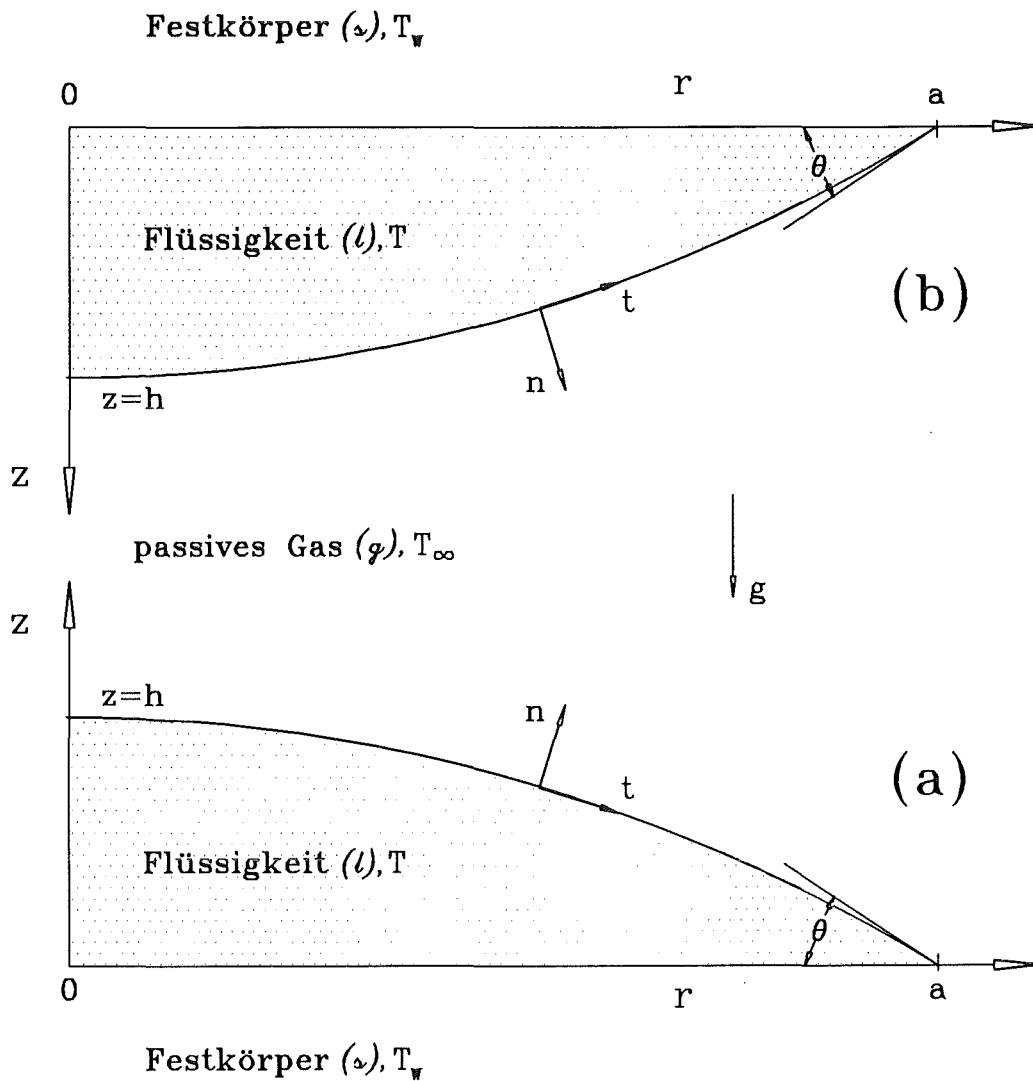


Abb. 3-1: Skizze der Geometrie des Problems.

"freien Randwertproblem". Das Problem ist in Abb. 3-1 dargestellt. Die Volumenkkräfte beeinflussen einen Tropfen auf der Platte im üblichen Sinne, indem das hydrostatische Druckprofil zu einer Beschleunigung der Tropfenausbreitung beiträgt. Für hängende Tropfen unter der Platte kehrt sich der hydrostatische Druckgradient um, und eine verlangsamte Tropfenausbreitung ist die Folge. Die Oberflächenkräfte gehen in das Problem an der l/g -Grenzfläche ein, wo eine Grenzflächenspannung wirksam ist. Für eine bewegte Kontaktlinie wird, wie in Abschnitt 2.2

gezeigt, zusätzlich eine Relaxierung der Haftbedingung an der ℓ/g -Grenzfläche notwendig, weil eine Kräftesingularität an der Kontaktlinie auftritt. Dies bedeutet, daß auf der Kontinuumsebene tatsächlich Gleiten der Flüssigkeit an der ℓ/g -Grenzfläche auftritt - auch dies ist ein Flächeneffekt.

An der Kontaktlinie ist eine Randbedingung für den Kontaktwinkel zu stellen: die Steigung der Tropfenkontur h_r (vgl. Abb. 3-1) muß an der Kontaktlinie $r = a$ die Bedingung $h_r(a, t) = -\tan \theta$ erfüllen. Hierin stellt θ den Kontaktwinkel dar, und die ℓ/g -Grenzfläche befindet sich bei $z = h(r, t)$. Es muß nun eine konstitutive Gleichung für den Kontaktwinkel θ formuliert werden. An dieser Stelle gehen die molekularen Strukturen von Festkörper, Flüssigkeit und Gas ein. Für eine mit U bewegte Grenzfläche kann beispielsweise $\theta = F(U)$ formuliert werden, eine sog. dynamischer Kontaktwinkel, welcher die Beweglichkeit der Kontaktlinie bestimmt (vgl. Absatz 2.2). Die Bedingung an der Kontaktlinie stellt einen Linieneffekt dar.

Es gibt eine Reihe von theoretischen Arbeiten, welche die Dynamik der Ausbreitung von Tropfen studieren. Sie können grob als (a) Ausschnittsanalysen, (b) mikroskopische und (c) einheitliche Analysen aufgegliedert werden.

(a) Tanner (1979) beschreibt die Strömung im Innern des Tropfens, in einigem Abstand von der Kontaktlinie unter Benutzung der Dünnfilm-Approximation bei Berücksichtigung der viskosen Kräfte und der Kapillarkräfte. Eine Analyse der Kontaktlinienumgebung findet nicht statt, vielmehr wird aus einem "äußeren" Gleichgewicht auf die Tropfenform geschlossen. Für unbeschränkte Ausbreitung findet er Potenzgesetze für den Tropfenradius a als Funktion der Zeit t , gültig für sehr große Zeiten. Er erhält $a \propto t^{1/10}$ für achsensymmetrische

Tropfen. Starov (1983) berechnet bei gleichen Voraussetzungen die multiplikativen Faktoren in diesem Zeitgesetz. Lopez, Miller & Ruckenstein (1976) benutzen eine ähnliche Approximation. Sie lassen die Kapillarkräfte außer acht und berücksichtigen statt dessen die Schwerkraft oder weitreichende molekulare Kräfte nahe der Kontaktlinie $r = a$. Sie suchen nach ähnlichen Lösungen und finden $a \propto t^{1/8}$ für achsensymmetrische Tropfen unter Schwerkrafteinfluß. Gleichzeitig erkennen sie, daß die ähnlichen Lösungen an der Kontaktlinie unendliche Schubspannungen aufweisen - folglich gerade an dem Punkt des Hauptinteresses zusammenbrechen. Für den Fall, daß weitreichende molekulare Kräfte dominieren, finden sie dünne Filme ohne markante Kontaktlinie. In der Arbeit von de Gennes (1985) findet sich eine Zusammenfassung dieser Aspekte. Dussan V. verwendet hingegen eine in sich konsistente Methode, indem sie die Strömung im Tropfeninnern lokal an eine Eckenströmung anbindet und dies entsprechend auf Kontaktlinienprobleme anwendet (vgl. beispielsweise Ngan & Dussan V. (1989)).

(b) Eine zweite Vorgehensweise findet sich bei de Gennes (1985), welcher in molekularen Längenmaßstäben die Physik der Kontaktlinie diskutiert (vgl. Absatz 2.1). Durch Einbeziehung von weitreichenden van-der-Waals-Kräften findet er Tropfen, welche keine markante Kontaktlinie besitzen. Vielmehr nimmt die Flüssigkeitshöhe kontinuierlich von der Tropfenmitte ausgehend nach außen ab bis zu einem vorauslaufenden Film, welcher sich bisweilen sehr weit ausdehnen kann. Auf der einen Seite gibt es nun keine Kontaktlinie mehr am Rande des Tropfens zu beachten. Andererseits stellt die Grenze dieses vorauslaufenden, $10 - 100 \text{ \AA}$ dicken Films wiederum eine Kontaktlinie dar. Diese Vorgehensweise ist sicherlich hilfreich, um auf der Basis molekularer Betrachtungen die Funktion F abzuleiten, aber sie

erfordert die Berechnung sehr dünner Filme, welche sicherlich für eine Kontinuumstheorie "unsichtbar" sind.

(c) Es gibt natürlich eine einheitliche Vorgehensweise unter Benutzung der Kontinuumstheorie, welche den Tropfen als Ganzes mit seiner Kontaktlinie beschreibt, lokal an der Kontaktlinie die Haftbedingung relaxiert und ein Gesetz für die Dynamik der Kontaktlinie $\theta = F(U)$ formuliert. Greenspan (1978) hat ein solches Modell abgeleitet, wobei er Reibungskräfte und Kapillarkräfte einbezieht und F linear wählt. Er benutzt die Dünnsfilm-Approximation, um dünne Tropfen zu erfassen und erhält damit eine Entwicklungsgleichung, welche die Zeitgeschichte der Tropfenkontur beschreibt.

Im folgenden wollen wir die Ausbreitung von zähen Tropfen auf und unter einer glatten, horizontalen Platte studieren. Wir werden die Modellierung von Greenspan (1978) hierbei in drei Punkten verallgemeinern: (a) Die Dynamik der Kontaktlinie wird verallgemeinert unter Benutzung der Beziehung $U = \kappa (\theta - \theta_A)^m$. Hierbei ist θ_A der statische Kontaktwinkel (bei Ausbreitung) und κ ein empirischer Koeffizient. Die Größe m wollen wir als Mobilitätsexponent bezeichnen. Der Fall $m = 1$ ist von Greenspan (1978) betrachtet worden, während $m = 3$ aus nahezu allen experimentellen Daten für den "scheinbaren" Kontaktwinkel gefolgert werden kann (vgl. Absatz 2.2). Der Fall eines konstanten Kontaktwinkels, d.h. $m \rightarrow \infty$, ist von Hocking (1977, 1981, 1983), Hocking & Rivers (1982) oder Haley & Miksis (1991) betrachtet worden. (b) Die Wirkung der Schwerkraft wird einbezogen. (c) Die Platte wird gegenüber dem umgebenden Gas homogen beheizt oder gekühlt. Ist die Platte wärmer als das umgebende Gas, wird eine nichtisotherme t/g -Grenzfläche die Folge sein, wobei die Kontaktlinie wärmer als der Tropfenscheitel ist. Thermokapillare Kräfte werden folglich eine

Strömung im Tropfeninnern antreiben, welche die Ausbreitung beeinflusst. Der Wärmetransport im Tropfeninnern ist für dünne Tropfen im wesentlichen durch Wärmeleitung bestimmt. Wir werden uns auf achsensymmetrische Tropfen beschränken und verweisen bezüglich ebener Tropfen auf die Arbeit von Ehrhard & Davis (1991).

Die isotherme Tropfenausbreitung ist Gegenstand einer Reihe experimenteller Arbeiten. Tanner (1979) hat Experimente mit ebenen und achsensymmetrischen Silikonöltropfen auf Glas durchgeführt. Er gibt Ausbreitungsgesetze an, welche durch Kapillarkräfte und viskose Kräfte bestimmt sind, bedingt durch die Tatsache, daß nur eine frühe Phase des Prozesses ausgewertet wird. Ähnliche Experimente sind von Chen (1988) durchgeführt worden, wobei die Gesetze für die kapillarkraftkontrollierte Ausbreitung bestätigt werden. Cazabat & Cohen Stuart (1986) untersuchen sowohl die kapillarkraftkontrollierte als auch die schwerkraftkontrollierte Phase der Tropfenausbreitung. Sie verwenden eine Anzahl von Silikonölen unterschiedlicher Viskosität auf Glas. Ihre Ergebnisse ergeben achsensymmetrische Ausbreitungsgesetze für beide Bereiche zusammen mit einer Charakterisierung der Übergangszeit. Levinson et al. (1988) untersuchen hängende Silikonöltropfen, welche sich unter einer Glasplatte ausbreiten. Sie erhalten Ausbreitungsgesetze bei invertierter Schwerkraft. In diesem Fall wirkt die Schwerkraft hemmend auf die Ausbreitung, weil eine Umkehrung des hydrostatischen Druckgradienten wegen der von der Platte weg gerichtete Schwerkraft auftritt.

Es gibt in der Literatur kaum Arbeiten, welche eine nichtkonstante Grenzflächenspannung einbeziehen. Carles & Cazabat (1989) studieren die Tropfenausbreitung in einer Atmosphäre, die mit einer flüchtigen Komponente gesättigt ist. Aufgrund der transienten

Veränderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration, erhalten sie beschleunigte Ausbreitung zusammen mit welligen, dreidimensionalen Instabilitäten am Tropfenumfang.

Unsere Experimente haben folgende Zielsetzung. Wir wollen die Ausbreitung von Silikonöl- und Paraffinöltropfen auf Glas unter isothermen und nichtisothermen Bedingungen studieren. Dies erlaubt vier grundlegende Fälle zu betrachten. (1) Die isotherme Tropfenausbreitung im vollständig benetzenden System Silikonöl/Glas ermöglicht den Anschluß an frühere Messungen in der Literatur. (2) Die isotherme Tropfenausbreitung im partiell benetzenden System Paraffinöl/Glas wird an dieser Stelle erstmals ausgeführt. Die nichtisotherme Tropfenausbreitung im System (3) Silikonöl/Glas und im System (4) Paraffinöl/Glas zeigt thermokapillare Effekte auf. Diese Experimente sind gleichfalls bisher nicht in der Literatur zu finden. Selbstredend wollen wir die experimentellen Befunde aus (1)-(4) den Aussagen des theoretischen Modells gegenüberstellen.

3.2 Theorie

3.2.1 Mathematische Formulierung

Wir betrachten einen Tropfen Flüssigkeit (ℓ), welcher auf oder unter einer glatten festen Platte (ϕ) positioniert ist. Die Platte liegt bei $z = 0$ und besitzt eine konstante Temperatur $T = T_w$. Die Flüssigkeit ist ein Newtonsches Medium mit konstanten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Jegliche Verdampfung der Flüssigkeit wird vernachlässigt. Eine aktuelle Arbeit von Anderson & Davis (1993) behandelt den Einfluß der Verdampfung bei diesem Problem. Der Tropfen ist umgeben von einem passiven Gas (g), dessen Viskosität und Wärmeleitfähigkeit als sehr klein gegenüber den entsprechenden Eigenschaften der Flüssigkeit betrachtet werden kann. Die Temperatur des umgebenden Gases in einigem Abstand ist T_∞ . Der Tropfen sei achsensymmetrisch und wird in zylindrischen Koordinaten (r, z) beschrieben (vgl. Abb. 3-1). Die Lage der Grenzfläche zwischen der sich ausbreitenden Flüssigkeit und dem umgebenden passiven Gas ist mit $z = h$ bezeichnet, die Position der Kontaktlinie ist durch $r = a$ gegeben.

Das Geschwindigkeitsfeld und das Temperaturfeld in der Flüssigkeit können durch die Navier-Stokes-Gleichung, die Kontinuitätsgleichung und die Wärmetransportgleichung beschrieben werden:

$$\rho \left\{ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right\} = - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} - \rho g \mathbf{k}, \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.2)$$

$$\rho c_p \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) T \right\} = \lambda \nabla^2 T. \quad (3.3)$$

Hierin ist $\mathbf{k} = (0, \pm 1)$, $\mathbf{v} = (u, w)$ der Geschwindigkeitsvektor, p der

Druck und T die Temperatur der Flüssigkeit. Weiterhin sind g die Erdbeschleunigung, ρ die Dichte, μ die Viskosität, c_p die spezifische Wärmekapazität und λ die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit. Das doppelte Vorzeichen im Einheitsvektor k berücksichtigt einerseits den Fall eines Tropfens auf der Platte, wobei $k = (0,1)$ gilt. Andererseits ist der Fall eines hängenden Tropfens unter der Platte durch $k = (0,-1)$ gegeben.

Für die differentiellen Erhaltungsgleichungen (3.1)-(3.3) müssen wir einen Satz von Randbedingungen formulieren. An der ℓ/ψ -Grenzfläche gilt:

$$z = 0: \quad u = L_s \frac{\partial u}{\partial z}, \quad w = 0, \quad T = T_w. \quad (3.4)$$

Dies bedeutet, daß der feste Rand undurchlässig und perfekt wärmeleitend ist. Wie schon in Absatz 2.2 ausführlich diskutiert, relaxieren wir die Haftbedingung an der festen Wand, um das Auftreten einer Schubspannungssingularität an der bewegten Kontaktlinie zu vermeiden (vgl. Gln. (2.3), (2.4)). Die mittlere freie Weglänge L_s ist konstant und in der Größenordnung einiger Moleküle zu wählen.

An der ℓ/ϱ -Grenzfläche haben wir die Randbedingungen:

$$z = h: \quad w - \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial r} u, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = 2H\sigma, \quad (3.6)$$

$$\mathbf{t} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t} \cdot \nabla \sigma, \quad (3.7)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\lambda_\infty}{\delta} (T - T_\infty). \quad (3.8)$$

Hierin stellt \mathbf{T} den Spannungstensor der Flüssigkeit dar; \mathbf{n} und \mathbf{t} sind die Einheitsvektoren in normaler und tangentialer Richtung zur ℓ/ϱ -Grenzfläche (vgl. Abb. 3-1). Gleichung (3.5) ist die kinematische Bedingung, welche eine Strömung tangential zur Grenzfläche

sicherstellt, während die Gleichungen (3.6) und (3.7) dynamische Bedingungen ergeben, welche die normalen und tangentialen Spannungskomponenten über die ℓ/g -Grenzfläche ins Gleichgewicht setzen. Die Hauptkrümmung H in Gleichung (3.6) ist gegeben durch die Beziehung

$$H = \frac{1}{2} \nabla \cdot \left\{ \left[1 + |\nabla h|^2 \right]^{-1/2} \nabla h \right\} . \quad (3.9)$$

Weiterhin wollen wir die ℓ/g -Grenzflächenspannung σ als lineare Funktion der Temperatur, d.h.

$$\sigma(T) = \sigma_w - \gamma(T - T_w) , \quad (3.10)$$

mit $\gamma > 0$, annähern. In Gleichung (3.10) ist σ_w die Grenzflächenspannung bei der Bezugstemperatur T_w . Durch die temperaturabhängige Grenzflächenspannung σ werden in der Randbedingung (3.7) thermokapillare Effekte berücksichtigt.

Die thermische Randbedingung an der ℓ/g -Grenzfläche (3.8) ist von der dritten Art, d.h. sie stellt eine gemischte Bedingung für den Wärmestrom und die lokale Temperatur dar. Die Parametergruppe $\lambda_\infty/\lambda\delta$ erlaubt hierbei, alle Fälle zwischen einem adiabaten und einem perfekt wärmeleitenden Rand zu behandeln. In Gleichung (3.8) ist λ_∞ die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases, und δ stellt die Dicke der thermischen Grenzschicht im Gas dar. Dieses Randbedingung kann in unmittelbarer Umgebung der Kontaktlinie für $h < \delta$ zu Schwierigkeiten führen. Sie stellt aber in ihrer Allgemeinheit einen vernünftigen Ausgangspunkt für die Modellierung dar.

Naturgemäß müssen wir Anfangsbedingungen für die Tropfenkontur, sowie Symmetrie- und Glattheitsbedingungen stellen. Dies sind im einzelnen:

$$h(r,0) = h_0(r), \quad h_0(a_0) = 0, \quad a(0) = a_0, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial h_0}{\partial r}(0) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ r \frac{\partial^3 h_0}{\partial r^3}(r) \right\} = 0, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial h_0}{\partial r}(a_0) = - \tan \theta_0. \quad (3.13)$$

Somit betrachten wir einen anfänglich glatten, symmetrischen Tropfen mit dem Anfangsradius a_0 , der Anfangskontur $h_0(r)$ sowie einem anfänglichen Kontaktwinkel θ_0 . Das Volumen des Tropfens bleibt während der Ausbreitung erhalten. Es kann aus der Anfangskontur $h_0(r)$ berechnet werden zu

$$V_0 = 2\pi \int_0^{a_0} r h_0(r) dr. \quad (3.14)$$

Im Verlauf der Ausbreitung für $t > 0$ behält der Tropfen diese Eigenschaften bei, die Bedingungen lauten deshalb

$$h[a(t), t] = 0, \quad (\text{Kontaktbed.}) \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial h}{\partial r}(0, t) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ r \frac{\partial^3 h}{\partial r^3}(r, t) \right\} = 0, \quad (\text{Symmetrie- und Glattheitsbed.}) \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial h}{\partial r}[a(t), t] = - \tan \theta(t), \quad (\text{Kontaktwinkelbed.}) \quad (3.17)$$

$$V_0 = 2\pi \int_0^{a(t)} r h(r, t) dr \quad (\text{Volumenerh.}) \quad (3.18)$$

Wir haben in Absatz 2.2 bereits diskutiert, daß der makroskopische Kontaktwinkel von der Geschwindigkeit der Kontaktlinie $U = a_t$ abhängt. Für diese konstitutive Beziehung verwenden wir im folgenden die Form

$$a_t = \kappa (\theta - \theta_A)^m, \quad m \geq 1, \quad (3.19)$$

wobei $\kappa > 0$ eine empirische Konstante darstellt und $\theta_A \geq 0$ den statischen Kontaktwinkel (bei Ausbreitung) bezeichnet.

3.2.2 Skalierung und Dünnfilm-Approximation

In der Arbeit von Greenspan (1978) wird die Dünnfilm-Approximation angewandt, um das Gleichungssystem für die isotherme Tropfenausbreitung zu vereinfachen. Unsere Formulierung verallgemeinert die Theorie von Greenspan (1978) in drei Punkten: (a) Der Schwerkrafteinfluß wird berücksichtigt. (b) Die Dynamik der Kontaktlinie (3.19) ist durch ein allgemeines Potenzgesetz mit dem Mobilitätsexponenten m modelliert. Greenspan benutzt $m = 1$. (c) Nichtisotherme Ausbreitung wird zugelassen durch die Wirkung thermokapillarer Kräfte an der l/g -Grenzfläche.

Wir führen, analog zu Greenspan (1978), den folgenden erweiterten Satz dimensionsloser Variablen ein:

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= \frac{r}{a_0}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{a_0 \theta_0 V}, \quad \tilde{t} = \frac{\kappa \theta_0^m V^m}{a_0} t, \\ \tilde{u} &= \frac{u}{\kappa \theta_0^m V^m}, \quad \tilde{w} = \frac{w}{\kappa \theta_0^{(1+m)} V^{(1+m)}}, \quad \tilde{p} = \frac{a_0 \theta_0^{(2-m)} V^{(2-m)}}{\mu \kappa} p \\ \tilde{T} &= \frac{(T - T_\infty)}{(T_w - T_\infty)}, \quad \theta = \frac{\theta}{\theta_0 V}, \quad V = \frac{V_0}{a^3 \theta_0}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Somit werden die Ortsvariablen (r, z) durch die anfängliche Abmessung des Tropfens in horizontaler bzw. vertikaler Richtung normiert. Die Zeitskala ergibt sich aus dem horizontalen Längenmaßstab a_0 zusammen mit einer Abschätzung der anfänglichen Geschwindigkeit der Kontaktlinie, $\kappa \theta_0^m$, welche aus Gleichung (3.19) für $\theta_A = 0$ abgeleitet werden kann. Die Geschwindigkeitsmaßstäbe ergeben sich aus der Massenerhaltung. Die Druckskalierung ist so gewählt, daß in der horizontalen Komponente der Navier-Stokes-Gleichung der Druckgradient und die Reibungsterme von gleicher Größenordnung sind. Die Temperaturskala ist mit der maximal auftretenden Temperaturdifferenz aufgebaut. Somit liegt die dimensionslose Temperatur im Bereich

$0 \leq \tilde{T} \leq 1$. Das Auftreten des dimensionslosen Volumens V in den Skalierungsbeziehungen, stellt eine Verallgemeinerung der Skalierung nach Ehrhard & Davis (1991) dar, indem es beliebige Tropfenvolumina zuläßt.

Im nächsten Schritt führen wir die Skalierungsbeziehungen (3.20) in unser ursprüngliches Gleichungssystem (3.1)-(3.19) ein und entwickeln in Potenzen des kleinen Parameters θ_0 . In führender Ordnung findet sich dann die Dünnfilm-Approximation, eine asymptotische Näherung für die Lösung, welche Gültigkeit für kleine Kontaktwinkel θ_0 hat. Wir erhalten aus den Erhaltungsgleichungen

$$-p_r + u_{zz} = 0, \quad (3.21)$$

$$-p_z - \frac{G}{C} = 0, \quad (3.22)$$

$$(ru)_r + rw_z = 0, \quad (3.23)$$

$$T_{zz} = 0. \quad (3.24)$$

Wir haben zur Vereinfachung der Schreibweise die partiellen Ableitungen durch Indizes, und die dimensionslosen Größen ohne Tilde notiert. Die Randbedingungen vereinfachen sich zu

$$z = 0: \quad u = \beta u_z, \quad w = 0, \quad T = 1, \quad (3.25)$$

$$z = h: \quad w - h_t = u h_r, \quad (3.26)$$

$$-C p = h_{rr} + \frac{1}{r} h_r, \quad (3.27)$$

$$\Delta C u_z = - (T_r + h_r T_z) \quad (3.28)$$

$$T_z + B T = 0. \quad (3.29)$$

Weiterhin ergeben sich für $t = 0$ die Anfangsbedingungen

$$h(r, 0) = h_0(r), \quad h_0(1) = 0, \quad a(0) = 1, \quad (3.30)$$

$$h_{0r}(0) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ rh_{0rrr}(r) \right\} = 0, \quad (3.31)$$

$$h_{0r}(1) = -\frac{1}{V}, \quad (3.32)$$

$$1 = 2\pi \int_0^1 rh_0(r) dr, \quad (3.33)$$

und für $t > 0$ die Verträglichkeitsbedingungen

$$h(a, t) = 0, \quad (3.34)$$

$$h_r(0, t) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ rh_{rrr}(r, t) \right\} = 0, \quad (3.35)$$

$$h_r(a, t) = -\theta(t), \quad (3.36)$$

$$1 = 2\pi \int_0^{a(t)} rh(r, t) dr. \quad (3.37)$$

Der momentane Kontaktwinkel wird durch die konstitutive Gleichung (3.19) als Funktion der Geschwindigkeit der Kontaktlinie ausgedrückt. Dimensionslos erhalten wir aus (3.19)

$$\theta(t) = \left[a_t(t) \right]^{1/m} + \theta_A. \quad (3.38)$$

Wir finden eine Anzahl von Kennzahlen in den Gleichungen (3.21)-(3.38). Sie sind wie folgt definiert:

$$C = \frac{\mu \kappa}{\sigma_w \theta_0^{(3-m)} V^{(3-m)}}, \quad G = \frac{\rho g a_0^2}{\sigma_w}, \quad B = \frac{\lambda_\infty a_0 \theta_0 V}{\lambda \delta}, \quad (3.39)$$

$$\Delta C = \frac{\mu \kappa}{\gamma (T_w - T_\infty) \theta_0^{(1-m)} V^{(1-m)}}, \quad \beta = \frac{L_s}{a_0 \theta_0 V}.$$

Die Kapillaritätszahl C gewichtet viskose Reibungskräfte gegenüber den mittleren Grenzflächenkräften. Die Bond-Zahl G gibt das

Verhältnis von Schwerkräften und mittleren Grenzflächenkräften an. Die Bond-Zahl G kann, abhängig von der Richtung des Einheitsvektors \mathbf{k} (vgl. Gl.(3.1)), sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Positive Werte treten auf für Tropfen auf der Platte, negative Werte ergeben sich für hängende Tropfen unter der Platte. Die Thermokapillaritätszahl ΔC mißt die thermische Änderung der Grenzflächenkräfte relativ zum mittleren Wert. Die Biot-Zahl B charakterisiert den Wärmeübergang an der ℓ/g -Grenzfläche. $B \rightarrow 0$ bzw. $B \rightarrow \infty$ ergeben den adiabaten bzw. perfekt wärmeleitenden Grenzfall. β ist die dimensionslose mittlere freie Weglänge. β ist somit ein Maß für die Größe der Umgebung der Kontaktlinie, in welcher nennenswertes Gleiten der Flüssigkeit an der festen Wand zugelassen wird.

Die vereinfachten Navier-Stokes-Gleichungen (3.21) und (3.22) zeigen, daß dem horizontalen Druckgradienten durch die viskose Reibung das Gleichgewicht gehalten wird, während vertikal eine hydrostatisches Gleichgewicht besteht. Die Energietransportgleichung vereinfacht sich in dieser Näherung zur reinen Wärmeleitungsgleichung.

3.2.3 Ableitung der Entwicklungsgleichung

In den oben gegebenen Navier-Stokes-Gleichungen (3.21) und (3.22) sowie der Kontinuitätsgleichung (3.23) können wir eine vollständige Entkopplung vom Wärmetransport erkennen. Dies ist ein Resultat der Dünnfilm-Approximation. Das Temperaturfeld kann deshalb sofort berechnet werden. Es ist durch Gleichung (3.24) zusammen mit den thermischen Randbedingungen in (3.25) und (3.29) gegeben. Wir erhalten die Lösung

$$T = \frac{1 + B(h-z)}{1 + Bh} . \quad (3.40)$$

Die Lage der freien ℓ/g -Grenzfläche $h(r,t)$ ist in (3.40) zunächst

nicht bekannt. Durch den Zusammenhang (3.40) wird folglich das Temperaturfeld zusätzlich von der Zeit abhängig sein. Die Temperatur an der Grenzfläche $z = h$ erhalten wir zu

$$T = \frac{1}{1 + Bh} . \quad (3.41)$$

Aus Gleichung (3.41) wird unmittelbar ersichtlich, daß die Temperatur entlang der ℓ/g -Grenzfläche sowohl für adiabate als auch für perfekt wärmeleitende Bedingungen konstant ist. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} B = 0: \quad T(h) &= 1, \\ B \rightarrow \infty: \quad T(h) &= 0. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Physikalisch gesehen bleibt folglich die adiabate Grenzfläche auf der Plattentemperatur T_w , während bei einer perfekt wärmeleitenden Grenzfläche die Umgebungstemperatur T_∞ aufgeprägt ist. Um nun Variationen der Temperatur und somit der Grenzflächenspannung entlang der Grenzfläche zu haben, müssen wir die Biot-Zahl im Bereich $0 < B < \infty$ halten.

Wir integrieren im weiteren die Kontinuitätsgleichung (3.23) über die Flüssigkeitsschicht, benutzen die entsprechenden Randbedingungen in (3.25) und (3.26) und erhalten

$$h_t + \left[\int_0^h u \, dz \right]_r = 0. \quad (3.43)$$

Die Integration der Impulsgleichung (3.22) unter Anwendung der Randbedingung für die Normalspannung (3.27) führt auf

$$h_{rr} + \frac{1}{r} h_r + C p(r, 0, t) - G h = 0. \quad (3.44)$$

Schließlich können wir die horizontale Komponente der Impulsgleichung (3.21) zweifach in z integrieren. Wir erfüllen hierbei die entsprechenden Randbedingungen aus (3.25) und (3.28). Es ergibt sich

$$C \frac{1}{r} \int_0^h (ru) dz = \left\{ \frac{h^3}{3} + \beta h^2 \right\} D_{3r} h + \frac{C}{\Delta C} \frac{B}{(1+Bh)^2} \left\{ \frac{h^2}{2} + \beta h \right\} h_r, \quad (3.45)$$

wobei der Operator D_{3r} wie folgt definiert ist:

$$D_{3r} h = \left\{ h_{rr} + \frac{1}{r} h_r - G h \right\}_r. \quad (3.46)$$

Wir fassen die Gleichungen (3.43) und (3.45) zusammen und erhalten eine Entwicklungsgleichung für die Tropfenform

$$Ch_t + \frac{1}{r} \left\{ \left[\frac{h^3}{3} + \beta h^2 \right] r D_{3r} h + \frac{C}{\Delta C} \frac{B}{(1+Bh)^2} \left[\frac{h^2}{2} + \beta h \right] r h_r \right\} = 0. \quad (3.47)$$

Die Entwicklungsgleichung (3.47) erlaubt es uns nun, das freie Randwertproblem für h zu umgehen. Die Position der Kontaktlinie $a(t)$ ist allerdings noch nicht bekannt. Auf Gleichung (3.47) sind noch immer die Bedingungen (3.30) bis (3.38) anzuwenden, welche für die Tropfenkontur den Kontakt und Kontaktwinkel zur Platte, die Symmetrie, die Glattheit und die Volumenerhaltung sicherstellen.

Wir wollen im weiteren eine kleine Biot-Zahl voraussetzen,

$$B \ll 1. \quad (3.48)$$

Dies entspricht physikalisch einem fast adiabaten Rand. Somit wird die Thermokapillarität durch den Ausdruck $CB/\Delta C$ charakterisiert, welchen wir im folgenden als (effektive) Marangoni-Zahl,

$$M = \frac{CB}{\Delta C}, \quad (3.49)$$

bezeichnen wollen. Für $M > 0$ ist die Platte gegenüber dem umgebenden Gas beheizt, während sie für $M < 0$ gekühlt ist. Wenn eine Lösung der Entwicklungsgleichung (3.47) gefunden ist, kann aus der nun bekannten Tropfenkontur $h(r,t)$ das Stromfeld im Tropfen berechnet werden. Wir haben hierfür die Gleichungen

$$C_u = \left[h(z+\beta) - \frac{1}{2}z^2 \right] D_{3r} h + M h_r (z+\beta), \quad (3.50)$$

$$C_w = \left[\frac{1}{6}z^3 - \frac{1}{2}z^2 h - \beta h z \right] D_{4r} h - \left[\frac{1}{2}z^2 + \beta z \right] h_r D_{3r} h - M \left[\frac{1}{2}z^2 + \beta z \right] \frac{1}{r} (r h_r)_r,$$

auszuwerten. Der Operator D_{4r} ist definiert als

$$D_{4r} h = \frac{1}{r} \left[r (D_{3r} h) \right]_r. \quad (3.51)$$

3.2.4 Das Problem kleiner Kapillaritätszahlen

Das System der Entwicklungsgleichungen (3.47), (3.30)-(3.38), ist abgeleitet unter der Annahme, daß alle Parameter in (3.39) eine Größenordnung von eins haben. Im einzelnen gilt $C = O(1)$ und $\beta = O(1)$. Es gibt zwei sekundäre Grenzfälle, welche von Interesse sind. Wir können $C \rightarrow \infty$ durch die Definition einer neuen Zeitskalierung τ erhalten, d.h.

$$\tau = C^{-1} t. \quad (3.52)$$

Durch die Einführung dieser Zeitskala wird die Entwicklungsgleichung (3.47) frei von C und zusätzlich verschwindet durch $C \rightarrow \infty$ die Zeitableitung in der Randwinkelbedingung (3.36), (3.38). Es ergibt sich hier der feste Kontaktwinkel $\theta = \theta_A$, wie er extensiv von Hocking (1977, 1981, 1983) benutzt wird. Unter der Voraussetzung $C \rightarrow \infty$ betrachtet er den Grenzfall kleiner β und findet für diesen Fall als natürlichen kleinen Parameter ϵ ,

$$\epsilon = \frac{1}{|\ln \beta|} \ll 1. \quad (3.53)$$

Mit anderen Worten, Hocking untersucht den Parameterbereich

$$C^{-1} \ll \epsilon, \quad (3.54)$$

wobei Gleichung (3.39) zeigt, daß $C \propto \kappa$ ist. Große κ sind somit

gleichbedeutend mit einer sehr beweglichen Kontaktlinie. Wenn hingegen κ^{-1} anwächst, so wird die Bewegung der Kontaktlinie verzögert. Die Kontaktlinie ist folglich für kleine C wenig beweglich. Die Steigung κ^{-1} von $a_t = U(\theta)$ in Abb. 2-7 kann somit als Dissipation aufgefaßt werden, wie von Davis (1980) aufgezeigt.

In diesem Zusammenhang ist der Grenzfall $C \rightarrow 0$ von Greenspan (1978) diskutiert worden. Dieser Bereich ist durch

$$C \ll \epsilon \tag{3.55}$$

charakterisiert. Dieser Fall geht aus dem allgemeinen System hervor, indem die Zeitableitung der Entwicklungsgleichung zu null gesetzt wird; das Problem ist damit quasistationär.

Betrachten wir die Definition von C in (3.39) und die Ergebnisse von Hocking, so wird deutlich, daß das erste Modell (3.54) die Ausbreitung durch die Gleitbedingung begrenzt, während das zweite Modell (3.55) die Ausbreitung durch die Beweglichkeit der Kontaktlinie begrenzt.

Wir wollen im folgenden den quasistationären Grenzfall $C \rightarrow 0$ näher analysieren. Wie von Rosenblat & Davis (1985) erläutert, führt die Vernachlässigung der Zeitableitung in der Entwicklungsgleichung (3.47) zu einer sog. äußeren Lösung in der Zeit. Eine Anfangsbedingung für $h(r,t)$ kann folglich nicht gestellt werden, während der Anfangsbedingung für $a(t)$ eine stärkere Bedeutung zukommt. Der instationäre Term a_t in der Bedingung an der Kontaktlinie (3.36), (3.38) bleibt natürlich erhalten - er erlaubt die zeitliche Entwicklung des Tropfens.

Die Entwicklungsgleichung (3.47) kann für $B \ll 1$ und $C \rightarrow 0$ einfach integriert werden, wobei die Integrationskonstante sich aufgrund der Symmetriebedingungen zu null ergibt. Die resultierende

Gleichung kann für allgemeine Parameter numerisch integriert werden (Runge-Kutta-Verner, 6. Ordnung). Unsere Resultate zeigen, daß die Lösungen für Werte der mittleren freien Weglänge von $\beta = 0$ und $\beta = 10^{-6}$ sich nicht unterscheiden. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen von Greenspan (1978) für den Fall $G = 0$, $m = 1$, $M = 0$, daß die Einführung einer Gleitbedingung nicht nötig ist, wenn lediglich die führenden Terme einer asymptotischen Näherung für $C \ll 1$ betrachtet werden. Wir wollen folglich $\beta = 0$ setzen und zusätzlich kleine Biot-Zahlen annehmen. Die einfach integrierte Entwicklungsgleichung (3.47) vereinfacht sich damit zu

$$\left[\frac{1}{r} (rh_r)_r - Gh \right]_r + \frac{3}{2} M \frac{h_r}{h} = 0. \quad (3.56)$$

Ausgehend von der Entwicklungsgleichung (3.56) werden wir im folgenden eine Anzahl verschiedener Lösungen diskutieren. Alle betrachteten Fälle und Parameterkombinationen sind in Tabelle I zusammengefaßt. Neben Gleichung (3.56) sind nach wie vor die Verträglichkeitsbedingungen (3.30) bis (3.38) gültig.

3.2.5 Ergebnisse: isotherme Tropfenausbreitung

Für ein isothermes System, $M = 0$, können wir Gleichung (3.56) direkt lösen, wenn wir die Symmetriebedingungen (3.35), die Kontaktbedingung (3.34) und die Volumenerhaltung (3.37) erfüllen. Wir erhalten für den Tropfen auf der Platte ($G > 0$)

$$h(r, t) = \frac{G^{1/2}}{2\pi a} \left[\frac{I_0(rG^{1/2}) - I_0(aG^{1/2})}{I_1(aG^{1/2}) - \frac{1}{2}aG^{1/2}I_0(aG^{1/2})} \right], \quad (3.57)$$

wobei I_n die modifizierten Bessel-Funktionen der ersten Art bezeichnen (vgl. Hocking (1983)). Wir können nun Gleichung (3.57) in die Kontaktwinkelbedingungen (3.36), (3.38) einführen und erhalten eine

Schwerkraft (G)	partiell benetzendes Stoffsystem ($\Theta_A > 0$)	vollständig benetzendes Stoffsystem ($\Theta_A = 0$)
<i>isotherme Tropfenausbreitung ($M = 0$)</i>		
ohne Schwerkraft ($G = 0$)	Fall 1: exponentielle Ausbreitung hin zu stationärem Gleichgewicht. <i>Gl. (3.61)</i>	Fall 4: unbeschränkte Ausbreitung kontrolliert durch Kapillarkräfte. <i>Gl. (3.64)</i>
Tropfen auf der Platte ($G > 0$)	Fall 2: exponentielle Ausbreitung hin zu stationärem Gleichgewicht, beschleunigt durch Schwerkraft. <i>Gl. (3.62)</i>	Fall 5: unbeschränkte Ausbreitung beschleunigt in der späten Phase durch Schwerkraft. <i>Gl. (3.67)</i>
Tropfen unter der Platte ($G < 0$)	Fall 3: exponentielle Ausbreitung hin zu stationärem Gleichgewicht, verlangsamt durch Schwerkraft. <i>Gl. (3.62)</i>	Fall 6: exponentielle Ausbreitung hin zu stationärem Gleichgewicht, bestimmt durch Schwerkraft. <i>Gl. (3.71)</i>
<i>nichtisotherme Tropfenausbreitung ($M \neq 0$)</i>		
ohne Schwerkraft ($G = 0$)	Fall 7: exponentielle Ausbreitung hin zu stationärem Gleichgewicht mit stationärer, thermokapillar getriebener Strömung. <i>Gl. (3.75)</i>	Fall 8: beschränkte oder unbeschränkte Ausbreitung, abhängig von thermischen Bedingungen.
ohne Schwerkraft ($G = 0$)	Fall 9: ($t \rightarrow \infty$) stationärer Endzustand ist abhängig vom Benetzungsverhalten (Θ_A) des Stoffsystems und den thermischen Bedingungen (M). Abb. 3-7	

Tabelle I: Liste der behandelten Fälle und Parameterkombinationen

gewöhnliche Differentialgleichung für $a = a(t)$,

$$a_t^{1/m} + \theta_A = -h_r(a, t) = \frac{G}{2\pi a} \left[\frac{I_1(aG^{1/2})/I_0(aG^{1/2})}{\frac{1}{2}aG^{1/2} - I_1(aG^{1/2})/I_0(aG^{1/2})} \right], \quad (3.58)$$

wobei wir die Anfangsbedingung $a(0) = 1$ zu erfüllen haben.

Ausgehend von Gleichung (3.56) können wir für den Fall eines hängenden Tropfens unter der Platte ($G < 0$) in analoger Weise vorgehen. Wir erhalten für die Tropfenkontur

$$h(r, t) = \frac{|G|^{1/2}}{2\pi a} \left[\frac{J_0(r|G|^{1/2}) - J_0(a|G|^{1/2})}{J_1(a|G|^{1/2}) - \frac{1}{2}a|G|^{1/2}J_0(a|G|^{1/2})} \right]. \quad (3.59)$$

Die gewöhnliche Differentialgleichung für $a(t)$ ergibt sich in diesem Fall zu

$$a_t^{1/m} + \theta_A = \frac{|G|}{2\pi a} \left[\frac{J_1(a|G|^{1/2})/J_0(a|G|^{1/2})}{-\frac{1}{2}a|G|^{1/2} + J_1(a|G|^{1/2})/J_0(a|G|^{1/2})} \right], \quad (3.60)$$

wobei J_n die Bessel-Funktionen erster Art bezeichnen. Im übrigen ist für Gleichung (3.60) die Anfangsbedingung $a(0) = 1$ zu beachten. Im folgenden wollen wir für ein partiell benetzendes System ($\theta_A > 0$: Fälle 1-3) und für ein vollständig benetzendes System ($\theta_A = 0$: Fälle 4-6) die Lösungen von Gleichung (3.58) bzw. (3.60) diskutieren.

Fall 1: $\theta_A > 0, G = 0$:

Der Tropfen breitet sich bis zu einem stationären Gleichgewichtszustand aus. Dieser ist gegeben durch die Gleichungen (3.58) oder (3.60) mit $a_t = 0, a = a_\infty$, sowie einem Grenzübergang $G \rightarrow 0$ in den Gleichungen. Aus beiden Gleichungen erhalten wir den identischen Wert für den Endradius

$$a_{\infty}^0 = \left(\frac{4}{\pi \Theta_A} \right)^{1/3}. \quad (3.61)$$

Aus (3.61) wird deutlich, daß für festes Volumen des Tropfens ein kleiner Kontaktwinkel Θ_A zu einem großen Endradius a_{∞}^0 führt. Der Endzustand ist unabhängig vom Exponenten m . Wir können durch Störung von Gleichungen (3.58) oder (3.60) um den Endzustand (3.61) unmittelbar ersehen, daß die Annäherung an den Gleichgewichtszustand in Form eines exponentiellen Zeitgesetzes geschieht. Dies ist immer der Fall, wenn begrenzte Tropfenausbreitung vorliegt, d.h. Tropfenausbreitung hin zu $a = a_{\infty} < \infty$.

Fall 2: $\Theta_A > 0, G > 0$:

Sitzt der Tropfen bei der Ausbreitung auf der Platte ($G > 0$), so wird die zur Platte hin gerichtete Schwerkraft die Kontur in der Tropfenmitte abflachen, die Ausbreitung aufgrund des überlagerten vertikalen Druckprofils beschleunigen und letztlich zu einem größeren Endradius a_{∞} führen. Für $|G| \ll 1$ finden wir aus (3.58) eine Approximation für den Endradius

$$a_{\infty} \cong a_{\infty}^0 \left[1 + \frac{1}{72} (a_{\infty}^0)^2 G \right], \quad (3.62)$$

wobei a_{∞}^0 bereits in Gleichung (3.61) gegeben ist.

Abb. 3-2 zeigt die Entwicklung des Stromfeldes, während sich der Tropfen hin zum stationären Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$) entwickelt. Die Dichte der Stromlinien, welche für alle Fälle in identischen Schritten $\Delta\psi$ gegeben sind, stellt ein direktes Maß für die lokale Strömungsgeschwindigkeit dar. Wir können erkennen, daß in der frühen Phase Flüssigkeit vom Tropfenscheitel zur Kontaktlinie transportiert wird, vor allem entlang der l/g -Grenzfläche. Mit fortschreitender Zeit wird die Strömung schwächer, bevor im

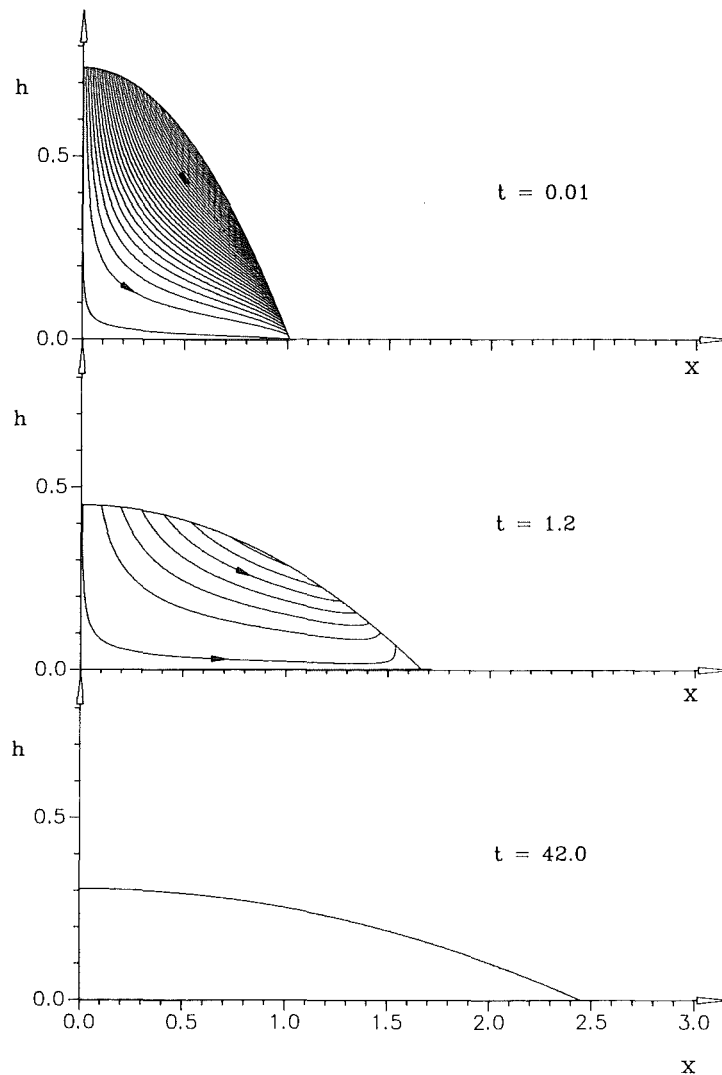


Abb. 3-2: Isotherme Tropfenausbreitung ($M = 0$): die Entwicklung von Kontur und Stromfunktion für das ebene Problem nach Ehrhard & Davis (1991) ist gegeben für $\Theta = 0.25$, $G = 0.05$, $V = 1$. Gegeben sind momentane Stromlinien in Schritten $\Delta\psi = 0.01$.

Gleichgewichtszustand die Flüssigkeit vollständig in Ruhe ist. Aufgrund der zeitabhängigen Kontur zeigen sich die Stromlinien nicht tangential zu dieser. Dies ist besonders bei $t = 1.2$ ersichtlich, wo der sich absenkende Tropfenscheitel ins Innere gerichtete Stromlinien zur Folge hat. Analoges gilt für den Randbereich, wo die Kontur des Tropfens angehoben wird.

Fall 3: $\theta_A > 0, G < 0$:

Die Umkehrung der Schwerkraft führt für den Tropfen unter der Platte zu einer größeren Flüssigkeitshöhe im Scheitelbereich. Das hydrostatische Druckprofil wirkt in diesem Fall der Ausbreitung entgegen und wir erwarten einen kleineren Endradius a_∞ . Aus Gleichung (3.60) ergibt sich für $|G| \ll 1$ ebenfalls Gleichung (3.62) als Approximation für den Endradius. Somit gibt (3.62) für $G < 0$ den kleineren Endradius als Folge der von der Platte weg gerichteten Schwerkraft korrekt wieder. Das Stromfeld gleicht im übrigen qualitativ dem in Abb. 3-2 gezeigten. Lediglich die Ausbreitung findet langsamer statt.

Fall 4: $\theta_A = 0, G = 0$:

Wegen $\theta_A = 0$ erwarten wir eine unbegrenzte Tropfenausbreitung, d.h. $a \rightarrow \infty$ für $t \rightarrow \infty$. Aufgrund $G = 0$ liefern sowohl Gleichung (3.58) als auch (3.60)

$$a^3 a_t^{1/m} = 8, \quad (3.63)$$

und für $t \rightarrow \infty$:

$$a \propto c_m t^{1/(3m+1)}, \quad (3.64)$$

mit
$$c_m = \left[(3m+1) \delta^m \right]^{1/(3m+1)}. \quad (3.65)$$

Für den Exponenten $m = 1$ können wir $a \propto t^{1/4}$ aus (3.64) ableiten. Wie in Tabelle II aufgeführt, ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit dem Zeitverhalten, welches Greenspan (1978) gefunden hat. Für den Exponenten $m = 3$ erhalten wir $a \propto t^{1/10}$. Dieses Zeitgesetz stimmt mit den theoretischen Ergebnissen von Tanner (1979) und Starov (1983) überein. Zudem befindet es sich in guter

Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden von Tanner (1979), Cazabat & Cohen Stuart (1986) und Chen (1988). Wie bereits in Absatz 2.2 diskutiert, existieren eine ganze Reihe von Argumenten (vgl. de Gennes (1985)), welche einen Mobilitätsexponenten $m = 3$ nahe legen. Die hier aufgezeigte Übereinstimmung mit den Experimenten für achsensymmetrische Tropfen als auch ähnlich gute Übereinstimmung für ebene Tropfen (vgl. Ehrhard & Davis (1991)) legen deshalb den Schluß nahe, daß unsere einheitliche Modellierung mit $m = 3$ eine ädequate Beschreibung des Problems liefert. Dies gilt zunächst für die Tropfenausbreitung unter Wirkung der Kapillarkräfte. Im nächsten Schritt wollen wir den Einfluß der Schwerkraft einbeziehen.

Arbeit	$a \propto t^n$ n	dominierende Kraft
Experimente:		
Tanner (1979)	0.106-0.112	Kapillarkraft
Cazabat & Cohen Stuart (1986)	$1/10^*$ $1/8^*$	Kapillarkraft Schwerkraft
Chen (1988)	0.080-0.135	Kapillarkraft
Theorie:		
Lopez et al. (1976)	1/8	Schwerkraft
Tanner (1979)	1/10	Kapillarkraft
Starov (1983)	1/10	Kapillarkraft
Greenspan (1978), $m = 1$	1/4	Kapillarkraft
Ehrhard & Davis (1991), $m = 1$	1/4 1/3	Kapillarkraft Schwerkraft
Ehrhard & Davis (1991), $m = 3$	1/10 1/7	Kapillarkraft Schwerkraft

Tabelle II: Ergebnisse für die isotherme Tropfenausbreitung aus der Literatur. Die Sterne deuten an, daß kein Fehlerbereich in den Experimenten angegeben ist.

Fall 5: $\Theta_A = 0, G > 0$:

Wegen $\Theta_A = 0$ erwarten wir wiederum eine unbegrenzte Tropfenausbreitung, d.h. $a \rightarrow \infty$ für $t \rightarrow \infty$. Bei einer Analyse von Gleichung (3.58) wird deutlich, daß die Schwerkraft einen erheblichen Einfluß auf die Ausbreitung nehmen kann. In Fall 2 haben wir $h_r(r, t)$ für kleine $|G|$ bei festem a ausdrücken können. Dagegen kann der Ausdruck $(aG^{1/2})$ für unbegrenzte Ausbreitung beliebig groß werden, auch wenn G fest und beliebig klein gewählt wird. Die Grenzübergänge $a \rightarrow \infty, G \rightarrow 0$ und $G \rightarrow 0, a \rightarrow \infty$ sind folglich nicht mehr identisch.

Für große $(aG^{1/2})$ folgt aus Gleichung (3.58)

$$a^2 a_t^{1/m} = 2G^{1/2}, \quad (3.66)$$

so daß wir für $t \rightarrow \infty$ erhalten

$$a \propto d_m^{1/(2m+1)}, \quad (3.67)$$

$$\text{mit } d_m = \left[2G^{1/2}(2m+1) \right]^{1/(2m+1)}. \quad (3.68)$$

Für den Exponenten $m = 1$ erhalten wir aus (3.67) $a \propto t^{1/3}$. Dieses Ergebnis ist neu, da es die Resultate von Greenspan (1978) bei Berücksichtigung der Schwerkraft verallgemeinert. Für den Exponenten $m = 3$ erhalten wir $a \propto t^{1/7}$. Dieses Ergebnis unterscheidet sich leicht von dem Resultat von Lopez et al. (1976). Die experimentellen Daten von Cazabat & Cohen Stuart (1986) werden gleichfalls durch eine Abhängigkeit $a \propto t^{1/8}$ gut wiedergegeben. Die Abweichung des Exponenten liegt aber vermutlich innerhalb des Fehlerbereichs der Messungen. Unsere Ergebnisse aus der einheitlichen Theorie unter Einbeziehung der Schwerkraft bestätigen jedoch, daß für einen Mobilitätsexponenten im Bereich $3. < m < 3.5$ die Zeitgesetze in guter Übereinstimmung mit allen vorangegangenen Untersuchungen sind (vgl. Tabelle II).

Es wird somit deutlich, daß die Tropfenausbreitung für lange Zeiten erheblich durch die Schwerkraft beschleunigt wird im Vergleich zur Ausbreitung für $G = 0$. Die Tatsache, daß die Schwerkraft die Ausbreitung unterstützt - sie wirkt in diesem Falle in Richtung der Platte - ist nicht überraschend. Es verwundert, daß dünne Tropfen, welche anfangs nur vernachlässigbar durch die Schwerkraft beeinflusst sind, im späteren Stadium - wenn sie noch dünner geworden sind - einen deutlichen Einfluß der Schwerkraft erfahren. Diese Beobachtung ist konsistent mit Cazabat & Cohen Stuart (1986), welche isotherme Experimente mit achsensymmetrischen Tropfen auf glatten Festkörpern durchgeführt haben. Sie finden zwei verschiedene Skalierungsgesetze: In der ersten (frühen) Phase des Ausbreitungsprozesses kontrollieren Kapillareffekte das Geschehen, während in der zweiten (späten) Phase die Schwerkraft das Geschehen kontrolliert. Diese Beobachtungen können physikalisch wie folgt erklärt werden. In der frühen Phase ist der durch die Schwerkraft verursachte, hydrostatische Druck klein gegenüber der Wirkung der Kapillarkräfte. Wird der Tropfen nun während der Ausbreitung immer flacher, so geht die Krümmung der ℓ/g -Grenzfläche schneller gegen null als die Flüssigkeitshöhe. Somit dominiert letztlich der hydrostatische Druck.

Abb. 3-3 verdeutlicht die oben beschriebenen Effekte. Es sind unsere numerische Lösungen für die Gleichungen (3.58) bzw. (3.60) dargestellt sind. Wir erkennen, daß der Tropfenradius für alle Fälle $G > 0$ (gepunktete Linien) für $t \rightarrow \infty$ gemäß $a \propto t^{1/7}$ anwächst. Dagegen finden wir für $G = 0$ (durchgezogene Linie) $a \propto t^{1/10}$. Abgesehen von Anfangstransienten findet sich das Verhalten $a \propto t^{1/10}$ jedoch auch für die Anfangsphase in den Fällen mit $G > 0$. Der Übergang zwischen diesen beiden Skalierungsgesetzen spiegelt präzise die physikalische Überlegung wider, daß für kleine t die Kapillarkräfte dominieren und

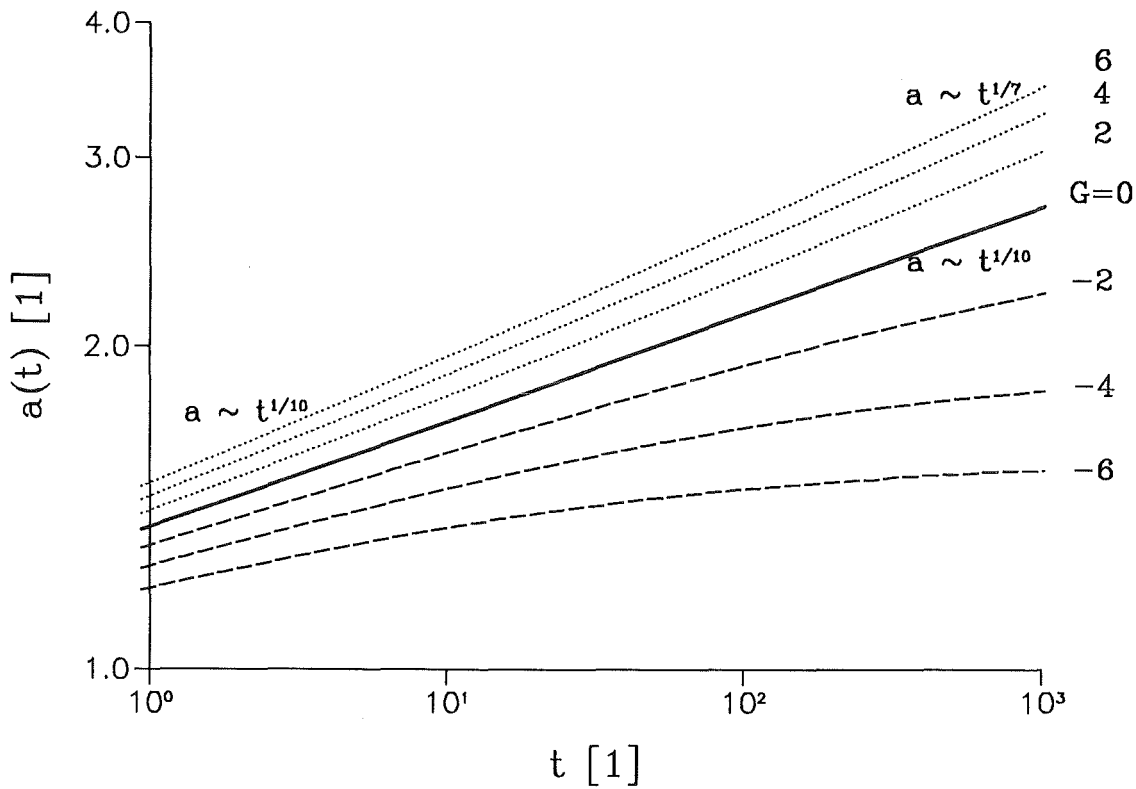


Abb. 3-3: Isotherme Tropfenausbreitung: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit doppellogarithmisch für variierte G und festes $\theta_A = 0$, $m = 3$, $V = 1$ aufgetragen.

für große t die Schwerkraft dominiert. Cazabat & Cohen Stuart (1986) finden in ihren Experimenten die Grenze zwischen den beiden Bereichen bei Werten

$$a^{-3/2} a_t = konst. \quad (3.69)$$

Hierin sind a , a_t dimensionsbehaftete Größen, nämlich Tropfenradius und Geschwindigkeit der Kontaktlinie.

Fall 6: $\theta_A = 0, G < 0$:

Aufgrund von $G < 0$ wirkt nun die Schwerkraft von der Platte weg und baut demgemäß für den hängenden Tropfen ein hydrostatisches Druckprofil auf, welches die Ausbreitung verzögert. Aus Gleichung (3.60) können wir unmittelbar folgern, daß die Ausbreitung des Tropfens für diesen Fall beschränkt ist. Die Geschwindigkeit der Kontaktlinie a_t verschwindet unter der Bedingung

$$J_1(a_\infty |G|^{1/2}) = 0: a_t = 0. \quad (3.70)$$

Hieraus können wir den Endradius a_∞ als

$$a_\infty = \frac{3.83171}{|G|^{1/2}} \quad (3.71)$$

ableiten.

Die Zeitgesetze $a(t)$ für $G < 0$, gewonnen aus einer numerischen Integration von Gleichung (3.60), sind in Abb. 3-3 in Form der gestrichelten Kurven gezeigt. In der Anfangsphase der Ausbreitung ist der Einfluß der Schwerkraft noch schwach; Kapillareffekte sind bestimmend. Hier folgen die Zeitgesetze für $G < 0$ (gestrichelte Kurven) dem Gesetz $a \propto t^{1/10}$. Wir erkennen, daß die Annäherung an den stationären Endzustand mit Radius a_∞ in exponentieller Weise geschieht. Der Endradius a_∞ fällt mit wachsendem Betrag der Bond-Zahl $|G|$ ab, was konsistent ist mit Gleichung (3.71). Der stationäre Gleichgewichtszustand für $t \rightarrow \infty$ weist analog zum Fall 1 (vgl. Abb. 3-2) keine Strömung mehr im Innern des Tropfens auf.

3.2.6 Ergebnisse: nichtisotherme Tropfenausbreitung

Wird die Platte nun beheizt oder gekühlt, so treten thermokapillare Kräfte an der ℓ/g -Grenzfläche hinzu, welche die Dynamik der Ausbreitung verändern. In diesem Fall ist immer eine Strömung vorhanden, auch wenn die Tropfenkontur stationär ist. Die Form des Tropfens können wir für $C \rightarrow 0$ aus Gleichung (3.56) berechnen. Nach einer weiteren Integration ergibt sich

$$\frac{1}{r}(rh_r)_r - Gh + \frac{3}{2} M \ln h = -s_1, \quad (3.72)$$

worin s_1 eine Konstante darstellt. Gleichung (3.72) macht deutlich, daß sowohl h als auch h_r sich für $r = 0$ regulär verhalten. Dagegen erfährt die Krümmung an der Kontaktlinie ($h \rightarrow 0$) signifikante Veränderungen.

Die Singularität der Krümmung an der Kontaktlinie in (3.72) ist stets vorhanden. Dies gilt auch für die stationäre Endkontur. Diese Singularität ist Folge einer Strömung gegen die (stationäre) Kontaktlinie, an welcher ein Sprung der Randbedingung von vorgeschriebener Geschwindigkeit zu vorgeschriebener Schubspannung auftritt. Das Ergebnis ist eine logarithmische Singularität im Druckverlauf, aber endliche Kräfte (vgl. Dussan V. (1987), Gl. (4.19)). Solche schwachen Singularitäten treten in einer ganzen Reihe von Problemen auf, wenn Unstetigkeiten in den Randbedingungen vorhanden sind (vgl. Übersichtsartikel von Davis (1980)).

Im folgenden wollen wir Marangoni-Zahlen $M \neq 0$ betrachten, so daß eine thermokapillar angetriebene Strömung im Innern des Tropfens vorhanden ist. Die Schwerkraft wollen wir im Interesse einer transparenten Darstellung außer acht lassen ($G = 0$). Für $|M| \ll 1$ können wir asymptotische Methoden anwenden und Gleichung (3.72) unter Verwendung der Symmetriebedingungen (3.35), der Kontaktbedingung

(3.34) und der Volumenerhaltung (3.37) lösen. Wir erhalten die Näherung

$$h(r, t) \cong \frac{2}{\pi} \frac{a^2 - r^2}{a^4} + \frac{3}{8} M \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{n} \right)^2 \left\{ 1 - \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} \right\} + (a^2 - r^2) \left\{ \ln \left(\frac{a^2 - r^2}{a^2} \right) - \frac{3}{2} \right\} \right] \quad (3.73)$$

für die Tropfenkontur. Hieraus können wir eine gewöhnliche Differentialgleichung für $a(t)$ ableiten, indem wir (3.73) in die Kontaktwinkelbedingung (3.36) bzw. (3.38) einführen. Es ergibt sich

$$a_t^{1/m} + \Theta_A = -h_r(a, t) \cong \frac{4}{\pi a^3} \left[1 - \frac{3\pi a^4 M}{32} \right]. \quad (3.74)$$

Gleichung (3.74) stellt eine Approximation dar, welche für $|M| \ll 1$ gültig ist. Für $a(t)$ ist noch die Anfangsbedingung $a(0) = 1$ zu stellen.

Fall 7: $\Theta_A > 0$, $G = 0$:

Der Tropfen breitet sich aus und für große Zeiten stellt sich ein Gleichgewichtszustand mit dem Radius $a = a_{\infty}$ ein. Die Strömung im Innern des Tropfens ist dann stationär. Aus Gleichung (3.74) folgt unmittelbar für kleine $|M|$

$$a_{\infty} \cong a_{\infty}^0 \left[1 - \frac{1}{8} M (a_{\infty}^0 / \Theta_A) \right], \quad (3.75)$$

mit a_{∞}^0 gemäß Gleichung (3.61). Ein Vergleich mit Gleichung (3.62) zeigt, daß die thermokapillaren Kräfte im Falle einer beheizten Platte ($M > 0$) gerade umgekehrt wirken wie die Schwerkraft.

Der Tropfen auf der beheizten Platte ist charakterisiert durch eine thermokapillar getriebene, zirkulierende Strömung, wie Abb. 3-4 zeigt. Eine hohe Grenzflächenspannung am Tropfenscheitel in Verbindung mit einer niedrigen Grenzflächenspannung an den Rändern des Tropfens ist dafür verantwortlich, daß die ℓ/g -Grenzfläche zum Tropfenscheitel

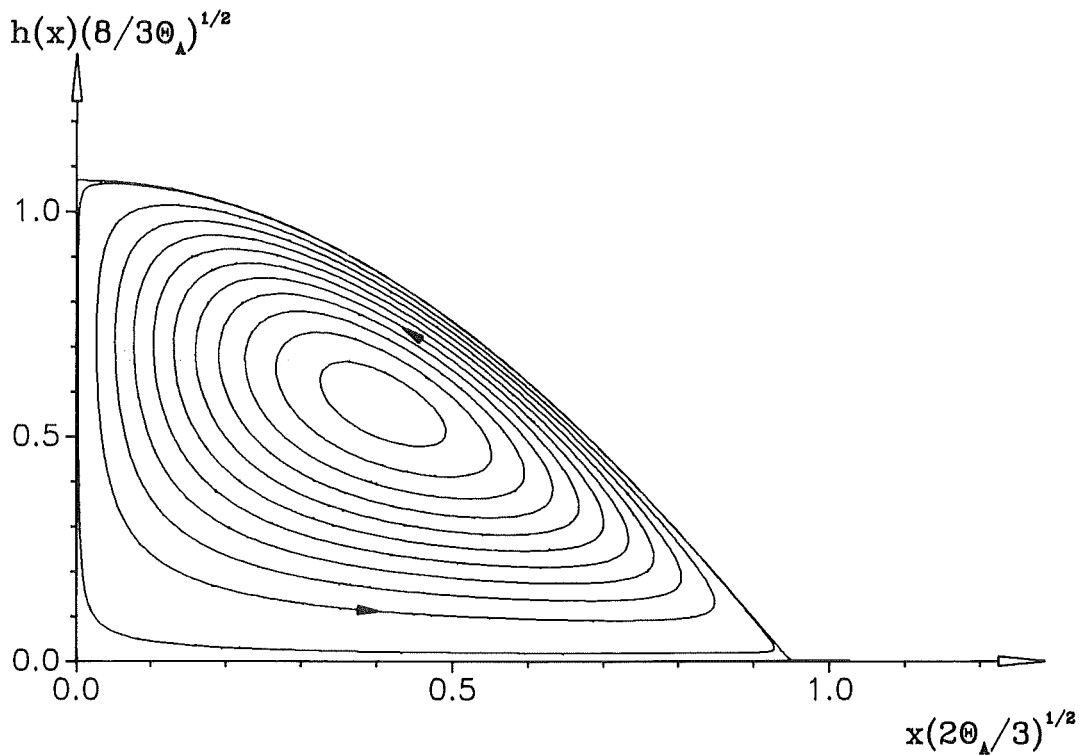


Abb. 3-4: Nichtisotherme Tropfenausbreitung: stationäre Tropfenkontur und Stromlinien für das ebene Problem nach Ehrhard & Davis (1991) sind gegeben für $M = 0.2$, $G = 0$, $V = 1$. Beide Achsen sind entsprechend der isothermen Tropfenabmessung reskaliert.

gezogen wird. Die Strömung ist demzufolge entlang der l/g -Grenzfläche zum Zentrum gerichtet, wo sie umgelenkt wird und senkrecht nach unten strömt. Die Umlenkung am Tropfenscheitel ist verbunden mit einem Gebiet höheren Druckes, welches die Grenzfläche verformt. Der Tropfen wird höher im Mittenbereich und flacher in den Randbereichen. Dieser Effekt ist ähnlich zur Deformation der Grenzfläche in einer Kavität, in welcher eine thermokapillar getriebene Strömung vorliegt, wie von Sen & Davis (1982) dargelegt. Die Erhaltung der Flüssigkeitsmasse ist im übrigen verantwortlich für die veränderte Position der Kontaktlinie bei $a_\infty < a_\infty^0$, welche für $M > 0$ unmittelbar aus Gleichung (3.75) abgeleitet werden kann (vgl. auch Abb. 3-4).

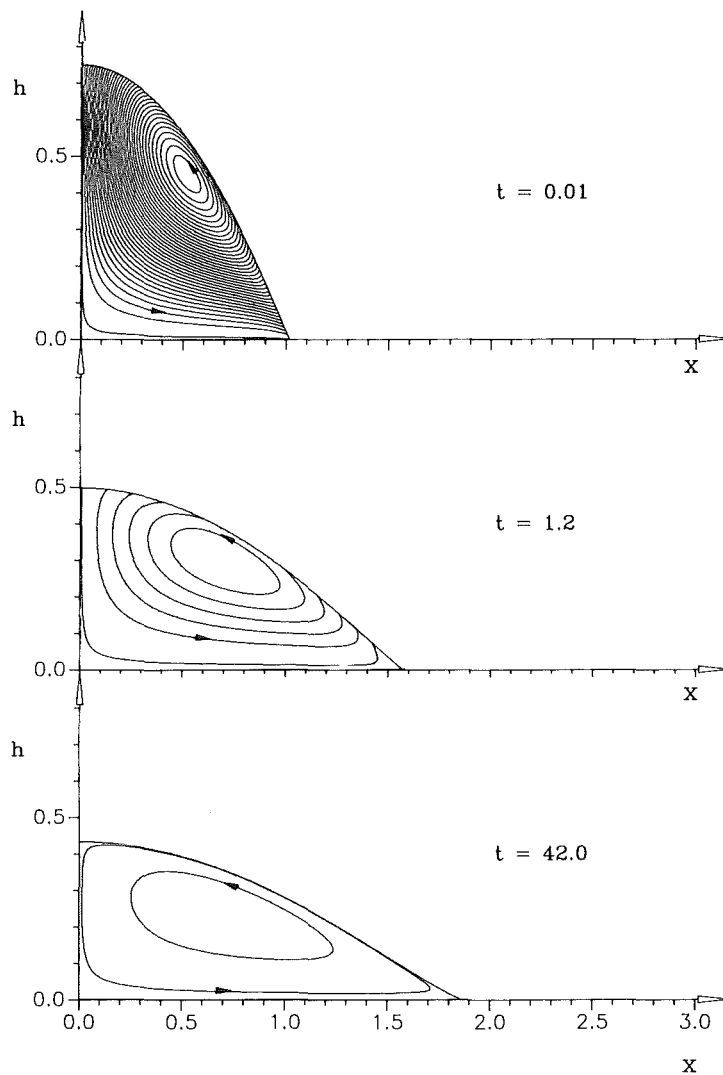


Abb. 3-5: Nichtisotherme Tropfenausbreitung: die Entwicklung von Kontur und Stromfunktion für das ebene Problem nach Ehrhard & Davis (1991) ist gegeben für $M = 0.2$, $\theta = 0.25$, $G = 0.05$, $V = 1$. Die momentanen Stromlinien sind in Schritten $\Delta\psi = 0.01$ gegeben.

Wir wollen im nächsten Schritt die Entwicklung des Tropfens für $M = 0$ und $M > 0$ vergleichen. Die Beheizung der Platte verlangsamt die Ausbreitung und begrenzt den Endradius gegenüber dem isothermen Fall. Die Entwicklung des Tropfens ist zum einen vom Stromfeld der reinen Ausbreitung geprägt, welches Flüssigkeit entlang der ℓ/g -Grenzfläche zur Kontaktlinie transportiert (vgl. Abb. 3-2). Dieser

Bewegung ist zum anderen eine an der l/g -Grenzfläche zum Scheitel gerichtete Strömung überlagert, die durch thermokapillare Effekte angetrieben wird. Das komplexe Stromfeld ist in Abb. 3-5 in seiner zeitlichen Entwicklung gegeben.

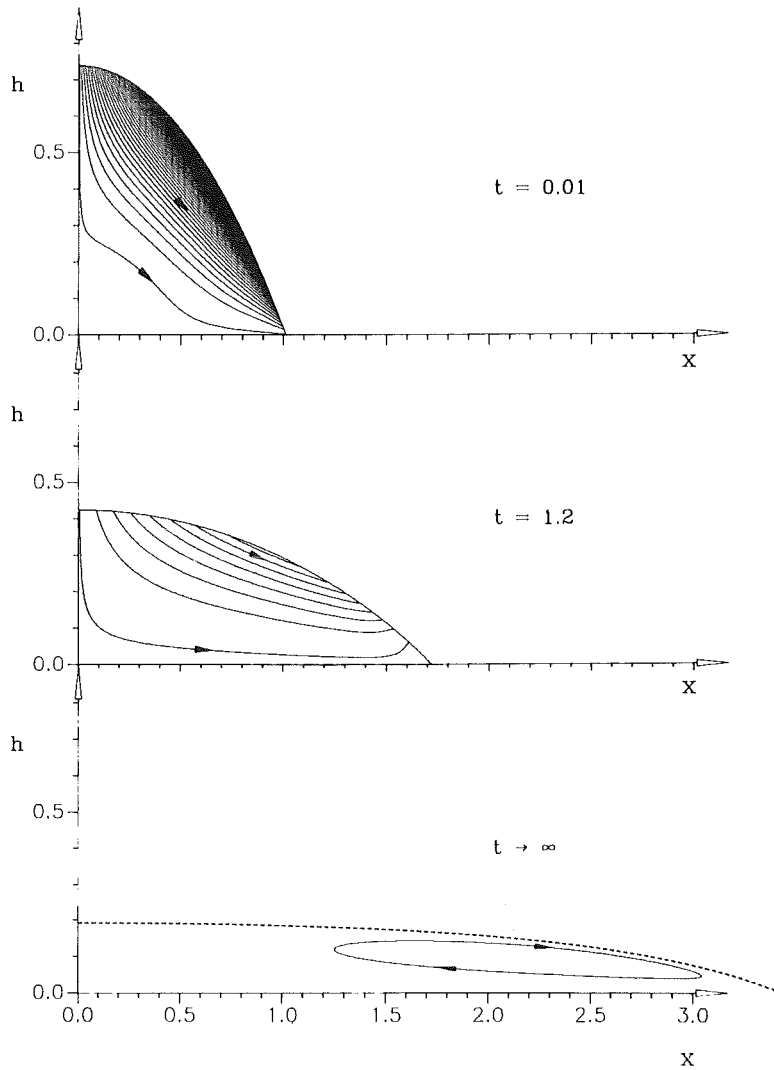


Abb. 3-6: Nichtisotherme Tropfenausbreitung: die Entwicklung von Kontur und Stromfunktion für das ebene Problem nach Ehrhard & Davis(1991) ist gegeben für $M = -0.1$, $\theta = 0.25$, $V = 1$, $G = 0.05$. Die momentanen Stromlinien sind in Schritten $\Delta\psi = 0.01$ gegeben.

Die Gleichungen (3.72-3.75) sind natürlich auch gültig für den Fall einer gekühlten Platte mit $M < 0$. In diesem Fall wird die

Richtung der thermokapillar getriebenen Strömung gerade umgekehrt. Dies wirkt sich im stationären Gleichgewichtszustand in Form eines flacheren Tropfens aus, dessen Endradius a_∞ gegenüber dem isothermen Fall größer ist. Aus Gleichung (3.75) kann direkt $a_\infty > a_\infty^0$ gefolgert werden. Die thermokapillar angetriebene Strömung ist für die gekühlte Platte entlang der l/g -Grenzfläche nach außen gerichtet und unterstützt folglich den Transport von Flüssigkeit in den Randbereich. Das resultierende Stromfeld ist in Abb. 3-6 in seiner zeitlichen Entwicklung gezeigt. Für die stationäre Endkontur bleibt eine Zirkulation von Flüssigkeit erhalten, welche bezüglich des integralen Flüssigkeitstransports neutral ist.

Fall 8: $\theta_A = 0, G = 0:$

In Abwesenheit thermokapillarer Effekte erwarten wir im Falle $\theta_A = 0$ eine unbegrenzte Tropfenausbreitung, wie unmittelbar aus Gleichung (3.74) mit $M = 0$ gefolgert werden kann. Für kleine, positive M ist prinzipiell möglich, daß $h_r(a_\infty, t \rightarrow \infty) = 0$ wird für Tropfenradien $a_\infty < \infty$. Diese Schlußfolgerung aus Gleichung (3.74) müssen wir allerdings mit Vorsicht behandeln, denn die Gleichung haben wir für kleine M abgeleitet. Bei näherer Betrachtung von (3.74) wird deutlich, daß die Gültigkeit dieser asymptotischen Entwicklung auf $a^4 M \ll 1$ beschränkt ist. Für Fälle mit $a_\infty \rightarrow \infty$ müssen wir deshalb auf Gleichung (3.72) bzw. (3.47) zurückgreifen, welche allgemeiner gültig sind. Wir wollen im folgenden diese stationären Endzustände näher untersuchen.

Fall 9: $t \rightarrow \infty, G = 0:$

Den Einfluß einer allgemeinen Beheizung können wir durch eine numerische Integration von Gleichung (3.47) für $t \rightarrow \infty, a \rightarrow a_\infty$ erhalten. Abb. 3-7 zeigt das Ergebnis für die Kontaktwinkel $\theta_A = 0$ und

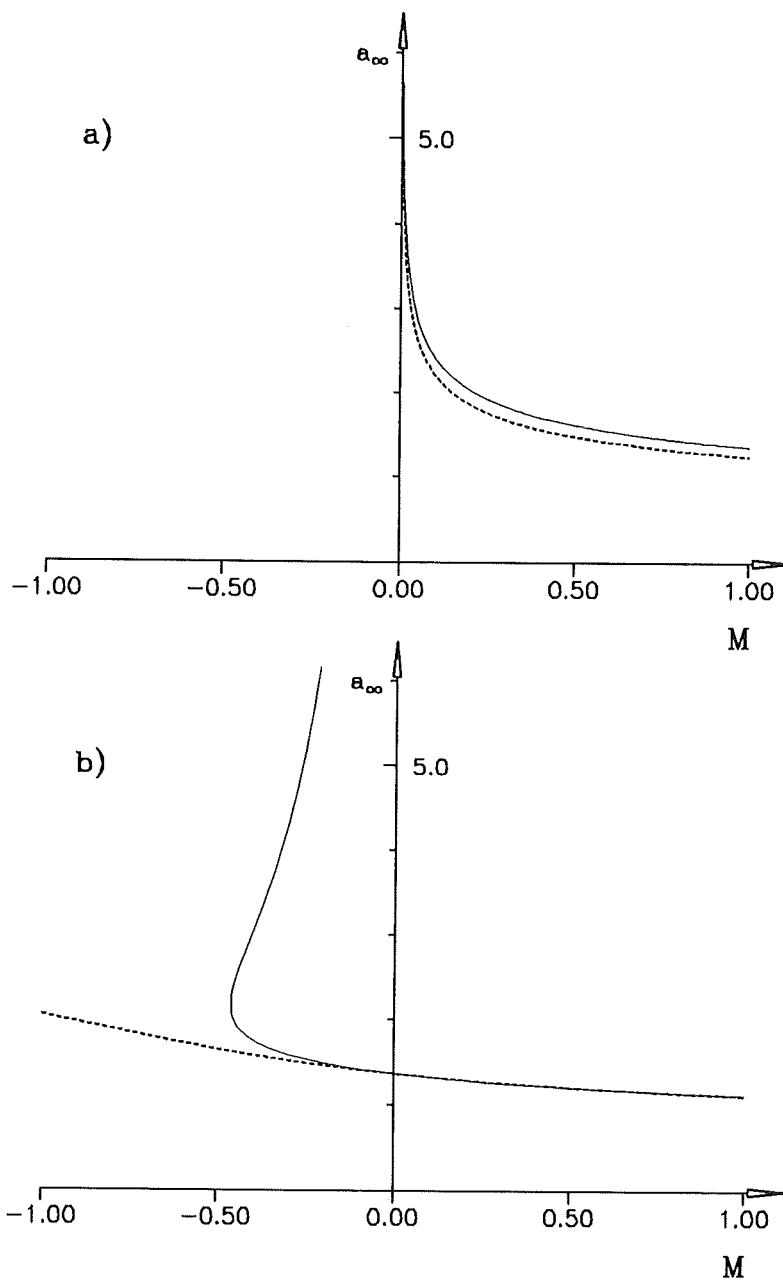


Abb. 3-7: Gleichgewichtszustand für $t \rightarrow \infty$: der Tropfenradius a_∞ als Funktion der Marangoni-Zahl M ist gegeben für $G = 0, V = 1$, (a) $\theta_A = 0$, (b) $\theta_A = 0.5$. Die durchgezogene Kurve ergibt sich aus der Näherung (3.76), die gestrichelte Kurve ist aus einer numerischen Lösung von Gl. (3.47) erhalten.

$\theta_A = 0.5$. Es ist der Endradius a_∞ als Funktion von M dargestellt. Wir erkennen in Abb. 3-7a, daß für $M = 0$ der Endradius unbegrenzt anwächst, d.h. $a_\infty \rightarrow \infty$ mit $t \rightarrow \infty$. Wird die Platte gekühlt, $M < 0$, so

findet die Ausbreitung schneller statt und es gilt immer noch $a_\infty \rightarrow \infty$. Für jegliche Beheizungsintensität $M > 0$ hingegen, verhindern thermokapillare Effekte ein unbegrenztes Ausbreiten und wir erhalten endliche Radien, $a_\infty < \infty$, für $t \rightarrow \infty$. Für endliche a_∞ können wir Gleichung (3.74) anwenden, um eine Approximation für $a_\infty = f(M)$, gültig für kleine $|M|$, abzuleiten. Wir erhalten für $a_t = 0$ und $a = a_\infty$ die Beziehung

$$Ma_\infty^4 + \frac{8}{3}\theta_A a_\infty^3 - \frac{32}{3\pi} = 0. \quad (3.76)$$

Wir erkennen, daß das Polynom (3.76) in Abb. 3-7a eine gute Näherung an unsere numerische Lösung (gestrichelte Kurve) liefert. Beide Kurven haben für $M = 0$ eine Polstelle und verlaufen im übrigen Bereich parallel.

In Abb. 3-7b können wir den Einfluß von M auf den Endradius a_∞ für $\theta_A = 0.5$ diskutieren. Zunächst erkennen wir im isothermen Fall ($M = 0$) einen endlichen Radius a_∞ . Die Beheizung der Platte führt dann zu dem erwarteten Effekt einer Verkleinerung des Endradius. Entsprechend führt die Kühlung der Platte zu einer Vergrößerung des Endradius. Aus einer Reihe von numerischen Rechnungen können wir die Steigung der Asymptoten für negative M angeben als

$$M \rightarrow -\infty: \quad a_\infty \propto - \frac{0.2}{\theta_A^2} M. \quad (3.77)$$

Unter der Voraussetzung $\theta_A \ll M$ erhalten wir aus Gleichung (3.76) gleichfalls eine Asymptote für $M > 0$

$$a_\infty \propto \left(\frac{k}{M} \right)^{1/4}, \quad (3.78)$$

wobei k eine Konstante darstellt. Die Gültigkeit der Näherung (3.76) für $M > 0$ kann aus Abb. 3-7b direkt ersehen werden, da die volle numerische Lösung von Gleichung (3.47) (gestrichelte Kurven) und die

Lösung von (3.76) in genannten Bereich gut übereinstimmen. Dagegen versagt Gleichung (3.76) im Bereich $M < 0$, weil bei $M \cong -0.5$ ein unbegrenztes Anwachsen von a_{∞} berechnet wird. Dies deckt sich nicht mit den Aussagen aus der numerischen Integration von Gleichung (3.47), und ist auf den eingeschränkten Gültigkeitsbereich der asymptotischen Näherung (3.76) zurückzuführen (vgl. durchgezogene und gestrichelte Kurve in Abb. 3-7b).

3.3 Experiment

Wir möchten nun die oben abgeleitete Theorie zur Tropfenausbreitung mittels Experimenten verifizieren. Wie bereits in der Einleitung dargelegt, existieren in der Literatur für den isothermen Fall eine ganze Reihe von Experimenten zur Tropfenausbreitung auf einer Platte, sowie ein Experiment zur Tropfenausbreitung unter der Platte. Darüber hinaus wollen wir uns mit nichtisothermen Bedingungen befassen. Hierzu ist es zunächst ausreichend, die vom Tropfen benetzte Fläche zu messen - dies werden wir mit der Schlieren-Technik realisieren. Die Herstellung gut kontrollierter thermischer Bedingungen in der Umgebung des Tropfens ist ein weiterer wichtiger Aspekt. Diese beiden Grundüberlegungen führen auf einen Versuchsaufbau, wie er im folgenden beschrieben ist.

3.3.1 Versuchsaufbau

In Abb. 3-8 ist eine Skizze des Versuchsaufbaus gegeben. Das Experiment wird in einem Plexiglaszylinder mit einem Durchmesser von 200 mm durchgeführt, wo der sich ausbreitende Tropfen (Silikonöl oder Paraffinöl) auf eine temperierte Glasfläche aufgebracht wird. Das Aufbringen geschieht mit einer Injektionsnadel. Die Masse des Tropfens wird durch Differenzmessung mit einer Präzisionswaage auf $\pm 1\ \mu\text{g}$ bestimmt.

Die horizontale Platte, auf welcher die Tropfenausbreitung stattfindet, besteht aus einem Kupferzylinder von 130 mm Durchmesser, welcher auf der Oberseite durch eine dünne Glasplatte bedeckt ist. Die Temperatur des Kupferzylinders wird durch zirkulierendes Wasser auf T_w gehalten, wobei die Genauigkeit typisch $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ist. Die abdeckende Glasplatte hat eine Dicke von $160\ \mu\text{m}$ und wird durch adhäsive Kräfte auf dem Kupferzylinder gehalten. Dies geschieht durch Einbringen eines

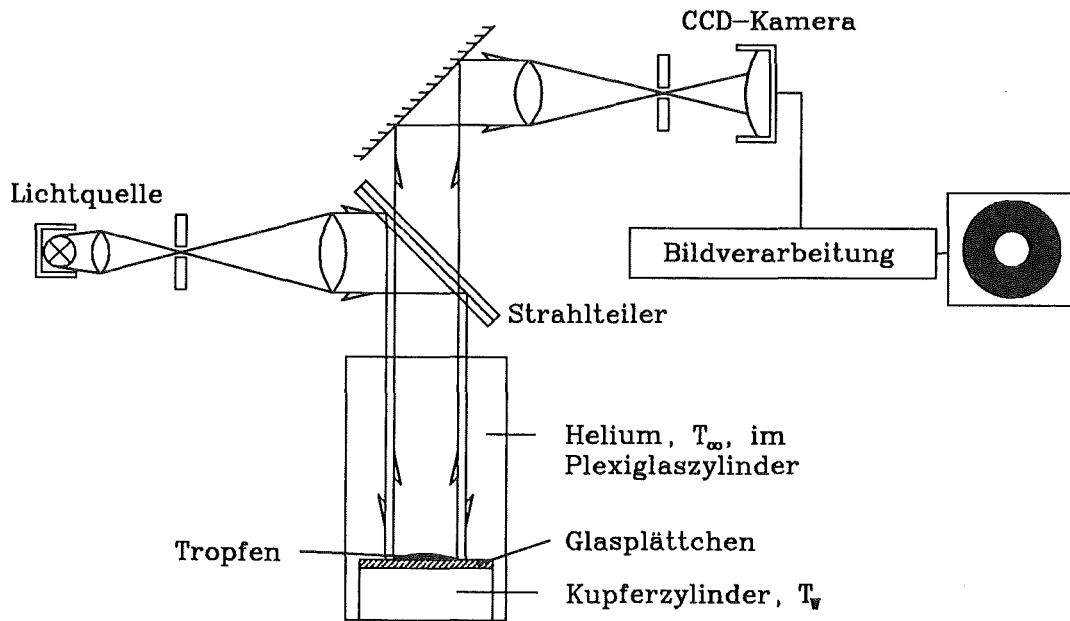


Abb. 3-8: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus.

dünnen Films von gut wärmeleitendem Öl im Spalt zwischen Kupfer und Glas. So wird ein optimierter Kontakt hergestellt, welcher verschiedene Vorteile garantiert. (a) Das "flexible" Glasplättchen wird in einer präzise ebenen Lage auf der Oberseite des Kupferzylinders gehalten. (b) Durch Wechsel des Glasplättchens vor jedem Experiment steht eine reproduzierbar glatte Oberfläche mit definierten chemischen Eigenschaften zur Verfügung. (c) Eine perfekt wärmeleitende Randbedingung wird näherungsweise realisiert. Den Einfluß des Glasplättchens und des Ölfilms auf die thermische Randbedingung können wir überprüfen, indem wir Temperaturprofile über die Schichten für typische Wärmeströme berechnen. Wir finden hierbei, daß die Temperaturdifferenz über diese zusätzliche Schichten stets kleiner als 2 % der angelegten Temperaturdifferenz ($T_w - T_\infty$) ist. Somit wird die perfekt wärmeleitende Randbedingung, welche durch den Kupferzylinder erzeugt werden soll, in guter Näherung auch bei

Anwesenheit der zusätzlichen Schichten realisiert. Das experimentelle Modul, welches aus dem Kupferzylinder und der Glasplatte besteht, läßt sich im übrigen durch Mikrometerschrauben und eine Präzisionswasserwaage so ausrichten, daß die obere Fläche horizontal ist.

Als umgebendes Gas benutzen wir Helium, welches bei konstanter Temperatur T_{∞} den Plexiglaszylinder ausfüllt. Helium eignet sich aufgrund seiner großen Wärmeleitfähigkeit λ_{∞} die thermisch bedingten Effekte deutlich hervorzuheben. Um nun eine konstante Temperatur T_{∞} des Heliums unter nichtisothermen Bedingungen zu gewährleisten, müssen wir im Innern des Plexiglaszylinders eine Zwangsströmung erzeugen sowie eine entsprechende Temperierung des Heliums vorsehen. Während des Experiments tritt deshalb ein schwacher Heliumstrom am oberen Ende des Plexiglaszylinders radial ein und strömt dann vertikal nach unten durch den Zylinder. Auf den Tropfen selbst wirkt somit eine schwache Staupunktströmung. Das Helium verläßt den Plexiglaszylinder durch einen koaxialen Spalt um den Kupferzylinder. Die vertikale Heliumströmung besitzt eine mittlere axiale Geschwindigkeit von $\bar{u} \approx 10 \text{ mm/s}$. Direkt über dem Tropfen haben wir dann eine radial gerichtete Strömung mit deutlich geringerer Geschwindigkeit. Diese Hintergrundströmung des umgebenden Heliums müssen wir sorgfältig darauf untersuchen, ob sie eine Störung der Ausbreitung des Tropfens bewirkt. Dies geschieht in Vorexperimenten, in welchen die Heliumströmung solange intensiviert wird, bis im isothermen Ausbreitungsgesetz von Tropfen unterschiedlicher Größe erste Störungen auftreten. Bei Kenntnis dieser "kritischen" Anströmintensität können wir dann im eigentlichen Experiment entsprechend schwache Anströmungen (typisch 25 % der "kritischen" Heliumgeschwindigkeit) einstellen.

Das ins Experimentiervolumen einströmende Helium hat die Temperatur T_{∞} . Zusätzlich wird es durch Kupferbleche am Umfang des Plexiglaszylinders auf dieser Temperatur gehalten. Die Kupferbleche sind durch Wasserkreisläufe gleichfalls auf T_{∞} temperiert. Bei Ankunft auf der Glasplatte hat das Helium deshalb eine wohldefinierte Temperatur. Die zeitlichen Schwankungen für eine angewandte Temperaturspanne von $(T_w - T_{\infty}) = \pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sind hierbei kleiner als $\pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Drei Widerstandsthermometer (PT-100) erfassen die Temperatur des umgebenden Heliums T_{∞} an zwei Stellen in einer Ebene 5 mm über der Glasplatte und die Temperatur T_w an der oberen Stirnfläche des Kupferzylinders. Die Genauigkeit dieser Temperaturmessung ist $\pm 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die optische Messung der vom Tropfen benetzten Fläche $A(t)$ beruht auf einem Schlieren-Aufbau in Reflexion. Wir benutzen eine Quecksilberdampflampe zusammen mit einem Ortsfrequenzfilter und verschiedenen Linsen, um einen parallelen Strahl von 10 cm Durchmesser zu erzeugen. Dieser Strahl tritt vertikal durch die obere Abdeckung aus optischem Glas in das Experimentiervolumen ein. Nach seiner Reflexion an der Glasplatte und am Tropfen passiert das Licht den Strahlteiler und wird in einer weiteren Fourier-Ebene durch eine Lochblende gefiltert. Eine CCD-Kamera mit rechteckigen Pixeln zeichnet schließlich das Bild zur weiteren Verarbeitung auf.

Mit der oben genannten optischen Technik werden die folgenden physikalischen Gegebenheiten ausgenutzt. Das unbenetzte Glas sowie der Mittenbereich des Tropfens reflektieren das Licht aufgrund ihrer horizontalen Lage parallel. Das parallel reflektierte Licht passiert den Tiefpaßfilter in der Fourier-Ebene (Lochblende) und erscheint deshalb hell in der CCD-Kamera. Im Gegensatz hierzu wird das Licht an den äußeren, geneigten Randbereichen des Tropfens schräg reflektiert

und folglich bei der Filterung ausgeblendet. Geneigte Reflexionsflächen erscheinen deshalb dunkel in der Kamera. Somit erhalten wir ein kontrastreiches Bild des Tropfens, wie es schematisch in Abb. 3-8 gezeigt ist. Eine nachgeschaltete Bildverarbeitung akzeptiert den äußeren Rand des schwarzen Bereichs als Umfangslinie des Tropfens und zählt im wesentlichen die Anzahl der Pixel innerhalb dieser geschlossenen Umfangslinie. Durch eine anfangs durchgeführte Kalibrierung kann hieraus eine hochgenaue Messung der benetzten Fläche $A(t)$ abgeleitet werden. Der typische Meßfehler liegt unter 0.1 %. Aus $A(t)$ wird dann der Tropfenradius $a(t)$ bei Annahme einer kreisförmigen Form berechnet.

Während der Messung realisieren wir drei verschiedene thermische Bedingungen: (I) isotherme Bedingungen, $T_w = T_\infty$; (II) der Fall einer beheizten Platte, $T_w - T_\infty = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (III) der Fall einer gekühlten Platte, $T_w - T_\infty = -25 \text{ }^\circ\text{C}$. Hierbei halten wir in allen Fällen die Plattentemperatur auf $T_w = +25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies ist notwendig, weil die Tropfenflüssigkeit in erster Näherung diese Temperatur annimmt. Aus diesem Grunde können wir für alle Fälle I-III die relevanten Stoffeigenschaften der sich ausbreitenden Flüssigkeit annähernd konstant halten. Wir haben mit den Fällen II und III zwei symmetrische Situationen gewählt, bei denen die Temperatur des umgebenden Heliums jeweils um die identische Temperaturspanne $\Delta T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ unter bzw. über der Plattentemperatur gewählt ist.

In den Experimenten werden zwei verschiedene Flüssigkeiten benutzt, nämlich Silikonöl (Bayer M-100) und Paraffinöl. Für jeden Tropfen wird ein neues Glasplättchen vorbereitet und auf dem Kupferzylinder fixiert. Die Vorbereitung des Glasplättchens erfolgt abhängig von der Testflüssigkeit. Im Falle des Silikonöls wird das Glas für ca. 10 Minuten im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt.

Danach verbleibt es für mindestens zwei Tage in einem staubfreien Behälter, um eine restloses Verdampfen des Ethanol sicherzustellen. Im Falle des Paraffinöls wird die gleiche Prozedur bei Verwendung von destilliertem Wasser anstatt Ethanol angewandt. Wir wollen im nächsten Abschnitt das dynamische Benetzungsverhalten der beiden Versuchsflüssigkeiten auf Glas (bei der geschilderten Vorbereitung) diskutieren.

3.3.2 Vorüberlegungen und Vorexperimente

Um die Experimente mit verschiedenen Flüssigkeiten den theoretischen Resultaten gegenüberzustellen, ist es notwendig, die Skalierungsbeziehungen (3.20) und (3.39) auf die experimentellen Daten anzuwenden. Dies setzt voraus, daß die darin vorkommenden Größen durch Eichmessungen oder aus Grenzverhalten vorweg bestimmt werden können. Wir wollen diese Methoden im folgenden diskutieren.

Wir können zunächst die Stoffeigenschaften unserer Flüssigkeiten wie Grenzflächenspannung $\sigma(T)$, Viskosität $\mu(T)$ und Dichte $\rho(T)$ im interessierenden Temperaturbereich messen. Diese Daten sind in Tabelle III zusammengefaßt. Wir werden diese Abhängigkeiten im folgenden bei allen Skalierungen und Berechnungen dimensionsloser Kennzahlen anwenden.

Die Messung des anfänglichen Kontaktwinkels θ_0 und die Bestimmung der Kapillaritätszahl C erlaubt uns einzuschätzen, ob die Näherungen in der Theorie vernünftig sind. Vor allem wird die Dünnsfilm-Approximation ($\theta_0 \ll 1$) und die quasistationäre Approximation für kleine Kapillaritätszahl ($C \ll 1$) überprüft. Der anfängliche Kontaktwinkel θ_0 kann für jeden Tropfen bei Kenntnis seines Volumens V_0 (aus Massenbestimmung) abgeschätzt werden, wenn man eine sphärische Form des Tropfens annimmt. In den vorliegenden Experimenten finden wir

Stoffeigenschaften:	Silikonöl
Viskosität (10^{-3} Pa s)	$\mu = 200.98 - 3.615 T + 0.024 T^2$
Grenzflächenspannung (N m^{-1})	$\sigma = 20.465 - 0.045 T$
Dichte (kg m^{-3})	$\rho = 999.18 - 1.144 T + 0.0025 T^2$
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\lambda = 0.163$ (für $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Paraffinöl
Viskosität (10^{-3} Pa s)	$\mu = 408.70 - 18.75 T + 0.25 T^2$
Grenzflächenspannung (N m^{-1})	$\sigma = 28.938 - 0.179 T$
Dichte (kg m^{-3})	$\rho = 899.67 - 1.0 T$
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\lambda = 0.130$ (für $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Helium
Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\lambda = 0.150$ (für $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tabelle III: Stoffeigenschaften der verwendeten Fluide. Die Temperaturen T innerhalb der Gleichungen sind in der Einheit ($^\circ\text{C}$) einzusetzen.

den anfänglichen Kontaktwinkel im Bereich

$$6.9^\circ \leq \theta_0 \leq 18.3^\circ \quad \text{für Silikonöl/Glas,} \quad (3.79)$$

$$12.8^\circ \leq \theta_0 \leq 20.3^\circ \quad \text{für Paraffinöl/Glas.} \quad (3.80)$$

Die Kapillaritätszahl variiert im Bereich

$$0.53 \cdot 10^{-2} \leq C \leq 8.20 \cdot 10^{-2} \quad \text{für Silikonöl/Glas,} \quad (3.81)$$

$$0.59 \cdot 10^{-2} \leq C \leq 2.72 \cdot 10^{-2} \quad \text{für Paraffinöl/Glas.} \quad (3.82)$$

Aus dem Bereich der Kapillaritätszahlen geht klar hervor, daß die quasistationäre Lösung ($C \rightarrow 0$) eine ausgezeichnete Näherung darstellt.

Dagegen könnte die Dünnschicht-Approximation angesichts von Kontaktwinkeln bis $\theta_0 \cong 0.35$ (im Bogenmaß) zu Ungenauigkeiten führen.

Zur Gültigkeit der Dünnschicht-Approximation gibt es eine neuere Arbeit von Goodwin & Homsy (1991). Diese Autoren betrachten ein verwandtes Problem, in welchem sich eine dünne Flüssigkeitsschicht mit

einer Kontaktlinie eine schräge Ebene hinabbewegt. Hierbei vergleichen sie Lösungen mit der Dünnfilm-Approximation mit numerischen Lösungen der Stokes-Gleichung. Sie berechnen eine repräsentative, makroskopische Größe im Stromfeld als Funktion der Kapillaritätszahl mit beiden Methoden und finden, daß diese Größe bis auf 2 % genau von der Dünnfilm-Approximation in einem überraschend großen Bereich von Kontaktwinkeln, $0 \leq \theta \leq 50^\circ$, berechnet werden kann (vgl. Fig. 12 in Goodwin & Homsy (1991)). Die gewählte, repräsentative Größe ist in diesem Fall das Maximum der Grenzflächenkontur. Naturgemäß werden in den Rechnungen mit der Dünnfilm-Approximation Abhängigkeiten der Lösung vom Kontaktwinkel nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Autoren legen aber den Schluß nahe, daß angesichts der aktuellen Kontaktwinkel (3,79), (3,80) ein ausreichend genaues Modell bei Anwendung der Dünnfilm-Approximation erhalten wird. Große Kontaktwinkel sind zudem lediglich in einer frühen Phase der Ausbreitung vorhanden und werden rasch mit fortschreitender Zeit kleiner.

Wenn wir die Marangoni-Zahl M bestimmen wollen, so müssen wir die Wärmeübertragung an der l/g -Grenzfläche quantifizieren. Dies können wir über eine Messung der Dicke der thermischen Grenzschicht δ im umgebenden Helium erreichen. Wir haben deshalb für die Fälle $T_w - T_\infty = \pm 25^\circ C$ das vertikale Temperaturprofil über dem sich ausbreitenden Tropfen zu messen. Dies geschieht durch Verfahren eines Thermoelements von 0,25 mm Durchmesser in Schritten $\Delta z = 0,2$ mm und Messung der zeitgemittelten Heliumtemperatur an jedem Punkt. Hierbei finden wir einen in guter Näherung linearen Abfall bzw. Anstieg der Temperatur in einer thermischen Grenzschicht von 0,6 - 1,0 mm Dicke direkt über der l/g -Grenzfläche. Wir schätzen den Wärmestrom auf der Basis von Wärmeleitung über die thermische Grenzschicht ab und

erhalten die Marangoni-Zahlen

$$T_w - T_\infty = + 25 \text{ }^\circ\text{C}: \quad M \cong + 0.085, \quad (3.83)$$

$$T_w - T_\infty = - 25 \text{ }^\circ\text{C}: \quad M \cong - 0.06, \quad (3.84)$$

für beide Versuchsflüssigkeiten. Die Größenordnung von $|M|$ zeigt, daß wir in der Tat eine fast adiabate thermische Randbedingungen an der l/g -Grenzfläche vorliegen haben. Wir sollten jedoch beachten, daß die beschriebene Meßmethode keine genaue, störungsfreie Messung der lokalen Heliumtemperaturen zuläßt. Insbesondere der Wärmestrom innerhalb des Thermoelements und zeitliche Temperaturoszillationen im Helium können zu erheblichen Fehlern führen. Temperaturoszillationen im Helium sind vor allem bei instabiler Temperaturschichtung mit $T_w > T_\infty$ zu beobachten. Vermutlich sind sie auf eine zeitabhängige Naturkonvektion im Helium über dem Tropfen zurückzuführen. Diese Meßfehler sind dem Standardfehler der reinen Temperaturmessung ($\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$) überlagert. Aus diesem Grund sind die Werte in (3.83) und (3.84) lediglich als Abschätzungen aufzufassen. Ihre Größenordnung hingegen kann als zuverlässig betrachtet werden.

Das dynamische Benetzungsverhalten der Flüssigkeit wird durch die konstitutive, dimensionsbehaftete Gleichung (3.19) modelliert. Wir benutzen eine indirekte Methode, um die Konstanten innerhalb von Gleichung (3.19) zu bestimmen. Der statische Kontaktwinkel nach Voranschreiten der Kontaktlinie θ_A kann aus dem Endradius des Tropfens abgeschätzt werden. Im einzelnen finden wir für Silikonöl (auf Glas) keinen stationären Endzustand, woraus unmittelbar $\theta_A \cong 0$ gefolgert werden kann (vollständige Benetzung). Im Gegensatz hierzu finden wir für Paraffinöl (auf Glas) eine stationäre Tropfenform für $t \rightarrow \infty$, d.h. es liegt partielle Benetzung vor. Hieraus können wir den stationären Kontaktwinkel θ_A in einem Genauigkeitsbereich $6.8^\circ \leq \theta_A \leq 9.2^\circ$ identifizieren. Wir werden im folgenden den Mittelwert $\bar{\theta}_A \cong 8.6^\circ$ für

das System Paraffinöl/Glas verwenden.

Den Mobilitätsexponenten m bestimmen wir aus den isothermen Experimenten mit Silikonöl auf Glas. Für $t \rightarrow \infty$ finden alle Experimentatoren ein Gesetz der Form

$$t \rightarrow \infty: \quad a \propto t^c, \quad (3.85)$$

während unser Modell für achsensymmetrische Tropfen unter Schwereeinfluß (vgl. Gl. (3.67)) das Verhalten

$$t \rightarrow \infty: \quad a \propto t^{1/(2m+1)} \quad (3.86)$$

liefert. Eine Regression aller in der Literatur verfügbaren Daten zur isothermen Tropfenausbreitung von Silikonöl auf Glas erlaubt deshalb, den Mobilitätsexponenten m zu bestimmen. Wir finden Werte im engen Bereich $2.64 \leq m \leq 2.95$, und werden im weiteren den Mittelwert $\bar{m} = 2.8$ verwenden. Die Bestimmung von m beruht auf Daten für Silikonöl auf Glas und ist somit zunächst für dieses Stoffsystem gültig. Der Mobilitätsexponent m legt allerdings den Typ der funktionellen Abhängigkeit in Gleichung (3.19) fest. Ersetzen wir nun Silikonöl durch Paraffinöl, so wird die zugrundeliegende Physik nicht verändert, und wir können die gleiche funktionale Abhängigkeit erwarten (vgl. Abschnitt 2.2). Somit sollte der gleiche Mobilitätsexponent auch für das System Paraffinöl/Glas Gültigkeit haben. Für bekannte θ_0 , θ_A , m kann nun die Konstante κ in Gleichung (3.19) unmittelbar aus der Differentiation der gemessenen Zeitgesetze $a(t)$ bestimmt werden. Wir erhalten die Beziehung

$$\kappa = \frac{a_t(t_0)}{(\theta_0 - \theta_A)^m} \quad (3.87)$$

und können die Zahlenwerte

$$\kappa \cong 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{für Silikonöl/Glas,} \quad (3.88)$$

$$\kappa \cong 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{für Paraffinöl/Glas} \quad (3.89)$$

berechnen. Hierbei ist zu beachten, daß die Größen in (3.87) dimensionsbehaftet sind.

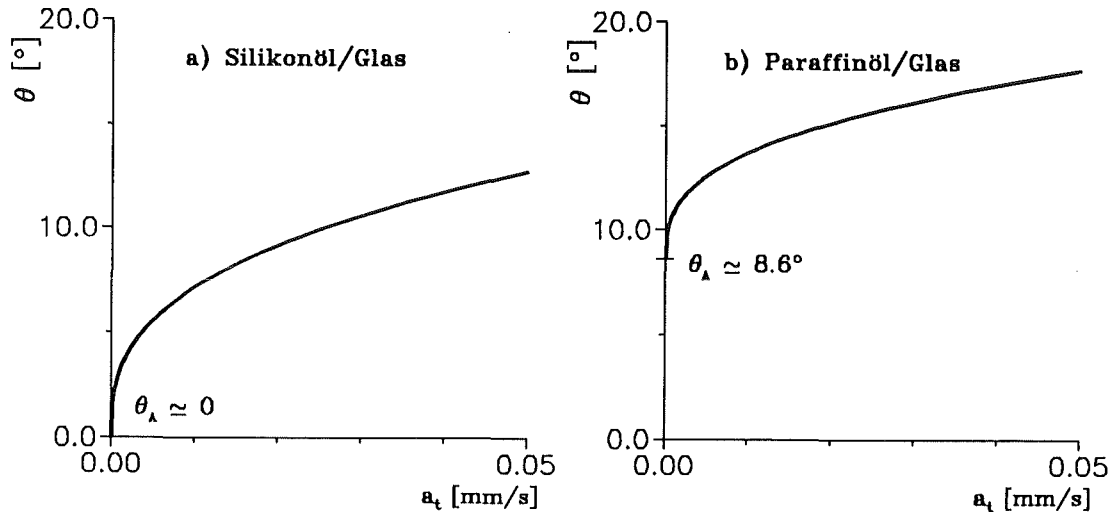


Abb. 3-9: Benetzungsverhalten der Versuchsflüssigkeiten auf Glas aus den indirekten Messungen: (a) Silikonöl, (b) Paraffinöl.

Die Kenntnis über das dynamische Benetzungsverhalten unserer Flüssigkeiten auf Glas können wir zusammenfassen, indem wir die Funktionen gemäß Gleichung (3.19) graphisch veranschaulichen. In Abb. 3-9 ist der Kontaktwinkel θ als Funktion der (voranschreitenden) Geschwindigkeit der Kontaktlinie a_t aufgetragen sowohl für (a) Silikonöl auf Glas als auch für (b) Paraffinöl auf Glas. Es bleibt zu beachten, daß diese Kurven nicht durch direkte Messungen des Kontaktwinkels gewonnen sind. Die Konsistenz der angewandten indirekten Methode wollen wir aber im folgenden sicherstellen.

Verschiedene Autoren haben direkte Messungen des Kontaktwinkels unserer Versuchsflüssigkeiten auf Glas vorgenommen. Es scheint sinnvoll, deren Ergebnisse heranzuziehen, um unsere indirekten Resultate zu überprüfen. De Gennes (1985) hat basierend auf Experimenten von Hoffmann (1975) abgeleitet, daß die funktionale Form $\theta = f(a_t)$ universell sein sollte. Sie ist damit insbesondere

unabhängig von der Wahl der Fluide und des Festkörper. Hoffmanns Experimente legen sowohl für vollständige Benetzung ($\theta_A = 0$) als auch für partielle Benetzung ($\theta_A > 0$) ein Modell vom Typ (3.19) nahe. Für kleine Geschwindigkeiten der Kontaktlinie erhalten wir aus seinen Daten $m = 3 \pm 0.5$ (vgl. de Gennes (1985)). Aus den Arbeiten von Rose & Heins (1962), Friz (1965) und Schwarz & Tajeda (1972) ergibt sich die Beziehung

$$\tan \theta \cong 3.4 \left(\frac{a_t \mu}{\sigma} \right)^{1/3}. \quad (3.90)$$

Diese Beziehung beruht auf Experimenten und Ähnlichkeitsüberlegungen. In (3.90) finden wir eine Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität μ und der Grenzflächenspannung σ (vgl. auch Abs. 2.2). Für $\theta \ll 1$ ergibt sich aus (3.90) für Fälle vollständiger Benetzung unmittelbar der Mobilitätskoeffizient $m = 3$. Unter Verwendung der Beziehung (3.90) können wir uns wiederum die Konstante κ in Gleichung (3.19) für unsere Stoffsysteme berechnen und wir erhalten die Werte

$$\kappa \cong 3.95 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{für Silikonöl/Glas,} \quad (3.91)$$

$$\kappa \cong 6.47 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{für Paraffinöl/Glas.} \quad (3.92)$$

Beim Vergleich dieser Zahlenwerte mit den von uns indirekt ermittelten ((3.88), (3.89)) ist eine befriedigende Übereinstimmung festzustellen.

Neben den mehr generellen Ergebnissen zur Dynamik von Kontaktlinien existieren Messungen direkt für unsere Stoffsysteme. Die Experimente von Hoffmann (1975) sind teilweise mit Silikonöl in Glaskapillarrohren durchgeführt. Der dynamische Kontaktwinkel wird hierbei direkt gemessen. Die Ergebnisse für das dynamische Benetzungsverhalten dieses Stoffsystems sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Rose & Heins (1962) haben diese Messungen in ähnlicher Geometrie für das Stoffsystem Paraffinöl/Glas wiederholt. Ihre Daten bestätigen sowohl $\theta_A \cong 10^\circ$ als

auch die funktionale Form der Abhängigkeit $\theta = f(a_t)$. Hier bestehen kleinere Diskrepanzen bezüglich der genauen Werte von κ und θ_A , welche darauf zurückzuführen sind, daß sowohl bei Rose & Heins als auch bei unseren Experimenten die Daten beträchtliche statistische Streuung aufweisen. So ist eine genauere Bestimmung des dynamischen Benetzungsverhaltens in diesem Fall nicht zugänglich.

3.3.3 Ergebnisse für Silikonöl/Glas: das vollständig benetzende System

Wir wollen nun das dynamische Benetzungsverhalten von Silikonöl auf Glas diskutieren. Diese Charakteristik wird vollständig durch Abb. 3-9a wiedergegeben. Wir erkennen, daß für einen beliebigen Anfangskontaktwinkel $\theta_0 > 0$ der Tropfen sich aufgrund $a_t > 0$ ausbreiten wird. Mit fortschreitender Zeit wird somit der Kontaktwinkel $\theta(t)$ kleiner werden, bedingt durch die Abflachung des Tropfens während der Ausbreitung. Wegen $\theta_A \cong 0$ werden wir bei jedem Kontaktwinkel eine Ausbreitungsgeschwindigkeit $a_t > 0$ beobachten - der Tropfen breitet sich unbegrenzt aus. Dieses Verhalten tritt auf, wenn $\theta_A \cong 0$ gilt und wird typisch beobachtet für Silikonöl auf Glas.

Wir wollen zunächst die isothermen Experimente in diesem Stoffsystem diskutieren. Ein sorgfältiger Vergleich mit den Resultaten früherer Experimentatoren stellt sicher, daß die gesamte experimentelle Prozedur geeignet ist, die Resultate aus der Literatur in guter Genauigkeit zu wiederholen. Die eigenen Experimente beziehen sich dabei auf achsensymmetrische Tropfen auf einer Platte. Für den Fall, daß der Tropfen unter der Platte hängt, werden wir experimentelle Ergebnisse von Levinson et al. (1988) den Aussagen unseres Modells gegenüberstellen. Schließlich werden wir Experimente unter nichtisothermen Bedingungen vorstellen, welche bisher noch nicht in der Literatur zu finden sind. Diese liefern eine ganze Reihe neuer

Resultate.

a) isotherme Verhältnisse: $G > 0$

In Abb. 3-10 erkennen wir die Entwicklung von drei typischen Tropfen auf einer Platte bei verschiedenen Volumina V_i unter isothermen Bedingungen $T_w = T_\infty$ ($M = 0$). Der Tropfenradius $a(t)$ ist als Funktion der Zeit in doppellogarithmischer Auftragung gezeigt. Aus der Definition der Bond-Zahl G in Gleichung (3.39) können wir für die drei Tropfen wegen ihrer unterschiedlichen Anfangsradien $a_{0,i}$ drei unterschiedliche Bond-Zahlen G_i berechnen. Im Detail erkennen wir aus (3.39) einen quadratischen Anstieg von G mit dem Anfangsradius a_0 . Somit erweist sich die Schwerkraft als deutlich wichtiger im Falle großer Tropfen. Dieser Zusammenhang findet sich im Ausbreitungsverhalten der Tropfen in Abb. 3-10a wieder. Wir führen für die experimentellen Daten, sowohl für kleine als auch für große Zeiten Regressionsanalysen durch und finden

$$t \rightarrow 0: \quad a \propto t^{c_0}, \quad (3.93)$$

$$t \rightarrow \infty: \quad a \propto t^{c_\infty}, \quad (3.94)$$

mit $c_0 < c_\infty$. Die so erhaltenen Regressionskurven für kleine und große Zeiten sind in Abb. 3-10a in Form dünner Linien eingetragen. Es ist hierbei ein Übergang von einer anfänglich kleinen Steigung hin zu einer größeren Steigung für wachsende Zeiten erkennbar. Die verschiedenen Steigungen können verschiedenen Effekten zugeordnet werden, welche den Prozeß kontrollieren (vgl. Ehrhard & Davis (1991)). In einer frühen Phase dominiert die Kapillarkraft, welche für die Steigung c_0 verantwortlich zeichnet. Indem sich der Tropfen ausbreitet geht die Flüssigkeitshöhe gegen null und gleichzeitig die Krümmung der t/g -Grenzfläche gegen unendlich. Die späte Phase ist also dominiert

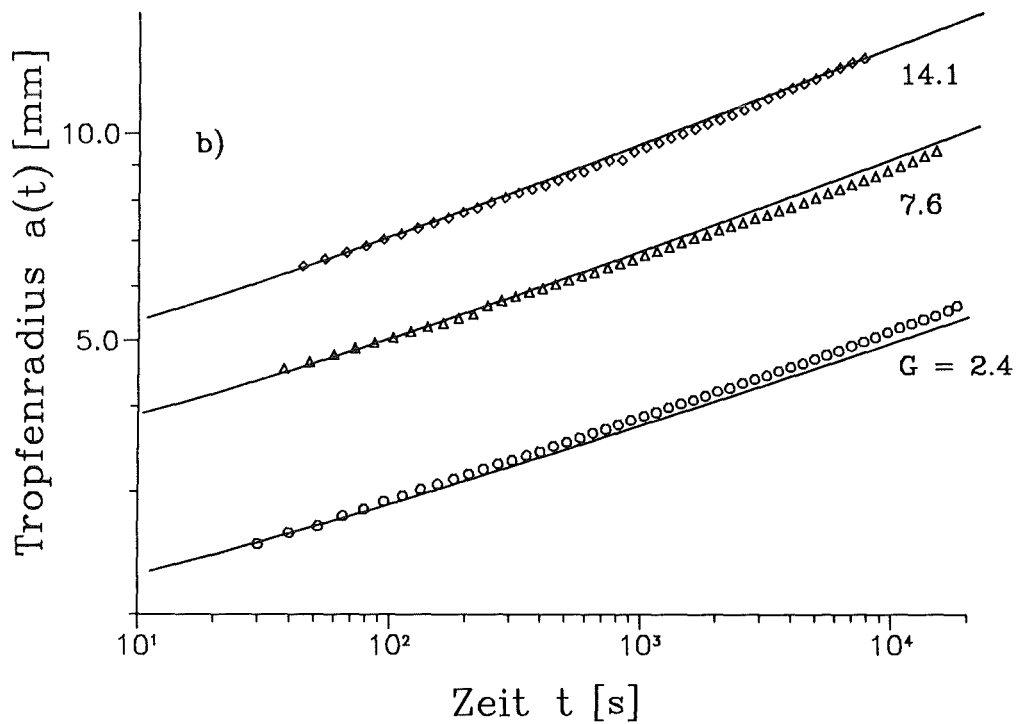
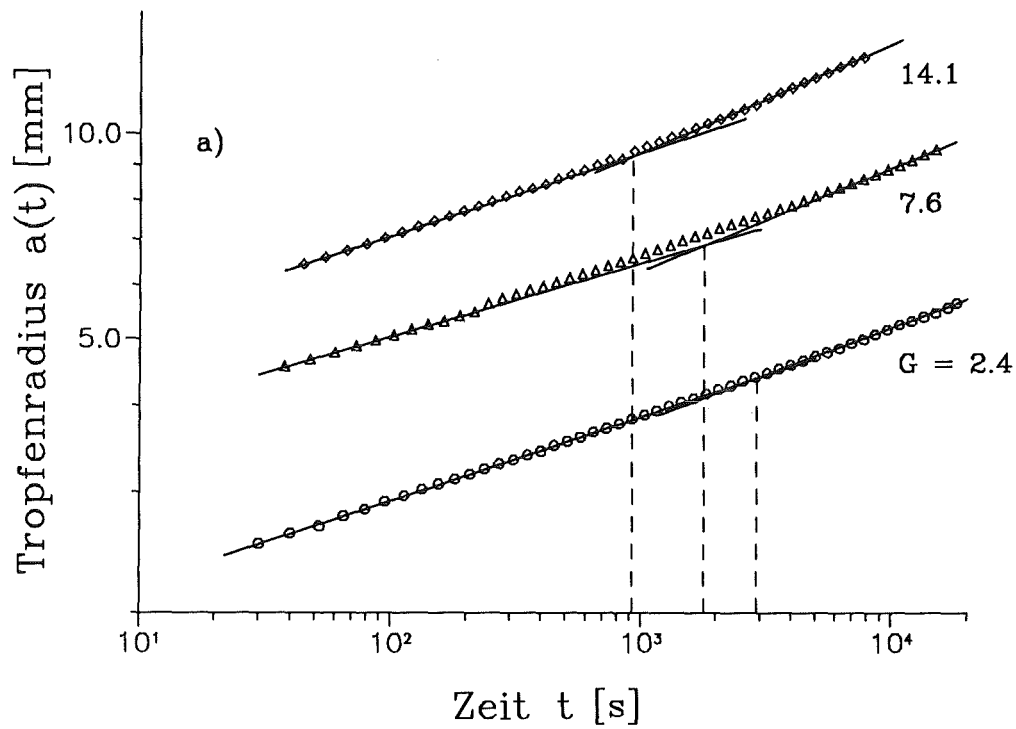


Abb. 3-10: Isotherme Tropfenausbreitung von Silikonöl auf Glas, das vollständig benetzende System: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit gegeben für drei verschiedene Tropfen mit unterschiedlichem Volumen. (a) zeigt die experimentellen Daten und die Regressionskurven. (b) zeigt die experimentellen Daten und die Modellrechnungen.

durch den Einfluß der Schwerkraft, welche die Steigung c_∞ zur Folge hat. Konsistenterweise würde man jetzt erwarten, daß dieser Übergang für große Tropfen (mit großer Bond-Zahl G) früher erfolgt. Durch einen Vergleich der Schnittpunkte der asymptotischen Gesetze, markiert durch gestrichelte Linien, erkennen wir in der Tat, daß diese Tendenz in den Experimenten beobachtet werden kann.

Wir haben bisher in Abb. 3-10a die experimentellen Beobachtungen für sich dargelegt. In Abb. 3-10b wollen wir nun einen Vergleich mit den Aussagen des Modells ziehen. Die Modellrechnungen sind ausgeführt für die entsprechenden Bond-Zahlen $G = 2.4, 7.6, 14.1$ und, gemäß den Skalierungsbeziehungen (3.20), in dimensionsbehaftete Größen rückgerechnet. Wir erkennen eine gute Übereinstimmung für alle drei Tropfen im vollständigen experimentellen Beobachtungszeitraum von mehr als fünf Stunden. Es zeigt sich, daß der Übergang in der Steigung bei fortschreitender Zeit (vgl. Abb. 3-10a) durch das Modell gut erfaßt wird. Somit können wir folgern, daß das Modell von Ehrhard & Davis (1991), wie es in Abschnitt 3.2 mit den Annahmen und Näherungen dargelegt ist, geeignet ist, die isotherme Tropfenausbreitung auf horizontalen Platten bei Schwerkrafteinfluß adäquat zu beschreiben.

Die Beobachtungen, welche wir oben bezüglich der isothermen Tropfenausbreitung von Silikonöl auf Glas unter Einfluß der Schwerkraft diskutiert haben, sind nicht neu. Verschiedene Autoren kommen zu gleichen Schlußfolgerungen aufgrund experimenteller (vgl. Cazabat & Cohen Stuart (1986)) oder theoretischer (vgl. Ehrhard & Davis (1991)) Untersuchungen. Wir haben mit dem Ergebnis allerdings belegt, daß unser mit Helium gespültes Experiment bei isothermen Bedingungen die gleichen Zeitgesetze für die Ausbreitung findet, wie sie in der Literatur für Experimente in stagnierender Atmosphäre gefunden worden sind. Somit ist sichergestellt, daß die Intensität der

Staupunktströmung im Helium über dem Tropfen so schwach gewählt ist, daß sie keinen störenden Einfluß nimmt. Wir wollen eine quantitative Diskussion der Exponenten in den Gleichungen (3.93), (3.94) später unter Zuhilfenahme von Tabelle IV vornehmen.

Im nächsten Schritt wollen wir unseren Satz experimenteller Daten mit Hilfe der Skalierungsbeziehungen (3.20) dimensionslos machen. Wir wollen darüber hinaus die Originaldaten von Cazabat & Cohen Stuart (1986) und von Chen (1988) der gleichen Skalierung unterwerfen. Somit erhalten wir alle verfügbare Daten zur isothermen Tropfenausbreitung in dimensionsloser Form. Dies hat den Vorzug, daß wir nun, in der dimensionslosen Form, Tropfen unterschiedlicher Viskositäten und Volumina mit den dazugehörigen Aussagen des theoretischen Modells vergleichen können. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß wir die Eigenschaften der Flüssigkeiten der genannten Experimentatoren nicht genau kennen, insbesondere was deren Temperaturabhängigkeit betrifft. Aus diesem Grunde sind gewisse Abstriche bei der Genauigkeit der Skalierung zu beachten.

In Abb. 3-11 haben wir gleichfalls in doppellogarithmischer Darstellung den dimensionslosen Tropfenradius $a(t)$ aufgetragen. Die aktuellen Experimente von Ehrhard (1993) sind durch die Symbole ● gegeben, während die Experimente von Cazabat & Cohen Stuart (1986) bzw. Chen (1988) durch die Symbole □ bzw. △ gezeigt sind. Alle Experimente liegen in einem Bereich der Bond-Zahlen von $0.5 \leq G \leq 16.4$ und wir erkennen folglich eine Schar experimenteller Kurven. Wenn wir die einzelnen Kurven sorgfältiger analysieren, so ist festzustellen, daß die unteren Kurven von Tropfen mit kleiner Bond-Zahl herrühren, während die oberen Kurven großen Bond-Zahlen zugeordnet sind. Somit erweisen sich die einzelnen Kurven innerhalb der experimentellen Kurvenschar (mit wenigen Ausnahmen) von unten nach oben bei wachsender

Bond-Zahl geordnet.

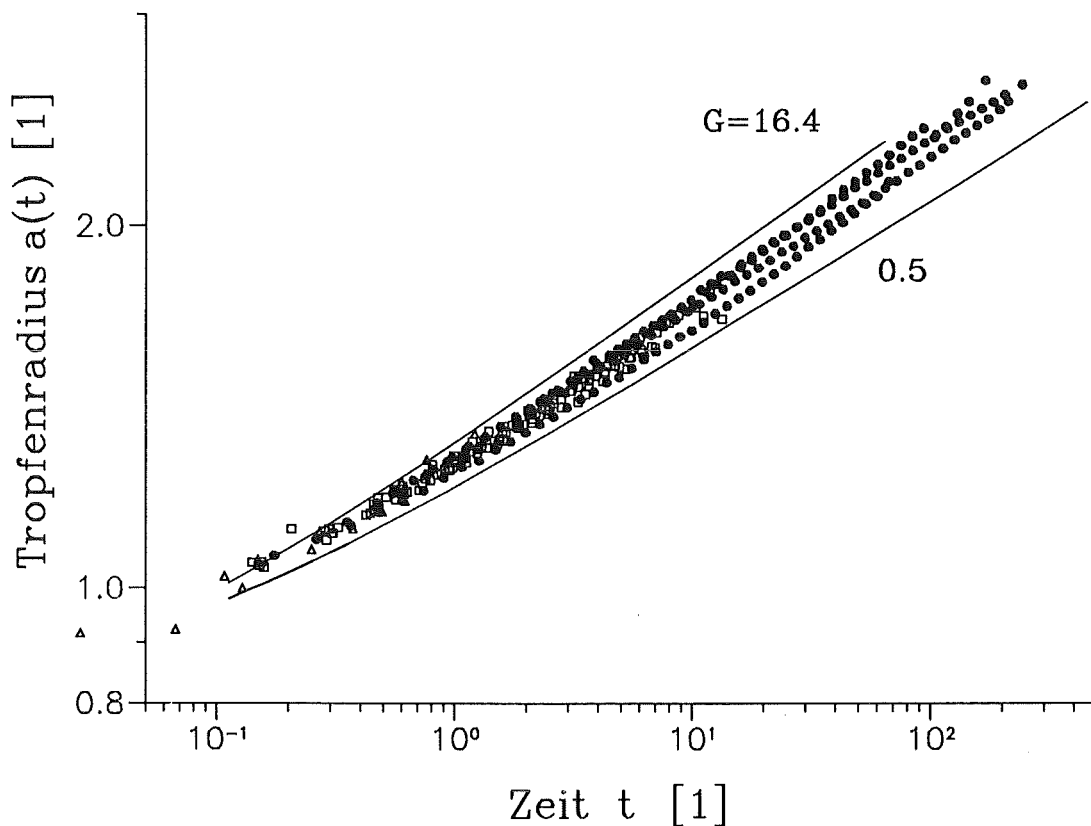


Abb. 3-11: Isotherme Tropfenausbreitung von Silikonöl auf Glas, das vollständig benetzende System: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit in dimensionsloser Form gegeben. Die experimentellen Daten stammen von Cazabat & Cohen Stuart (1986) (\square), Chen (1988) (Δ) und Ehrhard (1993) (\bullet). Die Parameter der Modellrechnung sind $M = 0$, $\theta_A = 0$, $m = 2.8$.

Die geschilderten experimentellen Verläufe sind in guter Übereinstimmung mit den Modellrechnungen. Durch Variation der Bond-Zahl G im Modell finden wir gleichfalls ein Schaar von Kurven. Die äußersten Kurven mit $G = 0.5$ und $G = 16.4$ sind in Abb. 3-11 als durchgezogene Linien eingetragen. Wir erkennen, daß nahezu alle experimentellen Datenpunkte innerhalb des durch die Modellrechnungen aufgespannten Bandes liegen. Wenige Datenpunkte liegen außerhalb dieses Bandes - sie stammen aus den Experimenten von Cazabat & Cohen

Stuart bzw. Chen und sind aufgenommen für sehr kleine Zeiten. Diese Diskrepanzen sind auf Unsicherheiten bei den Stoffeigenschaften zurückzuführen. Es ist aber auch möglich, daß die Anfangsform des Tropfens während dieser frühen Phase noch Einfluß hat. Die Anfangsform des Tropfens hängt aber von der Handhabung der Injektionsnadel beim Aufbringen ab und ist folglich mehr oder weniger zufällig.

Arbeit	achsensym. Tropfen $a \propto t^n$		domin. Kraft	Viskosität (Pa s)
	\bar{n}	n		
Tanner (1979)	0.109	0.106 - 0.112	KK	1.008, 13.0
Cazabat and Cohen Stuart (1986)	0.105	0.094 - 0.125	KK	0.020, 1.0
	0.129	0.118 - 0.137	GK	
Chen (1988)	0.106	0.080 - 0.123	KK	0.195
Ehrhard (1993)	0.112	0.089 - 0.122	KK	0.125
	0.145	0.128 - 0.165	GK	

Tabelle IV: Isotherme Ausbreitungsgesetze für Silikonöl auf Glas. KK bezeichnet Kapillarkraft, GK Gewichtskraft. Der Bereich der experimentell gefundenen Exponenten n in den Zeitgesetzen und deren Mittelwert \bar{n} ist gegeben.

In Tabelle IV wollen wir die Zeitgesetze aus den verschiedenen Experimenten miteinander vergleichen. Aufgrund $a \propto t^n$, stellt n die Steigung im doppellogarithmischen $a(t)$ Diagramm dar. Der Bereich der Viskositäten in den Experimenten ist $0.02 \leq \mu \leq 13.0 \text{ Pa s}$. Die Steigung ist jeweils aus einer Regression der Originaldaten für die Modelle (3.93) bzw. (3.94) erhalten. Die Werte sind folglich, je nach Zeitbereich, im kapillarkraftkontrollierten oder im schwerkraftkontrollierten Bereich gültig. Für die Tropfenausbreitung kontrolliert durch Kapillarkräfte finden alle Experimente $0.105 \leq \bar{n} \leq 0.112$, während die Kontrolle durch die Schwerkräfte sich

in einem Bereich $0.129 \leq \bar{n} \leq 0.145$ niederschlägt. Es sollte beachtet werden, daß unsere aktuellen Experimente einen sehr großen Zeitbereich abdecken. Dies erlaubt erstmals eine zuverlässige Bestimmung der Ausbreitungsgesetze für die schwerkraftkontrollierte Phase.

b) isotherme Verhältnisse: $G < 0$

Nachdem wir nun die Vorausagen unseres Modells für die isotherme Tropfenausbreitung auf der Platte überprüft haben, ist es sinnvoll, die Modellrechnungen für den Fall des hängenden Tropfens mit $G < 0$ zu verifizieren. Hierzu liegen keine eigenen Experimente vor; wir verwenden aber einen Satz von Messungen aus der Literatur. Levinson et al. (1988) haben uns ihre Originaldaten zur Verfügung gestellt. Wir wählen aus dem Gesamtsatz vier typische Tropfen aus (vgl. Fig. 4 in Levinson et al.) und skalieren die Originaldaten unter Verwendung von (3.20). Die Bond-Zahlen ermitteln wir nach (3.39) im Bereich $-6.5 \leq G \leq -1.46$. In Abb. 3-12 ist in doppellogarithmischer Form der dimensionslose Tropfenradius $a(t)$ dieser Experimente durch ausgefüllte Symbole gezeigt. Dem sind Modellrechnungen für verschiedene Bond-Zahlen gegenübergestellt. In Abb. 3-12 erscheinen diese Modellrechnungen als eine Schar gepunkteter bzw. durchgezogener Linien.

Zunächst wird deutlich, daß die experimentelle Kurvenschar in guter Näherung innerhalb des Bandes liegt, welches durch die Modellrechnungen im entsprechenden Bereich der Bond-Zahlen aufgespannt ist. Zudem sind die experimentellen Kurven von oben nach unten mit wachsendem $|G|$ geordnet - ganz analog zur Kurvenschar aus den Modellrechnungen. Die Schwerkraft hat für die hängenden Tropfen einen massiven Einfluß, indem kleine Tropfen (mit kleinem $|G|$) sich nahezu so ausbreiten, als ob sie auf der Platte positioniert seien. Dies wird

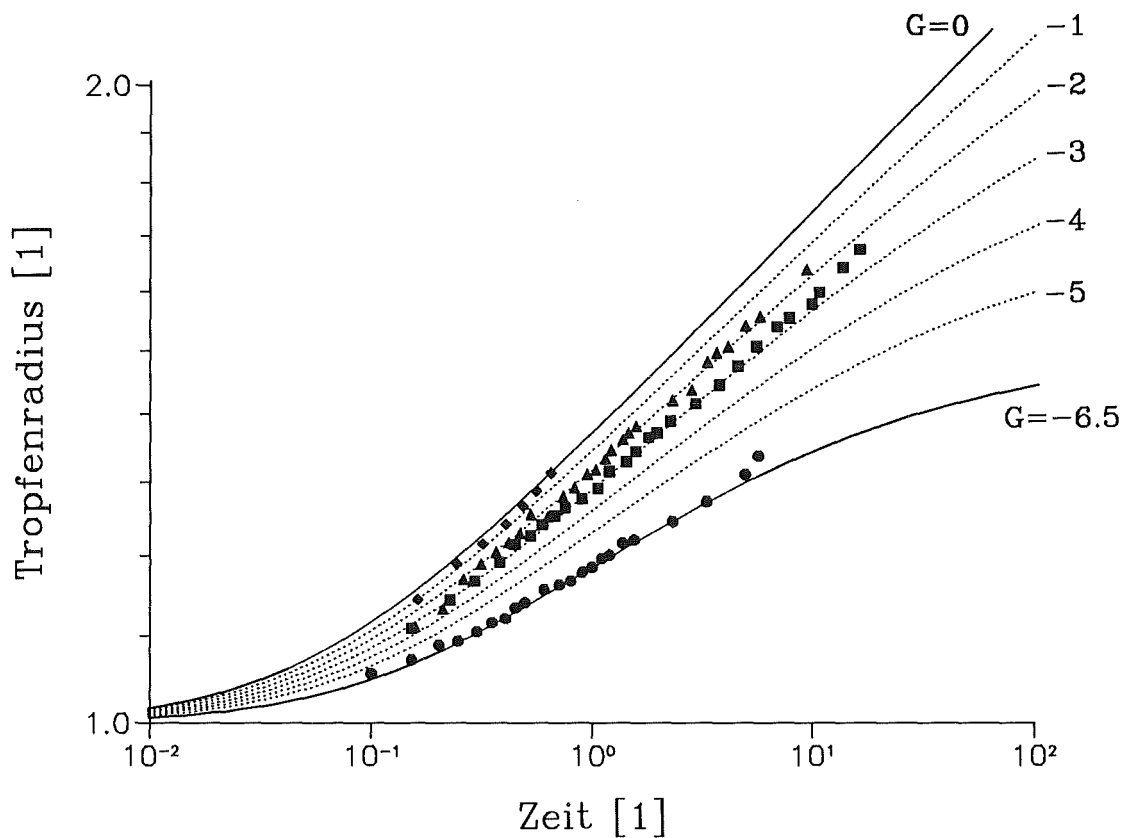


Abb. 3-12: Isotherme Tropfenausbreitung von Silikonöl unter der Glasplatte. Der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit in dimensionsloser Form gegeben. Die experimentellen Daten stammen von Levinson et al. (1988) für $G = -1.46$ (\diamond), -2.41 (\triangle), -3.33 (\blacksquare), -6.5 (\bullet). Die Parameter der Modellrechnung sind $M = 0$, $\theta_A = 0$, $m = 2.8$.

deutlich aus einem Vergleich der theoretischen Kurve für $G = 0$ mit der Kurve des kleinsten Tropfens (Symbole \diamond). Dagegen weicht die Entwicklung großer Tropfen hiervon erheblich ab. Die Schwerkraft verlangsamt die Ausbreitung und führt folgend dem theoretischen Modell zu einer stationären Tropfenkontur für $t \rightarrow \infty$. Dieser Trend wird am größten Tropfen deutlich (Symbole \bullet), wenngleich die stationäre Endkontur am Ende des Experiments noch nicht erreicht ist. Vergleichen wir in Abb. 3-12 und Abb. 3-11 den Einfluß von G für hängende und

liegende Tropfen, so fällt die starke Auffächerung der Kurven im Falle der hängenden Tropfen auf. Dies ist letztlich der Ausdruck des starken Einflusses der Schwerkraft. Zusammenfassend können wir also feststellen, daß die Modellaussagen für die hängenden Tropfen mit $G < 0$ in guter Übereinstimmung mit den Experimenten von Levinson et al. (1988) stehen (vgl. Fall 6 in Abs. 3.1.5).

c) nichtisotherme Verhältnisse: $G > 0$

Wir wollen nun in Abb. 3-13 in gleicher dimensionsloser Form die Ergebnisse unserer Experimente unter nichtisothermen Bedingungen diskutieren. Zwei Gruppen von experimentellen Kurven sind zu erkennen: die offenen Symbole ergeben sich für den Fall der gekühlten Platte. Die ausgefüllten Symbole sind erhalten bei Beheizung der Platte. Abhängig von den thermischen Bedingungen können wir grundlegend verschiedenes Verhalten der Tropfen beobachten. Die gekühlte Platte beschleunigt den Ausbreitungsprozeß, während die beheizte Platte ihn verlangsamt. Innerhalb jeder Gruppe von experimentellen Kurven (offene, ausgefüllte Symbole) ist wiederum durch das Spektrum der Tropfengrößen ein Bereich von Bond-Zahlen realisiert (vgl. isotherme Experimente). Die unteren experimentellen Kurven entsprechen dabei kleinen Bond-Zahlen, die oberen dagegen entsprechen großen Bond-Zahlen. Das bedeutet, daß innerhalb jeder Gruppe die Einzelkurven wiederum streng nach Bond-Zahlen geordnet sind. Der Bereich der Bond-Zahlen in den Experimenten ist im übrigen $1.5 \leq G \leq 14.2$.

Wir haben zum Vergleich drei theoretische Kurven in Form durchgezogener Linien eingetragen, welche für eine mittlere Bond-Zahl von $\bar{G} = 10$ und drei verschiedene thermische Bedingungen erhalten sind. Im einzelnen ist dies die beheizte Platte ($M = + 0.04$), die gekühlte Platte ($M = - 0.04$) sowie der isotherme Fall ($M = 0$). Die isotherme

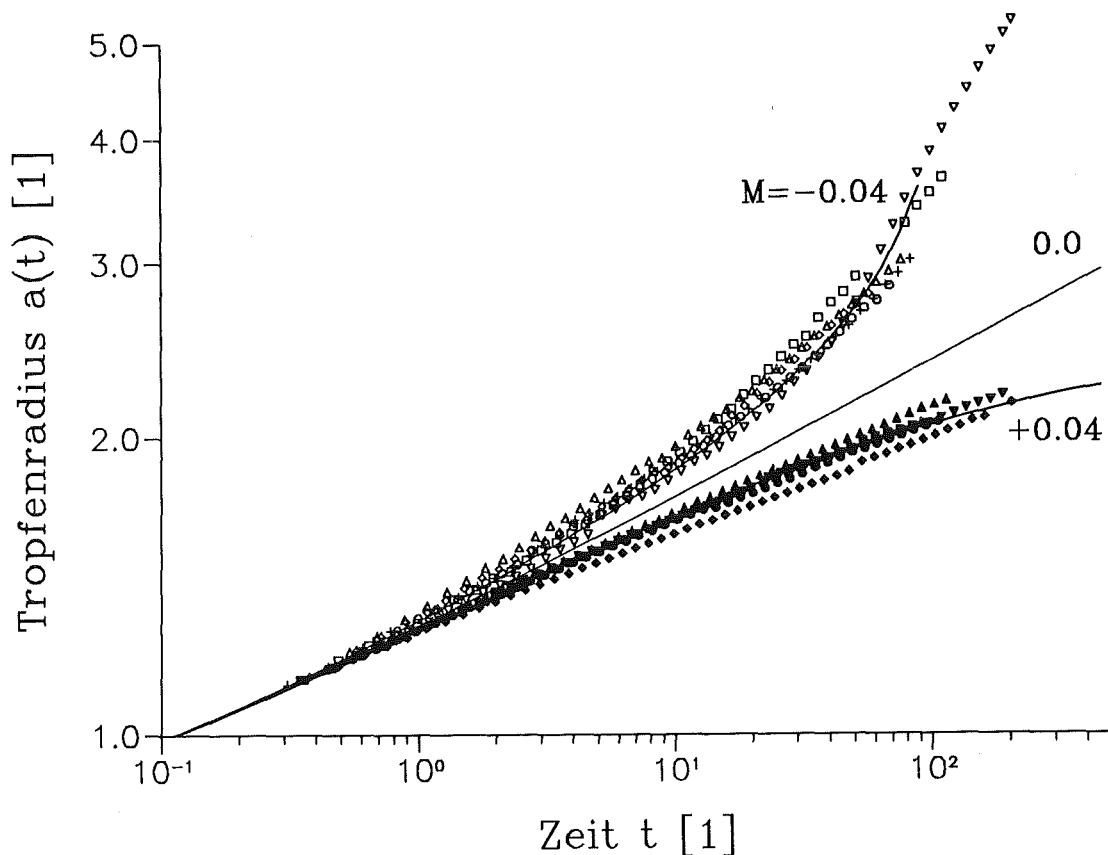


Abb. 3-13: Nichtisotherme Tropfenausbreitung von Silikonöl auf Glas, das vollständig benetzende System: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit in dimensionsloser Form gegeben. Die experimentellen Daten gelten für eine beheizte (ausgefüllte Symbole) bzw. eine gekühlte (offene Symbole) Platte. Die Bond-Zahlen sind $G = 1.5, 3.7, 7.6, 7.9, 9.3, 14.2$ ($M < 0$), bzw. $G = 3.1, 7.9, 8.1, 9.3, 12.9$ ($M > 0$). Die Parameter der Modellrechnung (Linien) sind $\theta_A = 0, m = 2.8, G = 10$.

Kurve repräsentiert hierbei in etwa das gemittelte Verhalten aller isothermen Tropfen, wie es in Abb. 3-11 zu sehen ist. Wir haben es aus Gründen einer übersichtlichen Darstellung unterlassen, diese Kurven für die Variationbreite der Bond-Zahl im Experiment einzutragen. Dies würde jede einzelne theoretische Kurve durch zwei ersetzen, welche dann den Bereich der Bond-Zahlen wiedergeben. Dieser Effekt ist jedoch vollständig analog zum Effekt der Bond-Zahl im isothermen Fall (vgl. Abb. 3-11). Aus einem Vergleich der theoretischen Kurven für

$M = \pm 0.04$ mit den experimentellen Daten finden wir eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Größere Diskrepanzen treten lediglich für große Zeiten im Fall der gekühlten Platte auf. Hier berechnet das Modell eine schnellere Tropfenausbreitung als die Experimente zeigen. Diese Abweichung tritt jedoch für extrem weit ausgebreitete Tropfen auf, wenn extrem dünne Flüssigkeitsschichten vorliegen. Diese Diskrepanz kann deshalb dreidimensionalen Effekten zugeordnet werden. Dies werden wir später ausführlich diskutieren (vgl. Absatz 3.3.5).

Wie bereits diskutiert erhalten wir gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Resultaten für $M = \pm 0.04$. Im Gegensatz hierzu haben unsere Messungen der Marangoni-Zahl M die Werte $M \cong + 0.085$, $M \cong - 0.06$ ergeben (vgl. Absatz 3.3.2). Hier bleibt folglich eine deutliche Abweichung bestehen. Wir sollten jedoch an dieser Stelle nochmals betonen, daß die angewandte Meßmethode erhebliche Störungen des thermischen Feldes bewirken kann und deshalb diese Werte bestenfalls als Abschätzung der Größenordnung zu betrachten sind.

3.3.4 Ergebnisse für Paraffinöl/Glas: das partiell benetzende System

Im Gegensatz zu Silikonöl, beobachtet man für Paraffinöl auf Glas eine partielle Benetzung. Die Auswirkungen wollen wir anhand Abb. 3-9b diskutieren. Beim Aufbringen des Tropfens haben wir üblicherweise einen Anfangskontaktwinkel $\theta_0 > \theta_A$ vorliegen und erwarten deshalb wegen $a_t > 0$ eine Ausbreitung des Tropfens. Diese Ausbreitung wird solange fortwähren, bis der aktuelle Kontaktwinkel auf $\theta = \theta_A$ gefallen ist. Wir erwarten folglich für $t \rightarrow \infty$ einen stationären Tropfen, wobei der erreichte Radius a_∞ gegebenenfalls durch die thermischen Bedingungen (M) beeinflusst werden kann. Dies

können wir anhand Abb. 3-7b oder anhand der entsprechenden Gleichungen (3.77), (3.78) ersehen. Der Endradius a_{∞} wird demnach für eine beheizte (gekühlte) Platte kleiner (größer) als dies im isothermen Fall ($M = 0$) der Fall wäre.

a) nichtisotherme Verhältnisse:

Die Ergebnisse für unsere Experimente mit Paraffinöl auf Glas unter nichtisothermen Bedingungen haben wir in Abb. 3-14 zusammengefaßt. Wiederum sind die offenen Symbole aus Experimenten mit gekühlter Platte und die ausgefüllten Symbole aus Experimenten mit beheizter Platte erhalten. Alle Tropfen nähern sich einem stationären Endradius (man beachte die logarithmische Zeitskala). Dieses Verhalten unterscheidet sich ganz charakteristisch von dem Verhalten, welches wir für das vollständig benetzende System (vgl. Absatz 3.3.3) gefunden haben. Darüber hinaus zeigt sich, daß die Tropfen im Falle der gekühlten (beheizten) Platte sich schneller (langsamer) ausbreiten und der für $t \rightarrow \infty$ erreichte Endradius größer (kleiner) als im isothermen Fall ist. Aufgrund der unterschiedlichen Tropfenvolumina realisieren wir wiederum einen Bereich von Bond-Zahlen. Die aktuellen Werte sind $G = 2.9, 8.2$ für die beheizte Platte und $G = 2.7, 14.$ für die gekühlte Platte. Es zeigt sich für beide thermische Bedingungen, daß die untere experimentelle Kurve jeweils bei niedriger Bond-Zahl erhalten ist. Die theoretischen Kurve in Abb. 3-14 (durchgezogene Linien) sind wiederum für eine mittlere Bond-Zahl von $\bar{G} = 10.$ und die Marangoni-Zahlen $M = \pm 0.04$ gerechnet. Aus dem Vergleich zwischen den Rechnungen mit der mittleren Bond-Zahl und den Experimente mit den aktuellen Bond-Zahlen ist zu ersehen, daß der Einfluß von G wiederum vollständig analog ist zum Stoffsystem mit vollständiger Benetzung (vgl. Abb. 3-13).

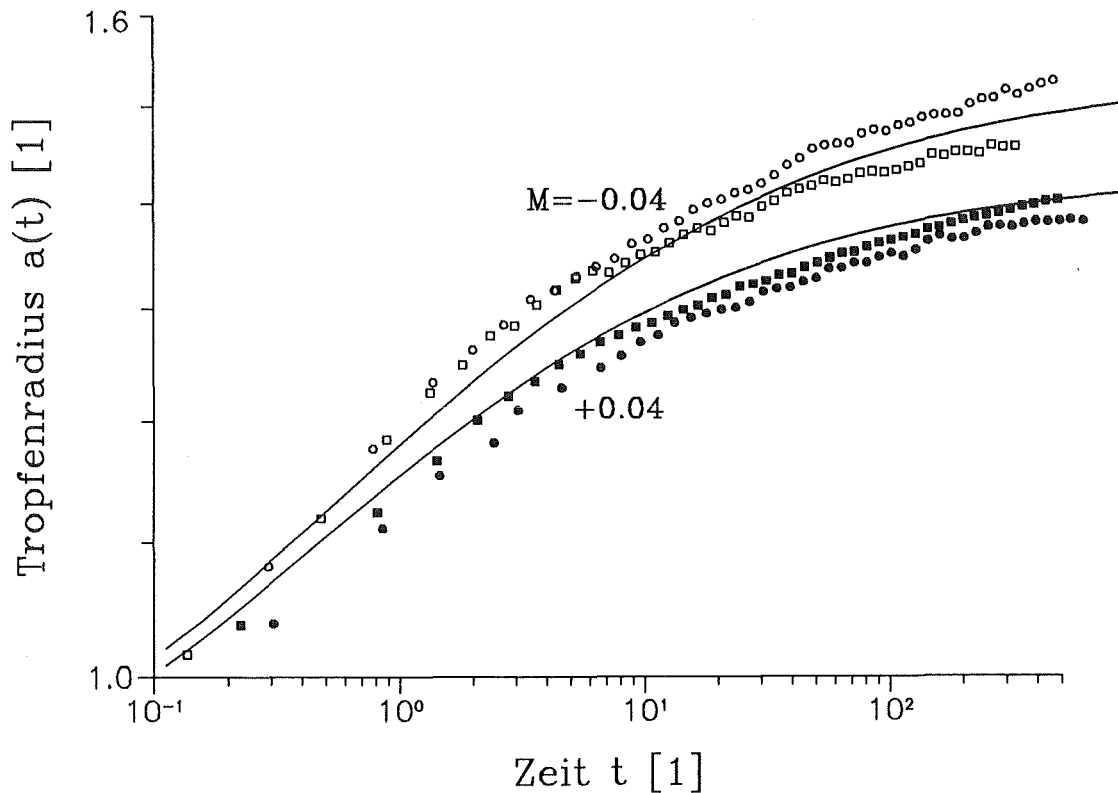


Abb. 3-14: Nichtisotherme Tropfenausbreitung von Paraffinöl auf Glas, das partiell benetzende System: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit in dimensionsloser Form gegeben. Die experimentellen Daten gelten für eine beheizte (ausgefüllte Symbole) bzw. eine gekühlte (offene Symbole) Platte. Die Parameter der Modellrechnung (Linien) sind $\theta_A = 0.55$, $m = 2.8$, $G = 10$.

Abgesehen von kleineren Schwankungen in den experimentellen Daten erkennen wir in Abb. 3-14 eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Kurven. Der Effekt der Marangoni-Zahl auf die Zeitgesetze und auf den Endradius wird durch das Modell richtig erfaßt. Wir haben in Absatz 3.3.2 darauf hingewiesen, daß wir für das System Paraffinöl/Glas den gleichen Mobilitätsexponenten $m = 2.8$ annehmen, wie er im vollständig benetzenden System Silikonöl/Glas ermittelt ist. In der Tat sind die theoretischen Kurven in Abb. 3-14 mit diesem Wert für m berechnet.

Durch Variation des Mobilitätsexponenten in den Modellrechnungen im Bereich $2 \leq m \leq 3$ finden wir, daß das Ergebnis der Rechnung wenig empfindlich ist auf Veränderungen von m . Dies bedeutet, daß eine präzise Überprüfung von m auf der Basis unserer Paraffinöl-Experimente (partiell benetzend) nicht möglich ist.

b) transiente Bedingungen:

Wir wollen uns in diesem Absatz auf die Frage konzentrieren, wie die thermischen Bedingungen die Annäherung an den stationären Endzustand des Tropfens beeinflussen. Hierzu führen wir ein Experiment durch, in welchem wir anfangs die Platte beheizen. Wir wissen, daß im Falle der beheizten Platte ($M > 0$) die Ausbreitung verlangsamt wird und ein "kleiner" Endradius erreicht wird. Bei einer dimensionslosen Zeit von $t = 55$ beginnend, ändern wir die Temperatur der Platte derart, daß wir den Fall der gekühlten Platte ($M < 0$) vorliegen haben. Für diese Temperaturänderung der Platte benötigen wir eine Zeitspanne von $\Delta t \approx 32$. Der Anfang und das Ende dieser Transienten sind in Abb. 3-15 in Form vertikaler, gestichelter Linien gegeben.

Wir wollen uns nun zunächst auf die experimentellen Daten konzentrieren, welche in Abb. 3-15 durch offene Symbole gegeben sind. Wir erkennen die erwartete Antwort des Tropfens auf den Wechsel der thermischen Bedingungen. Eine starke Beschleunigung der Ausbreitung in Form eines rampenförmigen Anstiegs ist innerhalb des transienten Intervalls offensichtlich. Hierdurch wird die Annäherung an den "kleinen" Endradius (für $M > 0$) abgebrochen und eine Annäherung an einen "großen" Endradius (für $M < 0$) tritt auf. Aus dem Verhalten dieses einzelnen Tropfens in Abb. 3-15 wird folglich der Effekt der thermischen Randbedingungen verdeutlicht. Zum Vergleich sind in Abb. 3-15 zusätzlich Linien eingetragen, welche aus Modellrechnungen

für $M = \pm 0.04$ und für eine mittlere Bond-Zahl von $\bar{G} = 10$ erhalten sind.

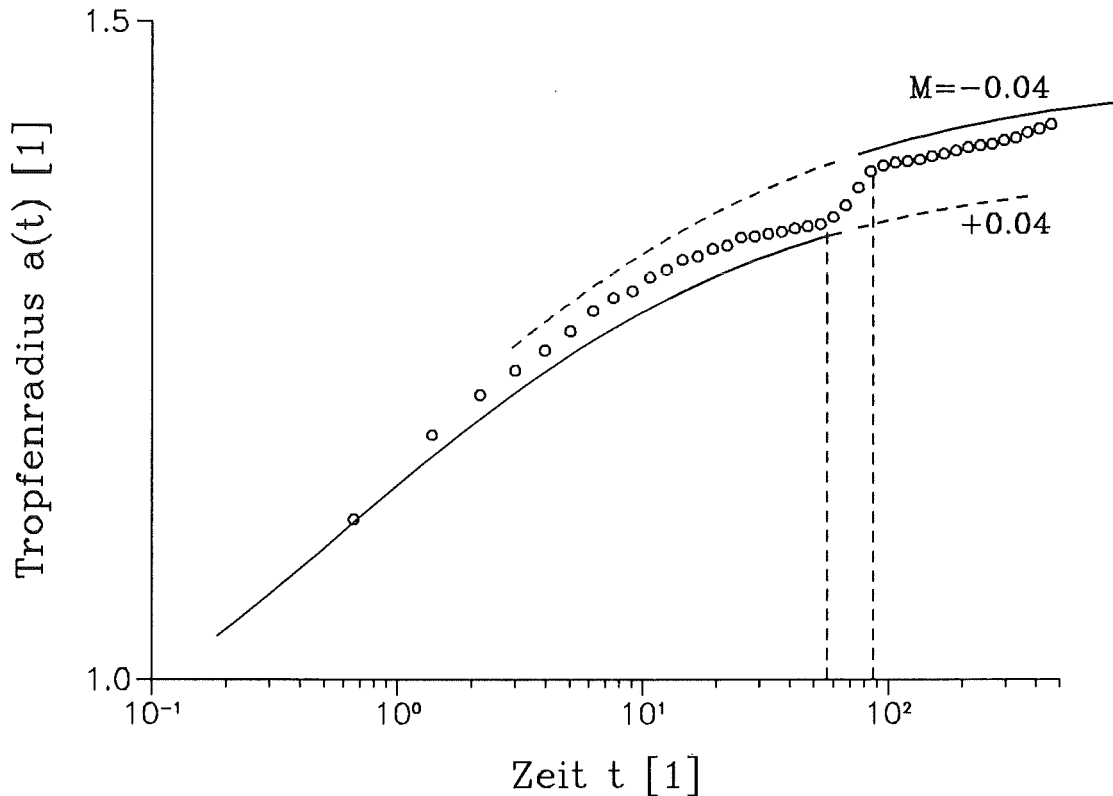


Abb. 3-15: Transientes Experiment mit Paraffinöl auf Glas, das partiell benetzende System: der Tropfenradius ist als Funktion der Zeit in dimensionsloser Form gegeben. Die experimentellen Daten sind als offene Symbole gegeben. Die Parameter der Modellrechnung (Linien) sind $\theta = 0$, $m = 2.8$, $G = 10$. Beginn und Ende der Transienten sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

3.3.5 Dreidimensionale Effekte

Es gibt selbstverständlich Umstände, welche dazu führen, daß die Tropfen keine achsensymmetrische Gestalt mehr haben. Zum einen können sich die Tropfen hin zu extrem dünnen, weit ausgebreiteten Flüssigkeitsschichten entwickeln. Somit erwarten wir, daß die Schichthöhe von gleicher Größenordnung wie die Rauigkeit des

Festkörpers wird. Dies führt zu einem stochastisch gestörten Tropfenumfang, welcher folglich nicht kreisförmig ist. Unter solchen Bedingungen kann unser zweidimensionales Modell die Entwicklung des Tropfens nicht mehr beschreiben. In den Experimenten haben wir gelegentlich solche "rauhe" Tropfenkonturen beobachtet und haben die hierfür gewonnenen Daten nicht weiter berücksichtigt.

Zum zweiten haben Carles & Cazabat (1989) dreidimensionale Instabilitäten am Tropfenumfang beobachtet, welche vor allem während der "beschleunigten" Ausbreitung von Öltropfen aufgetreten sind. Carles & Cazabat benutzen hierbei eine mit einer flüchtigen Substanz gesättigte Atmosphäre, um die Grenzflächenspannung in transientser Weise zu verändern. Dies führt in ihrem Fall zu einer Beschleunigung der Tropfenausbreitung. Während unserer Messungen sind solche Instabilitäten gleichfalls aufgetreten, gelegentlich in der späten Phase der Ausbreitung. Abb. 3-16 zeigt zwei solche Beispiele periodischer Instabilitäten am Tropfenumfang für Tropfen unterschiedlicher Größe unter isothermen Bedingungen. Es ist jeweils ein Viertel des Tropfens gezeigt, aufgenommen für sehr große Zeiten im Stoffsystem Silikonöl/Glas. Eine Abschätzung der Wellenlänge ergibt in diesem Fall $\lambda_a = 2.0 \text{ mm}$ und $\lambda_b = 2.2 \text{ mm}$, wobei eine systematische Abhängigkeit der Wellenlänge λ vom Tropfenradius a aus unseren spärlichen Daten nur schwer abgeleitet werden kann. Carles & Cazabat hingegen haben einen schwachen Anstieg der Wellenlänge λ mit wachsendem Radius a gefunden, was anhand unserer wenigen Daten bestätigt werden kann.

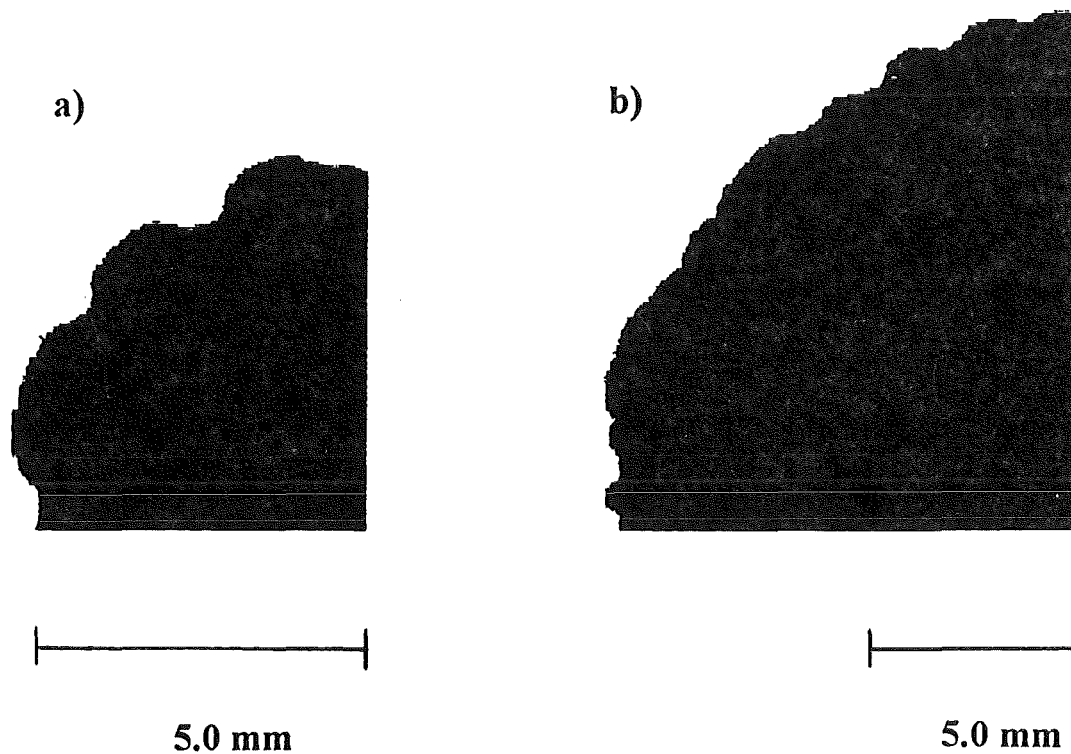


Abb. 3-16: Beispiele welliger Instabilitäten am Tropfenumfang. Gezeigt ist jeweils ein Viertel der benetzten Fläche $A(t)$ für zwei Tropfen unterschiedlicher Größe im System Silikonöl/Glas (vollständig benetzend) in einer späten Phase.

Unsere Beobachtungen bezüglich dieser Instabilität erlauben keine Einschätzung unter welchen Bedingungen diese Instabilität auftritt. Sie ist unter allen thermischen Bedingungen, insbesondere für große Zeiten und sehr dünne Tropfen, beobachtet worden. Da wir stets einen Vergleich der experimentellen Daten mit unserem zweidimensionalen Modell im Auge haben, sind diese Daten nicht in die Abbn. 3-10 bis 3-15 eingeflossen. Eine genauere Untersuchung dieser Effekte liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und außerhalb der Möglichkeiten der verwendeten Experimentiertechnik. Der Mechanismus, welcher bei einer geraden bewegten Kontaktlinie für sehr dünne Flüssigkeitsfilme zu einer Instabilität führt, ist ausführlich in Absatz 2.3 diskutiert. Wir können hier vermuten, daß das Wechselspiel zwischen kapillaren Kräften und der schwerkraftbedingten

Druckverteilung in analoger Weise zur Instabilität der kreisförmigen Kontaktlinie beim Tropfen führt. Carles & Cazabat (1989) argumentieren, daß in ihren Experimenten Inhomogenitäten der Konzentration am Tropfenrand zu einer Änderung der Grenzflächenspannung führen. Sie folgern, daß soluto-kapillare Kräfte die Instabilität antreiben. Die zur Vergrößerung der Grenzfläche notwendige Energie stellt nach Carles & Cazabat den dämpfenden Effekt dar. Ein vollständiges Verständnis dieser Instabilität liegt allerdings derzeit nicht vor.

3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Wir haben die Ausbreitung Newtonscher Flüssigkeiten auf bzw. unter beheizten oder gekühlten horizontalen Platten studiert. Durch Anwendung der Dünnfilm-Approximation gelingt es, das Problem auf eine Entwicklungsgleichung für die Tropfenkontur $h(r,t)$ zu reduzieren. Diese erfaßt die Wirkungen von Zähigkeit, Grenzflächenspannung, Schwerkraft, Thermokapillarität sowie die Benetzungscharakteristik. Die Entwicklungsgleichung stellt eine Verallgemeinerung der entsprechenden Gleichung von Greenspan (1978) dar. Diese Verallgemeinerung ergibt sich aus der Einbeziehung von nichtisothermen Effekten, der Berücksichtigung der Schwerkraft und der Verwendung einer allgemeinen Benetzungscharakteristik $\theta = f(U)$ in Form eines Potenzgesetzes. Wir betrachten flache, achsensymmetrische Tropfen für kleine Kapillaritätszahlen. In den Experimenten sind alle genannten thermischen Bedingungen realisiert. Zusätzlich werden zwei unterschiedlich benetzende Stoffsysteme betrachtet: (a) das vollständig benetzende System Silikonöl/Glas, (b) das partiell benetzende System Paraffinöl/Glas.

Isotherme Tropfenausbreitung

Wirkt die Schwerkraft in Richtung der Platte, so werden statische Tropfen ($\theta_A > 0$) in ihrer Mitte abgeflacht. Sie dehnen sich radial weiter aus als dies in einer schwerelosen Umgebung der Fall wäre. Für die beschränkte Ausbreitung wird die Annäherung an den stationären Endzustand stets durch ein exponentielles Zeitgesetz beschrieben. Der Fall $\theta_A > 0$ ist für partiell benetzende Stoffsysteme relevant. Die Umkehrung der Richtung der Schwerkraft (d.h. g ist von der Platte weg gerichtet) führt zu einer größeren Flüssigkeitshöhe in der Tropfenmitte und einem entsprechend kleineren stationären

Tropfenradius.

Liegt der Fall $\theta_A = 0$ vor, so finden wir eine unbeschränkte Ausbreitung des Tropfens, welche einem Potenzgesetz in der Zeit folgt. Dies ist der Fall für vollständig benetzende Stoffsysteme. Wir finden, daß die Schwerkraft in der späten Phase der Ausbreitung, wenn kleine Flüssigkeitshöhen vorliegen, eine sehr wichtige Rolle spielt. In der Anfangsphase, wenn große Flüssigkeitshöhen präsent sind, kann der Einfluß der Schwerkraft gegenüber den Kapillarkräften vernachlässigt werden. Diese Modellaussage stimmt mit den Experimenten von Cazabat & Cohen Stuart (1987) und Ehrhard (1993) überein. Wir ersehen, daß für $(\theta - \theta_A) \propto U^{1/3}$ eine gute Übereinstimmung mit den Zeitgesetzen aller isothermen Experimente resultiert. Dies bestätigt zum einen den Mobilitätsexponenten $m \cong 3$. Zum anderen zeigt es, daß die molekulare Physik in der (mikroskopischen) Umgebung der Kontaktlinie konsistent im Modellgesetz $\theta = f(U)$ repräsentiert ist. Die Schlüssigkeit unserer entwickelten, einheitlichen Theorie ist dadurch nachgewiesen. Die dimensionslose Auswertung aller Experimente zur Ausbreitung auf der Platte zeigt weiter auf, daß der Einfluß der Schwerkraft ($G > 0$) korrekt vom Modell wiedergegeben wird.

Das Modell ist auch gültig für die Ausbreitung hängender Tropfen unter der Platte ($G < 0$). Hier ist die Schwerkraft von der Platte weg gerichtet und begrenzt auch für $\theta_A = 0$ die Tropfenausbreitung. Der stationäre Zustand stellt sich in Form eines exponentiellen Zeitgesetzes ein. Die Übereinstimmung der Modellaussagen mit Experimenten von Levinson et al. (1988) ist als gut zu bezeichnen. Hier besteht eine gewisse Verbindung zur sog. Rayleigh-Taylor Instabilität. In der Tat haben Yiantsios & Higgins (1989) dieses Problem unter Verwendung der Gleichung (3.47) mit $\beta = B = 0$ und $C = 1$ studiert.

Nichtisotherme Tropfenausbreitung

Während bei der isothermen Tropfenausbreitung die Kapillarkräfte entlang der l/g -Grenzfläche mit den Effekten der Benetzung an der Kontaktlinie und der Schwerkraft in Wechselwirkung stehen, führt das inhomogene Temperaturfeld nun zu thermokapillaren Kräften an der l/g -Grenzfläche. Diese thermokapillaren Effekte verlangsamen (beschleunigen) die Ausbreitung des Tropfens, wenn die Platte gegenüber der Umgebung beheizt (gekühlt) wird. Sie verformen gleichfalls die Tropfenkontur. Die Tropfenkontur sowie die Steigung der Tropfenkontur sind regulär in unserem Modell; die Krümmung an der Kontaktlinie wächst unbegrenzt an. Diese Singularität erweist sich jedoch als integrierbar.

Im allgemeinen finden wir, daß die Beheizung (Kühlung) der Platte den Ausbreitungsprozeß verlangsamt (beschleunigt). Dies wird durch die Experimente bestätigt. Für vollständig benetzende Stoffsysteme mit $\theta_A = 0$ hat sich der isotherme Tropfen unbeschränkt ausgebreitet. Wird die Platte nun beheizt, so erhalten wir aus dem Modell unter gleichen Bedingungen eine begrenzte Ausbreitung. Dies ist unabhängig davon, wie schwach die Beheizung ist. Das Experiment bestätigt diese Tendenz, wenngleich aufgrund des relativ schwachen thermokapillaren Effekts ein stationärer Endzustand nicht wirklich erreicht wird.

Für partiell benetzende Stoffsysteme mit $\theta_A > 0$ hat sich der isotherme Tropfen nur beschränkt ausgebreitet. Die Beheizung (Kühlung) der Platte zeigt auch hier den erwarteten Effekt, indem sie zu einer Verlangsamung (Beschleunigung) der Ausbreitung führt. Dies wird durch die Experimente bestätigt. Die in exponentiellem Zeitgesetz angenommene, stationäre Endkontur hängt nun gleichfalls von der Plattentemperatur ab. Wir finden flache Tropfen mit großem Radius für

die gekühlte Platte und entsprechend umgekehrtes für die beheizte Platte. Auch dies zeigen die Experimente deutlich.

Die thermisch bedingte Veränderung der Ausbreitung erlaubt offensichtlich eine Kontrolle des Prozesses durch entsprechende Temperaturegebung. Dies bestätigen sowohl die Theorie als auch die Experimente. Die Gültigkeit der Theorie hat ihre Grenzen zum einen in den entsprechenden Voraussetzungen wie kleiner Kontaktwinkel, kleine Kapillaritätzahl und fast adiabate l/g -Grenzfläche. Zum anderen kann die Voraussetzung eines achsensymmetrischen Tropfens verletzt sein. Dies kann geschehen über eine Instabilität, welche der ursprünglich achsensymmetrischen (kreisförmigen) Kontaktlinie des Tropfens eine wellige Störung in Umfangsrichtung überlagert. Das Problem wird somit dreidimensional. Ist die Flüssigkeitshöhe von gleicher Größenordnung wie die Rauigkeit des Festkörpers, so ist gleichfalls eine stochastisch gestörte Kontaktlinie zu erwarten - auch hier wird das Problem dreidimensional.

Wir wollen abschließend eine Reihe von möglichen Verallgemeinerungen des Modells aufzeigen. Eine direkte numerische Simulation der Entwicklungsgleichung würde Aussagen für allgemeine Kapillaritätzahlen C ermöglichen. Diese Ergebnisse würden bezüglich großer C auch die Modellierung von Hocking (1977, 1981, 1983) abdecken. Haley & Miksis (1991) haben dieses Anfangswertproblem numerisch für den isothermen Fall behandelt. Allgemeinere thermische Randbedingungen könnten eingeführt werden, um beispielsweise den Wärmeübergang in der Umgebung der Kontaktlinie besser zu modellieren. Hier ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht in gleicher Größenordnung wie die Dicke der thermischen Grenzschicht im umgebenden Gas. Im gegenwärtigen Modell ist der Wärmetransport durch Wärmeleitung bestimmt. Eine Mitnahme des konvektiven Wärmetransports wird bei

Mitnahme von Termen höherer Ordnung innerhalb der Dünnfilm-Approximation möglich. Eine weitere Verallgemeinerung ergibt sich aus der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität oder einer nichthomogenen Plattentemperatur. In letzterem Fall wird aufgrund $\theta_A = \theta_A(T)$ eine lokale Benetzungscharakteristik $\theta = F(U, T)$ die Folge sein. Die Einbeziehung der Verdampfung der Flüssigkeit erweitert zweifellos den Anwendungsbereich des Modells. Hierbei ist der Massenverlust durch Verdampfung sowie die Freisetzung der Latentwärme - beides an der l/g -Grenzfläche - zu berücksichtigen. Anderson & Davis (1993) haben eine solche Modellerweiterung abgeleitet.

Ehrhard & Davis (1991) haben die Möglichkeit einer weiteren Instabilität angedeutet, einer Instabilität der Grenzfläche, welche die Achsensymmetrie und damit die kreisförmige Kontaktlinie beibehält. Diese thermokapillare Instabilität würde zum Verschwinden der torusförmige Strömung im Fall der beheizten Platte führen. An ihre Stelle würde dann eine komplexere Strömung mit mehreren Zellen in der Radialrichtung und somit eine in Radialrichtung wellenförmige Grenzfläche treten. Eine solche Instabilität ist beispielsweise von Burelbach et al. (1988) für einen ebenen Flüssigkeitsfilm behandelt worden. Es ist festzustellen, daß in den Experimenten keinerlei Hinweise auf eine solche Instabilität zu finden sind. Eine theoretische Beantwortung dieser Frage ist durch eine Stabilitätsanalyse der gefundenen Strömung bei Verwendung der hier abgeleiteten Entwicklungsgleichung prinzipiell möglich.

4.0 Literatur

Abraham, F.F. 1978 The interfacial density profile of a Lennard-Jones fluid in contact with a (100) Lennard-Jones wall and its relationship to idealized fluid/wall systems: A Monte Carlo simulation.

J. Chem. Phys. **68**, 3713.

Anderson, D.M. & Davis, S.H. 1993 The spreading of volatile liquid droplets on heated surfaces. *Northwestern University, Evanston, IL., Techn. Report No. 9210.*

Bangham, D.H. & Saweris, Z. 1938 The behaviour of liquid drops and adsorbed films at cleavage surfaces of mica.

Trans. Faraday Soc. **34**, 554.

Bascom, W.D.; Cottingham, R.L.; Singleterry, C.R. 1963 Dynamic surface phenomena in the spontaneous spreading of oils on solids. *Adv. in Chemistry Series 43*, American Chem. Soc., Washington D.C., 355.

Bitsanis, I.; Magda, J.J.; Tirrell, M.; Davis, H.T. 1987 Molecular dynamics of flow in micropores. *J. Chem. Phys.* **87**, 1733.

Burrelbach, J.P.; Davis, S.H.; Bankoff, S.G. 1988 Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films. *J. Fluid Mech.* **195**, 463.

Carles, P. & Cazabat, A.M. 1989 Spreading involving the Marangoni effect: some preliminary results. *Colloids and Surfaces* **41**, 97.

Cazabat, A.M. 1987 How does a droplet spread ?
Contemp. Phys. **28**, 347.

Cazabat, A.M. 1992 Wetting. From macroscopic to microscopic scale.
Adv. Colloid Interface Sci. **42**, 65.

Cazabat, A.M. & Cohen Stuart, M.A. 1986 Dynamics of wetting: effects of surface roughness. *J. Phys. Chem.* **90**, 5845.

Cazabat, A.M.; Heslot, F.; Fraysse, N. 1990 Molecular wetting films. *Progr. Colloid & Polymer Sci.* 83, 52.

Cazabat, A.M.; Fraysse, N.; Heslot, F. 1991 Thin wetting films. *Colloids and Surfaces* 52, 1.

Chen, J.-D. 1988 Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid. *J. Colloid Interface Sci.* 122, 60.

Cox, R.G. 1986 The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *J. Fluid Mech.* 168, 169.

Davis, S.H. 1980 Moving contact lines and rivulet instabilities. Part 1. The static rivulet. *J. Fluid Mech.* 98, 225.

Davis, S.H. 1983 Contact-line problems in fluid mechanics. *Trans. ASME E: J. Appl. Mech.* 50, 977.

Dussan V., E.B. & Davis, S.H. 1974 On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.* 65, 71.

Dussan V., E.B. 1976 The moving contact line: the slip boundary condition. *J. Fluid Mech.* 77, 665.

Dussan V., E.B. 1979 On the spreading of liquids on solid surfaces: static and dynamic contact lines. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 11, 371.

Dussan V., E.B. 1987 On the ability of drops to stick to surfaces of solids. Part 3. The influences of the motion of the surrounding fluid on dislodging drops. *J. Fluid Mech.* 174, 81.

Dussan V., E.B.; Ramé, E.; Garoff, S. 1991 On identifying the appropriate boundary conditions at a moving contact line: an experimental investigation. *J. Fluid Mech.* 230, 97.

Ehrhard, P. & Davis, S.H. 1991 Non-isothermal spreading of liquid drops on horizontal plates. *J. Fluid Mech.* 229, 365.

Ehrhard, P. 1993 Experiments on isothermal and non-isothermal spreading. *J. Fluid Mech.* 257, 463.

Elliott, G.E.P. & Riddiford, A.C. 1967 Dynamic contact angles. *J. Colloid Interface Sci.* 23, 389.

Frayse, N.; Valignat, M.P.; Cazabat, A.M.; Heslot, F.; Levinson, P. 1993 The spreading of layered microdroplets. *J. Colloid Interface Sci.* 158, 27.

Friz, G. 1965 Über den dynamischen Randwinkel im Fall der vollständigen Benetzung. *Zeitschrift für angewandte Physik* 19, 374.

de Gennes, P.G. 1985 Wetting: statics and dynamics. *Rev. Modern Phys.* 57, 827.

de Gennes, P.G. & Cazabat, A.M. 1990 Étalement d'une goutte stratifiée incompressible. *C. R. Acad. Sci. Paris II.* 310, 1601.

Goodwin, R. & Homsy, G.M. 1991 Viscous flow down a slope in the vicinity of a contact line. *Phys. Fluids A* 3, 515.

Green, H.S. 1960 The structure of liquids. *Handbuch der Physik, Band X* (ed. Flügge, S.), Springer, Berlin, 1.

Greenspan, H.P. 1978 On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *J. Fluid Mech.* 84, 125.

Greenspan, H.P. & McCay, B.M. 1981 On the wetting of a surface by a very viscous fluid. *Studies in Appl. Math.* 64, 95.

Haley, P.J. & Miksis, M.J. 1991 The effects of the contact line on droplet spreading. *J. Fluid Mech.* 223, 57.

Hardy, W.B. 1919 The spreading of fluids on glass. *Philos. Mag.* 38, 49.

- Heslot, F.; Fraysse, N.; Cazabat, A.M. 1989 Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops. *Nature* 338, 640.
- Hocking, L.M. 1976 A moving fluid interface on a rough surface. *J. Fluid Mech.* 76, 801.
- Hocking, L.M. 1977 A moving interface. Part 2. The removal of the force singularity by a slip flow. *J. Fluid Mech.* 79, 209.
- Hocking, L.M. & Rivers, A.D. 1982 The spreading of a drop by capillary action. *J. Fluid Mech.* 121, 425.
- Hocking, L.M. 1981 Sliding and spreading of thin two-dimensional drops. *Q. J. Mech. Appl. Math.* 34, 37.
- Hocking, L.M. 1983 The spreading of thin drops by gravity and capillarity. *Q. J. Mech. Appl. Math.* 36, 55.
- Hocking, L.M. 1990 Spreading and instability of a viscous fluid sheet. *J. Fluid Mech.* 211, 373.
- Hocking, L.M. 1992 Rival contact-angle models and the spreading of drops. *J. Fluid Mech.* 239, 671.
- Hocking, L.M. & Miksis, M.J. 1993 Stability of a ridge of fluid. *J. Fluid Mech.* 247, 157.
- Hoffman, R.L. 1975 A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems. *J. Colloid Interface Sci.* 50, 228.
- Huh, C. & Scriven, L.E. 1971 Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.* 35, 85.
- Huh, C. & Mason, S.G. 1977 The steady movement of a liquid meniscus in a capillary tube. *J. Fluid Mech.* 81, 401.
- Huppert, H.E. 1982 Flow instability of a viscous current down a slope. *Nature* 300, 427.

Kern, J. 1969 Zur Hydrodynamik der Rinnsale.
Verfahrenstechnik 3, 425.

Koplik, J; Banavar, J.R.; Willemsen, J.F. 1989 Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces. *Phys. Fluids A1*, 781.

Lennard-Jones, J.E. 1931 Cohesion.
Proc. Phys. Soc. London 43, 461.

Levinson, P., Cazabat, A.M., Cohen Stuart, M.A., Heslot, F., Nicolet, S. 1988 The spreading of macroscopic droplets.
Revue Phys. Appl. 23, 1009.

Lopez, J.; Miller, C.A.; Ruckenstein, E. 1976 Spreading kinetics of liquid drops on solids. *J. Colloid Interface Sci.* 56, 460.

Mareschal, M.; Malek Mansour, M.; Puhl, A.; Kestemont, E. 1988 Molecular dynamics versus hydrodynamics in a two-dimensional Rayleigh-Bénard system. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2550.

Ngan, C.G. & Dussan V., E.B. 1989 On the dynamics of liquid spreading on solid surfaces. *J. Fluid Mech.* 209, 191.

Rose, W. & Heins, R.W. 1962 Moving interfaces and contact angle rate-dependency. *J. Colloid Sci.* 17, 39.

Rosenblat, S. & Davis, S.H. 1985 How do liquid drops spread on solids ? *Frontiers in Fluid Mech.* (ed. Davis, S.H.; Lumley, J.L.), Springer, Heidelberg, 171.

Schwartz, A.M. & Tajeda S.B. 1972 Studies of dynamic contact angles on solids. *J. Colloid Interface Sci.* 38, 359.

Sen, A.K. & Davis, S.H. 1982 Steady thermocapillary flows in two-dimensional slots. *J. Fluid Mech.* 121, 163.

Silvi, N.; Dussan V., E.B. 1985 On the rewetting of an inclined solid surface by a liquid. *Phys. Fluids* 28, 5.

Smith, F.T. 1986 Steady and unsteady boundary-layer separation. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 18, 197.

Starov, V.M. 1983 Spreading of droplets of nonvolatile liquids over a flat surface. *Colloid J. USSR* (Engl. Übersetzung) 45, 1009.

Tanner, L.H. 1979 The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12, 1473.

Thompson, P.A. & Robbins, M.O. 1989 Simulations of contact-line motion: slip and the dynamic contact angle. *Phys. Rev. Lett.* 63, 766.

Yang, J.; Koplik, J.; Banavar, J.R. 1993 Terraced spreading of simple liquids on solid surfaces. *Phys. Rev.* A46, 7738.

Yiantsios, S.G. & Higgins, B.G. 1989 Rayleigh-Taylor instability in thin viscous films. *Phys. Fluids* A1, 1484.