
Temperaturmessungen und Analyse von Wärme- und Stofftransportvorgängen bei verdunstenden Tropfen

Dissertation
Martin Still



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Temperature measurements and analyzation of heat and mass transfer phenomena
of evaporating droplets

Temperaturmessungen und Analyse von Wärme- und Stofftransportvorgängen bei verdunstenden Tropfen

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
von Dipl.-Ing. Martin Still
aus Heidelberg

Berichterstatter (1. Gutachten): Prof. Dr. Peter Stephan
Mitberichterstatter (2. Gutachten): Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
Mitberichterstatter (3. Gutachten): Apl. Prof. Dr. Tatiana Gambaryan-Roisman

Tag der Einreichung: 2. August 2016
Tag der mündlichen Prüfung: 1. November 2016

Darmstadt 2017
D17

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5922>



Vorwort

Typografische und orthografische Konventionen

Die in der aktuellen Onlineausgabe des Dudens empfohlene Schreibweise für den aus dem Verhältnis von Spannung zu Stromstärke definierten elektrischen Widerstand ist *ohmscher Widerstand* oder *Ohm'scher Widerstand*. Der für Weltuntergang am 19. Mai 1910 verantwortlich gemachte Himmelskörper wird laut Duden korrekt *Halleyscher Komet* geschrieben. Aus den angegebenen Regeln dazu war es mir leider nicht möglich abzuleiten, ob das Verhältnis der Grenzflächenspannungen eines Tropfens und seiner Oberflächenkrümmung nun durch die *youngsche Gleichung*, die *Youngsche Gleichung* oder die *Young'sche Gleichung* beschrieben wird. Da es keine eindeutige Schreibweise gibt, habe ich mich entschieden, alle Phänomene, die nach ihrem Entdecker benannt wurden, dem Beispiel des Halleyschen Kometen folgen zu lassen.

Die wichtigsten Fachbegriffen werden bei ihrer ersten Erwähnung kursiv geschrieben und danach aufrecht. In vielen Fällen ist die englische Übersetzung geläufiger und deswegen als Marginalie in der Randspalte aufgeführt. Die englischen Wörter *bulk* (Hauptteil einer Flüssigkeit als Abgrenzung zum grenzflächennahen Teil einer Flüssigkeit) und *pinning* (das Festhalten der Kontaktlinie eines Tropfens am Substrat) sind nicht übersetzt und eingedeutscht worden.

Mein Dank

Verglichen mit den meisten anderen Absolventen, hat es der Maschinenbauer nach seinem Abschluss nicht sonderlich schwer einen Job zu finden. Irgendwer hätte mich also schon genommen, wenn es Herr Stephan nicht getan hätte. Er aber war es, der mich für die Thermodynamik fasziniert hat. Begonnen hat das im dritten Semester. Andauern tut es bis heute.

Meinen Weg ans Institut haben mir schließlich Boris Schilder und Tobias Schulze geebnet.

Meine Gutachter Tatiana Gambaryan-Roisman und Hans-Jürgen Butt sowie mein Projektpartner Elmar Bonaccorso haben mir das wirklich spannende Feld der Tropfenverdunstung nähergebracht und zum Promotionsthema gemacht.

Meine Einführung in die Welt der optischen Messtechniken habe ich von Jan Vogt erhalten.

Meine Ideen für die Messungen am Konfokalmikroskop durfte ich jederzeit und uneingeschränkt im Labor von Herrn Hardt versuchen umzusetzen.

Mein Versuchsstand wäre nicht gestanden, gäbe es nicht Robert Schrod sowie Roland Berntheisel und die mechanische Werkstatt. Dirk Oppermann aus seinem Team war mir immer eine große Hilfe und versüßte mir das Parabelfliegen.

Meine Studenten Christopher Braunholz, Otto Kessel, Marcel Neu und Maresa Tannich haben mir stets die richtigen Fragen gestellt und die Arbeit durch ihre unverbrauchten Ideen weit vorangebracht.

Ohne meinen von seinem ersten bis letzten Arbeitstag Bürokollegen Jochen Dietl hätte ich heute sehr viel weniger Ahnung von der Thermodynamik und müsste auf eine sehr viel weniger amüsante Zeit am Institut und bei den gemeinsamen Konferenzen zurückblicken.

Meine Motivation, die Arbeit mit der gleichen Detailliebe zu beenden wie ich sie angefangen hatte, konnte ich nur durch Felix Crößmann aufrecht erhalten.

Mein an vielen Stellen zu salopp oder einfach nur falsch formuliertes Deutsch haben Axel Sielaff und Stefan Batzdorf geborener Herbert durch ihre ausgezeichnete linguistische Kompetenz korrigiert.

Meinen herzlichsten Dank.

Frankfurt am Main, im August 2016

Martin Still

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Martin Still, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen. In der abgegebenen Arbeit stimmen die schriftliche und elektronische Fassung überein.

Frankfurt am Main, 2. August 2016



Kurzfassung

Der typische Kaffeefleck ist ungewollt, dunkel umrandet und hat ein helles Inneres. Beschrieben wird seine Entstehung durch den Kaffeefleckeneffekt, ein Phänomen, das nicht nur beim Kaffee zu finden ist, sondern auch bei zahlreichen technischen Flüssigkeiten, durch deren Verdunstung Unkrautbekämpfungsmitteln aufgebracht, Krankheiten diagnostiziert und Elektronik gedruckt werden. Zu letztgenannten zählen auch Dünnschichttransistoren, bei denen die typischen Fleckenmuster unbedingt vermieden werden müssen, wenn die volle Funktionalität gewährleistet werden soll. In der herstellenden Industrie wird dieses Problem empirisch behoben, beispielsweise durch die Zugabe von Tensiden. Die Forschung hat sich indessen zur Aufgabe gemacht, den Fleck nicht a priori verhindern zu wollen, sondern seine Entstehungsmechanismen zu verstehen und zu kontrollieren.

Theoretische Modelle, die diese Lücke zwischen Anwendung und Grundlagen schließen möchten, gibt es bereits. Belastbare experimentelle Daten fehlen aber. Die größten Hindernisse bis dato sind, dass die Tropfen eine gekrümmte Oberfläche haben und typischerweise kleiner als die kapillare Länge sind, was sie messtechnisch nur schwer zugänglich macht. Die vorliegende Arbeit widmet sich eben dieser Hindernisse und deren Bewältigung. Gegenstand der Untersuchungen sind auf ein unbeheiztes Substrat aufgesetzte reine Wassertropfen. Die Temperaturentwicklung ist während der Verdunstung an den Grenzflächen gemessen worden. Um die benötigte hohe örtliche und thermometrische Auflösung zu garantieren, sind zwei Messtechniken kombiniert worden, die die simultane Temperaturmessung an der Tropfenkappe, der Dreiphasenkontaktklinie und dem Tropfenfußzentrum ermöglichen. Mit einer

Abstract

The typical coffee stain is unwanted, dark edged, and has a bright center. The formation is explained by the coffee stain effect, a phenomenon not only seen for coffee but for numerous technical fluids. Via droplet evaporation, herbicides are applied, diseases are diagnosed, and electronics are printed. In the latter case, amongst others, the production of thin-film transistors requires homogeneously distributed particle deposits since only this kind of pattern guarantees a full functionality. In industry, this is done for example by adding surfactants to the liquid. In research, preventing the coffee stain is not the main objective but understanding and controlling the formation mechanisms.

Theoretical approaches to close the gap between application and fundamentals exist already but reliable experimental data is lacking. The biggest challenges to date have been the fact that the droplets have a curved surface and that they are typically smaller than the capillary length, thus limiting the effectiveness of measuring techniques. This work is dedicated to examining these limits and exploring ways how to successfully deal with them. Subject of the investigations is a pure sessile water droplet, sitting on an unheated substrate. The evolution of the interfacial temperatures is measured during the evaporation. To achieve the required high local and thermometric resolution two measurement techniques are combined. This makes possible to simultaneously measure the temperature at the apex, contact line, and droplet base center. With help of an infrared camera, the liquid-solid interface is observed from

Infrarotkamera wird von unten durch das Substrat hindurch die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche vermessen. Gleichzeitig wird ein Mikrothermoelement von oben in die Tropfenkappe getaucht. Das Mikrothermoelement benötigt den Kontakt mit dem Tropfen. Dadurch, dass es in Eigenbau hergestellt wurde, konnte die Messspitze dünner als bei jedem konventionellen Thermoelement gestaltet werden. Der verfälschende Einfluss der Messtechnik auf die Verdunstungsdynamik eines Tropfens wird so auf ein Minimum reduziert. Ein weiterer Vorteil des Eigenbaus ist, dass die Position der Messstelle genau bekannt ist. Komplett optische Messtechniken, die auch die berührungslose Untersuchung der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche erlauben, sind ebenfalls entwickelt worden. Erste Vorversuche bestätigen das Potential und die prinzipielle Machbarkeit.

Die Einflüsse der Luftfeuchte sowie der Wärmetransporteigenschaften des Substrats sind bestimmt worden. Die Verdunstungsrate ist für Tropfen in trockenerer Luft höher. Für Tropfen auf dem Substrat mit den geringeren Wärmetransporteigenschaften ist sie niedriger. In beiden Fällen ist die Abkühlung der Tropfen verglichen mit ihren jeweiligen Pendants aber höher. Der Diffusionswiderstand ist demnach der dominierende Widerstand im System. Aus den lokal gemessenen Temperaturen werden zusätzlich die Strömungsgeschwindigkeiten im Tropfeninnern abgeschätzt. Es sind keine partikelbeladene Tropfen oder Kaffeefleckmuster untersucht worden, nur Reinstoffe. Aus den berechneten Geschwindigkeiten kann abgeleitet werden, dass die nach außen gerichteten hydrodynamischen Kräfte auf die Partikel bei langsamerer Verdunstung niedriger sind. Daher wird sich ein weniger stark ausgeprägter Ring bilden. Luftfeuchte und Wärmetransporteigenschaften im hier untersuchten Rahmen können einen ringförmigen Fleck zwar quantitativ verändern, aber nicht qualitativ.

Ob Marangoni-Strömungen in Wasser auftreten, ist ein kontrovers diskutiertes Thema in der Literatur, bis heute ohne Konsens. Marangoni-

below through the substrate. At the same time, a micro thermocouple is immersed from the top in the apex of the droplet. The micro thermocouple is a contacting measurement technique. By manufacturing the micro thermocouple in-house, a smaller tip diameter than for every commercial thermocouple is achieved. This reduces the falsifying influence on the evaporation dynamics of a droplet to a minimum. Additionally, the exact position of the measuring tip is known due to the in-house manufacturing process. Fully optical measurement techniques that also can investigate the liquid-gas interface without any contact are developed as well. Preliminary results confirm the potential and feasibility.

The influences of the atmosphere humidity and the heat transport properties of the substrates have been determined. In the dryer atmosphere, the evaporation rate is higher. For droplets on the minor heat transporting substrate the evaporation rate is lower. In both cases, the droplet cools down more during evaporation compared with his matching part. The diffusion resistance is therefore the dominating resistance of the system. From the locally measured temperatures the velocity of the internal convection in the droplet is also calculated. Particle-laden droplets or the patterns of coffee stains have not been investigated, only pure liquids. From the calculated internal velocities it can be seen that the outward directed hydrodynamic forces acting on a particle are lower at slower evaporation. Therefore, a less distinctive ring is formed. Humidity and substrate heat transport properties investigated here can affect the a ring-shaped stain quantitatively but not qualitatively.

The existence of Marangoni convection in water is still a controversial topic in the literature, to date without consensus. Marangoni convection

Strömungen können entweder als solutokapillare oder thermokapillare Strömungen auftreten. In reinem Wasser sind nur thermokapillare Strömungen möglich, in Mischungen treten zusätzlich solutokapillare auf. Der Vergleich der Temperaturfelder in binären Mischungen mit denen in Wasser lässt darauf schließen, dass in Wasser keine thermokapillaren Strömungen auftreten und die in der Literatur beobachteten Strömungen durch Partikel im Tropfen induziert werden.

can occur in form of solutocapillary convection or thermocapillary convection. In pure water, only thermocapillary convection can arise. In mixtures, solutocapillary convection occurs in addition. The comparison of the temperature distribution of binary mixtures with those of pure water suggests that thermocapillary convection is absent in water and that the observed convection in the literature is induced by particles.



Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Ehrenwörtliche Erklärung	v
Kurzfassung	vii
Symbolverzeichnis	xv
Abkürzungsverzeichnis	xix
1 Einleitung und Gliederung	1
2 Grundlagen der Tropfenverdunstung	5
2.1 Verdunstung freier Tropfen	5
2.1.1 Ficksche Diffusion	5
2.1.2 Einfluss der gekrümmten Grenzfläche	7
2.1.3 Kinetische Effekte	9
2.2 Verdunstung aufgesetzter Tropfen	9
2.2.1 Benetzung	10
2.2.2 Tropfenform	11
2.2.3 Modi der Verdunstung	12
2.2.4 Kontaktwinkelhysterese	13
2.2.5 Stufen der Verdunstung	14
2.2.6 Ficksche Diffusion in der Zweidimensionalität	15
2.2.7 Singularitäten an der Dreiphasenkontaktlinie	19
2.2.8 Kolloidale Suspensionen und der Kaffeefleckeneffekt	20
2.2.9 Partikelwechselwirkungen	22
2.2.10 Binäre und komplexe Mischungen	24
3 Stand der Forschung und Ziele der Arbeit	27
3.1 Temperaturverteilung im Tropfen	27
3.1.1 Einfluss der Wärmetransporteigenschaften des Substrats	30
3.1.2 Einfluss der Luftfeuchte	34
3.1.3 Einfluss der Konvektion	34
3.2 Marangoni-Strömungen im Tropfen	36
3.2.1 Organische Lösungsmittel	37
3.2.2 Wässrige Mischungen	37
3.2.3 Ruhendes Wasser	38
3.2.4 Bewegtes Wasser	39
3.2.5 Nachweis mittels Kaffeeflecken	39
3.3 Kontrolle über Partikelablagerungen	40
3.3.1 Beeinflussung der Deegan-Strömungen durch die Luftfeuchte	42

3.3.2	Beeinflussung der thermokapillaren Strömungen durch die Substratwärmep- transporteigenschaften	43
3.3.3	Beeinflussung der Marangoni-Strömungen durch Mischungen	43
3.3.4	Partikeleinfluss	44
3.3.5	Einfluss der Benetzungseigenschaften	47
3.4	Motivation und Ziele der Arbeit	47
4	Stand und Evaluierung der Messtechnik	51
4.1	Infrarotthermografie an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche	51
4.2	Berührungslose Temperaturmesstechniken an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche	52
4.2.1	Infrarotthermografie	52
4.2.2	Photolumineszenzthermografie	53
4.2.3	Gemeinsamkeiten mit der Strömungsvisualisierung	56
4.3	Kontaktthermometrie an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche	57
4.4	Evaluierung der Messverfahren	58
4.4.1	Vor- und Nachteile berührungsloser Messtechniken	58
4.4.2	Abschließende Gegenüberstellung und Auswahl der Messtechniken	62
5	Erprobung alternativer Messmethoden	65
5.1	Konfokale Photolumineszenzthermografie	65
5.1.1	Versuchsaufbau am Konfokalmikroskop	65
5.1.2	Ergebnisse der Vorversuche	68
5.2	Schmalbandige Infrarotthermografie	73
5.2.1	Messprinzip	73
5.2.2	Kalibrierung	74
5.2.3	Strahlungseigenschaften des Filters	76
5.2.4	Konzeptionierung und Aufbau der Prototypenanlage	79
5.2.5	Filter- und Proben temperatur	81
5.2.6	Ergebnisse der Testmessungen	83
5.3	Bewertung der Messmethoden	86
6	Experimentelle Untersuchungen	89
6.1	Versuchsaufbau	89
6.1.1	Mikrothermoelement	89
6.1.2	Substrat	91
6.1.3	Versuchsfluid	94
6.1.4	Tropfengenerierung	95
6.1.5	Umgebende Atmosphäre	96
6.1.6	Versuchszelle	96
6.2	Datenerfassung	97
6.3	Kalibrierung und Abschätzung der Messunsicherheiten	99
6.3.1	Mikrothermoelement	100
6.3.2	Infrarotkamera	100
6.3.3	Weitere Versuchsstandskomponenten	104
6.4	Versuchsdurchführung	105
6.4.1	Parametervariation: Luftfeuchte	106
6.4.2	Parametervariation: Substratwärmeptransporteigenschaften	107

6.4.3	Parametervariation: Binäre Mischung	107
6.4.4	Stoffeigenschaften	107
6.5	Auswerteprozedere	109
6.6	Neue Messmöglichkeiten durch den Versuchsstand	110
7	Ergebnisse und Diskussion	111
7.1	Ergebnisse der Grenzflächentemperaturmessungen	111
7.2	Einfluss der kinetischen Effekte auf die Tropfengeometrie	112
7.3	Einfluss der Luftfeuchte	115
7.3.1	Verdunstungsmodi	116
7.3.2	Verdunstungsdynamik	117
7.4	Einfluss der Wärmetransporteigenschaften des Substrats	122
7.5	Relevanz für Kaffeefleckeneffekt	128
7.5.1	Geschwindigkeit der Deegan-Strömungen	128
7.5.2	Geschwindigkeiten der Marangoni-Konvektion	134
7.6	Einfluss der Mischungen	137
7.6.1	Keine Marangoni-Konvektion in Wasser	138
7.6.2	Kontaminationen: Verursacher und Verhinderer von Marangoni-Konvektion . . .	141
7.6.3	Kontrolle der Kaffeefleckenform	142
7.7	Bedeutung der Ergebnisse für den Stand der Forschung	142
8	Fazit und Ausblick	145
	Literaturverzeichnis	149
	Abbildungsverzeichnis	163
	Tabellenverzeichnis	175
A	Anhang	177
A.1	Herleitung der Gleichungen	177
A.1.1	Zur Berechnung der Geometrieverläufe eines Tropfens	177
A.1.2	Zur Abschätzung der Geschwindigkeiten der Deegan-Strömungen	178
A.1.3	Zur Berechnung des Reflexionsgrads einer geneigten Fläche	181
A.2	Datenblätter zum kPLT Versuchsaufbau	183
A.3	Datenblätter zum sIRT Versuchsaufbau	186
A.4	Datenblätter zum finalen Versuchsaufbau	191



Symbolverzeichnis

Zeichen	Bedeutung	Einheit
Lateinische Buchstaben		
A	Fläche	m^2
A_O	Oberfläche	m^2
a	Temperaturleitfähigkeit	$m^2 s^{-1}$
b	Wärmeeindringkoeffizient	$J K m^2 s^{-0,5}$
c	molare Dichte = Stoffmengenkonzentration	$kmol m^{-3}$
c	spezifische Wärmekapazität	$J kg^{-1} K^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
\mathcal{D}	Detektivität	$m s^{-0,5} W^{-1}$
d	Durchlasszahl = Transmissionsgrad	
\dot{e}	Strahldichte	$W m^{-2}$
F	Kraft	N
f	Frequenz	s^{-1}
H	Höhe des Tropfens	m
h	lokale Tropfenhöhe	m
h	spezifische Enthalpie	$J kg^{-1}$
I	Intensität = Strahlungsleistung	W
i	spezifische Ausstrahlung	$W m^{-2}$
j	Stoffmengenstromdichte	$kmol m^{-2} s^{-1}$
K	Krümmung	m^{-1}
l	Länge, Abstand	m
ℓ	Kantenlänge eines Bildpunkts	m
M	Masse	kg
\dot{m}	Massenstromdichte	$kg m^{-2} s^{-1}$
n	Brechungsindex	
NA	numerische Apertur	
NEP	rauschäquivalente Strahlungsleistung	W
p	Druck	bar
R	(Kontakt-) Radius des Tropfens	m
\mathcal{R}	spezifische Gaskonstante	$J kg^{-1} K^{-1}$
r	lokaler Tropfenradius	m
S	Substratdicke	m
T	Temperatur	K
t	Temperatur	$^{\circ}C$
U	(Thermo-) Spannung	V
u	Geschwindigkeit	$m s^{-1}$
V	Volumen	m^3

Zeichen	Bedeutung	Einheit
Z	Anzahl	
Griechische Buchstaben		
β	Winkel	rad
γ	Linienkraft	N m^{-1}
δ	optische Pfadlänge	m
δ^*	Eindringtiefe	m
ε	Emissionskoeffizient	
ϵ	(Dekadischer) Extinktionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
η	dynamische Viskosität	N s m^{-2}
Θ	Verhältnis von Druck zu Temperatur	mbar K^{-1}
θ	Kontaktwinkel	rad
κ	Linienspannung	N
Λ	Verhältnis der thermischen Widerstände	
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ	Wellenlänge	m
μ	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ξ	Massenanteil	
ρ	Dichte = Massenkonzentration	kg m^{-3}
ϱ	Reflexionsgrad	
σ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
τ	Zeit	s
τ_{\dagger}	Tropfenlebensdauer	s
τ^*	Abklingzeit	s
Φ	Quanteneffizienz	
φ	relative Luftfeuchte	
χ	kapillare Länge	m
ψ	Verdunstungsexponent	
ω	Substitutionsvariable	

Zeichen	Bedeutung
Subskripte	
1D	eindimensional (kugelförmiger Tropfen)
A	Alkohol
a	außen
abs	Absorption
adv	advancing (fortschreitend)
Anr	Anregung
Arb	Arbeit
ax	axial

Zeichen	Bedeutung
BP	Bildpunkt
Cou	Coulomb
D	Dampf (Wasser gasförmig)
D263	Borosilikatglas für Deckgläschen
Dee	Deegan
Det	Detektor
emi	Emission
equ	equilibrium (Gleichgewicht)
F	Flüssigkeit
Fil	Filter
FSG	Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche
FGG	Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche
G	Gas
Hep	Heptan
hys	Hysterese
i	innen
krit	kritisch
L	Luft
LB	Lochblende
lat	lateral
M	Methanol
Mar	Marangoni
Obj	Objektiv
P	Partikel
Pho	Photolumineszenz
R	Referenz
rcl	recoil (Rückstoß)
rec	receding (rückschreitend)
S	Substrat
SS	schwarzer Strahler
sat	Sättigung
SF	Sichtfeld
Ste	Stefan
T	Test
TFZ	Tropfenfußzentrum
v	Verdampfung
VdW	Van der Waals
W	Wasser (flüssig)
∞	Umgebung

Superskripte

–	ebene Fläche
~	gekrümmte bzw. geneigte Fläche

Zeichen	Bedeutung
---------	-----------

Akzente

·	Ableitung nach der Zeit
–	molare Größe
–	gemittelt
~	normalisiert

Chemische Elemente/Verbindungen

Al ₂ O ₃	Saphir
Au	Gold
CaF ₂	Calciumfluorid
Cr	Chrom
CrN	Chromnitrid
Cu	Kupfer
CuNi	Konstantan
InSb	Indiumantimonid
Pt	Platin
SrF ₂	Strontiumfluorid

Zeichen	Bedeutung	Definition
---------	-----------	------------

Dimensionslose Kennzahlen

<i>Bo</i>	Bond-Zahl	$\rho gHR/\sigma$
<i>Ca</i>	Kapillar-Zahl	$\eta u/\sigma$
<i>Ma</i>	Marangoni-Zahl	$(d\sigma/dT)(\Delta TH/\eta a)$
<i>Gr</i>	Grashof-Zahl	$(\Delta\rho/\rho)(gR^3/\nu^2)$
<i>Pe_D</i>	Péclet-Zahl des Stofftransports	uR/D
<i>Pe_a</i>	Péclet-Zahl des Wärmetransports	uR/a
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl	ν/a
<i>Ra</i>	Rayleigh-Zahl	$GrPr$
<i>We</i>	Weber-Zahl	$\rho u^2 2R/\sigma$

Zeichen	Bedeutung	Wert	Einheit
---------	-----------	------	---------

Konstanten

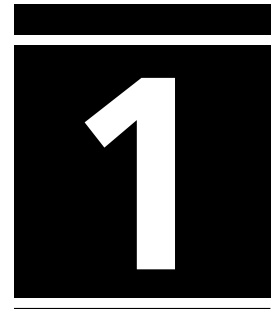
<i>c₀</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	299 792 458	m s ⁻¹
<i>g</i>	Erdbeschleunigung	9,81	m s ⁻²
<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626\,069\,57 \cdot 10^{-34}$	J s
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante	$1,380\,648\,8 \cdot 10^{-23}$	JK ⁻¹

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AE	Airy-Einheit
DELIF	Dual Emission Laser-Induced Fluorescence
DIVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy
IR	infrarot
IRT	Infrarotthermografie
KKR	konstanter Kontaktradius
KKW	konstanter Kontaktwinkel
kPLT	konfokale Photolumineszenzthermografie
KT	Kontaktthermometrie
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
LIP	Laser-induzierte Phosphoreszenz
μ KT	Mikrokontaktthermometrie
MTE	Mikrothermoelement
NIST	National Institute of Standards and Technology
PIV	Particle Image Velocimetry
PLT	Photolumineszenzthermografie
PTV	Particle Tracking Velocimetry
PVD	Physical Vapor Deposition
RFID	Radio-Frequency Identification
sIRT	schmalbandige Infrarotthermografie
UV	ultraviolett



Einleitung und Gliederung



Salopp gesagt, kann man beim Tintenstrahldrucken die Farbpigmente in der Tinte „einfach“ durch elektrisch leitfähiges Material austauschen und sich so ganze elektrische Schaltkreise aus einzelnen Leiterbahnen drucken, siehe Abb. 1.1. Typische Vertreter dieser *gedruckten Elektronik* sind Dünnschichttransistoren¹⁶⁹, wie sie in jedem Smartphone- und Flachbildschirm⁸³ zu finden sind, flexible RFID Antennen¹⁰⁵ in kontaktlosen Chipkarten, Reisepässen und Personalausweisen, Photodetektoren⁵⁴ von Kameras sowie kompakte Solarzellen⁶¹.

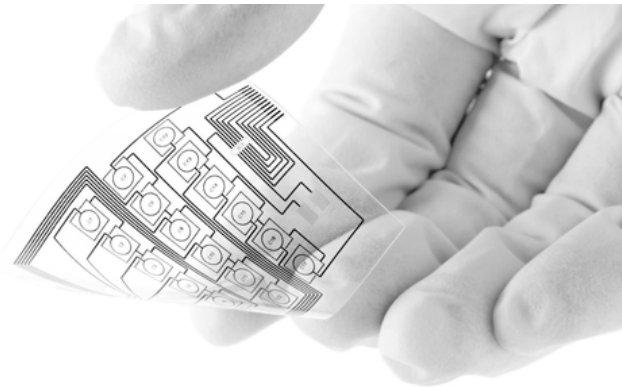


Abbildung 1.1
Gedruckte Schaltung,
entnommen aus MACK
BROOKS EXHIBITIONS LTD:
*Organic and printed elec-
tronics exhibition china.*
URL [http://www.opex-
china.com](http://www.opex-
china.com). Stand: 2013
[Zugriff: 30. Januar 2016]

Die Anwendungsbeispiele zeigen bereits, auf welche Einsatzbereiche die gedruckte Elektronik zielt und welche Entwicklung sie vorantreibt: Die Herstellung elektronischer Schaltkreise auf engstem Raum. Elektrische Geräte werden zukünftig immer kleiner werden, bei gleichzeitig steigender Funktionalität. Die Herstellung der Elektronik mittels konventioneller Metallbeschichtung oder Litografie, einem *top-down* Druckprozess, bei dem in makroskopisches Material strukturierte Defekte eingebaut werden,¹⁰⁷ benötigt viel Energie und Material und ist infolge der steigenden Komplexität und Anzahl der Arbeitsschritte ein unvermeidbarer Kostentreiber. Galvanotechnik und Ätzprozesse produzieren darüber hinaus viel chemischen Abfall. Aufgrund dieser Nachteile wird intensiv an *bottom-up* Prozessen geforscht. Die Herstellung beginnt hierbei nicht mehr mit dem Vollmaterial, sondern mit Material auf kleinerer Ebene als die der fertigen Struktur. Diese wird dann nach und nach aus dem Grundstoff aufgebaut. Eine Herstellungsmöglichkeit ist das Tintenstrahldrucken mit elektrisch leitfähiger Tinte. Genau wie bei gewöhnlicher Tinte trocknet das Lösungsmittel und hinterlässt einen Fleck. Bei gedruckter Elektronik besteht dieser aus metallischem Material. Tintenstrahldrucken ist berührungslos und es wird keine Maske oder Stempel benötigt. Tinte lässt sich auf große

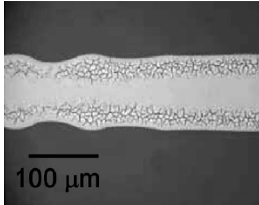


Abbildung 1.2
Ungleichförmige Leiterbahn mit Rissen im Randbereich nach Trocken von elektrisch leitfähiger Tinte⁵

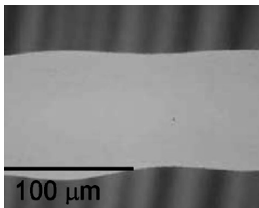


Abbildung 1.3
Gleichmäßigere Ablagerungen durch Mischung der wasserbasierten Tinte mit Aceton⁵

Flächen und verschiedenste, selbst temperaturempfindliche Materialien drucken. Der Produktionsprozess ist weniger aufwändig und schneller als die gewöhnlichen Methoden, die Herstellungskosten geringer und es fällt weniger chemischer Abfall an, da die eingesetzten Materialien umweltfreundlicher sind und mit den Ressourcen effizienter umgegangen wird.^{80,92}

Größtes Hindernis beim Tintenstrahldrucken sind ungleichförmige Partikelablagerungen nach der Verdunstung des Lösungsmittels, die infolge des sogenannten *Kaffeeleckeneffekts* entstehen. Die Verdunstung der elektronisch leitfähigen Tinte unterliegt denselben Gesetzen wie Kaffee oder Wein. Wenn sie in Form von Tropfen aufgebracht ist, bilden sich die typischen ringförmigen Flecken. Bei dem Versuch ganze Leiterbahnen zu drucken, können aufgrund von Verdunstungseffekten Risse und Bruchstellen im Randbereich entstehen (Abb. 1.2). Diese gedruckte Elektronik wäre für den Einsatz z. B. als Dünnschichttransistor nicht geeignet. Die Hersteller gedruckter Elektronik helfen sich, indem sie der Tinte oberflächenaktiven Substanzen sowie andere Lösungsmittel zumischen oder die Benetzungseigenschaften des Trägermaterials manipulieren. Das ermöglicht ein gleichförmiges und damit für die Anwendung geeignetes Druckbild (Abb. 1.3).

Die Verdunstung von Tropfen findet neben der gedruckten Elektronik auch in vielen anderen Bereichen Anwendung. In der Agrochemie z. B. erfolgt das Aufbringen von Herbiziden auf das Erntefeld mittels wässrigen Suspensionen. Eine gleichmäßigere Verteilung des Unkrautbekämpfungsmittels nach Verdunstung der Suspension hilft an Herbizid zu sparen und die Umwelt zu schonen.⁷⁶

In der Medizintechnik können anhand eines eingetrockneten Blutstropfens verschiedene Blutkrankheiten diagnostiziert werden.²⁶ Mittels Tropfenverdunstung als Herstellungsprozess werden DNA-Chips gefertigt,¹⁸² die die Identifikation eines veränderten Genoms ermöglichen, was beispielsweise zur Krebserkennung angewendet wird.⁶⁹

Die Tropfenverdunstung dient auch zur Herstellung photonischer Kolloidkristalle. Diese können als optische Halbleiter verstanden werden und analog zu elektronischen Halbleitern eingesetzt werden. Nur arbeiten diese mit Photonen statt Elektronen, was höhere Geschwindigkeiten bei gleichzeitig geringeren Verlusten erlaubt.⁹⁰

Weiterhin kann bei der Sprühkühlung mit verdunstenden Tropfen gearbeitet werden. Diese Art der Kühlung dient dann zur Wärmeabfuhr von elektronischen Bauteilen, wenn die konventionelle Luftkühlung infolge der stetig steigenden Leistungsdichte der Elektronik an ihre Grenzen stößt.¹⁵⁵

Weiterführende Entwicklungen erlauben sogar den Bau ausgedehnter dreidimensionaler Strukturen anstelle der fast zweidimensionalen Dünnschichten.

schichttransistoren, was neue Freiheiten in der Gestaltung von elektronischen Bauteilen, Sensoren oder in der Diagnostik gewährt.¹²²

Die Elektronikindustrie konzentriert sich bei der Entwicklung darauf, die eine Tinte zu designen, die alle Anforderungen an ihr Produkt erfüllt. Die Vielzahl der Anwendungen zeigt aber, dass es nicht das primäre Ziel der Forschung sein kann, die Entstehung von Kaffeeflecken zu verhindern, sondern sie zu verstehen und zu kontrollieren. Das Problem der Tropfenverdunstung ist dabei alles andere als trivial:

The patterns left by an evaporating drop containing colloidal particles can exhibit a ring-like structure, a central bump, a uniform deposit or complex patterns involving multiple rings, a network of polygons, hexagonal arrays, or Marangoni tongues. This variety of patterns reflects the complex, coupled, and multiscale nature of the transport phenomena occurring during the droplet evaporation. The fluid dynamics involved in droplet evaporation is [quasi-steady. It depends on the apparent contact angle], on the Marangoni and wetting stresses, and on the evaporation at the free surface. Heat transfer occurs by convection inside the drop and conduction in the substrate, driven by a latent heat contribution at the evaporating free surface. Mass transfer occurs through diffusion of liquid vapor in the atmosphere, advection-diffusion of particles in the drop, and long-range interactions between the charged particles and substrate surfaces.

—Bhardwaj u. a.¹⁵, 2010
(Adaption des Originalzitats über aufprallenden Tropfen auf aufgesetzte Tropfen)

Das Zitat zeigt trotz seiner Kürze, wie viele verschiedene physikalische Effekte bei der Verdunstung eines Tropfens zusammenspielen. Im folgenden Kapitel wird auf die wichtigsten dieser Effekte eingegangen, die die theoretischen Grundlagen der Tropfenverdunstung bilden. Daran schließt das Kapitel zum Stand der Technik an, das speziell auf die Temperaturverteilung im Tropfen ausgerichtet ist, rund um die Veröffentlichungen, bei denen explizit die Temperaturen und Strömungen im Tropfen im Vordergrund stehen. Es folgt ein Überblick über die eingesetzten Temperaturmesstechniken in der Literatur und die Erklärung dafür, weshalb eine geeignete Messtechnik für die Messvorhaben dieser Arbeit erst noch entwickelt werden muss. Die Ideen mit dem höchsten Potential hierzu werden vorgestellt und nach den ersten Vorversuchen die Entscheidung getroffen, welche Messtechnik für diese Arbeit letztendlich den größten Erfolg verspricht. Aus der Messtechnik resultiert das Kapitel zum Versuchsaufbau und zur -durchführung. Die damit gewonnenen Ergebnisse werden daraufhin vorgestellt und diskutiert. Zukünftige Versuchsmöglichkeiten werden zum Ende der Arbeit kurz umrissen.



Grundlagen der Tropfenverdunstung



2.1 Verdunstung freier Tropfen

Jeden Tag werden im Englischen rund 15 neue Wörter kreiert.* Bei der Übersetzung der deutschen Begriffe *Verdunstung* und *Verdampfung* versagen die Wortneuschöpfungsmechanismen aber. Immer noch werden sie mit ein und demselben Wort *evaporation* übersetzt. Dabei würde sich eine Unterscheidung lohnen. Die doppeldeutige Übersetzung kommt von der Gemeinsamkeit eines Fluids, sowohl bei der Verdampfung als auch Verdunstung, von der flüssigen in die gasförmige Phase zu wechseln. Der Unterschied ist der, dass bei der Verdunstung der Phasenwechsel in eine stofffremde Atmosphäre geschieht, während bei der Verdampfung ein Ein-Komponenten-System vorliegt. Verdunstung kann bei Umgebungsdruck bei jeder Flüssigkeitstemperatur zwischen Schmelz- und Siedepunkt stattfinden, Verdampfung nur bei Sättigungstemperatur. Verdunstung geschieht ausschließlich an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit. Die Verdampfung kann in der gesamten Flüssigkeit stattfinden. Der dafür notwendige Prozess ist die Nukleation, die bei der Verdunstung auch nicht auftritt.

2.1.1 Ficksche Diffusion

Im Folgenden soll ein System aus einem frei schwebenden, ideal kugelförmigen Wassertropfen und feuchter Luft betrachtet werden. Feuchte Luft sei ein ideales Gasgemisch aus Luft und Wasserdampf. Luft ist hierbei die stofffremde Atmosphäre, in die der Wassertropfen verdunstet. Der Wasserdampf ist die stoffeigene Atmosphäre des Tropfens. Bei der Verdunstung werden allgemein zwei Schritte durchlaufen: Als Erstes werden die Wassermoleküle im Tropfen über die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas hinweg transportiert. Als Zweites wird der Dampf in der Luft von der Tropfenoberfläche ins Fernfeld transportiert. Popov¹³¹ gibt als typische Größenordnung für die Transportzeit über die Phasengrenze $\mathcal{O}(10^{-10} \text{ s})$ an, für die Diffusion in der Gasphase $\mathcal{O}(10^{-2} \text{ s})$. Der größte Widerstand bei der Verdunstung ist demnach die Diffusion.

Maxwell¹¹¹ beschrieb 1877 die Verdunstung eines freien sphärischen Tropfens als Erster als einen diffusionsgetriebenen Prozess. Direkt an der Tropfenoberfläche ist die Luft mit Dampf gesättigt. Der Sättigungsgrad beträgt eins. In der Umgebung liegt der Sättigungsgrad zwischen null und eins. Ist sie ungesättigt, ist der Dampfgehalt an der Tropfenoberfläche höher als in der Umgebung. Dieser Konzentrationsunterschied treibt die

2.1 Verdunstung freier Tropfen	5
2.2 Verdunstung aufgesetzter Tropfen	9

*THE GLOBAL LANGUAGE MONITOR: *Number of Words in the English Language: 1 030 475,3*. URL <http://www.languagemonitor.com/1000000th-word/>. Stand: 1. Januar 2015 [Zugriff: 7. Mai 2015]

Diffusion. Bei einer stationären Betrachtungsweise wechselt immer genauso soviel Wasser die Phase, wie Dampf ins Fernfeld diffundiert. Da die Diffusion viel schneller vonstatten geht als die Lebensdauer eines Tropfens, $\mathcal{O}(10^{+2}\text{s})$, ist eine quasi-stationäre Betrachtung gerechtfertigt.

1989 stellen Birdi u. a.¹⁸ eine Gleichung zur Bestimmung der Verdunstungsrate eines freien Wassertropfens auf. Sie gehen für eine perfekt sphärische Kugel davon aus, dass sich die Dampfkonzentration ausschließlich in radiale Richtung ändert. Dieses eindimensionale Problem lösen sie anhand des Ersten Fickschen Gesetzes⁷

$$j = -D_{\text{DL}} \frac{dc_{\text{D}}}{dr}. \quad (2.1)$$

Darin ist D_{DL} der Diffusionskoeffizient von Dampf in Luft, j die Stoffmengenstromdichte in $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, c_{D} die Stoffmengenkonzentration des Dampfes in kmol m^{-3} und r die Koordinate in radiale Richtung. Bei einem negativen Konzentrationsgradienten dc_{D}/dr nimmt die Konzentration über die Länge ab. Aus dem negativen Vorzeichen der Gleichung folgt dann (analog der Fourierschen Wärmeleitungsgleichung⁷), dass ein positiver Stoffstrom sich von der höheren Konzentration in Richtung der niedrigeren Konzentration bewegt.

Anstatt auf die Stoffmenge wird die Verdunstung häufig auch auf die Masse bezogen. Mit der molaren Masse des Wassers \overline{M}_{W} als Umrechnungsfaktor folgt für die Massenstromdichte

$$\dot{m} = j\overline{M}_{\text{W}} \quad (2.2)$$

und für die Massenkonzentration bzw. partielle Dichte des Dampfes ρ_{D} in kg m^{-3}

$$\rho_{\text{D}} = c_{\text{D}}\overline{M}_{\text{W}}, \quad (2.3)$$

sodass sich schließlich

$$\dot{m} = -D_{\text{DL}} \frac{d\rho_{\text{D}}}{dr} \quad (2.4)$$

ergibt. Bezogen auf den dimensionslosen Massenanteil ξ_{D} des Dampfes in der Luft mit

$$\xi_{\text{D}} = \frac{\rho_{\text{D}}}{\rho_{\text{L}}}, \quad (2.5)$$

lässt sich Gl. (2.4) schreiben als

$$\dot{m} = -\rho_{\text{L}}D_{\text{DL}} \frac{d\xi_{\text{D}}}{dr}, \quad (2.6)$$

wobei ρ_L die Gesamtdichte der feuchten Luft ist und als konstant angenommen wird. Die Formel beschreibt die Verdunstungsmassenstromdichte an jedem beliebigen Punkt in der feuchten Luft.

Der Massenanteil ist bei einem System aus Wasserdampf und Luft auch gleichzeitig die *spezifische Luftfeuchte*. Diese gibt die Masse des Dampfes bezogen auf die Gesamtmasse der feuchten Luft an. Die *relative Luftfeuchte* φ ist durch das Verhältnis von Partialdampfdruck zu Sättigungsdampfdruck $p_{D\text{sat}}$ definiert und kann über das ideale Gasgesetz bei gleicher Temperatur auch in Abhängigkeit der Massenkonzentrationen formuliert werden als

$$\varphi = \frac{p_D}{p_{D\text{sat}}} = \frac{\rho_D}{\rho_{D\text{sat}}} . \quad (2.7)$$

Die Dampfmasenkonzentration der Umgebung ist durch die relative Luftfeuchte der Umgebung definiert als

$$\rho_D(r \rightarrow \infty) = \rho_{D\infty} = \varphi_\infty \rho_{D\text{sat}\infty} . \quad (2.8)$$

An der Tropfenoberfläche ist die Luft gesättigt

$$\rho_D(r = R) = \rho_{D\text{sat}\infty} \quad (2.9)$$

und mithilfe von Gl. (2.4) kann die Massenstromdichte direkt an der Oberfläche des Tropfens ($r = R$) bestimmt werden zu

$$- \dot{m} = \frac{D_{DL}}{R} (\rho_{D\text{sat}\infty} - \rho_{D\infty}) = \frac{D_{DL}}{R} (1 - \varphi_\infty) \rho_{D\text{sat}\infty} . \quad (2.10)$$

R ist der Tropfenradius. Sowohl Stoffmengenstromdichte als auch Massenstromdichte sind bei der Verdunstung auf die Oberfläche $A_O = 4\pi R^2$ bezogen. Die Verdunstungsrate \dot{M} lässt sich schlussendlich berechnen zu*

$$- \dot{M} = 4\pi R D_{DL} (1 - \varphi_\infty) \rho_{D\text{sat}\infty} . \quad (2.11)$$

Demnach ist die Verdunstungsrate eines freien Tropfens direkt proportional zum Radius bzw. Umfang eines Tropfens sowie zur relativen Luftfeuchte.

*Das Minus ist vor die Verdunstungsrate \dot{M} gezogen, um zu verdeutlichen, dass das Ergebnis stets negativ ist, da die Masse des Tropfens während der Verdunstung abnimmt.

2.1.2 Einfluss der gekrümmten Grenzfläche

Der Druck p_i im Innern eines Tropfens ist infolge der Grenzflächenspannung σ_{FG} des Tropfens höher als der äußere Druck p_a . Diese Drucküberhöhung Δp_{ia} wird durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben^{14,188}

$$\Delta p_{ia} = p_i - p_a = \sigma_{FG} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.12)$$

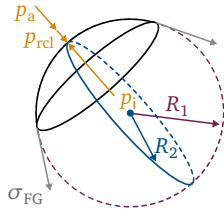


Abbildung 2.1
Mechanisches Gleichgewicht an einer gekrümmten Phasengrenze zur Herleitung von Gl. (2.13) (unter Vernachlässigung von p_{rel}) und Gl. (2.17) (unter Berücksichtigung von p_{rel} . Erklärungen siehe Kapitel 2.1.3)

und oft einfach nur als Laplace-Druck bezeichnet. Für kugelförmige Tropfen (Abb. 2.1) gilt vollständige Symmetrie mit $R_1 = R_2 = R$ sowie der Krümmung $K = 2/R$. Daraus folgt

$$\Delta p_{\text{ia}} = \sigma_{\text{FG}} K. \quad (2.13)$$

Die angegebenen Gleichungen sind ursprünglich zwar für einen Reinstoff in Gleichgewicht mit seiner eigenen Gasphase hergeleitet worden, für einen Tropfen in stofffremder Atmosphäre treten die Phänomene aber ebenso auf. Der Allgemeingültigkeit halber sind die Gleichungen für ein Ein-Komponenten-System der Phasen „Flüssigkeit“ und „Gas“ formuliert. Für die Grenzflächenspannung σ_{FG} zwischen Flüssigkeit und Gas hat sich der Begriff *Oberflächenspannung* etabliert.

Die Oberflächenspannung führt zu einer Druckerhöhung unterhalb der gekrümmten Tropfenoberfläche. Der Druck im Tropfen ist überall gleich. Der Einfluss der Krümmung auf den Dampfdruck wird durch die Kelvin-Gleichung beschrieben²⁸

$$\frac{p_{\text{G}}^{\sim}}{p_{\text{G}}^{\bar{}}} = \exp \left(\frac{\sigma_{\text{FG}}}{\rho_{\text{F}} \mathcal{R} T_{\text{F}}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right). \quad (2.14)$$

Für eine perfekte Kugelform gilt

$$\frac{p_{\text{G}}^{\sim}}{p_{\text{G}}^{\bar{}}} = \exp \left(\frac{\sigma_{\text{FG}} K}{\rho_{\text{F}} \mathcal{R} T_{\text{F}}} \right). \quad (2.15)$$

\mathcal{R} ist die spezifische Gaskonstante, T_{F} die Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Oberhalb einer positiv gekrümmten Fläche (Tropfen) herrscht ein höherer Dampfdruck p_{G}^{\sim} als über einer geraden Fläche $p_{\text{G}}^{\bar{}}$. Bezogen auf eine negativ gekrümmten Fläche (Blase), ist der Dampfdruck erniedrigt. Kleinere Tropfen verdunsten somit nicht nur infolge des größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen schneller, siehe Gl. (2.10), sondern auch infolge des stärker erhöhten Dampfdrucks. Aus Gl. (2.11) ist direkt ersichtlich, dass ein Tropfen bei 100 % Luftfeuchte nicht verdunstet, da der treibende Konzentrationsgradient zu null wird. Bei Mikrotropfen kann es dennoch vorkommen, dass diese auch in gesättigter Umgebung noch vollständig verdunsten, da der Sättigungsdampfdruck infolge der Tropfenkrümmung höher ist.

Der Durchmesser von für diese Arbeit relevanten Wassertröpfchen beträgt in etwa 1 mm. Die Druckerhöhung im Innern eines solchen Wassertröpfchens bei Raumtemperatur ist $\Delta p_{\text{ia}} = 2,88 \text{ mbar}$, die Dampfdruckerhöhung $p_{\text{G}}^{\sim}/p_{\text{G}}^{\bar{}} = 1,000\,002$. Die Tropfen sind demnach groß genug, um beide Effekte zu vernachlässigen.

2.1.3 Kinetische Effekte

Ficksche Diffusion berücksichtigt nur den rein diffusiven Stofftransport, der durch ein Konzentrationsgefälle entsteht. Konvektiver Stofftransport wird nicht berücksichtigt. Die Verdunstung selbst aber induziert eine Strömung, die sogenannte *Stefan-Strömung*. Dabei verdrängt die Flüssigkeit, die über Tropfenoberfläche hinweg die Phase wechselt, die bereits verdunstete Flüssigkeit, sodass sich eine Strömung einstellt. Zusätzlich zu dem diffusiven Stofftransport stellt sich ein konvektiver ein.

Analog zur thermischen Péclet-Zahl Pe_a (siehe hierzu auch Kapitel 3.1.1), beschreibt die Péclet-Zahl Pe_D des Stofftransports das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport

$$Pe_D = \frac{u_{\text{Ste}} R}{D_{\text{DL}}} \quad (2.16)$$

mit der charakteristischen Geschwindigkeit der Verdunstung, d. h. der Geschwindigkeit der Stefan-Strömung u_{Ste} . Semenov u. a.¹⁴⁷ begrenzen diese auf $u_{\text{Ste}} < 1 \text{ mm s}^{-1}$. Für einen 1 mm Tropfen folgt daraus $Pe_D = \mathcal{O}(10^{-2})$. Diffusion dominiert. Es ist gerechtfertigt, die Stefan-Strömung als Stofftransportart zu vernachlässigen und die Verdunstung als diffusionsgetrieben zu betrachten.

Infolge des großen Dichtunterschieds zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, müssen die Wassermoleküle beschleunigt werden, wenn der Verdunstungsmassenstrom an der Phasengrenze konstant gehalten werden soll.⁴ Die Gegenreaktion auf die Beschleunigung ist der *Dampfdruckstoß**. Der Rückstoß kann entsprechend Abb. 2.1 durch einen zusätzlichen Druckterm p_{rcl} auf die Phasengrenze beschrieben werden. Aus Gl. (2.13) wird¹³⁶

$$p_i - p_a - p_{\text{rcl}} = \sigma_{\text{FG}} K. \quad (2.17)$$

Je größer die Verdunstungsrate, desto größer ist der Druckunterschied zwischen Innen und Außen. Semenov u. a.¹⁴⁷ berücksichtigen den Dampfdruckstoß in ihren Rechnungen und finden heraus, dass keine Abweichungen vom rein diffusionsgetriebenen Modell auftreten, sobald der Tropfen eine Radius $R > 1 \mu\text{m}$ hat. Infolgedessen wird der Einfluss des Dampfdruckstoßes für die Tropfen in dieser Arbeit vernachlässigt.

2.2 Verdunstung aufgesetzter Tropfen

Wenn Flüssigkeitstropfen nicht frei in der Luft schweben, sondern wie in Abb. 2.2 auf Festkörperoberflächen liegen, spricht man von *aufgesetzten Tropfen*[†]. Die Anwesenheit des Substrats beeinflusst die Verdunstung maßgeblich. Fortan kann keine Flüssigkeit mehr in Richtung des Substrates verdunsten. Das Problem ist kein eindimensionales mehr.

* vapor recoil

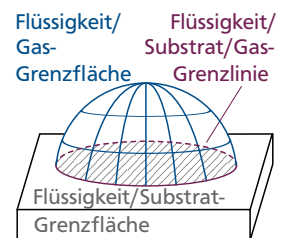


Abbildung 2.2
Grenzflächen/-linie eines aufgesetzten Tropfens: Die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche wird auch einfach nur Oberfläche genannt, die Flüssigkeit/Substrat/Gas-Grenzlinie auch Dreiphasenkontaktlinie.

2.2.1 Benetzung

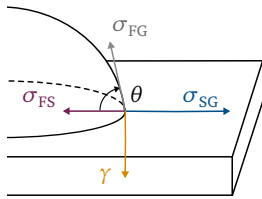


Abbildung 2.3
Vollständiges Kräftegleichgewicht an Dreiphasenkontaktlinie zur Herleitung der Youngschen Gleichung

*partial wetting

†surfactants

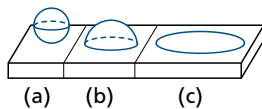


Abbildung 2.4
Ein Tropfen benetzt das Substrat (a) nicht, (b) teilweise, (c) vollständig.

Die drei Phasen „fest“, „flüssig“ und „gasförmig“ eines aufgesetzten Tropfens treffen an der *Dreiphasenkontaktlinie* aufeinander. Die dort herrschenden Energieverhältnisse bestimmen den Kontaktwinkel zwischen Festkörper – nachfolgend Substrat genannt – und Tropfen. Aus dem Gleichgewicht der Linienkräfte in horizontale Richtung folgt die Youngsche Gleichung⁵⁷

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{FS}}{\sigma_{FG}} \quad (2.18)$$

mit der Grenzflächenspannung σ_{FG} der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche, der Grenzflächenspannung σ_{SG} an der Substrat/Gas-Grenzfläche sowie der Grenzflächenspannung σ_{FS} zwischen Flüssigkeit und Substrat, siehe Abb. 2.3.

Der bis hier betrachtete aufgesetzte Tropfen ist als das Substrat *teilweise benetzend** dargestellt. Definiert ist diese Art der Benetzung durch einen Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° . Die rechte Seite von Gl (2.18) nimmt hier einen Wert zwischen 0 und 1 an. Liegt der Kontaktwinkel zwischen 90° und 180° , ist $-1 < \cos \theta < 0$ und der Tropfen wird als *teilweise nicht-benetzend* charakterisiert. Die Extremfälle, zwischen denen sich die Benetzung einordnet, sind die *totale* oder auch *vollständige Benetzung* mit einem Kontaktwinkel von 0° und die *totale nicht-Benetzung* mit einem 180° Winkel, siehe Abb. 2.4. Letztere taucht in der Realität so nicht auf, da zwischen der flüssigen und festen Phase immer Anziehungskräfte herrschen, die eine lediglich punktweise Kontaktierung eines perfekt kugelförmigen Tropfens auf dem Substrat unmöglich machen. Für Wasser wird bei einer teilweisen Benetzung von *hydrophilen* Substrateigenschaften gesprochen, bei einer teilweisen nicht-Benetzung von *hydrophobem* Verhalten. Bei Ölen spricht man analog von *Oleophilie* bzw. *Oleophobie*. *Tenside*[†], die einen wasserabweisenden und -anziehenden Teil besitzen, werden als *amphiphil* bezeichnet.⁹

Das Youngsche Gesetz gilt nur für den Fall, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht zwischen Tropfen und Umgebung, zwischen Tropfen und Substrat sowie zwischen Substrat und Umgebung. Verdunstet Flüssigkeit, befindet sich der Tropfen nicht mehr im Gleichgewicht. Kinetische Effekte wie der bereits angesprochene Dampfdruckstoß können zu anderen Kontaktwinkeln führen, auch wenn sich die Grenzflächenspannungen nicht ändern.

Abb. 2.3 unterscheidet sich hier von der „klassischen“ Darstellung zum Youngschen Gesetz (siehe z. B. Berthier¹⁴). Es ist die Linienkraft γ ergänzt, durch die das Kräftegleichgewicht in vertikale Richtung erst vollständig wird. Zur Herleitung der Youngschen Gleichung ist diese zwar nicht nötig, sie erklärt aber warum eine Kräftebilanz in vertikale Richtung nicht dazu führt, dass die Oberflächenspannung σ_{FG} gleich null ist.

Diese Lagerkraft wurde experimentell z.B. von Pericet-Cámara u. a.¹²⁶ nachgewiesen, indem sie die Verformung von Tropfen auf elastischen Substraten untersucht haben. In rigiden Körpern treten keine Verformungen des Substrats auf und aus einer vertikalen Kräftebilanz folgt für die Linienkraft $\gamma = \sigma_{FG} \sin \theta$.¹³⁰

Eine weitere Frage, die sich einem bei Betrachtung der Abbildung aufzwingt, ist die, warum die Grenzflächenspannungen tangential zu ihrer Grenzfläche wirken und nicht normal. Das typische Lehrbuchbild eines Flüssigkeitsmoleküls an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche mit seinen fehlenden Kohäsionspartnern auf der Gasseite, führt zu der Vorstellung, dass die Symmetrie in vertikale Richtung gestört ist und daher auch die Kraft in diese Richtung wirken muss. Tatsächlich ist aber auch in dieser Vorstellung das Kräftegleichgewicht nicht vollständig. Die Moleküle ziehen sich nicht nur an, je nach Abstand stoßen sie auch einander ab. Die abstoßenden Kräfte wirken auf so kurze Distanzen, dass sie auch als Kontaktkräfte verstanden werden können. Aufgrund dieser kurzen Distanz, spielt die Struktur der Flüssigkeit auch keine Rolle für diese Kräfte. Sie wirken von allen Seiten gleich, d. h. isotrop, egal wo sich das Molekül in der Flüssigkeit befindet. An der Phasengrenze ändert sich die Struktur verglichen mit dem Hauptteil, da die Dichte sprunghaft abnimmt und damit auch die Anzahl der benachbarten Moleküle. Die abstoßenden Kräfte wirken aber immer noch gleich in alle Richtungen, nur deren Betrag ist niedriger, siehe Abb. 2.5. Die anziehenden Kräfte hingegen wirken über größere Distanzen und sind damit abhängig von der Struktur der Flüssigkeit. Daraus resultiert an der Grenzfläche eine anisotrope Kräfteverteilung. Aus dem Kräftegleichgewicht folgt, dass in vertikale Richtung die anziehenden und abstoßenden Kräfte gleich groß sein müssen. Parallel zur Oberfläche aber ist das Gleichgewicht infolge der Symmetrie auch dann noch gegeben, wenn die attraktiven und repulsiven Kräfte unterschiedlich groß sind. Da die anziehenden Kräfte stärker sind als die abstoßenden, entsteht daraus eine tangential gerichtete positive Oberflächenspannung.^{13,108}

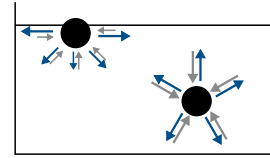


Abbildung 2.5
Anziehende (blaue Pfeile) und abstoßende (graue Pfeile) Kräfte auf ein Molekül nahe der Grenzfläche und im *Bulk* der Flüssigkeit: Im *Bulk* gleichen sich die Kräfte auf das Molekül aus, in Grenzflächennähe entsteht eine tangential gerichtete Spannung.

2.2.2 Tropfenform

Sind aufgesetzten Tropfen klein genug, um nicht von der Schwerkraft beeinflusst zu werden, kann ihre Geometrie durch die eines Kugelabschnitts beschrieben werden. Die charakteristischen Größen Kontaktradius R , Höhe H und Kontaktwinkel θ stehen in folgendem Zusammenhang^{24,73}

$$H = R \tan(\theta/2). \quad (2.19)$$

Für das Volumen gilt

$$V = \frac{1}{6} \pi H (3R^2 + H^2). \quad (2.20)$$

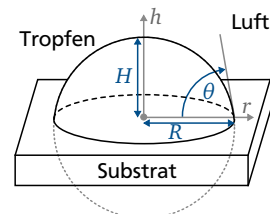


Abbildung 2.6
Definition der geometrischen Parameter eines kugelabschnittsförmigen aufgesetzten Tropfens

Die lokale Tropfenhöhe h in Abhängigkeit der radialen Koordinate r ist gegeben als

$$h(r) = \left(\frac{R^2}{\sin^2 \theta} - r^2 \right)^{1/2} - \frac{R}{\tan \theta}, \quad (2.21)$$

sodass $h(r = 0) = H$ gilt.

Ob die Annahme berechtigt ist, von einem Kugelabschnitt auszugehen, muss anhand der Bond-Zahl⁹⁸

$$Bo = \frac{\rho_F g H R}{\sigma_{FG}} \quad (2.22)$$

und der Kapillarzahl

$$Ca = \frac{\eta_F u_i}{\sigma_{FG}} \quad (2.23)$$

überprüft werden. Darin sind η_F die dynamische Viskosität der Flüssigkeit, u_i die im Tropfeninnern vorliegende Geschwindigkeit und g die Erdbeschleunigung.

Die Bond-Zahl beschreibt das Verhältnis von Gravitations- zu Oberflächenkräften. Ist die Bond-Zahl viel kleiner als eins, beeinflusst die Gravitation die Tropfenform nicht. Bei höheren Bond-Zahlen führt die Schwerkraft zu einer Abflachung des Tropfens, sodass nicht weiter von einem Kugelabschnitt ausgegangen werden darf. Die gleiche Aussage wie die Bond-Zahl, jedoch dimensionsbehaftet, trifft die kapillare Länge $\chi = (\sigma_{FG}/\rho_F g)^{0,5}$. Wenn der Tropfenkontaktradius viel kleiner als die kapillare Länge ist, dann ist der Einfluss der Schwerkraft auf die Tropfenform vernachlässigbar.⁵⁷

Die Kapillarzahl beschreibt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Oberflächenkräften. Im Innern eines Tropfens können u. a. oberflächenspannungsinduzierte Strömungen auftreten. Sind die Geschwindigkeiten dabei so hoch, dass sie viskosen Kräfte dominieren, verformt sich der Tropfen und kann nicht weiter als kugelabschnittsförmig betrachtet werden. Gilt hingegen $Ca \ll 1$ und $Bo \ll 1$, darf von einem kugelabschnittsförmigen Tropfen ausgegangen werden.

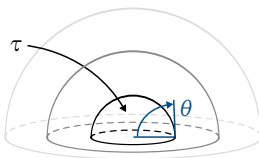


Abbildung 2.7
KKW: Der Tropfen verdunstet mit konstantem Kontaktwinkel θ . Die Kontaktlinie zieht sich zusammen.

2.2.3 Modi der Verdunstung

Im Gegensatz zum frei schwebenden Tropfen, führen die Interaktionen zwischen Flüssigkeit und Substrat eines aufgesetzten Tropfens zu verschiedenen Verdunstungsverhalten. Picknett und Bexon¹²⁸ stellen fest, dass die Tropfen entweder mit konstantem Kontaktwinkel (KKW) und sich zusammenziehender Kontaktlinie verdunsten (Abb. 2.7) oder mit konstantem Kontaktradius (KKR) und abnehmendem Kontaktwinkel (Abb. 2.8). Ein hartes Kriterium, das die beiden Verhalten voneinander tritt, gibt es nicht. Häufig aber werden die Benetzungseigenschaften des Substrats

verantwortlich gemacht.¹⁴ Ein Wassertropfen, der auf einem hydrophilen Substrat mit einem Kontaktwinkel kleiner als 90° aufsitzt, verdunstet mit KKR. Der gleiche Wassertropfen verdunstet auf einem hydrophoben Substrat mit einem KKW größer als 90°.

2.2.4 Kontaktwinkelhysterese

Das Youngsche Gesetz, siehe Gl. (2.18), verknüpft den Kontaktwinkel mit den Grenzflächenenergien eines Tropfens. Bilanziert werden die Kräfte eines Tropfens mit idealer Oberfläche im statischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Die Kräfte aus der Oberflächenspannung wirken der Ausbreitung des Tropfens entgegen, während die Grenzflächenkräfte zwischen Substrat und Flüssigkeit einem Zusammenziehen des Tropfens entgegenwirken. Energetisch betrachtet befindet sich der Tropfen im Zustand minimaler Energie. Um die Fläche entweder zu vergrößern oder zu verkleinern, müsste Energie aufgewendet werden. Im Gleichgewicht hat der Tropfen den Gleichgewichtskontaktwinkel θ_{equ} .

Verdunstet ein Tropfen mit konstantem Radius, nimmt der Kontaktwinkel kontinuierlich ab. Da die Grenzflächenenergien sich während der Verdunstung nicht ändern, kann das nur bedeuten, dass sich kein Gleichgewichtskontaktwinkel einstellt. Das Zurückziehen der Kontaktlinie wird aktiv verhindert. Verantwortlich dafür sind chemischen Imperfektionen (lokale Benetzungsunterschiede) des Substrats oder physikalischen Imperfektionen (Oberflächenrauigkeit, Rillen, Nuten). Liegen genügend solcher Defekte vor, wird der Tropfen von diesen an das Substrat *gepinnt*.

Unabhängig von der Art des Defekts, lässt sich das Pinning auf zwei Ursachen zurückführen.⁵¹ Erstens, hydrodynamische Effekte, bei denen die Reibung infolge der Viskosität des Fluids eine Bewegung der Kontaktlinie verhindert. Zweitens, molekularkinetische Effekte, die für Adsorptions- und Desorptionsvorgänge nahe der Kontaktlinie verantwortlich gemacht werden können und damit die Bewegung der Kontaktlinie beeinflussen. Wird der Tropfen infolge der genannten Effekte gepinnt, spricht man auch von *Selbst-Pinning*.⁴¹

Unter den mechanischen Defekten kann die Rille als nicht-benetzender Defekt und die Ausbuchtung als benetzender Defekt betrachtet werden.¹³³ Makroskopisch betrachtet wird der Kontaktwinkel so im ersten Fall erhöht, im zweiten erniedrigt. Mikroskopisch betrachtet, stellt sich immer noch der Youngsche Gleichgewichtswinkel ein, nur dass die Oberfläche nicht eben ist, siehe Abb. 2.9. Die Differenz zwischen dem sich maximal und minimal einstellenden Kontaktwinkel ist die Kontaktwinkelhysterese¹⁰¹

$$\Delta\theta_{\text{hys}} = \theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}}. \quad (2.24)$$

Der sich maximal einstellende Winkel wird *fortschreitender Kontaktwinkel** θ_{adv} genannt, der minimale *rückschreitender Kontaktwinkel*† θ_{rec} . Die

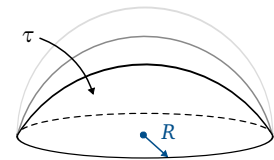


Abbildung 2.8
KKR: Der Tropfen verdunstet mit konstantem Kontaktradius R . Der Kontaktwinkel nimmt ab.

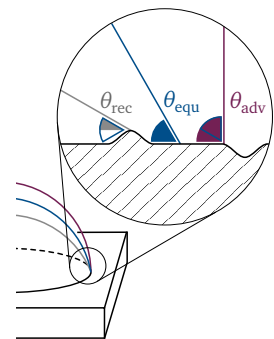


Abbildung 2.9
Mikroskopische Unebenheiten als Ursache für makroskopisch unterschiedliche Kontaktwinkel: Eine Rille führt zu niedrigerem Kontaktwinkel, eine Ausbuchtung zu größerem.

* advancing contact angle

† receding contact angle

Namensgebung bezieht sich auf die Bewegung der Kontaktlinie. Nach Überschreiten des fortschreitenden Winkels dehnt sich die Kontaktlinie weiter aus, während sie bei Unterschreiten des rückschreitenden Winkels anfängt sich zurückzuziehen.

Experimentell ist es sehr schwierig den Gleichgewichtswinkel zu erreichen. Der Kontaktwinkel des Tropfens wird sich stattdessen irgendwo innerhalb der Hysterese positionieren. Mikroskopisch betrachtet bewegt sich die Dreiphasenkontaktlinie dann ununterbrochen. Das geschieht aber so langsam, dass es den Anschein hat, der Tropfen besäße beliebig viele stabile Gleichgewichtszustände. Der experimentell beobachtbare Winkel ist der *scheinbare Kontaktwinkel**. Wird der rück- oder fortschreitende Kontaktwinkel trotz der langsamen Bewegungen irgendwann erreicht, werden die Mikrobewegungen abrupt zu Makrobewegungen.¹⁶⁰

* apparent contact angle

Eine Erhöhung der chemischen und physikalischen Imperfektionen führt zu einer höheren Hysterese. Ist die Hysterese groß genug, kann es vorkommen, dass ein Tropfen fast nur im gepinnten Modus verdunstet. Ist die Hysterese klein genug, dominiert die ungepinnte Verdunstung. Der Kontaktwinkel ändert sich dann nicht mehr, ebenso wenig die Grenzflächenspannung. Die Vermutung liegt nahe, den Youngschen Gleichgewichtswinkel zu beobachten. Jedoch befindet sich der Tropfen nicht im Gleichgewicht, schließlich bewegt sich die Kontaktlinie. Der Youngsche Winkel ist ein statischer Kontaktwinkel, beobachtet bei unbewegter Kontaktlinie. Bei Verdunstung mit KKW wird der dynamische Kontaktwinkel beobachtet.¹⁹ Beim Zusammenziehen der Kontaktlinie greifen wie bereits erwähnt zusätzlich hydrodynamische Kräfte an der Dreiphasenkontaktlinie an. Diese müssen dann beim Kräftegleichgewicht der Youngschen Gleichung mitberücksichtigt werden. Der beobachtete Winkel ist also nicht der statische Gleichgewichtswinkel.

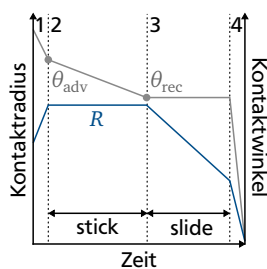


Abbildung 2.10
Entwicklung von Kontaktwinkel und -radius in den vier Stufen der Tropfenverdunstung

Dass das Phänomen des Pinnens noch nicht vollständig verstanden ist, zeigen Zhang u. a.¹⁹¹. Diese untersuchen experimentell auf molekularer Ebene glatte Substrate und finden trotzdem eine Kontaktwinkelhysterese. Bei sehr kleinen Tropfen wird die Linienspannung (siehe Kapitel 2.2.9) als Verursacher vermutet. Starov¹⁶⁰ begründet die Hysterese mit der Adsorption eines dünnen Films auf der glatten Oberflächen (siehe Kapitel 2.2.7). Andere Erklärungsansätze sind Reaktionen des Substrats mit dem Fluid, z. B. ein Aufquellen des Substrats, was zu Unebenheiten führen kann.²⁰

2.2.5 Stufen der Verdunstung

Ein Tropfen verdunstet nur in den seltensten Fällen in nur einem der beiden vorgestellten Modi. Typischerweise durchläuft er die folgenden vier unterschiedlichen Stufen der Verdunstung aus Abb. 2.10: Wird der Tropfen als Ganzes sanft auf das Substrat aufgesetzt, führt die im Tropfen gespeicherte kinetische Energie dazu, dass der Tropfen sich in einer ersten

Stufe etwas ausbreitet und seinen maximalen Durchmesser erreicht. Darauf folgt die Stufe mit KKR. Der Kontaktwinkel nimmt dann solange ab, bis er den rückschreitenden Winkel erreicht. Der Modus wechselt zu KKW in die dritte Stufe der Verdunstung. In der abschließenden letzten Stufe verdunstet der Tropfen sowohl mit sich zurückziehender Kontaktlinie als auch mit abnehmendem Kontaktwinkel.^{86,149}

Die Stufen werden unabhängig der Benetzungseigenschaften durchlaufen. Auf einem hydrophoben Substrat werden die ersten beiden Stufen jedoch so schnell durchlaufen, dass sie oftmals nicht weiter auffallen. Das Verdunstungsverhalten eines Tropfens, das sich nur über die zweite und dritte Stufe erstreckt, wird auch *pinned-receding*¹¹⁸ oder *stick-slide*¹⁶⁴ genannt. Letzteres orientiert sich an dem bekannteren Begriff des *stick-slip* Verhaltens, bei dem ein Tropfen nicht einmalig von der zweiten in die dritte Stufe wechselt, sondern ständig zwischen die beiden Stufen hin und her springt.¹²³

2.2.6 Ficksche Diffusion in der Zweidimensionalität

Ist die Verdunstung des frei schwebenden Tropfens noch ein eindimensionales Problem, müssen bei einem aufgesetzten Tropfen die Interaktionen mit dem Substrat berücksichtigt werden. Die Kugelsymmetrie geht verloren und das Erste Ficksche Gesetz reicht zur Beschreibung nicht mehr aus. Hu und Larson⁷³ greifen auf das Zweite Ficksche Gesetz zurück

$$\frac{\partial \rho_D}{\partial \tau} = D_{DL} \Delta \rho_D, \quad (2.25)$$

um die Dampfkonzentration oberhalb der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche zu beschreiben. Die Ableitung nach der Zeit τ wird im (quasi-)stationären Fall zu $\partial \rho_D / \partial \tau = 0$ und das Zweite Ficksche Gesetz nimmt die Form der Laplace Gleichung an

$$\Delta \rho_D = 0. \quad (2.26)$$

Analog zur Wärmeleitungsgleichung nennt man diese Gleichung auch Diffusionsgleichung. Eine weitere Analogie findet man in der Elektrostatik. Die Maxwell'schen Gleichungen zur Berechnung eines elektrischen Feldes um einen Leiter können ebenfalls auf die Laplace Gleichung reduziert werden. Aus dieser Analogie lässt sich das Dampfkonzentrationsfeld um einen Tropfen berechnen.¹²⁸

Für den Tropfen mit genau 90° Kontaktwinkel in Abb. 2.11 ist die lokale Verdunstungsrate konstant über die gesamte Tropfenoberfläche. Die daraus resultierende Konzentrationsverteilung lässt sich in Abb. 2.12 durch halbkreisförmige Isokonzen darstellen. Die Diffusionsgleichung ist für solch einen Tropfen analytisch lösbar. Wie im eindimensionalen Fall des

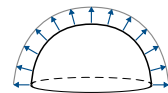


Abbildung 2.11
Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines 90° Tropfens: An jeder Stelle der Tropfenoberfläche ist die Massenstromdichte gleich groß.

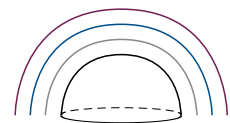


Abbildung 2.12
Dampfisokonzen oberhalb eines 90° Tropfens: Die Isokonzen sind exakt halbkreisförmig gebogen. Der Konzentrationsgradient ist an jeder Stelle gleich groß.

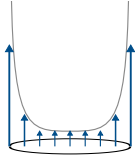


Abbildung 2.13
Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines 0° Tropfens: An der Kontaktlinie verdunstet überproportional viel mehr als an der restlichen Oberfläche.

kugelförmigen Tropfens aus Gl. (2.10), gilt für die Massenstromdichte an der Oberfläche

$$-\dot{m}_{1D} = \frac{D_{DL}}{R}(1 - \varphi_\infty)\rho_{Dsat\infty}. \quad (2.27)$$

Hu und Larson⁷³ lösen das Verdunstungsproblem numerisch für beliebige aufgesetzte Tropfen zwischen 0° und 90° . Die Kugelabschnittsgeometrie des aufgesetzten Tropfens wird in den Randbedingungen berücksichtigt. Aus den Ergebnissen der numerischen Lösung leiten sie eine Korrelation ab, womit sich die Verdunstungsrate fortan berechnen lässt aus

$$-\dot{M} = -\pi R^2 \dot{m}_{1D} (0,27\theta^2 + 1,30), \quad (2.28)$$

wobei θ in rad eingesetzt werden muss. Unter Zuhilfenahme von Gl. (2.27) folgt

$$-\dot{M} = \pi R D_{DL} (1 - \varphi_\infty) \rho_{Dsat\infty} (0,27\theta^2 + 1,30). \quad (2.29)$$

Anhand dieser Gleichung lässt sich dann die Volumenabnahme eines Tropfens mit der Zeit berechnen zu

$$-\frac{dV}{d\tau} = \frac{\pi R D_{DL}}{\rho_W} (1 - \varphi_\infty) \rho_{Dsat\infty} (0,27\theta^2 + 1,30). \quad (2.30)$$

Die Gleichung gilt für Verdunstung von Tropfen mit KKR und KKW. Das Volumen lässt sich mit den Gl. (2.19) und (2.20) schreiben als

$$V = \frac{\pi}{6} R^3 \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right), \quad (2.31)$$

sodass aus Gl.(2.30) für den Radiusverlauf eines Tropfen mit KKW

$$-R \frac{dR}{d\tau} = 2 \frac{D_{DL}}{\rho_W} (1 - \varphi_\infty) \rho_{Dsat\infty} \frac{0,27\theta^2 + 1,30}{\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (2.32)$$

folgt. Eine ausführliche Herleitung ist in Anhang A.1.1 zu finden. Ausgehend von denselben Gleichungen folgt für den Kontaktwinkelverlauf eines Tropfens mit KKR

$$-\frac{1}{0,27\theta^2 + 1,30} \frac{1 + \tan^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{4}{R^2} \frac{D_{DL}}{\rho_W} (1 - \varphi_\infty) \rho_{Dsat\infty}. \quad (2.33)$$

Zur Berechnung des Volumenverlaufs bei KKW kann die Gleichung analytisch gelöst und der Radiusverlauf berechnet werden, aus dem sich

wiederum der Volumenverlauf ergibt. Für Tropfen mit KKR gibt es im Gegensatz dazu keine geschlossene Lösung. Die Gleichung muss numerisch gelöst werden. Daneben geben Schönfeld u. a.¹³⁹ auch eine approximierte Lösung an:

$$V(\tau) = \frac{\vartheta V_0 - 4R^3 \zeta \tau}{\tau + \vartheta} \quad (2.34)$$

mit dem Anpassungsparameter $\zeta = 1,994$ und

$$\vartheta = \frac{16\zeta\rho_F R^5}{2D_{DL}(1 - \varphi_\infty)\rho_{Dsat\infty}(4\zeta R^3 + V_0)}. \quad (2.35)$$

In Abb. 2.14 ist die Volumenentwicklung von vier verschiedenen Tropfen mit gleichem Ausgangsvolumen gezeigt. Verglichen werden zwei Tropfen mit 15° und 75° Kontaktwinkel, die entweder mit KKR oder KKW verdunsteten. Bei Tropfen mit gepinnter Kontaktlinie nimmt das Volumen linear mit der Zeit ab: $-dV_{KKR}/d\tau = \text{const.}$ Bei Tropfen mit konstantem Kontaktwinkel ist $-dV_{KKW}^{2/3}/d\tau = \text{const.}$ ⁵²

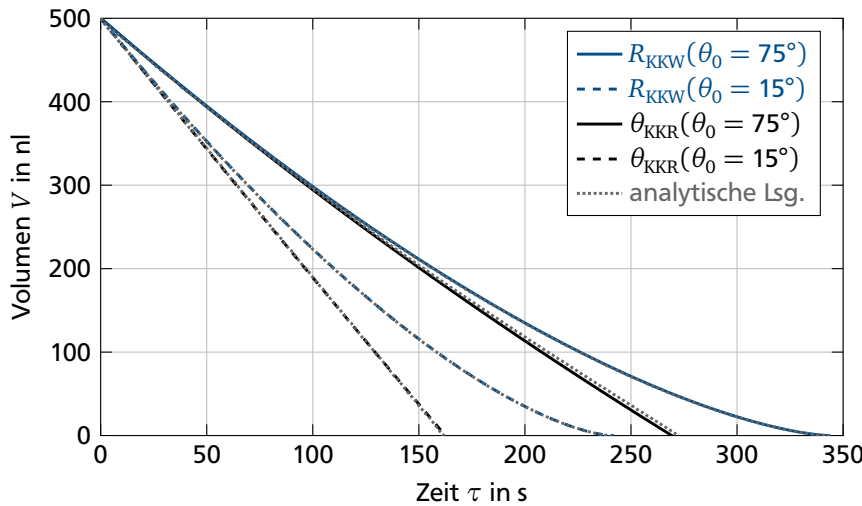


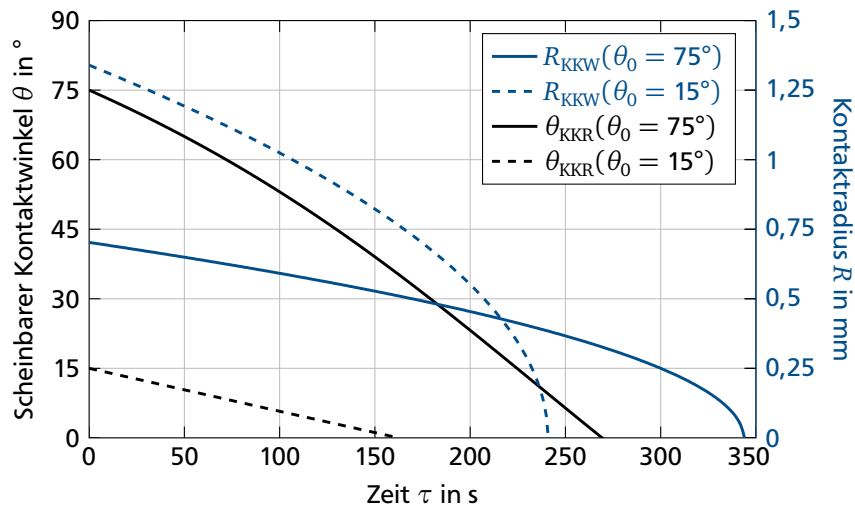
Abbildung 2.14 Numerische Lösungen (schwarz und blau) und die dazugehörigen analytischen Lösungen der approxiierten Gleichungen (grau gepunktet) des Volumenverlaufs zweier Tropfen mit 15° Anfangskontaktwinkel und zwei weiterer Tropfen mit 75° Anfangskontaktwinkel: Die Verdunstung geschieht entweder mit konstantem Kontaktradius oder konstantem Kontaktwinkel. Analytische und numerische Lösungen sind einander überlagernd. Lediglich für $\theta_{KKR}(\theta_0) = 75^\circ$ sind minimale Abweichungen gegen Ende des Tropfenlebens zu erkennen.

In Abb. 2.15 ist für Tropfen mit KKR der Verlauf des Kontaktwinkels dargestellt und für Tropfen mit KKW der Verlauf des Kontaktradius zu den Volumenverläufen aus Abb. 2.14.

Für Tropfen mit KKR verläuft der Kontaktwinkel $\theta_{KKR}(\theta_0 = 75^\circ)$ ab ca. 40° linear mit der Zeit. Die Abweichungen zwischen numerischer Lösung und analytischer Lösung der approxiierten Gleichung sind vernachlässigbar klein. Die Verdunstungszeit ist bei Tropfen mit gleichem Anfangskontaktwinkel bei KKR deutlich schneller. Gleiches gilt für flachere Tropfen bei gleichem Verdunstungsmodus. Dieses Verhalten kann durch Betrachtung der lokalen Verdunstungsmassenströme erklärt werden. Für diese gilt⁴¹

$$-\dot{m}(\tilde{r}) = -\dot{m}_{1D}(1 - \tilde{r}^2)^{-\psi(\theta)}. \quad (2.36)$$

Abbildung 2.15
Numerische Lösungen des Kontaktdurchmesser- und Kontaktwinkelverlaufs zweier Tropfen mit 15° Anfangskontaktwinkel und zwei weiterer Tropfen mit 75° Anfangskontaktwinkel: Die Verdunstung geschieht entweder mit konstantem Kontaktradius oder konstantem Kontaktwinkel. Die Kontaktwinkelverläufe (schwarz) können an der linken Ordinate abgelesen werden, die Radiusverläufe (blau) an der rechten. Die Verläufe des konstanten Radius und des konstanten Kontaktwinkels selbst sind nicht eingezeichnet, sondern nur die dazugehörigen veränderliche Größen.



Hierbei ist

$$\tilde{r} = \frac{r}{R} \quad (2.37)$$

der dimensionslose Tropfenradius an der Tropfenoberfläche, sodass $\dot{m}(\tilde{r})$ die Massenstromdichte direkt an der Tropfenoberfläche in Normalenrichtung beschreibt. $\psi(\theta)$ ist der Verdunstungsexponent

$$\psi(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{\theta}{\pi}, \quad (2.38)$$

abhängig vom Kontaktwinkel. Bei einem 90° Tropfen ($\theta = \pi/2$) ist der Verdunstungsexponent $\psi = 0$ und die Verdunstungsmassenstromdichte entspricht dem eindimensionalen Fall des schwebenden Tropfens $\dot{m} = \dot{m}_{1D}$. Für kleinere Kontaktwinkel ist der Verdunstungsexponent größer. Je flacher der Tropfen, desto höher ist die lokale Verdunstungsmassenstromdichte – zumindest außerhalb des Zentrums der Tropfenoberfläche. Genau an dieser Stelle ist $\tilde{r} = 0$ und die lokale Massenstromdichte entspricht der des eindimensionalen Falls. Nähert man sich der Kontaktlinie $\tilde{r} = 1$, steigt sie kontinuierlich an. Phänomenologisch lässt sich das anhand der Wahrscheinlichkeit erklären, mit der ein Wassermolekül von der Phasengrenze in die Umgebung diffundiert. Die Wassermoleküle bewegen sich sowohl von der Phasengrenze weg in Richtung Umgebung als auch umgekehrt, je nachdem wie viele Moleküle sich bereits in der Umgebung befinden. Damit der Tropfen verdunsten kann, müssen sich netto mehr Moleküle wegbewegen, d. h. es müssen weniger Wassermoleküle in der Umgebung sein. Je näher ein Molekül der Substratoberfläche ist, desto weniger Nachbarmoleküle an der Phasengrenze konkurrieren um einen Platz im Fernfeld und umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dampfmolekül sich von der Phasengrenze wegbewegt. Je flacher der Tropfen wird, desto größer ist der Raum am Tropfenrand und die Wahrscheinlichkeit steigt, dass mehr Moleküle in die Umgebung dif-

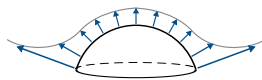


Abbildung 2.16
Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines teilweise benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie verdunstet am meisten.

fundieren als wieder zurück zur Phasengrenze. Die Massenstromdichte in Abb. 2.16 nimmt daher in Richtung der Kontaktlinie zu, sowie für abflachende Tropfen.¹³² Die Dampfisokonzen aus Abb. 2.17 für einen Tropfen mit Kontaktwinkel kleiner 90° verlaufen deswegen auch nicht mehr halbkreisförmig. An der Kontaktlinie liegen die Isolinien am engsten beieinander, der Konzentrationsgradient ist am größten und die Verdunstung am stärksten. Wenn von dominanter Kontaktlinienverdunstung gesprochen wird, darf der Begriff allerdings nicht wortwörtlich verstanden werden. Tatsächlich findet die Verdunstung in einem kleinen Bereich um die Dreiphasenkontaktlinie statt.¹⁴⁸

Versuche mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften zeigen, dass ein Wassertropfen umso schneller verdunstet, je hydrophiler ein Substrat ist. Das liegt daran, dass der Tropfen das Substrat dann besser benetzt, was zu einem flacheren Kontaktwinkel führt und schließlich zur schnelleren Verdunstung (siehe hierzu auch Abb. 2.14).^{150,159}

Die Verteilung der Verdunstungsmassenstromdichte eines Tropfens auf einem hydrophoben Substrat (Abb. 2.18) unterscheidet sich von der eines Tropfen auf einem hydrophilen Substrat am deutlichsten dadurch, dass an der Kontaktlinie keine Flüssigkeit mehr verdunstet. Der Normalenvektor an der Oberfläche ist an der Kontaktlinie direkt in das Substrat gerichtet, sodass hier kein Dampf diffundieren kann. Es findet keine dominante Verdunstung im Bereich um die Kontaktlinie statt. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist zudem schlechter als bei einem flachen Tropfen. Diese Form behalten die Tropfen mit KKW auch während der Verdunstung bei. Das wirkt sich auf die Verdunstungszeit aus. Verglichen mit dem KKR Modus, verdunsteten die Tropfen mit KKW langsamer.

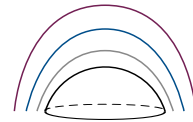


Abbildung 2.17
Dampfisokonzen oberhalb eines teilweise benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie ist der Abstand enger als an der Kappe. Der Konzentrationsgradient ist an der Kontaktlinie am höchsten.

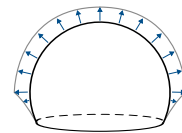


Abbildung 2.18
Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines teilweise nicht-benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie findet keine Verdunstung statt.

2.2.7 Singularitäten an der Dreiphasenkontaktlinie

An der Kontaktlinie ist der dimensionslose Radius des Tropfens $\tilde{r} = 1$. Für Winkel kleiner 90° hat Gl. (2.36) an dieser Stelle eine Singularität, um die herum die Massenstromdichte gegen Unendlich strebt. In der Realität kann aber nicht unendlich viel verdunsten. Es werden physikalisch korrekte Randbedingungen benötigt, um die mathematisch inkorrekten Randbedingungen zu ersetzen. Auf die Dampf moleküle in Substratnähe wirken anziehende Kräfte, die auf eine kurze Entfernung so stark sind, dass das Substrat immer einen dünnen Film adsorbiert, ca. 10 nm bis 100 nm dick.¹⁶³ Gleichzeitig können Moleküle, die an der Kontaktlinie in der Flüssigkeit vorliegen, auf das Substrat fließen. Mikroskopisch betrachtet gibt es also keine echte Dreiphasenkontaktlinie. Die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche geht direkt in den adsorbierten Flüssigkeitsfilm über und steht nicht in Kontakt mit dem Substrat, siehe Abb. 2.19. In Bezug auf den Tropfen wird dieser Film auch als *Vorläuferfilm** bezeichnet.¹²⁹

Im Übergangsbereich von Film zu Tropfen ist die Krümmung umgekehrt zur Tropfenkrümmung. Der Kapillardruck hier müsste entsprechend

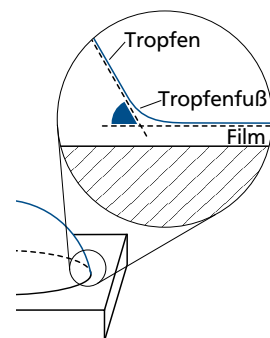


Abbildung 2.19
Unterbindung eines tatsächlichen Kontakts aller drei Phasen durch den adsorbierten Vorläuferfilm am Tropfenfuß

*precursor film

*benannt nach Boris Derjaguin, Lew Landau, Evert Verwey, Jan Overbeek

†disjoining pressure

Gl. (2.13) dann kleiner sein als in der Atmosphäre, während der Druck im Tropfen größer als der in der Atmosphäre ist. So kann sich aber keine Gleichgewichtsform einstellen. Es müssen noch weitere Kräfte eine Rolle spielen: Diese werden durch die DLVO-Theorie* beschrieben. Sie vereint die kurzreichweitigen und anziehenden Van-der-Waals-Kräfte mit den langreichweitigen und abstoßenden Coulomb-Kräfte. Eine Erscheinungsform dieser DLVO-Kräfte wird als *Spaltdruck*† bezeichnet. Der Druck im adsorbierten Film und nahe der Dreiphasenkontaklinie ist höher als in der restlichen Flüssigkeit, weswegen der Film nicht verdunstet.¹⁶²

Eine zweite Singularität tritt bei einer bewegten Dreiphasenkontaklinie in Erscheinung. In der Hydrodynamik wird für die Flüssigkeit die Haftbedingung am Substrat angenommen. Da sich die Kontaklinie aber trotzdem bewegt, müsste die Scherspannung unendlich sein. Um der Singularität zu entgehen, könnte man entweder die Haftbedingung aufheben oder auch in diesem Fall wieder den Vorläuferfilm mit modellieren.¹⁴⁸

Der Vorläuferfilm ist dabei keineswegs nur ein rein theoretisches Konzept zur Entfernung der Singularität, sondern tatsächlich experimentell bestätigt.⁶² Die Verdunstung wird daher auch nicht ausschließlich von der wenige Moleküllagen dicken Dreiphasenkontaklinie dominiert, sondern primär von einem kleineren Bereich um den Tropfenrand.¹⁴⁸

2.2.8 Kolloidale Suspensionen und der Kaffeefleckeneffekt

‡self-assembly

Wird ein Tropfen mit Partikeln beladen, interagieren die Partikel untereinander und mit den Grenzflächen. Dadurch kann sich die Verdunstungsdynamik signifikant ändern.¹⁷⁰ An der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche können Partikel einen Tropfen pinnen, der sonst mit KKW verdunsten würde. An der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche können die Partikel zu oberflächenspannungsinduzierten Strömungen führen. Die Partikel selbst verdunsten natürlich nicht. Ein getrockneter Tropfen hinterlässt ein charakteristisches Ablagerungsmuster, dass durch die *Selbstorganisation*‡ der Partikel entsteht.

Kaffee ist eine kolloidale Suspension – viel mehr noch, eine komplexe Flüssigkeit:

–Petracco¹²⁷, 2005

„Italian espresso is a polyphasic beverage, prepared from roast and ground coffee and water alone, constituted by a foam layer of small bubbles with a particular tiger-tail pattern, on top of an emulsion of microscopic oil droplets in an aqueous solution of sugars, acids, protein-like material and caffeine, with dispersed gas bubbles and solids.“

§coffee-stain effect

Er ist deshalb so interessant, weil die Wissenschaft gleich ein ganzes Phänomen nach ihm benannt hat, den *Kaffeefleckeneffekt*§. Er beschreibt, wie

die typischen ringförmigen Ablagerungen entstehen, wenn Kaffee trocknet. Der Begriff ist jedoch eher populistischer Natur. Gerade weil Kaffee so komplex ist, verhält er sich nicht immer so, wie der Effekt ihn beschreibt.

Die Verdunstungsmassenstromdichte ist am höchsten an der Dreiphasenkontaktlinie. Verdunstet ein Tropfen mit gepinnter Kontaktlinie, muss Flüssigkeit wie in Abb. 2.20 schematisiert aus dem Tropfeninnern an den Rand strömen. Aus diesen Massenausgleichsströmungen wirkt eine hydrodynamische, nach außen gerichtete Kraft auf die Partikel, die sie an den Rand des Tropfen transportiert. Dort angelangt, durchstoßen die Partikel die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Kapillarkräfte an der Grenzfläche verhindern, dass die Partikel aus dem Tropfen austreten können. Die Partikel können sich nicht mehr von der Kontaktlinie wegbewegen.¹³⁷

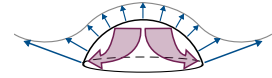


Abbildung 2.20
Deegan-Strömungen als Folge lokal unterschiedlicher Verdunstungsmassenstromdichten

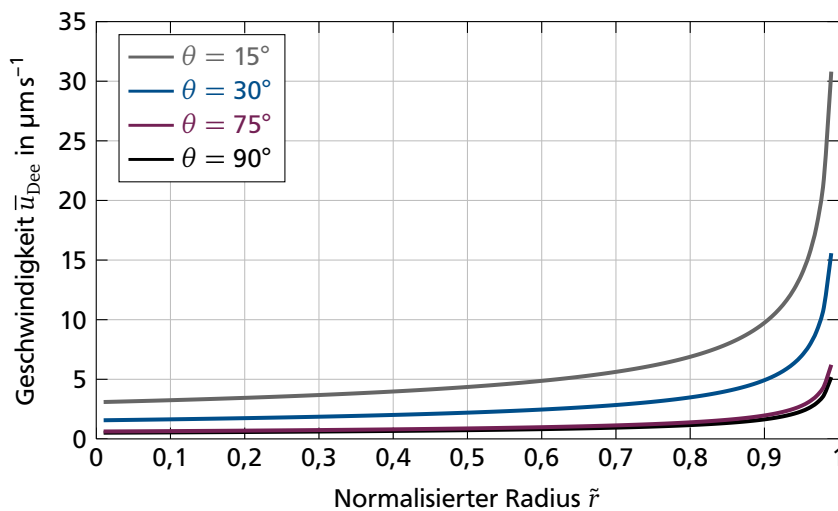


Abbildung 2.21
Über die Höhe gemittelte Geschwindigkeit in einem Tropfen nach Gl. (2.39): Das gezeigte Ergebnis gilt für eine Luftfeuchte von 10 % und eine Umgebungstemperatur von 25 °C.

Anfangs verdunstet der Tropfen noch selbst-gepinnt. Bei einem Reinstoff würde die Kontaktlinie nach Erreichen des rückschreitenden Kontaktwinkels anfangen sich zusammenzuziehen. Durch die Ablagerungen der Partikel einer Suspension aber kommt es zum partikelinduzierten Pinning, das das Pinnen des Tropfens fortsetzt, sobald das Selbst-Pinning beendet ist. Die gesamte Tropfenlebensdauer über findet die Verdunstung daher mit KKR statt, sodass die meisten Partikel sich an der Kontaktlinie ablagern und daraus die charakteristischen ringförmigen Flecken bilden.

Beschrieben wurde der Effekt das erste Mal 1997 von Deegan u. a.⁴⁰. Die nach außen gerichteten Massenausgleichsströmungen im Tropfen werden daher auch Deegan-Strömungen genannt. Die über die Höhe gemittelte Geschwindigkeit \bar{u}_{Dee} im Innern eines flachen Tropfens ($\ll 90^\circ$) kann in radiale Richtung durch¹⁰⁹

$$\bar{u}_{\text{Dee}} = -\frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{\dot{m}_{\text{1D}}}{\rho_{\text{W}}} \frac{1}{\theta} (1 - \tilde{r})^{-1/2} \quad (2.39)$$

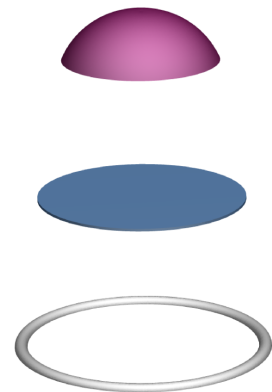


Abbildung 2.22
Die unterschiedlichen Ablagerungsmuster: Kupelförmiger, ebener und ringförmiger Kaffeeleck (von oben nach unten)

*lubrication theory

†bump

‡ring

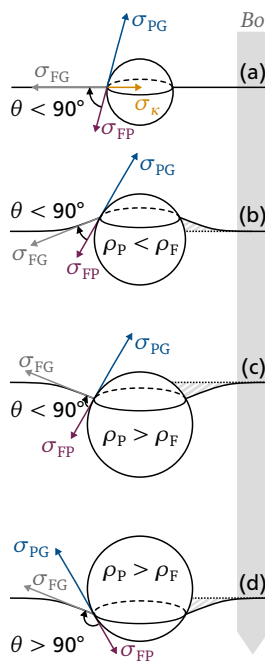


Abbildung 2.23

Partikelinteraktionen mit der Phasengrenze: (d) Partikel hydrophob und dichter als Wasser: Trotz der höheren Dichte, versinkt der Partikel nicht. Er wird im Gleichgewicht gehalten, da die Deformation der Grenzfläche zu einer zusätzlichen Wasserverdrängung (grau schraffierte Fläche) führt. (c) Partikel dichter als Wasser und hydrophil: Die Deformierung der Phasengrenze erfolgt in dieselbe Richtung wie vorher, der Partikel versinkt nicht. (b) Hydrophiler Partikel mit geringerer Dichte als Wasser: Aus der Deformation der Phasengrenze folgt zusätzlich ein Abtrieb. (a) Zu kleine Partikel, um Grenzfläche zu deformieren. Die Linienspannung verhindert die Desorption.

berechnet werden. Die Gleichung ist hergeleitet aus der *hydrodynamischen Schmiertheorie** und nur gültig für sehr flache Tropfen, eher dünne Filme. Zur qualitativen Beschreibung des Verlaufs über den gesamten Radius sind die Ergebnisse aber trotzdem verwertbar. In Abb. 2.21 ist die Lösung der Gleichung für verschiedene Kontaktwinkel gezeigt. Die Geschwindigkeit im Tropfen nimmt entlang des Radius zu, da am meisten Wasser an der Kontaktlinie verdunstet und die Deegan-Strömungen hier die größte Verlustmasse kompensieren müssen. Die Kontaktlinienverdunstung wird umso dominanter, je flacher der Tropfen wird, sodass die Strömungsgeschwindigkeiten bei flacheren Tropfen steigen. Die Deegan-Strömungen können somit als eine direkte Folge der unterschiedlichen lokalen Massenstromdichten verstanden werden.⁷⁸ Je größer die Differenz in den Massenströmen, desto höher die Geschwindigkeit im Tropfen und desto mehr Partikel werden an den Rand transportiert.¹⁰⁹

Die Partikel in einem Tropfen müssen sich aber nicht immer wie vom Kaffeefleckeneffekt beschrieben ringförmig ablagern (Abb. 2.22). Je nach den vorliegenden Strömungsverhältnissen im Tropfen, können sich verschiedene Ablagerungsmuster ausbilden.⁷⁸ Grob kann zwischen zwei Fleckenarten unterschieden werden, der *Kuppel*† und dem *Ring*.‡ Ziel der meisten Anwendungen ist aber weder das eine noch das andere Extrem, sondern ein ebener Fleck.⁹⁴ Die Form muss gezielt kontrolliert werden können. Besonders die in Kapitel 1 erwähnte gedruckte Elektronik ist nur dann voll funktionsfähig, wenn die Ablagerungen gleichförmig verteilt sind.

2.2.9 Partikelwechselwirkungen

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Partikeln an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche sind stark abhängig von Größe und Dichte der Partikel, charakterisiert durch die Bond-Zahl (siehe Kapitel 2.2.2). Damit Partikel überhaupt mit der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche interagieren können, dürfen sich nicht so groß (Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$) und schwer sein, dass sie sofort sedimentieren, und auch nicht so klein (Durchmesser $< 1 \text{nm}$), dass thermische Fluktuationen ihre Bewegung dominieren. Wird ein Partikel an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche adsorbiert, treten Kapillarkräfte auf. Die Kapillarkräfte gehen linear mit dem Radius ein, weil sie an der Kontaktlinie wirken. Die Gewichtskräfte gehen mit der dritten Potenz des Radius ein. Ab Durchmessern größer als $10 \mu\text{m}$ wird das Partikelverhalten daher nicht mehr von den Kapillarkräften mitbestimmt, sondern nur noch von ihrem Gewicht.^{87,153}

Sind die Partikel kleiner $10 \mu\text{m}$, können sie eine höhere Dichte als die Flüssigkeit haben, ohne jedoch zu sedimentieren. Man kann sich diese Phänomen als eine Erweiterung des Archimedischen Prinzips vorstellen:¹⁷³ Aufgrund ihres Gewichts verformen die Partikel die Phasengrenze. Durch diese Verformung wird mehr Wasser verdrängt als nur durch das Volumen des Partikels alleine, siehe Abb. 2.23 (c) und (d). Der Auftrieb

eines Partikels ist dadurch erhöht, abhängig seiner Benetzungseigenschaften.⁸ In Abb. 2.23 (b) ist ein Partikel gezeigt, der leichter als Wasser ist. Dieser verdrängt nun weniger Wasser als er es ohne die Oberflächendeformation täte, was zu einem zusätzlichen Abtrieb führt und einer leicht in Abwärtsrichtung versetzten Gleichgewichtslage.¹⁰⁰

Je kleiner Partikel und Bond-Zahl werden, desto geringer ist der Einfluss der Schwerkraft und desto weniger verformt sich die Grenzfläche. Diese Verformung bzw. die daraus resultierenden Kräfte sind der Grund, warum Partikel nicht von der Grenzfläche desorbiert werden. Man kann aber selbst dann noch eine Selbstorganisation von Partikeln an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche beobachten, wenn diese so klein sind, dass die Gewichtskräfte zu keiner Verformungen der Grenzfläche mehr führen, siehe Abb. 2.23 (a). Auf kleineren Längenskalen müssen andere Effekte betrachtet werden. Es stellt sich ein Gleichgewicht aus den Kräften der Oberflächenspannung und der *Linienspannung* ein.²³ Analog zur Oberflächenspannung, die die Energie beschreibt, die nötig ist, um die Oberfläche zu vergrößern, ist die Linienspannung die Energie, die nötig ist um die Dreiphasenkontaktlinie zu vergrößern.²⁸ Die Linienspannung κ wirkt tangential zur Kontaktlinie und zeigt für den Fall einer positiven Linienspannung ins Innere. Die Flächenspannung die daraus resultiert ist

$$\sigma_{\kappa} = \frac{\kappa}{R}. \quad (2.40)$$

Das Youngsche Gesetz für den Partikel P an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche folgt aus dem Kräftegleichgewicht in tangentialer Richtung aus Abb. 2.24 (a) und ergibt

$$(\sigma_{FG} - \sigma_{\kappa}) \cos \theta = \sigma_{PG} - \sigma_{FP}. \quad (2.41)$$

Die Youngsche Gleichung für einen auf das Substrat S aufgesetzten Tropfen folgt aus einem Kräftegleichgewicht in horizontaler Richtung und führt entsprechend Abb. 2.24 (b) zu⁸⁸

$$\sigma_{FG} \cos \theta = \sigma_{SG} - \sigma_{FS} - \sigma_{\kappa}. \quad (2.42)$$

Die Linienspannung ist $\kappa = \mathcal{O}(10^{-10} \text{ N})$, sodass der Einfluss für Tropfen bzw. Partikel ab Durchmessern kleiner $0,1 \mu\text{m}$ interessant wird.¹¹² Für Tropfen mögen das keine üblichen Durchmesser sein, für Partikel hingegen schon. Es ist dann $\sigma_{\kappa} = \mathcal{O}(10^{-3} \text{ N m}^{-1})$.

Haben sich mehrere Partikel an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche gefunden, wirken zwischen diesen zusätzlich laterale Kräfte. Die Partikel ziehen sich an oder stoßen sich ab, siehe Abb. 2.25. Der *Cheerios-Effekt* beschreibt die Selbstorganisation von Kolloiden, die hydrophil und leichter als die Flüssigkeit sind.¹⁷⁴ Wenn sich zwei Partikel zufällig unter einen bestimmen

⁸Gao und Jiang⁵⁶ konnten zeigen, dass ein Bein eines Wasserläufers mehr als das 300-fache seines eigenen Bein-Volumens verdrängt, wodurch ein Bein das 15-fache des gesamten Körpergewichts über Wasser halten kann.

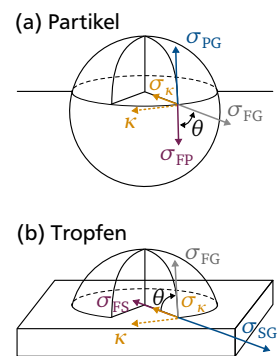


Abbildung 2.24 Erweiterung des Youngschen Gesetzes für Nanopartikel und Nanotropfen um die Linienspannung κ

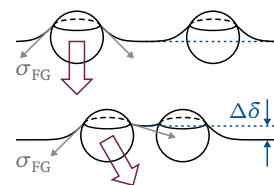


Abbildung 2.25 Selbstorganisation hydrophiler, leichter Partikel, aufgrund des Cheerios-Effekts: Nähern sich zwei Partikel, führt die Verschiebung $\Delta\delta$ der Grenzfläche zwischen ihnen zu einer resultierenden Kapillarkraft mit lateraler Komponente.

Abstand nähern, wird die Grenzfläche zwischen ihnen so verschoben, dass die Kapillarkraft nicht mehr nur normal zur Grenzfläche gerichtet ist, sondern auch eine tangentielle Komponente erhält. Zwischen zwei gleichen Partikeln entsteht eine attraktive Kraft. Je näher die Partikel sich kommen, desto stärker ist die Verschiebung der Grenzfläche und damit auch die Attraktion. Aggregieren mehrere Partikel auf diese Art und Weise, bilden sie kolloidale Mesostrukturen. Bei Betrachtung zweier hydrophober statt hydrophiler Partikeln bewegt sich die umgekehrt gekrümmte Grenzfläche nach unten statt nach oben. Die resultierenden Kräfte sind somit ebenfalls attraktiv. Treffen ein hydrophober und hydrophiler Partikel hingegen aufeinander, entstehen repulsive Kräfte und es bilden sich keine Partikelagglomerate mehr.⁸⁸

Partikel mit so kleinen Bond-Zahlen, dass ihr Gewicht keine Verformung der Grenzfläche mehr hervorruft, führen zu einem flachen ungekrümmten Meniskus. Die Kapillarkräfte können in diesem Fall dann nicht mehr für die interpartikulären Kräfte verantwortlich gemacht werden. Trotzdem werden aber auch hier Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beobachtet. Die Kräfte, die hier zur Anziehung führen, sind (wie beim Vorläuferfilm aus Kapitel 2.2.7) die DLVO-Kräfte.¹⁷ Die DLVO-Theorie umfasst die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte F_{VdW} und repulsiven Coulomb-Kräfte F_{Coul} ¹⁵

$$F_{DLVO} = F_{VdW} + F_{Coul} \quad (2.43)$$

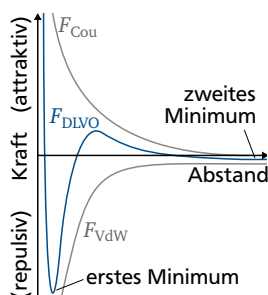


Abbildung 2.26
DLVO-Wechselwirkungen aufgetragen über den Abstand zwischen zwei sphärischen Partikeln

Je nachdem welcher Kraftanteil überwiegt, können die DLVO-Kräfte entweder anziehend oder abstoßend wirken. Aggregieren Partikel im ersten Minimum aus Abb. 2.26, bilden sie eine *Koagulation*, im zweitem eine *Flokkulation*.¹¹ Eine Flocke ist eine relativ offenes Partikelaggregat. Das Koagulat ist die verdichtete Form davon.

Auch wenn das Ergebnis auf den ersten Blick gleich aussieht, sind die für die Agglomeration verantwortlichen Wechselwirkungen bei Nano- und Mikropartikeln doch von sehr unterschiedlicher Natur.

2.2.10 Binäre und komplexe Mischungen

Binäre Mischungen bestehen aus genau zwei Reinstoffen. Im Idealfall ist die Durchmischung so homogen, dass keine Konzentrationsunterschiede in der Flüssigkeit auftreten. In einem realen Tropfen mit der Grenzfläche an Luft aber unterscheiden sich die Konzentrationsverhältnisse im Bulk der Flüssigkeit und an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche, selbst wenn keine Flüssigkeit verdunstet. Wird eine wässrige Alkohol-Mischung betrachtet, reichert sich der Alkohol an der Oberfläche an. Genauso wie Tenside fungieren Alkohole als oberflächenaktive Stoffe. Sie sind amphiphil, d. h. sie haben einen hydrophilen und gleichzeitig einen lipophilen Teil. Der hydrophile Teil geht eine starke Wechselwirkung mit dem Wasser ein, während

der hydrophobe Teil versucht, das Wasser zu meiden und folglich die Nähe zur Phasengrenze sucht. Daher sammelt sich an der Oberfläche mehr Alkohol als im restlichen Tropfen.³⁸

Die Grenzflächenkonzentration $c_{A,FGG}$ des Alkohols in der Mischung an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche wird anhand der Gibbsschen Adsorptionsgleichung beschrieben³⁸

$$c_{A,FGG} \approx -\frac{1}{RT_F} \frac{d\sigma_{FG}}{d \ln(\tilde{c}_A)}. \quad (2.44)$$

$\tilde{c}_A = c_A/1 \text{ kmol m}^{-3}$ ist die normierte Stoffmengenkonzentration des Alkohols im Bulk, σ_{FG} ist die Oberflächenspannung der gesamten Mischung. Alkohol hat eine niedrigere Oberflächenspannung als Wasser. Mit steigender Gesamtkonzentration nimmt die Grenzflächenkonzentration wie in Abb. 2.27 qualitativ gezeigt zu und die Oberflächenspannung ab.

Liu u. a.¹⁰² untersuchen die Verdunstung von Ethanol/Wasser-Mischungen, Sefiane u. a.¹⁴² die von wässrigen Methanol-Mischungen. Wasser ist bei beiden Mischungen der Schwerflüchtiger und hat die höhere Oberflächenspannung. Die kurzkettigen Alkohole sind leichter flüchtig mit gleichzeitig niedrigerer Oberflächenspannung. Grundsätzlich unterscheidet sich so ein Verdunstungsverhalten dadurch von dem eines Reinstoffs, dass der Tropfen nicht ganz streng die vorgestellten vier Stufen durchläuft. Es stellt sich stattdessen ein Wechselverhalten ein, das zwischen den beiden Verhalten pendelt, welche sich einstellen würden, wenn die Mischungskomponenten als Reinstoff verdunsteten.

Sefiane u. a.¹⁴⁵ und Shi u. a.¹⁵² untersuchen binäre Tropfen mit KKW und unterteilen die Verdunstung in drei Stadien. Im Anfangsstadium hat sich Alkohol an der Oberfläche und Kontaktlinie angereichert. Der Tropfen wird einen Kontaktwinkel annehmen, der näher dem des reinen Alkohols ist als dem des reinen Wassers. Der Alkohol verdunstet schneller an der Oberfläche als das Wasser. Gleichzeitig ist die Diffusion in der Mischung so langsam, dass die Alkoholkonzentration an der Oberfläche nicht aufrecht gehalten werden kann. Im zweiten Stadium liegt daher hauptsächlich Wasser an der Oberfläche vor. Hat das Substrat schlechtere Benetzungseigenschaften für Wasser als für Alkohol, vergrößert sich der Kontaktwinkel und der Kontaktradius verkleinert sich. Im Endstadium ist der Restalkohol wieder aus der Mitte an die Oberfläche diffundiert, sodass sich der Kontaktwinkel nochmals ändert. Die einzelnen Stadien lassen sich am Kontaktwinkel und dessen vergleichsweise schnellen Übergänge des Kontaktwinkel von einem Stadium ins andere einfach identifizieren – solange der Tropfen in den einzelnen Stadien mit KKW verdunstet. Bei gepinnten Tropfen nimmt der Kontaktwinkel infolge der Massenabnahme stetig ab. Aus dem Kontaktwinkel kann so nicht mehr auf das Benetzungsverhalten und damit auch nicht auf die Grenzflächenkonzentration geschlossen werden.

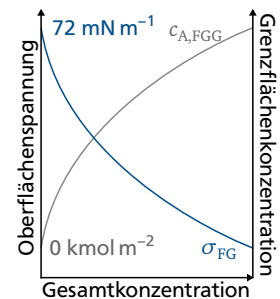


Abbildung 2.27
Zur Überhöhung der Alkoholkonzentration an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche in einer binären Alkohol/Wasser-Mischung: Der steilere Anstieg der Konzentration bei niedriger Gesamtkonzentration führt zu einem entsprechend steileren Abfall der Grenzflächenspannung des Gemischs.

Die Industrie ist weniger an Reinstoffen, binären Mischungen oder Kaffee interessiert, sondern an (elektrisch leitfähigen) Tinten oder anderen komplexen Fluiden. Die Tinten bestehen mitunter aus mehreren Flüssigkeiten gepaart mit Tensiden und Feststoffstabilisatoren. Sie zeigen ein nichtnewtonsches Verhalten und wurden empirisch darauf getrimmt, die gewünschten Fließ- und Trocknungseigenschaften der Hersteller zu erfüllen. Da die Tinten sehr individuelle Mischungen sind, ist es schwer, aus Versuchen mit ihnen allgemeingültige Aussagen abzuleiten. Das macht sie für grundlegenden Untersuchungen ungeeignet.

Stand der Forschung und Ziele der Arbeit



3.1 Temperaturverteilung im Tropfen

In dem bis hier vorgestellten theoretischen Modell zur Berechnung der globalen Verdunstungsrate und den lokalen Verdunstungsmassenstromdichten ist davon ausgegangen worden, dass der Tropfen während der Verdunstung in die Umgebung ebenfalls immer Umgebungstemperatur hat. Eine Abkühlung des Tropfens wurde nicht berücksichtigt, obwohl für den Phasenwechsel von flüssig nach gasförmig Energie benötigt wird. Diese wird dem flüssigen Wasser entzogen und der Tropfen kühlt ab. Analog zur Verdampfung wird von der *Verdunstungskühlung* gesprochen.

Der Tropfen kann bei der Verdunstung maximal auf die *Kühlgrenztemperatur** abkühlen. Ist diese erreicht, entspricht die Sättigungsdampfkonzentration an der Tropfenoberfläche genau der Dampfkonzentration der nicht gesättigten, aber wärmeren Umgebung. Es gibt keinen Konzentrationsgradienten mehr und kein Wasserdampf wird mehr von der Oberfläche weg transportiert. Die Verdunstung ist eingestellt. Es findet kein Phasenwechsel mehr statt. Der Tropfen kühlt nicht weiter ab.

Das Wissen, dass an der Kontaktlinie eines Tropfens am meisten verdunstet, führt einerseits intuitiv zu dem richtigen Schluss, dass dort auch die meiste Energie benötigt wird, verführt andererseits aber auch intuitiv zu dem falschen Schluss, dass die Kontaktlinie dadurch die kälteste Stelle des Tropfens ist. Die lokalen Massenstromdichten entscheiden nicht über die Temperaturverteilung. Stattdessen müssen die Energieflüsse betrachtet werden. Der Tropfen wird hauptsächlich durch das Substrat mit Energie versorgt. Meistens leitet das Substrat dabei Wärme um mehrere Größenordnungen besser als der Tropfen. Der Phasenwechsel selbst geschieht deutlich schneller als der Abtransport des Dampfs. Die Energieversorgung stellt also kein Hindernis dar. Flaschenhals bei der Verdunstung ist die Diffusion in der Gasphase. Die Kontaktlinie hat so in guter Näherung dieselbe Temperatur wie das Substrat. Die Kappe in einem dicken Tropfen ist hingegen viel weiter entfernt vom Substrat und der thermische Widerstand ist hier der höchste im ganzen Tropfen. Damit ist die Kontaktlinie die wärmste Stelle der Oberfläche und die Kappe die kälteste. Die Temperatur zwischen ihnen steigt streng monoton.¹⁶¹

Xu u. a.¹⁸³ geben eine analytische Näherungslösung für die Temperaturverteilung auf der Tropfenoberfläche. Sie setzen den Wärmestrom, der von der Substratunterseite zur Tropfenoberfläche durch Leitung transportiert wird gleich dem Wärmestrom, der zum Phasenwechsel benötigt wird.

3.1 Temperaturverteilung im Tropfen . .	27
3.2 Marangoni-Strömungen im Tropfen .	36
3.3 Kontrolle über Partikelablagerungen	40
3.4 Motivation und Ziele der Arbeit	47

* wet-bulb temperature

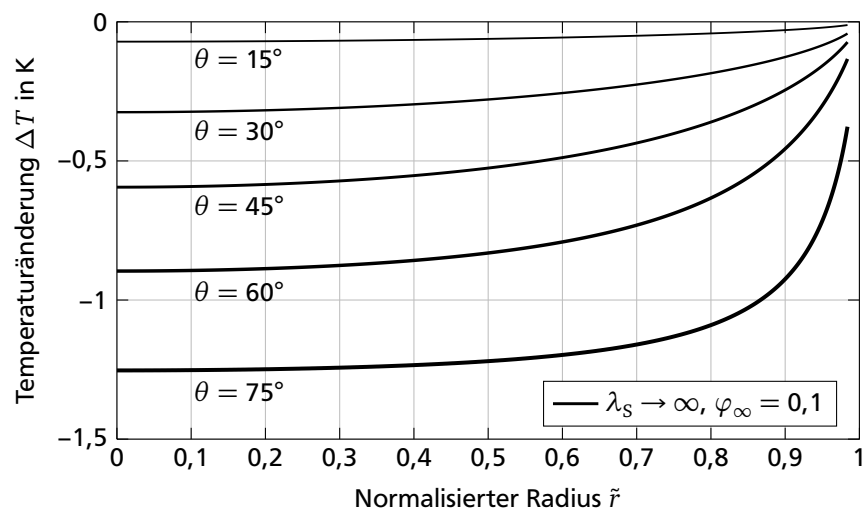
Sie gehen dabei in Tropfen und Substrat von eindimensionaler Wärmeleitung in axiale Richtung aus. Quantitativ richtige Ergebnisse werden daher nicht erwartet, erste qualitative Abschätzungen der Temperaturverläufe sind so aber möglich. In

$$T_{\text{FGG}}(\tilde{r}) = T_{\infty} + \dot{m}_{1\text{D}} \Delta h_v (1 - \tilde{r}^2)^{-\psi} (1 - \tilde{r}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} \left(\frac{h(\tilde{r})}{\lambda_F} + \frac{S}{\lambda_S} \right) \quad (3.1)$$

ist λ_S die Wärmeleitfähigkeit des Substrats, S die Dicke des Substrats, Δh_v die Verdampfungsenthalpie des Wassers, $\dot{m}_{1\text{D}}$ negativ und alle anderen Faktoren positiv, weswegen die Temperatur $T_{\text{FGG}}(\tilde{r})$ an der Tropfenoberfläche in jedem Fall niedriger ist als die Umgebungs- bzw. Substrattemperatur.

Der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Substrats soll erst im nächsten Abschnitt behandelt werden. Für ein unendlich gut leitendes Substrat ist der Tropfenfuß isotherm und hat Umgebungstemperatur. Auf der Oberfläche stellt sich das Temperaturprofil wie in Abb. 3.1 gezeigt ein. Der berechnete Tropfen hat bei 75° Kontaktwinkel ein Volumen von 500 nl und verdunstet mit einem konstanten Kontaktdurchmesser von 1,405 mm. Der abnehmende Kontaktwinkel ist ein Maß für den Verdunstungsfortschritt.

Abbildung 3.1
Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Oberfläche eines Tropfens mit KKR gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Änderung der Oberflächentemperatur zur Umgebungstemperatur $\Delta T = T_{\text{FGG}}(\tilde{r}) - T_{\infty}$ über den Tropfenradius. Genau an der Kontaktlinie $\tilde{r} = 1$ ist keine analytische Lösung berechenbar, siehe Kapitel 2.2.7. Veränderlicher Parameter ist der Kontaktwinkel als Maß für den Verdunstungsfortschritt. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats ist unendlich. Für einen dickeren Tropfen ist die Abkühlung größer.



Die lokale Verdunstungsmassenstromdichte $\dot{m}_{1\text{D}}$ für einen hemispherischen Tropfen ist, so wie sie in Gl. (2.27) aufgestellt wurde, nur abhängig von der Dampfmassenkonzentration in der Umgebung. Die Gleichung lässt sich auch schreiben als

$$-\dot{m}_{1\text{D}} = \frac{D_{\text{DL}}}{R} (\rho_{\text{Dsat}\infty} - \varphi_{\infty} \rho_{\text{Dsat}\infty}). \quad (3.2)$$

In der treibenden Konzentrationsdifferenz wird zwar richtigerweise davon ausgegangen, dass die Luft an der Tropfenoberfläche gesättigt ist, verein-

fachenderweise aber die Umgebungstemperatur als Bezugstemperatur für die Sättigung genommen und nicht die tatsächliche Temperatur an der Tropfenoberfläche. Die Abkühlung an der Tropfenoberfläche ist bei rein diffusionsgetriebener Verdunstung aber nicht vernachlässigbar.¹⁴⁷ Die Gleichung wird zu

$$-\dot{m}_{1D} = \frac{D_{DL}}{R} (\rho_{DsatFGG}(\tilde{r}) - \varphi_{\infty} \rho_{Dsat\infty}). \quad (3.3)$$

Die Dampfsättigungsdichte der Umgebung $\rho_{Dsat\infty}$ wurde durch die lokalen Dampfsättigungsdichte $\rho_{DsatFGG}(\tilde{r})$ ersetzt. Durch diese wird die Konzentration an einer beliebigen Position der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche beschrieben. Die lokale Konzentration ist wiederum abhängig von der lokalen Temperatur, was durch das Gesetz für ideale Gase¹⁶¹

$$p_{Dsat} = \rho_{Dsat} \mathcal{R} T_D \quad (3.4)$$

beschrieben wird. Nach Kopplung der Konzentration mit der Temperatur folgt

$$-\dot{m}_{1D} = \frac{D_{DL}}{R\mathcal{R}} \left(\frac{p_{DsatFGG}(\tilde{r})}{T_{FGG}(\tilde{r})} - \varphi_{\infty} \frac{p_{Dsat\infty}}{T_{\infty}} \right). \quad (3.5)$$

Aus den Gln. (2.36) bis (2.38) lässt sich so die lokale Verdunstungsmassenstromdichte

$$-\dot{m}(\tilde{r}) = \frac{D_{DL}}{R\mathcal{R}} \left(\frac{p_{DsatFGG}(\tilde{r})}{T_{FGG}(\tilde{r})} - \varphi_{\infty} \frac{p_{Dsat\infty}}{T_{\infty}} \right) (1 - \tilde{r}^2)^{-(1/2 - \theta/\pi)} \quad (3.6)$$

in direkter Abhängigkeit von der lokalen Temperatur berechnen. Ganz korrekt wird die Abkühlung aber auch durch dieses Vorgehen noch nicht berücksichtigt. Gln. (3.2) bis (3.5) wurden für die globale Verdunstungsrate \dot{M} mit einer konstanten Tropfentemperatur hergeleitet. Die lokale Massenstromdichte ist dann daraus abgeleitet worden. Wenn anhand Gl. (3.6) nun die lokale Massenstromdichte in Abhängigkeit der lokalen Temperatur berechnet wird, gilt das Ergebnis für den Fall, dass die ganze Oberfläche auf die gleiche als lokal angenommene Temperatur abkühlt. Die lokal unterschiedliche Abkühlung wird nicht berücksichtigt. An der Kappe z. B. ist der Tropfen am kältesten. Die Kontaktlinie ist deutlich wärmer als die Kappe. Im Modell aber wird eine isotherme Oberflächentemperatur entsprechend der Kappentemperatur angenommen. Das Ergebnis für die globale Verdunstungsrate wird so maximal unterschätzt, ebenso die daraus abgeleitete Massenstromdichten. Die Berechnung ohne Abkühlung führt dagegen zu einer maximalen Überschätzung. Die tatsächliche Massenstromdichte an der Kappe wird zwischen den Lösungen für die Berechnung ohne Abkühlung und mit isothermer Abkühlung liegen. Der Vergleich von beiden lässt eine ungefähre Einordnung des wahren Werts

zu und hilft einzuschätzen, wie wichtig die Betrachtung der Abkühlung letztendlich ist.

Mit den Verhältnissen von Partialdruck zu Temperatur

$$\Theta_{\text{FGG}}(\tilde{r}) = \frac{p_{\text{DsatFGG}}(\tilde{r})}{T_{\text{FGG}}(\tilde{r})} \quad (3.7)$$

und

$$\Theta_{\infty} = \varphi_{\infty} \frac{p_{\text{Dsat}\infty}}{T_{\infty}} \quad (3.8)$$

lässt sich Gl. (3.6) auch schreiben als

$$-\dot{m}(\tilde{r}) = \frac{D_{\text{DL}}}{R\mathcal{R}} (\Theta_{\text{FGG}}(\tilde{r}) - \Theta_{\infty}) (1 - \tilde{r}^2)^{-\psi}. \quad (3.9)$$

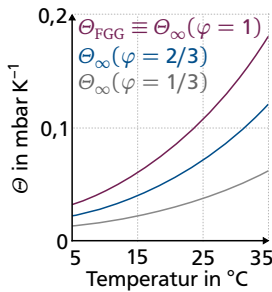


Abbildung 3.2
Verhältnis von Partialdruck zu Temperatur Θ über der Temperatur aufgetragen für die Tropfenoberfläche bzw. gesättigte Luft $\varphi = 1$ sowie die relativen Luftfeuchten $\varphi = 2/3$ und $\varphi = 1/3$: Die Differenz $\Delta\Theta = \Theta_{\text{FGG}} - \Theta_{\infty}$, abzulesen auf der Ordinate, beeinflusst direkt die Verdunstungsdauer. Bei höheren Temperaturen und niedrigerer Feuchte, ist die Differenz am größten und der Tropfen verdunstet somit am schnellsten.

Die Diffusion bleibt solange aufrecht erhalten, wie $\Theta_{\text{FGG}}(\tilde{r}) > \Theta_{\infty}$. Eine niedrigere Tropfentemperatur führt zu einer niedrigeren Verdunstungsrate, und das obwohl die Temperatur in Gl. (3.7) im Nenner steht und $\Theta_{\text{FGG}}(\tilde{r})$ auf den ersten Blick steigen müsste, wodurch die treibende Differenz größer werden würde. Der Sättigungsdruck verringert sich aber überproportional stark mit abnehmender Temperatur, weswegen auch $\Theta_{\text{FGG}}(\tilde{r})$ mit abnehmender Temperatur kleiner wird und damit die treibende Differenz. Mit steigender Temperatur wird die Spreizung der Kurven für Θ in Abb. 3.2 immer breiter, was bedeutet, dass $\Delta\Theta = \Theta_{\text{FGG}} - \Theta_{\infty}$ steigt. Da die Kontaktlinie wärmer ist als die Kappe, begünstigt, neben der Geometrie, auch die Temperaturverteilung eine dominante Kontaktlinienverdunstung.

3.1.1 Einfluss der Wärmetransporteigenschaften des Substrats

Auf einem unendlich gut wärmeleitendem Substrat bestimmt die Wärmeleitfähigkeit des Tropfens die Temperaturverteilung im Tropfen: die Kontaktlinie ist immer die wärmste Stelle, die Kappe die kälteste. Der Tropfen flacht während der Verdunstung zwar ab, was zu einer Verringerung des thermischen Widerstands zwischen Kappe und Fuß im Tropfen führt, er kann aber nie kleiner werden als der nicht vorhandene Widerstand des unendlich gut leitenden Substrats. Qualitativ wird sich daher nichts an der Temperaturverteilung im Tropfen ändern können – bei Betrachtung einer endliche Substratwärmeleitfähigkeit allerdings schon. Hu und Larson⁷⁴ haben numerisch berechnet, dass die Temperatur entlang der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche von der Tropfenkappe hin zur Dreiphasenkontaktlinie entweder streng monoton steigen oder fallen kann, was vom Kontaktwinkel des Tropfens abhängt. Hat der Tropfen anfangs noch einen größeren Kontaktwinkel und ist damit dicker als gegen Ende, ist der thermische Widerstand am höchsten und die Tropfenkappe die kälteste Stelle im ganzen Tropfen. Der thermische Widerstand des Tropfens wird mit

abnehmender Tropfendicke aber so klein, dass er ab einer bestimmten Dicke nicht mehr die Temperaturverteilung im Tropfen dominiert, sondern der Substratwiderstand. Ein umgekehrter Temperaturgradient stellt sich ein, mit der Kontaktlinie als kälteste Stelle im Tropfen und der Kappe als wärmste.

Ristenpart u. a.¹³⁴ haben darauf aufbauend ein kritisches Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Substrat und Tropfen bestimmt, das die Richtung des Temperaturgradienten vorhersagt. Xu u. a.¹⁸³ haben dieses Verhältnis um endliche Substrat- und Tropfendicken erweitert, wodurch nicht mehr die Wärmeleitfähigkeiten allein, sondern die thermischen Widerstände das kritische Verhältnis definieren. Larson⁹⁸ führt das dimensionslose Widerstandsverhältnis

$$\Lambda = \frac{S \lambda_F}{H \lambda_S} \quad (3.10)$$

ein. Für $\Lambda \gg 1$ dominiert der thermische Widerstand des Substrats die Temperaturverteilung. Die kälteste Stelle im Tropfen ist dann die Kontaktlinie. Ist $\Lambda \ll 1$, bestimmt der Widerstand innerhalb des Tropfens die Temperaturverteilung und der Temperaturgradient ist im Tropfen am größten, sodass die Kappe der kälteste Punkt ist.

Da die Höhe des Tropfens während der Verdunstung abnimmt, kann der Temperaturgradient ebenfalls seine Richtung ändern. Zhang u. a.¹⁹⁰ merken an, dass es unwahrscheinlich ist, dass ein Tropfen, bei dem die Temperaturverteilung von streng monoton steigend zu streng monoton fallend wechselt, bei Erreichen des Übergangswinkels exakt eine Temperatur über die ganze Oberfläche besitzt. Die Temperatur wird in diesem Übergangsbereich dann infolge instationärer Effekte kurzzeitig nicht streng monoton fallen oder steigen. In der längsten Zeit eines Tropfenlebens aber wird die Temperatur extrem an Kappe und Kontaktlinie und es gibt kein lokales Minimum oder Maximum dazwischen.

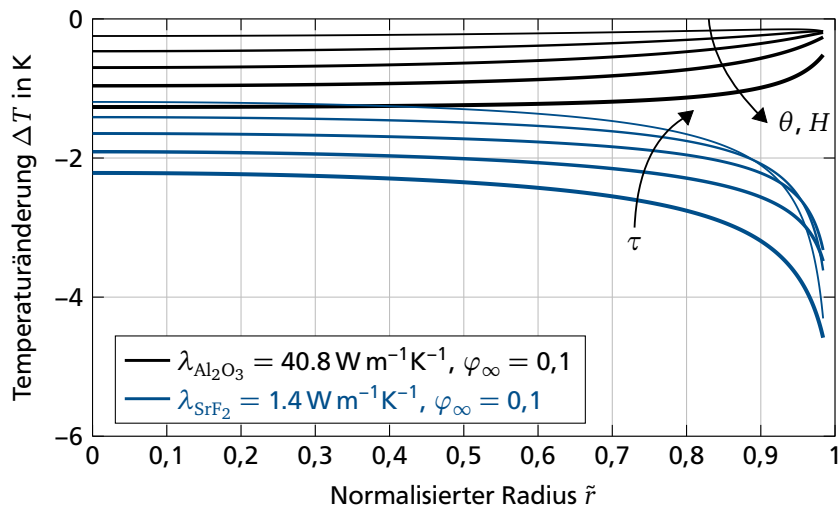
In Abb. 3.3 ist die Oberflächentemperatur eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Substraten gleicher Dicke dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir (Al_2O_3) ist ca. 29 mal höher als die von Strontiumfluorid (SrF_2), was selbst wiederum eine mehr als doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit wie Wasser ($\lambda_W = 0,6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) hat. Der Verdunstungsfortschritt wird durch einen abnehmenden Kontaktwinkel und abnehmende Tropfenhöhe modelliert. Das thermische Widerstandsverhältnis eines Wassertropfens mit 1,405 mm Durchmesser und einem Kontaktwinkel* zwischen 15° und 75° auf einem 1 mm dicken Substrat liegt für Saphir bei $0,08 > \Lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,03$ und für Strontiumfluorid bei $2,44 > \Lambda_{\text{SrF}_2} > 0,80$.

*Volumen zwischen 72 nl und 500 nl, Höhe zwischen 0,176 mm und 0,539 mm

Auf dem besser leitenden Substrat Saphir ist die Kontaktlinie die wärmste Stelle, die Kappe die kälteste. Für das schlechter leitende Substrat verläuft der Temperaturgradient umgekehrt. Die Energiezufuhr durch Wärmeleitung durch das Substrat ist jetzt deutlich schlechter und die zum Phasenwechsel benötigte Wärme dominiert das Temperaturfeld. In der Realität

Abbildung 3.3

Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Oberfläche eines Tropfens mit KKR gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Änderung zur Umgebungstemperatur für zwei verschiedene Substrate. Veränderlicher Parameter ist der Kontaktwinkel von 15° bis 75° als Maß für den Verdunstungfortschritt. Die Abkühlung auf dem schlechter leitenden Substrat ist größer. Der Temperaturgradient hat sich umgedreht ($\Lambda_{\text{SrF}_2} > 1$).



ist solch ein Verlauf nur qualitativ zu erwarten, da das eindimensionale Modell an der Dreiphasenkontaktlinie keine physikalisch exakten Ergebnisse liefern kann. Die Temperaturen an der Kappe hingegen lassen sich mit mehr Sicherheit vergleichen. Auf dem schlechter leitenden Substrat ist die Kappentemperatur deutlich niedriger und das trotz gleicher Tropfendicke und Tropfenwärmeleitfähigkeit.

Das dimensionslose Widerstandsverhältnis für den dicksten Tropfen auf Strontiumfluorid ist $\Lambda_{\text{SrF}_2}(\theta = 75^\circ) = 0,8 < 1$. Trotzdem ist die Kontaktlinie nicht die wärmste Stelle. Die analytische Lösung der Abbildung ist nicht gültig an der Kontaktlinie. Sie kann also nur als eine erste Abschätzung dienen. Ait Saada u. a.³ haben daher quasi-stationäre numerische Simulationen zum Einfluss der thermischen Eigenschaften eines Substrats und der Substratdicke auf die Verdunstung von gepinnten und ungepinnten Tropfen durchgeführt. Als zweidimensional rotationssymmetrisches Problem kann das Temperaturfeld im Tropfen über die Lösung der Fourierischen Wärmeleitungsgleichung

$$\Delta T = 0 \tag{3.11}$$

bestimmt werden. Die charakteristische Zeit für die Wärmeleitung ist mehr als eine Größenordnung geringer als die Tropfenverdunstungszeit. Daher kann nicht nur der Stofftransport, sondern auch der Wärmetransport als quasi-stationärer Prozess betrachtet werden.¹¹⁵

Ait Saada u. a.³ zeigen, dass der Tropfen mit steigendem thermischen Widerstand des Substrats stärker abkühlt und langsamer verdunstet, unabhängig davon, ob der Widerstand durch eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit oder größere Dicke des Substrats erhöht wird. Für alle betrachteten Substrate im Bereich von ideal isolierend bis ideal leitend ist die Tropfenkappe der kälteste Punkt, die Dreiphasenkontaktlinie der wärmste. Auf dem ideal leitenden Substrat ist keine Abkühlung der Kontaktlinie erkenn-

bar. Die Temperatur entspricht der Umgebungstemperatur. Der Temperaturgradient zwischen Kappe und Kontaktlinie ist der größte von allen untersuchten Substraten. Beim idealen Isolator hingegen ist kein Temperaturgradient im Tropfen erkennbar, Kappe und Kontaktlinie haben dieselbe Temperatur: die Kühlgrenztemperatur. Die Verdunstungsrate ist am langsamsten und nur deswegen nicht unendlich langsam, weil auch eine Wärmezufuhr von der Umgebung an die Flüssigkeit modelliert wurde. Die numerischen Berechnungen erlauben erstmalig auch die Betrachtung der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Am Tropfenfuß ist für alle Substrate zu keiner Zeit ein Temperaturgradient beobachtbar und die Temperatur der Kontaktlinie ist immer gleich der des Tropfenfußzentrums.

Lopes u. a.¹⁰³ haben numerisch die instationäre Wärmeleitung in Tropfen und Substrat untersucht. Sie haben imaginäre Materialien mit gleichem Wärmeeindringkoeffizient¹¹⁰

$$b = \sqrt{\lambda \rho c}, \quad (3.12)$$

aber stark unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit betrachtet. So konnten sie zeigen, dass für Substrate mit geringer Wärmekapazität c der Wärmeeindringkoeffizient* die Verdunstungsrate dominiert. Je höher der Wärmeeindringkoeffizient, desto schneller die Verdunstung. Der Wärmeeindringkoeffizient ist von denselben Materialeigenschaften abhängig, wie die Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda/\rho c$. Da die Temperaturleitfähigkeit neben der Wärmeleitfähigkeit noch die gespeicherte Wärme mitberücksichtigt, ist sie die relevante Wärmetransportgröße bei instationärem Verhalten (analog zur Wärmeleitfähigkeit bei stationärem Verhalten).

Ait Saada u. a.² ergänzen die Modelle um freie Konvektion in der Gasphase, zusätzlich zur Diffusion. Bei einem 25 °C warmen Substrat können sie keinen Unterschied zum rein diffusiven Modell feststellen, bei 70 °C hingegen schon. Konvektiver Stofftransport ist bei diesen Temperaturen demnach nicht zu vernachlässigen. Allerdings fehlen experimentelle Daten, um das Modell zu validieren und den Ergebnissen somit die nötige Sicherheit zu geben.

Murisic und Kondic¹¹⁵ berücksichtigen in ihren Modellen die Molekularbewegung beim Transport über die Phasengrenze und in der Gasphase. Dazu haben sie zwei verschiedene Verdunstungsmodelle entwickelt, von denen das eine unter bestimmten Bedingungen einen steigenden Temperaturgradienten an der Tropfenoberfläche vorhersagt, das andere aber einen fallenden. Welches Modell die richtigen Temperaturverläufe prophezeit und damit auch die entscheidenden physikalischen Effekte abdeckt, können sie nicht sagen. Auch ihnen fehlen die lokalen Temperaturdaten an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche, die zu einer korrekten Berücksichtigung des molekularkinetischen Widerstands an der Phasengrenze führen können.

*Der Wärmeeindringkoeffizient dient auch zur Bestimmung der Kontakttemperatur $T_K = T_1 + \frac{b_2}{b_1+b_2}(T_2 - T_1)$ zwischen zwei Körpern und erklärt, warum sich z. B. Holz bei Kontakt mit der Haut wärmer anfühlt als Metall der gleichen Temperatur.¹¹⁰

Die experimentellen Untersuchungen, die bisher zum Einfluss der Wärmeleitfähigkeit gemacht wurden, haben sich auf die Bestimmung der globalen Verdunstungsrate und der Temperatur in der Tropfenmitte konzentriert, nicht aber auf lokale Temperaturunterschiede an den Grenzflächen oder auf die Verdunstungsmassenstromdichten. David u. a.³⁹ untersuchen den Einfluss der thermischen Eigenschaften des Substrats auf die Verdunstung gepinnter Tropfen. Um nur die thermischen Eigenschaften bei gleichbleibenden Benetzungseigenschaften zu ändern, wird jedes Substrat aluminiumbeschichtet. Für alle Tropfen ist die Verdunstungsrate höher auf den besser leitenden Materialien. Für schlechter wärmeleitende Materialien beobachten sie eine stärkere globale Abkühlung. Dunn u. a.⁵⁰ bestätigen diese Beobachtungen numerisch und gehen weiter ins Detail, indem sie numerisch zeigen können, dass alle Substrate so dick sind, dass die Wärmeleitung im Substrat die Verdunstungskühlung an der Kontaktlinie stets kompensieren kann und der Tropfen an der Kappe am kältesten ist.

Sobac und Brutin¹⁵⁴ führen experimentelle Untersuchungen an beheizten Substraten durch und untersuchen den Einfluss der thermischen Eigenschaften des Substrats auf die Verdunstungsrate und die Kontaktwinkelentwicklung. Für deutlich höhere Temperaturen als Raumtemperatur können Sie so experimentell den Wärmeeindringkoeffizienten als die relevanteste aller thermischer Eigenschaften ausmachen.

3.1.2 Einfluss der Luftfeuchte

Die Luftfeuchte ist einer der bestimmenden Parameter der Verdunstung. Sie ist direkt proportional zur Verdunstungsrate, siehe Gl. (2.29), was so auch experimentell bestätigt ist.¹⁰² Die Temperaturverteilung nach Gl. (3.1) für ein unendlich gut leitendes Substrat und zwei verschiedene Luftfeuchten ist in Abb. 3.4 dargestellt. Je feuchter die Luft, desto geringer ist der Konzentrationsgradient und desto langsamer ist die Diffusion. Dementsprechend weniger Wassermoleküle wechseln die Phase, was zu einer geringeren Abkühlung des Tropfens führt. Prinzipiell folgt aus der geringeren Abkühlung zwar eine höhere Temperatur und daraus ein höherer Konzentrationsgradient, trotzdem steigt die Tropfenlebensdauer aber deutlich an, da bei den hier betrachteten Tropfen der Einfluss der Feuchte auf die Lebensdauer viel dominanter ist als der der Temperatur.

3.1.3 Einfluss der Konvektion

In den bisher erwähnten Modellen ist keine Konvektion als Wärmetransportart im Tropfen berücksichtigt worden, sondern ausschließlich Wärmeleitung. Im Tropfen treten aber unterschiedliche Strömungsphänomene auf. Die folgenden dimensionslosen Kennzahlen sollen abschätzen helfen, inwieweit Deegan-Strömungen, Auftrieb durch freie Konvektion, sowie Marangoni-Strömungen das Temperaturfeld im Tropfen beeinflussen.*

*Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Kontaktlinienbewegung als im Tropfen mögliche Strömung genannt. Da sie aber nur bei ungepinneten Tropfen auftritt, soll hier nicht näher auf sie eingegangen werden.

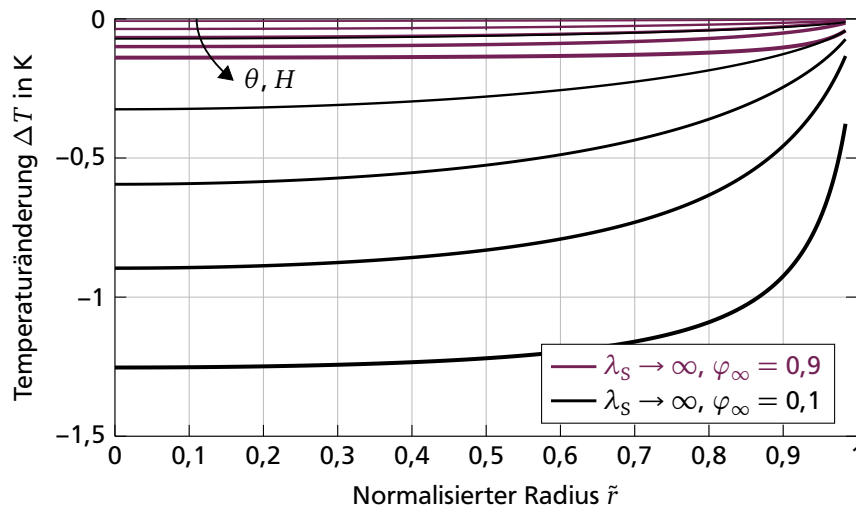


Abbildung 3.4
Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Tropfenoberfläche gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Temperaturänderung über den Radius für zwei verschiedene Luftfeuchten. Veränderlicher Parameter in beiden Fällen ist der Kontaktwinkel von 15° bis 75° in Schritten von 15°. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats ist unendlich. In der trockeneren Umgebung ist die Abkühlung deutlich größer. Es gibt keinen qualitativen Unterschied im Temperaturgradienten.

Der Einfluss der Deegan-Strömung kann anhand der thermischen Péclet-Zahl abschätzt werden

$$Pe_a = \frac{u_{Dee} R}{a_F} . \quad (3.13)$$

Die Péclet-Zahl beschreibt das Verhältnis von konvektiv zu konduktiv transportierter Wärme. Ist $Pe_a \ll 1$, dominiert Wärmeleitung im Tropfen und Konvektion kann vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeit der Deegan-Strömung kann mittels Gl. (2.39) berechnet werden und ergibt für Tropfen größer als 10° Kontaktwinkel $u_{Dee} = \mathcal{O}(10^{-5} \text{ m s}^{-1})$. Daraus folgt $Pe_a = \mathcal{O}(10^{-2})$; Wärmeleitung dominiert. Die Vernachlässigung der konvektiv transportierten thermischen Energie ist damit gerechtfertigt.

Das Auftreten freier Konvektion kann ebenfalls durch die Péclet-Zahl abgeschätzt werden. Ist die Geschwindigkeit unbekannt, kann der Einfluss auch durch Heranziehen der Rayleigh-Zahl

$$Ra = GrPr \quad (3.14)$$

betrachtet werden. Darin enthalten ist die Grashof-Zahl⁷

$$Gr = \frac{\rho_F(\tilde{r} = 0) - \rho_F(\tilde{r} = 1)}{\rho_F(\tilde{r} = 1)} \frac{gR^3}{\nu_F^2(\tilde{r} = 1)} , \quad (3.15)$$

die das Verhältnis von thermisch bedingter Auftriebskraft zur inneren Trägheitskraft beschreibt. $Pr = \nu_F/a_F$ ist die Prandtl-Zahl, g die Erdbeschleunigung und ν_F die kinematische Viskosität. Ist die Rayleigh-Zahl kleiner als die kritische Rayleigh-Zahl Ra_{krit} , wird Wärme hauptsächlich durch Leitung übertragen, ist sie größer, bestimmt die Auftriebskraft die Hydrodynamik im Tropfen und freie Konvektion tritt auf. Eine speziell für Tropfen definierte kritische Rayleigh-Zahl ist nicht bekannt. Für einen Zylinder mit adiabter Mantelfläche ist $Ra_{krit} = 1707$.⁸⁴ Bei den typi-

schen Temperaturdifferenzen zwischen Tropfenkappe und Kontaktlinie bei Raumtemperatur ist $Gr < 5$, $Pr < 10$ und damit $Ra < 50$. Freie Konvektion spielt – auch ohne die genaue kritische Rayleigh-Zahl für Tropfen zu kennen – wenn überhaupt nur eine untergeordnete Rolle.

3.2 Marangoni-Strömungen im Tropfen

Marangoni-Strömungen können entweder thermisch oder konzentrationsinduziert sein. Bei Reinstoffen allerdings können nur thermisch induzierte Marangoni-Strömungen auftreten. Diese *thermokapillaren Strömungen** können über die Marangoni-Zahl

$$Ma = -\frac{d\sigma_{FG}}{dT_{FGG}} \frac{|\Delta T_{FGG}|H}{\eta_F a_F} \quad (3.16)$$

*thermocapillary convection

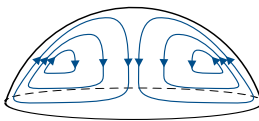


Abbildung 3.5
Marangoni-Konvektion in einem verdunstenden Reinstofftropfen: Die Kontaktlinie ist die wärmste Stelle und die Oberflächenspannung hier am niedrigsten. Die Kappe ist die kälteste Stelle und die Oberflächenspannung am größten. Die thermisch induzierten oberflächenspannunggetriebenen Strömungen verlaufen daher entlang der Oberfläche von außen nach innen.

abgeschätzt werden.⁹⁸ Die Marangoni-Zahl beschreibt das Verhältnis von Oberflächenspannungskräften zu viskosen Kräften. Falls $Ma < 100$, verhindern die viskosen Kräfte eine bewegte Tropfenoberfläche und Marangoni-Konvektion kann vernachlässigt werden.⁴⁷ Als charakteristische Länge wird häufig auch der Radius anstelle der Tropfenhöhe gewählt. Die Höhe ist gerade für gepinnte Tropfen aber die bessere Wahl, da die Zähigkeitskräfte bei einem immer flacher werdenden Tropfen weiter ansteigen müssen. Für die typischen Temperaturdifferenzen eines Wassertropfens mit $\Lambda \ll 1$ bei Raumtemperatur ist $Ma = \mathcal{O}(10^3)$. Marangoni-Strömungen können demnach nicht vernachlässigt werden. Es stellt sich die in Abb. 3.5 gezeigte theoretische Bewegung von der Kontaktlinie entlang der Tropfenoberfläche in Richtung Kappe ein, da die Oberflächenspannung infolge der inhomogenen Abkühlung in diese Richtung zunimmt. Die Geschwindigkeit der Marangoni-Strömung ist⁹⁸

$$u_{Mar} = Ma \frac{a_F}{H}. \quad (3.17)$$

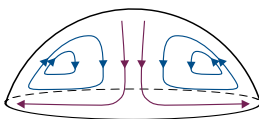


Abbildung 3.6
Überlagerungsform von Deegan- und Marangoni-Strömungen: Sind die Marangoni-Strömungen nicht stark genug, um die nach außen gerichteten Deegan-Strömungen zu dominieren, können die resultierenden Strömungen nicht auf die Bahn einer geschlossenen Konvektionsrolle gezwungen werden.

Daraus folgt für die Péclet-Zahl $Pe_a = MaR/H$. Der Wärmetransport korreliert also mit der Marangoni-Zahl und bewegt sich in derselben Größenordnung $Pe_a = \mathcal{O}(10^3)$. Wärmetransport durch Konvektion kann nicht vernachlässigt werden.

Die Marangoni-Strömungsgeschwindigkeit ist $u_{Mar} = \mathcal{O}(10^{-1} \text{ m s}^{-1})$. Diese ist deutlich größer als die Deegan-Strömung $u_{Dee} = \mathcal{O}(10^{-6} \text{ m s}^{-1})$, siehe Gl. (2.39), und kann diese komplett dominieren. Bei ausgewogeneren Geschwindigkeitsverhältnissen, z. B. infolge eines geringeren Oberflächenspannungsgradienten, überlagern und unterstützen die Marangoni-Strömungen die Deegan-Strömungen in Form wie in Abb. 3.6 gezeigt.^{8,22}

Trotz der Höhe der Marangoni-Strömungen werden sie oftmals vernachlässigt und die Berechnungen liefern dennoch plausible Ergebnisse – zumindest solange man mit Wasser rechnet. Da sich Wasser nicht wie theo-

retisch erwartet verhält und Experimente keine eindeutigen Ergebnisse liefern, ist das Auftreten von Marangoni-Strömungen in Wasser bis heute Gegenstand der Diskussion. Einer Meinung ist die Welt der Wissenschaften hingegen bei organischen Lösungsmitteln. Hier treten Marangoni-Strömungen sicher auf.

3.2.1 Organische Lösungsmittel

Savino und Fico¹³⁸ untersuchen hängende Tropfen organischer Lösungsmittel experimentell. Bei schneller verdunstenden Lösungsmitteln beobachten sie einen höheren Temperaturgradienten und eine stärker ausgeprägte Marangoni-Strömung. Hu und Larson⁷⁴ zeigen anhand numerischer Berechnungen, wie Marangoni-Strömungen in aufgesetzten Tropfen aussehen. Die Energiegleichung lösen sie jedoch noch ohne Konvektionsterm, sodass sich das Temperaturfeld nur infolge von Wärmeleitung einstellt. Hu und Larson⁷⁵ bestätigen die Berechnungen zur Geschwindigkeitsverteilung experimentell. Girard u. a.⁶⁰ haben Konvektion in der Energiegleichung berücksichtigt und berechnet, inwiefern die Marangoni-Strömungen das Temperaturfeld beeinflussen. Sie schlussfolgern aus ihren Ergebnissen, dass die Berücksichtigung von Wärmeleitung allein ebenfalls ausreicht. Marangoni-Strömungen führen zwar zur Bildung einer Konvektionsrolle, diese beeinflusst das Temperaturfeld innerhalb des Tropfens aber nur so gering, dass die Ergebnisse fast gleich denen ohne Konvektion sind. Hu u. a.⁷¹ kommen auf ein anderes Ergebnis. Sie zeigen, dass Konvektion nicht vernachlässigt werden darf und die Annahme von reiner Wärmeleitung als Transportart nur dann gerechtfertigt ist, wenn die Tropfen sehr flach sind. Zum einen ist der Temperaturgradient innerhalb des Tropfens dann kleiner, weil der thermische Widerstand zwischen Substrat und Kappe geringer ist, zum anderen sind die Deegan-Strömungen viel größer, wie Barmi und Meinhart⁸ erklären. Beides führt dazu, dass die thermokapillaren Strömungen, wenn überhaupt, nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Semenov u. a.¹⁴⁷ geben als Obergrenze, unterhalb derer Marangoni-Konvektion vernachlässigt kann, einen Kontaktradius von $R \leq 10 \mu\text{m}$ an, unabhängig vom Kontaktwinkel.

3.2.2 Wässrige Mischungen

Nicht mehr thermisch induziert, dafür aber genauso sicher, treten konzentrationsinduzierte Marangoni-Strömungen, auch *solutokapillare Strömungen** genannt, in binären Mischungen auf. Als Leichtflüchter soll ein kurz-kettiger Alkohol betrachtet werden. Der Oberflächenspannungsgradient entsteht hierbei nicht durch die Temperaturunterschiede infolge inhomogener Abkühlung, sondern dadurch, dass der Leichtflüchter mit der niedrigeren Oberflächenspannung, schneller verdunstet als der Schwerflüchter Wasser mit der höheren Oberflächenspannung. Hamamoto u. a.⁶⁶ erklären die Vorgänge beim Verdunsten einer gepinnten Mischung: Zuerst ist der Alkohol gleichmäßig an der Oberfläche verteilt. An der Kontaktlinie

*solutocapillary convection

verdunstet zwar mehr Gemisch und auch mehr Leichtflüchter als an der Kappe, die Versorgung der Kontaktlinie mit Leichtflüchter aber ist durch die Deegan-Strömungen gesichert. Die Kappe hingegen verarmt langsam an Leichtflüchter, da an diese Stelle kein Gemisch aus dem Innern nachgeführt wird. Die Oberflächenspannung an der Kappe steigt somit an. An der Kontaktlinie ist die Oberflächenspannung stets niedriger, da hier mehr Leichtflüchter als an der Kappe vorliegt. Der Oberflächenspannungsgradient führt zu einer Marangoni-Strömung entlang der Oberfläche von der Kontaktlinie weg in Richtung Kappe. Nachdem sich die Strömung eingestellt hat, wird abermals Leichtflüchter zur Kappe transportiert. Auf dem Weg entlang der Tropfenoberfläche verdunstet dieser jedoch wieder. Trotz der zur Kappe gerichteten Bewegung kann sich diese daher nicht mit Leichtflüchter anreichern. Der Konzentrationsgradient wird aufrecht erhalten, ebenso die Marangoni-Strömungen.

Die solutokapillaren Strömungen zeigen in die gleiche Richtung wie die thermokapillaren Strömungen (für den von den Autoren betrachteten und auch im Allgemeinen häufiger auftretenden Fall, dass die Kontaktlinie wärmer als die Kappe ist). Die thermokapillaren Strömungen, wenn sie denn in entsprechender Größenordnung sind, verstärken so die solutokapillaren Strömungen. Ueno und Kochiya¹⁷² beobachteten experimentell die Strömungen in reinem Wasser und Ethanol/Wasser-Mischungen. Aus dem Vergleich lässt sich zeigen, dass in Mischungen konzentrationsinduzierte Marangoni-Strömungen auftreten.

3.2.3 Ruhendes Wasser

Während das Auftreten von solutokapillaren Strömungen in Mischungen und von thermokapillaren Strömungen in organischen Lösungsmitteln eindeutig bestätigt ist, ist das für thermokapillare Strömungen in Wasser nicht der Fall. Das liegt an den unterschiedlichen Ergebnissen aus Theorie und Praxis. Aus denselben Gründen wie für die organischen Lösungsmittel, sollten thermokapillare Strömungen theoretisch auch in Wasser auftreten. In manchen Experimenten wird das so auch bestätigt. Häufig wird aber auch beobachtet, dass sie das nicht tun: Hu und Larson⁷⁵ beobachten keine Marangoni-Konvektion in Wasser und erklären das Fehlen selbiger mit der hohen Affinität von Wasser von Fremdkörpern kontaminiert zu werden. Larson⁹⁸ berechnet unter diesen Annahmen eine ca. 100-fach niedrigere Marangoni-Zahl als in der Theorie des reinen Fluids.

Duan u. a.⁴⁶ beobachten anfangs zwar noch thermokapillare Strömungen in Wasser, Thompson u. a.¹⁶⁸ aber revidieren diese Ergebnisse wieder und können die Beobachtung auf dichtegetriebene Konvektion zurückführen. Sie haben selbst bei $Ma = 27\,000$ keine Marangoni-Strömungen in Wasser beobachtet. Soltman und Subramanian¹⁵⁶ haben infolge höherer Temperaturen auch stärkere Strömungen gesehen, aber ganz explizit darauf verwiesen, dass nicht die thermokapillaren Strömungen stärker geworden sind, sondern nur die Deegan-Strömungen. Ueno und Kochiya¹⁷² sowie

Christy u. a.³⁶ haben reines Wasser mit binären Mischungen verglichen und im Wasser ausschließlich Deegan-Strömungen beobachtet.

3.2.4 Bewegtes Wasser

Xu und Luo¹⁸⁴ beobachten experimentell das Auftreten von Marangoni-Strömungen in flachen Wassertropfen. Xu u. a.¹⁸⁵ geben einen Kontaktwinkel von 40° als obere Grenze für ihre Theorie an, mit der sie das beobachtete Strömungsprofil bestätigen. Kim u. a.⁸¹ beobachten ebenfalls Marangoni-Strömungen in Wassertropfen. Sie berufen sich aber nicht auf thermisch induzierte Strömungen, sondern wieder auf die Kontaminationen des Wassers. Nur dass die Kontaminationen jetzt nicht die Marangoni-Strömung unterdrücken, sondern aggregieren und so einen Konzentrationsgradienten an der Tropfenoberfläche erzeugen, aus dem ein Oberflächenspannungsgradient entsteht, der wiederum eine Strömung induziert. Warum die Partikel an der Oberfläche aggregieren, ist in Kapitel 2.2.9 erklärt worden. Okubo¹²⁰ stellt fest, dass hydrophobe Partikel zu einer stärkeren Abnahme der Oberflächenspannung führen als hydrophile, da sie sich vermehrt an der Oberfläche sammeln. Casson und Johnson³⁰ beobachten direkt, wie aus einer inhomogenen Partikelansammlung oberflächenspannungsgetriebene Strömungen entstehen.

Ghasemi und Ward⁵⁸ finden experimentell und numerisch heraus, dass ihre Ergebnisse für die Verdunstungsrate eines Tropfens nur dann quantitativ übereinstimmen, wenn thermokapillare Strömungen im Modell mitberücksichtigt werden. Lu u. a.¹⁰⁴ entwickeln ein Modell und erhalten ebenfalls die beste Übereinstimmung mit ihren Experimenten, wenn Marangoni und freie Konvektion mit modelliert werden. Wieder werden aber keine Geschwindigkeits- oder Temperaturfelder verglichen, sondern lediglich die Volumenabnahme des Tropfens mit der Zeit. Bouchenna u. a.²² berücksichtigen zur Berechnung des Temperaturfeldes im Tropfen Wärmeleitung und Konvektion im Tropfen, beobachten Marangoni-Strömungen, validieren ihre Geschwindigkeitsfelder mit Experimenten, aber haben keine Möglichkeit auch die Temperaturfelder zu validieren, da es hierzu keine Daten gibt.

3.2.5 Nachweis mittels Kaffeeflecken

Ob bzw. wann thermokapillare Strömungen in Wasser auftreten, ist noch nicht vollständig geklärt. Thermokapillare Strömungen wie sie bis hierher beschrieben wurden, sind entlang der Oberflächen von außen nach innen gerichtet. Partikel, die sich normalerweise an der Kontaktlinie sammeln würden, um einen ringförmigen Fleck zu bilden, werden so wieder zur Mitte des Tropfens transportiert. Der Kaffeefleck wird homogener oder sogar kuppelförmig, siehe Abb. 2.22.

Kim u. a.⁸² und Zhang u. a.¹⁹² beobachten anhand von Kunststoffpartikeln, dass höhere Substrattemperaturen zu stärkeren thermokapillaren

Strömungen in Wasser führen, da die Temperaturdifferenzen im Tropfen hier größer sind. Sie erkennen das an der Form des Flecks. Zhang u. a.¹⁹² beobachten eine (wie für nach innen gerichtete Strömungen erwartet) Homogenisierung des Flecks mit höherer Temperatur. Kim u. a.⁸² stellen das genaue Gegenteil fest: Die Partikel sind bei höherer Temperatur deutlich inhomogener verteilt und es bildet sich ein ringförmiger Fleck. Die Strömungen sind bei beiden Autorengruppen die gleichen, nur argumentieren letztere so, dass die Strömung, die entlang des Substrats von innen nach außen verläuft, die Deegan-Strömungen unterstützt, was eine Ringbildung verstärkt statt kompensiert.

Soltman und Subramanian¹⁵⁶ haben bei ihren Experimenten ebenfalls eine verstärkte Ringbildung bei höheren Temperaturen beobachtet. Sie gehen in ihrer Begründung aber davon aus, dass keine Marangoni-Strömungen in Wasser auftreten und die Verstärkung einen anderen Hintergrund haben muss. Bei höheren Substrattemperaturen ist der Temperaturgradient innerhalb des Tropfens größer, weshalb auch die lokalen Verdunstungsmassenstromdichten sich stärker unterscheiden. Das wiederum führt zu stärkeren Deegan-Strömungen, wodurch mehr Partikel an den Rand transportiert werden. Das mag eine einfache, aber ausreichende Erklärung sein und nach dem Parsimonie-Prinzip* ist sie damit zu bevorzugen. Friederich u. a.⁵⁵ sehen ebenfalls einen stärkeren Ring mit höherer Temperatur, und fügen der Erklärung noch hinzu, dass die Viskosität mit der Temperatur abnimmt und die Partikel ungehemmter an den Rand transportiert werden können. Bhardwaj u. a.¹⁵ beobachten zum einen dominante Deegan-Strömungen in Wasser, sodass ein Ring entsteht und zum anderen dominante Marangoni-Strömungen in organischen Lösungsmitteln, sodass eine Kuppel geformt wird.

* auch bekannt als Sparsamkeitsprinzip oder als Ockhams Rasiermesser

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Tropfen, in denen Deegan-Strömungen dominieren, immer ringförmige Flecken hinterlassen. Kann damit auch konstatiert werden, dass ein homogener Fleck oder die Kuppel immer infolge dominierender Marangoni-Strömungen entsteht? Vermutlich nicht. Die Möglichkeiten zur Unterdrückung der ringförmigen Flecken sind nämlich zahlreich.

3.3 Kontrolle über Partikelablagerungen

Warum die Form des Kaffeeflecks kontrolliert werden muss, wurde bereits in Kapitel 1 diskutiert, wie er entsteht in Kapitel 2.2.8. Wie die Form kontrolliert werden kann, soll nachfolgend beschrieben werden. Wenn von „Kontrolle der Fleckform“ gesprochen wird, wird darunter meistens verstanden, wie ein vorliegender ringförmiger Fleck in einen homogen verteilten oder kuppelförmigen Fleck transformiert werden kann. Damit ein ringförmiger Fleck überhaupt entstehen kann, müssen verschiedene Kriterien erfüllt sein. Zwingende Voraussetzungen sind nach Friederich u. a.⁵⁵, dass der Tropfen mit Partikeln beladen ist, gepinnt wird und Kontaktlinienverdunstung dominiert. Die daraus resultierenden Strömungen

wirken sich in Form einer hydrodynamischen Kraft auf die Partikel aus. Auf einen Partikel wirken nach Sommer und Rozlosnik¹⁵⁷ und Bhardwaj u. a.¹⁵ noch weitere Kräfte, die die Form des Flecks mitbestimmen. Abb. 3.7 stellt den Versuch dar, eine Systematik in die Fleckenkontrolle zu bringen.

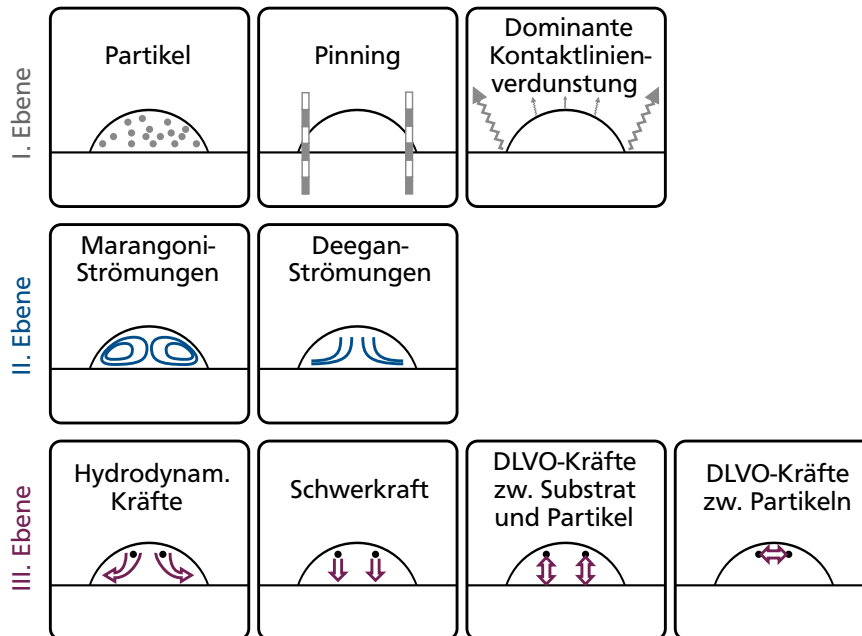


Abbildung 3.7
Kontrolle der Ablagerungsmuster auf den verschiedenen Ebenen: I. Ebene: Voraussetzungen für Kaffeeflecken, II. Ebene: Strömungsformen als Ursache der Flecken, III. Ebene: Kräfte auf die Partikel zur Kontrolle der Flecken

Die erste Hierarchieebene umfasst die beschriebenen Voraussetzungen für ringförmige Flecken. In der zweiten Ebene sind die Ursache der Flecken gelistet. Die Strömungen können erst dann auftreten, wenn die Voraussetzungen der ersten Ebenen erfüllt wurden. Die dritte Ebene zählt die Kräfte auf, die die Partikelbewegungen direkt manipulieren können und somit das Ablagerungsmuster bestimmen, wenn die verursachenden Strömungen bereits vorliegen. Die hydrodynamischen Kräfte nehmen dabei eine Sonderrolle ein, da sie eine direkte Folge der Marangoni- und Deegan-Strömungen sind und im Gegensatz zu den anderen Kräften auch nur von diesen beeinflusst werden.

Um den Fleck zu kontrollieren, gibt es Ansätze auf allen drei Ebenen. Kuang u. a.⁹² beispielsweise beginnen auf oberster Ebene und setzen auf Depinning als Strategie gegen den Ring, da eine bewegte Kontaktlinie keine Partikelanhäufung an nur einer Stelle zulässt. Deegan u. a.⁴¹ und Harris u. a.⁶⁷ verhindern eine dominante Kontaktlinienverdunstung, indem sie Tropfen mit einer Lochmaske abdecken. So wird ausschließlich Verdunstung an der Kappe erlaubt und an der Kontaktlinie unterdrückt. Die verursachenden Strömungen der zweiten Ebene treten so nicht auf. Die Massenausgleichsströmungen im Tropfeninnern finden stattdessen in Richtung der Kappe statt. Ein kuppelförmiger Fleck entsteht.

Bhardwaj u. a.¹⁵ setzen auf der untersten Ebene (exklusive der hydrodynamischen Kräfte) an. Sedimentieren die Partikel infolge der Schwerkraft zu Beginn der Verdunstung und dominieren die DIVO-Kräfte zwischen Substrat und Partikel, ergibt sich eine gleichmäßige Partikelverteilung.

Die mittlere Ebene beschreibt die Kontrolle über die Kaffeeflecken durch Manipulation der Partikelbewegungen über die hydrodynamischen Kräfte. Die Möglichkeiten hierzu sind vielfältig. Die für diese Arbeit wichtigsten Einflussfaktoren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

3.3.1 Beeinflussung der Deegan-Strömungen durch die Luftfeuchte

Die relative Luftfeuchte ist direkt proportional zur Massenstromdichte aus den Gln. (2.27) bis (2.36) und beeinflusst so die Deegan-Strömungen und damit das Kaffeefleckenmuster. In zwei kürzlich erschienenen Literaturüberlickern zum Thema Partikelablagerungen gehen aber weder Larson⁹⁸ noch Sefiane¹⁴¹ auf den Einfluss der Luftfeuchte ein. Der „Vater“ des Kaffeeflecks, Deegan⁴¹, sagt sogar, dass eine Veränderung der Luftfeuchte gar keinen Einfluss auf den Ring hat. Choi u. a.³⁴ gehen etwas mehr ins Detail und resümieren, dass eine Änderung der Feuchte keine Änderungen des Flecks auf einer qualitativen Skala hervorrufen kann. Auch Brutin²⁵ sieht immer die ringförmigen Ablagerungen bei unterschiedlicher Feuchte und nur marginale quantitative Unterschiede in den Mustern.

Erst wenige Autoren haben einen erwähnenswerten Einfluss der Luftfeuchte beschrieben. Chhasatia u. a.³³ beobachten experimentell, dass die Polystyrolflecken von Wassertropfen in feuchter Umgebung einen größeren Durchmesser haben als in trockener Umgebung. Trantum u. a.¹⁷⁰ beobachten ebenfalls vorbehandeltes Polystyrol in Wasser und stellen unterschiedlich starke Partikelansammlungen an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche fest. Bei hoher Luftfeuchte nimmt die Tropfenhöhe langsamer ab als in trockener Luft. Die Partikel im Tropfen aber sedimentieren immer gleich schnell. Nimmt die Höhe des Tropfens schneller ab als die Partikel sedimentieren, werden mehr Partikel von der Oberfläche absorbiert. Auch diese Partikel werden gegen Ende des Tropfenlebens zur Kontaktlinie transportiert und bilden den Ring. Es ist aber ein Unterschied im strukturellen Aufbau des Rings zu sehen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel ist abhängig von ihrer Masse, d. h. bei konstanter Dichte von ihrem Volumen. Die kleinsten Partikel sedimentieren dann am langsamsten und werden somit als Letzte an die Kontaktlinie transportiert. Der Ring besteht dann aus unterschiedlichen Schichten, wobei die innerste aus den kleinsten Partikeln aufgebaut ist. Ebenfalls anhand der Sedimentation erklären Mujawar u. a.¹¹⁴, dass sich bei langsamerer Verdunstung ihre wässrigen Tinten in feuchter Luft mehr Partikel über die gesamte Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche verteilen, da die Deegan-Strömungen nicht mehr so stark sind, dass sie die Partikel vermehrt an die Kontaktlinie transportieren können. Je feuchter die Luft, desto gleichmäßiger verteilen sich die Partikel. Je trockener die Luft, desto stärker

sind die hydrodynamischen Kräfte und desto ausgeprägter ist der Ring. Nicht nur einen quantitativen, sondern sogar einen qualitativen Einfluss der Feuchte beobachten Zhang u. a.¹⁹³ beim Einsatz von wässrigen Tinten. Bei trockener Luft bildet sich noch der typische Ring, bei sehr feuchter Luft ($\varphi = 0,98$) allerdings zeigt sich ein kuppelförmiger Fleck. Die Deegan-Strömungen werden hier dann soweit unterdrückt, dass die Sedimentation der Partikel zur Kuppelform des Flecks führt. Alle möglichen Fleckenformen können in diesen Veröffentlichungen auch ohne das Auftreten von Marangoni-Strömungen erklärt werden.

3.3.2 Beeinflussung der thermokapillaren Strömungen durch die Substratwärmetransporteigenschaften

Verdunstet ein organisches Lösungsmittel anstelle von Wasser, treten nicht nur Deegan-Strömungen, sondern auch Marangoni-Strömungen auf. Je nach Verhältnis der thermischen Widerstände, siehe Gl. (3.10), beobachten Ristenpart u. a.¹³⁴ entweder eine Umkehrung vom Ring zur Kuppel oder eine Verstärkung des Rings. Die Kuppel entsteht für den am häufigsten auftretenden Fall der „aufwärts“ gerichteten thermokapillaren Strömungen, d. h. entlang der Tropfenoberfläche von außen nach innen (Abb. 3.8). Die Partikel werden zwar unentwegt an die Kontaktlinie transportiert, lagern sich dort aber nicht ab, da die thermokapillaren Strömungen so stark sind, dass die Partikel wieder zum Tropfenzentrum transportiert werden. Es bildet sich ein kuppelförmiger Fleck. Die Autoren beobachten bei sehr schlecht wärmeleitenden Substraten, wie der Ring durch thermokapillare Strömungen verstärkt wird. Daraus schließen sie, dass die Kappe die wärmste Stelle im Tropfen sein muss und dass die Strömungen „abwärts“ gerichtet sind (Abb. 3.9). Die thermokapillaren Strömungen wirken bezüglich der Ringbildung dann unterstützend statt kompensierend.

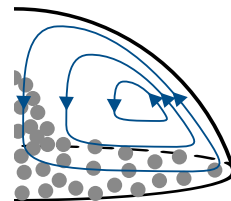


Abbildung 3.8
Aufwärts gerichtete Marangoni-Strömungen: Die Partikel bilden einen kuppelförmigen Fleck.

3.3.3 Beeinflussung der Marangoni-Strömungen durch Mischungen

In Mischungen dominieren konzentrationsgetriebene Marangoni-Strömungen. Majumder u. a.¹⁰⁶ und Talbot u. a.¹⁶⁵ beobachten die Homogenisierung des Flecks in binären Tropfen, in denen die Strömungen aufwärts gerichtet verlaufen. Die solutokapillaren Strömungen verlaufen in dieselbe Richtung wie die thermokapillaren, die Homogenisierung kann durch die gleichen Ablagerungsmechanismen erklärt werden. Zhang u. a.¹⁹³ betrachten Mischungen mit Wasser als Leichtflüchtler. Die resultierenden abwärts gerichteten Strömungen unterstützen die Entstehung ringförmiger Ablagerungen bei Verdunstung in trockene Luft. In feuchter Luft verdunsten beide Komponenten der Mischung so langsam, dass die Schwerkraft die Fleckenform dominiert. Es entsteht eine Kuppel, da die Partikel in erster Linie sedimentieren und weder Deegan- noch Marangoni-Strömungen die Partikel an den Rand transportieren.

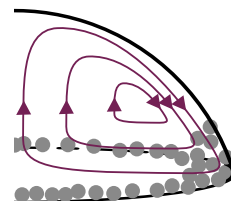


Abbildung 3.9
Abwärts gerichtete Marangoni-Strömungen: Die Partikel bilden einen ringförmigen Fleck.

Kim u. a.⁸⁰ und Dou u. a.⁴⁵ untersuchen selbst hergestellte Tinten auf Wasserbasis. Der ringförmige Fleck wird durch die Marangoni-Strömungen mal verstärkt, mal kompensiert, was an der sehr individuellen Natur der Tinten liegt. Außer der Tatsache, dass Marangoni-Strömungen auftreten, können keine generellen Erkenntnisse aus den Ergebnissen für die Tinten abgeleitet werden.

3.3.4 Partikeleinfluss

So gerne man die unterschiedlichen Fleckenarten nur durch die Unterteilung in aufwärts und abwärts gerichtete Strömungen erklären könnte, so einfach ist es nicht. Christy u. a.³⁶ untersuchen Marangoni-Strömungen in Tropfen, können ihre Beobachtungen aber nicht verallgemeinern, da jedes Kolloidsystem zu stark von seiner individuellen Zusammensetzung abhängt. Form, Größe, Dichte und Konzentration der Partikel beeinflussen die Partikelbewegungen. Allein diese Parameter eröffnen schon unzählige Möglichkeiten zur Fleckenmanipulation, in Kombination mit reinen Flüssigkeiten, Mischungen oder komplexen Fluiden werden es Myriaden. Eine strikte Ordnung in diese Mannigfaltigkeit zu bringen ist alles andere als triviale Fleißarbeit. Hier wird der Versuch daher nur so lange gewagt, bis gezeigt werden kann, dass nur sehr schwer allgemein gültige Aussagen getroffen werden können, solange Partikel im Tropfen vorliegen. Nachfolgend werden kolloidale Dispersionen betrachtet. Die dispergierte Phase (Partikel) liegt dabei per definitionem fein verteilt im Dispersionsmedium (Flüssigkeit) vor. Partikel/Flüssigkeit-Kombinationen, die von Natur aus keine Dispersion bilden würden, sondern ein getrenntes Gemisch (z. B. hydrophobe Partikel in Wasser), werden so vorbehandelt, dass die Partikel dennoch dispergieren.

Partikelkonzentration

Orejon u. a.¹²³ beschreiben, dass ein Wassertropfen, der nicht gepinnt wird und mit KKW verdunstet, durch Hinzufügen von Titanoxidpartikeln auf einmal ein stick-slip-Verhalten aufweist. Wird die Partikelkonzentration erhöht, wird auch das Partikel-induzierte Pinning stärker, die Abstände zwischen den slip-Phasen werden größer und das Verhalten ändert sich immer weiter Richtung KKR-Modus. Die bloße Anwesenheit von Partikeln kann somit das grundlegendste Verdunstungsverhalten ändern.

Partikelgröße

Sangani u. a.¹³⁷ stellen fest, dass kleinere Partikel aus vorbehandeltem Polystyrol (PS) mit 1 µm Durchmesser problemlos in Richtung Kontaktlinie transportiert werden können, um dort dann einen Wassertropfen zu pinnen, während größere Partikel mit 10 µm Durchmesser schneller sedimentieren und nicht so einfach an den Rand transportiert werden. Die Dreiphasenkontaktlinie ist in diesem Fall viel beweglicher und der Tropfen

zieht sich zusammen. Es entsteht ein gleichmäßigerer Fleck. Bei Partikelgrößen zwischen diesen beiden entscheidet die Konzentration darüber, ob der Tropfen gepinnt wird oder nicht und welche Fleckenform daraus resultiert.

Weon und Je¹⁷⁹ vergleichen „Nanopartikel“ aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit 0,1 µm Radius mit „Mikropartikeln“ mit 1 µm Radius. Als Flüssigkeit benutzen sie Alkane. Thermokapillare Strömungen treten auf und die Mikropartikel verteilen sich, wie im Falle einer aufwärts gerichteten Strömung erwartet, nicht ringförmig, sondern gleichmäßig. Je mehr Partikel im Tropfen vorliegen, desto weiter weg entfernt sich der Fleck von der Ringförmigkeit bis sich eine Kuppel bildet. Die Nanopartikel hingegen führen zur Ringbildung. Wie in Abb. 3.6 bereits gezeigt, spielt die Kombination aus Deegan- und Marangoni-Strömung eine wichtige Rolle und kann die dispergierten Partikel unterschiedlich beeinflussen. In Gänze verstanden haben aber auch die Autoren nicht, warum die Muster so gegensätzlich sind. Die größeren Partikel, so wird vermutet, induzieren stärkere Marangoni-Strömungen als die kleineren.

Narayanan u. a.¹¹⁷ und Bigioni u. a.¹⁶ beobachten vorbehandelte Goldnanopartikel und eine Selbstorganisation dieser an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Das begründen sie damit, dass die Partikel sich im Tropfen aus Toluol durch Diffusion bewegen. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit langsamer als die Höhenabnahme des Tropfens, sammeln sich die Tropfen vermehrt an der Oberfläche des Tropfens und können sich von dieser nicht entfernen.

Partikelform

Yunker u. a.¹⁸⁹ vergleichen ellipsoidförmige Partikel aus Polystyrol mit kugelförmigen und beobachten gleichmäßigere Ablagerungsmuster bei den Ellipsoiden nach Verdunstung eines Wassertropfens. Die interpartikulären Wechselwirkungen sind viel ausgeprägter, sodass die Partikel sich nur schwerlich an die Kontaktlinie transportieren lassen und ein homogeneres Fleckenmuster bilden.

Partikeldichte

Trantum u. a.¹⁷⁰ machen in ihren Kolloidsystemen aus Polystyrol und Wasser die Sedimentationen als einen der Hauptfaktoren für die Fleckenbildung aus. Dichtere Partikel sedimentieren schneller als weniger dichte. Die Massenkräfte der dichteren Partikel können dabei viel höher als die hydrodynamischen Kräfte aus den Strömungen im Tropfeninnern sein, sodass die dichteren Partikel von diesen Strömungen nicht beeinflusst werden, die weniger dichten hingegen schon, selbst bei gleicher Form und Größe der Partikel. Die Fleckenmuster fallen entsprechend unterschiedlich aus. Haben die Partikel womöglich eine geringere Dichte als die

Tropfenflüssigkeit, sammeln sich die Partikel auch ganz ohne dem Auftreten von Marangoni-Strömungen an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche und lagern sich nach der Verdunstung somit bevorzugt im Tropfenzentrum ab.

Partikel-Substrat-Interaktion

Yan u. a.¹⁸⁷ stellen die Mobilität ihrer Polystyrolpartikel in den Vordergrund. Durch DLVO-Wechselwirkungen mit dem Substrat adhären die Partikel an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Wassertropfens auf einem vorbehandeltem Glassubstrat, sodass diese sich nicht mehr durch die Strömungen beeinflussen lassen. Bhardwaj u. a.¹⁵ stellen anhand einer Dispersion aus Wasser und Titanoxid fest, dass sich ringförmige Ablagerungen bilden, wenn der Anteil der repulsiven Coulomb-Kräfte an den DLVO-Kräften stärker ist als der Anteil der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte.

Partikel-Partikel-Interaktion

Bhardwaj u. a.¹⁵ beobachten ein gleichmäßiges Ablagerungsmuster aus Flokkulationen, wenn die interpartikulären Kräfte eine Rolle spielen (siehe Kapitel 2.2.9). Song und Yoo¹⁵⁸ beobachten gleichzeitig Cheerios-Effekt (siehe Abb. 2.25) und Kaffeefleckeneffekt bei verdunstenden Wassertropfen und nicht näher spezifizierten Partikeln. Die entstehenden Muster zeigen deutlich, wie unterschiedliche Partikel entweder von interpartikulären attraktiven Kräften dominiert werden und sich im Zentrum ablagern, oder von hydrodynamischen Kräften dominiert werden und sich am Rand sammeln. Das ermöglicht sogar die Trennung der verschiedenen Partikelarten. Dugyala und Basavaraj⁴⁸ können verstärkte ringförmige Ablagerungen von Eisenoxidpartikeln in Wasser beobachten, wenn die interpartikulären Wechselwirkungen repulsiv sind.

Partikellöslichkeit

Der folgende Abschnitt beschreibt keine kolloidalen Dispersionen mehr und ist daher nicht mit den vorangegangenen Einflüssen vergleichbar. Der Relevanz für die in dieser Arbeit unterschiedlichen untersuchten Messtechniken halber aber soll er dennoch erwähnt werden. Li u. a.¹⁰¹ beschreiben die Entstehung von Kaffeeflecken nach der Verdunstung von Wasser mit molekular gelösten Partikeln aus Metallsalzen oder Kohlenhydraten. Ein Kaffeefleck kann so erst dann entstehen, wenn so viel Flüssigkeit verdunstet ist, dass die lokale Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Zuerst geschieht dies an der Kontaktlinie. Während ein Tropfen mit ungelösten Partikeln frühzeitig gepinnt wird und einen ringförmigen Fleck bildet, passiert das hier erst, wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht ist und die ersten Partikel auskristallisieren. Insbesondere bei großen Kontaktwinkeln und

der Verdunstung mit zurückziehender Kontaktlinie wird die Lösungsgrenze erst spät erreicht. Von allen beschriebene Partikeleinflüssen, entspricht das Verdunstungsverhalten solch einer molekularen Dispersion am ehesten dem eines Reinstoffs.

3.3.5 Einfluss der Benetzungseigenschaften

Als abschließende Möglichkeit zur Kontrolle sollen die Benetzungseigenschaften des Substrats beschrieben werden. Sicherlich gibt es noch viele (mitunter noch nicht untersuchte) Einflussfaktoren, die Benetzungseigenschaften aber sind so grundlegend, dass sie als einzige noch kurz umrissen werden sollen. Die Benetzung wirkt sich direkt auf die Geometrie eines Tropfens und seinen Verdunstungsmodus aus. Auf erster Ebene wird damit das Selbst-Pinning manipuliert, auf zweiter Ebene die Deegan-Strömungen.

Kuncicky u. a.⁹³ untersuchen die unterschiedlichen Kaffeeflecken von Wassertropfen auf hydrophoben und hydrophilen Substraten. Auf einem hydrophilen Substrat wird der Tropfen gepinnt und verdunstet mit KKR. Die Autoren sehen einen ringförmigen Fleck. Auf dem hydrophoben Substrat sehen sie einen kuppelförmigen Fleck mit deutlich geringerem Durchmesser. Malaquin u. a.¹⁰⁷ erklären das dadurch, dass ein Tropfen auf einem hydrophoben Substrat einen größeren Kontaktwinkel hat und mit bewegter Kontaktlinie verdunstet. Die Wirkrichtung der Kapillarkräfte auf die Partikel an der Phasengrenze ist auf Grund des hohen Winkels zum größten Teil horizontal, siehe Abb. 3.10. Zudem sind die Deegan-Strömungen bei großen Kontaktwinkeln sehr schwach. Es findet keine Ablagerung an der Kontaktlinie statt und sobald der Tropfen sich zusammenzieht, werden die Partikel an der Phasengrenze mitbewegt. Es entsteht ein kuppelförmiger Fleck mit kleinerem Durchmesser. Wenn der Tropfen auf einem hydrophilen Substrat aufsitzt, ist er flacher und hat einen kleineren Kontaktwinkel. Die Kapillarkräfte wirken dann vermehrt in vertikale Richtung, die hydrodynamischen Kräfte aus den Deegan-Strömungen sind stärker, siehe Abb. 3.11. Die Partikel werden dadurch in ihrer Beweglichkeit so stark eingeschränkt, dass sie nicht mehr von der Kontaktlinie weg transportiert werden können und die Kontaktlinie festpinnen. Je weiter die Verdunstung voranschreitet, desto flacher ist der Tropfen und stärker ausgeprägt sind die genannten Effekte. Die ringförmigen Ablagerungen entstehen.

Kuang u. a.⁹¹ untersuchen Tropfen, die im stick-slide Modus verdunsten. Je niedriger der rückschreitende Winkel, desto länger ist die stick-Stufe und desto kleiner wird der kuppelförmige Fleck im Durchmesser und gleichzeitig größer in der Höhe.

3.4 Motivation und Ziele der Arbeit

Dehaeck u. a.⁴² bringen es auf den Punkt:

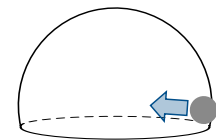


Abbildung 3.10
Partikelablagerungen auf einem hydrophoben Substrat: Die Kapillarkräfte auf den Partikel wirken in horizontale Richtung. Der Partikel wird bei zusammenziehender Kontaktlinie mitbewegt. Es entsteht ein kuppelförmiger Fleck.

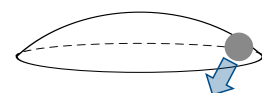


Abbildung 3.11
Partikelablagerungen auf einem hydrophilen Substrat: Die Kapillarkräfte auf den Partikel wirken in vertikale Richtung. Die Partikel pinnen die Kontaktlinie an das Substrat. Es entsteht ein ringförmiger Fleck.

An evaporating droplet sitting on a flat plate is a surprisingly rich problem [...] In our opinion, further progress has been slowed down by the absence of experimental techniques capable of testing existing models locally, as it is only the global evaporation rate averaged over a certain time period that was measured in most experiments.

Gebetsmühlenartig wiederholen alle Autoren ein gemeinsames Manko der Veröffentlichungen der letzten Jahre: Es fehlen experimentell ermittelte lokale Temperaturdaten. Ohne sie kann keine Entscheidung getroffen werden, welche Wärme- und Stofftransportmechanismen bei der Modellierung tatsächlich berücksichtigt werden müssen, da die Ergebnisse nicht validiert werden können. Das Wissen darüber aber ist essenziell, da die Verdunstungsdynamik maßgeblich vom Wärmetransport in Substrat und Tropfen beeinflusst wird.

Weiterhin konnte auch noch nicht abschließend geklärt werden, inwieweit Marangoni-Strömungen in Wasser existieren. Experimentell wird sowohl die Abwesenheit als auch das Auftreten der Strömungen dadurch bewiesen, dass dem reinen Tropfen zu Beobachtungszwecken Partikel zugemischt werden. Auf der einen Seite werden die Kontaminationen des reinen Wassers dann für Unterdrückung der Marangoni-Strömungen verantwortlich gemacht. Auf der anderen Seite induzieren die lokal unterschiedlichen Partikelaggregate einen Oberflächenspannungsgradienten, der die Marangoni-Strömungen wiederum erst hervorruft. Fakt ist nur, die Partikel beeinflussen die Verdunstung und solange Partikel im Tropfen vorliegen, können keine allgemein gültigen Aussagen getroffen werden. Es muss zuallererst Wasser als Reinstoff betrachtet werden. Das klingt nicht gerade nach wissenschaftlichem Neuland, entfernt man aber die Partikel aus einem Tropfen, findet man sich vor einem nicht trivialen Problem wieder: Es können so weder Strömungen visualisiert werden, noch können sich Kaffeeflecken formieren, die indirekt Rückschlüsse auf die Richtung der Marangoni-Strömungen zulassen. Um herauszufinden, ob Marangoni-Strömungen in reinem Wasser auftreten, versagen die konventionellen Messtechniken. Eine mögliche Alternative ist das Messen der lokalen Temperaturen, um daraus vergleichende Aussagen über die Deegan- und Marangoni-Strömungen zu treffen.

Ein weiteres ungelöstes Problem stellt die Konzentrationsverteilung in einem gepinnten binären Tropfen dar. Bei einem ungepinnten Tropfen, kann die Entwicklung der Grenzflächenkonzentration noch anhand des Kontaktwinkels bestimmt werden. Bei einem gepinnten Tropfen ist das jedoch nicht mehr möglich. Auch hierbei könnte die Kenntnis der lokalen Temperaturen helfen.

Ziel der Arbeit ist es, die Grenzflächentemperaturentwicklung eines aufgesetzten Tropfens zu messen und anhand dieser neu gewonnen Informationen die angesprochenen Lücken in der Literatur zu füllen. Da die

typischen Tropfen in der Regel nicht sehr groß sind ($R < 1 \text{ mm}$), ist eine örtlich möglichst hoch aufgelöste Messtechnik wünschenswert. Auch werden eher kleine Temperaturunterschiede erwartet ($\Delta T < 2 \text{ K}$), so dass die Temperaturlösung ebenfalls möglichst hoch sein sollte. Drei Punkte an den beiden Grenzflächen sind von besonderem Interesse und sollten daher untersucht werden können: die Tropfenkappe, das Tropfenfußzentrum und die Dreiphasenkontaktlinie. Dass experimentelle Temperaturdaten fehlen, ist nicht unbekannt. Dass sie immer noch nicht gemessen wurden, kann daher nur bedeuten, dass die passende Messtechnik entweder noch nicht auf Tropfen angewandt wurde oder noch nicht gefunden wurde. Als Funktionsnachweis einer neuen Messtechnik, die alle gestellten Anforderungen erfüllt, bietet sich die Messung bei unterschiedlichen Luftfeuchten an. Die erwarteten quantitativen Unterschiede hierbei sind so groß, dass eine geeignete Messtechnik sie in jedem Fall detektieren können muss. Als weitere zu untersuchende Parameter kommen die thermischen Widerstände des Systems in Frage, da diese neben dem quantitativen auch einen qualitativen Temperaturunterschied hervorrufen können. Das folgende Kapitel beschreibt

- die für das Messvorhaben generell in Frage kommende und existierenden Messtechniken,
- warum es bisher noch nicht gelungen, in dem geforderten Rahmen belastbare Temperaturdaten zu ermitteln,
- welche Messsysteme zur erfolgreichen Bewältigung dieser Aufgaben noch aufgebaut werden müssen und
- für welche Messtechnik sich letzten Endes entschieden wurde.



Stand und Evaluierung der Messtechnik



4.1 Infrarotthermografie an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche

Aufgesetzte Tropfen mit kleinen Bond-Zahlen sind von der Schwerkraft unbeeinflusst und kugelabschnittsförmig. Das reduziert nicht nur die Zahl der Einflussfaktoren auf die Verdunstung, sondern vereinfacht auch die Auswertung, weshalb fast immer Tropfen mit sehr kleinen Bond-Zahlen untersucht werden. Kleine Bond-Zahlen bedeuten aber auch kleine Tropfenradien und -höhen. Da die Temperaturen an verschiedenen Stellen der Grenzfläche von Interesse sind, müssen sie lokal getrennt voneinander aufgenommen werden, wozu eine Messtechnik mit entsprechend hoher örtlicher Auflösung benötigt wird. Die „Dicke“ der Dreiphasenkontaklinie ist so gering, dass sie mit den derzeit bekannten Messmethoden ohnehin nicht messtechnisch aufgelöst werden kann. Je besser aufgelöst die Messungen also sind, desto eher misst man die Kontaktlinientemperatur.

Die beiden Grenzflächen des Tropfens stellen unterschiedliche Anforderungen an die Messtechnik. Die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche ist eine gerade ebene Fläche mit nur einem translatorischen Freiheitsgrad in radialer Richtung. Und selbst innerhalb dieses Freiheitsgrads bewegt sich die Grenzfläche nur dann, wenn der Tropfen nicht gepinnt verdunstet. Infrarotthermografie (IRT) ist die optimale Messtechnik dafür. Sie ist nicht-invasiv, sodass der Tropfen ungestört verdunsten kann; Tropfenfußzentrum und Kontaklinie werden gleichzeitig und lokal getrennt voneinander aufgenommen und nach erfolgreicher Kalibrierung ist auch die Genauigkeit ausreichend hoch. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist, dass die IRT darüber hinaus eine etablierte Messtechnik ist. Implementierung und Grenzen der Messtechnik sind gut verstanden. Beschränkt man sich auf die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche, werden alle Anforderungen völlig kompromisslos erfüllt. Verschiedene Autoren haben bereits erfolgreich Messungen durchführen können. Tarozzi u. a.¹⁶⁶ messen als Erste die Temperatur eines Tropfens an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Dazu beschichten sie ein IR-durchlässiges Glas auf der Oberseite mit einer opaken Acrylfarbe. Von unten beobachten sie durch das Glas hindurch den Tropfenaufprall mit einer IR-Kamera. Die Kamera detektiert die Temperatur der Unterseite der Farbe. Aufgrund der geringen Dicke der Farbschicht, kann davon ausgegangen werden, dass diese Temperatur gleich der Temperatur des Tropfenfußes ist. Chatzikiyriakou u. a.³² verbessern den Beschichtungsprozess, indem sie eine noch dünnere Schicht aus intransparentem Aluminium mittels *physikalischer Gasphasenabscheidung** (PVD) aufbringen. Herbert u. a.⁷⁰ beschichten ihr Glas ebenfalls mittels

4.1 Infrarotthermografie an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche	51
4.2 Berührungslose Temperaturmess-techniken an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche	52
4.3 Kontaktthermometrie an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche	57
4.4 Evaluierung der Messverfahren	58

* physical vapor deposition

PVD. Sie erreichen eine Dicke von 800 nm bestehend aus zwei 400 nm dicken Schichten: eine schwarze, hochemittierende Schicht auf Chrombasis und eine pure Chromschicht zum Heizen ihres Substrats.

Für Aufnahmen der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche bzw. der Tropfenkappe gestaltet sich das Messvorhaben allerdings schwieriger. Die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche verändert während des Verdunstungsvorgangs ihre Form. Bei gepinnter Kontaktlinie wird der Kontaktwinkel immer kleiner und der Tropfen immer flacher. Die IR-Thermografie eignet sich nicht mehr ohne Einschränkungen, da sich Reflexions- und Transmissionsverhalten des Tropfens während der Verdunstung kontinuierlich ändern (mehr dazu in Kapitel 4.4).

Im Folgenden soll zusammengefasst werden, wie die Literatur mit dem Problem bisher umgegangen ist: recht spärlich und wenn überhaupt, dann auch noch sehr stiefmütterlich. Dehaeck u. a.⁴² sprechen selbst im Jahr 2014 noch von einer „handful of papers.“

4.2 Berührungslose Temperaturmesstechniken an der Flüssigkeit/ Gas-Grenzfläche

Die hier vorgestellten Messtechniken werden in berührungslose und kontaktierende Techniken unterteilt. Die berührungslosen Detektoren beeinflussen die Verdunstungsdynamik nicht, was sie somit immer zur ersten Wahl macht. Die Techniken sind allesamt optische Messtechniken. Die bildgebenden Temperaturmessverfahren werden zusammengefasst unter dem Begriff der *Thermografie*.

4.2.1 Infrarotthermografie

Weil die Infrarotthermografie für Messungen an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche so kompromisslos funktioniert, wurden mehrere Versuche unternommen, die Technik auch auf die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche anzuwenden. Girard u. a.⁵⁹ waren die Ersten. In ihrer Arbeit haben sie einen Wassertropfen von oben mit einer IR-Kamera betrachtet. Wie theoretisch vorhergesagt ist dieser an der Kappe am kältesten und am Rand am wärmsten. Einige Autoren haben die vielversprechend aussehende Technik weiterverfolgt, bis Carlomagno und Cardone²⁹ im Jahr 2010 erstmals kritischer darüber berichten. Ihre Abhandlung beinhaltet zwar keine Tropfenoberfläche, aber die Untersuchung eines Einzelmeniskus. Beide Experimente haben aber das Vorhaben gemein, Temperaturen an gekrümmten Flächen zu messen. Die Autoren prangern für die Messungen am Meniskus an, dass weder die Krümmung der Grenzfläche berücksichtigt wurde, noch die von der Dicke abhängige Transmission. Quantitative Temperaturmessungen seien so nicht möglich. Diese Argumente gelten eins zu eins auch für die Tropfenoberfläche.

Brutin u. a. ²⁷ betrachten wieder aufgesetzte Tropfen und stellen klar, dass ihre Vorgänger aufgrund der Transparenz der Flüssigkeiten keine Oberflächentemperaturen gemessen haben können. Sie selbst machen sich die Semitransparenz ihrer Flüssigkeit zunutze, indem sie so das Tropfeninnere untersuchen. Auch dort stellen sie aber nur qualitative Beobachtungen an.

Yakhno u. a. ¹⁸⁶, Sefiane u. a. ¹⁴³ sowie De Dier u. a. ⁴⁴ messen nach diesen eher kritischen Veröffentlichungen weiterhin Oberflächentemperaturen von Tropfen mittels IRT. Letztgenannte haben bei Betrachtung eines Wassertropfens von oben gezielt Kontaklinientemperaturen gemessen. Fehlende und ungenaue Informationen zu Kalibrierung und Messunsicherheit lassen an dieser Stelle allerdings keine Bewertung der Verlässlichkeit der Messergebnisse zu.

4.2.2 Photolumineszenzthermografie

Photolumineszenz entsteht, wenn die Elektronen eines Farbstoffmoleküls beispielsweise durch einen Laser angeregt werden und beim anschließenden Übergang in den Grundzustand wieder ein Photon emittieren. Absorption und Emission erfolgen bei unterschiedlichen Wellenlängen. Zwischen diesen liegt die sogenannte *Stokes-Verschiebung*.^{*} Die Lumineszenz wird in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterteilt und man spricht von *Laser-induzierter Fluoreszenz* (LIF) bzw. *Laser-induzierter Phosphoreszenz* (LIP). Ohne auf die genauen physikalischen Vorgänge dabei eingehen zu wollen, reicht es für die Anwendung der Temperaturmessung am Tropfen die Aufteilung in die beiden Phänomene anhand der Zeitdauer zu definieren, die ein Elektron braucht, um wieder auf den Grundzustand zu fallen. Diese liegt bei der Fluoreszenz im Bereich weniger Nanosekunden, bei der Phosphoreszenz im Bereich von Millisekunden bis hin zu Minuten. Einen detaillierten Einblick in die Grundlagen der Photolumineszenz gibt Lakowicz⁹⁶.

* Stokes shift

Wird der Laserstrahl zu einem Lichtschnitt aufgeweitet, können damit zweidimensionale Flächen ausgeleuchtet und zur Photolumineszenz angeregt werden. Die Intensität der Emission kann über Kameras gemessen werden, sodass auch die Photolumineszenz-Thermografie (PLT) den bildgebenden Messverfahren zugeordnet werden kann.

Bevor ein Farbstoff Photonen emittieren kann, muss er zunächst welche absorbieren. Aus der anregenden Strahlungsleistung bzw. Intensität I_{Anr} lässt sich die Intensität der Photolumineszenz berechnen zu⁹⁷

$$I_{\text{pho}} = I_{\text{Anr}} K \Phi \epsilon \rho \delta, \quad (4.1)$$

mit dem dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ in m^2kg^{-1} , der Quanteneffizienz Φ , der optischen Pfadlänge δ und dem Proportionalitätsfaktor K , der von der optischen Konfiguration abhängig ist. Die *Quanteneffizienz*

$$\Phi = \frac{Z_{\text{Pho}}}{Z_{\text{Abs}}} \quad (4.2)$$

beschreibt das Verhältnis von der Anzahl emittierter Photonen bei der Photolumineszenz Z_{Pho} zur Anzahl der absorbierten Photonen Z_{Abs} .

*Quenching

Die *Fluoreszenzlöschung** ist entscheidend für die Höhe der Quanteneffizienz. Allgemein sind in der Fluoreszenzlöschung alle Effekte enthalten, die einen Fluorophor dazu bringen, strahlungslos aus dem angeregten Zustand wieder in den Grundzustand zu wechseln, sowie die Effekte, die verhindern, dass der Fluorophor überhaupt erst in den angeregten Zustand übergehen kann. Die Fluoreszenzlöschung ist eine reversible Fluoreszenzänderung (im Vergleich zum *Bleichen*†, das irreversibel ist) und wird durch die Temperatur beeinflusst. Eine höhere Temperatur hat eine stärkere Fluoreszenzlöschung zur Folge. Die meisten temperatursensitiven Farbstoffe basieren auf diesem Effekt, was zur Folge hat, dass die Quanteneffizienz für die meisten Farbstoffmoleküle mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dieser Effekt ist dabei so stark, dass die bei einem Tropfen auftretenden typischen Temperaturdifferenzen messtechnisch aufgelöst werden können. Anregungsintensität, Pfadlänge, Proportionalitätskonstante und für die meisten Farbstoffe auch der Extinktionskoeffizient sind in guter Näherung unabhängig von der Temperatur, sodass von der Emission direkt auf die Quanteneffizienz und damit die Temperatur geschlossen werden kann. Die Anregung unterliegt jedoch vielen anderen Einflüssen, u. a. der in der Realität immer stattfindenden optischen Divergenz, was es praktisch unmöglich macht, die Anregung räumlich konstant zu halten und damit auch die Intensität an einem Ort.

†Bleaching

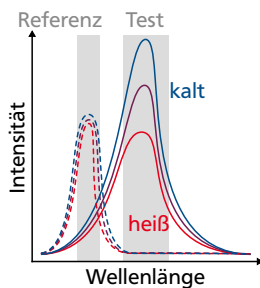


Abbildung 4.1

Two-color/two-dye DELIF: Die Emission des Testfarbstoffs (durchgezogene Linien) ist abhängig von der Temperatur, die Emission des Referenzfarbstoffs (gestrichelte Linien) nicht. Aus dem Verhältnis der beiden emittierten Intensitäten kann die Temperatur bestimmt werden.

Sakakibara und Adrian¹³⁵ haben ein PLT-Messsystem zur Bestimmung des dreidimensionalen Temperaturfeldes in Wasser aufgebaut. Um die Einflüsse der nicht konstanten Anregung auf die Emission zu eliminieren, betrachten sie jetzt zusätzlich zu dem eigentlichen Testfarbstoff noch einen Referenzfarbstoff. Die Quanteneffizienz der Referenz ist nicht temperaturabhängig, sodass für das Verhältnis von Testfarbstoff T zu Referenzfarbstoff R gilt:

$$\frac{I_{\text{Pho,T}}(T)}{I_{\text{Pho,R}}} = \frac{\Phi_{\text{T}}(T)\epsilon_{\text{T}}\rho_{\text{T}}}{\Phi_{\text{R}}\epsilon_{\text{R}}\rho_{\text{R}}} \mp f(I_{\text{Anr}}). \quad (4.3)$$

Der Referenzfarbstoff emittiert vorzugsweise in einem Spektralbereich weit entfernt von dem des temperaturabhängigen Farbstoffs, sodass diese messtechnisch gut getrennt voneinander aufgenommen werden können, beispielsweise durch einen semitransparenten Spiegel und zwei Kameras. Bei konstanten Massenkonzentrationen und Extinktionskoeffizienten kann aus einer Änderung des Verhältnisses der Emissionen dann direkt

auf die temperaturveränderliche Quanteneffizienz geschlossen werden. Nach geeigneter Kalibrierung kann aus der Quanteneffizienz die Temperatur bestimmt werden. Coppeta und Rogers³⁷ taufen dieses ratiometrische Messverfahren *dual emission laser-induced fluorescence* (DELIF), siehe Abb. 4.1.

Solange die temperaturunabhängige Referenz ein zweiter Farbstoff ist, spricht man von two-color/two-dye-Messungen. Hierbei werden die zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereiche der Emissionen der zwei unterschiedlichen Farbstoffe miteinander verglichen. Die Temperatursensitivität, das ist die Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur, ist hier von allen Verfahren am höchsten. Nachteil ist jedoch, dass die Emissions- und Absorptionbanden der beiden Farbstoffe nie perfekt getrennt werden können: Es kommt zum sogenannten *spektralen Konflikt*^{*} zwischen den Farbstoffen. Dabei absorbiert der eine Farbstoff die emittierte Strahlung des anderen, der dadurch zusätzlich wieder Strahlung reemittiert. Emittiert der Testfarbstoff wie in Abb. 4.2 beispielsweise in dem Bereich, in dem der Referenzfarbstoff absorbiert, hat eine Konzentrationsänderung des Testfarbstoffs nicht nur zur Folge, dass der Testfarbstoff mehr emittiert, sondern auch dass die Referenz mehr absorbiert und somit selbst wieder mehr emittiert – ohne dass sich was an der Konzentration des Referenzfarbstoffs geändert hätte. Das wiederum führt zu einem verändertem Intensitätsverhältnis und daraus falsch berechneten Temperaturen.

Die Konzentration kann in einem verdunstenden Tropfen niemals konstant gehalten werden. Die Konzentrationen ändern sich lokal wie auch global. Es ist nicht davon auszugehen, dass das im gleichem Maßstab geschieht, weshalb sich das Intensitätsverhältnis nach Gl. (4.3) ändern muss, ohne dass die Temperatur sich ändert. Deswegen und zusätzlich wegen des spektralen Konflikts, sind Temperaturentnahmen bei zwei eingesetzten Farbstoffen nur mit großer Messunsicherheit möglich, was bei den geringen im Tropfen auftretenden Temperaturdifferenzen einem Ausschlusskriterium gleich kommt.

Castanet u. a.³¹ haben sich daher für einen two-color/single-dye-Ansatz entschieden. Hier wird nur noch ein Farbstoff betrachtet, aber immer noch zwei Wellenlängenbereiche (Abb. 4.3). Die Emission des Farbstoffs besitzt eine spektral unterschiedliche Abhängigkeit von der Temperatur. Der weniger abhängige Bereich dient als Referenz. Auch bei nur einem einzigen Farbstoff gibt es aber eine Überlappung von Absorptions- und Emissionsbereich (Abb. 4.4). Dadurch reabsorbiert der Farbstoff von sich selbst emittierte Strahlung und reemittiert wieder. Besonders in längeren optischen Pfaden wird die *Selbstabsorption*[†] zu einem größeren Problem und ist abhängig von der Farbstoffkonzentration.

Lavieille u. a.⁹⁹ weiten das Konzept auf eine three-color/single-dye-Methode aus. Sie betrachten einen zusätzlichen dritten Wellenlängenbereich,

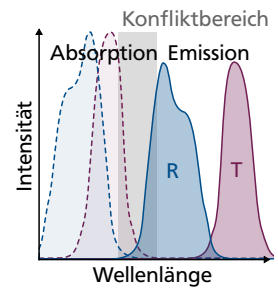


Abbildung 4.2
Spektraler Konflikt: Farbstoff R emittiert in dem Wellenlängenbereich, der von Farbstoff T absorbiert wird. Die zusätzliche Absorption führt zur Reemission des Farbstoffs.

^{*}spectral conflict, spectral cross-talk

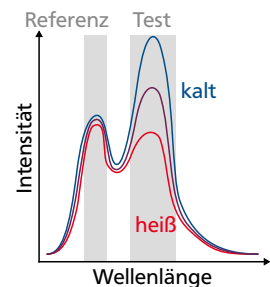


Abbildung 4.3
Two-color/single-dye DELIF: Ein Farbstoff besitzt zwei unterschiedlich temperaturabhängige Wellenlängenbereiche. Aus dem Verhältnis der beiden emittierten Intensitäten kann die Temperatur bestimmt werden.

[†]radiation trapping, signal trapping

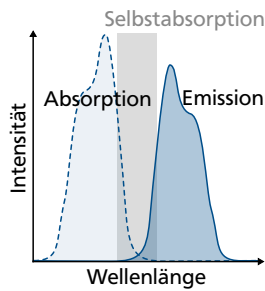


Abbildung 4.4
Selbstabsorption: In einem kleinen Bereich zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum kommt es zur Überlappung. Der Farbstoff absorbiert Strahlung von sich selbst, was zu zusätzlichen Reemissionen führt.

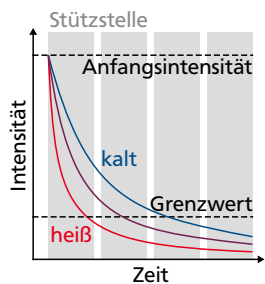


Abbildung 4.5
Messprinzip von FLIM: Die Intensität wird an bspw. vier Stützstellen gemessen und daraus der exponentielle Verlauf der Abklingkurve interpoliert. Aus dem Verlauf wird die Abklingzeit berechnet und daraus die Temperatur.

der spektral so gut getrennt ist, dass er keine Strahlung mehr reabsorbiert, sondern ausschließlich emittiert. Aus dem Vergleich der drei Banden untereinander eliminieren sie so nicht nur den Einfluss der Anregung, sondern auch den der Konzentration.

Die Zeit, die ein Molekül im angeregten Zustand verbringt bevor es wieder in den Grundzustand zurück fällt und ein Photon emittiert, ist die *Abklingzeit* eines Farbstoffs. Sie wird auch Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlebensdauer genannt. Wie schon die Intensität, ist auch die Abklingzeit temperaturabhängig.¹⁰ Die Intensität der Photolumineszenz

$$I_{\text{Pho}}(\tau) = I_{\text{Pho},0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right) \quad (4.4)$$

fällt mit der Zeit τ exponentiell ab. Ist der Wert der Intensität I_{Pho} auf $\exp(-1) \approx 37\%$ der Anfangsintensität $I_{\text{Pho},0}$ abgefallen, entspricht dieser Zeitpunkt genau der Abklingzeit τ^* . In der Praxis wird nicht der gesamte Intensitätsverlauf gemessen, sondern üblicherweise nur an vier oder acht diskreten Stützstellen (Abb. 4.5). Die Aufnahmezeit einer Stützstelle beträgt selbst nur wenige Nanosekunden. Aus diesen Werten wird die exponentiell verlaufende Abklingkurve interpoliert. Werden die Fluoreszenzabklingzeiten mit Hilfe eines Mikroskops gemessen spricht man von *fluorescence lifetime imaging microscopy*, kurz FLIM.

Das Messen von Fluoreszenzabklingzeiten stellt infolge der sehr kurzen aufzulösenden Zeiten eine hohe Herausforderung für die Messtechnik dar. Etwas „leichter“ ist es daher die deutlich längeren Abklingzeiten von Phosphoren zu messen. So messen Hu und Huang⁷² die Temperaturverteilung in einem gefrierenden Tropfen.

4.2.3 Gemeinsamkeiten mit der Strömungsvisualisierung

Dunand u. a.⁴⁹ machen auf eine weitere Schwierigkeit bei den optischen Temperaturmesstechniken aufmerksam: die optische Zugänglichkeit der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Sie stellen fest, dass der Krümmungseinfluss zu hoch ist für quantitativ belastbare Ergebnisse. Das Problem ist bei der Strömungsvisualisierung zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern in Tropfen schon länger bekannt, was im folgenden Abriss thematisiert wird.

Das Standardverfahren zur Messung von Geschwindigkeitsfeldern in Tropfen ist *particle image velocimetry* (PIV). Dazu werden Partikel im Tropfen kolloidal dispergiert. Der Tropfen wird dann von einer externen Lichtquelle beleuchtet und die Reflexionen der Partikel aufgenommen. Bei Betrachtung eines Tropfens von der Seite wirkt die Krümmung der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche wie eine Linse. Die Lichtbrechung führt zu Bildverzerrungen, die es schwer machen, das Tropfeninnere quantitativ zu vermessen. Daher gibt es nur wenige Untersuchungen des Tropfenlängsschnitts. Einen anderen Betrachtungswinkel wählen z. B. Christy u. a.³⁶ sowie Hamamoto u. a.⁶⁶ Sie betrachten einen aufgesetzten Tropfen von unten mittels

inversen Mikroskop und können durch die ebene Grenzfläche die Bildverzerrungen vermeiden. Xu und Luo¹⁸⁴ stellen das Ganze auf den Kopf und betrachten die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines hängenden Tropfens mittels aufrecht stehendem Mikroskop. Die Bewegung an der Grenzfläche ist damit gut erkennbar, ein Geschwindigkeitsprofil in axiale Richtung, wie u. a. Marangoni-Strömungen es hervorrufen, aber nicht.

Dafür muss der Tropfen dann doch zwingend von der Seite betrachtet werden. Kang u. a.⁷⁹ berücksichtigen die Brechung bei der Ermittlung der Geschwindigkeiten und korrigieren die Ergebnisse rechnerisch. He und Duan⁶⁸ entwickeln diesen Ansatz weiter und nehmen besondere Rücksicht auf die grenzflächennahen Bereiche, da die Informationen hier auch nach den korrigierenden Maßnahmen der Brechung immer noch keine belastbaren Ergebnisse liefern.

Ueno und Kochiya¹⁷² verzichten ganz auf PIV und verfolgen einzelne Partikel im Tropfen mittels *particle tracking velocimetry* (PTV). Talbot u. a.¹⁶⁵ setzen auf dieselbe Messtechnik und beobachten ein Geschwindigkeitsfeld. Trantum u. a.¹⁷⁰ greifen auf die optische Kohärenztomografie zurück. Auch hier führt die optische Brechung aber immer zu Messungenauigkeiten.

Jaijus und Singh⁷⁷ und Thokchom u. a.¹⁶⁷ betrachten den Tropfen seitlich mittels PIV. Brechungseffekte vermeiden sie dadurch, dass sie Brechung einfach erst gar nicht zulassen: Der Tropfen wird zwischen zwei Scheiben gequetscht und die Grenzfläche entsprechend begradigt. Der berührende Einfluss der Messtechnik ist offensichtlich. Letztgenannte Autoren messen zusätzlich die Temperatur der Tropfenkappe. Aber nicht optisch, sondern mit Thermoelementen, da auch sie feststellen müssen, dass optische Messtechniken wie IRT nicht ohne Weiteres zur Vermessung gekrümmter Oberflächen geeignet sind.

4.3 Kontaktthermetrie an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche

Typische Vertreter der Kontaktthermetrie (KT) sind flüssigkeitsgefüllte Thermometer, Widerstandthermometer (z. B. Pt100) und thermoelektrische Geräte (Thermoelemente). Alle Messwerkzeuge haben das gemeinsame Problem, die Probe berühren müssen, um Temperaturen zu messen. Um die Verdunstungsdynamik eines Tropfens nur minimal zu beeinflussen, muss das Thermometer möglichst klein ausfallen. Flüssigkeitsgefüllte Thermometer eignen sich nicht für die Mikrokontaktthermetrie (μ KT), da die Flüssigkeit immer von einer Glaskapillare umschlossen werden muss, welche komplett in das zu messende Medium eingebracht werden muss. So sind nur globale Messungen möglich, aber keine lokalen. Auch das Miniaturisieren von Pt100 Widerstandsthermometern funktioniert nicht, da der zu messende elektrische Widerstand von der Länge des Platindrahts abhängig ist und damit eine gewisse Mindestlänge notwendig ist. Die Drähte eines Pt100 Thermometers werden entweder gewickelt

* Details zum Aufbau eines Thermoelements und dessen Funktionsprinzip sind Kapitel 6.1.1 zu finden.

oder mäanderförmig gelegt, aber können nicht verkürzt werden und benötigen so ein nicht weiter reduzierbares Minimum an Platz. Einzig Thermoelemente lassen sich technisch auf die benötigten Ausmaße verkleinern. Ihr Messprinzip basiert auf dem Kontakt zweier elektrischer Leiter unterschiedlichen Materials.* Das funktioniert im mikroskopischen Maßstab genauso wie im makroskopischen.

Mikrothermoelemente (MTE) sind minimal-invasiv. Fang und Ward⁵³ untersuchen mit ihnen als Erste die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche eines Tropfens. Die Messstelle ist gelötet und U-förmig. Zum Einsatz kommen zwei unterschiedlich große Messspitzen. Mit einer 81 µm großen Messspitze stellen sie inakzeptable Messabweichungen fest. Erst ab Einsatz einer 25 µm großen Messspitze sind sie mit ihren Ergebnissen zufrieden. Der untersuchte Tropfen ist nicht auf ein Substrat aufgesetzt, sondern wird aus einem Flüssigkeitsreservoir herausgedrückt. Die verdunstende Flüssigkeit wird durch ein Nachfüllen aus dem Reservoir wieder kompensiert, sodass ein stationärer Tropfen beobachtet wird. Thompson u. a.¹⁶⁸ können mit einem sehr ähnlichen Aufbau nochmals bessere Ergebnisse an einem stationären Tropfen erzielen, Ghasemi und Ward⁵⁸ schließlich untersuchen einen aufgesetzten Tropfen. Der Aufbau des MTE hat sich in diesen Veröffentlichungen nicht verändert. Erst Auracher und Buchholz⁶ verbessern den Herstellungsprozess. Anstatt ihr MTE zu löten, wird die Messstelle gesputtert. Dadurch verringern sie den Durchmesser der Messspitze auf 16 µm.

David u. a.³⁹ und Sefiane u. a.¹⁴⁶ benutzen ein 250 µm dickes MTE zur Messung der Temperatur eines aufgesetzten Tropfens. Für lokal hoch aufgelöste Messungen ist das MTE damit schon zu groß. Sie interessieren sich aber auch nur für die globale Temperaturentwicklung eines Tropfens.

4.4 Evaluierung der Messverfahren

Inhärente Problematik aller kontaktierenden Messtechniken ist das Eindringen in den Tropfen. Die Interaktionen mit dem Fremdkörper können Veränderungen des Verdunstungsmodus eines Tropfens vom Reinstoffverhalten hervorrufen. Zusätzlich wird durch den Kontakt Wärme zwischen Tropfen und Messwerkzeug transportiert. Der Kontakt kann somit nicht nur zu offensichtlich falschen Messergebnissen führen, sondern im schlechtesten Fall sogar das Verdunstungsverhalten beeinflussen.

4.4.1 Vor- und Nachteile berührungsloser Messtechniken

Bei der Infrarotthermografie sind diese kritischen Probleme von vornherein ausgeschlossen. An der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche im Allgemeinen und der Dreiphasenkontaklinie im Speziellen hat sie aber dafür mit ihren ganz eigenen Schwierigkeiten zu kämpfen. Unter den aktuellen Veröffentlichungen zur IRT gibt es gefühlt genauso viele Autoren, die behaupten IRT können nicht zur Oberflächentemperaturbestimmung genutzt werden,

wie Autoren, die das Gegenteil behaupten. Nicht wediskutiert werden kann aber, dass die lokalen Strahlungseigenschaften eines Tropfens sich mit dessen Geometrie ändern. Für alle nicht opaken Materialien gilt das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz¹⁷⁶

$$\lg \frac{I_d}{I_0} = -\epsilon \rho \delta . \quad (4.5)$$

Es beschreibt den Transmissionsgrad bzw. die Durchlasszahl $d = I_d/I_0$ eines Körpers. I_0 ist die auf einen Körper treffende Strahlung und I_d der durchgelassene Strahlungsanteil. ϵ ist der dekadische Extinktionskoeffizient, welcher durch Absorptionskoeffizienten

$$\mu = \frac{1}{\lg(e)} \epsilon \rho \quad (4.6)$$

ausgedrückt werden kann. In diesem Fall wird das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz zu

$$\ln \frac{I_d}{I_0} = -\mu \delta . \quad (4.7)$$

Der Absorptionskoeffizient $\mu = f(\lambda)$ in m^{-1} ist eine Materialeigenschaft und ausschließlich von der Wellenlänge abhängig (bei einer ausgeklammerten Minderheit der Materialien auch von der Temperatur). Die Transmission selbst also ist eine Funktion von Wellenlänge und Dicke des Körpers*. Die Dicke, die die Strahlung gerade nicht mehr durchtreten kann, wird *Eindringtiefe*[†] genannt. Sie ist definiert als¹⁷⁵

$$\delta^* = \frac{1}{\mu} . \quad (4.8)$$

Daraus folgt für den zur Eindringtiefe gehörenden Transmissionsgrad $d^* = e^{-1} = 37\%$.

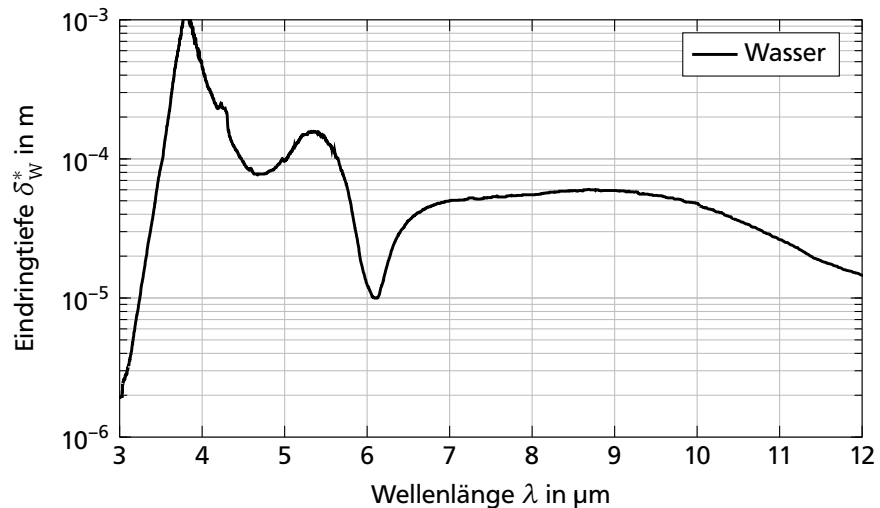
Das IR-Spektrum für Wasser ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Rohdaten beinhalten lediglich den Transmissionsgrad aufgetragen über die Wellenlänge¹¹⁹. Für die Abbildung wurde die Eindringtiefe aus dem Transmissionsgrad entsprechend der letzten beiden Gleichungen berechnet. Die Datenquelle gibt keine exakte Auskunft über die Dicke der Probe. Da zur Ermittlung des Transmissionsspektrums aber nach einem standardisierten Verfahren vorgegangen wurde, kann die geometrische Länge der Probe auf ca. 0,01 mm geschätzt werden.¹⁵¹ Der Brechungsindex von Wasser ist 1,33, sodass sich für die optische Pfadlänge $\delta_w = 0,0133 \text{ mm}$ ergibt.¹²⁴

*Wasser wird z. B. allgemein als durchsichtig wahrgenommen. Taucht man 10 m unter Wasser, sieht man jedoch schon kein rotes Licht mehr, ab 30 m kein gelbes mehr. Das Wasser wird mit zunehmender Tiefe immer blauer, bis ab 50 m völlige Dunkelheit herrscht.⁸⁹

†penetration depth

Da die Dicke nicht gemessen wurde, kann man sich nicht uneingeschränkt auf die quantitativen Werte des Spektrums verlassen, zumindest aber die

Abbildung 4.6
Eindringtiefe von Wasser im infraroten Wellenlängenbereich: Im Bereich um die $4\ \mu\text{m}$ dringt IR-Strahlung bis zu $1\ \text{mm}$ tief in Wasser ein. Die Eindringtiefe ist damit größer als die typische Tropfenhöhe.



Größenordnungen stimmen. Im mittelwelligen Infrarotbereich beträgt die Eindringtiefe zwischen $0,1\ \text{mm}$ und $1\ \text{mm}$, im langwelligen Bereich ca. $50\ \mu\text{m}$. Wird ein Wassertropfen mit einer Infrarotkamera beobachtet, beeinflusst die Strahlung aus einem Bereich bis zu dieser Tiefe unterhalb der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche signifikant die gemessene Intensität. Typische Tropfenhöhen sind geringer als $1\ \text{mm}$, im kontaktliniennahen Bereich noch deutlich weniger. Es wird auf jeden Fall an jeder Position Strahlung vom Substrat und aus dem Tropfeninnern durch den Tropfen transmittiert. Wie viel Strahlung reflektiert wird, ist dem Spektrum nicht zu entnehmen. Die Kamera selbst kann auch nicht unterscheiden, wie hoch die einzelnen Strahlungsanteile sind, da sie nur die Helligkeit detektieren kann. Reflexions- und Transmissionsverhalten eines Objektes müssen aber bekannt sein, um das von der Kamera detektierte Signal in eine emissionsbedingte Temperatur umzurechnen. Das kann über eine Kalibrierung geschehen. Da die Strahlungseigenschaften lokal unterschiedlich sind, müssen IR-Kameras in-situ kalibriert werden. Dies hat zur Folge, dass sich nach der Kalibrierung neben dem experimentellen Aufbau auch an der Geometrie des zu beobachtenden Objektes nichts mehr ändern darf. Aber genau das geschieht bei einem verdunstenden Tropfen. Die gesamte Tropfenlebensdauer über nimmt das Tropfenvolumen ab. Radius und/oder Kontaktwinkel verringern sich, sodass sich auch die Tropfengeometrie ändert.

Girard u. a. ⁵⁹ messen Temperaturen von Wassertropfen im langwelligen ($8\ \mu\text{m}$ bis $9\ \mu\text{m}$) IR-Bereich. Anstatt zu kalibrieren, nehmen Sie einen konstanten Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,96$ an. Aufgrund der oben genannten Gründe, kann diese Vorgehensweise nicht zu richtigen Ergebnissen führen. Auch wenn die Arbeit in dieser Richtung keine belastbaren Ergebnisse liefert, hat sie zum einen einen wichtigen wissenschaftlichen Diskurs über IRT angeregt und zum anderen offenbart sie zum wiederholten Male, mit welchem Nachdruck versucht wird, experimentelle Temperaturdaten zu gewinnen.

Der Versuch, Oberflächentemperaturen mithilfe der IRT zu messen, ist naheliegend. Die Messtechnik ist schnell installiert, liefert sofort (wenn auch nicht immer richtige) Ergebnisse und stört den Verdunstungsprozess infolge ihrer Berührungslosigkeit nicht. Das gilt nicht für alle optischen Messtechniken: Trotz der Berührungslosigkeit, greift PLT beispielsweise in das Verdunstungsgeschehen ein. Zum einen muss der Tropfen mit einem Farbstoff versehen werden, zum anderen muss dieser von einem Laser zur Lumineszenz angeregt werden. Das Laserlicht kann den Tropfen erwärmen. Weder durch den molekular dispers gelösten noch durch den kolloidal dispers gelösten Farbstoff wird ein Reinstoff betrachtet. Das Verdunstungsverhalten wird im schlimmsten Fall komplett auf den Kopf gestellt. Bei IRT Messungen wird das vermieden.

Der Vorteil von PLT gegenüber IRT hingegen ist der, dass das System nicht in-situ kalibriert werden muss. Alle Umgebungseinflüsse werden durch die ratiometrische Herangehensweise des Messverfahrens eliminiert. Sowohl PLT als auch IRT haben mit den Techniken der Strömungsvisualisierung gemein, dass gekrümmte Flächen und die Dreiphasenkontaktlinie nur schwierig bis gar nicht vermessen werden können. Der Ansatz, einen Tropfen durch zwei Scheiben so zu begrenzen, dass er von der Seite betrachtet eine ebene Grenzfläche hat, macht den Einsatz optischer Messtechniken zwar möglich, aber führt den ursprüngliche Grund dafür optische Messtechniken zu benutzen – die ungestörte Beobachtung des Verdunstungsprozesses – ad absurdum. Tropfen können im Falle eines durchsichtigen Substrats aber ungestört von unten betrachtet werden.

Wenn Intensitätsverhältnisse mittels two-dye-Methoden gemessen werden, ist der spektrale Konflikt so gut wie unvermeidbar. Die eine perfekte Farbstoffkombination, bei der die Spektren völlig getrennt sind und gleichzeitig eine gute Temperatursensitivität vorliegt, ist noch nicht gefunden worden. Auch kann der Konzentrationseinfluss nicht rechnerisch eliminiert werden, da sich bei der Verdunstung die Konzentrationen global und lokal ändern. Two-dye-Methoden eignen sich daher nicht für Temperaturmessungen im Tropfen.

Single-dye-Methoden wurden daraufhin entwickelt und alte Probleme wieder neu aufgedeckt: die Selbstabsorption. Das bereits erörterte Problem führte zur three-color/single-dye-Technik. Aber schon bei nur two-color/single-dye-Ansätzen ist die Temperaturauflösung deutlich schlechter als bei einer two-dye-Methode, da die Referenz nicht mehr konstant ist, sondern sich auch ein wenig mit der Temperatur ändert. Außerdem kann das Photolumineszenzsignal der beiden Wellenlängenbereiche nicht getrennt voneinander verstärkt werden, wie es mit einer gezielten Konzentrationserhöhung nur eines Farbstoffs bei two-dye-Methode noch möglich ist. Der Vergleich mit einer dritten Farbbande führt somit zu einer noch geringeren Temperaturauflösung und einem substantiellen Problem bei den geringen Temperaturunterschieden im Tropfen.

Der Einsatz von Phosphoren verspricht Abhilfe durch eine bessere Temperatursensitivität als bei Fluorophoren.¹²¹ Der experimentelle Aufbau ist jedoch etwas aufwendiger, da Phosphore hauptsächlich im ultravioletten Bereich absorbieren. Ein anderer Ansatz sind Farbstoffe, bei denen nicht mehr die Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz ausgenutzt wird, sondern die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten.⁴⁹

Sollte es einen Farbstoff mit geeigneter Temperatursensitivität geben, sind längst noch nicht alle Probleme beseitigt. Die Lichtschnitte selbst in den aktuellsten Veröffentlichungen sind bei seitlicher Betrachtung mit 200 μm ^{49,72} zu breit für Aufnahmen nahe der Phasengrenze oder Kontaktlinie. Der Laser kann zudem die Flüssigkeit lokal erwärmen. Und Labergue u. a.⁹⁵ haben sogar das Problem benannt, dass die Farbstoffmoleküle an der Tropfenoberfläche chemisch reagieren können: Monomere binden sich zu Dimeren. Dabei ändern sich sowohl die spektralen Eigenschaften als auch die Abklingzeiten. Der Gebrauch von Farbstoff macht aus dem ursprünglichen Reinstoff außerdem eine Lösung. Farbstoffpartikel können an den Grenzflächen lokal unterschiedlich koagulieren, konzentrationsinduzierte Strömungen können entstehen. Vor allem wird der Farbstoff aber als erstes an der Dreiphasenkontaktlinie die Löslichkeitsgrenze erreichen und einen Kaffeefleck bilden. Genau an eben jener Stelle, an der die Temperaturen mit am interessantesten sind.

4.4.2 Abschließende Gegenüberstellung und Auswahl der Messtechniken

Tab. 4.1 stellt die Stärken und Schwächen der einzelnen Messtechniken zusammenfassend gegenüber.

Tabelle 4.1
Vergleich der Messtechniken: Die eine ideale Messtechnik zur Erfüllung aller Anforderungen gibt es nicht.

Messtechnik	Nichtinvasiv	Grenzfläche	
		Flüssigkeit/Festkörper	Flüssigkeit/Gas
IRT	✓	✓	✗
PLT	✗	✓	✓
μKT	✗	✓	✓

Die perfekte Messtechnik für die Ziele dieser Arbeit gibt es nicht. PLT bleibt trotz der vielleicht meisten Nachteile dennoch reizvoll, da es die einzige Messtechnik ist, die es erlaubt, die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche optisch zu vermessen, vorausgesetzt die optischen Fehler können minimiert werden. IRT an gekrümmten Oberflächen ist theoretisch möglich, aber nur wenn Reflexion und Transmission direkt an der Grenzfläche zu null werden: der schwarze Strahler. Auch so kann die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche vermessen werden, nur gibt es kein Fluid, das im IR-Bereich vollständig als schwarzer Strahler betrachtet werden kann. Für die Temperatur an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche und Kontaktlinie gibt es bis

dato noch keine optische Messtechnik, die uneingeschränkt erfolgreich getestet worden wäre. Experimentelle Daten zu Tropfentemperaturen sind deshalb so rar, weil es nicht die eine Standardmesstechnik gibt, mittels derer „einfach“ Temperaturen gemessen werden können. Anders ist das zum Beispiel bei der Tropfengeometrie. Hierzu bietet die Industrie schon Komplettlösungen an. Die Temperaturmessungen sind dagegen wissenschaftliches Brachland, das noch erschlossen werden muss.

Neue Messtechniken müssen entwickelt werden, die die beschriebenen Probleme umgehen. Die folgenden drei Abwandlungen der vorgestellten Messtechniken wurde eingestuft, das größte Potential hierzu zu haben:

- PLT eines Tropfens mit geringer Farbstoffkonzentration und Betrachtung von unten durch die eben Grenzfläche,
- IRT eines Tropfens von oben ohne in-situ Kalibrierung. Nur für schwarze Strahler möglich,
- μ KT gekoppelt mit IRT.

Zu allen dreien sind erste Vorversuche durchgeführt worden, die die Machbarkeit bestätigen oder widerrufen sollen. Neben der Vorstellung der ersten Messergebnisse wird im folgenden Kapitel zudem die Neukonzeptionen der vorgeschlagenen Messtechniken, sowie deren Aufbau und Auslegung beschrieben.



Erprobung alternativer Messmethoden



5.1 Konfokale Photolumineszenzthermografie

Bei konventioneller PLT verhindern Abbildungsfehler durch Reflexionen an der gekrümmten Phasengrenze eine hohe Temperaturauflösung und die mehrere hundert Mikrometer dicken Lichtschnitte eine hohe örtliche Auflösung. Dies kann nur umgangen werden, wenn der optische Zugang durch die einzige nicht gekrümmte Phasengrenze erfolgt – die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche – und die Dicke des Laserstrahls reduziert wird. Ein Gerät, das beides kann, ist das inverse Konfokalmikroskop.

5.1.1 Versuchsaufbau am Konfokalmikroskop

Einen ausführlichen Überblick über Gerät und Technik geben Wilhelm¹⁸⁰ und Pawley¹²⁴. Die Grundlagen der PLT sind in Kapitel 4.2.2 erklärt worden. Hier soll das Prinzip von PLT im Konfokalmikroskop direkt in der Anwendung an einem aufgesetztem Tropfen erklärt werden. Ausgangsstoff ist ein Tropfen, in dem der fluoreszierender Farbstoff vollständig gelöst vorliegt. Die Auswahl der richtigen Konzentration des Farbstoffs ist ein Dilemma: Sie muss so niedrig sein, dass die Lösungsgrenze erst spät während der Verdunstung erreicht wird und das Verdunstungsverhalten einem Reinstoff so lang wie möglich ähnelt, gleichzeitig muss sie aber so hoch sein, dass die Fluoreszenzunterschiede des Tropfens mit der Temperatur so intensiv sind, dass sie auch detektiert werden können.

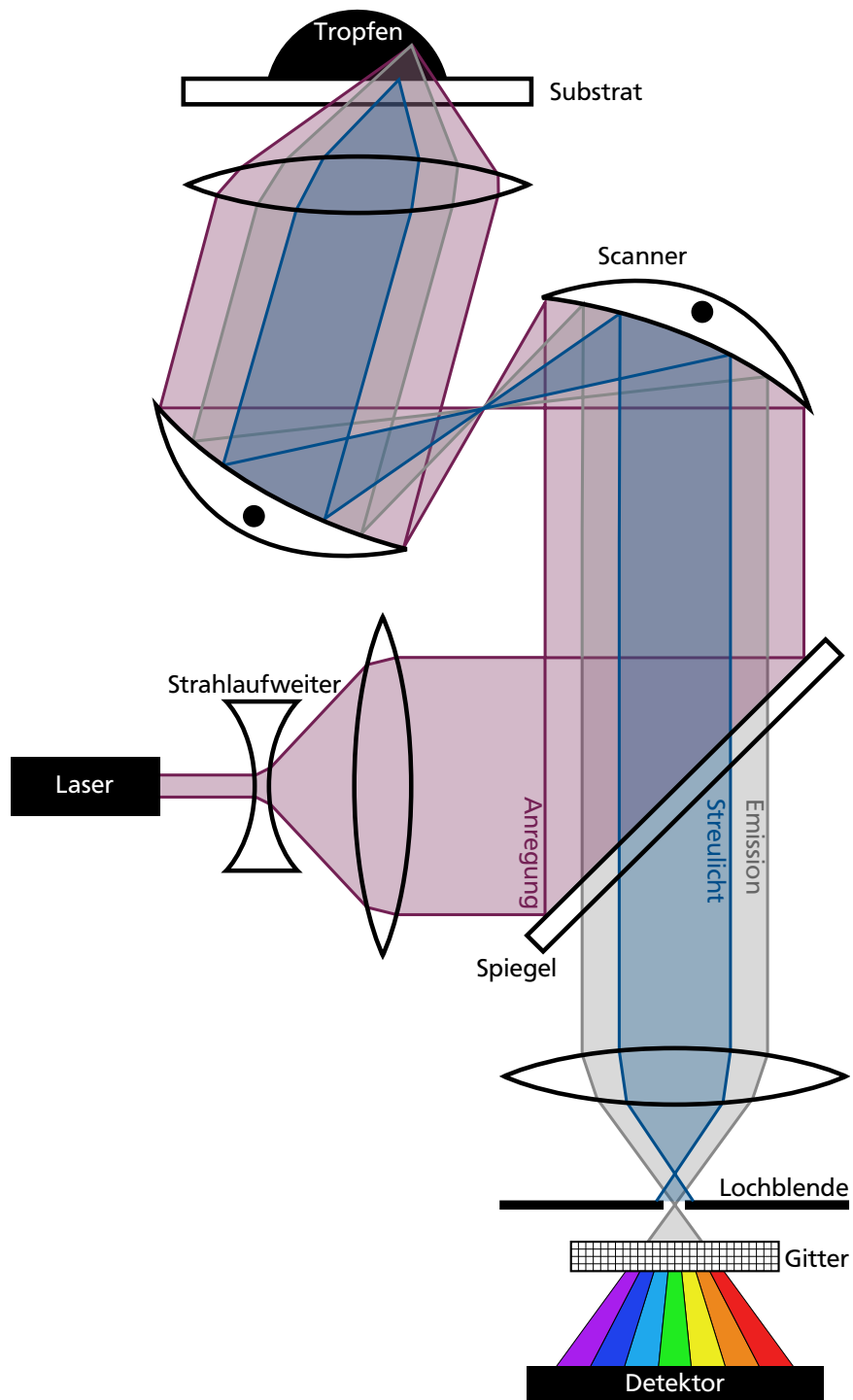
Damit der Farbstoff fluoreszieren kann, muss er von einem Laser angeregt werden. Nach Austritt aus dem Laser wird der Stahl zuerst aufgeweitet, an einem halbdurchlässigen Spiegel gerichtet reflektiert, durch einen Scanner umgelenkt, wieder gebündelt und auf einen kleinen Punkt im Tropfen fokussiert, Abb. 5.1. Nach dieser annähernd punktförmigen Anregung beginnt der Fluorophor zu emittieren. Die Emission folgt bis zum Spiegel exakt dem optischen Pfad der Anregung, wird dann am Spiegel aber nicht reflektiert, sondern transmittiert. Danach wird die Emission wieder gebündelt und trifft auf den Detektor. Vor dem Detektor ist eine Lochblende* montiert, die nur das Licht durchlässt, das auch tatsächlich aus dem Anregungsfokus stammt. Die Fluoreszenzintensität kann auf verschiedene Art und Weise detektiert werden, entweder wellenlängenabhängig (wie schematisch abgebildet) oder zeitabhängig. In Kombination mit μ LIF oder FLIM kann so die Temperatur gemessen werden.

5.1 Konfokale Photolumineszenzthermografie	65
5.2 Schmalbandige Infrarotthermografie	73
5.3 Bewertung der Messmethoden	86

*Pinhole

Der Scanner, bestehend aus galvanometrischen Spiegeln, lenkt das anregende und emittierende Licht so, dass verschiedene Punkte in der horizontalen Fokusebene betrachtet werden können. Wie bei der Bildaufnahme

Abbildung 5.1
 Strahlengang im Konfokalmikroskop: Der Laserstrahl wird aufgeweitet, am semitransparenten Spiegel reflektiert, vom Scanner gelenkt und wieder gebündelt. Der Tropfen mit dem gelösten Farbstoff wird in dem inversen Aufbau von unten durch das Deckgläschen hindurch beleuchtet. Die Emission der Fluoreszenz hat eine andere Wellenlänge als das anregende Laserlicht und wird von dem Spiegel transmittiert, wieder gebündelt, durch die Lochblende gelassen und trifft auf den Detektor. Der hier dargestellte Detektor besteht aus einem Spektrometer zur Bestimmung der Intensität bei verschiedenen Wellenlängen, nötig für LIF Messungen. Dank variablen Aufbaus, kann auch ein Detektor zur Bestimmung der Abklingzeit eingesetzt werden. Zur Streulichunterdrückung: Licht außerhalb des Fokus, hervorgerufen durch Streuung oder Reflexionen, wird von der Lochblende weitestgehend blockiert, während das Licht aus dem Fokus ungehindert durchgelassen wird.



mittels gewöhnlicher Kamera, beschränkt sich auch die Konfokalmikroskopie auf ein vorgegebenes Sichtfeld. Die Pixel dieses Sichtfeldes werden aber nicht mehr alle parallel aufgenommen, sondern sequentiell. Jedes Pixel in der Ebene wird einzeln und nacheinander abgetastet. Diese Rastern ist das sogenannte Scanning. Aus den Informationen der einzelnen Pixel wird im Postprocessing ein Gesamtbild erstellt. In der ersten Zeile

von Abb. 5.2 ist ein solches Bild dargestellt. Die Fokusebene liegt in der Nähe der Tropfenkappe, die Intensität ist beispielhaft für zwei verschiedene Wellenlängen abgebildet. Da die Pixel nicht gleichzeitig erfasst werden, ist die Technik auch nicht für dynamische Prozesse geeignet, sondern nur für stationäre Temperaturfelder.

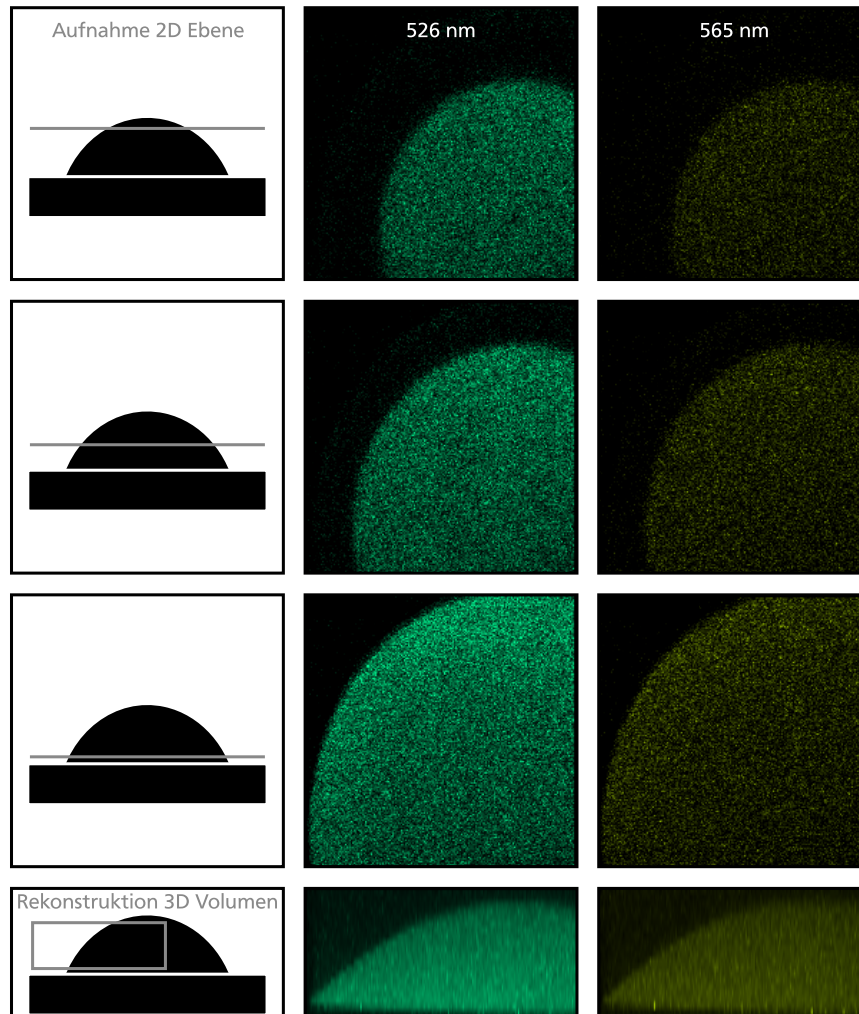


Abbildung 5.2
 Aus pixelweisen Einzelaufnahmen der Fluoreszenzintensität zusammengesetzte Bilder für zwei verschiedenen Wellenlängen: Von oben nach unten verschiebt sich die Fokusebene aus der Tropfenkappe hin zu Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Aus dem bekannten axialen Abstand der Bilder kann ein dreidimensionaler Tropfen rekonstruiert werden. Anhand der konstruierten Aufnahme von der Seite kann die Tropfengeometrie bestimmt werden. Aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der aufgenommenen Wellenlängen, kann die Temperatur für jeden aufgenommenen Punkt des gesamten Volumens bestimmt werden.

Als Substrat kann ausschließlich ein ca. 140 μm dickes Deckgläschen (Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{D263}}(0^\circ\text{C}) = 0,926 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ *, für weitere Materialeigenschaften siehe Anhang A.2) eingesetzt werden, da die optischen Komponenten und Pfade des Konfokalmikroskops darauf abgestimmt sind. Das Substrat kann mittels eines Mikroverfahrtisches in der Höhe bewegt werden. Da die Fokusebene sich aber nicht mit bewegt, wird somit ein anderer Bereich des Tropfens angeregt und detektiert. In der zweiten und dritten Zeile aus Abb. 5.2 sind Aufnahmen mit Fokusebenen in der Tropfenmitte und an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche gezeigt. Durch das konfokale Messprinzip können so auch Punkte inmitten des Tropfens angeregt und vermessen werden, ohne dass Störlicht von außerhalb des fokussierten Volumens das Messergebnis verfälscht. Werden ausreichend

*MATWEB – MATERIAL PROPERTY DATA: *Schott D263 Thin Borosilicate Glass*. URL <http://www.matweb.com>. [Zugriff: 23. Dezember 2015]

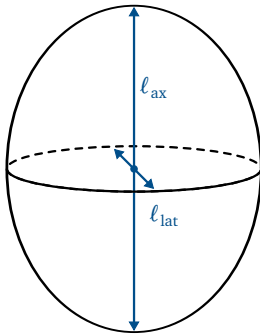


Abbildung 5.3
Voxel in Form eines verlängerten Rotationsellipsoids

Ebenen in horizontaler Richtung vermessen, kann aus den zweidimensionalen Temperaturfeldern eine dreidimensionale Temperaturverteilung des gesamten Tropfens rekonstruiert werden, siehe letzte Zeile in Abb. 5.2. Aus dieser Darstellung kann zudem die Tropfengeometrie bestimmt werden. Diese Fülle an Informationen bei gleichzeitig hoher Detaildichte über die Temperaturen an jeder erdenklichen Stelle im Tropfen macht diese Messtechnik so charmant.

Wie bei den Lichtschnitten der konventionellen PLT, wird die Temperaturinformation bei der Konfokalmikroskopie ebenfalls nicht aus einer unendlich dünnen Schicht gewonnen, sondern aus dem angeregtem Volumen. Statt zweidimensionaler Bildpunkte (Pixel), werden dreidimensionale Volumenpixel (Voxel) aufgenommen, siehe Abb. 5.3. Ein Voxel hat die Form eines verlängerten Rotationsellipsoids. Die Auflösung in axiale Richtung l_{ax} (entspricht der Ausbreitungsrichtung eines zweidimensionalen Pixels) und laterale Richtung l_{lat} ist unterschiedlich. Beide liegen in der Größenordnung von $\mathcal{O}(10^{-6} \text{ m})$.¹²⁴

Die charakteristischen Vorteile eines Konfokalmikroskops lassen sich zusammenfassen als die geringe optische Schnittdicke (sehr gute Tiefendiskriminierung) sowie hohe Streulichtunterdrückung (Kontrasterhöhung).¹⁸⁰ Die schwache Ausleuchtung des Tropfens außerhalb des Fokus sowie die Lochblende vor dem Detektor führen zu einer gleich zweifachen Unterdrückung der optischen Informationen, die nicht aus der Fokusebene stammen. Nur so ist es überhaupt möglich mittels PLT Tropfen örtlich hoch aufgelöst zu untersuchen. Ungeklärt bleibt das Problem der Temporaufklärung. Erste Testmessungen dazu sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

5.1.2 Ergebnisse der Vorversuche

Die verfälschenden Einflussmöglichkeiten auf die Temperaturmessung sind zahlreich: Photobleaching, Selbstabsorption oder der spektrale Konflikt. Farbstoffkonzentrationsgradienten, die bei der Verdunstung entstehen, machen aus einem globalen Problem zudem ein lokales (siehe Kapitel 4.2.2).

Es gibt Möglichkeiten, den Einfluss der Effekte zu bestimmen. Allerdings gehen all diese Maßnahmen zu Lasten der Temporaufklärung. Den größten Einfluss hat wahrscheinlich der spektrale Konflikt, hervorgerufen durch den Einsatz eines zweiten Farbstoffs bei DELIF Messungen. Vorteil ist, dass die Farbstoffe so gewählt werden können, dass die Emission des einen sehr stark von der Temperatur abhängt und die des anderen komplett unabhängig ist oder sogar noch besser, reziprok abhängig ist. Die Unterschiede zwischen diesen Intensitäten sind dann viel höher, als der Unterschied aus dem Vergleich von nur einem Farbstoff mit sich selbst. Nachteil ist allerdings der, dass der Fehler, der durch den spektralen Konflikt entsteht, unkontrollierbar ist. Im Falle des hier betrachteten Tropfens

mit lokal unterschiedlichen Konzentrationen und geringen Temperaturgradienten, ist der spektrale Konflikt zu stark, um Temperaturen mit ausreichender Genauigkeit messen zu können. Bei nur einem Farbstoff hingegen ist die Temperaturauflösung zu gering.

Bessere Ergebnisse als mit LIF werden von den FLIM Messungen erwartet. Der Einfluss der Selbstabsorption spielt bei den sehr dünnen Tropfen mit geringen optischen Pfaden kleiner als 1 mm nur eine untergeordnete Rolle.⁹⁵ Zusätzlich wird Photobleichung durch die gepulste Anregung so gut es geht vermieden.

Als Referenzprobe dient ein mit Textmarker bemaltes Deckgläschen bei konstanter Temperatur. Von der Textmarkerflüssigkeit wurde lokal unterschiedlich viel appliziert, was zur einer inhomogen verteilten Schichtdicke und Farbstoffkonzentration führt. Diese inhomogene Verteilung findet man auch in der Aufnahme der Fluoreszenzintensität in Abb. 5.4 (links) wieder. Die Abklingzeiten, Abb. 5.4 (rechts), hängen nicht von der Farbstoffkonzentration und Dicke ab, sondern nur von der Temperatur. Infolgedessen ist die Verteilung deutlich homogener.

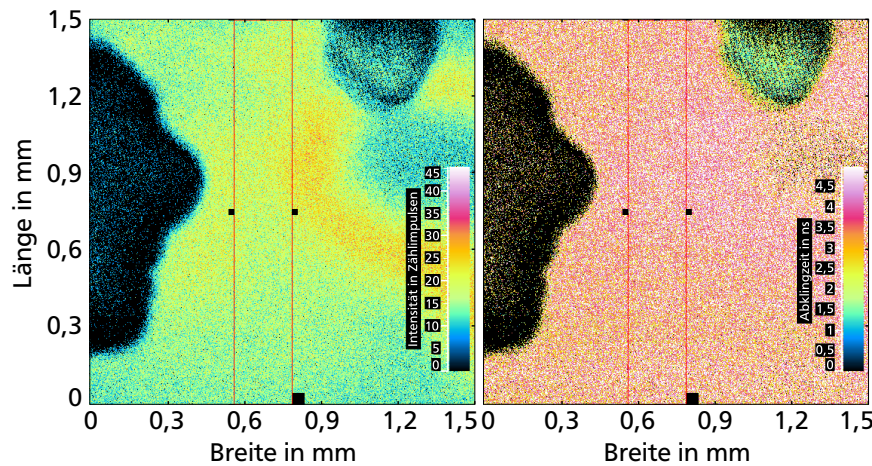


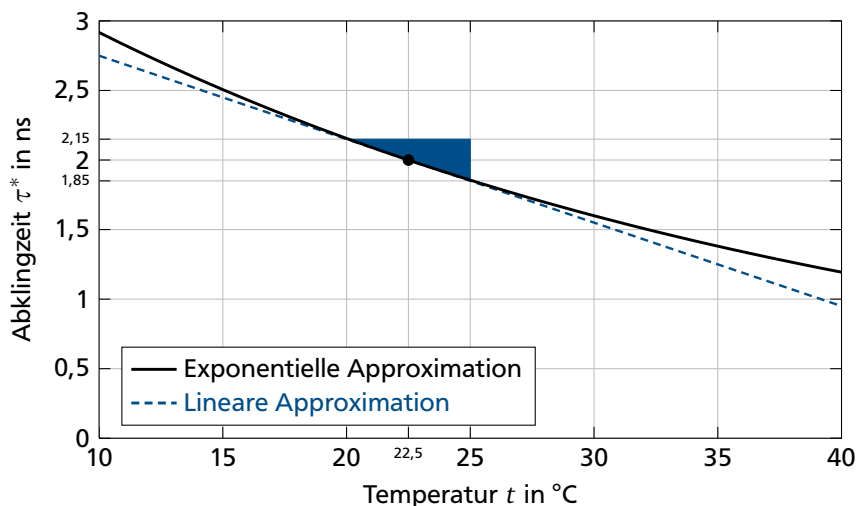
Abbildung 5.4
Vergleich von Fluoreszenzintensität (links) und Abklingzeit (rechts) anhand einer Referenzprobe mit inhomogener Farbstoffverteilung: Die Abklingzeit ist deutlich homogener verteilt als die Intensität, was besonders stark am rechten Bildrand auffällt.

Für die Temperaturmessungen im Tropfen wurde *Sulforhodamin B** als Farbstoff gewählt. Die Abklingzeit des Farbstoffs gelöst in Wasser bestimmt Graham⁶⁴ experimentell in Abhängigkeit der Temperatur zu $\tau^* = 3,86212 \text{ s} \cdot \exp(-t/31,75687^\circ\text{C}) + 0,09765 \text{ s}$. Bei $22,5^\circ\text{C}$ hat die Lösung eine Abklingzeit von 2 ns. Im Bereich von 20°C bis 25°C kann die Abhängigkeit von der Temperatur in guter Annäherung als linear betrachtet werden, siehe Abb. 5.5. Die absolute Temperatursensitivität in diesem Bereich beträgt etwa $0,06 \text{ ns K}^{-1}$. Mit dem Bezugswert 2 ns ergibt sich eine relative Temperatursensitivität von etwa $3 \% \text{ K}^{-1}$.

*Kiton Red

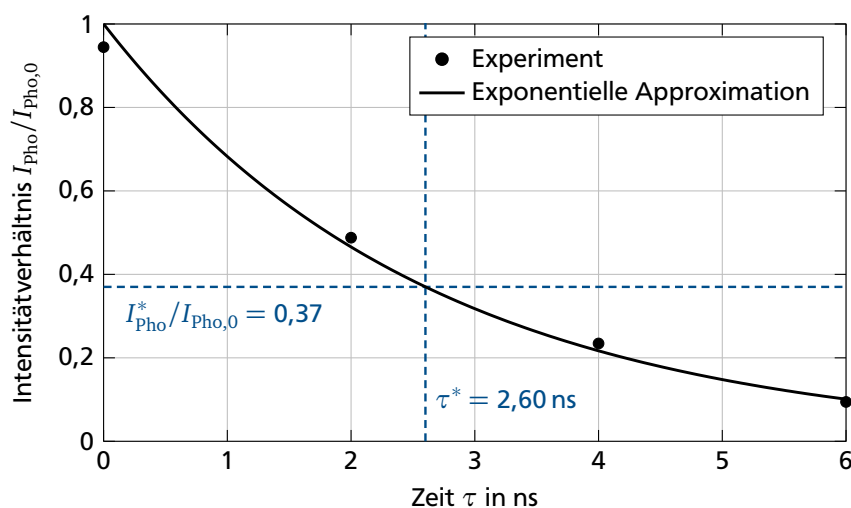
Die Messungen wurden an dem Konfokalmikroskop C1si der Firma Nikon durchgeführt. Die Anregung des Farbstoffs erfolgte durch einen gepulsten UV-Laser bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{Anr}} = 405 \text{ nm}$. Das Emissionsmaximum des Farbstoffs liegt bei $\lambda_{\text{pho}} = 584 \text{ nm}$. Das Messmodul für die Abklingzeiten besteht aus vier Photomultipliern, die im zeitlichen Abstand von 2 ns die

Abbildung 5.5
Temperatursensitivität von Sulforhodamin B in Wasser: Zwischen 20 °C und 25 °C kann das Abklingverhalten als in guter Näherung linear betrachtet werden.⁶⁴



Intensität messen. Die Abklingzeit ist definiert als die Zeit, nach der 37 % der anfänglichen Intensität erreicht sind, siehe Abb. 5.6. Die Messunsicherheit der Abklingzeit beträgt laut Hersteller 50 ps. Das entspricht einer Messunsicherheit von etwa 0,8 K für die Temperaturmessungen mittels des vorgestellten Farbstoffes.

Abbildung 5.6
Exponentielle Abklingkurve zur Bestimmung der Abklingzeit eines Bildpunktes aus Abb. 5.7: Die Kurve wird aus den experimentell gewonnenen Daten der vier Stützstellen interpoliert.



Als Objektiv ist ein Wasserimmersionsobjektiv verwendet worden, um die Einflüsse der Brechung minimal zu halten. Das Objektiv hat eine sechzigfache Vergrößerung, die numerische Apertur ist $NA = 1,2$ mit dem Brechungsindex von Wasser $n_W = 1,33$.¹²⁴ Der Arbeitsabstand beträgt 0,3 mm. Die Lochblende des Objektivs hat einen Radius von $r_{LB} = 15 \mu\text{m}$. Eine Airy-Einheit (AE) ist damit¹⁸⁰

$$AE := 1,22 \frac{\sqrt{\lambda_{Anr} \lambda_{Pho}}}{NA} \approx 0,49 \mu\text{m} < r_{LB}. \quad (5.1)$$

Da die die Lochblende deutlich größer ist als eine AE, kann die laterale Länge ℓ_{lat} des Voxels zu¹⁸⁰

$$\ell_{\text{lat}} = 0,51 \frac{\lambda_{\text{Anr}}}{NA} \approx 0,17 \mu\text{m} \quad (5.2)$$

berechnet werden und die axiale Länge ℓ_{ax} des Voxels zu

$$\ell_{\text{ax}} = 0,88 \frac{\lambda_{\text{Anr}}}{n_{\text{W}} - (n_{\text{W}}^2 - NA^2)^{1/2}} \approx 0,47 \mu\text{m}. \quad (5.3)$$

Das angeregte und emittierende Volumen beträgt $V_{\text{Anr}} = \frac{1}{6} \pi \ell_{\text{lat}}^2 \ell_{\text{ax}} = 7 \text{ al}$. Die Größe des aufgenommenen Bildes ist 512×512 Bildpunkte. Obwohl die laterale Länge eines Voxels ein engeres Raster erlauben würde, werden die Voxel mit ca. $2 \mu\text{m}$ Abstand zueinander aufgenommen.

Die Zeit zur Datenerfassung beträgt in etwa $10 \mu\text{s}/\text{Pixel}$, was in einer Aufnahmezeit von $2,6 \text{ s}$ pro Bild bzw. in einer Aufnahmezeit von $0,4 \text{ Hz}$ resultiert.

Die Ergebnisse der Messungen in Nähe der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens sind in Abb. 5.7 gezeigt. Die Umgebungstemperatur beträgt ca. $21 \text{ }^\circ\text{C}$, die Luftfeuchte etwa 40% . Die Temperatur des Tropfens beim Aufsetzen entspricht der Raumtemperatur.

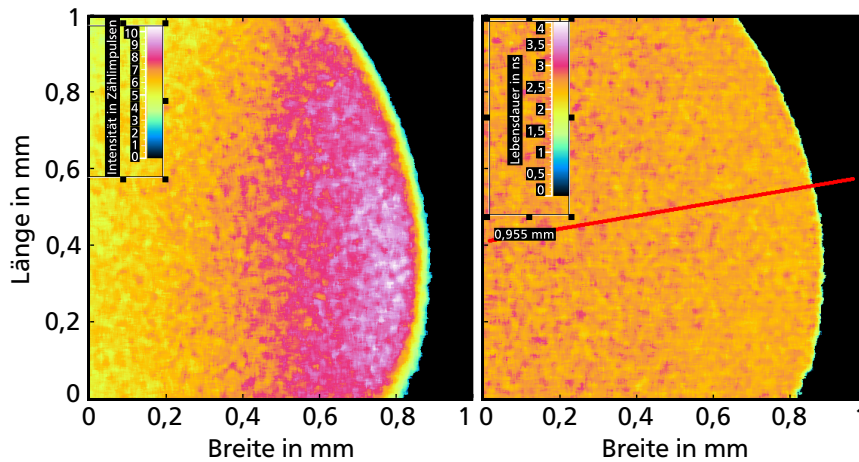


Abbildung 5.7
Vergleich von Fluoreszenzintensität (links) und Abklingzeit (rechts) gemessen an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens: Die Abklingzeit ist deutlich homogener verteilt als die Intensität, was besonders am Rand und damit in der Nähe der Kontaktlinie des Tropfens auffällt.

Wie auch bei der Referenzprobe ist die Abklingzeit wieder deutlich homogener verteilt als die Intensität. Der Tropfen wird zum Rand hin immer flacher, die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche nähert sich immer weiter der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche an und die lokale Farbstoffkonzentration wird vermutlich immer höher. Zusammen mit den optischen Fehlern im Bereich der Kontaktlinie ist die Intensität an dieser wichtigen Stelle des Tropfens viel höher (weshalb auch die meisten in Kapitel 4.2.2 vorgestellten optischen Messtechniken an dieser Stelle versagen), während sich die Abklingzeit als deutlich weniger beeinflussbar zeigt. Die Auswertung

entlang der eingezeichneten roten Linie ergibt das Profil für die Abklingzeit aus Abb. 5.8.

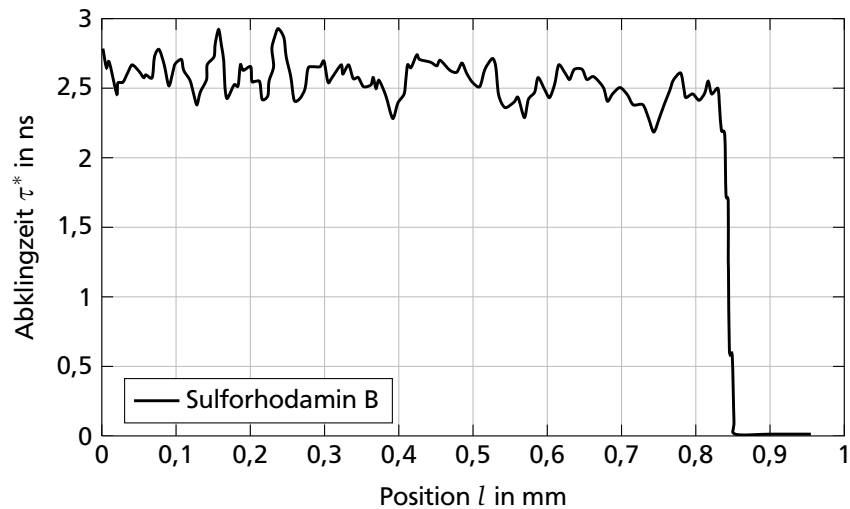


Abbildung 5.8
 Linienprofil der Abklingzeit zu Abb. 5.7 (rechtes Bild, entlang der roten Linie): Die Schwankungen entsprechen einem Temperaturintervall von ca. 4,2 K.

Für den Tropfenfuß ist bekannt, dass die Temperatur dort nahezu konstant ist. Direkt an der Kontaktlinie können optische Effekt oder lokale Konzentrationsunterschiede auftreten, die auf die Abklingzeit erst einmal keinen Einfluss haben. Erst bei Überschreiten der Lösungsgrenze und ersten Partikelablagerungen verändert sich die Abklingzeit, da diese nicht nur vom Farbstoff, sondern auch vom Lösungsmittel abhängt. Die Abklingzeit nimmt ab, je mehr man sich der Kontaktlinie nähert, was eine Erhöhung der Temperatur bedeutet. Das kann qualitativ zwar richtig sein, hier soll aber der Absicherung halber erst einmal ein konstanter Temperaturbereich betrachtet werden. Wenigstens entlang der ersten 0,5 mm wird eine konstante Temperatur erwartet. Der Mittelwert für diesen Bereich liegt mit 2,61 ns etwas höher als der Literaturwert, aber immer noch in einem tolerierbaren Rahmen. Insbesondere im Vergleich zur zweifachen Standardabweichung, die mit 0,25 ns deutlich höher als die Messunsicherheit der Detektoren (0,06 ns) ist. Umgerechnet auf Temperaturen entspricht das einer Messunsicherheit von ca. 4,2 K. Auswertungen isothermer Kalibrierbilder über die Zeit zeigen, dass die Schwankungen tatsächlich statistische Fehler sind und keine systematischen (detaillierte Definition in Kapitel 6.3), die durch eine pixelweise Kalibrierung korrigiert werden könnten. Auch wenn die Detektoren zur Bestimmung der Abklingzeit theoretisch in der Lage sind, viel genauere Ergebnisse zu liefern, ist es der komplette Aufbau nicht. Die Detektion kleiner Temperaturdifferenzen wird an dem vorhandenen Aufbau dadurch unmöglich.

Generelle Vorteile der kPLT sind die Berührungslosigkeit, die Aufnahme einer dreidimensionalen Temperaturverteilung und die hohe optische Auflösung. Spezielle Vorteile gegenüber konventioneller PLT sind die Anregung durch die nicht gekrümmte Phasengrenze und damit einhergehend

die Reduktion der optischen Fehler sowie die Detektion sehr kleiner Volumina dank der hohen Streulichtunterdrückung und Tiefendiskriminierung. Die gepulste Anregung verspricht zudem einen durch den Laser reduzierten Energieeintrag und die minimal mögliche Erwärmung. Nachteile sind die starken Einschränkungen bei der Wahl des Substrats auf das Deckgläschen und dass nur stationäre Prozesse untersucht werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Für eine zukünftige erfolgreiche Anwendung muss ein anderer experimenteller Aufbau benutzt werden, der geringere Schwankungen der Messwerte ermöglicht oder aber eine Farbstoff/Lösungsmittel-Kombination mit deutlich höherer Temperatursensitivität gefunden und eingesetzt werden.

5.2 Schmalbandige Infrarotthermografie

IRT an verdunstenden Tropfen ist bereits getestet worden, siehe Kapitel 4.2.1. Die Gültigkeit dieser Messungen wird jedoch stark angezweifelt. Während der Verdunstung (mit gepinnter Kontaktlinie) flacht der Tropfen ab. Es ändern sich die Tropfenkrümmung und -dicke. Der reflektierte und transmittierte Strahlungsanteil müssen sich demnach auch ändern, Abb. 5.9. Sind die Reflexionen vollständig diffus, spielt die Geometrie der reflektierenden Oberfläche keine Rolle. Die Transmission ist jedoch immer abhängig von der lokalen Tropfendicke und verändert sich mit der fortschreitenden Verdunstung. Die IR-Kamera detektiert die Strahlungsleistung aufsummiert aus Reflexion, Transmission und Emission. Bleiben Reflexion und Transmission konstant, können diese Anteile über eine Kalibrierung ermittelt werden und die Emission in eine Temperatur umgerechnet werden. Sind die transmittierten Anteile und die gerichteten reflektierten Anteile jedoch nicht konstant, können sie nicht berücksichtigt werden und die IR-Kamera liefert trotz Kalibrierung unvermeidbar falsche Ergebnisse.

5.2.1 Messprinzip

Die Idee der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten schmalbandigen Infrarotthermografie (sIRT) basiert auf dem Gedanken, dass die Geometrieänderung als Folge der Verdunstung nicht unterdrückt werden kann und daher Transmission und Reflexion unterdrückt werden müssen, um quantitativ richtige Temperaturen mittels IRT zu messen. Ein Körper, der diese Eigenschaften besitzt, wird *schwarzer Strahler* genannt. Der schwarze Körper absorbiert ausschließlich. „Schmalbandig“ heißt die Messtechnik deshalb, weil es keine Tropfenflüssigkeit gibt, die über alle Wellenlängen als schwarzer Strahler betrachtet werden kann, sondern nur in einem schmalbandigen Wellenlängenbereich. Heptan hat eine solche Absorptionsbande zwischen $3,38 \mu\text{m}$ und $3,53 \mu\text{m}$, siehe Abb. 5.10.

Wird die Emission dieses Wellenlängenbereichs aus dem gesamten Spektrum gefiltert, kann ein Heptantropfen tatsächlich als schwarzer Strahler

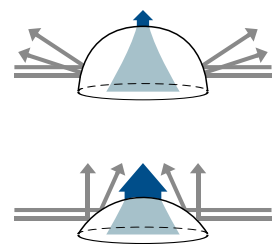
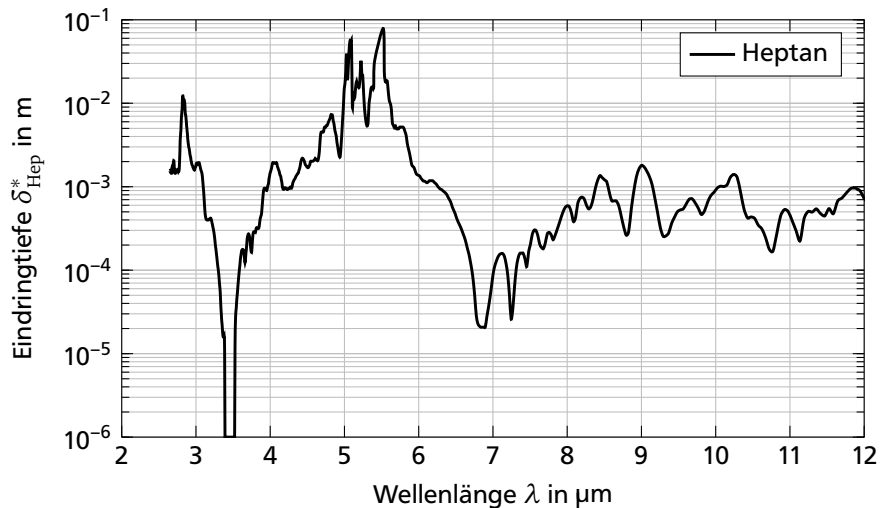


Abbildung 5.9
Veränderung von Transmission (blau) und Reflexion (grau) eines Tropfens mit fortschreitender Verdunstung: Der flachere Tropfen transmittiert mehr Strahlung aus dem Innern sowie der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Die Reflexionen an der Tropfenoberfläche sind als gerichtete Reflexionen dargestellt und abhängig von der Oberflächenkrümmung.

Abbildung 5.10
Eindringtiefe von IR-Strahlung in Heptan: Zwischen $3,38\ \mu\text{m}$ und $3,53\ \mu\text{m}$ gilt $\delta_{\text{Hep}}^* \rightarrow 0$ und Heptan transmittiert keine Strahlung. Es werden ausschließlich Informationen direkt an der Oberfläche des Heptans gewonnen. Heptan kann in diesem Wellenlängenbereich als schwarzer Strahler betrachtet werden.¹¹⁹



betrachtet werden. Die vom Filter emittierten und reflektierten Strahlungsanteile bleiben konstant (vorausgesetzt die Umgebungstemperatur ändert sich nicht), da der Filter im Gegensatz zum Tropfen seine Geometrie nicht ändert. Über eine Kalibrierung kann aus der detektierten Strahlungsleistung so die Temperatur berechnet werden, auch wenn der Tropfen abflacht.

5.2.2 Kalibrierung

Bis hierher ist davon ausgegangen worden, dass sich nur die gerichteten Reflexionen und Transmission mit einer Abflachung des Tropfens ändern, und dass die Emission konstant bleibt. Diese Voraussetzung ist elementar für die Messtechnik, da ansonsten eine Kalibrierung unmöglich wird. Würde sich die Emission mit der Tropfenkrümmung ändern, müsste für jede untersuchte Tropfengeometrie ein Kalibrierbild erstellt werden, was infolge der Vielzahl der benötigten Bilder ein unmögliches Unterfangen darstellt. Die Emission eines schwarzen Strahlers ist dann unabhängig von der Krümmung, wenn sie vollständig diffus geschieht. Dies ist gegeben für den *schwarzen Lambert-Strahler*.¹⁷⁶ Die Kalibrierung kann dann auf jeder beliebigen Fläche geschehen, solange diese selbst ebenfalls ein schwarzer Lambert-Strahler ist. Im Folgenden soll die Unabhängigkeit von der Flächengeometrie bei der Kalibrierung genauer erklärt werden.

Die Strahlung, die der Lambert-Strahler bei allen Wellenlängen in den gesamten oberen Halbraum aussendet, ist nach Baehr und Stephan⁷ die *spezifische Ausstrahlung*. Die Strahlung, die nur in eine bestimmte Richtung des oberen Halbraums abgegeben wird, heißt die *Strahldichte*. Die spezifische Ausstrahlung i ist also die über die Raumwinkel β integrierte Strahldichte \dot{e}_β . Demnach ist die Einheit beider Größen gleich: W m^{-2} . Sie stehen in folgendem Zusammenhang

$$i = \pi \dot{e}_0, \tag{5.4}$$

wobei \dot{e}_0 die Strahldichte in Normalenrichtung ($\beta = 0$) ist. Die Strahldichte in jede beliebige Richtung des Raumes wird durch das *Lambertsches Cosinusgesetz*⁷

$$\dot{e}_\beta = \dot{e}_0 \cos \beta \quad (5.5)$$

beschrieben, siehe Abb. 5.11. In Normalenrichtung wird die Emission maximal, parallel zur Ausstrahlung zu null.

Die Strahldichte \dot{e}_0^\sim in Normalenrichtung einer um den Winkel β geneigten Fläche (wie z. B. von einer idealisierten Tropfenoberfläche mit dem Kontaktwinkel $\theta = \beta$) ist für einen schwarzen Körper

$$\dot{e}_0^\sim = \dot{e}_0^- \quad (5.6)$$

mit der Strahldichte \dot{e}_0^- der ebenen Fläche in Normalenrichtung. Die von der geneigten Fläche ausgehende Strahldichte \dot{e}_β^\sim in die Raumrichtung des Winkels β ist wie bereits erklärt geringer als die Strahlungsdichte in Normalenrichtung und ist

$$\dot{e}_\beta^\sim = \dot{e}_0^\sim \cos \beta. \quad (5.7)$$

Diese Strahlung zeigt, wie in Abb. 5.12 dargestellt, in die Normalenrichtung der ebenen Fläche. Das ist auch die Strahlung, die die Kamera unter der Annahme detektiert, dass der Detektor parallel zur ebenen Fläche ausgerichtet ist. Ein Pixel des Kamerachips nimmt dabei nicht wie hier vereinfachend dargestellt (oder für die kPLT auch noch in guter Näherung zutreffend) nur die Strahlung eines Punktes auf, sondern immer die eines kleinen Flächenelements. Die abgehende Strahlung eines solchen Elementes einer geneigten Fläche ist in Richtung des Detektors um den Faktor $\cos \beta$ geringer, als in Normalenrichtung. Gleichzeitig folgt aber aus den geometrischen Beziehungen für das Verhältnis der Flächen zueinander, dass

$$A^- = A^\sim \cos \beta. \quad (5.8)$$

Das bedeutet, dass die IR-Kamera bei Beobachtung der geneigten Fläche, eine verglichen mit der ebenen Fläche um den Faktor $1/\cos \beta$ größere Fläche aufnimmt. Die geneigte Fläche strahlt also um denselben Winkel weniger ab, wie sie geneigt ist. Damit kompensieren sich die Effekte von Neigung und Abstrahlrichtung und es gilt

$$\dot{e}_\beta^\sim A^\sim = \dot{e}_0^- \cos \beta \frac{A^-}{\cos \beta} = \dot{e}_0^- A^-. \quad (5.9)$$

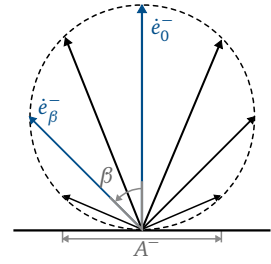


Abbildung 5.11
Lambertsches Kosinusgesetz eines Strahlers in der ebenen Fläche

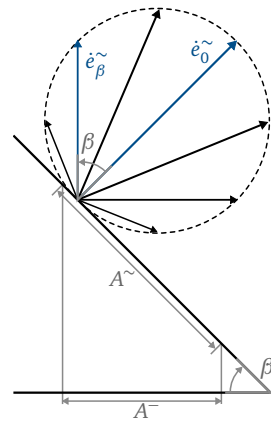


Abbildung 5.12
Lambertsches Kosinusgesetz eines Strahlers in der um den Winkel β geneigten Fläche: Bezogen auf die ebene Fläche, ist die geneigte Fläche für einen Betrachter von oben um denselben Faktor vergrößert, wie sie aufgrund der Richtungsabhängigkeit dorthin weniger abstrahlt.

Für die von der Kamera detektierten Strahlungsleistung der geneigten Fläche

$$I^{\sim} = i^{\sim}A^{\sim} = \pi\epsilon_{\beta}^{\sim}A^{\sim} \quad (5.10)$$

und der ebenen Fläche

$$I^{-} = i^{-}A^{-} = \pi\epsilon_0^{-}A^{-} \quad (5.11)$$

folgt aus Gl.(5.9) letzten Endes

$$I^{\sim} = I^{-}, \quad (5.12)$$

was bedeutet, dass die Kamera keinen Unterschied zwischen der Strahlungsleistung einer geneigten Fläche und der einer ebenen Fläche erkennt. Für den Versuchsaufbau leitet sich daraus die Erkenntnis ab, dass der schwarze Körper nicht nur die verfälschenden Reflexionen und Transmissionen verhindert, sondern für die Beobachtung von gekrümmten Tropfenoberflächen auch eine Kalibrierung auf einer anderen Geometrie als der zu vermessenden ermöglicht.

5.2.3 Strahlungseigenschaften des Filters

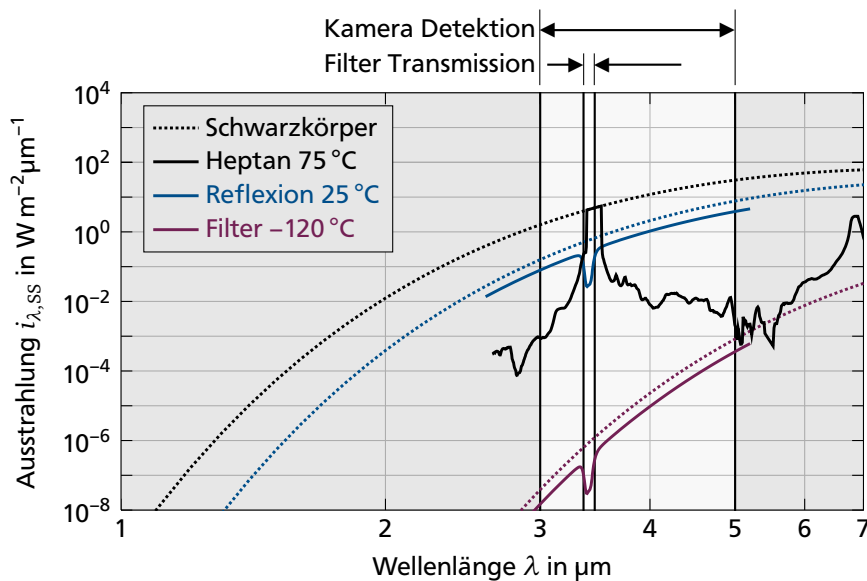
Zur Beobachtung von Heptan als schwarzen Lambert-Strahler ist der Einsatz eines Filters notwendig, der nur die Strahlung aus dem Wellenlängenbereich transmittiert, in dem Heptan die Absorptionsbande hat, und die Strahlung aller anderen Wellenlängen absorbiert oder reflektiert. Die Zielwellenlänge des verwendeten Filters der L.O.T.-Oriol GmbH liegt bei 3,445 μm und hat eine Bandbreite von etwa 100 nm (Transmissionspektrum im Anhang A.3). Das heißt, die Strahlung, die wirklich von Interesse ist, erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von lediglich 100 nm, während die Kamera die Strahlung aus einem Wellenlängenbereich über mehrere tausend Nanometer detektiert. In erster Linie wird die Kamera also die Emission und Reflexion des Filters messen, nicht aber das eigentliche Ziel, die Transmission. Die einzige Möglichkeit Emission und Reflexion auf ein Niveau zu bringen, das die Transmission nicht mehr überstrahlt, ist die Kühlung des Filters und die Erwärmung des Heptans.

Der Zusammenhang zwischen Strahlung und Temperatur wird über das *Plancksches Strahlungsgesetz* beschrieben. Die spektrale, d. h. die auf die Wellenlänge bezogene, spezifische Ausstrahlung $i_{\lambda,ss}$ eines schwarzen Strahler ist⁷

$$i_{\lambda,ss}(\lambda, T) = \pi\epsilon_{\lambda,ss}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc_0}{k\lambda T}\right) - 1 \right)} \quad (5.13)$$

mit der spektralen Strahldichte $\epsilon_{\lambda,ss}$ des schwarzen Strahlers und den Konstanten c_0 : Vakuumlichtgeschwindigkeit, k : Boltzmann-Konstante

und h : Plancksches Wirkungsquantum*. Die Lösung der Gleichung ist in Abb. 5.13 für verschiedene Temperaturen grafisch dargestellt (gestrichelte Linien).



Je höher die Temperatur, desto höher ist die integrierte Ausstrahlung. Die Ausstrahlung des schwarzen Körpers, ist die maximale erreichbare Strahlung. Für den realen Körper sieht das Spektrum anders aus. Das Absorptionsspektrum von Heptan kann aus dem Transmissionsspektrum berechnet werden, da aus diesem bereits die Reflexionen herausgerechnet wurden. Das Transmissionsspektrum des Filters lässt sich jedoch nicht so einfach umrechnen, da das Spektrum noch nicht um die Anteile der Reflexion korrigiert ist. Die Beschichtung des Filters besteht aus Germanium. Der Reflexionsgrad liegt laut Hersteller[†] bei ca. 0,5 in dem Wellenlängenbereich, in dem der Filter keine Strahlung transmittiert (Transmissionsspektrum im Anhang A.3). Der Absorptionsgrad ist somit ebenfalls ca. 0,5.

Die spektralen spezifischen Ausstrahlungen von Filteremission, Filterreflexion und Heptanemission sind ebenfalls in Abb. 5.13 eingetragen, für den Fall, dass der Filter eine Temperatur von -120 °C hat, die Umgebung als Verursacher der Reflexionen 25 °C warm ist und das Heptan eine Temperatur von 75 °C hat.

Die IR-Kamera mit einem Detektionsbereich von $3\text{ }\mu\text{m}$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$ detektiert immer die Filteremission und -reflexion und nur im Bereich um die $3,445\text{ }\mu\text{m}$ zusätzlich die Heptanemission. Ändert sich die Heptanemission mit der Temperatur, kann die Kamera diese Änderung nur dann detektieren, wenn sie groß genug ist, um sich von der übrigen Strahlung abzuheben. Hätten Heptan und Filter z. B. Raumtemperatur und würden nicht auf unterschiedliche Temperaturniveaus temperiert werden, würde eine Signaländerung des Heptans mit der Temperatur nicht detektiert werden

*Die Werte für die Konstanten sind festgelegt in Mohr u. a.¹¹³ und im Symbolverzeichnis zu finden.

Abbildung 5.13 Plancksche Strahlungsspektren für Heptanemission, Filteremission und Filterreflexion bei verschiedenen Temperaturen in doppellogarithmischer Darstellung: Die Emission eines zu den Temperaturen gehörenden schwarzen Strahlers ist als Einhüllende aufgetragen. Der Filter transmittiert nicht zu 100 %, weswegen er auch in seinem Durchlassbereich emittiert und die reflektiert. In seinem Durchlassbereich sind diese niedriger als außerhalb und die Kamera detektiert hauptsächlich die Heptanemission. Außerhalb des Filterdurchlassbereichs detektiert die Kamera hauptsächlich die Filterreflexionen. Die Heptanemission ist nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet, wird sie vom Filter doch vollständig geblockt. Ändert sich die Temperatur der Reflexionen nicht, bleiben diese konstant. Das Ergebnis kann entsprechend korrigiert werden.

[†]LOT-QUANTUM DESIGN EUROPE: *Eigenschaften optischer Materialien*. URL <http://83.169.23.21/files/downloads/tips/de/opticalmaterials.pdf>. [Zugriff: 23. Dezember 2015]

können, da die 100 nm Bandbreite vom Filter zu wenig Strahlung durchlässt im Vergleich zur Filteremission und -reflexion. Im Idealfall würden Filter und Umgebung auf 0 K gekühlt werden, im experimentellen Aufbau ist dies aber nicht möglich. Im Folgenden soll der Aufbau erklärt werden, danach auf die Auslegung der Filtertemperatur eingegangen werden und abschließend die Berechnung der minimalen Temperaturänderung, die die Kamera in diesem Aufbau noch detektieren kann, vorgestellt werden.

Der Aufbau des Versuchsstands ist in Abb. 5.14 zu sehen. Die Anlage besteht aus den drei Teilen *Kryostat*, *Versuchszelle* und *IR-Kamera*. Die Versuchszelle ist nach außen hin isoliert. Die Umgebungstemperatur wird über einen temperierten Lüfter eingestellt. Die Probe ist ein temperierter Kupferklotz, der mit Heptan befüllt ist. Ein IR-transparentes Fenster ist an der Oberseite in den Kupferklotz eingeklebt, was für die optische Zugänglichkeit sorgt. Gleichzeitig liegt das Fenster aber unterhalb des Flüssigkeitspegelstands, sodass sich zwischen dem flüssigen Heptan und dem Fenster keine Gasblasen bilden können, selbst wenn das Heptan beheizt wird. Dadurch wird gewährleistet, dass am Fenster kein Heptan verdunsten kann und die Temperaturverteilung auf der Oberfläche auch tatsächlich homogen ist. Weiterhin kann der Klotz geneigt werden, ohne dass der Flüssigkeitspegel auf einen Stand unterhalb des Fensters sinkt. So kann auf eine ebene Fläche kalibriert werden und anhand der Aufnahmen einer geneigten Fläche überprüft werden, ob das Heptan tatsächlich ein schwarzer Lambert-Strahler ist: Entspricht die Temperatur der IR-Aufnahme der geneigten Fläche der tatsächlichen Temperatur, dann hat die Neigung keinen Einfluss auf die Temperatur und es können auch Tropfen mit gekrümmter Oberfläche untersucht werden. Zeigt die Aufnahme allerdings Abweichungen vom tatsächlichen Wert, kann Heptan nicht als Lambert-Strahler betrachtet werden, was die IR-Aufnahmen von Tropfen unmöglich macht.

Bei der Auslegung des Neigungswinkels muss berücksichtigt werden, dass sich der Reflexionsgrad des Fensterglases mit der Neigung ändert. Dieser Einfluss kann nicht durch die Kalibrierung berücksichtigt werden und muss damit möglichst klein ausfallen. Der Reflexionsgrad ϱ für unpolarisiertes Licht wird mit dem Neigungswinkel β in rad aus den Fresnelschen Formeln hergeleitet¹⁹⁴

$$\varrho = \frac{1}{2} \left(\frac{n_L \cos \beta - n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}}{n_L \cos \beta + n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} - n_{\text{CaF}_2} \cos \beta}{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} + n_{\text{CaF}_2} \cos \beta} \right)^2. \quad (5.14)$$

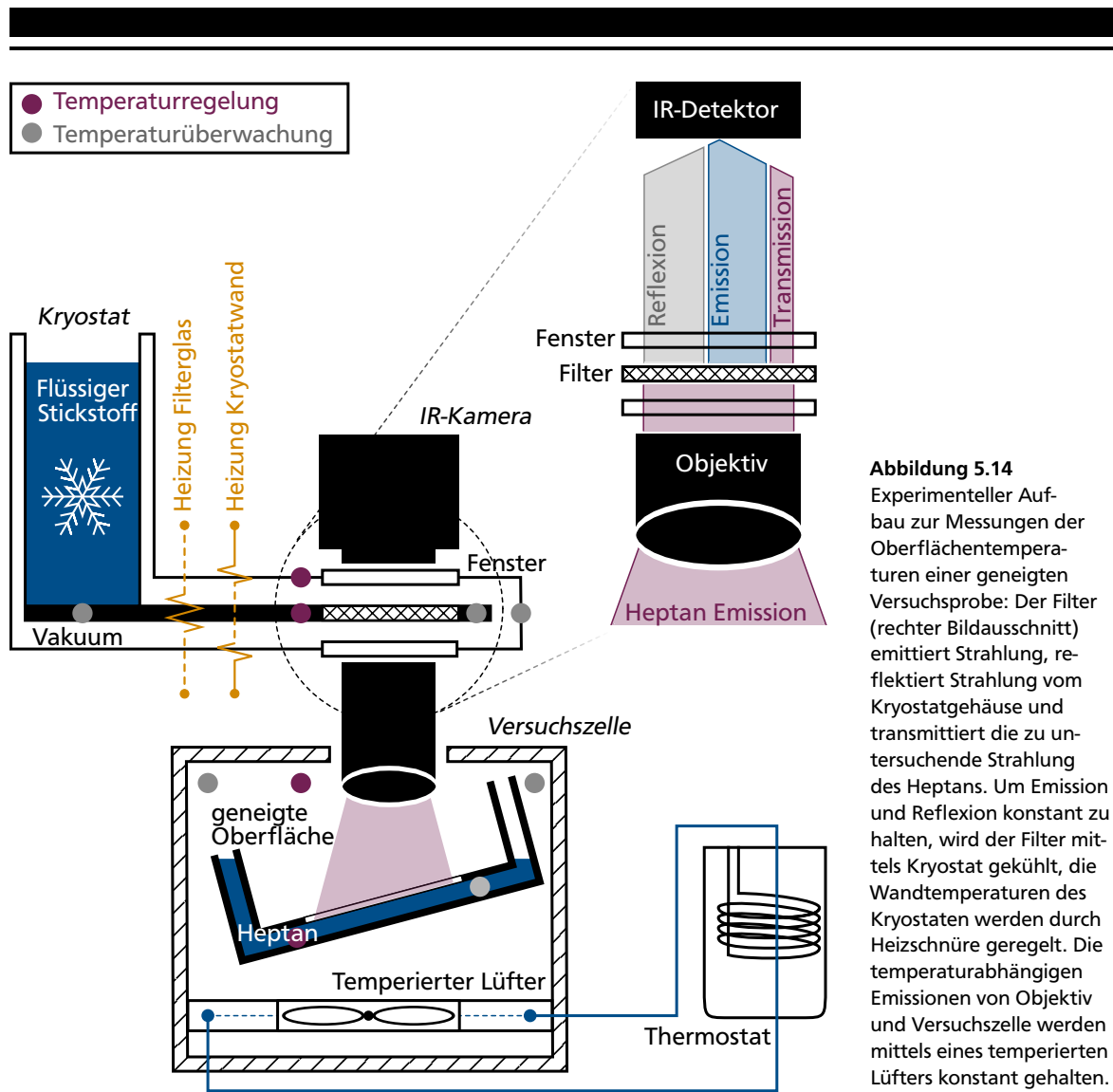


Abbildung 5.14
 Experimenteller Aufbau zur Messungen der Oberflächentemperaturen einer geneigten Versuchsprobe: Der Filter (rechter Bildausschnitt) emittiert Strahlung, reflektiert Strahlung vom Kryostatgehäuse und transmittiert die zu untersuchende Strahlung des Heptans. Um Emission und Reflexion konstant zu halten, wird der Filter mittels Kryostat gekühlt, die Wandtemperaturen des Kryostaten werden durch Heizschnüre geregelt. Die temperaturabhängigen Emissionen von Objektiv und Versuchszelle werden mittels eines temperierten Lüfters konstant gehalten.

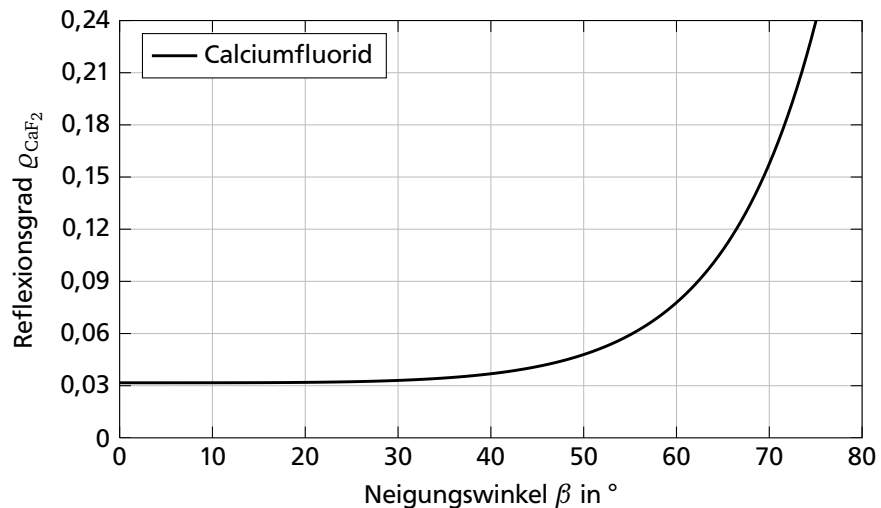
Zur Herleitung der Gleichung sei auf den Anhang A.1.3 verwiesen. Mit dem Brechungsindex $n_L = 1$ für Luft¹⁹⁴ und $n_{CaF_2} = 1,433$ für Calciumfluorid* kann der Reflexionsgrad wie in Abb. 5.15 dargestellt in Abhängigkeit des Neigungswinkels berechnet werden. Bei senkrechter Einstrahlung ist $\rho_{CaF_2}(\beta = 0) = 0,0317$. Für eine 30° geneigte Fläche ist $\rho_{CaF_2}(\beta = \pi/6) = 0,0330$. Die Reflexionen, die nach der Kalibrierung zusätzlich auftreten, sind vernachlässigbar klein.

*KORTH KRISTALLE GMBH:
 Materialübersicht. URL
<http://www.korth.de/index.php/material.html>.
 [Zugriff: 31. Juli 2015]

5.2.4 Konzeptionierung und Aufbau der Prototypenanlage

Das Objektiv der IR-Kamera ist nicht wie gewöhnlich direkt vor den Detektor geschraubt, sondern durch den Kryostaten vom Detektor getrennt. Das Objektiv befindet sich wie der Kupferklotz ebenfalls in der Versuchszelle und wird somit auf einer konstanten Temperatur gehalten. In dem Kryostaten befindet sich der Filter. Der Filter ist an das vordere Ende eines Kupferauslegers montiert. Filter und Kupferausleger befinden sich im Edelstahlgehäuse des Kryostaten, dass für die Versuche evakuiert wird.

Abbildung 5.15
 Abhängigkeit des Reflexionsgrads von der Neigung:
 Bis zu einem Winkel von ca. 30° ist der Neigungseinfluss auf den Reflexionsgrad vernachlässigbar.



Ober- und unterhalb des Filters befinden sich IR-durchlässige Fenster aus Calciumfluorid (CaF_2) in der Wand des Kryostaten, sodass der optische Zugang gewährleistet wird. Durch eine zusätzliche Antireflexionsbeschichtung transmittieren die Gläser mehr als 99 % der Strahlung (Spektrum in Anhang A.3). Das hintere Ende des Kupferauslegers bildet gleichzeitig den Boden für den Tank des Kryostaten, welcher mit flüssigem Stickstoff befüllt wird. Flüssiger Stickstoff hat bei einem Umgebungsdruck von 1 atm eine Sättigungstemperatur von $-195,8^\circ\text{C}$.¹¹⁹ Der Stickstoff verdampft in die Umgebung. Flüssigstickstoff wird kontinuierlich nachgefüllt, sodass eine konstante Wärmesenke am Kupferausleger anliegt. Durch einen Heizer am Kupferausleger, kann die Temperatur des Auslegers geregelt werden und damit auch die Temperatur des Filters. Dieser wird aufgrund des Vakuums in erster Linie durch Wärmeleitung temperiert und zu einem kleinen Anteil auch durch Strahlung. Das Vakuum dient primär aber nicht zur Vermeidung von Konvektion, sondern verhindert, dass wie im Falle einer Nicht-Evakuierung, die vorhandene Feuchtigkeit in der Luft an dem Filter und den Fenstern kondensiert und die Sicht für die IR-Kamera behindert. Die Temperatur der Kryostatwand wird ebenfalls geregelt, um die Abstrahlung der Wand konstant zu halten, die am Filter reflektiert und von der Kamera detektiert wird.

Kurz zusammengefasst bedeutet das: Es werden die Temperatur vom Filter, von der Kryostatwand, vom Heptan und von der Versuchszelle samt Objektiv geregelt und mit Ausnahme der Heptantemperatur konstant gehalten. Damit werden alle temperaturabhängigen Strahlungseinflüsse, die die Messungen verfälschen könnten, bei der Kalibrierung berücksichtigt und eliminiert.

Als Kamera kommt eine Phoenix MID-IR-Kamera der Firma Indigo zum Einsatz. Der detektierte Wellenlängenbereich liegt zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$. Die Antireflexionsbeschichtung der Sichtfenster ist genau auf diesen Bereich abgestimmt.

5.2.5 Filter- und Probertemperatur

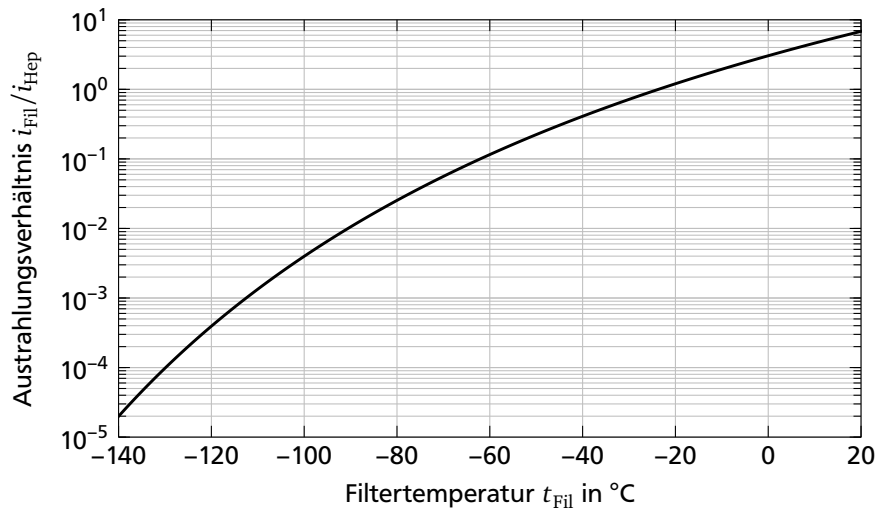
Die Heptantemperatur muss so weit wie möglich unterhalb des Siedepunkts von $98,4\text{ °C}$ ¹¹⁹ gehalten werden, damit nicht zu viel Heptan während der Versuche verdunstet und sich infolge des Flüssigkeitsschwunds ein Dampfpolster zwischen Heptan und Fenster im Kupferklotz bilden kann. Je höher die Heptantemperatur, desto höher sind aber auch die Heptanemissionen und Temperaturunterschiede damit besser auflösbar. Die Filtertemperatur kann aus strahlungstechnischer Sicht gar nicht kalt genug sein. Je näher am absoluten Nullpunkt, desto geringer sind die Emissionen des Filters. Aus optischer Sicht gibt es aber eine Temperaturuntergrenze, da sich der transmittierte Wellenlängenbereich mit der Temperatur verschiebt. Wird die Filtertemperatur zu niedrig eingestellt, stimmt der Transmissionsbereich des Filters nicht mehr mit der Absorptionsbande des Heptans überein, weshalb bei der Temperatur ein Kompromiss eingegangen werden muss. Sobald die Filtertemperatur bestimmt wurde, kann die Heptantemperatur berechnet werden. Dazu müssen zwei Auslegungskriterien berücksichtigt werden:

- Der Filter darf das Heptan nicht überstrahlen.
- Die Kamera muss einen Temperaturunterschied im Heptan erkennen können.

In der ursprünglichen Auslegung mit Heptan bei Raumtemperatur konnte anhand Gl. (5.13) berechnet werden, dass die Filteremission bei -120 °C über den gesamten Spektralbereich der Kamera etwas weniger als 1 % der Heptanemission bei seiner Absorptionsbande entspricht. Die Zielwellenlänge des Filters verschiebt sich in dem Fall um etwa 1 % (siehe Anhang A.3) und beträgt dann $3,411\text{ }\mu\text{m}$, wodurch der Durchlassbereich dann zwischen $3,361\text{ }\mu\text{m}$ und $3,461\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Anhand dieses Wellenlängenbereichs wird im nächsten Absatz berechnet werden, dass Heptan bei Raumtemperatur zu wenig emittiert, als dass die Kamera auf diesem Niveau Temperaturunterschiede detektieren könnte. Das Heptan muss auf 75 °C aufgeheizt werden. Mit dieser neuen Heptantemperatur beträgt die Emission des -120 °C kalten Filters bezogen auf das Heptan nur noch 0,04 %, siehe Abb. 5.16. Damit wird die Filteremissionen über das ganze Spektrum betrachtet so klein, dass sie die Heptanemission nicht mehr überstrahlt.

Mit dem Wissen, dass der Filter das Heptan nicht mehr überstrahlt, muss noch überprüft werden, ob die Emission des Heptans auch hoch genug ist, dass der Kamerachip einen temperaturbedingten Unterschied der Heptanemissionen erkennen kann. Die charakteristische Kennzahl einer Kamera dazu ist die *spektrale Detektivität* \mathcal{D}_λ . Die Detektivität ist die Gütezahl eines Detektors bzw. des Detektormaterials. Die hier benutzte Kamera wird mit einem Detektor aus Indiumantimonid (InSb) bei 77 K betrieben. Der obere Grenzwert für die Detektivität liegt für diese Konfiguration bei $\mathcal{D}_{\lambda,\text{max}} = 6 \cdot 10^8\text{ mHz}^{0,5}\text{W}^{-1}$.¹⁷⁶

Abbildung 5.16
Verhältnis der temperaturabhängigen spezifischen Ausstrahlung i_{Fil} des Filters zur spezifischen Ausstrahlung i_{Hep} des 75 °C warmen Heptans: Bei -120 °C beträgt das Verhältnis etwa 0,04 %.



Die Detektivität der Kamera im benutzten Aufbau wird mit¹⁷⁶

$$\mathcal{D}_\lambda = \frac{\sqrt{A_{\text{Det}} f}}{NEP_\lambda} \quad (5.15)$$

berechnet und solange sie unterhalb des maximalen Grenzwertes liegt, kann die Kamera die zur Berechnung angenommene Temperaturdifferenz auch detektieren. Die Detektivität ist eine Funktion der Fläche A_{Det} des Detektors, der Aufnahmefrequenz f der Kamera und der spektralen rauschäquivalenten Strahlungsleistung* NEP_λ . Der Chip der Kamera besteht aus 320×256 Detektoren. Ein Detektor, also ein einzelner Pixel, hat die Fläche $A_{\text{Det}} = 30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Die Aufnahmefrequenz ist $f = 345 \text{ Hz}$. A_{Det} ist konstant und für f ist das Minimum gewählt worden. Falls die nach Gl. (5.15) ausgerechnete Detektivität den Grenzwert $\mathcal{D}_{\lambda, \text{max}}$ überschreitet, kann diese also nur über die rauschäquivalente Strahlungsleistung verbessert werden.

*Noise-equivalent power

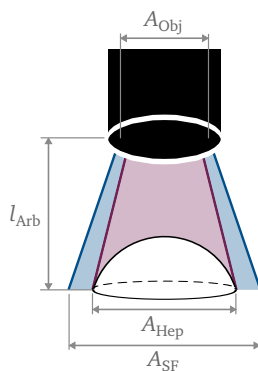


Abbildung 5.17
An der Bestimmung der Detektivität beteiligten Flächen und Abstände

Die spektrale rauschäquivalente Strahlungsleistung ist ein Maß dafür, welche minimale optische Leistung mit einem Detektor noch nachgewiesen werden kann. Für die rauschäquivalente Strahlungsleistung gilt¹⁷⁶

$$NEP = \frac{\Delta I_{\text{Hep}12}}{Z_{\text{Hep}}} \quad (5.16)$$

Z_{Hep} steht für die Anzahl der Detektoren des Chips, die auch tatsächlich die vom Heptan ausgesandte Strahlungsleistung detektieren. Da der Versuchsaufbau auf die Vermessung eines Tropfens abzielt, soll die Detektivität auch dafür ausgelegt werden und nicht auf den vorgestellten Versuchsaufbau, der nur zur Überprüfung des Heptans auf seine Eignung als schwarzer Lambert-Strahler hin konzipiert wurde. Das Sichtfeld A_{SF} der Kamera ist dann größer als die Tropfenfläche A_{Hep} , siehe Abb. 5.17. Die

tatsächlich an der Detektion beteiligten Detektoren lassen sich berechnen durch

$$Z_{\text{Hep}} = Z_{\text{SF}} \frac{A_{\text{Hep}}}{A_{\text{SF}}} = \frac{A_{\text{Hep}}}{\ell_{\text{BP}}^2}, \quad (5.17)$$

wobei die Kantenlänge eines Bildpunktes $\ell_{\text{BP}} = 15,1 \mu\text{m}$ ist und die projizierte Tropfenoberfläche $A_{\text{Hep}} = \pi R_{\text{Hep}}^2$. Die Differenz der detektierten Strahlungsleistungen $\Delta I_{\text{Hep}12} = I_{\text{Hep}2} - I_{\text{Hep}1}$ ist abhängig von der Temperatur und kann über¹⁷⁶

$$I_{\text{Hep}}(T_{\text{Hep}}) = \frac{A_{\text{Hep}} A_{\text{Obj}}}{\pi l_{\text{Arb}}^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_{\lambda, \text{SS}}(T_{\text{Hep}}) d\lambda \quad (5.18)$$

bestimmt werden. Darin ist $l_{\text{Arb}} = 0,046 \text{ mm}$ der Arbeitsabstand zwischen Objektiv und Probe, $A_{\text{Obj}} = \pi R_{\text{Obj}}^2$ die Fläche des Objektivs und $i_{\lambda, \text{SS}}$ die spektrale spezifische Ausstrahlung, bekannt aus Gl. (5.13).

Mit einem Tropfenradius von $R_{\text{Hep}} = 1 \text{ mm}$, dem Objektivradius mit $R_{\text{Obj}} = 25 \text{ mm}$ und einer Differenz der Strahlungsleistung resultierend aus den Heptantemperaturen 75°C und 74°C , ergibt sich für die Detektivität $\mathcal{D}_\lambda = 5,4 \cdot 10^8 \text{ mHz}^{0,5} \text{ W}^{-1} < \mathcal{D}_{\lambda, \text{max}}$.

Das bedeutet nicht, dass die Kamera nur Temperaturdifferenzen in diskreten Schritten von 1°C detektieren kann, sondern alle Temperaturdifferenzen, die größer als $\Delta T = 75^\circ\text{C} - 74^\circ\text{C} = 1^\circ\text{C}$ sind. 25 mK beträgt die rauschäquivalente Temperaturdifferenz des Chips laut Herstellerangaben. Das nutzt aber nichts, solange nicht mindestens ein Temperaturunterschied von 1°C vorliegt. Heptantropfen auf dem Temperaturniveau kühlen vermutlich stärker ab als 1°C , weshalb erste Messungen auf den angegebenen Temperaturniveaus machbar sind. Wird eine kleinere minimal detektierbare Temperaturdifferenz verlangt, kann das nur durch ein höheres Temperaturniveau geschehen, da der Unterschied in der spezifischen Ausstrahlung mit einem höheren Temperaturniveau wächst. Ein niedrigeres Temperaturniveau hingegen hätte zur Folge, dass die minimale detektierbare Temperaturdifferenz ansteigt. Ein 25°C warmer Heptantropfen z. B. müsste um mindestens 6°C abkühlen, damit die Kamera einen Unterschied detektieren kann.

In dem vorgestellten Versuchsaufbau, ist das Sichtfeld der Kamera kleiner als die abstrahlende Oberfläche. Alle 320×256 Detektoren nehmen die Strahlungsleistung des Heptans auf. Dadurch reduziert sich die minimal detektierbare Temperaturdifferenz bei dem gegebenen Temperaturniveau mit 75°C auf $0,6^\circ\text{C}$.

5.2.6 Ergebnisse der Testmessungen

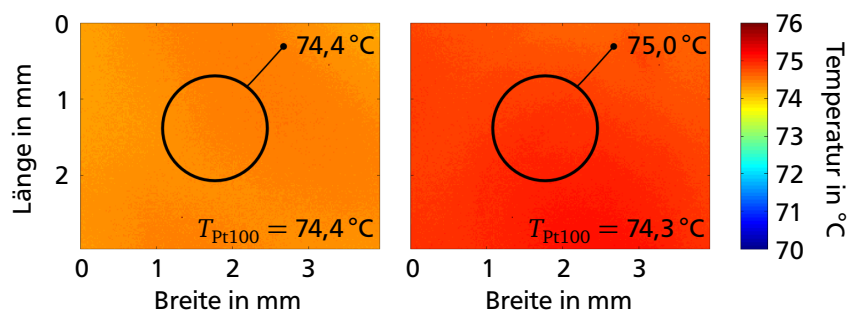
Um die Funktionalität des beschriebenen Versuchsaufbaus zu überprüfen, sind vier verschiedene Messungen durchgeführt worden, an der ebenen

und geneigten Oberfläche, sowohl mit Filter als auch ohne. Die Kalibrierung aller Messungen erfolgte auf die ebene Fläche. Alle Fremdeinflüsse wurden bei den Messungen und der Kalibrierung konstant gehalten. Zusätzlich zu den IR-Aufnahmen wurde die Heptantemperatur zu Referenzzwecken mit mehreren Pt100 Thermometern gemessen.

In Abb. 5.18 sind die Ergebnisse der Messungen mit der Apparatur ohne Filter gezeigt. Das entspricht der konventionellen IRT. Die ebene Fläche ist in der linken Abbildung zu sehen, die geneigte Fläche in der rechten. Erwartungsgemäß zeigt die Aufnahme der ebenen Fläche keine Abweichungen zwischen den Temperaturen aus IR-Aufnahme und Pt100 Messungen. Da die Umgebungseinflüsse konstant gehalten wurden und sich auch die Geometrie des beobachteten Körpers zwischen Kalibrierung und Messung nicht verändert hat, konnten auch ohne Filter alle verfälschenden Einflüsse durch erfolgreiche Kalibrierung eliminiert werden.

Abbildung 5.18

Ergebnis der IRT ohne Filter an der ebenen Fläche (links) sowie geneigten Fläche (rechts): Zwischen Referenztemperatur und optisch gemessener Temperatur sind keine Abweichungen für die ebene Fläche zu erkennen, für die geneigte hingegen schon.



Eine anderes Bild zeichnet sich für die geneigte Oberfläche ab. Die Abweichungen der aus dem IR-Bild berechneten Temperaturen sind etwas höher als die Referenztemperatur. Der einzige Unterschied im Versuchsaufbau ist die geneigte Fläche. Das untersuchte Heptanvolumen hat eine Höhe von etwas mehr als 1 cm mit konstanter Temperatur, sodass die Transmission durch tiefer liegende Heptanschichten keinen verfälschenden Einfluss hat. Die Abweichungen können nur durch Reflexionen erklärt werden. Würden die Reflexionen vollständig diffus auftreten, dürfte ebenfalls kein Unterschied zu sehen sein. Heptan kann für den gesamten detektierten Wellenlängenbereich daher nicht als grauer Lambert-Strahler betrachtet werden. Für die Messungen am Tropfen mit seinen geringen Temperaturdifferenzen folgt daraus, dass Messungen an der Tropfenoberfläche mittels gewöhnlicher IRT nicht ohne weiteres möglich sind.

Die Ergebnisse der Messungen an ebener und geneigter Oberfläche der Messapparatur mit eingebautem Filter sind in Abb. 5.19 dargestellt. Im Vergleich zu den Messungen ohne Filter ist die Temperatur deutlich inhomogener verteilt. Bei der geneigten Fläche noch mehr als an der ebenen Fläche. Besonders die Bereiche außerhalb der Bildmitte zeigen starke Abweichungen von der Referenztemperatur. Nur in der Bildmitte stimmen die gemessenen Temperaturen überein, und das dafür sogar mit geringeren Abweichungen.

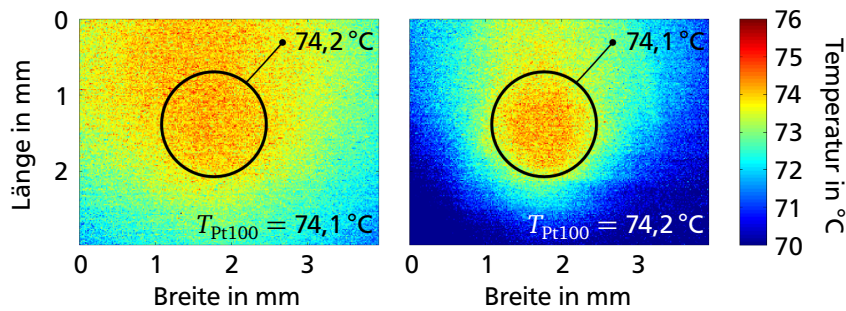


Abbildung 5.19
Ergebnisse der sIRT mit gekühltem Filter an der ebenen Fläche (links) sowie geneigten Fläche (rechts): Referenztemperatur und optisch gemessene Temperatur weichen in der Bildmitte beider Flächen nicht voneinander ab. Im Randbereich beider Bilder sind jedoch deutliche Abweichungen erkennbar. Für die geneigte Fläche sind diese nochmals höher als für die ebene.

Wenn keine Reflexionen und Transmissionen mehr auftreten, dürften im Vergleich zwischen ebener und geneigter Fläche keine Unterschiede erkennbar sein. Außer Heptan emittiert nicht diffus, was zur Folge hätte, dass es kein idealer schwarzer Lambert-Strahler ist. Dies wäre eine Möglichkeit für die Abweichungen. Eine andere Ursache könnte sein, dass der Filter keine perfekt steilen Flanken hat und somit nicht nur der Bereich des Heptans beobachtet wird, in dem es als schwarzer Körper betrachtet werden kann, sondern teilweise auch Strahlung reflektiert. Die Filtertemperatur führt zu einer Verschiebung des Durchlassbereichs hin zu kürzeren Wellenlängen, die Erwärmung des Heptans hin zu längeren Wellenlängen. Inwieweit sich der Durchlassbereich des Filters und Absorptionsbande des Heptans hier noch überschneiden, ist nicht experimentell ermittelt worden und ist für zukünftige Anwendung noch zu bestimmen. Durch Untersuchungen von deutlich dünneren Heptanschichten als in dem verwendeten Versuchsaufbau hier, muss zukünftig ebenfalls noch die Opazität des Heptans bestätigt werden.

In Tab. 5.1 sind die Temperaturabweichungen der vier Messungen noch einmal zusammengefasst. Die größten Abweichungen ergeben sich wie erwartet bei der Aufnahme an der geneigten Oberfläche, betrachtet ohne Filter. Die Abweichungen können nicht durch Transmission entstanden sein, sondern nur durch Reflexion. An einem Tropfen kommt der Transmissionseinfluss noch dazu und die Abweichungen werden entsprechend größer ausfallen. Ohne Filter sind demnach keine quantitativ richtigen Messungen möglich. Nach Einsatz des Filters leidet die Bildqualität merklich. Quantitativ verbessern sich die Temperaturmessungen lokal jedoch. Die hier vorgestellten ersten Voruntersuchungen lassen vermuten, dass Tropfenaufnahmen mit gekühltem Filter prinzipiell zwar möglich sind, aber noch Entwicklungsbedarf besteht.

Temperaturabweichung IRT von Pt100	ebene Fläche	geneigte Fläche
ohne Filter	0,0 °C	+0,7 °C
mit Filter	+0,1 °C	-0,1 °C

Tabelle 5.1
Vergleich der Temperaturmessungen an der ebenen Fläche und an der geneigten Fläche, jeweils mit und ohne Filter: Die größten Abweichungen werden bei Betrachtung der geneigten Fläche ohne gekühltem Filter erzielt.

Vorteile von sIRT sind zum einen die Berührungslosigkeit der Detektoren und zum anderen die Aufnahme von unberührten Reinstoffen weder kon-

taminiert mit molekular noch kolloidal dispers gelösten Farbpartikeln. Weiterer Vorteil ist die freie Wahl des Substrats, da der optische Zugang von oben erfolgt. Nachteile sind die Beschränkung auf Fluide mit stark ausgeprägten Absorptionsbanden, wie bei den Alkanen, und die hohe Störanfälligkeit der Ergebnisse durch den schmalen Durchlassbereich des Filters. Kleinste Temperaturinkonsistenzen zwischen Kalibrierung und Messung führen sofort zu falschen Messergebnissen, was zu einem erhöhten experimentellem Aufwand führt, insbesondere bezüglich der Temperaturregelung aller beeinflussenden Bauteile. Es besteht zwar noch ein verbesserter Abstimmungsbedarf zwischen allen strahlenden Komponenten, eine zukünftige Anwendung scheint nach Auswertung der Ergebnisse jedoch im Bereich des Machbaren zu liegen.

5.3 Bewertung der Messmethoden

Tab. 5.2 ist eine Ergänzung zu Tab. 4.1, um die Vorteile der Entwicklungsstufen zu verdeutlichen. Die nichtinvasiven Messtechniken sind gleichzeitig optische Messtechniken, die in ihrer Ausgangskonfiguration alle ihre Probleme mit der Aufnahme der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche haben. Die zwei neu eingeführten Messtechniken versuchen diese Probleme auf ihre jeweils eigene Art und Weise zu beheben.

Tabelle 5.2
Vergleich der „konventionellen“ Messtechniken mit ihren neu eingeführten Entwicklungsstufen: Die geeignetste Messtechnik zur Bestimmung der Grenzflächentemperaturen eines verdunstenden Tropfens ist sIRT.

Messtechnik	Nichtinvasiv	Örtlich hochaufgelöst	Unbeeinflusst von Grenzflächenkrümmung
IRT	✓	✓	✗
sIRT	✓	✓	✓
PLT	✗	✗	✓
kPLT	✗	✓	✓
μKT	✗	✓	✓

Die Aufnahmen der Dreiphasenkontaktlinie sind bei kPLT verglichen mit konventioneller PLT teils verbessert worden, teils aber die gleichen geblieben: Lokale Konzentrationsänderungen beeinflussen die FLIM Messungen nicht. Erreicht der Farbstoff allerdings die Lösungsgrenze und es bildet sich ein Kaffeefleck, können keine Temperaturen mehr gemessen werden. Dass der Farbstoff die Lösungsgrenze erreicht, ist unvermeidbar. Bevor er das tut, sind Messungen aber möglich. Weiter verbessert werden konnten die Messungen durch eine Reduzierung der Anregung von wenigen hundert Mikrometer breiten Lichtschnitten auf Bildpunkte im Bereich weniger hundert Nanometer. Allerdings ist die Temperatursensitivität zu gering, um mit dem vorgestellten Versuchsaufbau quantitativ richtige Temperaturen messen zu können.

Aus IRT evolviert sIRT die Fähigkeit, Temperaturen auch an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche zu messen. Der apparative Aufwand wird deutlich erhöht, aber nur so werden quantitativ richtige Messungen auch tatsächlich möglich. Durch die Filterung der richtigen Wellenlängen, können

z. B. Alkane als schwarze Strahler betrachtet werden, wodurch die verfälschenden Einflüsse aus Transmission und Reflexion eliminiert und Oberflächentemperaturen messbar werden. Die Einzelkomponenten des hier vorgestellten Messaufbaus müssen zukünftig aber noch besser aufeinander abgestimmt werden, bevor erfolgreiche Temperaturmessungen durchgeführt werden können.

Ziel der Arbeit ist es, die Prozesse bei der Tropfenverdunstung anhand lokaler Temperaturinformationen besser zu verstehen. Die Messtechnik ist nur Mittel zum Zweck. An dieser Stelle können daher nicht alle drei Techniken weiterentwickelt werden. Aus den ersten Ergebnissen und infolge der genannten Nachteile und dem damit verbundenen Entwicklungsaufwand fällt die Entscheidung auf die noch nicht näher vorgestellte Kombination von μ KT mit IRT. Ungekoppelt sind beides etablierte Messtechniken, die den meisten Erfolg versprechen, selbst wenn auch sie nicht frei von Nachteilen sind. Mittels μ KT kann kein ganzes Temperaturfeld, sondern lediglich die Temperatur an einer Stelle aufgenommen werden. Wichtigste Stelle der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche ist, neben der Dreiphasenkontaktlinie, die Tropfenkappe. Die Entscheidung, welche Temperatur vom MTE gemessen werden soll, fällt die IRT. Mit Hilfe der IR-Kamera, kann die gesamten Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche untersucht werden. Das beinhaltet das Tropfenfußzentrum und die Dreiphasenkontaktlinie, welche nicht zwingend von oben betrachtet werden muss. Das MTE wird konsequentermaßen zur simultanen Bestimmung der Kappentemperatur eingesetzt. Zwischen Kappe und Kontaktlinie fällt oder steigt die Temperatur streng monoton, sodass die Punktmessung der Kappe ein Kompromiss ist, der eingegangen werden kann. Ein weiterer Kompromiss ist der, dass die Messtechnik invasiv ist. Durch den Einsatz eines Mikrothermoelements wird der Einfluss minimal gehalten. Der Wärmetransport im Innern des Tropfens wird durch den Wärmetransport zwischen Messwerkzeug und Tropfen so wenig wie möglich beeinflusst. Die Tropfengeometrie wird nicht deformiert und der Verdunstungsprozess läuft so ungestört wie mit einer kontaktierenden Messtechnik nur möglich ab. Ein zusätzlicher Vorteil gegenüber den anderen beiden Messtechniken ist neben der Umsetzbarkeit der, dass reine Fluide (insbesondere Wasser) ohne dispergierte Partikel untersucht werden können. Es muss keine Lösung oder Suspension betrachtet werden. Die Kombination von μ KT mit IRT ist für das Messvorhaben damit am erfolgversprechendsten. Das nachfolgende Kapitel beschreibt den Aufbau des Versuchsstandes mit dieser Messtechnik, deren Kalibrierung und die Durchführung der Experimente.



Experimentelle Untersuchungen



6.1 Versuchsaufbau

Die kombinierten Messtechniken fordern vom Versuchsstand die Bereitstellung eines optischen Zugangs zur Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche sowie eines haptischen Zugangs zur Tropfenkappe für das Mikrothermoelement.

6.1.1 Mikrothermoelement

Das Mikrothermoelement (MTE) wird zur Messung der Kappentemperatur eingesetzt. Um den Einfluss der invasiven Messtechnik so gering wie möglich zu halten, muss die Messspitze so dünn wie möglich sein. Kommerzielle Hersteller geben als unterste Grenze Werte zwischen $150\ \mu\text{m}^*$ und $160\ \mu\text{m}^\dagger$ an. Damit sind keine lokal hoch aufgelösten Messungen möglich. Zudem ist die Messstelle ummantelt. Zwischen Mantel und Messstelle befindet sich elektrisches Isolationsmaterial. Das führt gleich zu einer doppelten Verzerrung des Temperatursignals. Erstens, leitet der Mantel Wärme, sodass immer eine gemittelte Temperatur des kompletten Bereichs um die eigentliche Messstelle herum gemessen wird. Ein in die Tropfenkappe getauchtes Thermoelement misst je nach Eindringtiefe also auch die Temperatur der Umgebungsluft. Zweitens, wird die Temperatur nicht direkt am Mantelende gemessen, sondern in axiale Richtung etwas weiter nach hinten versetzt. Die genaue Position ist aber nicht bekannt. Das kommerzielle MTE muss daher tiefer in den Tropfen eindringen, was den Verdunstungsprozess zusätzlich zu dem ungenauen Temperatursignal weiter beeinflusst.

Kommerzielle Hersteller von Thermoelemente ohne Mantel werben mit „Pin-Point“ Messungen, also punktgenauen Messungen an einem Ort. Kleinster angegebener Durchmesser der Messspitze ist hierbei $130\ \mu\text{m}^\ddagger$. Selbst diese Thermoelemente sind aber noch zu groß für die geforderten lokal hochauflösende Messungen und eignen sich nicht für das Messvorhaben dieser Arbeit. Es wurde daher entschieden, das MTE in Eigenbau herzustellen. Vorbild dafür ist der Herstellungsprozess von Auracher und Buchholz⁶. Von kommerziellen MTE unterscheiden sie sich im Wesentlichen dadurch, dass die Messstelle nicht mehr gelötet oder geschweißt wird, sondern gesputtert (siehe Abb. 6.1). Weiterhin haben sie die Variante ohne Ummantelung gewählt. Das hat zwei entscheidende Vorteile: Erstens, die Messspitze ist dünner. Zweitens, die Messstelle befindet sich direkt am Ende des Thermoelements. Als Materialmix wird Kupfer (Cu)

6.1 Versuchsaufbau . . .	89
6.2 Datenerfassung . . .	97
6.3 Kalibrierung und Abschätzung der Messunsicher- heiten	99
6.4 Versuchsdurch- führung	105
6.5 Auswertproze- dure	109
6.6 Neue Messmög- lichkeiten durch den Versuchsstand . .	110

*TMH TEMPERATUR MESSELE-
MENTE HETTSTEDT GMBH:
Mantelthermoelemente.
URL <http://www.temperaturmesstechnik.de/de/produkte/thermoelemente/mantelthermoelemente.html>. [Zugriff: 4. August 2015]

†THERMOCOAX S.A.S.:
Sheath Thermocouples. URL <http://www.thermocoax-nanotech.com/thermocoax-thermocouples.html>. [Zugriff: 4. August 2015]

‡OMEGA ENGINEERING INC.:
Fine Gage Bare Wire Thermocouples. URL http://www.omega.com/pptst/IRCO_CHAL_P13R_P10R.html. [Zugriff: 4. August 2015]

* hot junction
 † cold junction

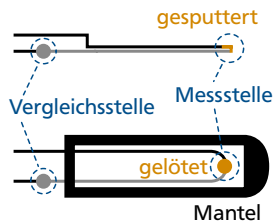


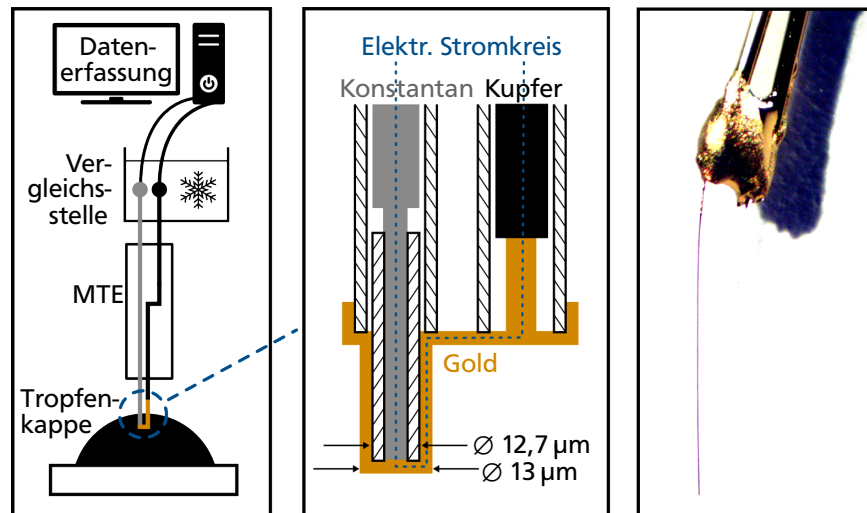
Abbildung 6.1
 Vergleich von selbst gebautem MTE (oben) mit kommerziellem Mantel-MTE (unten): Die Messstelle beim Mantel-MTE ist durch den Lötspunkt deutlich dicker. Durch den Mantel ist das MTE selbst deutlich dicker und die Messstelle befindet sich nicht an der Spitze.

und Konstantan (CuNi) verwendet. Das Thermoelement ist damit vom Typ T.

Das Funktionsprinzip von Thermoelementen im Allgemeinen basiert auf dem *Seebeck-Effekt*. Liegen an *Messstelle** und *Vergleichsstelle*† unterschiedliche Temperaturen an, fällt zwischen den Kontaktpunkten der beiden elektrischen Leiter die Thermospannung U ab. Diese Thermospannung kann gemessen und in eine Temperatur umgerechnet werden.

In Abb. 6.2 ist der Aufbau des verwendeten MTE schematisch gezeigt. Die Messspitze besteht aus einem 12,7 μm dicken Konstantandraht, der mit einer ca. 100 nm dicken Goldschicht beschichtet wurde, sodass die Messstelle einen Durchmesser von knapp 13 μm hat. Gegenüber dem MTE von Auracher und Buchholz⁶ mit einer 16 μm dicken Messspitze konnte der Durchmesser nochmals verringert werden. Der Konstantandraht ist über die gesamte Mantelfläche isoliert, sodass der elektrische Kontakt zwischen Konstantan und Gold tatsächlich nur an der Stirnseite des Drahtes besteht und die Messstelle unmittelbar an der Spitze des Thermoelements vorliegt. Das Ende des Konstantandrahts ist mittels Silberleitkleber an zwei aufeinander folgende dickere Konstantandrahte geklebt. Das hat ausschließlich herstellungstechnische Gründe, da der 12,7 μm dicke Ausgangsdraht sich selbst mit sehr viel Aufwand nur unter hohem Produktionsausschuss zu einem ganzen MTE verarbeiten lässt. An der Vergleichsstelle ist der Konstantandraht an einen Kupferdraht gelötet. Dieser ist an einen Messverstärker zur Datenerfassung angeschlossen.

Abbildung 6.2
 MTE Verdrahtung: Zwischen Messstelle (Tropfenkappe) und Vergleichsstelle können Kupfer und Gold aufgrund gleicher Seebeck-Koeffizienten wie ein Material betrachtet werden, gepaart mit Konstantan. Das Thermoelement entsteht durch den Kontakt von Gold mit Konstantan. An dieser Stelle wird die Temperatur gemessen.



Der andere Leiter besteht aus Kupfer und Gold. Die gesputterte Goldschicht steht mit einem dünnen Golddraht in Kontakt, welcher an einen etwas dickeren Kupferdraht geklebt ist. An der Vergleichsstelle ist der Kupferdraht an einen weiteren Kupferdraht gelötet. Dieser Draht ist mit dem Messverstärker zur Datenerfassung verbunden.

Thermoelemente des Typs T würden an der Messstelle auch eine Kupfer/Konstantan-Verbindung vorschreiben. Da das MTE aber nicht ummantelt ist, würde eine gesputterte Kupferschicht an der Luft oxidieren, die Materialeigenschaften sich mit der Zeit verändern und falsche Temperaturdaten liefern. Daher wird Gold (Au) benutzt, das aufgrund seines Edelmetallcharakters deutlich korrosionsbeständiger ist. Gold hat annähernd den gleichen Seebeck-Koeffizienten wie Kupfer. Obwohl ein Materialübergang vorliegt, wird also keine Spannung erzeugt. Kupfer kann ohne verfälschenden Einfluss durch Gold ersetzt werden. Tab. 6.1 listet die Thermospannungen der hier verwendeten Materialien gepaart mit Platin für verschiedene Temperaturen der Messstelle bei einer 0 °C kalten Vergleichsstelle auf.

Messstelle t in °C	Gold $U_{\text{Au/Pt}}$ in mV	Kupfer $U_{\text{Cu/Pt}}$ in mV	Konstantan $U_{\text{CuNi/Pt}}$ in mV
-100	-0,39	-0,37	-3,01
0	0	0	0
100	0,78	0,77	3,51
200	1,84	1,84	7,45

Tabelle 6.1

Thermospannungen der verbauten Materialien bezogen auf Platin bei einer Vergleichsstellentemperatur von 0 °C: Kupfer und Gold haben die gleichen Seebeck-Koeffizienten und zeigen daher keinen Unterschied bei den Thermospannungen.¹²

In den Experimenten wird die Vergleichsstelle durch den Temperatur-Blockkalibrator CTD9100-ZERO von WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG gekühlt. Die Referenztemperatur beträgt 0 °C mit einer Genauigkeit von 0,05 °C. Als Spannungsverstärker für die niedrigen Thermospannungen kommt der ISO-DC-S4-D von Imtron Industrielle Mess- und Steuerungstechnik GmbH & Co KG zum Einsatz.

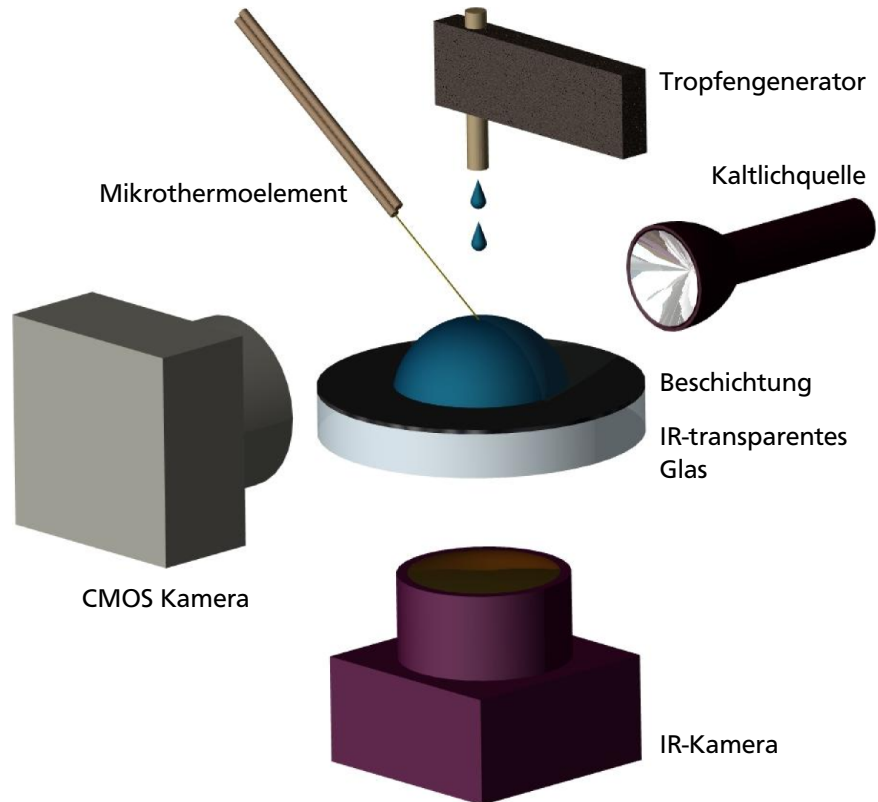
Das MTE ist an ein multiachsiges Linearsystem bestehend aus drei T-LSM025A Lineartischen von Zaber Technologies Inc. montiert. Die Schrittweite eines Tisches beträgt ca. 48 nm. Die geringe Schrittweite erlaubt eine genaue Positionierung des MTE in der Tropfenkappe. Überprüft wird die Position, indem der Tropfen von der Seite mittels einer CMOS Kamera vom Modell $\mu\text{Eye UI-1550SE-C-HQ}$ von IDS Imaging Development Systems GmbH beobachtet wird. Mit den verwendeten Objektiven ergibt sich ein Sichtfeld von 3,25 mm \times 2,44 mm. Der Chip besteht aus 1600 \times 1200 Detektoren. Die Größe eines Bildpunktes (Pixels) beträgt somit 2,0 μm \times 2,0 μm und entspricht einer Auflösung bzw. Punktdichte von 5000 Pixel/cm. Die Ausleuchtung des Tropfens geschieht durch die Kaltlichtquelle KL 2500 LCD der Schott AG. Die Kaltlichtquelle verhindert einen zusätzlichen Wärmeeintrag in das System. In Abb. 6.3 ist der Zusammenbau der zentralen Komponenten des Versuchsstands dargestellt.

6.1.2 Substrat

Das Substrat dient als Auflagefläche für den Tropfen und muss gleichzeitig auch die infrarotthermografischen Untersuchungen der Flüssig-

Abbildung 6.3

Zentrale Versuchsstandskomponenten: Nach der Tropfengenerierung sticht das Mikrothermoelement von oben in den Tropfen ein und misst die Kappentemperatur. Die Position wird von der CMOS Kamera überwacht. Die IR-Kamera misst die Temperatur der Unterseite der Beschichtung durch das IR-transparente Glas hindurch. Die Temperaturverläufe von Tropfenfußzentrum und Dreiphasenkontaktlinie können so simultan gemessen werden.



*Korrekterweise müsste es *Kristall* statt *Glas* heißen. Kristalle bestehen aus einer streng regelmäßige Anordnung der Atome. Das funktioniert nur für sehr reine Materialien. Glas entsteht, wenn einem Kristall Fremdatome beigemischt werden. Die Fremdatome verhindern das gleichmäßige Kristallgitter. Die unregelmäßige Struktur macht das Glas im Gegensatz zum Kristall so zu einem amorphen Material.

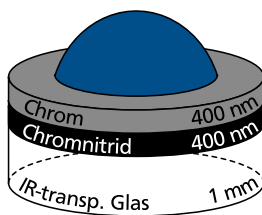


Abbildung 6.4

Aufbau des Substrats: Der Tropfen sitzt auf zweifach beschichtetem Glas mit sehr dünnen, aber undurchsichtigen Schichten. Die Benetzungs- und optische Eigenschaften können für unterschiedliche Gläser so immer konstant gehalten werden.

keit/Substrat-Grenzfläche erlauben. Um die Grenzfläche beobachten zu können, muss das Substrat im infraroten Wellenlängenbereich durchlässig sein. Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erläutert, kann die Grenzfläche aber auch dann nicht direkt mit einer IR-Kamera aufgenommen werden, da der Tropfen Strahlung in Abhängigkeit seiner Dicke transmittiert. Das Substrat muss also mit einer hochemissiven Schicht konstanter Strahlungseigenschaften beschichtet werden. Die Schicht muss so dick sein, dass keine Strahlung mehr transmittiert wird, gleichzeitig aber auch so dünn, dass die Temperatur der Beschichtung möglichst der Tropfenunterseite entspricht.

Als IR-durchlässiges Glas* wird Strontiumfluorid (SrF_2) von der Korth Kristalle GmbH verwendet. Der Transmissionsgrad im IR-Bereich beträgt laut Hersteller ca. 95 % (Spektren siehe Anhang A.4). Die Spektren sind für eine sowohl 2 mm dicke als auch 60 mm dicke Probe gegeben. Der Transmissionsgrad verändert sich jedoch nicht mit der Probendicke, trotz seiner Abhängigkeit von der Dicke. Die Eindringtiefe wird demnach deutlich größer sein als die gemessenen Probendicken. Die 5 %, die nicht transmittiert werden, werden nicht absorbiert, sondern reflektiert. Die Reflexionen sind unabhängig von der Dicke, weshalb die Transmission bei einem dünneren Substrat nicht noch höher wird. Das hier verwendete Substrat hat eine Dicke von $S = 1 \text{ mm}$. Die Transmission auch bei dieser Dicke beträgt 95 %. Der Durchmesser ist 25 mm.

Die Beschichtung besteht wie in Abb. 6.4 schematisch dargestellt aus zwei Schichten zu je 400 nm Dicke. Aufgebracht werden die Schichten durch Hochenergieimpulsmagnetronspütern, was zur Gruppe der PVD-Verfahren zählt. Die mittlere Rauheit bestimmt Winter¹⁸¹ zu 47 nm mit 7 nm einfacher Standardabweichung. Die obere der beiden Schichten ist pures Chrom (Cr). Die untere besteht aus Chromnitrid (CrN), siehe Abb. 6.5. Die CrN-Schicht wird von der IR-Kamera betrachtet und sollte daher einen möglichst hohen Emissionskoeffizienten aufweisen. Für die angegebene Dicke ist das Reflexionsspektrum (siehe Anhang A.4) in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme im IR-Bereich vermessen worden. Unter der Annahme, dass keine Transmission stattfindet, kann aus dem Reflexionsgrad der Absorptionsgrad berechnet werden. Für sehr dünne Metallschichten ist das jedoch nicht immer der Fall. Die Eindringtiefe für Chrom lässt sich wie in Abb. 6.6 gezeigt aus seinem Transmissionsspektrum* berechnen.



Abbildung 6.5 Oberseite des Substrats mit Chromschicht (oben) und Unterseite des Substrats (unten): Im Vergleich zur Oberseite ist unten die weniger reflektierende und dunklere Chromnitridschicht erkennbar (Veranschaulichende Abbildung eines 5 mm dicken Substrats).

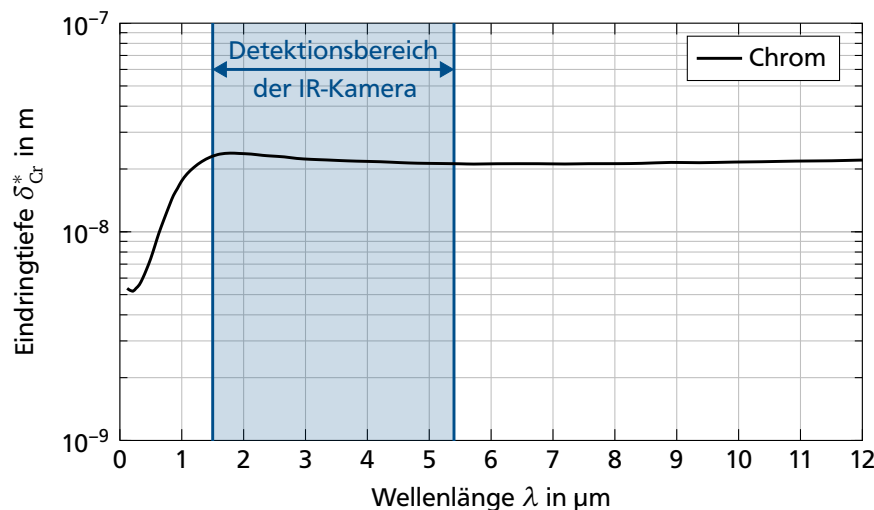
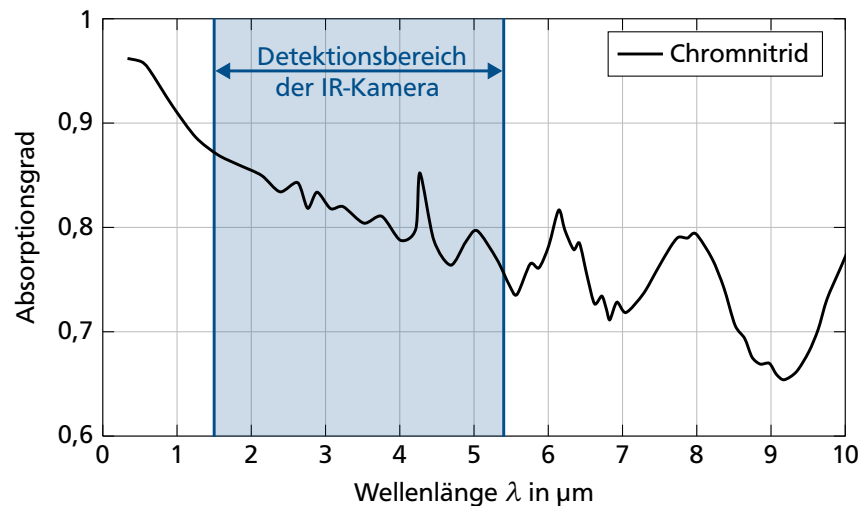


Abbildung 6.6 Eindringtiefe von IR-Strahlung in Chrom: Im gesamten detektierten Spektrum zwischen $1,5 \mu\text{m}$ und $5,4 \mu\text{m}$ ist sie kleiner als 30 nm. Eine 400 nm dicke Schicht transmittiert demnach keine Strahlung.

Im gesamten IR-Bereich ist die Eindringtiefe geringer als 30 nm, sodass bei einer 400 nm dicken Schicht davon ausgegangen werden darf, dass diese tatsächlich nichts transmittiert. Das Transmissionsspektrum von Chromnitrid ist nicht bekannt. Die Eindringtiefe wird sich aber in denselben Größenordnungen bewegen. Aus dem Reflexionsspektrum für Chromnitrid kann das Absorptionsspektrum aus Abb. 6.7 berechnet werden. Es ergibt sich ein Absorptionsgrad von mehr als 0,7 im für die IRT relevanten Wellenlängenbereich. Die Aufnahmen werden mit der PtSi 256 SM Kamera der Thermosensorik GmbH gemacht. Der detektierte Wellenlängenbereich liegt zwischen $1,5 \mu\text{m}$ und $5,4 \mu\text{m}$. Das Objektiv der Kamera ist auf eine Transmission zwischen $2 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ optimiert. Die Chipgröße des IR-Detektors ist 256×256 Pixel. Aufgrund des natürlichen Randlichtabfalls werden die äußersten Bereiche des Chips jedoch nicht ausgewertet, sondern lediglich die zentralen 196×196 Pixel. Das Sichtfeld beträgt $(6,8 \text{ mm})^2$, die Bildpunktgröße $(34,7 \mu\text{m})^2$.

*M. N. POLYANSKIY: *Refractive index database*. URL <http://www.refractiveindex.info>. Stand: 29. Februar 2015 [Zugriff: 31. Juli 2015]

Abbildung 6.7
 Absorptionsspektrum
 einer 400 nm dicken
 Chromnitridschicht: Im
 Detektionsbereich der IR-
 Kamera zwischen 1,5 μm
 und 5,4 μm ist der Abso-
 rptionsgrad stets größer
 als 0,7.



Ein Parameter, der in dieser Arbeit untersucht wird, ist das thermische Widerstandsverhältnis aus Gl. (3.10). Um dieses zu beeinflussen, muss entweder das Versuchsfluid oder das Substrat variiert werden. Bei einem Wechsel des Fluids ändert sich aber weitaus mehr als nur die Wärmeleitfähigkeit, nämlich auch jene Stoffeigenschaften, die die Verdunstungsdynamik beeinflussen, z. B. Grenzflächenspannungen, Sättigungsdruck und Viskosität. Soll der Einfluss des thermischen Widerstandsverhältnisses allein untersucht werden, darf aber nur die Wärmeleitfähigkeit verändert werden. Alle anderen Parameter müssen konstant gehalten werden. Ein Wechsel des Fluids scheidet also aus, es muss das IR-durchlässige Glas verändert werden. Ein anderes Glas bringt zwar andere Benetzungseigenschaften mit sich, durch die identische Beschichtung aber benetzt der Tropfen das finale Substrat immer gleich, sodass tatsächlich nur die Wärmetransporteigenschaften verändert werden. Die Beschichtung ermöglicht somit nicht nur Messungen mittels IRT, sondern garantiert auch vergleichbare Versuchsbedingungen.

Die Substrate wurden so ausgewählt, dass ihre thermischen Eigenschaften sich möglichst viel unterscheiden, die optischen und chemischen Eigenschaften aber nur wenig. Strontiumfluorid transportiert Wärme von allen infrage kommenden Substraten bereits am schlechtesten. Als zweites wird ein Substrat mit möglichst guten Wärmetransporteigenschaften untersucht: Saphir (Al_2O_3). Die Materialeigenschaften sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

6.1.3 Versuchsfluid

Wasser wurde als Fluid gewählt, da es der für die Anwendung interessanteste Fall ist und gute chemische Eigenschaften für die Versuche mitbringt. Es benetzt die Chromschicht nur teilweise. Der relativ hohe scheinbare Kontaktwinkel und die große kapillare Länge erlauben die Untersuchung

Tabelle 6.2: Materialeigenschaften der Substrate und Wasser bei 25 °C. Die Daten für die Substrate stammen vom Hersteller*, die Daten für Wasser von Wagner und Kretzschmar¹⁷⁷.

Material	Dichte ρ in kg m^3	Wärmeleitfähigkeit λ in $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität c in $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit a in $10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	Wärmeeindringkoeffizient b in $10^3 \text{ J K m}^2\text{s}^{-0,5}$
Al_2O_3	3990	40,81	766	133,53	11,17
SrF_2	4240	1,42	620	5,40	1,93
Wasser	997	0,61	4182	1,45	1,59

von vergleichsweise großen Tropfenvolumina. Durch die große Tropfenhöhe sind auch die erwarteten Temperaturgradienten größer. Zudem ist die Frage nach dem Auftreten von thermokapillaren Strömungen in Wasser nur unzureichend geklärt, weshalb einen auch nur Untersuchungen von Wasser der Beantwortung ein Schritt näher bringen. Ein anderer, eher pragmatischer Vorteil von Wasser ist der, dass es für Wasser Luftfeuchtesensoren gibt. Das ist für andere Fluide nicht selbstverständlich. Sie sind jedoch unverzichtbar, um die Umgebungskonzentration des Wasserdampfs bestimmen zu können und so Versuche bei unterschiedlichen Feuchten durchzuführen.

*KORTH KRISTALLE GMBH:
Materialübersicht. URL
<http://www.korth.de/index.php/material.html>.
[Zugriff: 31. Juli 2015]

Das untersuchte Wasser ist ultrareines Wasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, bereitgestellt von dem Milli-Q Integral 3 Wasseraufbereitungssystem der Merck Millipore Corporation. Wasser leitet die Wärme schlechter als die beiden Substrate. Trotz der besseren Wärmespeicherung ist auch der Wärmeeindringkoeffizient am geringsten. Für einen 500 nl Wassertropfen mit 75° Kontaktwinkel auf einem 1 mm dicken Substrat gilt für das thermische Widerstandsverhältnis, siehe Gl.(3.10), $\Lambda_{\text{SrF}_2} = 0,80$ sowie $\Lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,03$, weshalb erwartet wird, dass die Kontaktlinie wärmer als die Kappe des Tropfens ist. Ab $\theta_{\text{SrF}_2}(\Lambda = 1) = 34^\circ$ bzw. $\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\Lambda = 1) = 1^\circ$ sagt das thermische Widerstandsverhältnis einen umgekehrten Temperaturgradienten voraus. Zumindest für den sehr flachen Wassertropfen auf Saphir wird der Temperaturgradient aber so niedrig und kurzlebig sein, dass experimentell keine Umkehr des Temperaturgradienten zu beobachten erwartet wird.

6.1.4 Tropfengenerierung

Der Tropfen wird von einem PipeJet P4.5 Tropfengenerator der BioFluidix GmbH erzeugt. Der Tropfengenerator besteht aus einem Kapillarschlauch, der mit einem Wasserreservoir verbunden ist. Kapillarkräfte sorgen dafür, dass kein Wasser aus dem gefüllten Schlauch tropfen kann. Zur Tropfengenerierung wird das Ende des Schlauches von einem Piezoaktor zusammengedrückt und so ein ca. 50 nl kleiner Tropfen aus dem Schlauch gequetscht. Der Kugelradius eines solchen Tröpfchens ist in etwa 0,23 mm. Der horizontale Abstand vom Schlauchende zum Substrat beträgt ca. 6 mm. Der Tropfen verlässt den Schlauch mit ca. $0,1 \text{ m s}^{-1}$. Aus dem

Energieerhaltungssatz lässt sich damit eine Aufprallgeschwindigkeit von $u = 0,36 \text{ m s}^{-1}$ berechnen. Die Weber-Zahl⁵⁷

$$We = \frac{\rho_F u^2 R}{\sigma_{FG}} \quad (6.1)$$

beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Kapillarkräften. Ist die Weber-Zahl größer eins, kann der Tropfen beim Aufprall zerstäuben, da die deformierenden Trägheitskräfte überwiegen. Für die gegebenen Werte ist $We = 0,41$. Da der Wert per se zu groß ist, um eine Zerstäubung des Tropfens im Vorhinein vollends auszuschließen, wurden Vorversuche zum Zerstäubungsverhalten gemacht. Diese haben gezeigt, dass die stabilisierenden Oberflächenkräfte den Tropfen beim Aufprall zusammenhalten und dieser das Substrat so benetzen kann.

6.1.5 Umgebende Atmosphäre

Die stofffremde Umgebung, in die der Tropfen verdunstet, hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verdunstungsprozess. Neben den thermischen Eigenschaften des Substrats, soll die Luftfeuchte als zweiter veränderlicher Parameter untersucht werden. Zur Erhöhung der Luftfeuchte kommt der Luftbefeuchter LB 4 von Steba Elektrogeräte GmbH & Co. KG zum Einsatz. Die Wasserdampferzeugung erfolgt nicht durch Erhitzen des Wassers auf Werte oberhalb der Sättigungstemperatur, sondern durch Ultraschallzerstäubung, wodurch ein feiner Nebel erzeugt und ein zusätzliches Aufheizen der Umgebung vermieden wird. Eine niedrigere Luftfeuchte kann eingestellt werden, indem der Umgebungsluft entfeuchtete Druckluft zugemischt wird. Die Druckluft wird aus dem ölfreien Druckluftversorgungssystem des Labors zugeführt. Mit diesen beiden Möglichkeiten lässt sich ein reproduzierbarer Maximal- und Minimalwert für die Luftfeuchte von ca. 70 % bzw. 10 % einstellen. Eine kontrollierte Regelung von Werten zwischen diesen Extrema ist aber nicht möglich, da die Stellgrößen nicht variabel einstellbar sind. Die Raumfeuchte (ca. 35 %) kann als dritter Wert für die Luftfeuchte untersucht werden. Sowohl die Trocken- als auch die Feuchtluftzufuhr erfolgt kontinuierlich. Dadurch kann sich ein stationäres System einstellen, da die im Folgenden beschriebene Versuchszelle nicht hermetisch dicht gegenüber der Umgebung abgeschlossen ist, sodass immer ein minimaler Stofftransport zwischen Zelle und Umgebung stattfindet. Die Feuchte wird in der Umgebung mit dem HMT333 Feuchte- und Temperaturmesswertgeber von Vaisala gemessen.

6.1.6 Versuchszelle

Für vergleichbare Ergebnisse muss der Tropfen immer in eine definierte Umgebung verdunsten. Zur Entkopplung von der Laborluft wird der gesamte Versuchsstand eingehaust. Die Atmosphäre im Innern der Einhausung ist die, in die der Tropfen verdunstet, siehe Abb. 6.8. Im Innern des

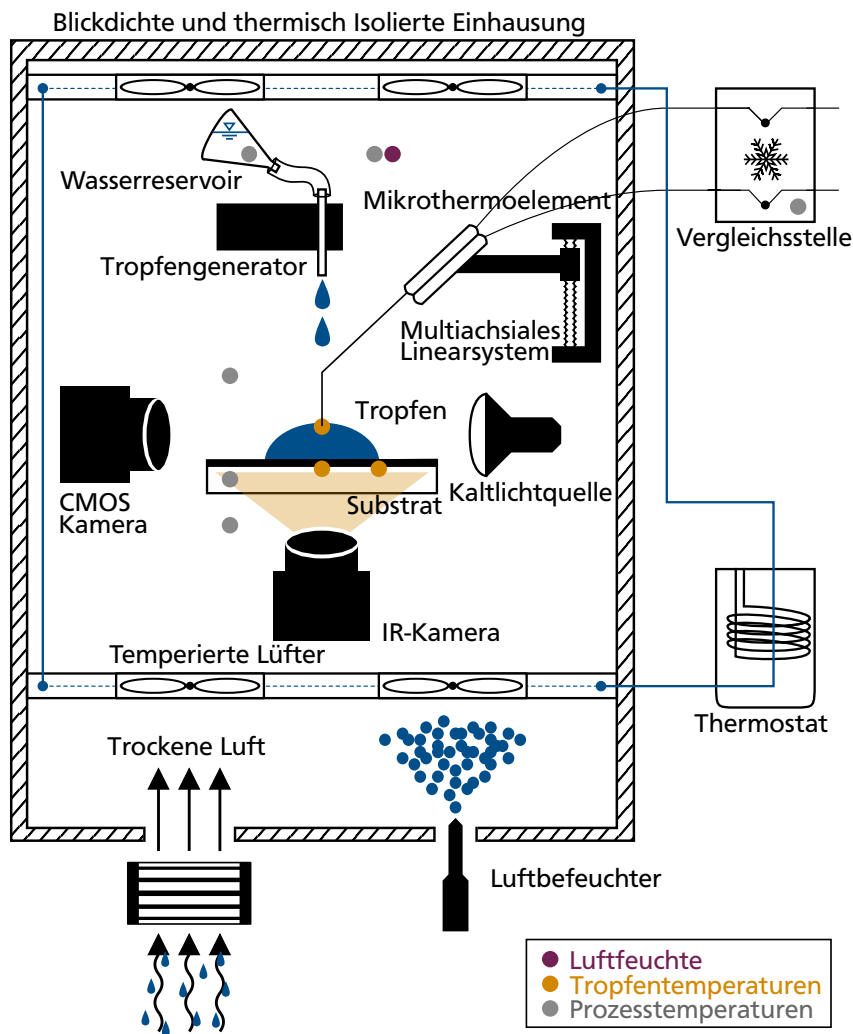


Abbildung 6.8
Schematische Darstellung des Versuchsstands: Die Tropfentemperaturen werden vom MTE und der IR-Kamera gemessen, die Prozesstemperaturen in der Umgebung, im Wasserreservoir und im Substrathalter mittels Thermoelementen und Widerstandsthermometern. Die Luftfeuchte wird in der Umgebung gemessen.

Gehäuses sitzen an beiden Enden Lüfter, die auf Radiatoren aufgesetzt sind, welche von einem Thermostat temperiert werden. Durch die Umwälzung der Luft kann die Wärme von den Radiatoren übertragen und eine homogene Umgebungstemperatur eingestellt werden. Die Einhausung ist mit Isolationsmaterial blickdicht ummantelt, sodass äußere Strahlungseinflüsse abgeschirmt werden und die Temperatur konstant gehalten werden kann. Bei den Messungen werden die Lüfter ausgeschaltet. Die Einhausung verhindert einen von außen aufgezwungenen konvektiven Stofftransport und ermöglicht so die Betrachtung rein diffusionsgetriebener Verdunstung in einer ruhenden Atmosphäre. Die Temperaturen der Umgebung, des Wasserreservoirs und des Substrathalters werden entsprechend Abb. 6.8 mit Thermoelementen und Pt100 Widerstandsthermometern überwacht.

6.2 Datenerfassung

Mit Ausnahme der IR-Bilder erfolgt die Erfassung aller Daten über Lab-View. Die vom MTE gemessene Spannung wird in dem Gleichstromverstär-

ker SIQUAD ISO-DC-S4-D von Imtron Messtechnik GmbH zuvor verstärkt und dann in LabView eingelesen und in eine Temperatur umgerechnet. Die Temperaturen der Thermoelemente der Umgebung können direkt eingelesen werden. Die Temperaturen werden mit 10 Hz Messfrequenz aufgenommen.

Die Bilder aus der IRT werden von einem separaten PC mittels Hersteller- software aufgenommen. Die IR-Kamera nimmt Bilder mit 6,25 Hz auf. Die Integrationszeit ist auf 20 ms gesetzt.

Über LabView wird auch die von der CMOS Kamera mit 10 Hz detektierte Tropfenform direkt in Echtzeit ausgewertet und gespeichert. Die Auswertung erfolgt unter der Annahme, der Tropfen sei kugelabschnittsförmig. Für einen 500 nl Tropfen mit 75° Kontaktwinkel, 1,405 mm Durchmesser und 0,539 mm Höhe ist die Annahmen gerechtfertigt, da der Tropfen

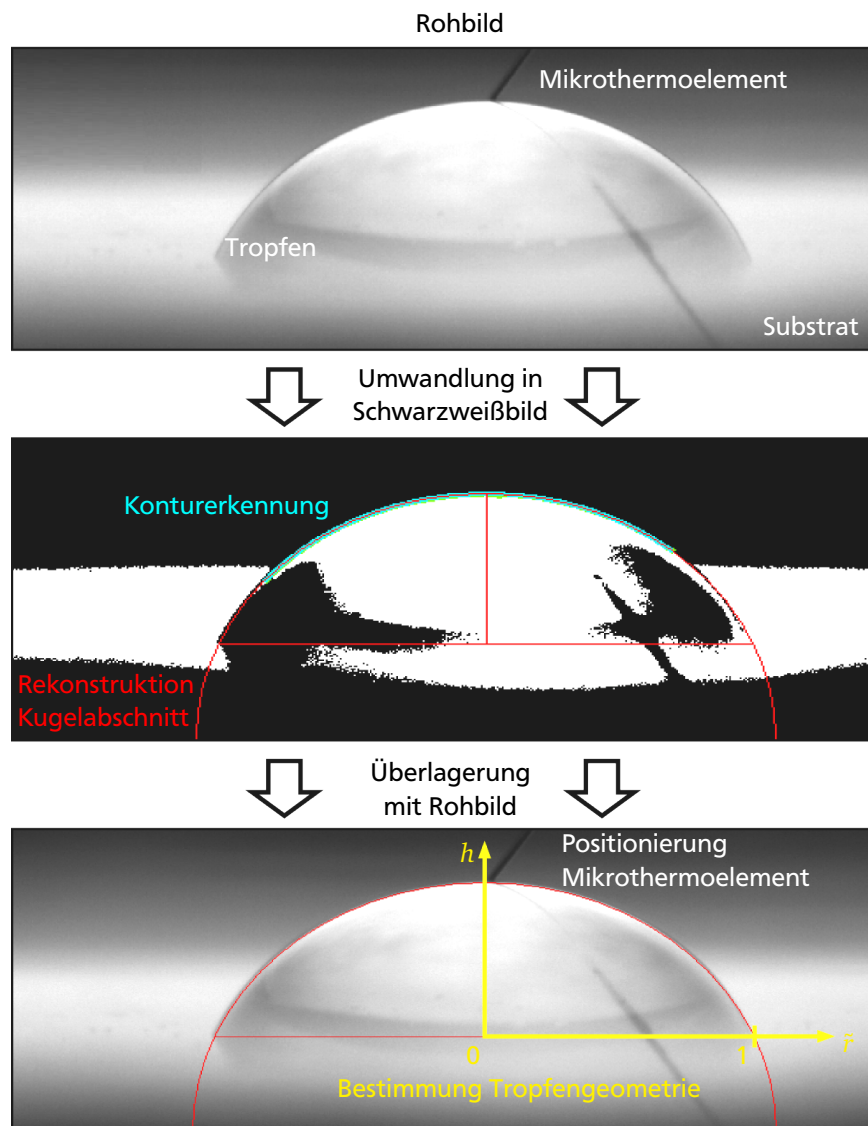


Abbildung 6.9
Zur Detektion der Tropfen- geometrie: Das Rohbild wird in Echtzeit in ein Schwarzweißbild umge- wandelt, die Kontur des Tropfens ermittelt, die Tropfenform rekonstruiert und daraus die Geometrie bestimmt.

deutlich kleiner als die kapillare Länge $\chi_w = 2,7 \text{ mm}$ ist und damit von der Schwerkraft nicht signifikant beeinflusst wird. Die Kapillar-Zahl* beträgt etwa $Ca = 1 \cdot 10^{-5}$, die Bond-Zahl $Bo = 0,05$. Die Kapillar-Zahl ist viel kleiner als eins, sodass von einem kugelabschnittsförmigen Tropfen ausgegangen werden darf. Die Bond-Zahl ist zwar auch kleiner eins, ob sie aber damit auch viel kleiner als eins ist, kann überprüft werden, indem nach Myers und Charpin¹¹⁶ die Tropfenform unter Einfluss der Schwerkraft numerisch berechnet wird. Das numerische Ergebnis ist eine ca. $5 \text{ }\mu\text{m}$ geringere Tropfenhöhe. Die Abweichung ist in der Größenordnung der örtlichen Auflösung der Kamera, sodass von einer kugelabschnittsförmigen Tropfengeometrie ausgegangen werden darf.

* mit $\bar{u}_{\text{Dec}} < 10 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ aus Abb. 2.21 und $\eta_w = 0,89 \text{ mPa s}$ bei einer Bezugstemperatur von 25°C ¹⁷⁷

Die Schritte der Geometrieerkennung sind in Abb. 6.9 gezeigt. Zuerst wird das aufgenommene Echtbild in ein Schwarzweißbild umgewandelt. Die Beleuchtung des Tropfens ist so justiert, dass die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche des Tropfens die hellste Stelle des Tropfens darstellt und somit den größten Kontrast zum restlichen Bild aufweist. Nach der Umwandlung anhand eines bestimmten Schwellwerts in das Schwarzweißbild, bleibt die Grenzfläche somit weiterhin detektierbar. Auf diese detektierte Kontur wird dann eine Kreisform angepasst sowie der Kreismittelpunkt und -radius bestimmt. Die Position des Tropfenfußes ist festgelegt durch die Geometrie des Versuchsstandes und muss einmalig manuell eingestellt werden. Durch Kreismittelpunkt, Position des Tropfenfußes und Kreisradius lässt sich die Tropfenhöhe bestimmen und damit der Kontaktwinkel, der Kontaktradius und das Volumen. Diese Vorgehensweise dient in erster Linie zur Bestimmung der Anfangsgeometrie des Tropfens und um die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Tropfen zu garantieren. Zudem wird die ermittelte Tropfenkontur auf das Rohbild appliziert, um zu überprüfen, dass das MTE immer exakt in der Kappe steckt.

6.3 Kalibrierung und Abschätzung der Messunsicherheiten

Ein Messwert setzt sich zusammen aus

- dem richtigen Wert,
- bekannten systematischen Messabweichungen,
- unbekannt systematischen Abweichungen und
- statistischen Abweichungen.

Ziel aller Messungen ist es, den richtigen Wert zu ermitteln. Dazu muss der gemessene Wert um die unterschiedlichen Abweichungen vom richtigen Wert korrigiert werden. Solange die Abweichungen bekannt sind, ist das auch möglich. Bei allen Messungen treten aber auch immer nicht korrigierbare Abweichungen auf, weshalb der richtige Wert nicht exakt bestimmt werden kann. Stattdessen kann nur ein Wertebereich angegeben werden kann, innerhalb dessen sich der richtige Wert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit befindet. Dieser Bereich wird durch die *Messunsicherheit** beschrieben.^{63,178}

* measurement uncertainty

Der häufig genutzte Begriff *Fehler* (error) ist zu vieldeutig gebraucht und sollte nach DIN 1319 nicht mehr verwendet werden.

* accuracy

Die systematischen Abweichungen werden durch die *Richtigkeit** beschrieben. Sie umfassen die Abweichungen, die unter gleichen Messbedingungen immer gleich auftreten und unvermeidbar sind. So kann zum Beispiel die durch Oxidationen hervorgerufene Alterung von Bauteilen zu dauerhaften Messwertabweichungen führen. Diese Abweichungen können durch eine Kalibrierung korrigiert werden. Ziel ist ein Wert von null. Da aber kein Messgerät vollkommen ist, bleibt immer eine Restunsicherheit zurück.

† precision

Die *Präzision†* umfasst die statistischen Abweichungen. Diese sind nicht vorhersehbar und nicht korrigierbar. Meistens sind sie wesentlich kleiner als die systematischen Abweichungen. Die Präzision wird unterteilt in die *Wiederholbarkeit‡* und *Reproduzierbarkeit§*. Bei der Reproduzierbarkeit werden die Massabweichungen betrachtet, die entstehen, wenn die gleiche Messung u. a. von verschiedenen Operatoren in verschiedenen Laboren durchgeführt werden. Die Reproduzierbarkeit ist für diese Arbeit daher weniger relevant und die Präzision wird ausschließlich durch die Wiederholbarkeit ausgedrückt. Diese beschreibt die Abweichungen von gleichen Messungen unter gleichen Bedingungen, siehe Abb. 6.10.

‡ repeatability

§ reproducibility



Ist die gesuchte Größe direkt messbar, ist die Abschätzung der statistischen Abweichungen durch Bestimmung der Standardabweichung gegenüber der Berechnung mittels Gaußschem Fortpflanzungsgesetz für zufällige Messabweichungen zu bevorzugen. Die Wiederholbarkeit wird durch die zweifachen Standardabweichung abgeschätzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein gemessener Wert auch tatsächlich in dem angegebenen Wertebereich liegt, beträgt dann 95 %.

6.3.1 Mikrothermoelement

Das Mikrothermoelement wird in einem Vergleichsverfahren entsprechend der Richtlinie des Deutschen Kalibrierdienstes⁴³ kalibriert. Dabei wird das MTE zusammen mit einem Pt100 Referenzthermometer in ein Kalibrierbad getaucht. Die Messunsicherheit des Referenzthermometers beträgt 0,15 °C. Bei verschiedenen stationären Temperaturen werden die Spannung vom MTE und die Temperatur vom Referenzthermometer gemessen. Aus diesen Werten wird ein Kalibrierpolynom für das MTE erstellt. Das MTE ist von 10 °C bis 45 °C in 5 °C Schritten kalibriert worden. Ausgleichskurve ist ein lineares Polynom erster Ordnung. Die abgeschätzte Richtigkeit beträgt 0,25 °C, die Wiederholbarkeit 0,02 °C. Die Messunsicherheit beträgt nach Kalibrierung somit 0,27 °C.

6.3.2 Infrarotkamera

Die IR-Kamera muss (siehe Kapitel 4.4) in-situ kalibriert werden. Auch wenn der Emissionkoeffizient der Chromnitridbeschichtung relativ hoch ausfällt, reflektiert diese trotzdem noch einen gewissen Teil der Strahlung.

Abbildung 6.10
Oben: Schlechte Richtigkeit, schlechte Wiederholbarkeit. Mitte: Schlechte Richtigkeit, gute Wiederholbarkeit. Unten: Gute Richtigkeit, gute Wiederholbarkeit. Entnommen aus Adunka¹

Je nach Aufbau, kann die homogene Temperaturverteilung der isothermen Chromnitridfläche so dennoch heterogen für die Kamera aussehen. Daher muss jedes Pixel einzeln kalibriert werden. Die optische Konfiguration von Kamera und Substrat darf zwischen den Versuchen und der Kalibrierung nicht verändert werden. Der Versuchsstand muss so konzipiert sein, dass sowohl Verdunstungsexperimente als auch Kalibriermessungen ohne größere bauliche Veränderungen durchgeführt werden können.

Dazu ist das Substrat in eine Halterung eingespannt, die mehrere Aufgaben erfüllt: Eine Befestigung an der weiteren Peripherie, Sicherung der Umgebungstemperatur ober- und unterhalb des Substrats, die messtechnisch bedingte Zugänglichkeit sowie ein einfacher und zerstörungsfreier Einbau verschiedener Substrate gleichen Durchmessers, siehe Abb. 6.11.

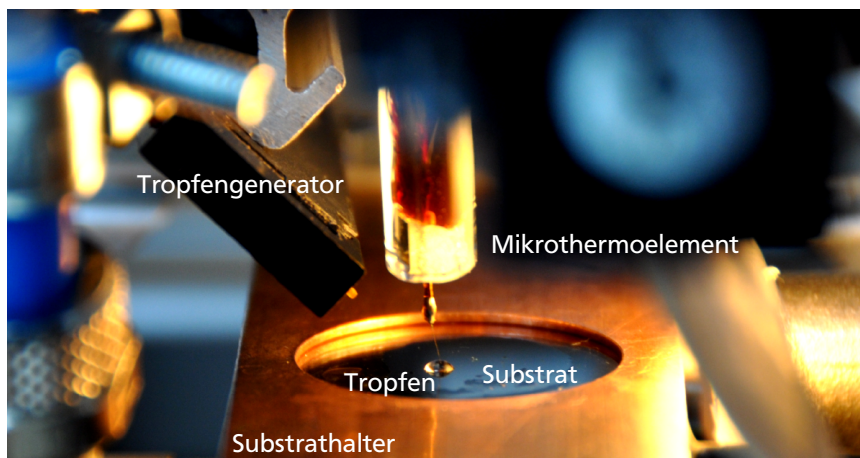


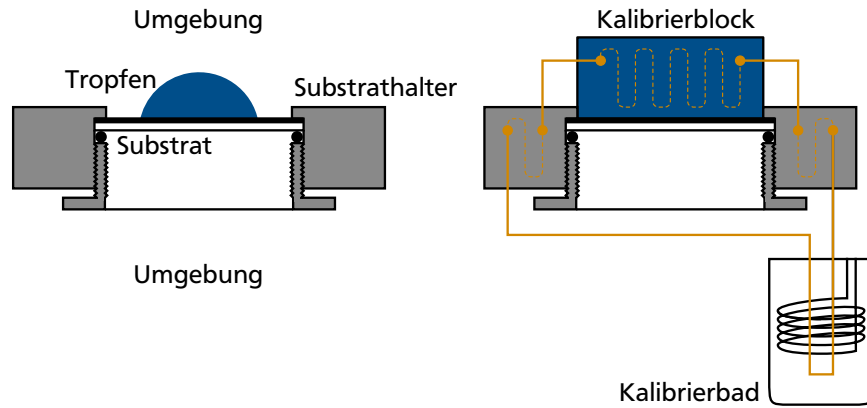
Abbildung 6.11

Foto des Versuchsaufbaus und der Einspannung des Substrats in den Substrathalter: Die Beleuchtung erfolgt in dem Bild von rechts, die Kamera zur Detektion der Tropfengeometrie ist links angeordnet. (Zur besseren Erkennung ist ein größerer Tropfen als in den Experimenten aufgesetzt. In der digitalen Version kann durch Vergrößern des Bildes auch die Spitze des MTE erkannt werden.)

Die benötigten Handgriffe zwischen Experiment und Kalibrierung sind auf ein Minimum reduziert worden. Die optische Konfiguration von Kamera und Probe unterliegt zu keiner Zeit der Gefahr, unabsichtlich verändert zu werden. Zur Kalibrierung wird auf die Stelle des Substrats, auf der in den Experimenten der Tropfen aufsitzt, ein temperierter Kupferblock gepresst. Die Temperierung erfolgt durch ein Kalibrierbad, das neben dem Kupferblock auch den Substrathalter temperiert, siehe Abb. 6.12. Die Temperatur in Kalibrierblock und Substrathalter wird über vier Pt100 Thermometer gemessen, um so den Zustand auf Homogenität und Stationarität hin zu überprüfen. Die Messunsicherheit der Thermometer beträgt $0,18\text{ °C}$. Die Kalibrierung erfolgt in 3 °C Schritten zwischen 21 °C und 30 °C . Zu jeder bekannten Temperatur wird gleichzeitig die Intensität mit der IR-Kamera aufgenommen. Aus dieser Zuordnung kann dann die Kalibrierfunktion bestimmt werden.

Das Stefan-Boltzmann-Gesetz sagt aus, dass die Strahlungsleistung mit der vierten Potenz der Temperatur ansteigt. Die Umkehrung der Potenz-

Abbildung 6.12
 Versuchsaufbau am Substrathalter für Versuche zur Tropfenverdunstung (links) und Kalibrierung (rechts): Zur Temperatureinstellung des Substrats wird bei der Kalibrierung temperiertes Wasser durch Substrathalter und Kalibrierblock gepumpt.



funktion ist die Wurzelfunktion. Zur Bestimmung der Temperatur aus der gemessenen Intensität wird nach Schweizer¹⁴⁰ die Funktion

$$T = A \sqrt[4]{\text{Rohdaten} + B} + C \quad (6.2)$$

auf den gemessenen Intensitätsverlauf angepasst. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate werden für jedes Pixel die drei Koeffizienten A , B und C bestimmt und damit die gemessene Intensität in eine Temperatur umgerechnet. Die Zuordnung von Temperatur zu Intensität ist für drei beispielhafte Pixel in Abb. 6.13 zu sehen.

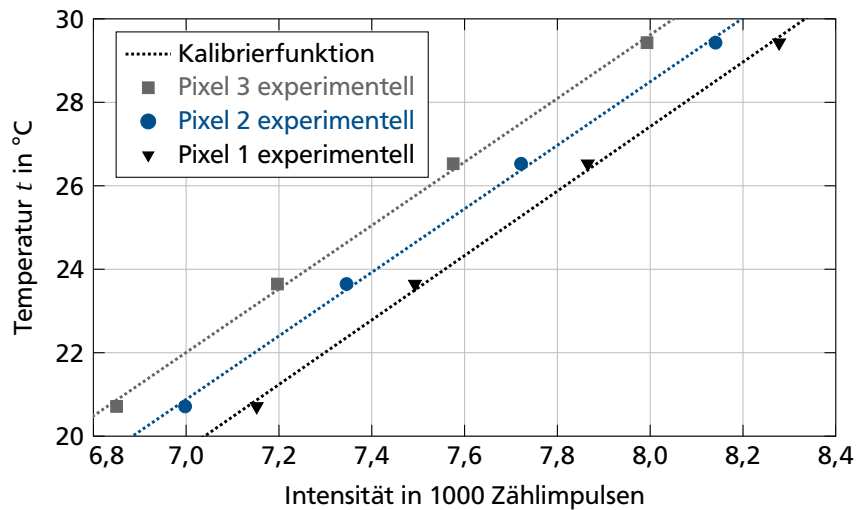


Abbildung 6.13
 Experimentell gewonnene Intensitäts- und Temperaturdaten für drei verschiedene Pixel des IR-Bildes: Die errechnete Kalibrierfunktion ist für jeden dieser Pixel als gepunktete Linie eingezeichnet.

In Abb. 6.14 wird eine unkalibrierte Aufnahme mit einer kalibrierten verglichen. Die Temperatur der IR-Aufnahme nach Kalibrierung beträgt im Mittel 26,55 °C. Der Intensitätsunterschied entspricht etwa 1 °C. Die inhomogene Intensitätsverteilung vor der Kalibrierung ist deutlich erkennbar, ebenso das homogene Temperaturfeld nach der Kalibrierung.

Die örtliche Temperaturverteilung des IR-Bildes ist als Histogramm zur Bestimmung der Häufigkeit eines auftretenden Temperaturwertes in

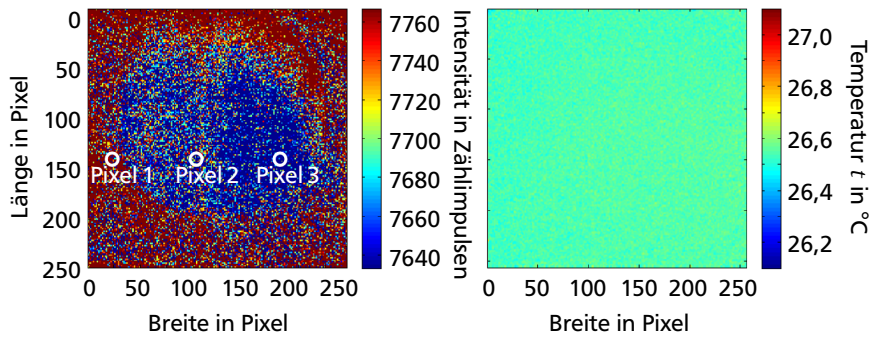


Abbildung 6.14
 Von der IR-Kamera aufgenommene Intensitätsverteilung (links): Das Intensitätsintervall entspricht in etwa 1°C ; Das gleiche Bild nach Kalibrierung und Umrechnung in Temperaturen (rechts): Die Temperatur beträgt im Mittel $26,55^\circ\text{C}$. Die Temperatur ist deutlich homogener verteilt als die Intensität.

Abb. 6.15 dargestellt. Dadurch wird das örtliche Rauschen beschrieben bzw. die örtliche Standardabweichung, nicht aber die zeitlichen statistischen Abweichungen. Die Abweichungen der Temperaturverteilung von der perfekten Homogenität beruhen sowohl auf statistischen Abweichungen als auch auf systematischen Restunsicherheiten aus nicht perfekter Kalibrierung. Die örtliche Standardabweichung ist mit $0,08^\circ\text{C}$ daher auch höher als die Wiederholbarkeit eines einzelnen Pixels mit $0,03^\circ\text{C}$. Die Richtigkeit für ein Pixel wird auf $0,3^\circ\text{C}$ abschätzt. Die Messunsicherheit nach Kalibrierung beträgt $0,33^\circ\text{C}$.

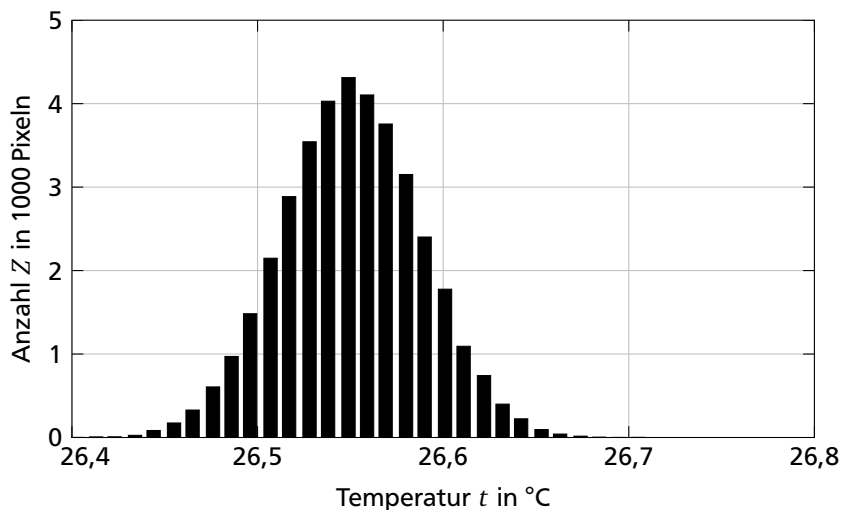
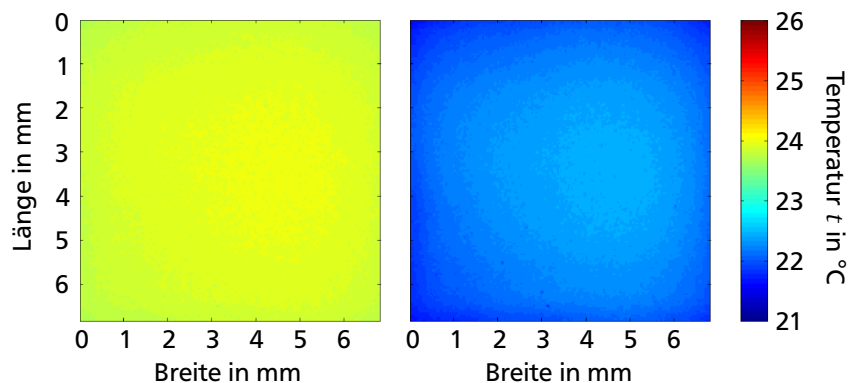


Abbildung 6.15
 Temperaturverteilung des rechten Bildes aus Abb. 6.14: Die zweifache Standardabweichung beträgt ca. $0,08^\circ\text{C}$.

Die Messunsicherheiten sind Schätzwerte. Die systematischen Abweichungen können nur so gut durch eine Kalibrierung eliminiert werden, wie sie auch bekannt sind. Selbst die gewissenhafteste Kalibrierung ist aber nicht gegen die unbekannt systematischen Abweichungen gefeit, welche so trotz Kalibrierung auftreten. In der Literatur werden beispielsweise nicht immer die durch die Umgebungstemperatur hervorgerufenen systematischen Abweichung berücksichtigt. Versuchsobjekte mit hochemittierender Beschichtung werden bei der IRT meist als ideale schwarze Strahler betrachtet. Das sind sie aber nicht und die Umgebungstemperatur beeinflusst das detektierte Signal. In einem Versuch zur Demonstration des Einflusses wurde hier ein ca. 24°C warmes Substrat bei einer Umgebungstem-

Abbildung 6.16
Einfluss der Umgebungstemperatur während der Kalibrierung: In den beiden Bildern ist der gleiche 24 °C warme schwarze Strahler in einer 24 °C warmen Umgebung gezeigt. Die Kalibrierung beim linken Bild ist mit 24 °C Umgebungstemperatur erfolgt, beim rechten Bild mit 27 °C Umgebungstemperatur. Im Vergleich zur Messung ist die Umgebungstemperatur 3 °C höher. Obwohl der schwarze Strahler keine Strahlung reflektiert, ist der Körper im rechten Bild im Mittel ca. 1,6 °C kälter als die tatsächliche Temperatur.

peratur von ebenfalls 24 °C betrachtet. Dazu wurden zwei Kalibrierungen durchgeführt. Die eine bei 24 °C, die andere bei 27 °C Umgebungstemperatur. Unterscheidet sich die Umgebungstemperatur bei Messung und Kalibrierung nicht, liefert die Kamera das richtige Ergebnis, siehe Abb. 6.16, linkes Bild. Bei der 3 °C wärmeren Umgebung (rechtes Bild) wird bei dem hier vorgestellten Aufbau eine 1,6 °C kältere Substrattemperatur detektiert. Das kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen ist das Substrat kein perfekter schwarzer Strahler (siehe Spektrum Abb. 6.7), zum anderen ist der detektierte Wellenlängenbereich der Kamera größer als der vom Objektiv transmittierte, sodass die Kamera auch die temperaturbedingten Emissionen und Reflexionen des Objektivs aufnimmt.



Die systematischen Abweichungen von MTE und IRT sind in dieser Arbeit so weit wie möglich korrigiert worden. Falls es noch nicht identifizierte systematische Abweichungen gegeben sollte, sind diese dadurch versucht so gering wie möglich zu halten, indem alle Versuch mit größter Sorgfalt und stets den gleichen Abläufen folgend durchgeführt wurden. Letztendlich wurde zu Beginn eines jeden Versuchs eine homogene Temperatur in der Testzelle eingestellt und letzte systematische Abweichungen durch ein Angleichen der Temperaturen aus μ KT und IRT eliminiert.

6.3.3 Weitere Versuchsstandskomponenten

Die Luftfeuchte wird in Werten zwischen 0% und 100% ausgegeben. Da Messunsicherheiten auch relativ angegeben werden können, soll, um eine Verwechslung zu vermeiden, auf die prozentuale Schreibweise verzichtet werden. Die Luftfeuchte wird für diese Arbeit in einem Bereich von $\varphi = 0,000$ bis $\varphi = 1,000$ angegeben. Die Messunsicherheit beträgt 0,010.

Die Messunsicherheit der Geometriebestimmung mittels LabView wird auf 5 Pixel abgeschätzt, was eine Messunsicherheit von 10 μ m für die Tropfenhöhe und für den Radius bedeutet. Aus dem Gaußschen Fortpflanzungsgesetz für zufällige Messabweichungen¹ folgt damit eine Messunsicherheit von 17,1 nl für das Volumen und 1,3° für den Kontaktwinkel.

6.4 Versuchsdurchführung

Vor jeder Versuchsreihe wird das Substrat zuerst mit Ethanol und abschließend mit ultrareinem Wasser gereinigt, um reproduzierbare Benetzungseigenschaften für jeden Versuch zu garantieren.

Nach der Substratreinigung wird die Versuchszelle gegenüber der Umgebung geschlossen und die Atmosphäre eingestellt, in die der Tropfen verdunstet. Sobald die gewünschte Umgebungstemperatur und Luftfeuchte erreicht sind und sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, wird der Tropfen generiert.

Die Luftfeuchte der Atmosphäre kann nur in den beschriebenen Grenzen eingestellt werden. Die trockene und feuchte Luft werden kontinuierlich zugeführt um einen stationären Zustand der Atmosphäre zu gewährleisten. Konvektion muss in der Zelle jedoch unbedingt vermieden werden, da nur rein diffusionsgetriebener Stofftransport untersucht werden soll. Die benötigten Luftmassenströme für einen stationären Zustand sind bezogen auf das Volumen der Einhausung so gering, dass konvektiver Stofftransport vernachlässigt werden kann.

Die Lüfter zur Temperierung werden vor den Versuchen ausgeschaltet. Die Versuche werden erst nach Erreichen eines stationären Umgebungszustandes begonnen.

Die Tropfengröße ist so gewählt, dass der Tropfen zum einen dick genug ist, um einen detektierbaren Temperaturunterschied auszubilden und zum anderen klein genug, um nicht von der Schwerkraft beeinflusst zu werden. Um verschiedene Tropfen miteinander vergleichen zu können, wird das Tropfenvolumen mit 500 nl für alle Versuche konstant gehalten.

Das Substrat hat eine mittlere Rauheit von 47 nm.¹⁸¹ Die erwartete Kontaktwinkelhysterese ist damit eher klein und frühes Depinning die Folge. Keine Atmosphäre ist aber so rein, dass der leicht zu kontaminierende Wassertropfen nicht doch kleinste Partikel absorbiert. Diese bleiben auch nach der Verdunstung zurück und bilden einen ersten kaum erkennbaren ringförmigen Kaffeefleck. Wird ein zweiter Tropfen auf derselben Stelle aufgesetzt wie der verdunstete Tropfen, wird dieser von dem Fleck gepinnt. Eine Reinigung des Substrats vor jedem Versuch würde das unterbinden, ist aufgrund der stationären Umgebungsbedingungen aber nicht möglich und Pinning sogar ein erwünschtes Phänomen. Der erste Tropfen in jeder Versuchsreihe wird daher nicht untersucht, sondern als eine Art Schablone für alle nachfolgenden Tropfen zweckentfremdet. Der zu untersuchende Tropfen wird durch die Generierung von zehn Einzeltröpfchen erstellt. Diese werden an derselben Stelle generiert, sodass sich sukzessive der gewünschte Tropfen mit 500 nl Zielvolumen aufbauen kann. Im ersten Durchlauf werden diese noch mit so geringer Frequenz generiert, dass der Zieltropfen jedes mal, wenn ein neuer Einzeltropfen sich mit

dem restlichen Tropfen vereint, genug Zeit hat, um die dynamischen Effekte aus der Generierung (die erste Stufe aus Abb. 2.10) auszugleichen und das Substrat nach den bekannten Mechanismen benetzen kann. So kann nahezu der fortschreitende Kontaktwinkel erreicht werden. Da der Gleichgewichtswinkel experimentell nur sehr viel schwieriger sicher einzustellen ist als der fortschreitende Winkel, ist letzterer der Winkel der Wahl für reproduzierbare und vergleichende Messungen. An der Schablone des ersten Tropfens werden dann die weiteren Tropfen einer Versuchsreihe gepinnt. Diese werden mit 10 Hz generiert. Die Verdunstung durchläuft dann die typischen vier Stufen (siehe Kapitel 2.2.5).

Der Tropfen wird mit der CMOS Kamera von der Seite aus betrachtet und von unten mit der IR-Kamera. Durch die IR-Kamera kann der Tropfen auf Rotations-symmetrie überprüft werden. Ist das gegeben, kann die Form anhand der Bilder aus der CMOS Kamera bestimmt werden. Die Form kann solange aufgezeichnet werden, wie der Tropfen gepinnt verdunstet. In erster Linie aber dient die Kamera zur Korrektur der Position des Mikrothermoelements.

Das MTE wird nach der Generierung in den Tropfen eingestochen. Die Eindringtiefe des MTE wird so gewählt, dass keine Störung oder Deformierung der Oberfläche durch das MTE auftritt. Diese Tiefe beträgt ungefähr 10 μm . Die Position des MTE wird während der Versuche kontinuierlich korrigiert. In der Zeit, die der Tropfen mit konstantem Kontaktradius verdunstet, muss das MTE nur in der Höhe korrigiert werden. Sobald der Tropfen den rückschreitende Kontaktwinkel erreicht, tendiert er bei der Verdunstung mit konstantem Kontaktwinkel dazu vom MTE gepinnt zu werden. Dadurch ist das MTE zwar immer im Tropfen eingetaucht und misst die Kappentemperatur, die Verdunstungsdynamik wird dadurch aber beeinflusst.

Das Substrat wird während der Versuche nicht temperiert. Ober- und unterhalb herrschen Umgebungsbedingungen und das Substrat kühlt infolge der Verdunstungskühlung des Tropfens ab. Die stationäre Umgebungstemperatur beträgt für alle Experimente etwa 27 °C. Während der Versuchsdurchführung hat sie sich um nicht mehr als 0,2 °C erhöht. Die Luftfeuchte ist bis auf 0,005 konstant geblieben.

6.4.1 Parametervariation: Luftfeuchte

Im Rahmen der Einstellmöglichkeiten des Versuchsstandes wurde der Einfluss dreier unterschiedlicher Luftfeuchten untersucht. Die Anfangsparameter sind in Tab. 6.3 aufgeführt. Die Versuche wurden allesamt auf Strontiumfluorid durchgeführt, da die erwarteten Temperaturdifferenzen hier höher sind.

Feuchte φ	Temperatur t in °C	Volumen V in nl	Durchmesser $2R$ in mm	Winkel θ in °
0,104	26,6	496	1,416	73,7
0,350	25,9	493	1,426	72,5
0,712	28,5	494	1,454	70,2

Tabelle 6.3

Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses der Luftfeuchte. Zur einfacheren Rückverfolgung ist jeder Versuchsreihe für die restliche Ausarbeitung eine individuelle Farbe zugeordnet.

6.4.2 Parametervariation: Substratwärmetransporteigenschaften

Der Einfluss der thermischen Eigenschaften des Substrats wurde anhand der zwei vorgestellten Substrate aus Strontiumfluorid SrF_2 und Saphir Al_2O_3 bei zwei unterschiedlichen Feuchten untersucht, gelistet in Tab. 6.4.

Substrat	Feuchte φ	Temperatur t in °C	Volumen V in nl	Durchmesser $2R$ in mm	Winkel θ in °
Al_2O_3	0,095	26,5	492	1,407	74,1
SrF_2	0,104	26,6	496	1,416	73,7
Al_2O_3	0,352	26,7	490	1,421	72,7
SrF_2	0,350	25,9	493	1,426	72,5

Tabelle 6.4

Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses der thermischen Eigenschaften des Substrats. Zur einfacheren Rückverfolgung ist jeder Versuchsreihe für die restliche Ausarbeitung eine individuelle Farbe zugeordnet.

6.4.3 Parametervariation: Binäre Mischung

Verschiedene Wasser/Methanol-Mischungen wurden untersucht. Nur bei einem Volumenverhältnis von 80 % zu 20 % wird der Tropfen gepinnt und nur dieses Verhalten ist mit den ebenfalls gepinnten Wassertropfen vergleichbar. Die Verdunstung fand auf Strontiumfluorid und in trockener Umgebungsluft statt. Die Anfangsparameter aus Tab. 6.5 sind gemessen worden.

Mischung V_W in %	Feuchte φ	Temperatur t in °C	Volumen V in nl	Durchmesser $2R$ in mm	Winkel θ in °
100	0,104	26,6	496	1,416	73,7
80	0,102	30,1	493	1,457	69,8
20	0,134	30,8	470	1,886	37,7

Tabelle 6.5

Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses des Mischungsverhältnisses von Wasser/Methanol-Mischungen: Die Mischungen werden definiert durch den Wasseranteil in Vol.-%. Zur einfacheren Rückverfolgung ist jeder Versuchsreihe für die restliche Ausarbeitung eine individuelle Farbe zugeordnet.

6.4.4 Stoffeigenschaften

Die Partialdampfdrücken, die Flüssigkeitsdichte sowie der Diffusionskoeffizient sind temperaturabhängige Größen. Aus Kappen- und Kontaktlinientemperatur werden die Partialsättigungsdampfdrücken $\rho_{\text{DsatFGG}}(T_{\text{FGG}}(\tilde{r} = 0))$ und $\rho_{\text{DsatFGG}}(T_{\text{FGG}}(\tilde{r} = 1))$ direkt an der Tropfenoberfläche bestimmt. An der Tropfenoberfläche ist die Luft gesättigt, sodass die Stoffwerte direkt aus der Wasserdampf tabel, Tabn. 6.6 und 6.7, abgelesen werden können. Ebenfalls aufgeführt ist die temperaturabhängige Flüssigkeitsdichte

6.4 Versuchsdurchführung

$\rho_W(T_{\text{FGG}}(\tilde{r} = 1))$. Diese wird anhand der Kontaktlinientemperatur bestimmt. Die für die Versuche benötigten Zwischenwerte können in guter Näherung linear interpoliert werden.

Tabelle 6.6
Auszug aus der Wasserdampf-
dampf-
tafel für Stoffwerte
im Sättigungszustand¹⁷⁷

Temperatur t in °C	Sättigungsdruck p_{sat} in mbar	Flüssigkeitsdichte ρ_W in kg m ⁻³	Gasdichte ρ_D in kg m ⁻³
20	23,392	998,16	0,01731
25	31,697	997,00	0,02307
30	42,467	995,61	0,03041

Tabelle 6.7
Auszug aus der Wasserdampf-
dampf-
tafel für Stoffwerte
im Sättigungszustand¹⁷⁷

Temperatur t in °C	Oberflächensp. σ_{FG} in 10 ⁻³ N m ⁻¹	Dyn. Viskosität η_W in 10 ⁻⁶ N s m ⁻²	Temperaturleitf. a in 10 ⁻⁷ m ² s ⁻¹
20	72,74	1001,6	1,43
25	71,97	890,0	1,45
30	71,19	797,2	1,48

Die Partialdampfdrucke $\rho_{D\infty}(T_\infty)$ der Umgebung wird über die Luftfeuchte und den Sättigungsdruck bei Umgebungstemperatur bestimmt. Der Sättigungsdruck wird ebenfalls aus der Wasserdampf-
tafel abgelesen.

Die Umgebungstemperatur dient auch zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten $D_{\text{DL}}(T_\infty)$ von Wasserdampf in Luft. Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient von Gasen kann anhand der bekannten Bezugsgröße D_0 bei der Temperatur T_0 und dem Gesamtdruck p_0 bestimmt werden. Für Luft als ruhenden und Wasserdampf als diffundierenden Stoff gilt³⁵

$$D_{\text{DL}}(T) = D_{\text{DL},0} \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,81} \quad (6.3)$$

Für die Diffusion von Flüssigkeiten, hier am Beispiel von Methanol in ruhendes Wasser, ist³⁵

$$D_{\text{MW}}(T) = D_{\text{MW},0} \frac{\eta_{W,0}}{\eta_W} \frac{T}{T_0} \quad (6.4)$$

Tabelle 6.8
Diffusionskoeffizienten
der diffundierenden Stoffe
Wasserdampf und Me-
thanoldampf in ruhende
trockene Luft: Der Be-
zugspunkt liegt bei der
Temperatur 0 °C und dem
Gesamtdruck 1 atm.³⁵

Christen³⁵ gibt als Bezugsgrößen bei 0 °C und 1 atm die in Tab. 6.8 gegebenen Werte an.

Fluid	Diffusionskoeffizient in Luft D_{IL} in 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹
Wasserdampf	23,0
Methanoldampf	13,3

Für 20 °C und 1 atm lassen sich die Diffusionskoeffizienten für Luft aus Tab. 6.9 berechnen. Zwischen den Diffusionskoeffizienten eines Fluids in

Luft und in Wasser liegen mehrere Größenordnungen. Die Diffusion in Luft ist somit deutlich schneller als in flüssigem Wasser.

Fluid	Diffusionskoeff. in Luft D_{iL} in $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeff. in Wasser D_{iW} in $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Wasser	26,1 (gasförmig)	–
Methanol	15,1 (gasförmig)	1,0 (flüssig)

Tabelle 6.9

Berechnete Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Stoffe Wasser und Methanol in ruhende trockene Luft (gasförmig) und gegebene Diffusionskoeffizienten für Diffusion in ruhendes flüssiges Wasser: Der Bezugspunkt liegt bei der Temperatur 20°C und dem Gesamtdruck 1 atm .³⁵

Für Wasser und Methanol sind die thermophysikalischen Eigenschaften in Tab. 6.10 gegeben.^{85,177} Bei gleicher Temperatur hat Methanol einen höheren Sättigungsdruck, niedrigere Verdampfungsenthalpie und leitet schlechter Wärme. Bei gleichem Druck ist die Sättigungstemperatur niedriger, ebenso die Verdampfungsenthalpie und die Wärmeleitfähigkeit. Die spezifische Gaskonstante von Wasserdampf ist $R_W = 461,526 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.¹⁷⁷

Tabelle 6.10: Stoffwerte für Wasser¹⁷⁷ und Methanol⁸⁵ im Sättigungszustand

Fluid	Temperatur t in $^\circ\text{C}$	Sättigungsdruck p_{sat} in mbar	Verdampfungsenth. Δh_v in kJ kg^{-1}	Wärmeleitfähigk. λ in $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Methanol	6,85	61,8	1195,6	0,21
Wasser	6,85	10,0	2484,7	0,57
Methanol	64,48	1013,3	1101,1	0,19
Wasser	100,00	1014,2	2256,5	0,68

6.5 Auswerteprozedere

Die Aufnahme der Daten erfolgt für die IR-Bilder mittels der Herstellersoftware, alle anderen Daten werden von LabView erfasst und gespeichert. Die Nachbearbeitung aller so gewonnenen Daten sowie die Versuchsauswertung geschieht in MatLab. In einem ersten Schritt müssen die unterschiedlich gewonnenen Temperaturdaten aus der μKT und IRT synchronisiert werden. Das geschieht anhand des Zeitpunkts, zu dem das erste Einzeltröpfchen bei der Tropfengenerierung auf dem Substrat aufprallt.

Das MTE nimmt die Temperaturen mit 10 Hz auf. In der Auswertung werden 15 Werte gemittelt. Die IR-Kamera nimmt mit 6,25 Hz auf und 9 Bilder werden gemittelt. Das resultiert in einem Temperaturmesswert alle 1,5 s für beide Messtechniken. Über zeitlich kritische Prozesse – wie die Tropfengenerierung oder das Einstecken des MTE in den Tropfen – werden keine Werte gemittelt, um die ansonsten quasi-stationären Temperaturdaten nicht zu verfälschen.

Die so aufbereiteten Messwerte erlauben die Temperaturentwicklung an der Tropfenkappe, der Dreiphasenkontaktlinie und am Tropfenfußzentrum sowie der gesamten Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche direkt über die Zeit aufzutragen und weiter zu analysieren.

6.6 Neue Messmöglichkeiten durch den Versuchsstand

Es ist ein Versuchsstand entwickelt worden, der es ermöglicht

- μ KT mit IRT zu kombinieren,
- die Temperaturentwicklung an den drei wichtigsten Stellen des Tropfens (Kappe, Kontaktlinie, Tropfenfußzentrum) erstmals simultan zu messen,
- den Einfluss der Luftfeuchte und der Wärmetransporteigenschaften des Substrats auf die Verdunstung zu untersuchen,
- die Beeinflussbarkeit des Kaffeefleckeneffekts durch die untersuchten Parameter abzuschätzen,
- den Unterschied zwischen reinem Wasser und einer wässrigen Methanalmischung zu untersuchen und
- das Auftreten von Marangoni-Strömungen in Wasser zu beurteilen.

Ergebnisse und Diskussion



7.1 Ergebnisse der Grenzflächentemperaturmessungen

Die Temperatur der kompletten Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche des aufgesetzten Tropfens wird mittels IRT detektiert. Von besonderem Interesse sind wie bereits erläutert die Temperatur des Tropfenfußzentrums $\tilde{r} = 0$ und die der Kontaktlinie $\tilde{r} = 1$. Die Position des Tropfenfußzentrums wird direkt aus den IR-Aufnahmen bestimmt. Der Kontaktradius wird aus den Aufnahmen der CMOS Kamera ermittelt und auf das IR-Bild, Abb. 7.1 übertragen.

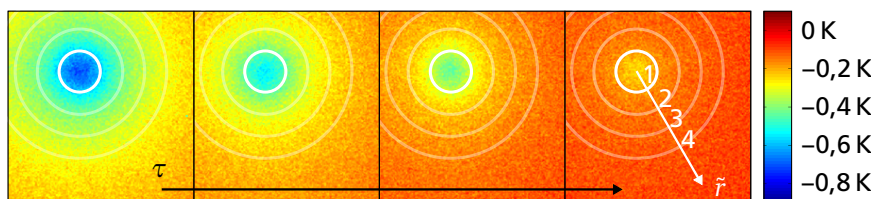
Da der Tropfen gepinnt verdunstet, ändert sich die von unten betrachtete Geometrie nicht und der zeitliche Verlauf für jede beliebige Position der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche kann aus den IR-Aufnahmen bestimmt werden. In Abb. 7.2 ist die Änderung der Temperatur zur Umgebungstemperatur aufgetragen. Neben den Temperaturverläufen von Tropfenfußzentrum und Kontaktlinie sind beispielhaft auch die Verläufe an den normalisierten Kontaktradien $\tilde{r} = 2$ und $\tilde{r} = 3$ dargestellt, die das trockene Substrat beschreiben.

Es fällt auf, dass die Messungen nicht bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 0\text{ K}$ beginnen. Der zeitliche Nullpunkt der Messungen ist definiert als der Punkt, zu dem der komplette Tropfen generiert ist. Da der Tropfen stufenweise aufgebaut wird, kühlt das Substrat im Zuge der Generierung schon ab, bevor der ganze Tropfen erstellt wurde. Ist der gesamte Tropfen aufgesetzt, kühlt er noch eine kurze Zeit weiter ab, bevor er wieder aufgeheizt wird. Eine detaillierte Analyse der Verdunstungsdynamik folgt in Abschnitt 7.3.2.

Das IR-Bild dient a priori zur Bestimmung der Temperaturen. Ein zusätzlicher Nutzen entsteht aus der hohen Temporauflösung der IRT: Anhand des IR-Bildes ist deutlich zu erkennen, ob der Tropfen von der Rotationssymmetrie abweicht (der Tropfenfuß nicht kreisförmig ist) und ob sich z. B. nicht doch kleine *Satellitentröpfchen* in der Nähe des zu untersuchenden Tropfens gebildet haben (erkennbar als zusätzliche kleine

7.1 Ergebnisse der Grenzflächentemperaturmessungen . . .	111
7.2 Einfluss der kinetischen Effekte auf die Tropfengeometrie	112
7.3 Einfluss der Luftfeuchte	115
7.4 Einfluss der Wärmetransporteigenschaften des Substrats	122
7.5 Relevanz für Kaffeefleckeneffekt .	128
7.6 Einfluss der Mischungen	137
7.7 Bedeutung der Ergebnisse für den Stand der Forschung	142

Abbildung 7.1
IR-Aufnahme der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens und die Temperaturentwicklung mit der Zeit τ : Die Temperatur ist als Änderung zur Umgebungstemperatur in Falschfarben dargestellt. Rotationssymmetrie und gepinnte Kontaktlinie des Tropfens können anhand der Aufnahmen überprüft werden. Dargestellt sind die Temperaturen für einen Tropfen auf Strontiumfluorid in trockener Atmosphäre mit $\varphi = 0,104$.



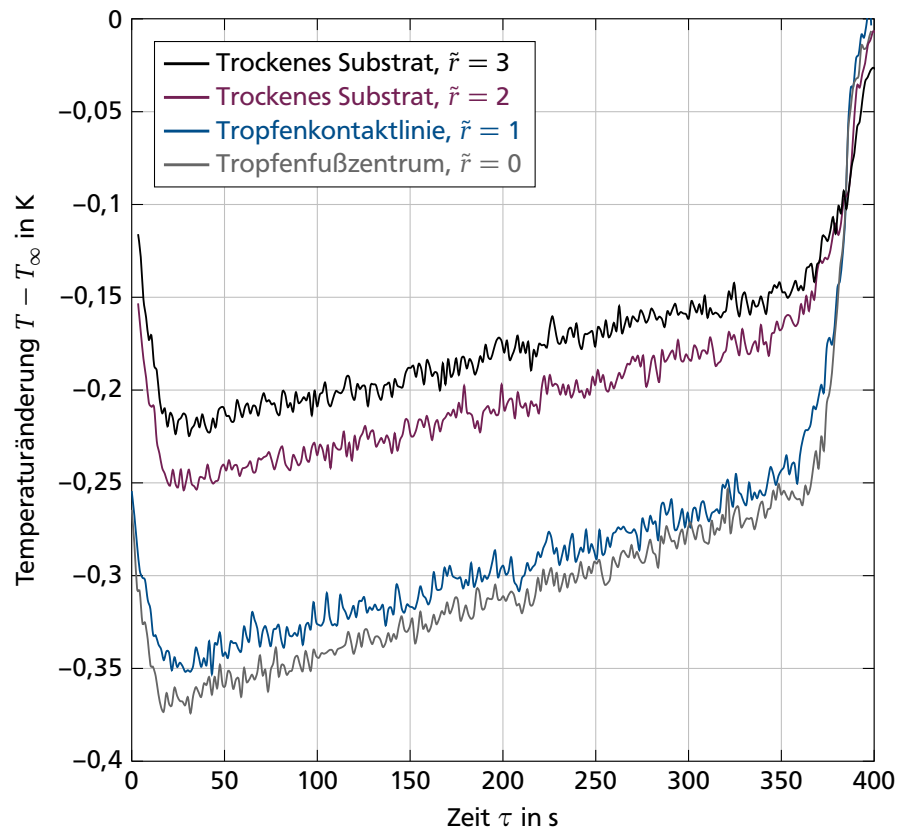


Abbildung 7.2
 Temperaturverlauf des Tropfenfußzentrums und der Kontaktlinie sowie zwei ausgewählte Stellen des trockenen Substrats aus Strontiumfluorid bei der Feuchte $\varphi = 0,350$

*bouncing

Wärmesenken in der IR-Aufnahme, die in keinem physischen Kontakt zum Tropfen stehen). Diese können entstehen, wenn bei der schrittweisen Tropfengenerierung ein kleiner Einzeltropfen von der Oberfläche des sich im Aufbau befindenden Tropfen *abprallt**, statt sich mit dem Tropfen zu vereinen. Verdunstet solch ein Satellitentropfen in unmittelbarer Nähe zum eigentlichen Tropfen, stört das die Symmetrie der Dampfkonzentrationsverteilung um den Tropfen, was wiederum die Verdunstungsdynamik beeinflusst. Wird ein solches Verhalten detektiert, werden diese Tropfen von der Auswertung ausgeschlossen.

Die vom MTE gemessene Temperatur ist in Abb. 7.3 ebenfalls als Differenz zur Umgebungstemperatur über die Zeit aufgetragen. Die Temperaturmessungen beginnen ein paar Sekunden nach der Tropfengenerierung, da dass MTE erst danach in den Tropfen getaucht wird.

7.2 Einfluss der kinetischen Effekte auf die Tropfengeometrie

Die anfängliche Tropfengeometrie aller Experimente ist in Tab. 6.3 und Tab. 6.4 zusammengefasst. Es fällt auf, dass der Kontaktwinkel mit zunehmender Feuchte sinkt und der Kontaktdurchmesser steigt. Gleiches gilt bei zunehmendem Wärmeleitwiderstand. Zu einem gewissen Anteil ist das auf die Messunsicherheiten zurückzuführen, da die Abweichungen aber einen eindeutigen Trend aufzeigen, können sie nicht ausschließlich durch

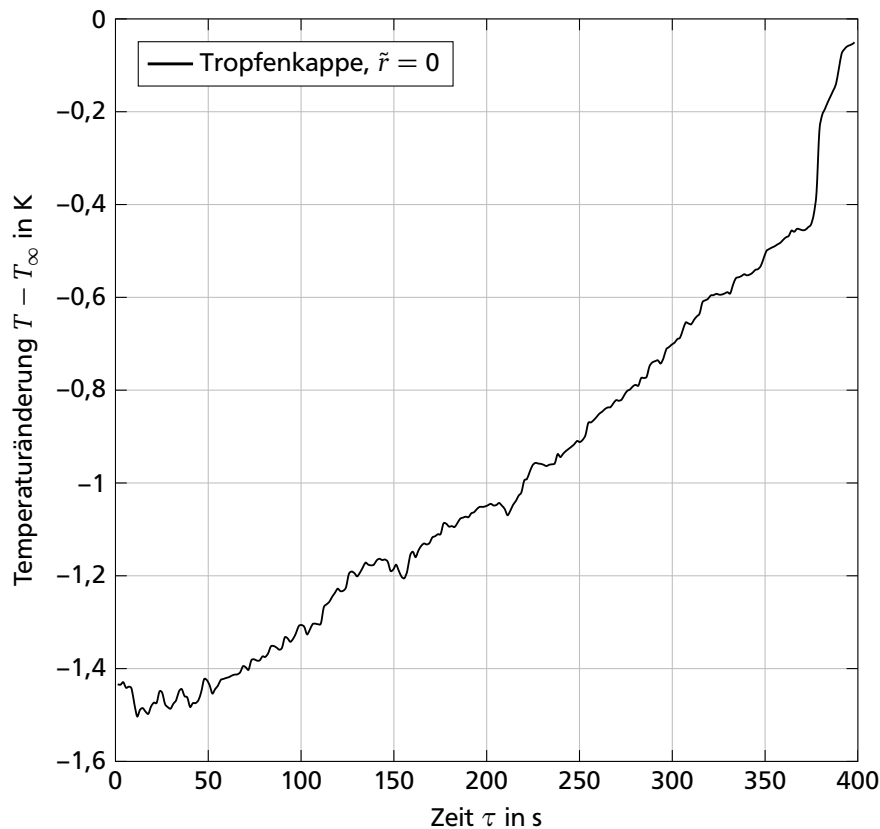
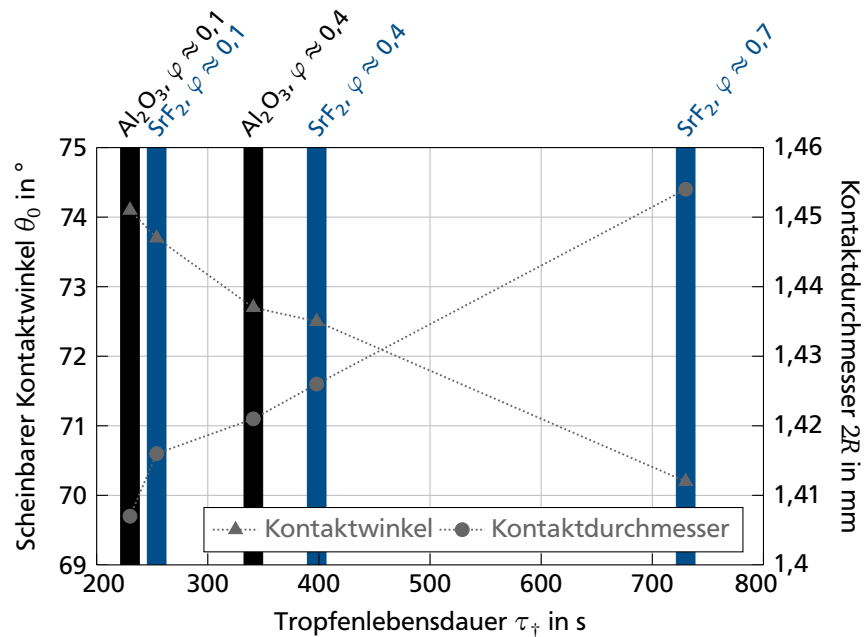


Abbildung 7.3
Temperaturverlauf der
Tropfenkappe für einen
Tropfen auf SrF_2 bei der
Feuchte $\varphi = 0,350$

Fehler statistischer Natur begründet werden. Aus Kapitel 2.1.3 ist bekannt, dass die Verdunstungskinetik die Benetzung des Tropfens beeinflussen kann. Aufgetragen über die Tropfenlebensdauer τ_{\uparrow} lässt sich dieser Einfluss zeigen, siehe Abb. 7.4. Je länger die Lebenszeit eines Tropfens, desto geringer ist seine Verdunstungsrate und desto schwächer ausgeprägt sind die kinetischen Effekte. Bei der langsamsten Verdunstungsrate ist der Anfangskontaktwinkel am kleinsten und der Anfangskontaktradius am größten.

Einen ähnlichen Effekt haben auch schon Pérez-Díaz u. a.¹²⁵ bei hängenden Tropfen beobachtet. Sie stellen fest, dass die Oberflächenspannung eines Wassertropfens mit der Trockenheit der Luft steigt. Der Dampfanteil in der Luft selbst hat aber keinen direkten Einfluss auf die Oberflächenspannung.²⁸ Da die Autoren bei gesättigter Atmosphäre und eingestellter Verdunstung noch den Literaturwert messen, machen sie die bei ungesättigter Atmosphäre kinematischen Effekte verantwortlich für eine geänderte Oberflächenspannung. Sie beschreiben, dass der Dampfdruckstoß der Verdunstung zu einem erhöhten Druck auf der Gasseite führt. Bei trockener Luft ist die Verdunstungsrate höher als bei feuchter Luft. Damit ist auch der Dampfdruckstoß höher und der dadurch entstehende Druck ebenfalls. Ein höherer Druck hat gemäß Gl. (2.17) jedoch eine kleinere Tropfenkrümmung zur Folge und damit auch eine größere Ausbreitung des

Abbildung 7.4
Anfangsgeometrie eines Tropfens aufgetragen über seine Lebensdauer: Je länger die Lebensdauer, desto geringer die Verdunstungsrate und der Einfluss der kinetischen Effekte.



Tropfens. Der Kontaktradius schrumpft aber, wenn der Tropfen schneller verdunstet. Der Dampfdruckstoß kann daher nicht zur Erklärung dienen.

Die Benetzung, beschrieben durch die Youngsche Gleichung (2.18), wird durch die Oberflächenspannung des Tropfens beeinflusst. Die Oberflächenspannung ist insofern von kinematischen Effekten der Verdunstung abhängig, dass der Tropfen unterschiedlich stark abkühlt in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen. Da die Oberflächenspannung mit stärkerer Abkühlung steigt, vergrößert sich auch der Kontaktwinkel und der Kontaktdurchmesser schrumpft. Abb. 7.5 stellt die Anfangstemperaturen bei der Verdunstung gegenüber.

Betrachtet man nur eines der beiden Substrate (d. h. entweder nur die blau markierten Messpunkte oder nur die schwarz markierten) und hierbei den Einfluss der Luftfeuchte, ist die Abkühlung umso höher, je trockener die Luft ist. Der Kontaktwinkel ist höher und der Durchmesser kleiner. Vergleicht man nun aber die Substrate bei einer konstanten Feuchte untereinander, ist die Abkühlung auf dem besser wärmetransportierendem Substrat (Saphir, schwarze Markierung) niedriger als auf dem schlechter wärmetransportierendem (Strontiumfluorid, blaue Markierung). Die Oberflächenspannung ist also höher, der Kontaktwinkel aber auch. Die unterschiedliche Abkühlung kann demnach auch nicht für die unterschiedliche Geometrie verantwortlich sein. Der Kontaktwinkel wird durch die Oberflächenspannung direkt an der Kontaktlinie bestimmt. Die Abkühlung der Kontaktlinie ist auf allen Substrat relativ gering, weshalb die Oberflächenspannung sich auch nur wenig ändert und nicht die gezeigten Ausmaße in der Veränderung der Tropfengeometrie erklären kann.

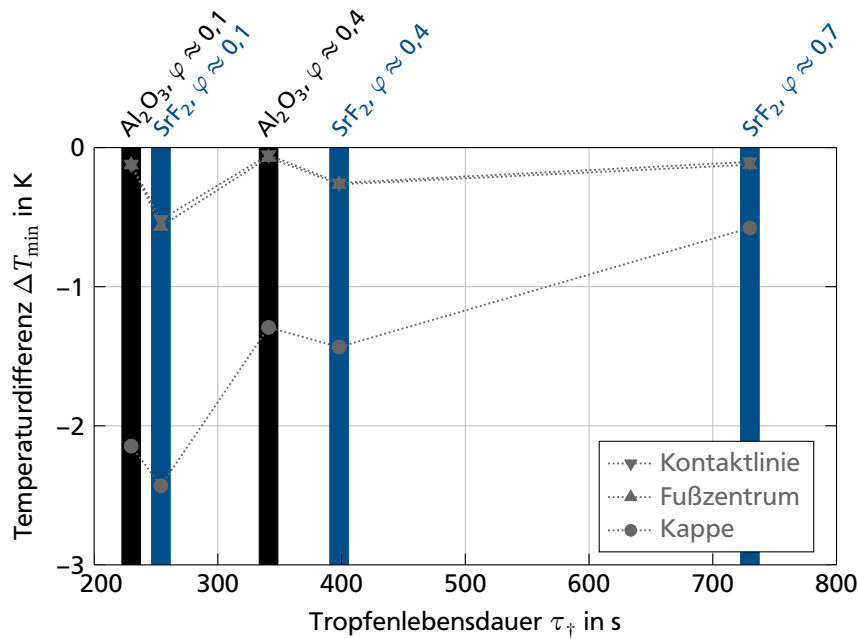


Abbildung 7.5
Anfangstemperaturdifferenzen von Tropfenfußzentrum, -kappe und Kontaktlinie aufgetragen über die Lebensdauer eines Tropfens: Bei gleicher Feuchte führt die größere Abkühlung infolge niedrigerer Substratwärmtransporteigenschaften zu einer längerer Tropfenlebensdauer.

Chhasatia u. a.³³ sowie Bou Zeid und Brutin²¹ erklären den kleineren Kontaktradius bei schnellerer Verdunstung damit, dass die erhöhte Kontaktlinienverdunstungsrate bei trockenerer Luft zu einem früheren Pinning führt. Die Kontaktlingengeschwindigkeit des Tropfens nach dem Aufsetzen, d. h. während der ersten Stufe (siehe Kapitel 2.2.5), ist proportional zur Verdunstungsrate an der Kontaktlinie, da nur so die Massenbilanz an der Kontaktlinie auch erfüllt wird. Ist die Verdunstungsrate höher, muss es auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit sein. Die viskosen Kräfte sind im Vergleich zur langsameren Verdunstung dann ebenfalls höher, der Tropfen wird an seiner Ausbreitung gehindert. Der Anfangskonaktradius ist dadurch kleiner und bei gleichem Volumen folgt ein höherer Kontaktwinkel. Die Erklärung deckt sich mit den hier gezeigten Ergebnissen. Der Einfluss aus einem veränderten Dampfdruckstoß und aus veränderter Oberflächenspannung ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

7.3 Einfluss der Luftfeuchte

Ist der Tropfen einmal aufgesetzt, kann der Volumenverlauf so lange aufgezeichnet werden, wie der Tropfen mit gepinnter Kontaktlinie, also während der gesamten zweiten Stufe, verdunstet. Die erste Stufe endet vor $\tau = 0$ und tritt in den dargestellten Ergebnissen daher nicht in Erscheinung. Wie in Gl. (2.33) beschrieben, nimmt das Tropfenvolumen in der zweiten Stufe linear mit Zeit ab. Die numerische Lösung der Gleichung und die experimentellen Ergebnisse für den Volumenverlauf sind in Abb. 7.6 gegenübergestellt.

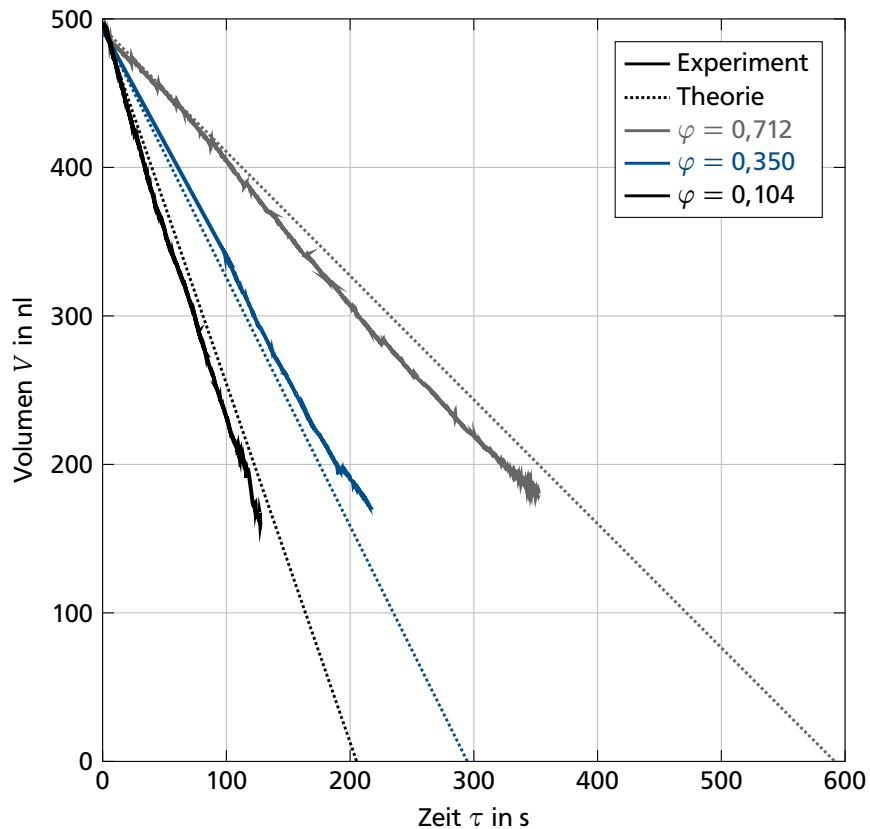


Abbildung 7.6
Entwicklung des Tropfen-
volumens für einen Tropfen
auf Strontiumfluorid
bei unterschiedlichen Luft-
feuchten: Der theoretische
Verlauf für Tropfen mit
KKR ist anhand Gl. (2.33)
berechnet worden. Die
experimentellen Verläufe
sind für die Zeiten darge-
stellt, solange der Tropfen
mit KKR verdunstet.

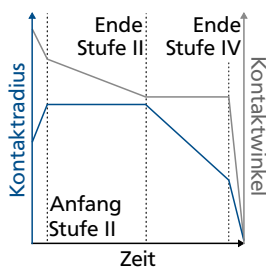


Abbildung 7.7
Erweiterung von Abb. 2.10:
Anfang und Ende der rele-
vanten Stufen

Tabelle 7.1
Übergangszeit von der
zweiten in die dritte
Stufe und Lebenszeit eines
Tropfens bei verschiede-
nen Luftfeuchten: Die
experimentellen Werte
werden mit den numerisch
berechneten Werten aus
der Theorie verglichen. Die
Abweichungen der Theo-
rie vom Experiment sind in
Prozent gegeben.

7.3.1 Verdunstungsmodi

Die experimentellen Volumenverläufe für die verschiedenen Feuchten sind annähernd linear und ähnlich den theoretischen Verläufen. Der Tropfen verdunstet mit KKR. Das Volumen kann nur solange aufgezeichnet werden, wie der Tropfen gepinnt verdunstet. Sobald der Versuchsaufbau das Volumen nicht mehr detektieren kann, müssen Abweichungen von diesem Verhalten aufgetreten sein. Die Tropfenverdunstung ist in die dritte Stufe mit KKW übergegangen. Ein Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen ist dann nur noch über die Tropfenlebensdauer möglich. In Tab. 7.1 sind die Endzeiten des Tropfens in der zweiten und der vierten Stufe gelistet (siehe Abb. 7.7), sowie die Abweichungen des numerischen Theoriewerts vom experimentellen Wert, ausgedrückt in Prozent.

Feuchte	Ende Stufe II			Ende Stufe IV	
	exp.	exp. (norm.)	num.	exp.	num.
0,104	128 s	0,50	139 s (+8%)	254 s	254 s (0%)
0,350	218 s	0,55	193 s (-13%)	398 s	409 s (+3%)
0,712	353 s	0,48	381 s (+7%)	730 s	747 s (+2%)

Zusätzlich ist zum Ende der zweiten Stufe auch noch die normierte Zeit

$$\tilde{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{\dagger}} \quad (7.1)$$

eingetragen. Der Übergang geschieht also immer nach etwa der halben Tropfenlebensdauer τ_{\dagger} . Der Übergang zwischen dritter und vierter Stufe kann nicht bestimmt werden. Das Ende der vierten Stufe ist gleichzeitig das Lebensende des Tropfens. Die vierte Stufe ist im Allgemeinen sehr kurz, sodass das Tropfenlebensende fast dem Ende der dritte Stufe mit KKW entspricht. Numerisch kann die Lebensdauer aus Gl. (2.32) bestimmt werden. Da die experimentelle Tropfenlebensdauer sehr gut mit der numerischen übereinstimmt, darf auch ohne den gesamten Volumenverlauf beobachtet zu haben davon ausgegangen werden, dass der Tropfen in der dritten (und vierten) Stufe mit KKW verdunstet.

Volumen und Kontaktwinkel zu Beginn der Versuchsauswertung (d. h. zu Beginn der zweiten Stufe) sowie beim Übergang von der zweiten in die dritte Stufe, sind in Tab. 7.2 zusammengefasst.

Feuchte φ	Anfang Stufe II			Ende Stufe II	
	Durchmesser 2R in mm	Volumen V in nl	Winkel θ in °	Volumen V in nl	Winkel θ in °
0,104	1,42	496	73,7	160	31,1
0,350	1,43	493	72,5	169	32,0
0,712	1,45	494	70,2	177	32,1

Tabelle 7.2
Geometriedaten zu Beginn der einzelnen Stufen eines Tropfens bei verschiedenen Feuchten: Der Kontaktdurchmesser ändert sich während der zweiten Stufe nicht.

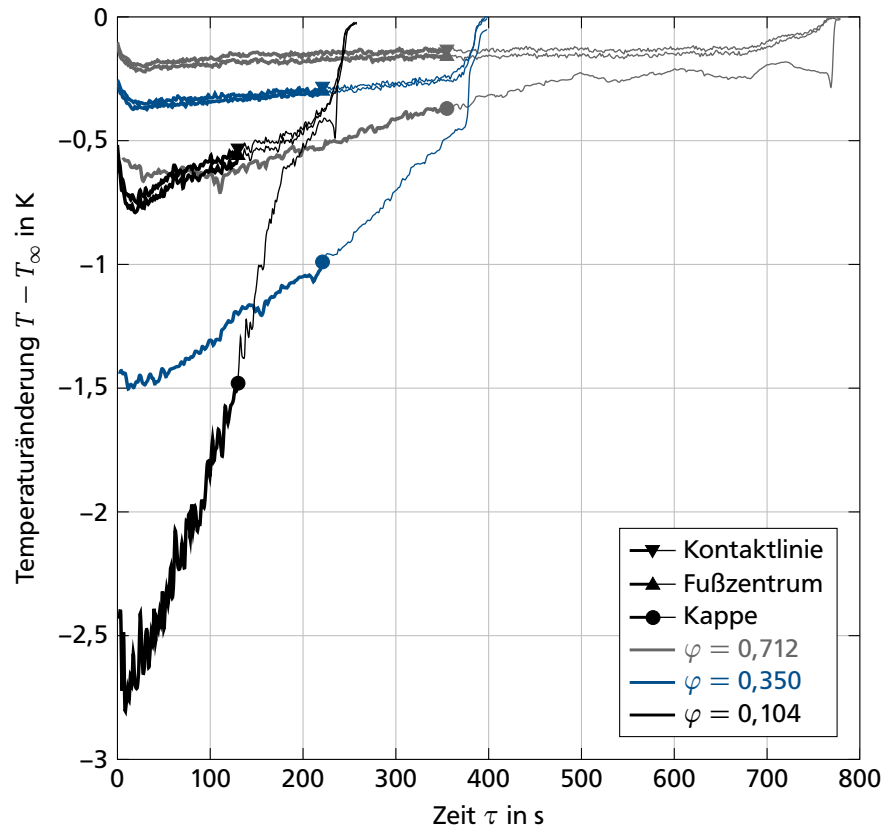
Der Übergang geschieht immer bei einem Kontaktwinkel zwischen ca. 31° und 32° . Diese Konstanz lässt vermuten, dass dies der rückschreitende Winkel ist. Der Anfangskontaktwinkel wird hauptsächlich durch die Benetzungseigenschaften kontrolliert und durch das beschriebene Zusammenspiel aus Verdunstungsrate und Ausbreitungsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen zusätzlich noch weiter beeinflusst. Der rückschreitende Winkel wird nicht mehr von der Ausbreitungsgeschwindigkeit beeinflusst, sondern nur noch von den Benetzungseigenschaften, weshalb die Unterschiede nicht mehr so groß sind. Da der Anfangskontaktwinkel gleichzeitig der fortschreitenden Winkel ist, hat ein Wassertropfen auf der eingesetzten Substratbeschichtung eine Kontaktwinkelhysterese im Bereich von $38,1^\circ$ bis $42,6^\circ$, je nach Tropfenlebensdauer.

7.3.2 Verdunstungsdynamik

In Abb. 7.8 sind die lokalen Temperaturverläufe von Tropfenkappe (●), Tropfenfußzentrum (▲) sowie Dreiphasenkontaktlinie (▼) für die verschiedenen Luftfeuchten dargestellt.

Der Marker steht stellvertretend für die Übergangszeit von der zweiten in die dritte Stufe. Solange der Tropfen noch mit KKR verdunstet, werden

Abbildung 7.8
 Verlauf der Grenzflächentemperaturen eines Tropfens aufgesetzt auf SrF_2 bei verschiedenen Luftfeuchten: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunsten würde.



die Temperaturen von Kontaktlinien und Fußzentrum richtig ausgewertet. Nach dem Übergang aber zieht sich die Kontaktlinie zusammen. Das muss nicht immer symmetrisch von Außen nach Innen geschehen. An einer Stelle des Substrats kann der Tropfen lokal besser gepinnt werden als an einer anderen. Da die Geometrie nicht weiter aufgezeichnet werden kann, kann auch nicht exakt bestimmt werden, wie das geschieht. Die gezeigten Temperaturen entsprechen ab dem Übergang nicht mehr dem Tropfenfußzentrum und der Kontaktlinie sondern der Position, wo Kontaktlinie und Fußzentrum ganz zu Anfang und noch vor dem Übergang waren. Ob die Position jetzt das trockene Substrat oder eine beliebige Stelle des Tropfenfußes beschreibt, kann nicht gesagt werden. Die Temperaturen werden daher nur der Vollständigkeit halber gezeigt.

Die Wiederholbarkeit der Experimente ist in Abb. 7.9 dargestellt. Die Temperaturverläufe bei drei gleichen Tropfen unter denselben Versuchsbedingungen verlaufen fast deckungsgleich. Es sind zumindest in der ersten und damit relevanten Hälfte des Tropfenlebens keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Erst nach Ende der zweiten Stufe (gekennzeichnet durch den Marker) und insbesondere gegen Ende des Tropfenlebens, sind größere Unterschiede an der Tropfenkappe feststellbar.

In der dritten Stufe ändert sich die Dicke des Tropfens und damit der thermische Widerstand nicht. Die Position des MTE muss nicht mehr

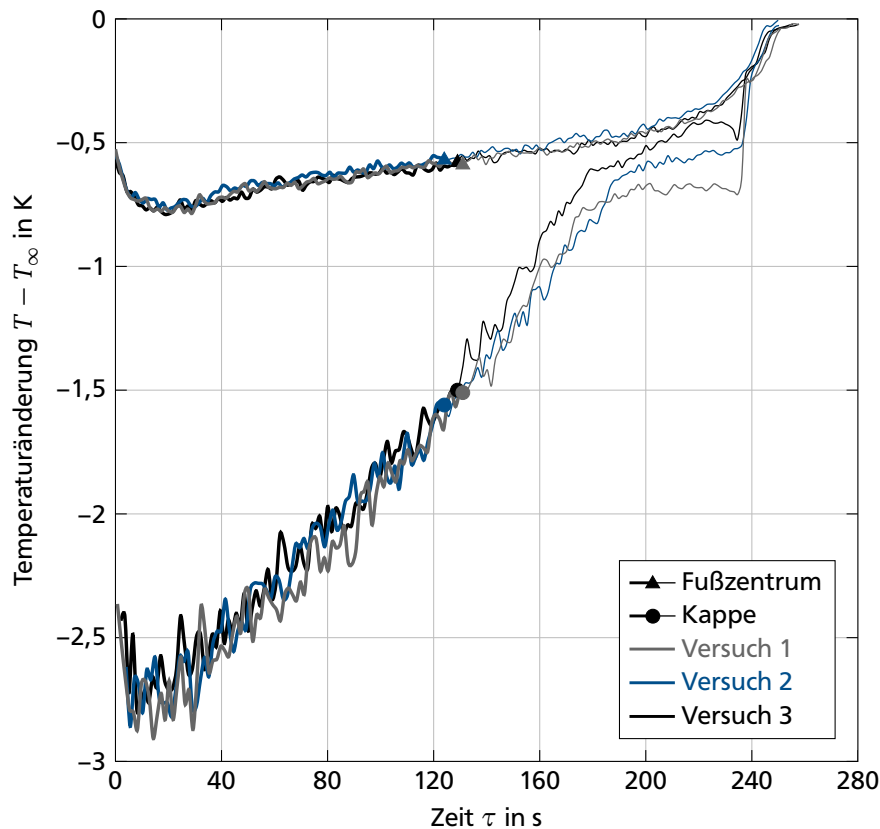


Abbildung 7.9
 Zur Wiederholbarkeit der Experimente: Dargestellt ist die Temperaturentwicklung dreier Tropfen an der Tropfenkappe und dem Tropfenfußzentrum für die Verdunstung auf Strontiumfluorid in trockener Luft. Vor der dritten Stufe liegen die Temperaturverläufe aufeinander. In der dritte Stufe sind Abweichungen vom deckungsgleichen Verlauf infolge der im Text beschriebenen Problematik bei der MTE Positionierung erkennbar.

korrigiert werden. Auch die Verdunstungsmassenstromdichten bleiben konstant. Die Verläufe für die Temperatur an der Kappe flachen in der dritten Stufe etwas ab. Die Steigung ist die gleich wie die der Temperatur am Tropfenfußzentrum. Bei den drei gezeigten Versuchen stellen sich drei unterschiedliche Temperaturniveaus gegen Ende ein. Je geringer der Temperaturunterschied zwischen Kappe und Tropfenfußzentrum, desto tiefer ist das MTE vermutlich in den Tropfen eingetaucht und desto näher ist es am Substrat. Wie bereits beschrieben, kann die Geometrie in dieser Stufe nicht mehr erkannt werden, was auch die Positionierung des MTE schwieriger gestaltet. Das Ziel, genau die Kappentemperatur zu bestimmen, kann in diesem Lebensabschnitt nicht garantiert werden. Kurz vor Ende eines Tropfenlebens kann noch einmal eine Abkühlung bei ca. 230 s beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt ist nur noch so wenig Flüssigkeit vorhanden, dass der Tropfen beginnt abzuflachen (Stufe 4). Die Position des MTE wird zu dieser Zeit nicht mehr korrigiert und das MTE taucht wieder aus dem Tropfen aus. Anstelle des Tropfens, benetzt jetzt nur noch ein dünner Film das MTE. Dieser verdunstet deutlich schneller und die Verdunstungskühlung ist höher. Wegen der beschriebenen Problematiken bei der Messwerterfassung in der dritten Stufe, beziehen sich nachfolgende Auswertungen nur auf die zweite Stufe, also die Verdunstung mit KKR.

Zurück zu Abb. 7.8: Der Tropfen benötigt Energie zum Verdunsten. Je trockener die Luft, desto stärker ist die Abkühlung des Tropfens und kürzer

seine Lebensdauer. Die zur Verdunstung benötigte Energie ist in allen Fällen die gleiche. Der Dampfkonzentrationsgradient in der Gasphase entscheidet darüber, wie schnell der Dampf von der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche zur Umgebung transportiert wird und damit wie viel Flüssigkeit an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche die Phase wechseln kann und wie viel Energie zu einem Zeitpunkt benötigt wird. In trockener Luft ist die Diffusion schneller und pro Zeiteinheit wird mehr Energie benötigt. Die Abkühlung ist stärker und die Tropfenlebenszeiten verkürzen sich.

Die Temperatur stellt sich immer aus einem Zwischenspiel aus Verdunstungskühlung und Wärmezufuhr durch das Substrat ein. Ein frei schwebender Tropfen z. B. würde soweit abkühlen bis er die Kühlgrenztemperatur erreicht hat. Wärme wird lediglich von der schlecht leitenden Umgebung zugeführt. Diese reicht nicht aus, um die Verdunstungskühlung zu kompensieren und die Kühlgrenztemperatur wird erreicht. Der aufgesetzte Tropfen aber interagiert mit dem Substrat und wird von ihm mit Energie versorgt. Nach ca. 15 s erreichen die Temperaturen ihr Minimum. Ein Minimum kann sich einstellen, da die Sättigungskonzentration an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche sich mit sinkender Temperatur verringert. Dadurch verlangsamt sich der diffusionsgetriebene Prozess der Verdunstung und die Abkühlung ist niedriger. Die Energiezufuhr durch Wärmeleitung durch Substrat und Tropfen kompensieren ab diesem Zeitpunkt die Verdunstungskühlung und der Tropfen beginnt sich wieder aufzuwärmen. Wärmeleitung wird dabei aber nie so dominant, dass die Tropfentemperaturen die Umgebungstemperatur annähernd erreichen.

Ein Vergleich der Temperaturen an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche und Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche zeigt, dass die Kappe in allen Versuchen immer die kälteste Stelle ist. Die Kappe ist die Stelle des Tropfens, die am weitesten entfernt vom Substrat liegt. Der thermische Widerstand innerhalb des Tropfens ist höher als im Substrat. Der Energietransport zur Kappe ist also schlechter und der Tropfen kann stärker abkühlen, auch wenn die Verdunstung an der Kontaktlinie höher ist. Der dominierende Widerstand ist jedoch der Diffusionswiderstand, nicht der thermische Widerstand.

Das zeigt auch der Vergleich der Temperaturen an Kontaktlinie und Tropfenfußzentrum. Die Temperaturen verlaufen fast deckungsgleich.* Es ist nur ein minimaler Temperaturgradient entlang des Tropfenfußes ($\tilde{r} \leq 1$) erkennbar. Die Auswertungen über den Radius aus Abb. 7.10 zeigen das gleiche Verhalten detaillierter. Als Parameterschar für jede konstante Feuchte sind die normierten Zeiten $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ eingetragen. Alle Kurven repräsentieren also einen Zeitpunkt während der zweiten Stufe.

Dem Tropfenfuß wird Wärme durch das Substrat zugeführt. An der Kontaktlinie wird diese durch den Phasenwechsel wieder abgeführt. Am Tropfenfußzentrum erfolgt die Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung zur

* Anhand dieses qualitativen Temperaturverlaufs lässt sich die Verdunstung auch von der eingangs beschriebenen Verdampfung unterscheiden. Bei der Verdunstung stellt sich kein Temperaturgradient entlang des Tropfenfußes ein. Bei der Verdampfung hingegen ist die Kontaktlinie die kälteste Stelle und deutlich kälter als das Zentrum. Die Kontaktlinie ist dann durch eine ringförmige Abkühlung identifizierbar, siehe z. B. Winter¹⁸¹.

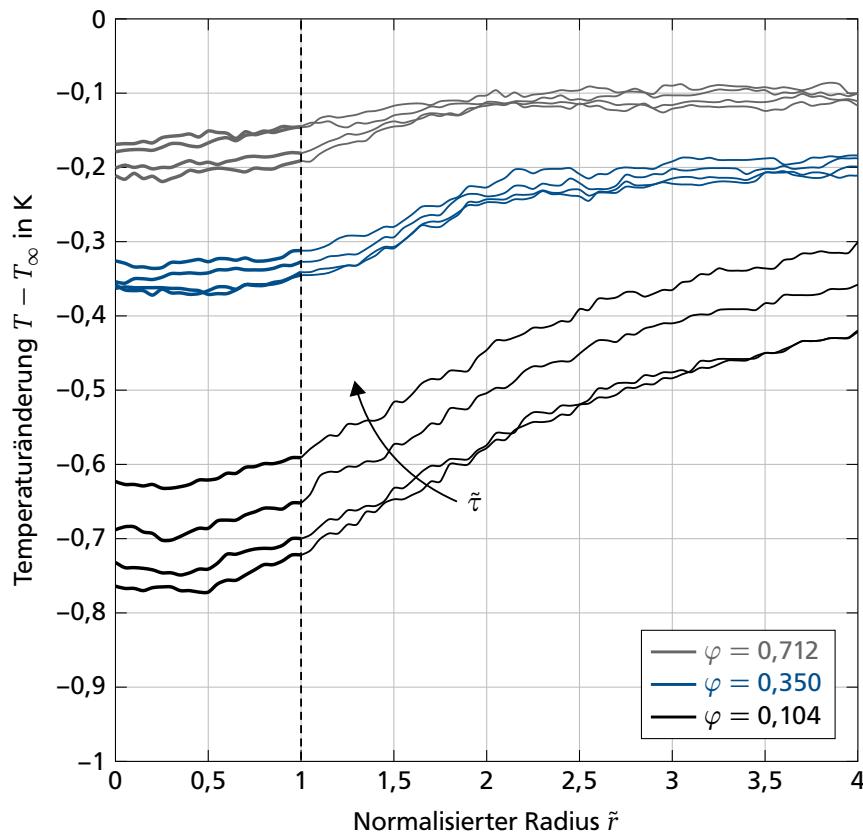


Abbildung 7.10
Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für verschiedene Luftfeuchten: Die normierten Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockene Substrat.

Kappe, wo ebenfalls der Phasenwechsel stattfindet. An der Kontaktlinie verdunstet jedoch deutlich mehr als an der Kappe. Trotzdem stellt sich kein Temperaturgradient am Tropfenfuß ein. Die Abkühlung durch den Phasenwechsel ist nie so stark, dass der Energietransport durch das Substrat nicht ausreichen würde, um eine homogene Temperaturverteilung am Tropfenfuß zu ermöglichen.

Die Temperaturen steigen mit fortschreitender Verdunstung an. Der Tropfen wird immer flacher und die Verdunstungsrate immer größer, wodurch mehr Moleküle die Phase wechseln und mehr Energie umgesetzt wird. Dennoch sinkt die Temperatur nicht, sondern steigt. Nicht die Verdunstungsrate an der Kontaktlinie bestimmt die Temperaturverteilung im Tropfen, sondern der thermische Widerstand des Tropfens. Die Kappe ist die kälteste Stelle im Tropfen. Je dicker der Tropfen, desto höher der Widerstand und niedriger die Temperatur. Im Laufe der Verdunstung flacht der Tropfen ab, der thermische Widerstand sinkt, die Kappen- und Tropfenfußtemperatur steigen.

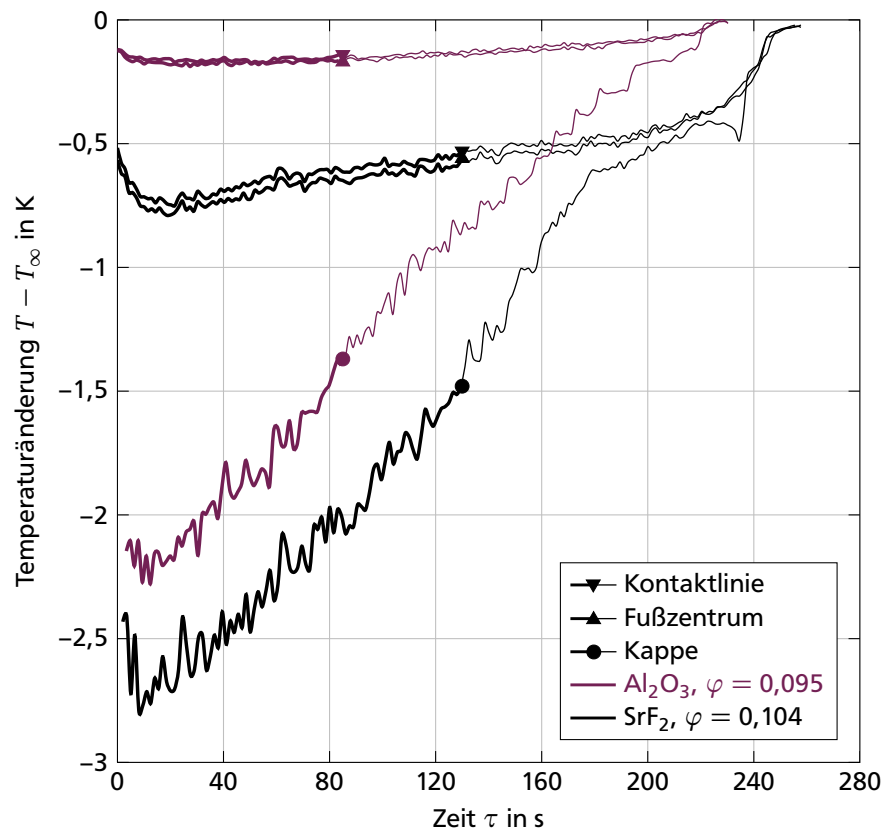
Das trockene Substrat ($\tilde{r} > 1$) zeigt eine Erwärmung in radialer Richtung. Die Umgebungstemperatur wird aber nicht erreicht. An den Rändern wird infolge der Befestigung des Substrats (siehe Abb. 6.12) zwar Umgebungstemperatur erwartet, der hier aufgezeichnete Bereich bis $\tilde{r} = 4$ aber ist zu klein, als dass dieser Temperatureausgleich beobachtet werden könn-

te. Für aufgesetzte Tropfen auf beheizten Substraten empfehlen Sefiane u. a.¹⁴⁴ als minimalen Substratradius $\tilde{r} = 10$, um den Tropfen als von den Randbedingungen des Substrats unbeeinflusst zu kategorisieren. Das hier eingesetzte Substrat ist nicht beheizt und hat einen Radius von ca. $\tilde{r} = 17$. Damit liegt es über dem Grenzwert. Lediglich der beobachtete Bereich ist geringer.

7.4 Einfluss der Wärmetransporteigenschaften des Substrats

Der Einfluss der thermischen Eigenschaften des Substrats wurde anhand zweier verschiedener Substrate bei zwei verschiedenen Feuchten untersucht. Der Einfluss der Luftfeuchte ist bereits in vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden. Der folgende Abschnitt konzentriert sich daher auf das unterschiedliche Verhalten resultierend aus den thermischen Eigenschaften des Substrats. Für trockene Luft wurden die Temperaturverläufe aus Abb. 7.11 gemessen, für die mittlere Raumfeuchte die Verläufe aus Abb. 7.12.

Abbildung 7.11
Verlauf der Grenzflächentemperaturen von Tropfen während der Verdunstung auf verschiedenen wärmetransportierenden Substraten in trockener Luft: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunsten würde.



Der qualitative Verlauf der Temperaturen ist auf beiden Substraten bei beiden Luftfeuchten der gleiche. Die Verdunstungsrate für den Tropfen auf dem besser leitendem Substrat Saphir (Al_2O_3) ist höher, die Abkühlung ist niedriger. Die Kappe ist immer die kälteste Stelle. Die niedrigste Tem-

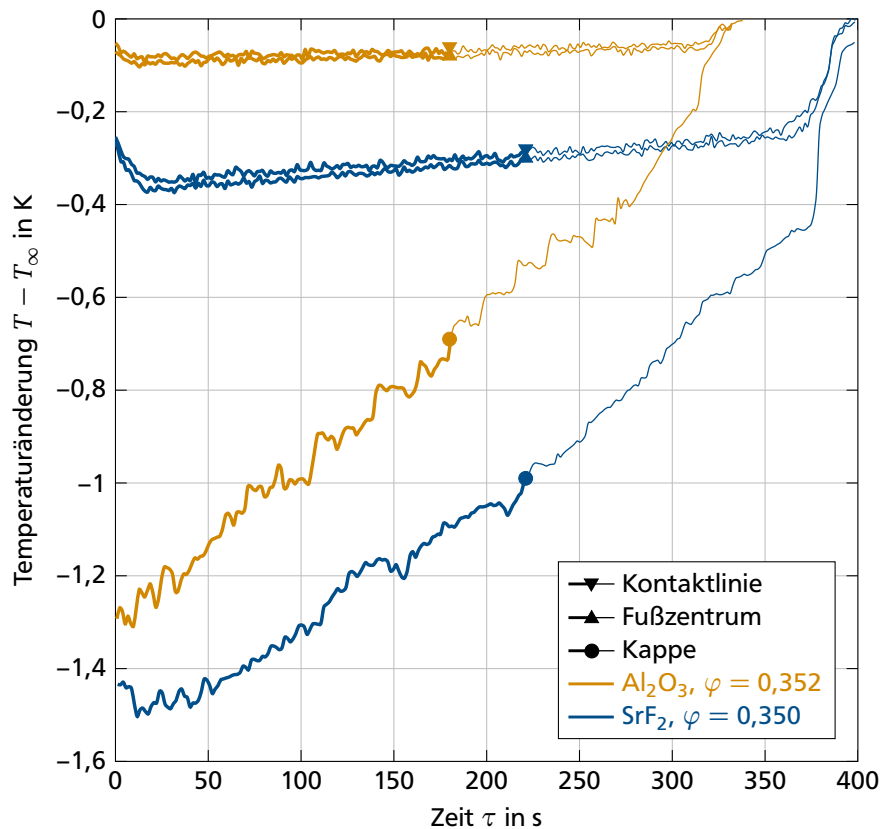


Abbildung 7.12
 Verlauf der Grenzflächentemperaturen von Tropfen während der Verdunstung auf verschiedenen wärmetransportierenden Substraten bei Raumfeuchte: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunstet würde.

peratur aller Versuche ist die der Kappe eines Tropfens auf dem schlechter leitendem Strontiumfluorid (SrF_2) bei trockener Atmosphäre.

Beim Vergleich der Luftfeuchten war zu beobachten: Je kürzer die Tropfenlebensdauer, desto kälter ist der Tropfen. In kürzerer Zeit musste mehr Energie bereitgestellt werden. Beim Vergleich zweier unterschiedlicher Substrate und konstanter Feuchte gilt das hingegen nicht mehr. Auf Saphir verdunstet der Tropfen schneller, kühlt aber gleichzeitig weniger stark ab. Der Wärmetransportwiderstand ist hier geringer, was zu einer höheren Kontaktlinientemperatur führt. Die höhere Temperatur führt zu einer höheren Sättigungskonzentration und bei gleicher Luftfeuchte zu einem höheren Konzentrationsgradienten. Da die Verdunstung an der Kontaktlinie dominiert, verdunstet der Tropfen folglich schneller. Zusammengefasst heißt das:

Ist der Wärmetransportwiderstand gleich und der Diffusionswiderstand unterschiedlich, bedeutet eine stärkere Abkühlung eine schnellere Verdunstungsrate.

Der Wasserdampf in der trockeneren Luft wird schneller wegtransportiert. Mehr Moleküle pro Zeiteinheit können die Phase wechseln und es stellen sich niedrigere Temperaturen ein.

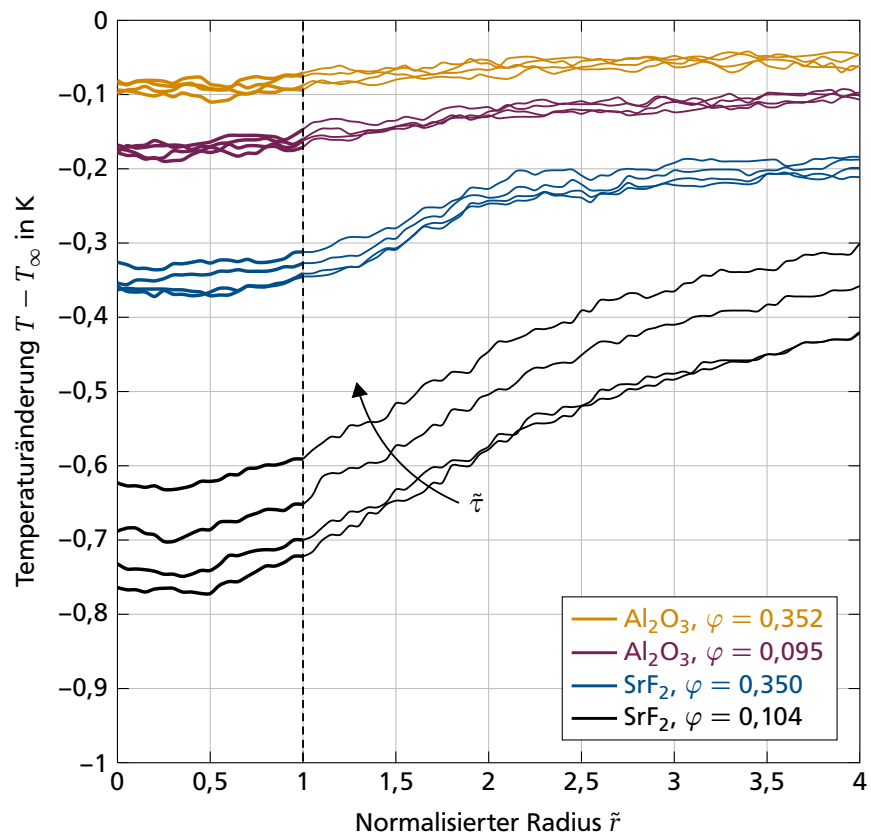
Ist der Wärmetransportwiderstand unterschiedlich und der Diffusionswiderstand gleich, bedeutet eine stärkere Abkühlung eine langsamere Verdunstungsrate.

Die gleiche zur Verdunstung benötigte Energie wird unterschiedlich schnell transportiert. Geschieht der Transport schneller, stellen sich höhere Temperaturen ein.*

*Siehe für einen Vergleich der Anfangstemperaturen auch Abb. 7.5

Die Temperaturverteilung unterhalb des Tropfens, Abb. 7.13, zeigt das gleiche qualitative Verhalten wie zuvor: Entlang des Tropfenfußes stellt sich nur ein marginaler Temperaturgradient ein. Die Temperaturen an Dreiphasenkontaktlinie und Tropfenfußzentrum sind so gut wie gleich.

Abbildung 7.13
Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für die Verdunstung auf Substraten mit unterschiedlichen Wärmetransporteigenschaften: Die normierte Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockenere Substrat.



Selbst Strontiumfluorid, also das Substrat mit den geringeren Wärmetransporteigenschaften, hat immer noch eine höhere Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und einen höheren Wärmeeindringkoeffizienten als Wasser, siehe Tab. 6.2. Es wird daher zunächst kein qualitativer Unterschied in den Temperaturverläufen infolge des Wechsels des Substrats zu Saphir erwartet. Der thermische Widerstand ist jedoch nicht nur von den genannten Stoffeigenschaften abhängig, sondern auch von der Dicke und wird im dimensionslosen Widerstandsverhältnis Λ berücksichtigt, Gl. (3.10). In Abb. 7.14 ist der Temperaturverlauf eines Tropfens auf

Saphir über die Höhe und über das Widerstandsverhältnis aufgetragen. Ein Verhältnis von $\Lambda \ll 1$ sagt aus, dass der thermische Widerstand des Tropfens die Temperaturverteilung im Tropfen dominiert. Dann ist die Kontaktlinie die wärmste Stelle im Tropfen. Für die Verdunstung auf Saphir ist der thermische Widerstand im Tropfen immer deutlich kleiner als eins. Mit voranschreitender Verdunstung und abnehmender Tropfenhöhe, sinkt der thermische Widerstand des Tropfens und das thermische Widerstandsverhältnis steigt. Der Temperaturunterschied zwischen Kappe und Kontaktlinie sinkt, die Kontaktlinie aber bleibt stets die wärmste Stelle im Tropfen.

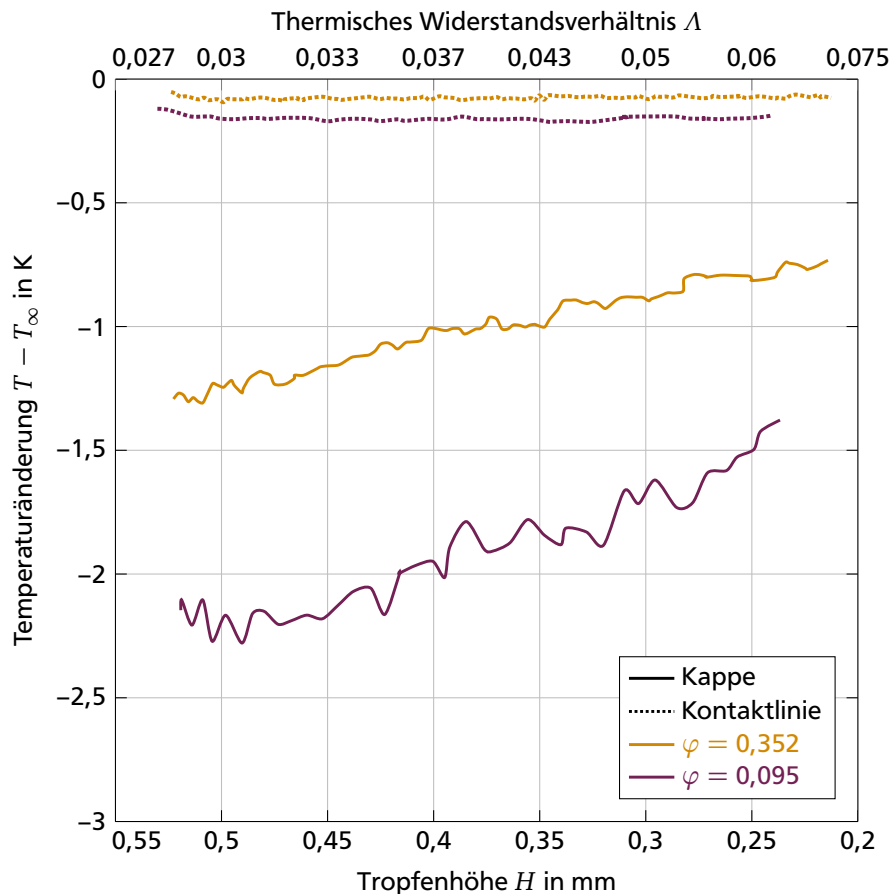
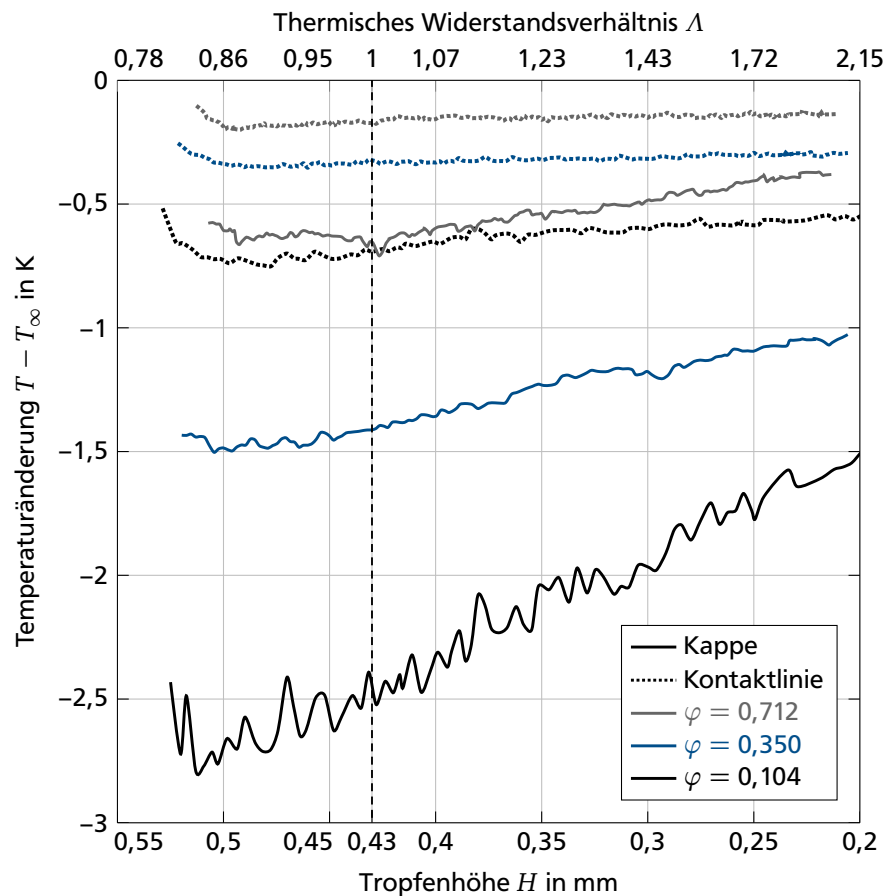


Abbildung 7.14
Temperaturprofil von Tropfen auf Saphir, aufgetragen über der Höhe und dem thermischen Widerstandsverhältnis bei verschiedenen Luftfeuchten: Die Höhe ist in absteigender Reihenfolge aufgetragen, um den Verdunstungsfortschritt mit der Zeit zu verbildlichen. Das Widerstandsverhältnis ist immer kleiner eins, die Kontaktlinie ist immer die wärmste Stelle.

Die Auswertung für den Tropfen auf Strontiumfluorid ist in Abb. 7.15 dargestellt. Zusätzlich ist die Grenze für $\Lambda = 1$ eingezeichnet. Bei Überschreiten dieser Grenze sagt die dazugehörige Theorie eine Umkehr der Temperaturverteilung voraus, sodass die Kontaktlinie zur kältesten Stelle werden soll. Dieses Verhalten ist hier aber nicht zu beobachten. Für die hier gezeigten Experimente muss daher gelten, dass entweder die Grenze $\Lambda = 1$ zu niedrig ist, oder dass die Kennzahl nicht alle relevanten Einflüsse auf die hier vorgestellten Experimente berücksichtigt.

Abbildung 7.15
 Temperaturprofil von Tropfen auf Strontiumfluorid, aufgetragen über der Höhe und dem thermischen Widerstandsverhältnis bei verschiedenen Luftfeuchten: Die Höhe ist in absteigender Reihenfolge aufgetragen, um den Verdunstungsfortschritt mit der Zeit zu verbildlichen. Das Widerstandsverhältnis nimmt bei abnehmender Höhe Werte größer als eins an. Die Kontaktlinie ist trotzdem immer die wärmste Stelle.



Um zu überprüfen, wie vollständig die Theorie hinter dem Λ ist, ist in Abb. 7.16 die Temperaturdifferenz zwischen Kappe und Tropfenfußzentrum über die Höhe aufgetragen. Wenn allein das thermische Widerstandsverhältnis die Temperaturverteilung bestimmen würde, müssten die Temperaturen für die Tropfen auf dem gleichen Substrat bei gleicher Höhe deckungsgleich verlaufen, da hier das Widerstandsverhältnis Λ gleich ist. Demnach müssten für den Tropfen auf Strontiumfluorid die blaue und schwarze Kurve übereinander liegen, für den Tropfen auf Saphir die violette, goldgelbe und dunkelgraue Kurve. Das tun sie aber in beiden Fällen nicht. Die Kurven bei gleicher Luftfeuchte liegen näher beisammen als die Kurven des gleichen Substrats. Der Einfluss der Luftfeuchte auf die Temperaturverteilung ist deutlich stärker als der der thermischen Widerstände.

Die größte Temperaturdifferenz ist für die Verdunstung auf Saphir beobachtbar. Das thermische Widerstandsverhältnis ist hierbei am kleinsten, was bedeutet, dass der thermische Widerstand des Tropfens bezogen auf den des Substrats größer ist als im Falle des Strontiumfluorids. Dadurch muss auch die Temperaturdifferenz größer sein.

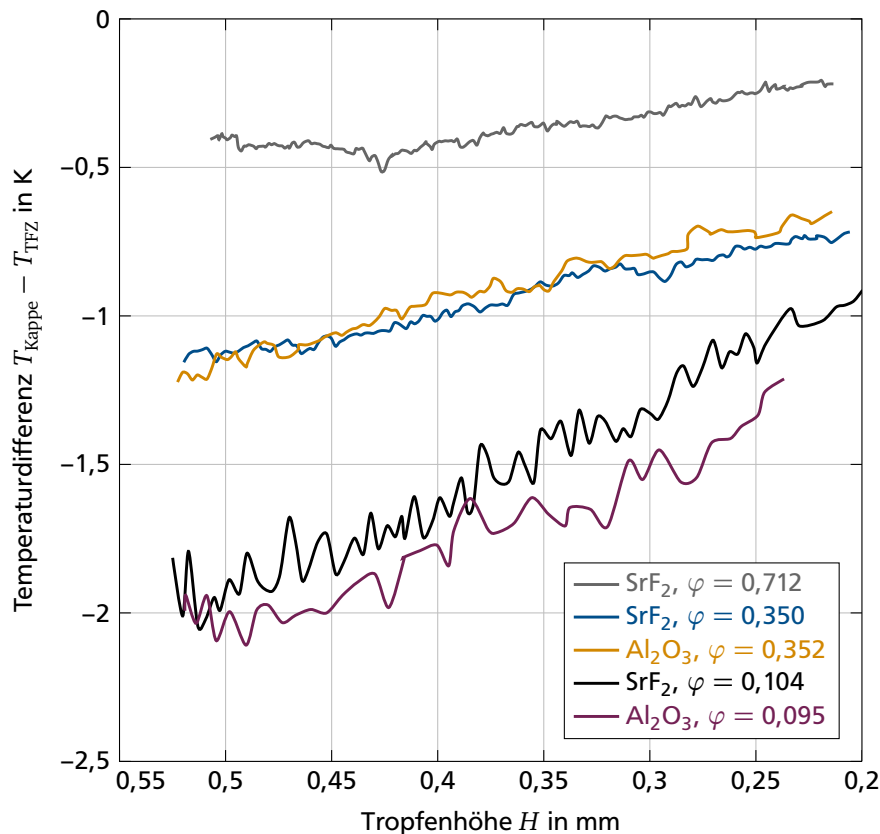


Abbildung 7.16
 Temperaturdifferenz zwischen Tropfenkappe und Tropfenfußzentrum aufgetragen über der Tropfenhöhe: Die Kappe ist immer kälter als das Zentrum. Für die gleichen Substrate ist bei Tropfen gleicher Höhe und damit auch gleichem Widerstandsverhältnis ein Einfluss der Luftfeuchte auf die Temperaturdifferenz erkennbar.

Mit steigender Luftfeuchte werden die Temperaturdifferenzen immer geringer. Bei einer relativen Feuchte von eins wird der Temperaturunterschied gleich null sein, da keine Verdunstung mehr stattfindet. Die Temperaturdifferenz wird aber nie positiv werden mit steigender Luftfeuchte. Es zeigt sich zum wiederholten Male, dass die Diffusion der Gasphase der Flaschenhals bei der Verdunstung ist. Der Wärmetransport im Tropfen wird durch die Abflachung besser als im Substrat und es stellt sich $\Lambda > 1$ ein. Die Kontaktlinie bleibt dennoch die wärmste Stelle. Die Wärmeleitung innerhalb des Substrat ist – bei den hier untersuchten quasi-stationären Systemen – nie so schlecht, dass der Wärmetransport der dominierende Widerstand im Gesamtsystem wird. Der Widerstand des Stofftransports dominiert immer. Wenn $\Lambda \rightarrow \infty$, dann ist die Temperatur im Tropfen homogen verteilt, aber der Gradient dreht sich nicht um. Die Verdunstungskühlung wird nie so stark werden, dass das Substrat diese nicht kompensieren könnte.

Wenn die Kontaktlinie die kälteste Stelle im Tropfen werden soll, muss der Dampf an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche so schnell abtransportiert werden, dass die Diffusion nicht mehr der dominierende Widerstand im System ist. Wenn die Wärmezufuhr durch das Substrat dann gleichzeitig so schlecht ist, dass der Tropfen die zur Verdunstung benötigte Energie zum größten Teil aus der Flüssigkeit bezieht, dann ist die Kontaktlinie die kälteste Stelle im Tropfen. Die thermischen Widerstände werden in der

Kennzahl Λ berücksichtigt, der Einfluss der Verdunstungskühlung jedoch nicht. Daher ist die Kennzahl hier nicht geeignet, um den Temperaturgradient innerhalb des Tropfens richtig vorherzusagen.

7.5 Relevanz für Kaffeefleckeneffekt

Eine Motivation der Arbeit ist ein erweitertes Verständnis über die Kontrollmöglichkeiten der Form des Kaffeeflecks. Es wurden zwar keine partikelbeladene Tropfen untersucht (sondern nur Reinstoffe bzw. binäre Mischungen aus zwei Reinstoffen), von den Untersuchungsergebnissen kann aber auf die Manipulationsmöglichkeiten der Partikelablagerungen geschlossen werden.

7.5.1 Geschwindigkeit der Deegan-Strömungen

Die Wirkungskette in Abb. 7.17 schematisiert den Schluss von den Temperaturen auf die Beeinflussung der Form des Kaffeeflecks: Aus den lokalen Temperaturen werden die lokalen Verdunstungsmassenstromdichten berechnet. Der Unterschied zwischen den Massenstromdichten an Kontaktlinie und Kappe beeinflusst direkt die Deegan-Strömungen. Aus den Strömungen wiederum resultieren hydrodynamische Kräfte, die die Partikelablagerungen beeinflussen. Solange sie in derselben Größenordnung liegen, wie die anderen auftretenden Kräfte (siehe Abb. 3.7), können die hydrodynamischen Kräfte auch das Fleckenmuster verändern.

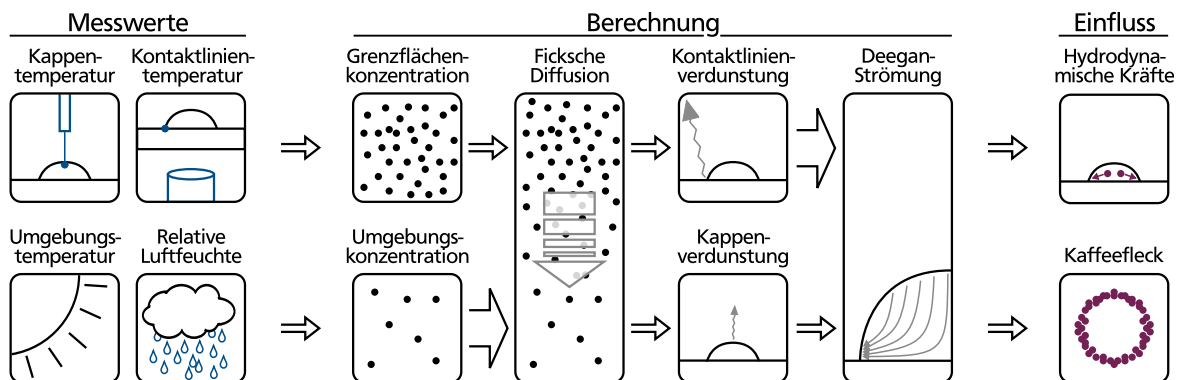


Abbildung 7.17: Wie die lokalen Tropfentemperaturen als Grundlage zum Verständnis der Entstehungsmechanismen des Kaffeeflecks dienen

Zur Berechnung der lokalen Verdunstungsmassenstromdichten dient Gl. (3.9). Diese ist schon so aufgestellt, dass sie gelöst werden kann, wenn „nur“ die Grenzflächentemperatur, die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchte gemessen werden. Die benötigten Stoffwerte können anhand der gemessenen Temperaturen den Tabellen 6.6 und 6.9 entnommen werden. Gl. (3.9) ist für Tropfenoberflächen formuliert, die lokal unterschiedlich abkühlen. Für eine isotherme Oberfläche ohne Abkühlung, wie in Gl. (2.36), sind die Verdunstungsmassenstromdichten keine Funktion

der lokalen Temperatur mehr, sondern nur noch der Umgebungstemperatur und der Tropfengeometrie. Die Ergebnisse beider Gleichungen für die Betrachtung der Kontaktlinie sind in Abb. 7.18 über der Zeit aufgetragen.

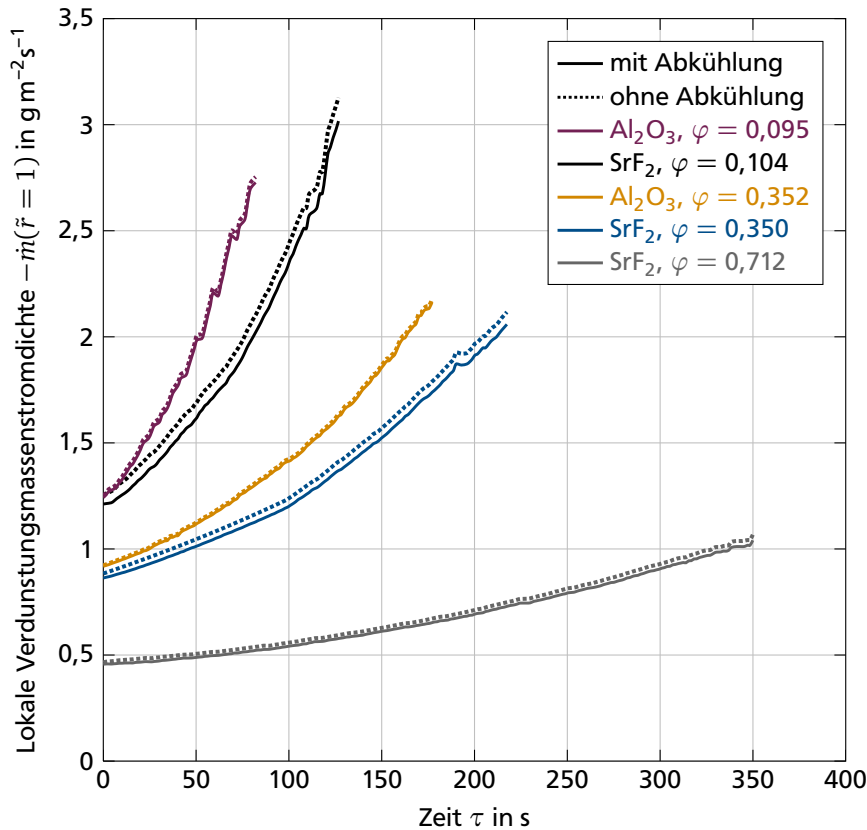


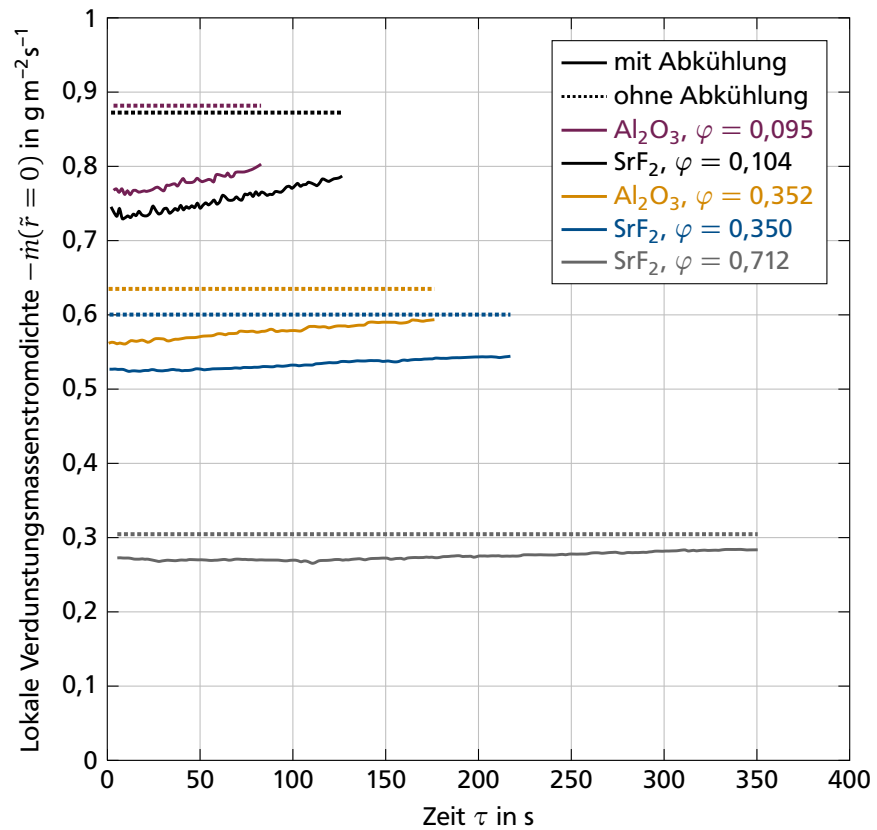
Abbildung 7.18
Verdunstungsmassenstromdichte an der Kontaktlinie für verschiedene Feuchten und Wärme-transporteigenschaften des Substrats: Der Vergleich vom isothermen Modell ohne Abkühlung und dem Modell mit lokaler Abkühlung zeigt, dass der Einfluss der Abkühlung an der Kontaktlinie vernachlässigbar ist.

Die Abkühlung an der Kontaktlinie ist in jedem Experiment relativ gering. Der Einfluss auf die lokale Verdunstungsrate ist es damit ebenfalls. Der größte Unterschied ist da zu erkennen, wo auch die größte Abkühlung auftritt: Bei der Verdunstung auf Strontiumfluorid in trockener Luft (schwarze Linien). Die geringste Abkühlung tritt bei der Verdunstung auf Saphir in Raumfeuchte auf (goldgelbe Linie). Hier ist so gut wie kein Unterschied mehr zwischen den beiden Lösungen zu erkennen. Dies ist auch der Grund, warum keine Messungen für die Verdunstung auf Saphir in feuchter Luft gemacht wurden. Die Abkühlung ist nicht mehr messbar. Für den isothermen Fall ohne Abkühlung ist die Verdunstungsrate stets höher als für den Fall mit Abkühlung. Die höhere Temperatur hat eine höhere Sättigungskonzentration zur Folge und damit einen höheren Dampfkoncentrationsgradienten. Die Verdunstungsmassenstromdichte steigt für die Tropfen mit der kürzesten Lebensdauer am steilsten an, da der Tropfen hier am schnellsten abflacht.

Der Einfluss der Abkühlung der Kappe ist deutlich größer als an der Kontaktlinie, siehe Abb. 7.19. Der Maßstab der Abbildung ist zwar ein anderer,

dennoch ist der Einfluss größer. Das war auch zu erwarten, da die Abkühlung der Kappe für alle Experimente größer ist als die der Kontaktlinie. Der größte Einfluss ist wieder bei der Verdunstung auf Strontiumfluorid in trockener Luft zu sehen. Wie auch die Temperaturdifferenzen sich mit zunehmender Feuchte und besseren Wärmetransporteigenschaften des Substrats verringern, nehmen auch die Abweichungen vom isothermen Modell ab.

Abbildung 7.19
Verdunstungsmassenstromdichte an der Tropfenkappe für verschiedene Feuchten und Wärmetransporteigenschaften des Substrats: Der Vergleich vom isothermen Modell ohne Abkühlung und dem Modell mit lokaler Abkühlung zeigt, dass der Einfluss der Abkühlung der Kappe nicht vernachlässigbar ist. Bezogen auf die Kontaktlinienverdunstung spielt die Kappenverdunstung aufgrund ihrer niedrigen absoluten Verdunstungsrate jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Der globale Einfluss der Abkühlung der Kappe ist daher nur sehr gering.



Der Einfluss der inhomogenen Abkühlung ist hier nicht mehr vernachlässigbar. Die Kappe selbst trägt zu der gesamten Verdunstung allerdings nur so wenig bei, dass die Verdunstungsmassenstromdichten, egal nach welchem Modell berechnet, nicht weiter ins Gewicht fallen. An der Kontaktlinie wird die globale Verdunstungsrate bestimmt. Ist die Abkühlung an der Kontaktlinie so gering wie in den hier betrachtete Experimenten, kann der Einfluss der Abkühlung, wie so oft in der Literatur, vernachlässigt werden. Das gilt allerdings nur so lange, wie die Verdunstung bei Umgebungstemperatur stattfindet und als quasi-stationär betrachtet werden kann. Die Experimente von Sobac und Brutin¹⁵⁴ bei deutlich höheren Temperaturen zeigen, dass die Folgen der Verdunstungskühlung keinesfalls vernachlässigbar sind.

Auch wenn die Abkühlung aufgrund der moderaten Umgebungsbedingungen noch vernachlässigt werden könnte, wird sie dennoch berück-

sichtigt. Die lokalen Verdunstungsmassenströme aller Experimente sind in Abb. 7.20 eingetragen. Die Differenz zwischen Kappe (durchgezogene Linie) und Kontaktlinie (gestrichelte Linie) eines Experiments gibt bereits einen ersten Hinweis über das qualitative Verhalten der internen Geschwindigkeiten. Eine Hohe Differenz bedeutet, dass die verlorene Masse an der Kontaktlinie schneller kompensiert werden muss als bei einer niedrigen Differenz, weswegen die Geschwindigkeiten der Deegan-Strömungen hier ebenfalls höher sein müssen. Die Geschwindigkeiten nehmen während der Verdunstung zu, da der Tropfen abflacht. In dem Tropfen mit der höchsten Lebensdauer sind die Geschwindigkeiten am niedrigsten.

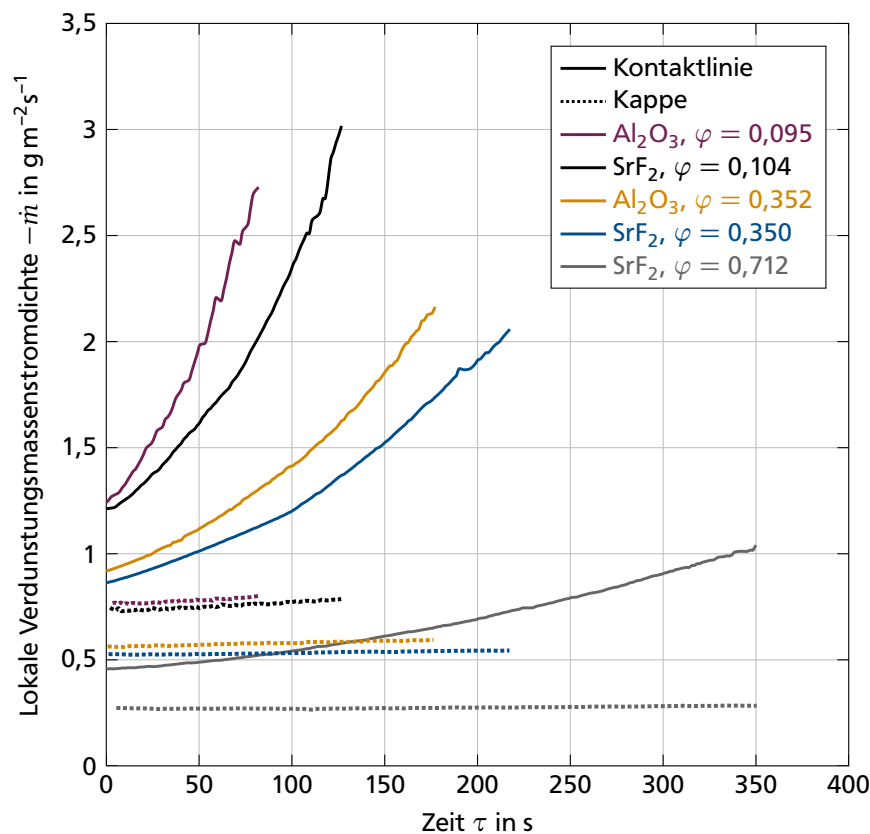


Abbildung 7.20
Verdunstungsmassenstromdichten an der Kappe und der Kontaktlinie für das Modell mit berücksichtigter Abkühlung: Das Ergebnis resultiert aus einer Unterschätzung der lokalen Massenstromdichten und damit einer Überschätzung für die Differenz zwischen den Massenstromdichten, die die inneren Deegan-Strömungen verursacht. Die Differenz wird für eine höhere Verdunstungsrate immer größer. Damit steigt auch die Geschwindigkeit der Deegan-Strömungen.

Marín u. a.¹⁰⁹ haben anhand der Schmiertheorie für dünne Filme eine Gleichung zur Berechnung der über die Höhe gemittelten Geschwindigkeit \bar{u}_{Dee} bestimmt, siehe Gl. (2.39). Diese Gleichung gilt nur für dünne Filme und ist damit ohne zu große Fehler nur auf flache Tropfen anwendbar. Die Tropfen in den Experimenten hier haben gerade in der betrachteten zweiten Phase der Verdunstung aber so große Kontaktwinkel, dass die Gleichung nicht zur Berechnung der Geschwindigkeiten herangezogen werden darf. Stattdessen werden die Geschwindigkeiten wie folgt ermittelt: Ausgangspunkt ist die Massenbilanz an einem infinitesimalen Volumensegment des Tropfens, siehe Abb. 7.21. Annahmen für die

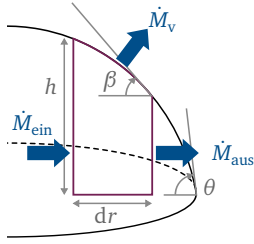


Abbildung 7.21
Systemgrenze um ein infinitesimales Volumensegment eines Tropfens zur Bilanzierung der Massenströme

Massenbilanz sind ein stationäres System, d. h. keine Veränderung der Tropfengeometrie mit der Zeit.

$$\dot{M}_{\text{ein}} = \dot{M}_{\text{aus}} + \dot{M}_v \quad (7.2)$$

$$(\rho_W \bar{u}_{\text{Dee}} 2\pi r h) \Big|_r = (\rho_W \bar{u}_{\text{Dee}} 2\pi r h) \Big|_{r+dr} + \dot{m} \frac{2\pi r dr}{\cos \beta} \quad (7.3)$$

Unter den Voraussetzungen, dass in Kontaktliniennähe $h(r) = (R-r) \tan \theta$ und $\beta = \theta$ ist, folgt $h(R) = 0$ und die Deegan-Geschwindigkeit lässt sich berechnen zu

$$\bar{u}_{\text{Dee}}^*(\tilde{r}) = -\frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \sin \theta} \frac{(1 - \tilde{r}^2)^{1-\psi}}{2(1-\psi)\tilde{r}(1-\tilde{r})}. \quad (7.4)$$

Eine ausführliche Herleitung ist im Anhang A.1.2 zu finden. Weil $\theta \leq \pi/2$, $0 < \tilde{r} < 1$, $0 < \psi < 0,5$ und $-\dot{m}_{1D}$ in Gl. (2.27) positiv ist, ist die Deegan-Geschwindigkeit ebenfalls positiv und strömt von Innen nach Außen.

Nachteil der hier hergeleiteten Gleichung gegenüber Gl. (2.39) ist der, dass die Gleichung nicht für jede beliebige Position in radialer Richtung anwendbar ist. Sie gilt nur an der Kontaktlinie bzw. in guter Näherung auch in Kontaktliniennähe. Vorteil hingegen ist der, dass hiermit auch die radialen Geschwindigkeiten dickerer Tropfen abgeschätzt werden können. Dass die Geschwindigkeit nicht über den gesamten Radius berechnet werden kann, ist eine akzeptable Einschränkung, da für den ringförmigen Kaffeeleck vor allem die Geschwindigkeiten am Rand entscheidend sind. Marín u. a. ¹⁰⁹ haben gezeigt, dass die Geschwindigkeiten zwischen $0 \leq \tilde{r} \leq 0,7$ nur geringfügig ansteigen (siehe Abb. 2.21). Zwischen $0,7 \leq \tilde{r} \leq 1$ ändern sie sich dann überproportional stark. In Abb. 7.22 ist ein Vergleich der Lösungen der beiden Gleichungen zu sehen.

Für beide Lösungen gilt, dass die Geschwindigkeiten der Deegan-Strömungen zunehmen, wenn der Tropfen flacher wird. Weiterhin nimmt für beide Lösungen die Geschwindigkeit mit Annäherung an die Kontaktlinie zu – außer beim 90° Tropfen. Die Dampfkonzentration oberhalb dieses Tropfens ist homogen verteilt. Die lokalen Verdunstungsmassenströme sind an jeder Stelle gleich. Die Differenz zwischen den lokalen Verdunstungsmassenströmen ist demnach null. Es gibt keinen Grund, warum sich eine Deegan-Strömung einstellen sollte, da überall gleich viel verdunstet und an keiner Stelle ein Mehr an verllorener Masse ausgeglichen werden müsste. Das Ergebnis spiegelt sich auch in der hier hergeleiteten Gleichung (durchgezogenen Linien) wieder. Bei der Gleichung aus der Schmiertheorie (gestrichelte Linien) ist das nicht der Fall. Das ist keine Überraschung, sondern war zu erwarten und dient lediglich zur Validierung der Herleitung der Gleichung. Ab ca. 15° liefern beide Gleichungen ein ähnliches

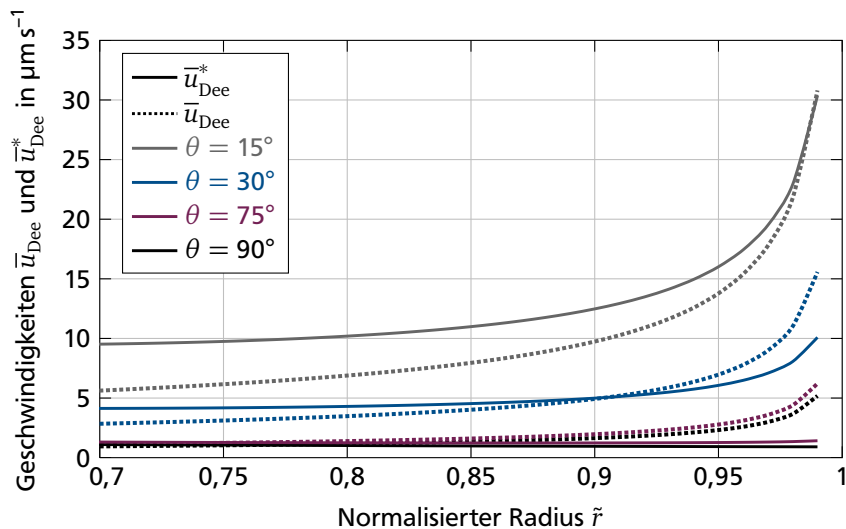


Abbildung 7.22

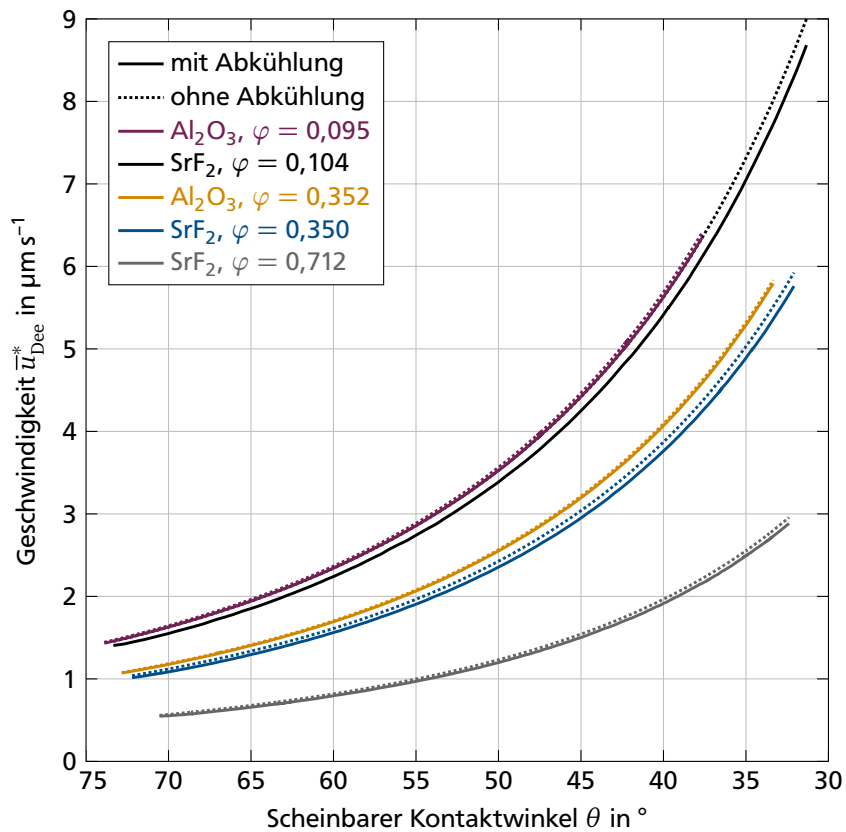
Analytische Lösung der über die Höhe gemittelten Geschwindigkeit in einem Tropfen: Ein Vergleich nur der durchgezogenen Linien für \bar{u}_{Dee}^* zeigt, dass bei hohen Kontaktwinkeln, die Geschwindigkeit in Kontaktliniennähe nicht oder nur wenig ansteigt. Eine Vergleich der gestrichelten Linien für \bar{u}_{Dee} zeigt einen Anstieg der Geschwindigkeit in Richtung der Kontaktlinie auch bei hohen Kontaktwinkeln. Das ist physikalisch nicht korrekt, entspricht aber den Erwartungen, da die Gleichung nicht für solch hohe Winkel hergeleitet wurde. Bei flachen Winkeln ab 15° stimmen die Lösungen in Kontaktliniennähe überein.

Ergebnis direkt an der Kontaktlinie. Zur Mitte hin sind die Abweichungen wieder größer, wobei die Berechnungen aus der Schmiertheorie jetzt besser sein sollten. Der rückschreitende Winkel bei den hier untersuchten Tropfen ist immer größer 30° , weshalb die Schmiertheorie keine richtigen Ergebnisse liefern kann und die Geschwindigkeiten nach der hier hergeleiteten Gl. (7.4) berechnet werden.

Eines wird aus allen Abbildungen ersichtlich: Der Einfluss der Geometrie dominiert die Verdunstung. Um den Einfluss von Luftfeuchte und Substrateigenschaften deutlicher zu machen, ist die Deegan-Geschwindigkeit \bar{u}_{Dee}^* in Abb. 7.23 über den scheinbaren Kontaktwinkel θ aufgetragen. Radius und Höhe aller Tropfen sind leicht unterschiedlich, sodass die Tropfen bei gleichem Kontaktwinkel zwar nicht identisch sind, aber nur minimal unterschiedlich. Zudem ist der Kontaktwinkel verantwortlich für die lokalen Unterschiede in den Verdunstungsmassenstromdichten und nicht die Höhe oder der Radius. Der scheinbare Kontaktwinkel ist in absteigender Reihenfolge notiert, da dies den Verdunstungsfortschritt repräsentiert.

Die Geschwindigkeiten sind wieder für die beiden Fälle mit und ohne lokaler Abkühlung gezeigt. Wie zu erwarten, ist der Einfluss der Abkühlung wieder vernachlässigbar. Die Deegan-Geschwindigkeiten sind eine direkte Folge der Differenz der lokalen Verdunstungsmassenstromdichten zwischen Kappe und Kontaktlinie. Bei kleineren Kontaktwinkeln ist die Differenz höher und die Deegan-Strömungen nehmen zu. Anhand der Tropfen gleichen Kontaktwinkels lässt sich der Einfluss von Luftfeuchte und Wärmetransporteigenschaften erkennen. Bei der Verdunstung auf Saphir in trockener Umgebung, also dem Tropfen mit der kürzesten Lebensdauer, sind die Geschwindigkeiten am höchsten sowie auch die (vernachlässigbaren) Unterschiede der beiden Modelle.

Abbildung 7.23
Deegan-Geschwindigkeiten aller untersuchten Tropfen: Die Verdunstung schreitet mit abnehmendem Kontaktwinkel voran. Für Tropfen gleicher Geometrie gilt, je schneller der Tropfen verdunstet, desto höher sind die Geschwindigkeiten.



Die aus den inneren Strömungen resultierenden hydrodynamischen Kräfte sind schwächer, wenn der Tropfen langsamer verdunstet. Dabei ist es egal, ob dies durch eine feuchtere Umgebung oder durch ein schlechter wärmetransportierendes Substrat geschieht. Für den partikelbeladenen Tropfen bedeutet das, dass die Form des Kaffeeflecks quantitativ beeinflusst werden kann – immer gesetzt den Fall, dass die hydrodynamischen Kräfte die anderen angreifenden Kräfte im System dominieren.

Bevor aber auf die Partikelablagerungen geschlossen werden kann, muss der zweite Verursacher der inneren Strömungen untersucht werden (siehe Abb. 3.7): die Marangoni-Strömungen.

7.5.2 Geschwindigkeiten der Marangoni-Konvektion

Die Geschwindigkeit der Marangoni-Strömungen kann über das Einsetzen von Gl. (3.16) in Gl. (3.17)

$$u_{\text{Mar}} = - \frac{d\sigma_{\text{FG}}}{dT_{\text{FGG}}} \frac{|\Delta T_{\text{FGG}}|}{\eta_{\text{F}}} \quad (7.5)$$

abgeschätzt werden. Der Differentialquotient von Oberflächenspannung zu Temperatur wird anhand der Wasserdampf tabel in Tab. 6.7 durch Linearisierung bestimmt. Im Bereich von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ ist $d\sigma_{\text{FG}}/dT =$

$-0,154 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und im Bereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $d\sigma_{\text{FG}}/dT = -0,156 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Die theoretische Marangoni-Geschwindigkeit ist in Abb. 7.24 über den scheinbaren Kontaktwinkel aufgetragen, die theoretische Marangoni-Zahl in Abb. 7.25.

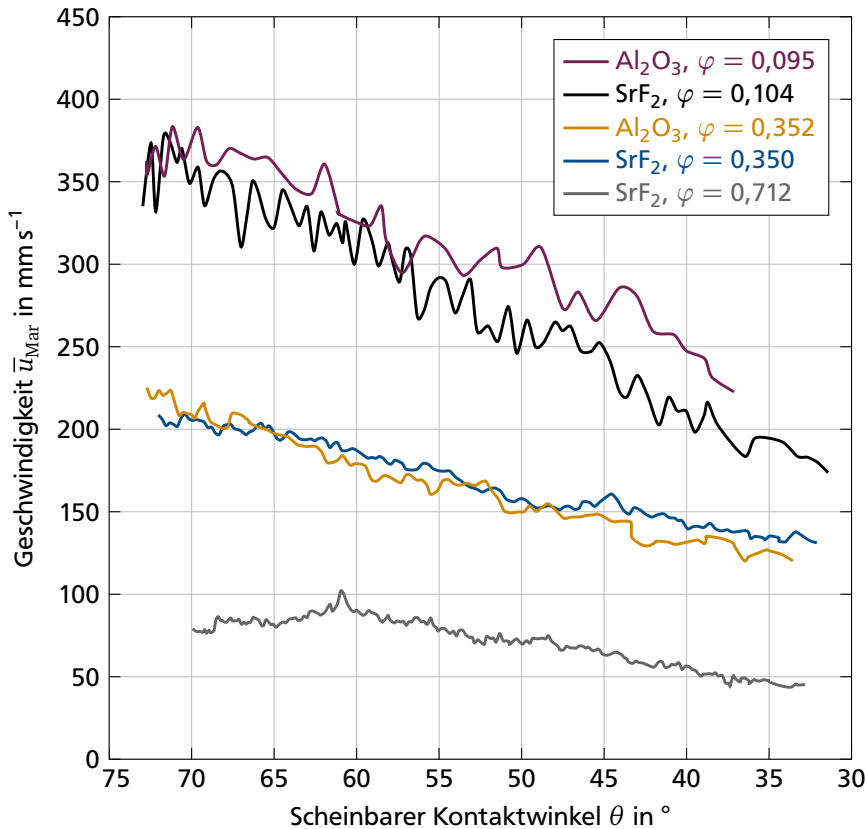


Abbildung 7.24
Theoretische Marangoni-Geschwindigkeiten aller untersuchter Tropfen: Die Geschwindigkeiten sind mehrere Größenordnungen höher als die Deegan-Geschwindigkeiten aus Abb. 7.23 und dominieren theoretisch die hydrodynamischen Kräfte im System.

Marangoni-Zahlen und -Geschwindigkeiten sind am höchsten, wenn auch die Temperaturdifferenzen am höchsten sind. Dies ist der Fall für die Verdunstung in trockene Luft auf Saphir. Marangoni-Zahl und -Geschwindigkeit nehmen beide mit voranschreitender Verdunstung ab. Die Geschwindigkeit wird größtenteils von der veränderlichen Temperaturdifferenz zwischen Kappe und Kontaktlinie ΔT_{FGG} bestimmt. Je flacher der Tropfen wird, desto geringer ist der thermische Widerstand des Tropfens und desto homogener verteilt ist die Temperatur. Die Geschwindigkeit verringert sich daher mit abnehmendem Kontaktwinkel.

Die Marangoni-Zahl ist zusätzlich noch proportional abhängig von der Tropfenhöhe. Flach der Tropfen ab, wird die Marangoni-Zahl kleiner. Die doppelte Verringerung der Marangoni-Zahl führt daher zu einer steiler abfallenden Kurve als bei der Geschwindigkeit. Erreicht der Tropfen die Dicke null, ist die Temperatur ebenfalls komplett homogen verteilt und sowohl Marangoni-Zahl als auch -Geschwindigkeit werden zu null.

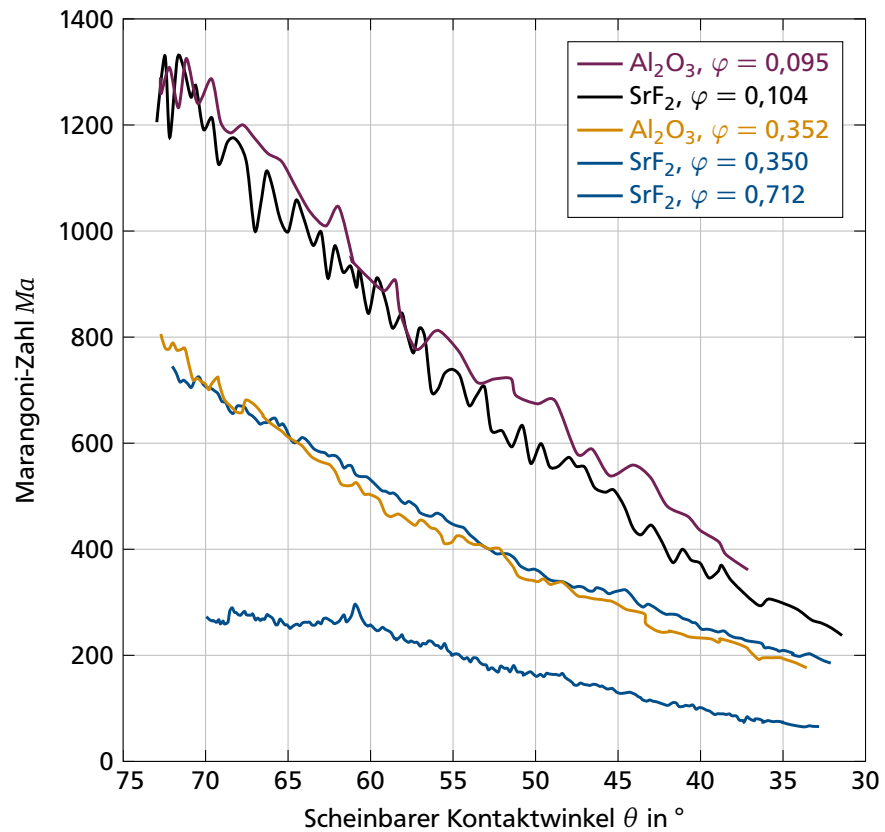


Abbildung 7.25
Theoretische Marangoni-Zahlen aller untersuchter Tropfen: Ab $Ma > 100$ können sie nicht mehr vernachlässigt werden.

Die Geschwindigkeit der Deegan-Strömungen aus Abb. 7.23 ist hier hingegen maximal. Gegen Ende eines Tropfenlebens ist dieser so flach und die Temperatur so homogen verteilt, dass immer die nach außen gerichteten Deegan-Strömungen dominieren.

Marangoni-Geschwindigkeiten dominieren die hydrodynamischen Kräfte demnach vor allem in dickeren Tropfen mit höheren Temperaturdifferenzen entlang der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Auf die hier untersuchten Tropfen trifft dies gerade zu Versuchsbeginn auch zu, sodass sich Marangoni-Zahlen deutlich größer als 100 einstellen. Ab dieser Grenze dürfen sie nicht mehr vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 3.2). Auch die Marangoni-Geschwindigkeiten bewegen sich in Größenordnungen, die deutlich oberhalb der Deegan-Geschwindigkeiten liegen. Dass die Marangoni-Strömungen sich wahrscheinlich trotzdem nicht so einstellen, wie die Theorie hier zeigt, ist in Kapitel 3.2 bereits erörtert worden. Dennoch ist sich die Literatur uneins. Sollten aber Marangoni-Strömungen auftreten, so ist eine Vermutung, dass dies anhand der Analyse der Temperaturfelder bestätigt werden kann. Um diese Vermutung zu untersuchen, sollen die Temperaturfelder eines Wassertropfens mit denen eines Tropfens verglichen werden, in dem Marangoni-Strömungen mit Sicherheit existieren.

7.6 Einfluss der Mischungen

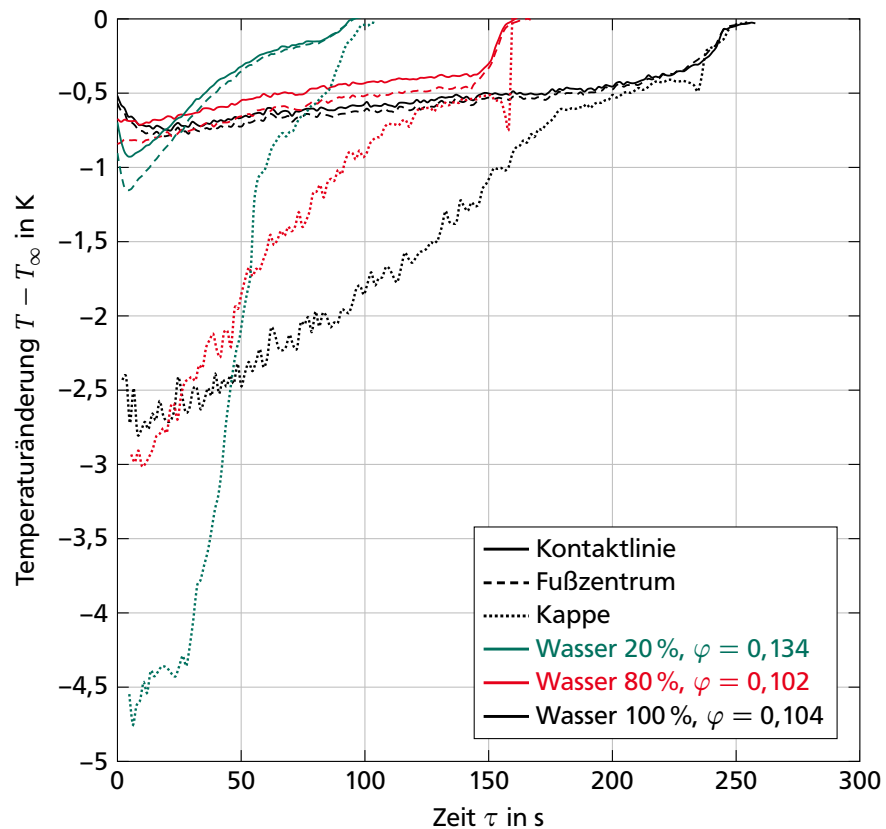
Marangoni-Strömungen in binären Mischungen stellen sich nicht primär in Form thermokapillarer Strömungen ein, sondern in Form solutokapillarer Strömungen, d. h. konzentrationsinduziert statt temperaturinduziert. In einer wässrigen Mischung mit kurzkettingen Alkoholen ist die Richtung der solutokapillaren Strömungen die gleiche wie die der thermokapillaren Strömungen eines typischen Tropfens mit wärmerer Kontaktlinie, siehe Kapitel 3.2. Die konzentrationsinduzierten Strömungen stellen sich in der Mischung zweifelsohne ein, weswegen die sich hierbei einstellenden Temperaturfelder als Referenz für den reinen Wassertropfen dienen sollen.

Das Benetzungsverhalten von Methanol/Wasser-Mischungen kommt dem des reinen Wassers am nächsten, weshalb Methanol als Mischungspartner gewählt wurde. Es wurden Mischungen mit den Volumenverhältnissen 80 % zu 20 % sowie 20 % zu 80 % untersucht und mit reinem Wasser verglichen. Die Versuchparameter der untersuchten Mischungen sind in Tab. 6.5 aufgezählt. Für die Tropfengeometrie gilt: Je höher der Methanolanteil, desto flacher der Tropfen.

Die sich einstellenden Verläufe der Grenzflächentemperaturen sind in Abb. 7.26 gezeigt. Für die beiden Mischungen ist dasselbe qualitative Verhalten zu beobachten wie für Wasser. Die Kappe ist die kälteste Stelle, die Kontaktlinie die wärmste. Methanol leitet Wärme schlechter als Wasser (Tab. 6.10), weshalb die qualitative Temperaturverteilung so auch zu erwarten war. Die Mischung mit dem höchsten Methanolanteil verdunstet am schnellsten. Der Diffusionskoeffizient des Methanols in Luft ist zwar geringer, siehe Tab. 6.9, zum einen aber ist der Tropfen am flachsten und zum anderen ist der Partial sättigungsdampfdruck von Methanol höher als der von Wasser und in der Umgebung in guter Näherung null, was zu einem höheren Dampfkonzentrationsgradienten in der Umgebung führt, vgl. Gl. (3.6).

Die Verdampfungsenthalpie von Methanol ist knapp halb so groß wie die von Wasser. Trotzdem ist die Verdunstungskühlung höher. Die Energiezufuhr für den Phasenwechsel war schon beim Wasser nicht der Flaschenhals, sondern die Diffusion des Wasserdampfs. Für die Verdunstung von Methanol wird das gleiche Verhalten erwartet. Allerdings wird der Methanoldampf schneller abtransportiert als der Wasserdampf und dadurch mehr Methanol verdunstet. Es wechseln daher mehr Moleküle die Phase, wodurch mehr Energie benötigt wird und sich eine niedrigere Tropfentemperatur einstellt. Das lässt sich an der Kontaktlinientemperatur ablesen, noch deutlicher aber an der Kappentemperatur. Die Temperaturen sind umso niedriger, je höher der Methanolanteil ist. Weil die binären Tropfen schneller abflachen und schneller verdunsten, steigt die Temperatur im Laufe des Tropfenlebens ebenfalls schneller an. Bei Wasser ist dieser Anstieg an allen Grenzflächen fast linear. Bei den Mischungen ist eine Abflachung des Anstiegs zu erkennen. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass

Abbildung 7.26
 Temperaturverläufe bei der Verdunstung verschiedener binärer Methanol/Wasser-Tropfen auf Strontiumfluorid in trockene Luft: Das Mischungsverhältnis ist durch den Wasseranteil in Vol.-% definiert.



ab diesem Zeitpunkt das meiste Methanol verdunstet ist und der Tropfen hauptsächlich nur noch aus Wasser besteht. Die Kappe verarmt früher als die Kontaktlinie an Methanol. Aus den Temperaturen lässt sich dieses Verhalten allerdings nur schwerlich interpretieren.

7.6.1 Keine Marangoni-Konvektion in Wasser

Aus den geschilderten Temperaturverläufen alleine kann auch noch keine Aussage über die Marangoni-Strömungen getroffen werden, die Temperaturen verlaufen wie erwartet und von den Reinstoffen bekannt. Eine Ausnahme gibt es allerdings: Es ist ein Temperaturunterschied zwischen Tropfenfußzentrum (gestrichelte Linien) und Dreiphasenkontaktlinie (durchgezogene Linien) zu erkennen. Bei der Mischung mit dem höchsten Methanolanteil gleichen sich die beiden Temperaturen nach einer bestimmten Zeit wieder an, bei der Mischung mit dem höheren Wasseranteil aber nicht. Es sind nur die Anfangsparameter bekannt, nicht der gesamte Geometrieverlauf. Es ist aber mittels IRT beobachtet worden, dass der Tropfen mit 20 % Wasseranteil nicht mehr gepinnt wird, der mit 80 % hingegen schon. Das erklärt zwar nicht den Temperaturunterschied, aber die unterschiedlichen Temperaturverläufe. Die Temperatur der Kontaktlinie wird immer an derselben Stelle des Substrats ausgewertet. Wenn die Kontaktlinie sich zurückzieht, wie im Falle der 20%igen Wasser-Mischung, wird die Auswertestelle nicht angepasst. Sie bleibt auf der Stelle, wo die

Kontaktlinie zu Anfang des Experiments war. Es wird das trockene Substrat betrachtet. Das ist immer wärmer als der Tropfen und sobald die Temperatursenke an der Kontaktlinie infolge der Verdunstung durch die Bewegung der Kontaktlinie verschoben wird, wärmt sich die fiktive Kontaktlinie schneller auf, als das Fußzentrum. Bei der 80 %igen Wasser-Mischung, die am Substrat gepinnt wird, wärmen sich die beiden Temperaturen der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche ungefähr gleich schnell auf.

Weitere Hinweise für die Verdunstung mit gepinnter Kontaktlinie liefern die Temperaturprofile entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche aufgetragen über den Radius. Es wird erwartet, dass

- der Temperaturgradient infolge der Rotationssymmetrie des Tropfens im Tropfenfußzentrum horizontal verläuft

$$\left. \frac{dT}{d\tilde{r}} \right|_{\tilde{r}=0} = 0, \quad (7.6)$$

- an der Dreiphasenkontaktlinie ein Wendepunkt (oder idealisiert wie in Abb. 7.27 ein Knick) im Temperaturverlauf auftritt.

Da nur bei der 80 %igen Wasser-Mischung Pinning beobachtet wurde, wird auch nur diese mit reinem Wasser verglichen, Abb. 7.28. Die Messdaten erlauben keine Bestimmung des rückschreitenden Kontaktwinkels. Die bis hierher ausgewerteten Versuche haben jedoch alle gezeigt, dass der Übergang von der zweiten in die dritte Phase innerhalb der letzten 60 % eines Tropfenlebens geschieht. Die radialen Temperaturprofile sind daher für die normierten Zeiten $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ ausgewertet.

Während in Abb. 7.13 für die Verdunstung von reinem Wasser bei allen Experimenten kein signifikanter Temperaturgradient entlang des Tropfenfußes beobachtet werden konnte, ist das für die binäre Mischung nicht mehr der Fall. Die Temperatur steigt vom Tropfenfußzentrum hin zur Kontaktlinie an. Dieser Anstieg kann nicht durch Wärmeleitung allein erklärt werden, wie noch der konstante Temperaturverlauf beim Reinstoff. In beiden Fällen ist die benötigte Energie zur Verdunstung so gering, dass der Energietransport durch das Substrat kein Hindernis darstellt. Die Wärmesenke an der Kontaktlinie (hohe Verdunstungsrate) ist höher als die Wärmesenke am Tropfenfußzentrum (Leitung zur Kappe mit geringer Verdunstungsrate). Die Energiezufuhr an beiden Stellen durch das Substrat ist gleich gut. Bei dominierendem Energietransport durch das Substrat sind beide Stellen gleich warm. Sobald der Energietransport durch das Substrat viel schlechter wird und die Wärmeleitung im Tropfen das Temperaturfeld bestimmt, ist die Kontaktlinie kälter als das Tropfenfußzentrum. Es gibt aber kein Szenario, dass infolge der Wärmeleitung erklären könnte, warum die

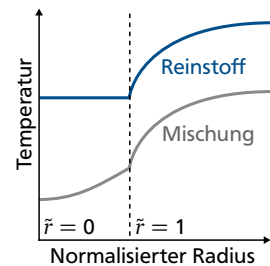
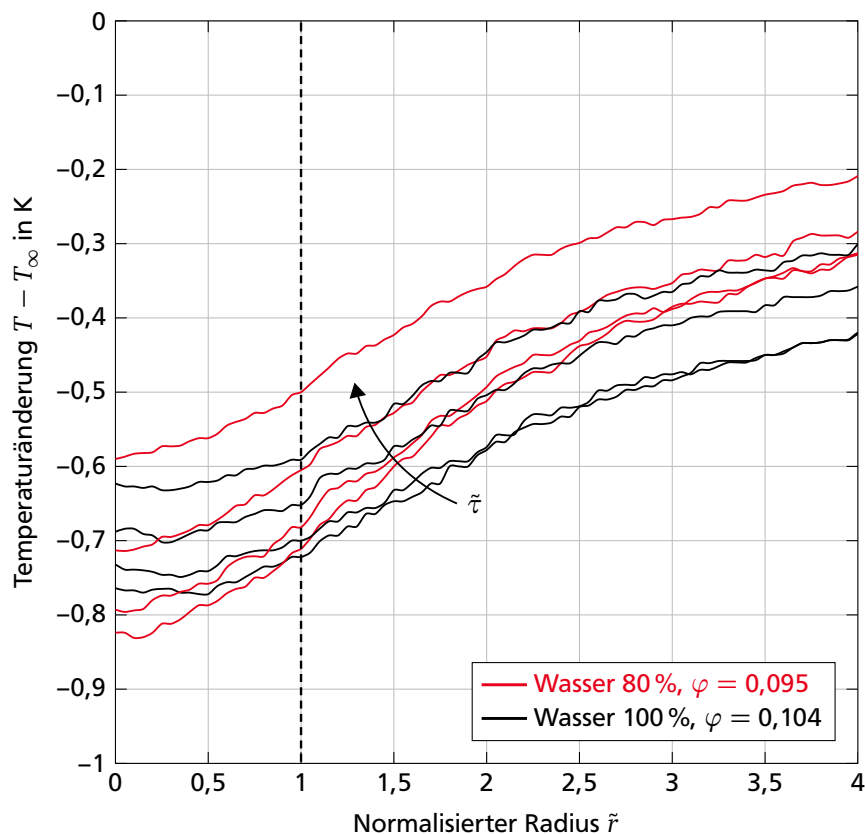


Abbildung 7.27 Idealvorstellungen einer verdunstenden Mischung mit Marangoni-Konvektion und eines Reinstoffs ohne Marangoni-Konvektion: An der Kontaktlinie ist in beiden Fällen ein Knick im Temperaturverlauf zu erkennen, am Tropfenfußzentrum ist der Temperaturgradient null. Der Unterschied zwischen beiden ist, dass die Temperatur bei der Mischung entlang des Tropfenfußes steigt, während sie beim Reinstoff konstant bleibt.

Abbildung 7.28
 Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für binäre Mischung im Vergleich mit Wasser: Die normierte Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockene Substrat.



Kontaktlinie wärmer als das Tropfenfußzentrum sein sollte. Es müssen andere Effekte betrachtet werden: Konvektion.

Die Deegan- und Marangoni-Strömungen sind beide von der Kappe über das Zentrum zur Kontaktlinie gerichtet (aufwärts gerichtete Marangoni-Konvektion). Solange die kalte Flüssigkeit entlang des Substrats strömt, wird sie erwärmt. Das erklärt, wieso die Temperatur an der Kontaktlinie wärmer ist als im Zentrum. Die lokalen Temperaturdaten können also helfen zu zeigen, dass es innere Strömungen im Tropfen gibt. Sie können erst einmal aber nicht unterscheiden, ob Deegan-Strömungen oder Marangoni-Strömungen auftreten, da beide sich unterstützen statt kompensieren. Die Daten der Mischung können aber mit den Daten des Reinstoffs verglichen werden. Deegan-Strömungen treten in reinem Wasser auf und sind so klein, dass keine oder nur sehr geringe Temperaturunterschiede entlang des Tropfenfußes beobachtet werden können. Die Marangoni-Zahlen sind hier groß genug, um theoretisch Strömungen hervorzurufen. Die Temperatur entlang des Substrats aber ist homogen verteilt. Das lässt vermuten, dass, trotz der hohen theoretischen Marangoni-Geschwindigkeiten in Wasser, in der Praxis nur viel unbedeutendere Strömungsgeschwindigkeiten auftreten und keine Marangoni-Strömungen in Wasser vorkommen.

Die Experimente der Literatur, bei denen dieses Verhalten ebenfalls beobachtet wurde, konnten zu diesem Ergebnis nur durch die Beladung des

Tropfens mit Partikeln kommen. In diesen Fällen ist es offensichtlich, dass Kontaminationen den Tropfen verunreinigen und der Tropfen nicht mehr als Reinstoff betrachtet werden kann. In den hier durchgeführten Experimenten wurden den Tropfen keine Partikel zugemischt – und trotzdem tritt in Wasser keine Marangoni-Konvektion auf. Wasser ist auch ohne die künstliche Beimischung von Partikeln so attraktiv für Kontaminationen, dass eine Verunreinigung des Wassers nicht verhindert werden kann. Die Marangoni-Strömungen werden infolgedessen auf ein Maß unterhalb der Deegan-Strömungen reduziert, wenn nicht sogar ganz unterdrückt.

7.6.2 Kontaminationen: Verursacher und Verhinderer von Marangoni-Konvektion

Die Veröffentlichungen, die doch von Marangoni-Konvektion in Wasser berichten, studieren selbige stets durch Beobachtung der Bewegung der Partikel, die dem Fluid vorher zugemischt wurden. Die Partikel können das Reinstoffverhalten aber auf unterschiedliche Art und Weise beeinflussen. Partikel in einem Tropfen können den Differentialquotienten von Oberflächenspannung zu Temperatur reduzieren und damit auch die Stärke der Marangoni-Strömungen. Die hohe Oberflächenspannung und starken Van-der-Waals-Kräfte im Wasser führen dazu, dass das Wasser leichter kontaminiert wird als z. B. Alkohol. Nur weil in Alkohol also thermokapillare Strömungen auftreten können, kann daraus nicht auf das Verhalten von Wasser geschlossen werden.

Die Partikel können sich aber auch, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, je nach Konzentration lokal unterschiedlich an der Oberfläche ansammeln. Aus den sich dadurch einstellenden Konzentrationsunterschieden können Marangoni-Strömungen entstehen, allerdings nicht in Form thermokapillarer Strömungen, sondern in Form von solutokapillaren Strömungen. Der Unterschied zwischen diese beiden Strömungen kann jedoch nicht durch Strömungsvisualisierung oder Temperaturmessungen ausgemacht werden, da beide Strömungen in die gleiche Richtung zeigen.

Die Partikel müssen also nicht zwangsweise zu einer Unterdrückung der Marangoni-Strömungen führen, sondern können die Bildung sogar begünstigen. Das Verhalten wird umso schwerer vorhersehbar, je weniger man über die Partikel weiß. Um den Einfluss der Partikel noch zu verschlimmern, können selbst augenscheinlich identische Partikel ein unterschiedliches Verhalten im Tropfen hervorrufen. Groszek und Partyka⁶⁵ stellen fest, dass eigentlich hydrophile Partikel (in ihrer Arbeit Graphit) auch eine hydrophobe Seite haben können, abhängig von Reinheit und Fertigung. Trasatti¹⁷¹ kann unterschiedliche lokale Oxidationen seiner metallischen Partikel dafür verantwortlich machen, dass sich ebenfalls ein Wechselverhalten zwischen hydrophob und hydrophil einstellt. Gleiche Partikel führen damit zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies alles gilt es zu berücksichtigen, was die Diskussionen zur Existenz von Marangoni-Konvektion in Wasser daher so komplex und polarisierend macht.

7.6.3 Kontrolle der Kaffeefleckenform

Der für Kaffee, Rotwein oder auch Tinte so charakteristische Fleck ist deswegen ringförmig, weil die auftretenden Phänomene sich unterstützen. In erster Linie sind die nach außen gerichteten Deegan-Strömungen für den Partikeltransport an den Rand verantwortlich. Sie dominieren die Kräfteverhältnisse im Tropfen besonders bei flachen Tropfen sowie gegen Ende eines Tropfenlebens, d. h. genau dann, wenn die gelösten Partikel auskristallisieren. Die solutokapillaren Strömungen, induziert durch eine höhere Partikelkonzentration an der Dreiphasenkontaktklinie, unterstützen die Deegan-Strömungen.³⁰

Soll der Tropfen einen gleichmäßigen Fleck hinterlassen, müssen andere Kräfte den hydrodynamischen Kräften aus den Deegan- und abwärtsgerichteten Marangoni-Strömungen entgegenwirken: Hydrodynamische Kräfte aus aufwärtsgerichteten Marangoni Strömungen oder aus der Schwerkraft sowie Bindungskräfte zwischen Substrat und Partikel oder zwischen den Partikeln.

Eine feuchtere Umgebung hat zur Folge, dass die hydrodynamischen Kräfte aus den Deegan-Strömungen geringer werden, da die Geschwindigkeiten im Tropfen verlangsamen. Alle anderen Kräfte bleiben hingegen konstant. Wenn Sedimentation und Partikel-Substrat Interaktionen die dominierenden Kräfte werden, können sich so z. B. mehr Partikel entlang der gesamten Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche ablegen. Hat der Tropfen aber schon in trockener Luft einen ringförmigen Fleck gebildet, wird sich das Verhalten bei feuchter Luft nicht unterdrücken lassen. Solange keine aufwärtsgerichteten Marangoni-Strömungen auftreten, fehlen die Mechanismen, die den Deegan-Strömungen direkt entgegenwirken. Diese finden immer statt und werden gegen Ende hin immer stärker. In der Praxis wird eine Änderung der Luftfeuchte also eher zu quantitativen Veränderungen des Flecks führen als zu qualitativen. Der Einfluss der hier betrachteten Substratwärmtransporteigenschaften geht in dieselbe Richtung, ist dabei aber noch geringer.

Luftfeuchte und die Wärmtransporteigenschaften der betrachteten Substrate können als *quantitative Einflussparameter* klassifiziert werden. Partikelgröße und -konzentration hingegen als *qualitative Einflussparameter*, da diese tatsächlich die Transformation des Rings in eine Kuppel ermöglichen. Da die Möglichkeiten aber so vielfältig wie auch komplex sind, kann man nicht ausschließen, dass es nicht doch eine Kombination aus Flüssigkeit(en), Substrat und Partikeln gibt, bei der die Feuchte und/oder Substratwärmtransporteigenschaften nicht doch einen quantitativen Einfluss haben.

7.7 Bedeutung der Ergebnisse für den Stand der Forschung

Die Grundlagen der Verdunstung reiner Tropfen sind bekannt. Die für die Anwendung interessanten Tropfen sind in der Regel aber sehr individu-

elle komplexe Fluide. Zwischen Grundlagen und Anwendung klaffen noch Wissenslücken. Theoretische Ideen und Arbeiten, um diese Lücken zu schließen, gibt es zwar, es fehlen aber die Experimente, um diese Theorien zu validieren, widerlegen oder deren Anwendungsbereich abzustechen.

In dieser Arbeit konnten die lokalen Grenzflächentemperaturen und deren Entwicklung an der Dreiphasenkontaktklinie, der Kappe und dem Tropfenfußzentrum gemessen werden, lokal und thermometrisch so hoch aufgelöst, dass sie die dringend benötigten Temperaturdaten zur Validierung der numerischen Modelle liefern. Bei Raumtemperatur sind die Folgen der Abkühlung vernachlässigbar. Bei hier nicht untersuchten Bedingungen wie deutlicher höherer Raumtemperatur oder erniedrigtem Druck der Atmosphäre, müssen sie allerdings unbedingt berücksichtigt werden, wozu nun eine geeignete Messtechnik zu Verfügung steht.

Die Einflüsse der Luftfeuchte und der Wärmetransporteigenschaften des Substrats auf die Temperaturen sind ermittelt worden sowie die möglichen Auswirkungen auf den praxisrelevanten Kaffeefleckeneffekt. Luftfeuchte und Wärmetransporteigenschaften können als quantitative Einflussparameter verstanden werden, die das Muster des Flecks in seiner charakteristischen Form verstärken oder abschwächen. Sie werden den Fleck aber nicht qualitativ ändern, beispielsweise in Form einer Umwandlung von ringförmigen Ablagerungen zu kuppelförmigen.

Ob Marangoni-Strömungen in Wasser auftreten oder nicht, wird in der Literatur aktuell immer noch diskutiert. In den Versuchen dazu wird meist die Strömungen visualisiert, um so direkt die Marangoni-Konvektion zu erkennen. Dazu müssen den Tropfen immer Partikel zugemischt werden. Solche Tropfen können aber nicht mehr als Reinstoffe betrachtet werden, weil die Partikel selbst Strömungen induzieren können. In der vorliegenden Arbeit ist daher ein reiner Wassertropfen ohne Partikel auf das Auftreten von Marangoni-Strömungen untersucht worden. Die Temperaturfelder legen nach Vergleich mit denen eines binären Tropfens nahe, dass in Wasser keine Marangoni-Konvektion auftritt, trotz der hohen theoretischen Marangoni-Zahlen.



Fazit und Ausblick

Die vorgestellte Arbeit widmet sich der Untersuchung verdunstender aufgesetzter Wassertropfen. Die Lücken im Stand der Forschung zeichnen sich vor allem durch das Fehlen experimenteller Temperaturdaten aus. Diese werden benötigt, um die numerischen Modelle zu validieren und die grundlegenden Tropfenverdunstungsprozesse besser zu verstehen. Dazu wird von der Messtechnik eine hohe örtliche und thermometrische Auflösung verlangt. In dieser Arbeit sind drei mögliche Messmethoden vorgestellt und detailliert untersucht worden, die diese Anforderungen erfüllen und die Lücke schließen sollen. Die eine Messtechnik, die alle Eventualitäten abdecken kann, gibt es dabei nicht. Jede hat ihre individuellen Vor- und Nachteile. Eine Erweiterung der Photolumineszenzthermografie um die Anwendung an einem Konfokalmikroskop sowie eine Erweiterung der Infrarotthermografie um den Einsatz eines gekühlten IR-Filters haben in ersten Machbarkeitsstudien gezeigt, dass optische Messtechniken in der Lage sind, Tropfentemperaturen quantitativ richtig zu messen.

Die erfolgreichsten Versuche aber konnten mit einer Kombination aus Infrarotthermografie und Mikrokontaktthermometrie durchgeführt werden. Dazu wird die Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens von unten durch das Substrat mittels Infrarotkamera betrachtet, während ein Mikrothermoelement gleichzeitig von oben in den aufgesetzten Tropfen getaucht wird. Die drei wichtigsten Temperaturen der beiden Grenzflächen eines Tropfen und ihre Entwicklung können so erstmals simultan gemessen werden. Im Einzelnen sind dies die Temperaturen an der Dreiphasenkontaklinie, der Tropfenkappe und dem Tropfenfußzentrum.

Der Einfluss der Luftfeuchte sowie der Wärmetransporteigenschaften des Substrats auf die Temperaturen ist ermittelt worden. In allen Versuchskonfigurationen war die Kontaklinie des Tropfens stets die wärmste Stelle – selbst für die Anordnung, bei der die Theorie zum thermischen Widerstandsverhältnis die Kappe als wärmste Stelle voraussagt. Der Einfluss der unterschiedlich starken Verdunstungskühlung wird bei den Abschätzungen mit dieser Kennzahl allerdings nicht berücksichtigt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass der Wärmetransport mit darüber entscheidet, welches die wärmste Stelle im Tropfen ist und daher zur Aufstellung einer vollständigen Theorie miteinbezogen werden muss.

Es ist eine analytische Lösung hergeleitet worden, um aus den lokalen Temperaturen die Geschwindigkeiten im Tropfen berechnen zu können. Die Geschwindigkeiten haben direkten Einfluss auf den für die Anwendung interessanten Kaffeeleckeneffekt. Die Möglichkeiten, die Form eines Kaffeeleck zu kontrollieren, sind vielzählig. Je nach Höhe aller auf die

in einem Tropfen dispergierten Partikel angreifenden Kräfte können Luftfeuchte und Wärmetransporteigenschaften des Substrats dazu dienen, das Ablagerungsmuster der Partikel quantitativ in seiner Form zu bestärken oder zu schwächen, aber nicht, um es auch qualitativ zu ändern.

Bei der Verdunstung von Tropfen aus binären Mischungen treten konzentrationsinduzierte Marangoni-Strömungen auf, bei reinen Alkoholen temperaturinduzierte Marangoni-Strömungen. Bei Wasser ist sich die Welt der Wissenschaften noch uneins, ob überhaupt Marangoni-Strömungen auftreten. In der Regel werden Wassertropfen Partikel zur Strömungsvisualisierung beigemischt, anhand derer das Auftreten direkt beobachtet werden soll. Allerdings haben die Partikel einen Einfluss auf die Strömungen und der Tropfen kann auch nicht mehr als Reinstoff betrachtet werden. In dieser Arbeit sind daher die Temperaturfelder einer Mischung und von reinem Wasser ohne Partikel verglichen worden. Aus dem Vergleich folgt die Vermutung, dass in reinem Wasser keine Marangoni-Strömungen auftreten, da die Temperatur entlang des Tropfenfußes konstant ist und dies durch Wärmeleitung erklärt werden kann. Bei Mischungen steigt die Temperatur hingegen vom Zentrum in Richtung Kontaktlinie an, was nur durch Konvektion begründet werden kann.

Der Vergleich der Modelle mit und ohne Abkühlung hat gezeigt, dass bei Standardraumtemperatur kein großer Unterschied bei der Berechnung der Massenströmen oder Deegan-Strömungen infolge der Verdunstungskühlung zu erwarten ist. Weiterführende Experimente bei höherer Raumtemperatur oder reduziertem Umgebungsdruck führen zu deutlich größeren Temperaturgradienten innerhalb des Tropfens, wodurch man zur Berücksichtigung der lokalen Temperaturen gezwungen wird. Die vorgestellte Messmethode der μKT kann hierzu neue Erkenntnisse liefern.

Die Messmethode funktioniert solange, wie die Grenzen ihres Einsatzgebietes nicht überschritten werden: Tropfen können nur untersucht werden, wenn sie auf dem zu untersuchendem Substrat gepinnt verdunsten und das Substrat IR-Strahlung durchlässt. Das schränkt die Wahl der Substrate stark ein. Zudem muss der Tropfen kleiner als die kapillare Länge sein, gleichzeitig aber so groß, dass das eingedrungene MTE die Verdunstungsdynamik nicht signifikant beeinflusst. Das Fluid muss das Substrat so schlecht benetzen, dass das MTE auch in den Tropfen eindringen kann. In Kombination mit der Chrombeschichtung der hier verwendeten Substrate ist das nur für Wasser bzw. stark wässrige Mischungen der Fall. Andere für die Tropfenverdunstung relevante Flüssigkeiten können nicht untersucht werden.

Eine Beschichtung der gesputterten Chromschicht mit Fluoralkylsilan ist in der Größenordnung nur weniger Moleküllagen, verschlechtert die Benetzungseigenschaften gleichzeitig aber so sehr, dass selbst die Untersuchung von Alkoholen möglich wird. Alkoholtropfen werden von einer

kreisförmigen Schablone aus Fluoralkylsilan gepinnt und bilden so größere Kontaktwinkel. Von besonderem Interesse sind jedoch nicht die reinen Alkohole, sondern die binären Alkohol/Wasser-Mischungen und die Untersuchung der mischungsabhängigen solutokapillaren Strömungen.

Über die Konzentrationsverteilung in einem gepinnten binären Tropfen konnte keine Aussagen getroffen werden. Die Theorie besagt, dass die Kappe als erstes an Alkohol verarmt, die Kontaktlinie als letztes. Die Temperaturen an der Kappe sollten demnach früher dem typischen Verlauf von reinem Wasser ähneln als die Temperaturen an der Kontaktlinie. Durch detailliertere Untersuchungen mehrerer unterschiedlicher Mischungsverhältnisse bei gleichzeitiger Sicherstellung der Pinnings und Aufnahme der Tropfengeometrie, können diese Effekte zukünftig gezielter beobachtet werden.

In der Auswahl des Substrats ist man bei den weiterführenden Versuchen auf IR-durchlässige Gläser begrenzt und das MTE muss immer noch in den Tropfen eindringen, um es zu untersuchen. Diese Einschränkungen können nicht umgangen werden. Die alternativen Messtechniken haben gezeigt, dass es noch weitere potentielle Messtechniken zur Untersuchung der lokalen Tropfengrenzflächen gibt, die zwar wieder ihren eigenen, dafür aber anderen Einschränkungen unterliegen sind. Das erlaubt die Untersuchung neuer Flüssigkeit/Substrat-Kombinationen. In sIRT ist nicht nur die einzige Messtechnik gefunden worden, die komplett berührungslose Aufnahmen erlaubt, sondern sie ermöglicht auch, Substrate mit so geringen Wärmetransporteigenschaften zu untersuchen (feste Schäume o. Ä.), dass die Kriterien für umgekehrte Marangoni-Strömungen untersucht werden können. Die Aufnahme der gesamten Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche erlaubt zudem die Visualisierung der Strömungen. Bei der Auswahl der Fluids ist man allerdings auf Alkane beschränkt. Die kPLT liefert noch mehr Temperaturinformationen, nämlich zu jedem Punkt im Tropfen. Bei der Wahl des Substrats ist man wieder eingeengt, dafür aber nicht mehr in der Wahl des Fluids. Infolge der Berührungslosigkeit, müssen die Tropfen bei beiden Messtechniken zudem nicht mehr gepinnt verdunsten. Alle drei Messtechniken haben damit ihr ganz eigenes Potential die Tropfenforschung voranzutreiben, ohne dass eine von ihnen kategorisch ausgeschlossen oder bevorzugt werden könnte. Ganz im Gegenteil: Sie ergänzen sich da, wo eine von ihnen an ihre Grenzen stößt und können so zusammen ein noch besseres Verständnis über die grundlegenden Prozesse bei der Tropfenverdunstung geben, über Marangoni-Strömungen in Reinstoffen, Mischungen und Lösungen, sowie zur Kontrolle des Kaffeefleckeneffekts und der damit verbundenen Lösung der Anwendungsprobleme.



Literaturverzeichnis

- [1] ADUNKA, F.: *Messunsicherheiten: Theorie und Praxis*. 3. Auflage. Essen : Vulkan-Verlag GmbH, 2007
- [2] AIT SAADA, M. ; CHIKH, S. ; TADRIST, L.: Numerical investigation of heat and mass transfer of an evaporating sessile drop on a horizontal surface. In: *Physics of Fluids* 22 (2010), S. 112–115. doi:10.1063/1.3488676
- [3] AIT SAADA, M. ; CHIKH, S. ; TADRIST, L.: Evaporation of a sessile drop with pinned or receding contact line on a substrate with different thermophysical properties. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 58 (2013), S. 197–208. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.026
- [4] ANDERSON, D. M. ; DAVIS, S. H.: The spreading of volatile liquid droplets on heated surfaces. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 7 (1995), S. 248–265. doi:10.1063/1.868623
- [5] ARIAS, A. C. ; DANIEL, J. ; KRUSOR, B. ; READY, S. ; SHOLIN, V. ; STREET, R.: All-additive ink-jet-printed display backplanes: Materials development and integration. In: *Journal of the Society for Information Display* 15 (2007), S. 485–490. doi:10.1889/1.2759554
- [6] AURACHER, H. ; BUCHHOLZ, M.: Experiments on the fundamental mechanisms of boiling heat transfer. In: *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 27 (2005). doi:10.1590/S1678-58782005000100001
- [7] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 7. Auflage. Berlin : Springer, 2010. doi:10.1007/978-3-642-10194-6
- [8] BARMÍ, M. R. ; MEINHART, C. D.: Convective flows in evaporating sessile droplets. In: *Journal of Physical Chemistry B* 118 (2014), S. 2414–2421. doi:10.1021/jp408241f
- [9] BARNES, G. T. ; GENTLE, I. R.: *Interfacial Science: An Introduction*. 2nd Edition. New York : Oxford University Press, 2011
- [10] BASTIAENS, P. I. H. ; SQUIRE, A.: Fluorescence lifetime imaging microscopy: Spatial resolution of biochemical processes in the cell. In: *Trends in Cell Biology* 9 (1999), S. 48–52. doi:10.1016/S0962-8924(98)01410-X
- [11] BERG, J. C.: *An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience*. Singapore : World Scientific Publishing Co., 2009
- [12] BERNHARD, F.: *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. 2. Auflage. Berlin : Springer, 2014. doi:10.1007/978-3-642-24506-0
- [13] BERRY, M. V.: The molecular mechanism of surface tension. In: *Physics Education* 7 (1971), S. 79–84. doi:10.1088/0031-9120/7/1/115

-
- [14] BERTHIER, J.: *Micro-Drops and Digital Microfluidics*. Norwich : Elsevier, 2008. doi:10.1016/B978-0-8155-1544-9.50016-6
- [15] BHARDWAJ, R. ; FANG, X. ; SOMASUNDARAN, P. ; ATTINGER, D.: Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets: Role of DLVO interactions and proposition of a phase diagram. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 7833–7842. doi:10.1021/la9047227
- [16] BIGIONI, T. P. ; LIN, X.-M. ; NGUYEN, T. T. ; CORWIN, E. I. ; WITTEN, T. a. ; JAEGER, H. M.: Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. In: *Nature materials* 5 (2006), S. 265–270. doi:10.1038/nmat1611
- [17] BINKS, B. P. ; HOROZOV, T. S.: *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006
- [18] BIRDI, K. S. ; VU, D. T. ; WINTER, A.: A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. In: *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), S. 3702–3703. doi:10.1021/j100346a065
- [19] BONN, D. ; EGGERS, J. ; INDEKEU, J. ; MEUNIER, J.: Wetting and spreading. In: *Reviews of Modern Physics* 81 (2009), S. 739–805. doi:10.1103/RevModPhys.81.739
- [20] BORMASHENKO, E. Y.: *Wetting of Real Surfaces*. Berlin : De Gruyter, 2013. doi:10.1515/9783110258790
- [21] BOU ZEID, W. ; BRUTIN, D.: Influence of relative humidity on spreading, pattern formation and adhesion of a drying drop of whole blood. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 430 (2013), S. 1–7. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.019
- [22] BOUCHENNA, C. ; SAADA, M. A. ; CHIKH, S. ; TADRIST, L.: Flow inside evaporating water sessile drop: a numerical study. In: *15th International Heat Transfer Conference*. Kyoto (Japan), 2014, S. 1–10
- [23] BRESME, F. ; OETTEL, M.: Nanoparticles at fluid interfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), S. 413101. doi:10.1088/0953-8984/19/41/413101
- [24] BRONSTEIN, I. N. ; SEMENDJAJEW, K. A. ; MUSIOL, G. ; MÜHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. 5. Auflage. Thun : Harri Deutsch, 2008
- [25] BRUTIN, D.: Influence of relative humidity and nano-particle concentration on pattern formation and evaporation rate of pinned drying drops of nanofluids. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 429 (2013), S. 112–120. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.012
- [26] BRUTIN, D. ; SOBAC, B. ; LOQUET, B. ; SAMPOL, J.: Patterns formation in drying drops of blood. In: *Journal of Fluid Mechanics* 667 (2010), S. 1. doi:10.1017/S0022112010005070
- [27] BRUTIN, D. ; SOBAC, B. ; RIGOLLET, F. ; LE NILIOT, C.: Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 35 (2011), S. 521–530. doi:10.1016/j.expthermflusci.2010.12.004
- [28] BUTT, H.-J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. doi:10.1002/3527602313

-
- [29] CARLOMAGNO, G. M. ; CARDONE, G.: Infrared thermography for convective heat transfer measurements. In: *Experiments in Fluids* 49 (2010), S. 1187–1218. doi:10.1007/s00348-010-0912-2
- [30] CASSON, K. ; JOHNSON, D.: Surface-tension-driven flow due to the adsorption and desorption of colloidal particles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 242 (2001), S. 279–283. doi:10.1006/jcis.2001.7870
- [31] CASTANET, G. ; LAVIELLE, P. ; LÉBOUCHÉ, M. ; LEMOINE, F.: Measurement of the temperature distribution within monodisperse combusting droplets in linear streams using two-color laser-induced fluorescence. In: *Experiments in Fluids* 35 (2003), S. 563–571. doi:10.1007/s00348-003-0702-1
- [32] CHATZIKYRIAKOU, D. ; WALKER, S. P. ; HALE, C. P. ; HEWITT, G. F.: The measurement of heat transfer from hot surfaces to non-wetting droplets. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011), S. 1432–1440. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.051
- [33] CHHASATIA, V. H. ; JOSHI, A. S. ; SUN, Y.: Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), S. 231909. doi:10.1063/1.3525167
- [34] CHOI, Y. ; HAN, J. ; KIM, C.: Pattern formation in drying of particle-laden sessile drops of polymer solutions on solid substrates. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 (2011), S. 2130–2136. doi:10.1007/s11814-011-0084-7
- [35] CHRISTEN, D. S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. 2. Auflage. Berlin : Springer, 2010. doi:10.1007/978-3-540-88975-5
- [36] CHRISTY, J. R. E. ; SEFIANE, K. ; MUNRO, E.: A study of the velocity field during evaporation of sessile water and water/ethanol drops. In: *Journal of Bionic Engineering* 7 (2010), S. 321–328. doi:10.1016/S1672-6529(10)60263-6
- [37] COPPETA, J. ; ROGERS, C.: Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements. In: *Experiments in Fluids* 25 (1998), S. 1–15. doi:10.1007/s003480050202
- [38] CZESLIK, C. ; SEEMANN, H. ; WINTER, R.: *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4. Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010. doi:10.1007/978-3-8348-9359-8
- [39] DAVID, S. ; SEFIANE, K. ; TADRIST, L.: Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298 (2007), S. 108–114. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.018
- [40] DEEGAN, R. D. ; BAKAJIN, O. ; DUPONT, T. F. ; HUBER, G. ; NAGEL, S. R. ; WITTEN, T. A.: Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. In: *Nature* 389 (1997), S. 827–829. doi:10.1038/39827
- [41] DEEGAN, R. D. ; BAKAJIN, O. ; DUPONT, T. F. ; HUBER, G. ; NAGEL, S. R. ; WITTEN, T. A.: Contact line deposits in an evaporating drop. In: *Physical Review E* 62 (2000), S. 756–765. doi:10.1103/PhysRevE.62.756
-

-
- [42] DEHAECK, S. ; REDNIKOV, A. ; COLINET, P.: Vapor-based interferometric measurement of local evaporation rate and interfacial temperature of evaporating droplets. In: *Langmuir* 30 (2014), S. 2002–2008. doi:10.1021/la404999z
- [43] DEUTSCHER KALIBRIERDIENST: Kalibrierung von Thermoelementen. In: *Richtlinie DKD-R 5-3* (2000), S. 1–19
- [44] DE DIER, R. ; SEMPELS, W. ; HOFKENS, J. ; VERMANT, J.: Thermocapillary fingering in surfactant-laden water droplets. In: *Langmuir* 30 (2014), S. 13338–13344. doi:10.1021/la503655j
- [45] DOU, R. ; WANG, T. ; GUO, Y. ; DERBY, B.: Ink-jet printing of zirconia: Coffee staining and line stability. In: *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011), S. 3787–3792. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04697.x
- [46] DUAN, F. ; BADAM, V. K. ; DURST, F. ; WARD, C. A.: Thermocapillary transport of energy during water evaporation. In: *Physical Review E* 72 (2005), S. 056303. doi:10.1103/PhysRevE.72.056303
- [47] DUAN, F. ; WARD, C. A.: Investigation of local evaporation flux and vapor-phase pressure at an evaporative droplet interface. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 7424–7431. doi:10.1021/la900337j
- [48] DUGYALA, V. R. ; BASAVARAJ, M. G.: Control over coffee-ring formation in evaporating liquid drops containing ellipsoids. In: *Langmuir* 30 (2014), S. 8680–8686. doi:10.1021/la500803h
- [49] DUNAND, P. ; CASTANET, G. ; LEMOINE, F.: A two-color planar LIF technique to map the temperature of droplets impinging onto a heated wall. In: *Experiments in Fluids* 52 (2012), S. 843–856. doi:10.1007/s00348-011-1131-1
- [50] DUNN, G. ; WILSON, S. ; DUFFY, B. ; DAVID, S. ; SEFIANE, K.: The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation. In: *Journal of Fluid Mechanics* 623 (2009), S. 329. doi:10.1017/S0022112008005004
- [51] ERAL, H. B. ; 'T MANNETJE, D. J. C. M. ; OH, J. M.: Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications. In: *Colloid and Polymer Science* 291 (2013), S. 247–260. doi:10.1007/s00396-012-2796-6
- [52] ERBIL, H. Y. ; McHALE, G. ; NEWTON, M. I.: Drop evaporation on solid surfaces: Constant contact angle mode. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 2636–2641. doi:10.1021/la011470p
- [53] FANG, G. ; WARD, C. A.: Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. In: *Physical Review E* 59 (1999), S. 417–428. doi:10.1103/PhysRevE.59.417
- [54] FINN, D. J. ; LOTYA, M. ; CUNNINGHAM, G. ; SMITH, R. J. ; McCLOSKEY, D. ; DONEGAN, J. F. ; COLEMAN, J. N.: Inkjet deposition of liquid-exfoliated graphene and MoS₂ nanosheets for printed device applications. In: *J. Mater. Chem. C* 2 (2014), S. 925–932. doi:10.1039/C3TC31993H
- [55] FRIEDERICH, a. ; BINDER, J. R. ; BAUER, W.: Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013), S. 2093–2099. doi:10.1111/jace.12385

-
- [56] GAO, X. ; JIANG, L.: Biophysics: water-repellent legs of water striders. In: *Nature* 432 (2004), S. 36. doi:10.1038/432036a
- [57] DE GENNES, P.-G. ; BROCHARD-WYART, F. ; QUÉRÉ, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena*. New York : Springer, 2004. doi:10.1007/978-0-387-21656-0
- [58] GHASEMI, H. ; WARD, C. A.: Energy transport by thermocapillary convection during sessile-water-droplet evaporation. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), S. 136102. doi:10.1103/PhysRevLett.105.136102
- [59] GIRARD, F. ; ANTONI, M. ; SEFIANE, K.: On the effect of Marangoni flow on evaporation rates of heated water drops. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 9207–9210. doi:10.1021/la801294x
- [60] GIRARD, F. ; ANTONI, M. ; STEINCHEN, A. ; FAURE, S.: Numerical study of the evaporating dynamics of a sessile water droplet. In: *Microgravity - Science and Technology* 18 (2006), S. 42–46. doi:10.1007/BF02870377
- [61] DE GIROLAMO DEL MAURO, A. ; DIANA, R. ; GRIMALDI, I. A. ; LOFFREDO, F. ; MORVILLO, P. ; VILLANI, F. ; MINARINI, C.: Polymer solar cells with inkjet-printed doped-PEDOT: PSS anode. In: *Polymer Composites* 34 (2013), S. 1493–1499. doi:10.1002/pc.22449
- [62] GOLOVKO, D. S. ; BUTT, H.-J. ; BONACCURSO, E.: Transition in the evaporation kinetics of water microdrops on hydrophilic surfaces. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 75–78. doi:10.1021/la803474x
- [63] GRABE, M.: *Measurement Uncertainties in Science and Technology*. 2nd Edition. Cham : Springer, 2005. doi:10.1007/b138915
- [64] GRAHAM, E. M.: *The application of fluorescence lifetime imaging microscopy to quantitatively map mixing and temperature in microfluidic systems*, The University of Edinburgh, Diss., 2008
- [65] GROSZEK, A. J. ; PARTYKA, S.: Measurements of hydrophobic and hydrophilic surface sites by flow microcalorimetry. In: *Langmuir* 9 (1993), S. 2721–2725. doi:10.1021/la00034a035
- [66] HAMAMOTO, Y. ; CHRISTY, J. R. E. ; SEFIANE, K.: The flow characteristics of an evaporating ethanol water mixture droplet on a glass substrate. In: *Journal of Thermal Science and Technology* 7 (2012), S. 425–436. doi:10.1299/jtst.7.425
- [67] HARRIS, D. J. ; HU, H. ; CONRAD, J. C. ; LEWIS, J. A.: Patterning colloidal films via evaporative lithography. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), S. 148301. doi:10.1103/PhysRevLett.98.148301
- [68] HE, B. ; DUAN, F.: Full-field convection flow visualization in pendant droplets by tilt-angle imaging. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), S. 053508. doi:10.1063/1.4817293
- [69] HELLER, M. J.: DNA microarray technology: devices, systems, and applications. In: *Annual review of biomedical engineering* 4 (2002), S. 129–153. doi:10.1146/annurev.bioeng.4.020702.153438
- [70] HERBERT, S. ; FISCHER, S. ; GAMBARYAN-ROISMAN, T. ; STEPHAN, P.: Local heat transfer and phase change phenomena during single drop impingement on a hot surface. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 61 (2013), S. 605–614. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.01.081

-
- [71] HU, D. ; WU, H. ; LIU, Z.: Effect of Marangoni flow on the evaporation rate of sessile droplets. In: *15th International Heat Transfer Conference*. Kyoto (Japan), 2014, S. 1–13
- [72] HU, H. ; HUANG, D.: Simultaneous measurements of droplet size and transient temperature within surface water droplets. In: *AIAA Journal* 47 (2009), S. 813–820. doi:10.2514/1.37158
- [73] HU, H. ; LARSON, R. G.: Evaporation of a sessile droplet on a substrate. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 1334–1344. doi:10.1021/jp0118322
- [74] HU, H. ; LARSON, R. G.: Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 3972–3980. doi:10.1021/la0475270
- [75] HU, H. ; LARSON, R. G.: Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 7090–7094. doi:10.1021/jp0609232
- [76] HUNSCHE, M. ; NOGA, G.: Effects of relative humidity and substrate on the spatial association between glyphosate and ethoxylated seed oil adjuvants in the dried deposits of sessile droplets. In: *Pest Management Science* 68 (2012), S. 231–239. doi:10.1002/ps.2250
- [77] JAIJUS, P. J. ; SINGH, A.: Flow visualization and solute transport in evaporating droplets. In: *AIChE Journal* 56 (2010), S. 1674–1683. doi:10.1002/aic.12096
- [78] KAJIYA, T. ; KANEKO, D. ; DOI, M.: Dynamical visualization of “coffee stain phenomenon” in droplets of polymer solution via fluorescent microscopy. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 12369–12374. doi:10.1021/la8017858
- [79] KANG, K. H. ; LEE, S. J. ; LEE, C. M. ; KANG, I. S.: Quantitative visualization of flow inside an evaporating droplet using the ray tracing method. In: *Measurement Science and Technology* 15 (2004), S. 1104–1112. doi:10.1088/0957-0233/15/6/009
- [80] KIM, D. ; JEONG, S. ; PARK, B. K. ; MOON, J.: Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 87–90. doi:10.1063/1.2424671
- [81] KIM, J.-H. ; AHN, S. I. ; KIM, J. H. ; ZIN, W.-C.: Evaporation of water droplets on polymer surfaces. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 6163–6169. doi:10.1021/la0636309
- [82] KIM, J. H. ; PARK, S. B. ; KIM, J. H. ; ZIN, W.-C.: Polymer transports inside evaporating water droplets at various substrate temperatures. In: *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 15375–15383. doi:10.1021/jp202429p
- [83] KIM, T.-H. ; CHO, K.-S. ; LEE, E. K. ; LEE, S. J. ; CHAE, J. ; KIM, J. W. ; KIM, D. H. ; KWON, J.-Y. ; AMARATUNGA, G. ; LEE, S. Y. ; CHOI, B. L. ; KUK, Y. ; KIM, J. M. ; KIM, K.: Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. In: *Nature Photonics* 5 (2011), S. 176–182. doi:10.1038/nphoton.2011.12
- [84] KLAN, H. ; THESS, A.: Wärmeübertragung bei freier Konvektion: Innenströmungen. In: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. Heidelberg : Springer, 2013, Kapitel F3, S. 765–772. doi:10.1007/978-3-642-19981-3_39
- [85] KLEIBER, M. ; JOH, R.: Stoffwerte von sonstigen reinen Fluiden. In: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. Heidelberg : Springer, 2013, Kapitel D3, S. 357–488. doi:10.1007/978-3-642-19981-3_20

- [86] KOVALCHUK, N. M. ; TRYBALA, A. ; STAROV, V. M.: Evaporation of sessile droplets. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 19 (2014), S. 336–342. doi:10.1016/j.cocis.2014.07.005
- [87] KRALCHEVSKY, P. a. ; NAGAYAMA, K.: Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000), S. 145–192. doi:10.1016/S0001-8686(99)00016-0
- [88] KRALCHEVSKY, P. A. ; NAGAYAMA, K.: *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*. 1st Edition. Amsterdam : Elsevier Science B. V., 2001
- [89] KROMP, T. ; MIELKE, O.: *Tauchen – Handbuch modernes Tauchen. Teil 1: Open Water Diver*. Stuttgart : Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co. KG, 2014
- [90] KRUGLOVA, O. ; DEMEYER, P.-J. ; ZHONG, K. ; ZHOU, Y. ; CLAYS, K.: Wonders of colloidal assembly. In: *Soft Matter* 9 (2013), S. 9072. doi:10.1039/c3sm50845e
- [91] KUANG, M. ; WANG, J. ; BAO, B. ; LI, F. ; WANG, L. ; JIANG, L. ; SONG, Y.: Inkjet printing patterned photonic crystal domes for wide viewing-angle displays by controlling the sliding three phase contact line. In: *Advanced Optical Materials* 2 (2014), S. 34–38. doi:10.1002/adom.201300369
- [92] KUANG, M. ; WANG, L. ; SONG, Y.: Controllable printing droplets for high-resolution patterns. In: *Advanced Materials* (2014), S. 6950–6958. doi:10.1002/adma.201305416
- [93] KUNCICKY, D. M. ; BOSE, K. ; COSTA, K. D. ; VELEV, O. D.: Sessile droplet templating of miniature porous hemispheres from colloid crystals. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), S. 141–143. doi:10.1021/cm062217j
- [94] KUNCICKY, D. M. ; VELEV, O. D.: Surface-guided templating of particle assemblies inside drying sessile droplets. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 1371–1380. doi:10.1021/la702129b
- [95] LABERGUE, a. ; DEPRÉDURAND, V. ; DELCONTE, a. ; CASTANET, G. ; LEMOINE, F.: New insight into two-color LIF thermometry applied to temperature measurements of droplets. In: *Experiments in Fluids* 49 (2010), S. 547–556. doi:10.1007/s00348-010-0828-x
- [96] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd Edition. Boston, MA : Springer, 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4
- [97] LANÇAS, F. M. ; CARRILHO, E.: Molecular fluorescence and phosphorescence. In: *Analytical Instrumentation Handbook*. 3rd Edition. Boca Raton : CRC Press, 2004, Kapitel 6, S. 141–161
- [98] LARSON, R. G.: Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. In: *AIChE Journal* 60 (2014), S. 1538–1571. doi:10.1002/aic.14338
- [99] LAVIEILLE, P. ; DELCONTE, a. ; BLONDEL, D. ; LÉBOUCHÉ, M. ; LEMOINE, F.: Non-intrusive temperature measurements using three-color laser-induced fluorescence. In: *Experiments in Fluids* 36 (2004), S. 706–716. doi:10.1007/s00348-003-0748-0
- [100] LEEDOM LARSON, K. R. ; SMITH, T. C. ; DONHAM, K. J.: Self-reported methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infection in USA pork producers. In: *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 17 (2010), S. 331–334. doi:10.1063/1.869820

- [101] LI, Y. F. ; SHENG, Y. J. ; TSAO, H. K.: Evaporation stains: Suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 7802–7811. doi:10.1021/la400948e
- [102] LIU, C. ; BONACCURSO, E. ; BUTT, H.-J.: Evaporation of sessile water/ethanol drops in a controlled environment. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008), S. 7150–7157. doi:10.1039/b808258h
- [103] LOPES, M. C. ; BONACCURSO, E. ; GAMBARYAN-ROISMAN, T. ; STEPHAN, P.: Influence of the substrate thermal properties on sessile droplet evaporation: Effect of transient heat transport. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 432 (2013), S. 64–70. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.04.017
- [104] LU, G. ; DUAN, Y. Y. ; WANG, X. D. ; LEE, D. J.: Internal flow in evaporating droplet on heated solid surface. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011), S. 4437–4447. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.039
- [105] MAGDASSI, S. ; GROUCHKO, M. ; KAMYSHNY, A.: Copper nanoparticles for printed electronics: Routes towards achieving oxidation stability. In: *Materials* 3 (2010), S. 4626–4638. doi:10.3390/ma3094626
- [106] MAJUMDER, M. ; RENDALL, C. S. ; EUKEL, J. A. ; WANG, J. Y. L. ; BEHABTU, N. ; PINT, C. L. ; LIU, T. Y. ; ORBAEK, A. W. ; MIRRI, F. ; NAM, J. ; BARRON, A. R. ; HAUGE, R. H. ; SCHMIDT, H. K. ; PASQUALI, M.: Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying. In: *Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012), S. 6536–6542. doi:10.1021/jp3009628
- [107] MALAQUIN, L. ; KRAUS, T. ; SCHMID, H. ; DELAMARCHE, E. ; WOLF, H.: Controlled particle placement through convective and capillary assembly. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 11513–11521. doi:10.1021/la700852c
- [108] MARCHAND, A. ; WEIJS, J. H. ; SNOEIJER, J. H. ; ANDREOTTI, B.: Why is surface tension a force parallel to the interface? In: *American Journal of Physics* 79 (2011), S. 999–1008. doi:10.1119/1.3619866
- [109] MARÍN, Á. G. ; GELDERBLUM, H. ; LOHSE, D. ; SNOEIJER, J. H.: Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), S. 085502. doi:10.1103/PhysRevLett.107.085502
- [110] MARTIN, H.: Instationäre Wärmeleitung in ruhenden Körpern. In: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer, 2013, Kapitel E2, S. 727–750. doi:10.1007/978-3-642-19981-3
- [111] MAXWELL, J. C.: Diffusion. In: *Encyclopedia Britannica*. Cambridge : University Press, 1877, S. 625–646
- [112] MCBRIDE, S. P. ; LAW, B. M.: Influence of line tension on spherical colloidal particles at liquid-vapor interfaces. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), S. 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.196101
- [113] MOHR, P. J. ; TAYLOR, B. N. ; NEWELL, D. B.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. In: *Reviews of Modern Physics* 84 (2012), S. 1527–1605. doi:10.1103/RevModPhys.84.1527

- [114] MUJAWAR, L. H. ; KUERTEN, J. G. M. ; SIREGAR, D. P. ; VAN AMERONGEN, A. ; NORDE, W.: Influence of the relative humidity on the morphology of inkjet printed spots of IgG on a non-porous substrate. In: *RSC Advances* 4 (2014), S. 19380–19388. doi:10.1039/c4ra01327a
- [115] MURISIC, N. ; KONDIC, L.: Modeling evaporation of sessile drops with moving contact lines. In: *Physical Review E* 78 (2011), S. 219–246. doi:10.1103/PhysRevE.78.065301
- [116] MYERS, T. G. ; CHARPIN, J. P. E.: A mathematical model of the Leidenfrost effect on an axisymmetric droplet. In: *Physics of Fluids* 21 (2009), S. 1–8. doi:10.1063/1.3155185
- [117] NARAYANAN, S. ; WANG, J. ; LIN, X. M.: Dynamical self-assembly of nanocrystal superlattices during colloidal droplet evaporation by in situ small angle x-ray scattering. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), S. 135503. doi:10.1103/PhysRevLett.93.135503
- [118] NGUYEN, T. A. H. ; NGUYEN, A. V. ; HAMPTON, M. A. ; XU, Z. P. ; HUANG, L. ; RUDOLPH, V.: Theoretical and experimental analysis of droplet evaporation on solid surfaces. In: *Chemical Engineering Science* 69 (2012), S. 522–529. doi:10.1016/j.ces.2011.11.009
- [119] NIST MASS SPEC DATA CENTER: Infrared Spectra. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 2015
- [120] OKUBO, T.: Surface tension of structured colloidal suspensions of polystyrene and silica spheres at the air-water interface. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995), S. 55–62. doi:10.1006/jcis.1995.1150
- [121] OMRANE, A. ; JUHLIN, G. ; OSSLER, F. ; ALDÉN, M.: Temperature measurements of single droplets by use of laser-induced phosphorescence. In: *Applied Optics* 43 (2004), S. 3523–3529. doi:10.1364/AO.43.003523
- [122] ONSER, M. S. ; SONG, C. ; WILLIAMSON, L. ; SUTANTO, E. ; FERREIRA, P. M. ; ALLEYNE, a. G. ; NEALEY, P. F. ; AHN, H. ; ROGERS, J. a.: Hierarchical patterns of three-dimensional block-copolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly. In: *Nature Nanotechnology* 8 (2013), S. 667–675. doi:10.1038/Nnano.2013.160
- [123] OREJON, D. ; SEFIANE, K. ; SHANAHAN, M. E. R.: Stick-slip of evaporating droplets: substrate hydrophobicity and nanoparticle concentration. In: *Langmuir* 27 (2011), S. 12834–43. doi:10.1021/la2026736
- [124] PAWLEY, J. B.: *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. 3rd Edition. Boston, MA : Springer, 2006. doi:10.1007/978-0-387-45524-2
- [125] PÉREZ-DÍAZ, J. L. ; ÁLVAREZ-VALENZUELA, M. A. ; GARCÍA-PRADA, J. C.: The effect of the partial pressure of water vapor on the surface tension of the liquid water-air interface. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 381 (2012), S. 180–182. doi:10.1016/j.jcis.2012.05.034
- [126] PERICET-CÁMARA, R. ; BEST, A. ; BUTT, H.-J. ; BONACCURSO, E.: Effect of capillary pressure and surface tension on the deformation of elastic surfaces by sessile liquid microdrops: An experimental investigation. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 10565–10568. doi:10.1021/la801862m
- [127] PETRACCO, M.: The Cup. In: *Espresso Coffee: The Science of Quality*. 2nd Edition. London : Elsevier Academic Press, 2005, Kapitel 8, S. 290–315

-
- [128] PICKNETT, R. ; BEXON, R.: The evaporation of sessile or pendant drops in still air. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 61 (1977), S. 336–350. doi:10.1016/0021-9797(77)90396-4
- [129] POPESCU, M. N. ; OSHANIN, G. ; DIETRICH, S. ; CAZABAT, A.-M.: Precursor films in wetting phenomena. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), S. 243102. doi:10.1088/0953-8984/24/24/243102
- [130] POPOV, V. L.: *Kontaktmechanik und Reibung*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-662-45975-1
- [131] POPOV, Y. O.: Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. In: *Physical Review E* 71 (2005), S. 036313. doi:10.1103/PhysRevE.71.036313
- [132] POULARD, C. ; GUÉNA, G. ; CAZABAT, A.-M.: Diffusion-driven evaporation of sessile drops. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. S4213–S4227. doi:10.1088/0953-8984/17/49/015
- [133] QUÉRÉ, D.: Wetting and roughness. In: *Annual Review of Materials Research* 38 (2008), S. 71–99. doi:10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434
- [134] RISTENPART, W. D. ; KIM, P. G. ; DOMINGUES, C. ; WAN, J. ; STONE, H. A.: Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), S. 234502. doi:10.1103/PhysRevLett.99.234502
- [135] SAKAKIBARA, J. ; ADRIAN, R. J.: Whole field measurement of temperature in water using two-color laser induced fluorescence. In: *Experiments in Fluids* 26 (1999), S. 7–15. doi:10.1007/s003480050260
- [136] SALÁNKI, R. ; GERECSEI, T. ; ORGOVAN, N. ; SÁNDOR, N. ; PÉTER, B. ; BAJTAY, Z. ; ERDEI, A. ; HORVATH, R. ; SZABÓ, B.: Automated single cell sorting and deposition in submicroliter drops. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), S. 083703. doi:10.1063/1.4893922
- [137] SANGANI, A. S. ; LU, C. ; SU, K. ; SCHWARZ, J. A.: Capillary force on particles near a drop edge resting on a substrate and a criterion for contact line pinning. In: *Physical Review E* 80 (2009), S. 011603. doi:10.1103/PhysRevE.80.011603
- [138] SAVINO, R. ; FICO, S.: Transient Marangoni convection in hanging evaporating drops. In: *Physics of Fluids* 16 (2004), S. 3738–3754. doi:10.1063/1.1772380
- [139] SCHÖNFELD, F. ; GRAF, K.-H. ; HARDT, S. ; BUTT, H.-J.: Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), S. 3696–3699. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.12.027
- [140] SCHWEIZER, N.: *Multi-Scale Investigation of Nucleate Boiling Phenomena in Microgravity*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2010
- [141] SEFIANE, K.: Patterns from drying drops. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 206 (2014), S. 372–381. doi:10.1016/j.cis.2013.05.002
- [142] SEFIANE, K. ; DAVID, S. ; SHANAHAN, M. E. R.: Wetting and evaporation of binary mixture drops. In: *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), S. 11317–11323. doi:10.1021/jp8030418

-
- [143] SEFIANE, K. ; FUKATANI, Y. ; TAKATA, Y. ; KIM, J.: Thermal patterns and hydrothermal waves (HTWs) in volatile drops. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 9750–9760. doi:10.1021/la402247n
- [144] SEFIANE, K. ; STEINCHEN, A. ; MOFFAT, R.: On hydrothermal waves observed during evaporation of sessile droplets. In: *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 365 (2010), S. 95–108. doi:DOI 10.1016/j.colsurfa.2010.02.015
- [145] SEFIANE, K. ; TADRIST, L. ; DOUGLAS, M.: Experimental study of evaporating water-ethanol mixture sessile drop: Influence of concentration. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003), S. 4527–4534. doi:10.1016/S0017-9310(03)00267-9
- [146] SEFIANE, K. ; WILSON, S. K. ; DAVID, S. ; DUNN, G. J. ; DUFFY, B. R.: On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water. In: *Physics of Fluids* 21 (2009), S. 062101. doi:10.1063/1.3131062
- [147] SEMENOV, S. ; STAROV, V. M. ; RUBIO, R. G.: Evaporation of pinned sessile microdroplets of water on a highly heat-conductive substrate: Computer simulations. In: *European Physical Journal: Special Topics* 219 (2013), S. 143–154. doi:10.1140/epjst/e2013-01789-y
- [148] SEMENOV, S. ; STAROV, V. M. ; VELARDE, M. G. ; RUBIO, R. G.: Droplets evaporation: Problems and solutions. In: *European Physical Journal: Special Topics* 197 (2011), S. 265–278. doi:10.1140/epjst/e2011-01468-1
- [149] SEMENOV, S. ; TRYBALA, A. ; RUBIO, R. G. ; KOVALCHUK, N. ; STAROV, V. ; VELARDE, M. G.: Simultaneous spreading and evaporation: Recent developments. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 206 (2014), S. 382–398. doi:10.1016/j.cis.2013.08.006
- [150] SHANAHAN, M. E. R. ; SEFIANE, K. ; MOFFAT, J. R.: Dependence of volatile droplet lifetime on the hydrophobicity of the substrate. In: *Langmuir* 27 (2011), S. 4572–4577. doi:10.1021/la200437s
- [151] SHERMAN HSU, C.-P.: Infrared spectroscopy. In: *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Upper Saddle River : Prentice Hall PTR, 1997, Kapitel 15, S. 247–263
- [152] SHI, L. ; SHEN, P. ; ZHANG, D. ; LIN, Q. ; JIANG, Q.: Wetting and evaporation behaviors of water-ethanol sessile drops on PTFE surfaces. In: *Surface and Interface Analysis* 41 (2009), S. 951–955. doi:10.1002/sia.3123
- [153] SINGH, P. ; JOSEPH, D. D.: Fluid dynamics of floating particles. In: *Journal of Fluid Mechanics* 530 (2005), S. 31–80. doi:10.1017/S0022112005003575
- [154] SOBAC, B. ; BRUTIN, D.: Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation. In: *Physical Review E* 86 (2012), S. 021602. doi:10.1103/PhysRevE.86.021602
- [155] SODTKE, C. ; STEPHAN, P.: Spray cooling on micro structured surfaces. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007), S. 4089–4097. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.12.037
- [156] SOLTMAN, D. ; SUBRAMANIAN, V.: Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 2224–2231. doi:10.1021/la7026847

-
- [157] SOMMER, A. P ; ROZLOSNIK, N.: Formation of crystalline ring patterns on extremely hydrophobic supersmooth substrates: Extension of ring formation paradigms. In: *Crystal Growth and Design* 5 (2005), S. 551–557. doi:10.1021/cg0496989
- [158] SONG, H. ; YOO, J. Y.: Coffee stain effect and cheerios effect in an evaporating droplet. In: *International Symposium on Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology*. Antalya, Turkey, 2011
- [159] SOOLAMAN, D. M. ; YU, H. Z.: Water microdroplets on molecularly tailored surfaces: Correlation between wetting hysteresis and evaporation mode switching. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 17967–17973. doi:10.1021/jp051182s
- [160] STAROV, V.: Static contact angle hysteresis on smooth, homogeneous solid substrates. In: *Colloid and Polymer Science* 291 (2012), S. 261–270. doi:10.1007/s00396-012-2840-6
- [161] STAROV, V. ; SEFIANE, K.: On evaporation rate and interfacial temperature of volatile sessile drops. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 333 (2009), S. 170–174. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.09.047
- [162] STAROV, V. ; VELARDE, M. ; RADKE, C.: *Wetting and spreading dynamics*. Boca Raton : CRC Press, 2007
- [163] STAROV, V. M.: Disjoining pressure. In: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Boston, MA : Springer, 2008, Kapitel D, S. 380–385. doi:10.1007/978-0-387-48998-8
- [164] STAUBER, J. M. ; WILSON, S. K. ; DUFFY, B. R. ; SEFIANE, K.: On the lifetimes of evaporating droplets. In: *Journal of Fluid Mechanics* 744 (2014), S. R2. doi:10.1017/jfm.2014.94
- [165] TALBOT, E. ; BERSON, A. ; YANG, L. ; BAIN, C.: Internal flows and particle transport inside picoliter droplets of binary solvent mixtures. In: *29th international conference on digital printing technologies*. Washington, 2013, S. 307–312
- [166] TAROZZI, L. ; MUSCIO, A. ; TARTARINI, P.: Experimental tests of dropwise cooling on infrared-transparent media. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 31 (2007), S. 857–865. doi:10.1016/j.expthermflusci.2006.09.005
- [167] THOKCHOM, A. K. ; GUPTA, A. ; JAIJUS, P. J. ; SINGH, A.: Analysis of fluid flow and particle transport in evaporating droplets exposed to infrared heating. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 68 (2014), S. 67–77. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.09.012
- [168] THOMPSON, I. ; DUAN, F. ; WARD, C. A.: Absence of Marangoni convection at Marangoni numbers above 27,000 during water evaporation. In: *Physical Review E* 80 (2009), S. 056308. doi:10.1103/PhysRevE.80.056308
- [169] TORRISI, F. ; HASAN, T. ; WU, W. ; SUN, Z. ; LOMBARDO, A. ; KULMALA, T. S. ; HSIEH, G. W. ; JUNG, S. ; BONACCORSO, F. ; PAUL, P. J. ; CHU, D. ; FERRARI, A. C.: Inkjet-printed graphene electronics. In: *ACS Nano* 6 (2012), S. 2992–3006. doi:10.1021/nn2044609
- [170] TRANTUM, J. R. ; EAGLETON, Z. E. ; PATIL, C. A. ; TUCKER-SCHWARTZ, J. M. ; BAGLIA, M. L. ; SKALA, M. C. ; HASELTON, F. R.: Cross-sectional tracking of particle motion in evaporating drops: Flow fields and interfacial accumulation. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 6221–6231. doi:10.1021/la400542x

-
- [171] TRASATTI, S.: Physical electrochemistry of ceramic oxides. In: *Electrochimica Acta* 36 (1991), S. 225–241. doi:10.1016/0013-4686(91)85244-2
- [172] UENO, I. ; KOCHIYA, K.: Effect of evaporation and solutocapillary-driven flow upon motion and resultant deposition of suspended particles in volatile droplet on solid substrate. In: *Advances in Space Research* 41 (2008), S. 2089–2093. doi:10.1016/j.asr.2007.08.040
- [173] VELLA, D.: Floating versus sinking. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 47 (2015), S. 115–135. doi:10.1146/annurev-fluid-010814-014627
- [174] VELLA, D. ; MAHADEVAN, L.: The “cheerios effect”. In: *American Journal of Physics* 73 (2005), S. 817–825
- [175] VERHOEVEN, J. W.: Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). In: *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996), S. 2223–2286. doi:10.1351/pac199668122223
- [176] VOLLMER, M. ; MÖLLMANN, K.-P.: *Infrared Thermal Imaging*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 594 S. doi:10.1002/9783527630868
- [177] WAGNER, W. ; KRETZSCHMAR, H.-J.: Stoffwerte von bedeutenden reinen Fluiden. In: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Auflage. Heidelberg : Springer, 2013, Kapitel D2, S. 175–356. doi:10.1007/978-3-642-19981-3_12
- [178] WELTNER, K.: *Mathematik für Physiker und Ingenieure 1*. 17. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer, 2013. doi:10.1007/978-3-642-30085-1
- [179] WEON, B. M. ; JE, J. H.: Fingering inside the coffee ring. In: *Physical Review E* 87 (2013), S. 013003. doi:10.1103/PhysRevE.87.013003
- [180] WILHELM, S.: Confocal Laser Scanning Microscopy. In: *Carl Zeiss Knowledge Brochures* (2011)
- [181] WINTER, M.: *Heat Transfer Mechanisms during Spray Cooling of Electronic Devices*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2015
- [182] WÜNSCHER, S. ; SEISE, B. ; PRETZEL, D. ; POLLOK, S. ; PERELAER, J. ; WEBER, K. ; POPP, J. ; SCHUBERT, U. S.: Chip-on-foil devices for DNA analysis based on inkjet-printed silver electrodes. In: *Lab on a Chip* 14 (2014), S. 392–401. doi:10.1039/c3lc50886b
- [183] XU, E. ; LUO, J. ; GUO, D.: Criterion for reversal of thermal Marangoni flow in drying drops. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 1918–1922. doi:10.1021/la902666r
- [184] XU, X. ; LUO, J.: Marangoni flow in an evaporating water droplet. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 124102. doi:10.1063/1.2789402
- [185] XU, X. ; LUO, J. ; GUO, D.: Radial-velocity profile along the surface of evaporating liquid droplets. In: *Soft Matter* 8 (2012), S. 5797–5803. doi:10.1039/c2sm25319d
- [186] YAKHNO, T. a. ; SANINA, O. a. ; VOLOVIK, M. G. ; SANIN, a. G. ; YAKHNO, V. G.: Thermographic investigation of the temperature field dynamics at the liquid-air interface in drops of water solutions drying on a glass substrate. In: *Technical Physics* 57 (2012), S. 915–922. doi:10.1134/S1063784212070262

-
- [187] YAN, Q. ; GAO, L. ; SHARMA, V. ; CHIANG, Y. M. ; WONG, C. C.: Particle and substrate charge effects on colloidal self-assembly in a sessile drop. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 11518–11522. doi:10.1021/la802159t
- [188] YOUNG, T.: An essay on the cohesion of fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), S. 65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005
- [189] YUNKER, P. J. ; STILL, T. ; LOHR, M. A. ; YODH, A. G.: Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. In: *Nature* 476 (2011), S. 308–311. doi:10.1038/nature10344
- [190] ZHANG, K. ; MA, L. ; XU, X. ; LUO, J. ; GUO, D.: Temperature distribution along the surface of evaporating droplets. In: *Physical Review E* 89 (2014), S. 032404. doi:10.1103/PhysRevE.89.032404
- [191] ZHANG, L. ; NGUYEN, Y. ; CHEN, W.: “Coffee ring” formation dynamics on molecularly smooth substrates with varying receding contact angles. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 449 (2014), S. 42–50. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.043
- [192] ZHANG, W. ; YU, T. ; LIAO, L. ; CAO, Z.: Ring formation from a drying sessile colloidal droplet. In: *AIP Advances* 3 (2013), S. 102109. doi:10.1063/1.4824741
- [193] ZHANG, Y. ; YANG, S. ; CHEN, L. ; EVANS, J. R. G.: Shape changes during the drying of droplets of suspensions. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 3752–3758. doi:10.1021/la703484w
- [194] ZINTH, W. ; ZINTH, U.: *Optik: Lichtstrahlen, Wellen, Photonen*. 4. Auflage. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013. – 352 S.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gedruckte Schaltung, entnommen aus MACK BROOKS EXHIBITIONS LTD: <i>Organic and printed electronics exhibition china</i> . URL http://www.opex-china.com . Stand: 2013 [Zugriff: 30. Januar 2016]	1
1.2	Ungleichförmige Leiterbahn mit Rissen im Randbereich nach Trocken von elektrisch leitfähiger Tinte ⁵	2
1.3	Gleichmäßigere Ablagerungen durch Mischung der wasserbasierten Tinte mit Aceton ⁵	2
2.1	Mechanisches Gleichgewicht an einer gekrümmten Phasengrenze zur Herleitung von Gl. (2.13) (unter Vernachlässigung von p_{rel}) und Gl. (2.17) (unter Berücksichtigung von p_{rel} . Erklärungen siehe Kapitel 2.1.3)	8
2.2	Grenzflächen/-linie eines aufgesetzten Tropfens: Die Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche wird auch einfach nur Oberfläche genannt, die Flüssigkeit/Substrat/Gas-Grenzlinie auch Dreiphasenkontaktlinie.	9
2.3	Vollständiges Kräftegleichgewicht an Dreiphasenkontaktlinie zur Herleitung der Youngschen Gleichung	10
2.4	Ein Tropfen benetzt das Substrat (a) nicht, (b) teilweise, (c) vollständig.	10
2.5	Anziehende (blaue Pfeile) und abstoßende (graue Pfeile) Kräfte auf ein Molekül nahe der Grenzfläche und im <i>Bulk</i> der Flüssigkeit: Im Bulk gleichen sich die Kräfte auf das Molekül aus, in Grenzflächennähe entsteht eine tangential gerichtete Spannung.	11
2.6	Definition der geometrischen Parameter eines kugelabschnittsförmigen aufgesetzten Tropfens	11
2.7	KKW: Der Tropfen verdunstet mit konstantem Kontaktwinkel θ . Die Kontaktlinie zieht sich zusammen.	12
2.8	KKR: Der Tropfen verdunstet mit konstantem Kontaktradius R . Der Kontaktwinkel nimmt ab.	13
2.9	Mikroskopische Unebenheiten als Ursache für makroskopisch unterschiedliche Kontaktwinkel: Eine Rille führt zu niedrigerem Kontaktwinkel, eine Ausbuchtung zu größerem.	13
2.10	Entwicklung von Kontaktwinkel und -radius in den vier Stufen der Tropfenverdunstung	14
2.11	Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines 90° Tropfens: An jeder Stelle der Tropfenoberfläche ist die Massenstromdichte gleich groß.	15
2.12	Dampfisokonzen oberhalb eines 90° Tropfens: Die Isokonzen sind exakt halbkreisförmig gebogen. Der Konzentrationsgradient ist an jeder Stelle gleich groß.	15
2.13	Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines 0° Tropfens: An der Kontaktlinie verdunstet überproportional viel mehr als an der restlichen Oberfläche.	16

2.14 Numerische Lösungen (schwarz und blau) und die dazugehörigen analytischen Lösungen der approximierten Gleichungen (grau gepunktet) des Volumenverlaufs zweier Tropfen mit 15° Anfangskontaktwinkel und zwei weiterer Tropfen mit 75° Anfangskontaktwinkel: Die Verdunstung geschieht entweder mit konstantem Kontaktradius oder konstantem Kontaktwinkel. Analytische und numerische Lösungen sind einander überlagernd. Lediglich für $\theta_{\text{KKR}}(\theta_0) = 75^\circ$ sind minimale Abweichungen gegen Ende des Tropfenlebens zu erkennen.	17
2.15 Numerische Lösungen des Kontaktdurchmesser- und Kontaktwinkelverlaufs zweier Tropfen mit 15° Anfangskontaktwinkel und zwei weiterer Tropfen mit 75° Anfangskontaktwinkel: Die Verdunstung geschieht entweder mit konstantem Kontaktradius oder konstantem Kontaktwinkel. Die Kontaktwinkelverläufe (schwarz) können an der linken Ordinate abgelesen werden, die Radiusverläufe (blau) an der rechten. Die Verläufe des konstanten Radius und des konstanten Kontaktwinkels selbst sind nicht eingezeichnet, sondern nur die dazugehörigen veränderliche Größen.	18
2.16 Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines teilweise benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie verdunstet am meisten.	18
2.17 Dampfisokonzen oberhalb eines teilweise benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie ist der Abstand enger als an der Kappe. Der Konzentrationsgradient ist an der Kontaktlinie am höchsten.	19
2.18 Verdunstungsmassenstromdichteverteilung eines teilweise nicht-benetzenden Tropfens: An der Kontaktlinie findet keine Verdunstung statt.	19
2.19 Unterbindung eines tatsächlichen Kontakts aller drei Phasen durch den adsorbierten Vorläuferfilm am Tropfenfuß	19
2.20 Deegan-Strömungen als Folge lokal unterschiedlicher Verdunstungsmassenstromdichten	21
2.21 Über die Höhe gemittelte Geschwindigkeit in einem Tropfen nach Gl. (2.39): Das gezeigte Ergebnis gilt für eine Luftfeuchte von 10% und eine Umgebungstemperatur von 25°C	21
2.22 Die unterschiedlichen Ablagerungsmuster: Kuppelförmiger, ebener und ringförmiger Kaffeefleck (von oben nach unten)	21
2.23 Partikelinteraktionen mit der Phasengrenze: (d) Partikel hydrophob und dichter als Wasser: Trotz der höheren Dichte, versinkt der Partikel nicht. Er wird im Gleichgewicht gehalten, da die Deformation der Grenzfläche zu einer zusätzlichen Wasserverdrängung (grau schraffierte Fläche) führt. (c) Partikel dichter als Wasser und hydrophil: Die Deformierung der Phasengrenze erfolgt in dieselbe Richtung wie vorher, der Partikel versinkt nicht. (b) Hydrophiler Partikel mit geringerer Dichte als Wasser: Aus der Deformation der Phasengrenze folgt zusätzlich ein Abtrieb. (a) Zu kleine Partikel, um Grenzfläche zu deformieren. Die Linienspannung verhindert die Desorption.	22
2.24 Erweiterung des Youngschen Gesetzes für Nanopartikel und Nanotropfen um die Linienspannung κ	23
2.25 Selbstorganisation hydrophiler, leichter Partikel, aufgrund des Cheerios-Effekts: Nähern sich zwei Partikel, führt die Verschiebung $\Delta\delta$ der Grenzfläche zwischen ihnen zu einer resultierende Kapillarkraft mit lateraler Komponente.	23
2.26 DLVO-Wechselwirkungen aufgetragen über den Abstand zwischen zwei sphärischen Partikeln	24

2.27	Zur Überhöhung der Alkoholkonzentration an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche in einer binären Alkohol/Wasser-Mischung: Der steilere Anstieg der Konzentration bei niedriger Gesamtkonzentration führt zu einem entsprechend steilern Abfall der Grenzflächenspannung des Gemischs.	25
3.1	Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Oberfläche eines Tropfens mit KKR gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Änderung der Oberflächentemperatur zur Umgebungstemperatur $\Delta T = T_{\text{FGG}}(\tilde{r}) - T_{\infty}$ über den Tropfenradius. Genau an der Kontaktlinie $\tilde{r} = 1$ ist keine analytische Lösung berechenbar, siehe Kapitel 2.2.7. Veränderlicher Parameter ist der Kontaktwinkel als Maß für den Verdunstungsfortschritt. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats ist unendlich. Für einen dickeren Tropfen ist die Abkühlung größer.	28
3.2	Verhältnis von Partialdruck zu Temperatur Θ über der Temperatur aufgetragen für die Tropfenoberfläche bzw. gesättigte Luft $\varphi = 1$ sowie die relativen Luftfeuchten $\varphi = 2/3$ und $\varphi = 1/3$: Die Differenz $\Delta\Theta = \Theta_{\text{FGG}} - \Theta_{\infty}$, abzulesen auf der Ordinate, beeinflusst direkt die Verdunstungsdauer. Bei höheren Temperaturen und niedrigerer Feuchte, ist die Differenz am größten und der Tropfen verdunstet somit am schnellsten.	30
3.3	Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Oberfläche eines Tropfens mit KKR gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Änderung zur Umgebungstemperatur für zwei verschiedene Substrate. Veränderlicher Parameter ist der Kontaktwinkel von 15° bis 75° als Maß für den Verdunstungsfortschritt. Die Abkühlung auf dem schlechter leitenden Substrat ist größer. Der Temperaturgradient hat sich umgedreht ($\Lambda_{\text{SrF}_2} > 1$).	32
3.4	Analytische Lösung der Temperaturverteilung an der Tropfenoberfläche gemäß Gl. (3.1): Aufgetragen ist die Temperaturänderung über den Radius für zwei verschiedene Luftfeuchten. Veränderlicher Parameter in beiden Fällen ist der Kontaktwinkel von 15° bis 75° in Schritten von 15° . Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats ist unendlich. In der trockeneren Umgebung ist die Abkühlung deutlich größer. Es gibt keinen qualitativen Unterschied im Temperaturgradienten.	35
3.5	Marangoni-Konvektion in einem verdunstenden Reinstofftropfen: Die Kontaktlinie ist die wärmste Stelle und die Oberflächenspannung hier am niedrigsten. Die Kappe ist die kälteste Stelle und die Oberflächenspannung am größten. Die thermisch induzierten oberflächenspannunggetriebenen Strömungen veraufen daher entlang der Oberfläche von außen nach innen.	36
3.6	Überlagerungsform von Deegan- und Marangoni-Strömungen: Sind die Marangoni-Strömungen nicht stark genug, um die nach außen gerichteten Deegan-Strömungen zu dominieren, können die resultierenden Strömungen nicht auf die Bahn einer geschlossenen Konvektionsrolle gezwungen werden.	36
3.7	Kontrolle der Ablagerungsmuster auf den verschiedenen Ebenen: I. Ebene: Voraussetzungen für Kaffeeflecken, II. Ebene: Strömungsformen als Ursache der Flecken , III. Ebene: Kräfte auf die Partikel zur Kontrolle der Flecken	41
3.8	Aufwärts gerichtete Marangoni-Strömungen: Die Partikel bilden einen kuppelförmigen Fleck.	43
3.9	Abwärts gerichtete Marangoni-Strömungen: Die Partikel bilden einen ringförmigen Fleck.	43
3.10	Partikelablagerungen auf einem hydrophoben Substrat: Die Kapillarkräfte auf den Partikel wirken in horizontale Richtung. Der Partikel wird bei zusammenziehender Kontaktlinie mit bewegt. Es entseht ein kuppelförmiger Fleck.	47

3.11 Partikelablagerungen auf einem hydrophilen Substrat: Die Kapillarkräfte auf den Partikel wirken in vertikale Richtung. Die Partikel pinnen die Kontaktlinie an das Substrat. Es entsteht ein ringförmiger Fleck.	47
4.1 Two-color/two-dye DELIF: Die Emission des Testfarbstoffs (durchgezogene Linien) ist abhängig von der Temperatur, die Emission des Referenzfarbstoffs (gestrichelte Linien) nicht. Aus dem Verhältnis der beiden emittierten Intensitäten kann die Temperatur bestimmt werden.	54
4.2 Spektraler Konflikt: Farbstoff R emittiert in dem Wellenlängenbereich, der von Farbstoff T absorbiert wird. Die zusätzliche Absorption führt zur Reemission des Farbstoffs. . . .	55
4.3 Two-color/single-dye DELIF: Ein Farbstoff besitzt zwei unterschiedlich temperaturabhängige Wellenlängenbereiche. Aus dem Verhältnis der beiden emittierten Intensitäten kann die Temperatur bestimmt werden.	55
4.4 Selbstabsorption: In einem kleinen Bereich zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum kommt es zur Überlappung. Der Farbstoff absorbiert Strahlung von sich selbst, was zu zusätzlichen Reemissionen führt.	56
4.5 Messprinzip von FLIM: Die Intensität wird an bspw. vier Stützstellen gemessen und daraus der exponentielle Verlauf der Abklingkurve interpoliert. Aus dem Verlauf wird die Abklingzeit berechnet und daraus die Temperatur.	56
4.6 Eindringtiefe von Wasser im infraroten Wellenlängenbereich: Im Bereich um die 4 μm dringt IR-Strahlung bis zu 1 mm tief in Wasser ein. Die Eindringtiefe ist damit größer als die typische Tropfenhöhe.	60
5.1 Strahlengang im Konfokalmikroskop: Der Laserstrahl wird aufgeweitet, am semitransparenten Spiegel reflektiert, vom Scanner gelenkt und wieder gebündelt. Der Tropfen mit dem gelösten Farbstoff wird in dem inversen Aufbau von unten durch das Deckgläschen hindurch beleuchtet. Die Emission der Fluoreszenz hat eine andere Wellenlänge als das anregende Laserlicht und wird von dem Spiegel transmittiert, wieder gebündelt, durch die Lochblende gelassen und trifft auf den Detektor. Der hier dargestellte Detektor besteht aus einem Spektrometer zur Bestimmung der Intensität bei verschiedenen Wellenlängen, nötig für LIF Messungen. Dank variablen Aufbaus, kann auch ein Detektor zur Bestimmung der Abklingzeit eingesetzt werden. Zur Streulichtunterdrückung: Licht außerhalb des Fokus, hervorgerufen durch Streuung oder Reflexionen, wird von der Lochblende weitestgehend blockiert, während das Licht aus dem Fokus ungehindert durchgelassen wird.	66
5.2 Aus pixelweisen Einzelaufnahmen der Fluoreszenzintensität zusammengesetzte Bilder für zwei verschiedenen Wellenlängen: Von oben nach unten verschiebt sich die Fokusebene aus der Tropfenkappe hin zu Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Aus dem bekannten axialen Abstand der Bilder kann ein dreidimensionaler Tropfen rekonstruiert werden. Anhand der konstruierten Aufnahme von der Seite kann die Tropfengeometrie bestimmt werden. Aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der aufgenommenen Wellenlängen, kann die Temperatur für jeden aufgenommenen Punkt des gesamten Volumens bestimmt werden.	67
5.3 Voxel in Form eines verlängerten Rotationsellipsoids	68
5.4 Vergleich von Fluoreszenzintensität (links) und Abklingzeit (rechts) anhand einer Referenzprobe mit inhomogener Farbstoffverteilung: Die Abklingzeit ist deutlich homogener verteilt als die Intensität, was besonders stark am rechten Bildrand auffällt. . . .	69

5.5	Temperatursensitivität von Sulforhodamin B in Wasser: Zwischen 20 °C und 25 °C kann das Abklingverhalten als in guter Näherung linear betrachtet werden. ⁶⁴	70
5.6	Exponentielle Abklingkurve zur Bestimmung der Abklingzeit eines Bildpunktes aus Abb. 5.7: Die Kurve wird aus den experimentell gewonnenen Daten der vier Stützstellen interpoliert.	70
5.7	Vergleich von Fluoreszenzintensität (links) und Abklingzeit (rechts) gemessen an der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens: Die Abklingzeit ist deutlich homogener verteilt als die Intensität, was besonders am Rand und damit in der Nähe der Kontaktlinie des Tropfens auffällt.	71
5.8	Linienprofil der Abklingzeit zu Abb. 5.7 (rechtes Bild, entlang der roten Linie): Die Schwankungen entsprechen einem Temperaturintervall von ca. 4,2 K.	72
5.9	Veränderung von Transmission (blau) und Reflexion (grau) eines Tropfens mit fortschreitender Verdunstung: Der flacherer Tropfen transmittiert mehr Strahlung aus dem Innern sowie der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche. Die Reflexionen an der Tropfenoberfläche sind als gerichtete Reflexionen dargestellt und abhängig von der Oberflächenkrümmung.	73
5.10	Eindringtiefe von IR-Strahlung in Heptan: Zwischen 3,38 μm und 3,53 μm gilt $\delta_{\text{Hep}}^* \rightarrow 0$ und Heptan transmittiert keine Strahlung. Es werden ausschließlich Informationen direkt an der Oberfläche des Heptans gewonnen. Heptan kann in diesem Wellenlängenbereich als schwarzer Strahler betrachtet werden. ¹¹⁹	74
5.11	Lambertsches Kosinusetz eines Strahlers in der ebenen Fläche	75
5.12	Lambertsches Kosinusetz eines Strahlers in der um den Winkel β geneigten Fläche: Bezogen auf die ebene Fläche, ist die geneigten Fläche für einen Betrachter von oben um denselben Faktor vergrößert, wie sie aufgrund der Richtungsabhängigkeit dorthin weniger abstrahlt.	75
5.13	Plancksche Strahlungsspektren für Heptanemission, Filteremission und Filterreflexion bei verschiedenen Temperaturen in doppellogarithmischer Darstellung: Die Emission eines zu den Temperaturen gehörenden schwarzen Strahlers ist als Einhüllende aufgetragen. Der Filter transmittiert nicht zu 100 %, weswegen er auch in seinem Durchlassbereich emittiert und die reflektiert. In seinem Durchlassbereich sind diese niedriger als außerhalb und die Kamera detektiert hauptsächlich die Heptanemission. Außerhalb des Filterdurchlassbereichs detektiert die Kamera hauptsächlich die Filterreflexionen. Die Heptanemission ist nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet, wird sie vom Filter doch vollständig geblockt. Ändert sich die Temperatur der Reflexionen nicht, bleiben diese konstant. Das Ergebnis kann entsprechend korrigiert werden.	77
5.14	Experimenteller Aufbau zur Messungen der Oberflächentemperaturen einer geneigten Versuchsprobe: Der Filter (rechter Bildausschnitt) emittiert Strahlung, reflektiert Strahlung vom Kryostatgehäuse und transmittiert die zu untersuchende Strahlung des Heptans. Um Emission und Reflexion konstant zu halten, wird der Filter mittels Kryostat gekühlt, die Wandtemperaturen des Kryostaten werden durch Heizschnüre geregelt. Die temperaturabhängigen Emissionen von Objektiv und Versuchszelle werden mittels eines temperierten Lüfters konstant gehalten.	79
5.15	Abhängigkeit des Reflexionsgrads von der Neigung: Bis zu einem Winkel von ca. 30° ist der Neigungseinfluss auf den Reflexionsgrad vernachlässigbar.	80

5.16 Verhältnis der temperaturabhängigen spezifischen Ausstrahlung i_{Fil} des Filters zur spezifischen Ausstrahlung i_{Hep} des 75 °C warmen Heptans: Bei -120 °C beträgt das Verhältnis etwa 0,04 %	82
5.17 An der Bestimmung der Detektivität beteiligten Flächen und Abstände	82
5.18 Ergebnis der IRT ohne Filter an der ebenen Fläche (links) sowie geneigten Fläche (rechts): Zwischen Referenztemperatur und optisch gemessener Temperatur sind keine Abweichungen für die ebene Fläche zu erkennen, für die geneigte hingegen schon.	84
5.19 Ergebnisse der sIRT mit gekühltem Filter an der ebenen Fläche (links) sowie geneigten Fläche (rechts): Referenztemperatur und optisch gemessene Temperatur weichen in der Bildmitte beider Flächen nicht voneinander ab. Im Randbereich beider Bilder sind jedoch deutliche Abweichungen erkennbar. Für die geneigte Fläche sind diese nochmals höher als für die ebene.	85
6.1 Vergleich von selbst gebautem MTE (oben) mit kommerziellem Mantel-MTE (unten): Die Messstelle beim Mantel-MTE ist durch den Lötspunkt deutlich dicker. Durch den Mantel ist das MTE selbst deutlich dicker und die Messstelle befindet sich nicht an der Spitze.	90
6.2 MTE Verdrahtung: Zwischen Messstelle (Tropfenkappe) und Vergleichsstelle können Kupfer und Gold aufgrund gleicher Seebeck-Koeffizienten wie ein Material betrachtet werden, gepaart mit Konstantan. Das Thermoelement entsteht durch den Kontakt von Gold mit Konstantan. An dieser Stelle wird die Temperatur gemessen.	90
6.3 Zentrale Versuchsstandskomponenten: Nach der Tropfengenerierung sticht das Mikrothermoelement von oben in den Tropfen ein und misst die Kappentemperatur. Die Position wird von der CMOS Kamera überwacht. Die IR-Kamera misst die Temperatur der Unterseite der Beschichtung durch das IR-transparente Glas hindurch. Die Temperaturverläufe von Tropfenfußzentrum und Dreiphasenkontaklinie können so simultan gemessen werden.	92
6.4 Aufbau des Substrats: Der Tropfen sitzt auf zweifach beschichtetem Glas mit sehr dünnen, aber undurchsichtigen Schichten. Die Benetzungs- und optische Eigenschaften können für unterschiedliche Gläser so immer konstant gehalten werden.	92
6.5 Oberseite des Substrats mit Chromschicht (oben) und Unterseite des Substrats (unten): Im Vergleich zur Oberseite ist unten die weniger reflektierende und dunklere Chromnitridschicht erkennbar (Veranschaulichende Abbildung eines 5 mm dicken Substrats).	93
6.6 Eindringtiefe von IR-Strahlung in Chrom: Im gesamten detektierten Spektrum zwischen 1,5 μm und 5,4 μm ist sie kleiner als 30 nm. Eine 400 nm dicke Schicht transmittiert demnach keine Strahlung.	93
6.7 Absorptionsspektrum einer 400 nm dicken Chromnitridschicht: Im Detektionsbereich der IR-Kamera zwischen 1,5 μm und 5,4 μm ist der Absorptionsgrad stets größer als 0,7.	94
6.8 Schematische Darstellung des Versuchsstands: Die Tropfentemperaturen werden vom MTE und der IR-Kamera gemessen, die Prozesstemperaturen in der Umgebung, im Wasserreservoir und im Substrathalter mittels Thermoelementen und Widerstandsthermometern. Die Luftfeuchte wird in der Umgebung gemessen.	97
6.9 Zur Detektion der Tropfengeometrie: Das Rohbild wird in Echtzeit in ein Schwarzweißbild umgewandelt, die Kontur des Tropfens ermittelt, die Tropfenform rekonstruiert und daraus die Geometrie bestimmt.	98

6.10	Oben: Schlechte Richtigkeit, schlechte Wiederholbarkeit. Mitte: Schlechte Richtigkeit, gute Wiederholbarkeit. Unten: Gute Richtigkeit, gute Wiederholbarkeit. Entnommen aus Adunka ¹	100
6.11	Foto des Versuchsaufbaus und der Einspannung des Substrats in den Substrathalter: Die Beleuchtung erfolgt in dem Bild von rechts, die Kamera zur Detektion der Tropfengeometrie ist links angeordnet. (Zur besseren Erkennung ist ein größerer Tropfen als in den Experimenten aufgesetzt. In der digitalen Version kann durch Vergrößern des Bildes auch die Spitze des MTE erkannt werden.)	101
6.12	Versuchsaufbau am Substrathalter für Versuche zur Tropfenverdunstung (links) und Kalibrierung (rechts): Zur Temperatureinstellung des Substrats wird bei der Kalibrierung temperiertes Wasser durch Substrathalter und Kalibrierblock gepumpt.	102
6.13	Experimentell gewonnene Intensitäts- und Temperaturdaten für drei verschiedene Pixel des IR-Bildes: Die errechnete Kalibrierfunktion ist für jeden dieser Pixel als gepunktete Linie eingezeichnet.	102
6.14	Von der IR-Kamera aufgenommene Intensitätsverteilung (links): Das Intensitätsintervall entspricht in etwa 1 °C; Das gleiche Bild nach Kalibrierung und Umrechnung in Temperaturen (rechts): Die Temperatur beträgt im Mittel 26,55 °C. Die Temperatur ist deutlich homogener verteilt als die Intensität.	103
6.15	Temperaturverteilung des rechten Bildes aus Abb. 6.14: Die zweifache Standardabweichung beträgt ca. 0,08 °C.	103
6.16	Einfluss der Umgebungstemperatur während der Kalibrierung: In den beiden Bildern ist der gleiche 24 °C warme schwarze Strahler in einer 24 °C warmen Umgebung gezeigt. Die Kalibrierung beim linken Bild ist mit 24 °C Umgebungstemperatur erfolgt, beim rechten Bild mit 27 °C Umgebungstemperatur. Im Vergleich zur Messung ist die Umgebungstemperatur 3 °C höher. Obwohl der schwarze Strahler keine Strahlung reflektiert, ist der Körper im rechten Bild im Mittel ca. 1,6 °C kälter als die tatsächliche Temperatur.	104
7.1	IR-Aufnahme der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche eines Tropfens und die Temperaturentwicklung mit der Zeit τ : Die Temperatur ist als Änderung zur Umgebungstemperatur in Falschfarben dargestellt. Rotationssymmetrie und gepinnte Kontaktlinie des Tropfens können anhand der Aufnahmen überprüft werden. Dargestellt sind die Temperaturen für einen Tropfen auf Strontiumfluorid in trockener Atmosphäre mit $\varphi = 0,104$	111
7.2	Temperaturverlauf des Tropfenfußzentrums und der Kontaktlinie sowie zwei ausgewählte Stellen des trockenen Substrats aus Strontiumfluorid bei der Feuchte $\varphi = 0,350$	112
7.3	Temperaturverlauf der Tropfenkappe für einen Tropfen auf SrF ₂ bei der Feuchte $\varphi = 0,350$	113
7.4	Anfangsgeometrie eines Tropfens aufgetragen über seine Lebensdauer: Je länger die Lebensdauer, desto geringer die Verdunstungsrate und der Einfluss der kinetischen Effekte.	114
7.5	Anfangstemperaturdifferenzen von Tropfenfußzentrum, -kappe und Kontaktlinie aufgetragen über die Lebensdauer eines Tropfens: Bei gleicher Feuchte führt die größere Abkühlung infolge niedrigerer Substratwärmtransporteigenschaften zu einer längeren Tropfenlebensdauer.	115

7.6	Entwicklung des Tropfenvolumens für einen Tropfen auf Strontiumfluorid bei unterschiedlichen Luftfeuchten: Der theoretische Verlauf für Tropfen mit KKR ist anhand Gl. (2.33) berechnet worden. Die experimentellen Verläufe sind für die Zeiten dargestellt, solange der Tropfen mit KKR verdunstet.	116
7.7	Erweiterung von Abb. 2.10: Anfang und Ende der relevanten Stufen	116
7.8	Verlauf der Grenzflächentemperaturen eines Tropfens aufgesetzt auf SrF ₂ bei verschiedenen Luftfeuchten: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunsten würde.	118
7.9	Zur Wiederholbarkeit der Experimente: Dargestellt ist die Temperaturentwicklung dreier Tropfen an der Tropfenkappe und dem Tropfenfußzentrum für die Verdunstung auf Strontiumfluorid in trockener Luft. Vor der dritten Stufe liegen die Temperaturverläufe aufeinander. In der dritte Stufe sind Abweichungen vom deckungsgleichen Verlauf infolge der im Text beschriebenen Problematik bei der MTE Positionierung erkennbar.	119
7.10	Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für verschiedene Luftfeuchten: Die normierten Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockene Substrat.	121
7.11	Verlauf der Grenzflächentemperaturen von Tropfen während der Verdunstung auf verschieden wärmetransportierenden Substraten in trockener Luft: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunsten würde.	122
7.12	Verlauf der Grenzflächentemperaturen von Tropfen während der Verdunstung auf verschieden wärmetransportierenden Substraten bei Raumfeuchte: Der Übergang von der zweiten in die dritte Stufe ist durch den Marker gekennzeichnet. Die Temperaturverläufe der zweiten Stufe mit KKR sind mit dickerer Linie gezeichnet. Die dünner gezeichneten Linien nach dem Übergang sollen kennzeichnen, dass sich der Tropfen hier zwar zusammenzieht, die Temperaturen aber noch an derselben Stelle gemessen werden, wie wenn der Tropfen auch weiterhin mit KKR verdunsten würde.	123
7.13	Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für die Verdunstung auf Substraten mit unterschiedlichen Wärmetransporteigenschaften: Die normierte Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockene Substrat.	124

7.14 Temperaturprofil von Tropfen auf Saphir, aufgetragen über der Höhe und dem thermischen Widerstandsverhältnis bei verschiedenen Luftfeuchten: Die Höhe ist in absteigender Reihenfolge aufgetragen, um den Verdunstungsfortschritt mit der Zeit zu verbildlichen. Das Widerstandsverhältnis ist immer kleiner eins, die Kontaktlinie ist immer die wärmste Stelle.	125
7.15 Temperaturprofil von Tropfen auf Strontiumfluorid, aufgetragen über der Höhe und dem thermischen Widerstandsverhältnis bei verschiedenen Luftfeuchten: Die Höhe ist in absteigender Reihenfolge aufgetragen, um den Verdunstungsfortschritt mit der Zeit zu verbildlichen. Das Widerstandsverhältnis nimmt bei abnehmender Höhe Werte größer als eins an. Die Kontaktlinie ist trotzdem immer die wärmste Stelle.	126
7.16 Temperaturdifferenz zwischen Tropfenkappe und Tropfenfußzentrum aufgetragen über der Tropfenhöhe: Die Kappe ist immer kälter als das Zentrum. Für die gleichen Substrate ist bei Tropfen gleicher Höhe und damit auch gleichem Widerstandsverhältnis ein Einfluss der Luftfeuchte auf die Temperaturdifferenz erkennbar.	127
7.17 Wie die lokalen Tropfentemperaturen als Grundlage zum Verständnis der Entstehungsmechanismen des Kaffeeflecks dienen	128
7.18 Verdunstungsmassenstromdichte an der Kontaktlinie für verschiedene Feuchten und Wärmetransporteigenschaften des Substrats: Der Vergleich vom isothermen Modell ohne Abkühlung und dem Modell mit lokaler Abkühlung zeigt, dass der Einfluss der Abkühlung an der Kontaktlinie vernachlässigbar ist.	129
7.19 Verdunstungsmassenstromdichte an der Tropfenkappe für verschiedene Feuchten und Wärmetransporteigenschaften des Substrats: Der Vergleich vom isothermen Modell ohne Abkühlung und dem Modell mit lokaler Abkühlung zeigt, dass der Einfluss der Abkühlung der Kappe nicht vernachlässigbar ist. Bezogen auf die Kontaktlinienverdunstung spielt die Kappenverdunstung aufgrund ihrer niedrigen absoluten Verdunstungsrate jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Der globale Einfluss der Abkühlung der Kappe ist daher nur sehr gering.	130
7.20 Verdunstungsmassenstromdichten an der Kappe und der Kontaktlinie für das Modell mit berücksichtigter Abkühlung: Das Ergebnis resultiert aus einer Unterschätzung der lokalen Massenstromdichten und damit einer Überschätzung für die Differenz zwischen den Massenstromdichten, die die inneren Deegan-Strömungen verursacht. Die Differenz wird für eine höhere Verdunstungsrate immer größer. Damit steigt auch die Geschwindigkeit der Deegan-Strömungen.	131
7.21 Systemgrenze um ein infinitesimales Volumensegment eines Tropfens zur Bilanzierung der Massenströme	132
7.22 Analytische Lösung der über die Höhe gemittelten Geschwindigkeit in einem Tropfen: Ein Vergleich nur der durchgezogenen Linien für \bar{u}_{Dee}^* zeigt, dass bei hohen Kontaktwinkeln, die Geschwindigkeit in Kontaktliniennähe nicht oder nur wenig ansteigt. Eine Vergleich der gestrichelten Linien für \bar{u}_{Dee} zeigt einen Anstieg der Geschwindigkeit in Richtung der Kontaktlinie auch bei hohen Kontaktwinkeln. Das ist physikalisch nicht korrekt, entspricht aber den Erwartungen, da die Gleichung nicht für solch hohe Winkel hergeleitet wurde. Bei flachen Winkeln ab 15° stimmen die Lösungen in Kontaktliniennähe überein.	133
7.23 Deegan-Geschwindigkeiten aller untersuchten Tropfen: Die Verdunstung schreitet mit abnehmendem Kontaktwinkel voran. Für Tropfen gleicher Geometrie gilt, je schneller der Tropfen verdunstet, desto höher sind die Geschwindigkeiten.	134

7.24	Theoretische Marangoni-Geschwindigkeiten aller untersuchter Tropfen: Die Geschwindigkeiten sind mehrere Größenordnungen höher als die Deegan-Geschwindigkeiten aus Abb. 7.23 und dominieren theoretisch die hydrodynamischen Kräfte im System.	135
7.25	Theoretische Marangoni-Zahlen aller untersuchter Tropfen: Ab $Ma > 100$ können sie nicht mehr vernachlässigt werden.	136
7.26	Temperaturverläufe bei der Verdunstung verschiedener binärer Methanol/Wasser-Tropfen auf Strontiumfluorid in trockene Luft: Das Mischungsverhältnis ist durch den Wasseranteil in Vol.-% definiert.	138
7.27	Idealvorstellungen einer verdunstenden Mischung mit Marangoni-Konvektion und eines Reinstoffs ohne Marangoni-Konvektion: An der Kontaktlinie ist in beiden Fällen ein Knick im Temperaturverlauf zu erkennen, am Tropfenfußzentrum ist der Temperaturgradient null. Der Unterschied zwischen beiden ist, dass die Temperatur bei der Mischung entlang des Tropfenfußes steigt, während sie beim Reinstoff konstant bleibt.	139
7.28	Temperaturprofil entlang der Flüssigkeit/Substrat-Grenzfläche für binäre Mischung im Vergleich mit Wasser: Die normierte Zeiten sind $\tilde{\tau} = 0,05, 0,1, 0,2$ und $0,4$ und steigen in Richtung des Pfeils an. Tropfen und Substrat sind zu Beginn am kältesten und erwärmen sich mit der Zeit. Die Stelle $\tilde{r} = 1$ markiert die Kontaktlinie, kleinere Radien den Tropfenfuß, größere Werte das trockene Substrat.	140
A.1	Optische Eigenschaften des Substrats aus den kPLT Experimenten. Daten vom Hersteller.	183
A.2	Thermische Eigenschaften des Substrats aus den kPLT Experimenten. Daten vom Hersteller.	184
A.3	Transmissionsspektrum des Substrats aus den kPLT Experimenten zur Bestätigung der Einsatzfähigkeit eines UV-Lasers als Anregungsquelle der FLIM Messungen. Daten vom Hersteller.	185
A.4	Transmissionsspektrum des IR-Filters. Daten vom Hersteller.	186
A.5	Verschiebung des Durchlassbereichs des IR-Filters in Abhängigkeit der Temperatur. Daten vom Hersteller.	187
A.6	Reflexionsspektrum eines Calciumfluoridglases nach Aufbringung der Antireflexionsbeschichtung: Im relevanten Bereich zwischen $3 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ betragen die Reflexionen deutlicher weniger als 1%. Daten vom Hersteller.	188
A.7	Transmissionsspektrum von Germanium: Die Wellenzahl 3300 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge von ca. $3 \mu\text{m}$, 2000 cm^{-1} entspricht $5 \mu\text{m}$. Daten vom Hersteller.	189
A.8	Reflexionsgrade von Germanium: Unabhängig der Materialdicke wird über den gesamten IR-Bereich etwas mehr als die Hälfte der einfallenden Strahlung wieder reflektiert. Daten vom Hersteller.	190
A.9	Transmissionsspektrum eines 2 mm dicken Strontiumfluoridglases. Daten vom Hersteller.	191
A.10	Transmissionsspektrum eines 60 mm dicken Strontiumfluoridglases. Daten vom Hersteller.	192
A.11	Transmissionsspektrum eines 2 mm dicken Saphirglases. Daten vom Hersteller.	193
A.12	Transmissionsspektrum eines 10 mm dicken Saphirglases. Daten vom Hersteller.	194

A.13 Emissionsspektrum der Chrom- und Chromnitridschicht der verwendeten Substrate:
Die IR-Kamera detektiert die Strahlung der Chromnitridschicht zwischen 1 μm und
5 μm . Das Emissionsspektrum ist aus dem Reflexionsspektrum berechnet werden,
da die Materialien intransparent sind und daher $\varepsilon = 1 - \rho$ gilt. Die Reflexionsspek-
tren wurden mit einer Messunsicherheit von ca. 5% in Zusammenarbeit mit dem
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE ermittelt. 195



Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich der Messtechniken: Die eine ideale Messtechnik zur Erfüllung aller Anforderungen gibt es nicht.	62
5.1	Vergleich der Temperaturmessungen an der ebenen Fläche und an der geneigten Fläche, jeweils mit und ohne Filter: Die größten Abweichungen werden bei Betrachtung der geneigten Fläche ohne gekühltem Filter erzielt.	85
5.2	Vergleich der „konventionellen“ Messtechniken mit ihren neu eingeführten Entwicklungsstufen: Die geeignetste Messtechnik zur Bestimmung der Grenzflächentemperaturen eines verdunstenden Tropfens ist sIRT.	86
6.1	Thermospannungen der verbauten Materialien bezogen auf Platin bei einer Vergleichsstellentemperatur von 0 °C: Kupfer und Gold haben die gleichen Seebeck-Koeffizienten und zeigen daher keinen Unterschied bei den Thermospannungen. ¹² . . .	91
6.2	Materialeigenschaften der Substrate und Wasser bei 25 °C: Die Daten für die Substrate stammen vom Hersteller, die Daten von Wasser aus Wagner und Kretzschmar ¹⁷⁷ . . .	95
6.3	Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses der Luftfeuchte.	107
6.4	Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses der thermischen Eigenschaften des Substrats.	107
6.5	Versuchsparameter zu Beginn der Experimente zur Ermittlung des Einflusses des Mischungsverhältnisses von Wasser/Methanol-Mischungen: Die Mischungen werden definiert durch den Wasseranteil in Vol.-%.	107
6.6	Auszug aus der Wasserdampf tabel für Stoffwerte im Sättigungszustand ¹⁷⁷	108
6.7	Auszug aus der Wasserdampf tabel für Stoffwerte im Sättigungszustand ¹⁷⁷	108
6.8	Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Stoffe Wasserdampf und Methanoldampf in ruhende trockene Luft: Der Bezugspunkt liegt bei der Temperatur 0 °C und dem Gesamtdruck 1 atm. ³⁵	108
6.9	Berechnete Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Stoffe Wasser und Methanol in ruhende trockene Luft (gasförmig) und gegebene Diffusionskoeffizienten für Diffusion in ruhendes flüssiges Wasser: Der Bezugspunkt liegt bei der Temperatur 20 °C und dem Gesamtdruck 1 atm. ³⁵	109
6.10	Stoffwerte für Wasser ¹⁷⁷ und Methanol ⁸⁵ im Sättigungszustand	109
7.1	Übergangszeit von der zweiten in die dritte Stufe und Lebenszeit eines Tropfens bei verschiedenen Luftfeuchten: Die experimentellen Werte werden mit den numerisch berechneten Werten aus der Theorie verglichen. Die Abweichungen der Theorie vom Experiment sind in Prozent gegeben.	116
7.2	Geometriedaten zu Beginn der einzelnen Stufen eines Tropfens bei verschiedenen Feuchten: Der Kontaktdurchmesser ändert sich während der zweiten Stufe nicht.	117



A Anhang

A.1 Herleitung der Gleichungen

A.1.1 Zur Berechnung der Geometrieverläufe eines Tropfens

Die Herleitung der Gln. (2.32) und (2.33) in Kapitel 2.2.3 geht von

$$-\frac{dV}{d\tau} = \frac{\pi R D_{DL}}{\rho_w} (1 - \varphi_\infty) \rho_{D_{sat\infty}} (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (2.30)$$

$$= C_1 R (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (A.1)$$

zur Berechnung des Volumenverlaufs eines Tropfens aus. Die Gleichung ist allgemeingültig für jeden Verdunstungsmodus eines Tropfens. Das Volumen ist definiert durch

$$V = \frac{\pi}{6} R^3 \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (2.31)$$

Ineinander Einsetzen der beiden Gleichungen führt zu

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{\pi}{6} R^3 \tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \right) = -C_1 R (0,27\theta^2 + 1,30). \quad (A.2)$$

Für den Verlauf mit KKW gilt $\theta = \text{const.}$, $R = f(\tau)$ und $V = f(R)$. Obige Gleichung lässt sich zur Bestimmung der Kontaktradiusverlaufs damit wie folgt umformen:

$$\frac{1}{R} \frac{dR^3}{d\tau} = -\frac{6}{\pi} C_1 \frac{0,27\theta^2 + 1,30}{\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (A.3)$$

$$3 \frac{R^2}{R} \frac{dR}{d\tau} = -\frac{6}{\pi} C_1 \frac{0,27\theta^2 + 1,30}{\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (A.4)$$

$$R \frac{dR}{d\tau} = -\frac{2}{\pi} C_1 \frac{0,27\theta^2 + 1,30}{\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (A.5)$$

und man erhält nach Einsetzen von Gl. (A.1) für C_1 die im Grundlagenteil angegebene Gleichung

$$-R \frac{dR}{d\tau} = 2 \frac{D_{DL}}{\rho_w} (1 - \varphi_\infty) \rho_{D_{sat\infty}} \frac{0,27\theta^2 + 1,30}{\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right)}. \quad (2.32)$$

Für den Verlauf mit KKR gilt $R = \text{const.}$, $\theta = f(\tau)$, $V = f(\theta)$. Gl. (A.2) lässt sich zur Bestimmung der Kontaktwinkelverläufe damit wie folgt umformen:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\tan \frac{\theta}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta}{2} \right) \right) = -\frac{6 C_1}{\pi R^2} (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d}{d\tau} \left(3 \tan \frac{\theta}{2} \right) + \frac{d}{d\tau} \left(\tan^3 \frac{\theta}{2} \right) = -\frac{6 C_1}{\pi R^2} (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{3}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} + \frac{3 \tan^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} = -\frac{6 C_1}{\pi R^2} (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{3}{2} \frac{1 + \tan^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} = -\frac{6 C_1}{\pi R^2} (0,27\theta^2 + 1,30) \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{1}{0,27\theta^2 + 1,30} \frac{1 + \tan^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} = -\frac{4 C_1}{\pi R^2} \quad (\text{A.10})$$

und man erhält nach Einsetzen von Gl. (A.1) für C_1 die im Grundlagenteil angegebene Gleichung

$$-\frac{1}{0,27\theta^2 + 1,30} \frac{1 + \tan^2 \frac{\theta}{2}}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{4 D_{DL}}{R^2 \rho_W} (1 - \varphi_\infty) \rho_{D\text{sat}\infty} \quad (\text{2.33})$$

A.1.2 Zur Abschätzung der Geschwindigkeiten der Deegan-Strömungen

Der folgende Abschnitt beschreibt die ausführliche Herleitung von Gl. (7.4) aus Kapitel 7.5.1 zur Berechnung der Geschwindigkeiten der Deegan-Strömungen. Für die Massenbilanz mit der Systemgrenze wie in Abb. 7.21 gezeigt folgt

$$\dot{M}_{\text{ein}} - \dot{M}_{\text{aus}} - \dot{M}_v = 0. \quad (\text{7.2})$$

Die Gleichung steht so zwar im Einklang mit der Abbildung, allerdings ist sie nicht mehr konsistent mit früher in der Arbeit getroffenen Definitionen. Der Verdunstungsmassenstrom \dot{M}_v ist in der gesamten Arbeit immer negativ definiert worden, weshalb die Pfeilrichtung für \dot{M}_v aus dem Bild ignoriert werden muss, da nur bei positiv gedachter Pfeilrichtung der Verdunstungsmassenstrom auch folgerichtig das System verlässt. Die Ausgangsgleichung wird dann zu

$$\dot{M}_{\text{ein}} - \dot{M}_{\text{aus}} + \dot{M}_v = 0. \quad (\text{7.2})$$

Mit der Massenstromdichte $\dot{m} = \dot{M}_v/A_O$, die an der Oberfläche A_O verdunstet, folgt schließlich

$$(\rho_W \bar{u}_{\text{Dee}} A) \Big|_r - (\rho_W \bar{u}_{\text{Dee}} A) \Big|_{r+dr} + \dot{m} A_O = 0 \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen der Oberfläche

$$A_O = 2\pi r \frac{dr}{\cos \beta} \quad (\text{A.12})$$

liefert

$$(\bar{u}_{\text{Dee}} 2\pi r h) \Big|_r - (\bar{u}_{\text{Dee}} 2\pi r h) \Big|_{r+dr} = -\frac{\dot{m}}{\rho_W} \frac{2\pi r dr}{\cos \beta} \quad (\text{A.13})$$

$$(\bar{u}_{\text{Dee}} r h) \Big|_r - (\bar{u}_{\text{Dee}} r h) \Big|_{r+dr} = -\frac{\dot{m}}{\rho_W} \frac{r dr}{\cos \beta}. \quad (\text{A.14})$$

Die Substitution $\omega = \bar{u}_{\text{Dee}} r h$ führt zu

$$\omega \Big|_r - \omega \Big|_{r+dr} = -\frac{\dot{m}}{\rho_W} \frac{r dr}{\cos \beta}. \quad (\text{A.15})$$

Aus einer Taylorreihenentwicklung für ω bis zur ersten Ordnung folgt

$$\omega \Big|_{r+dr} \approx \omega \Big|_r + \frac{d\omega}{dr} dr. \quad (\text{A.16})$$

Einsetzen liefert

$$\omega \Big|_r - \omega \Big|_r - \frac{d\omega}{dr} dr = -\frac{\dot{m}}{\rho_W} \frac{r dr}{\cos \beta} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{\dot{m}}{\rho_W} \frac{r}{\cos \beta}. \quad (\text{A.18})$$

Einsetzen von Gl. 2.36 für die Verdunstungsmassenstromdichte führt zu

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W} (1 - \tilde{r}^2)^{-\psi} \frac{r}{\cos \beta}. \quad (\text{A.19})$$

Die Gleichung kann nach Einsetzen von $\tilde{r} = r/R$ und durch Trennung der Veränderlichen weiter vereinfacht werden zu

$$\int_{\omega(r)}^{\omega(R)} d\hat{\omega} = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W} \int_r^R \frac{\hat{r}}{\cos \beta} \left(1 - \left(\frac{\hat{r}}{R} \right)^2 \right)^{-\psi} d\hat{r}. \quad (\text{A.20})$$

Das Integral der rechten Seite kann nicht gelöst werden, da

$$\beta = \arcsin\left(\frac{r \sin \theta}{R}\right) \quad (\text{A.21})$$

ist. Nach Einsetzen von β gibt es für den Ausdruck der rechten Seite der obigen Gleichung keine Stammfunktion. Bis hierher war die Herleitung der Gleichung allgemeingültig. Um doch eine Lösung zu finden, müssen an dieser Stelle Einschränkungen getroffen werden. Ziel der Gleichung ist die Berechnung der Geschwindigkeit in Kontaktliniennähe. Hier ist $\beta = \theta = \text{const.}$ Es folgt daraus

$$\int_{\omega(r)}^{\omega(R)} d\omega = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \int_r^R \hat{r} \left(1 - \left(\frac{\hat{r}}{R}\right)^2\right)^{-\psi} d\hat{r}. \quad (\text{A.22})$$

Für beide Integrale gibt es nach der Einschränkung eine Stammfunktion und es folgt

$$\hat{\omega}|_{\omega(r)}^{\omega(R)} = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \frac{R^2 \left(1 - \left(\frac{\hat{r}}{R}\right)^2\right)^{1-\psi}}{2(\psi - 1)} \Bigg|_r^R \quad (\text{A.23})$$

$$\omega(R) - \omega(r) = -\frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \frac{R^2}{2(\psi - 1)} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{1-\psi}. \quad (\text{A.24})$$

Direkt an der Kontaktlinie ist $h(R) = 0$ und damit $\omega(R) = 0$. Es folgt

$$\omega(r) = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \frac{R^2}{2(\psi - 1)} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{1-\psi}. \quad (\text{A.25})$$

Nach Resubstitution von ω ergibt sich

$$(\bar{u}_{\text{Dee}} r h)|_r = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \frac{R^2}{2(\psi - 1)} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{1-\psi}. \quad (\text{A.26})$$

In Kontaktliniennähe gilt $h|_r = (R - r) \tan \theta$ und

$$\bar{u}_{\text{Dee}}|_r r(R - r) \tan \theta = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta} \frac{R^2}{2(\psi - 1)} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{1-\psi}. \quad (\text{A.27})$$

Bezogen auf normalisierten Radius kann die Gleichung zu

$$\bar{u}_{\text{Dee}}|_{\tilde{r}} \tilde{r}(1 - \tilde{r})R^2 = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \cos \theta \tan \theta} \frac{R^2}{2(\psi - 1)} \left(1 - \tilde{r}^2\right)^{1-\psi} \quad (\text{A.28})$$

umformuliert werden. Auflösen nach der Geschwindigkeit führt zu

$$\bar{u}_{\text{Dee}}(\tilde{r}) = \frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \sin \theta} \frac{(1 - \tilde{r}^2)^{1-\psi}}{2(\psi - 1)\tilde{r}(1 - \tilde{r})}. \quad (\text{A.29})$$

oder wie im Ergebnisteil der Arbeit angegeben zu

$$\bar{u}_{\text{Dee}}(\tilde{r}) = -\frac{\dot{m}_{1D}}{\rho_W \sin \theta} \frac{(1 - \tilde{r}^2)^{1-\psi}}{2(1 - \psi)\tilde{r}(1 - \tilde{r})}. \quad (7.4)$$

Weil $0 < \tilde{r} < 1$, $0 < \psi < 0,5$ und $-\dot{m}_{1D}$ in Gl. (2.27) positiv ist, ist das Ergebnis ebenfalls eine positive Deegan-Geschwindigkeit \bar{u}_{Dee} an der Stelle \tilde{r} . Die Strömung ist von Innen nach Außen gerichtet.

A.1.3 Zur Berechnung des Reflexionsgrads einer geneigten Fläche

Aus den Fresnelschen Formeln wird in Kapitel 5.2.3 Gl. (5.14) hergeleitet, um so den Reflexionsgrad ϱ einer geneigten Flächen zu bestimmen. Der Reflexionsgrad für unpolarisiertes Licht entspricht dem arithmetischem Mittel der Reflexionsgrade für s -polarisiertes und p -polarisiertes Licht¹⁹⁴

$$\varrho = \frac{\varrho_s + \varrho_p}{2}. \quad (\text{A.30})$$

Der Reflexionsgrad für s -polarisiertes Licht ist

$$\varrho_s = \left(\frac{n_L \cos \beta - n_{\text{CaF}_2} \cos \vartheta}{n_L \cos \beta + n_{\text{CaF}_2} \cos \vartheta} \right)^2. \quad (\text{A.31})$$

Der Reflexionsgrad für p -polarisiertes Licht ist

$$\varrho_p = \left(\frac{n_L \cos \vartheta - n_{\text{CaF}_2} \cos \beta}{n_L \cos \vartheta + n_{\text{CaF}_2} \cos \beta} \right)^2. \quad (\text{A.32})$$

Die unter dem Winkel β einfallende Strahlung steht über das Snelliussches Brechungsgesetz

$$n_L \sin \beta = n_{\text{CaF}_2} \sin \vartheta \quad (\text{A.33})$$

im Zusammenhang mit der unter dem Winkel ϑ durch das Glas transmittierten Strahlung. Aus dem „trigonometrischen Pythagoras“ folgt

$$\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta = 1 \quad (\text{A.34})$$

$$\cos \vartheta = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta} = \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} \quad (\text{A.35})$$

und nach Einsetzen in obige Gleichung schließlich

$$\varrho_s = \left(\frac{n_L \cos \beta - n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}}{n_L \cos \beta + n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}} \right)^2 \quad (\text{A.36})$$

$$\varrho_p = \left(\frac{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} - n_{\text{CaF}_2} \cos \beta}{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} + n_{\text{CaF}_2} \cos \beta} \right)^2. \quad (\text{A.37})$$

Durch Einsetzen in Gl. (A.30) folgt die in der Arbeit angegebene Gleichung für dem Reflexionsgrad

$$\varrho = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{n_L \cos \beta - n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}}{n_L \cos \beta + n_{\text{CaF}_2} \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2}} \right)^2 + \left(\frac{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} - n_{\text{CaF}_2} \cos \beta}{n_L \sqrt{1 - \left(\frac{n_L}{n_{\text{CaF}_2}} \sin \beta \right)^2} + n_{\text{CaF}_2} \cos \beta} \right)^2 \right). \quad (\text{5.14})$$

Spezifikation		PCE	
Physikalische und chemische Eigenschaften		D 263™ M	
1.	Optische Eigenschaften		
1.1	Brechzahlen (Lieferzustand)		
	n_e	1,5255 ± 0,0015	
	n_D	1,5230	
1.1.1	Abbesche Zahl	v_e	55
1.2	Transmissionsgrade		
1.2.1	Spektraler Transmissionsgrad $\tau(\lambda)$		
1.2.1.1	$\tau(\lambda)$ - Kurve		siehe Anlage
	Verlauf des spektralen Transmissionsgrades $\tau(\lambda)$ für $d = 0,15$ mm ($\lambda = 280$ nm bis 800 nm)		
1.2.1.2	$\tau(\lambda)$ - Einzelwerte ($d = 0,15$ mm)		
	λ in nm	$\tau(\lambda)$ in %	
	380	90,4	
	632,8	91,8	
	1064	92,0	
1.2.1.3	Kantenlage ($d = 0,15$ mm)		
	Kantenwellenlänge	$\lambda_c(\tau = 0,46)$ in nm	312
1.2.2	Lichttransmissionsgrad τ_{VD65} in % ($d = 0,15$ mm)		91,7 ± 0,3

VX 0050/1

Abbildung A.1: Optische Eigenschaften des Substrats aus den kPLT Experimenten. Daten vom Hersteller.

Spezifikation		PCE
Physikalische und chemische Eigenschaften		D 263™ M
2. Thermische Eigenschaften		
2.1 Viskositäten und die dazugehörigen Temperaturen		
Bezeichnung	Viskosität lg η in dPas	Temperatur ϑ in °C
Untere Kühltemperatur	14,5	529
Obere Kühltemperatur	13,0	557
Erweichungstemperatur	7,6	736
Formgebungstemperatur	6,0	839
Formgebungstemperatur	5,0	929
Formgebungstemperatur	4,0	1051
2.2	Transformationstemperatur T_g in °C	557
2.3 Längenausdehnungskoeffizient α		
2.3.1	Mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient $\alpha(20\text{ °C};300\text{ °C})$ in 10^{-6} K^{-1} (Statische Messung)	7,2
2.4	Verschmelzbarkeit	◇
2.5	Mittlere spezifische Wärmekapazität $c_p(20\text{ °C bis }100\text{ °C})$ in $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$	0,8

VX 0050/1

06.2009

Seite: 3

Abbildung A.2: Thermische Eigenschaften des Substrats aus den kPLT Experimenten. Daten vom Hersteller.

VX 0050/1

06.2009

Seite: 7

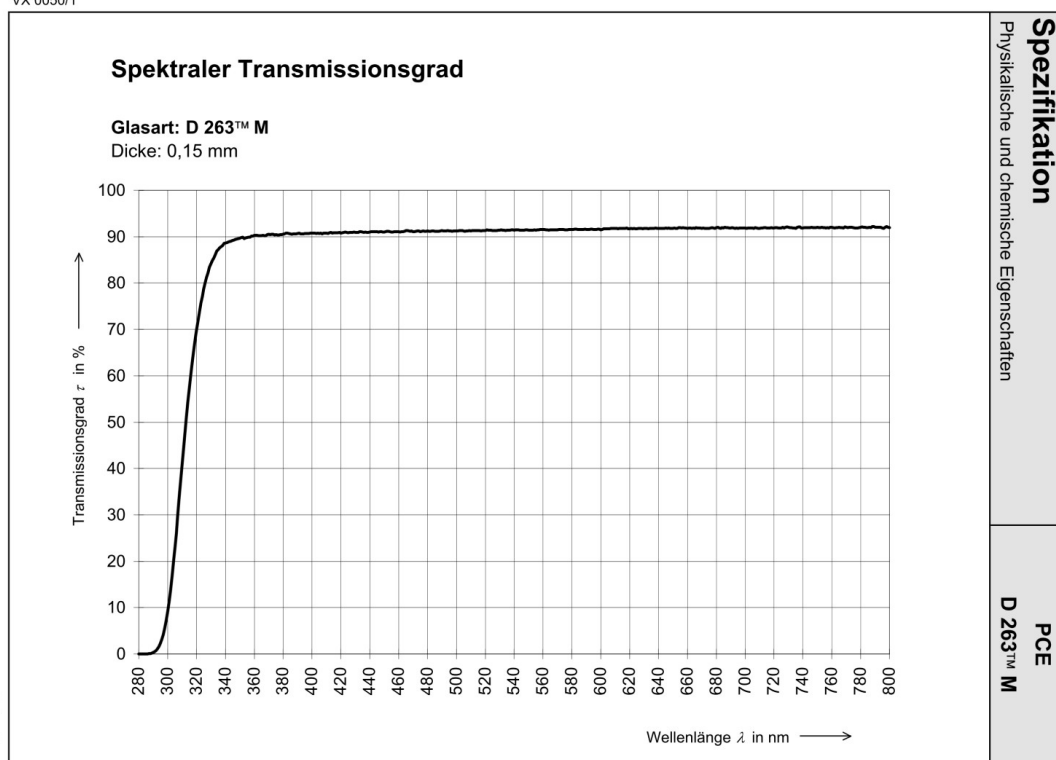


Abbildung A.3: Transmissionsspektrum des Substrats aus den kPLT Experimenten zur Bestätigung der Einsatzfähigkeit eines UV-Lasers als Anregungsquelle der FLIM Messungen. Daten vom Hersteller.

L.O.T.-Oriol GmbH, Darmstadt

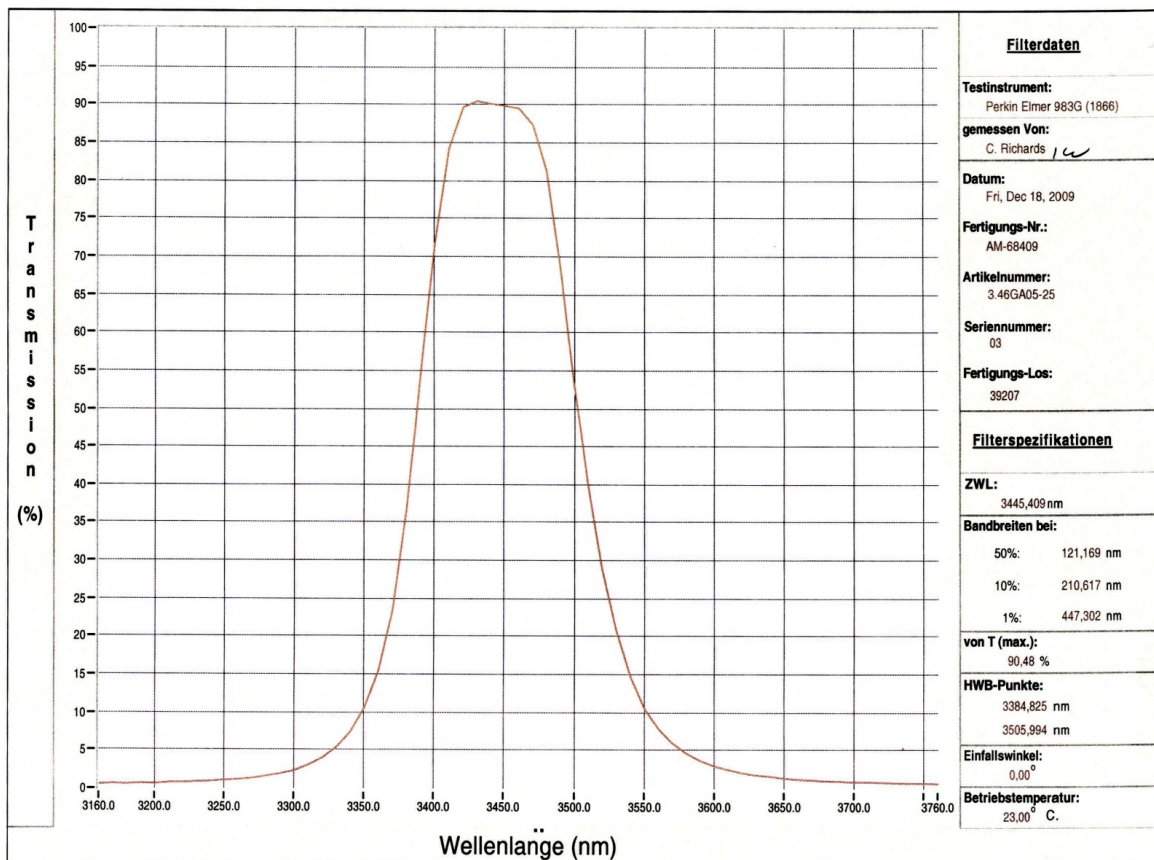


Abbildung A.4: Transmissionsspektrum des IR-Filters. Daten vom Hersteller.

WAVELENGTH SHIFT AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

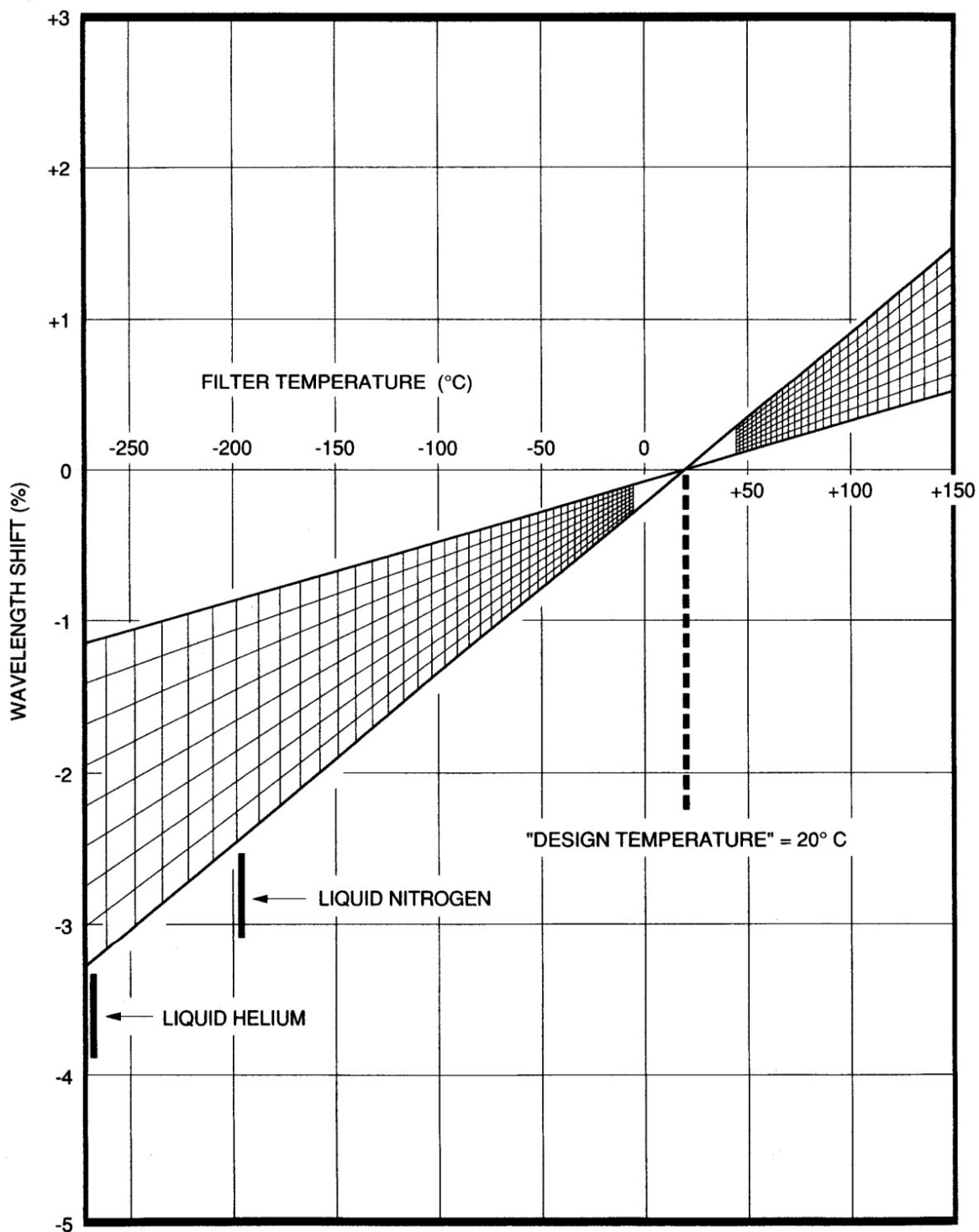


Abbildung A.5: Verschiebung des Durchlassbereichs des IR-Filters in Abhängigkeit der Temperatur. Daten vom Hersteller.

AR 3-5 4 LAYER: Reflectance

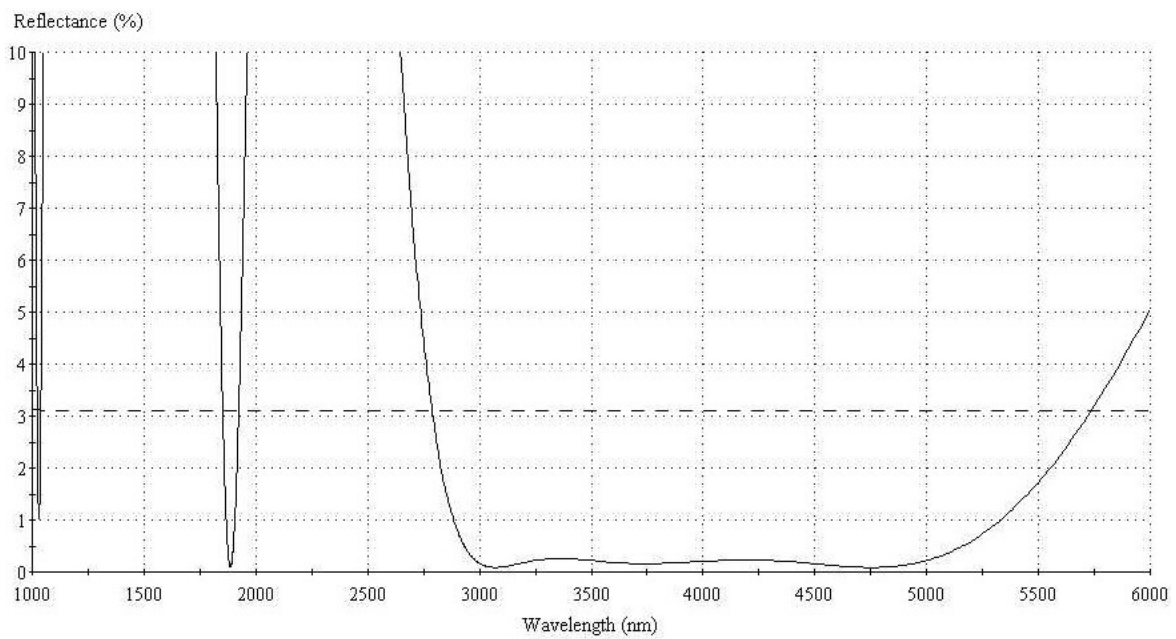


Abbildung A.6: Reflexionsspektrum eines Calciumfluoridglases nach Aufbringung der Antireflexionsbeschichtung: Im relevanten Bereich zwischen 3 μm und 5 μm betragen die Reflexionen deutlich weniger als 1 %. Daten vom Hersteller.

Energy Distribution of Typical Optical Grade Germanium

Based upon the refractive index and absorption coefficient of typical Optical Grade Germanium, the total energy distribution of a light beam approaching a Germanium flat at normal incidence can be calculated at any wavelength according to the following equations:

$T = [(1 - r)^2 e^{-at}] / [1 - r^2 e^{-2at}]$	Where T = fraction of energy transmitted
$R = r + [(1 - r)^2 r e^{-2at}] / [1 - r^2 e^{-2at}]$	R = fraction of energy reflected
$A = (1 - r) [1 - e^{-at}] / [1 - r e^{-at}]$	A = fraction of energy absorbed
	r = reflectivity = $[(n - 1)/(n + 1)]^2$
	n = refractive index
	a = absorption coefficient (cm^{-1})
	t = thickness (cm)

The transmission curves below show the transmission of polished, uncoated samples through various thicknesses; 1mm, 5mm, and 10mm.

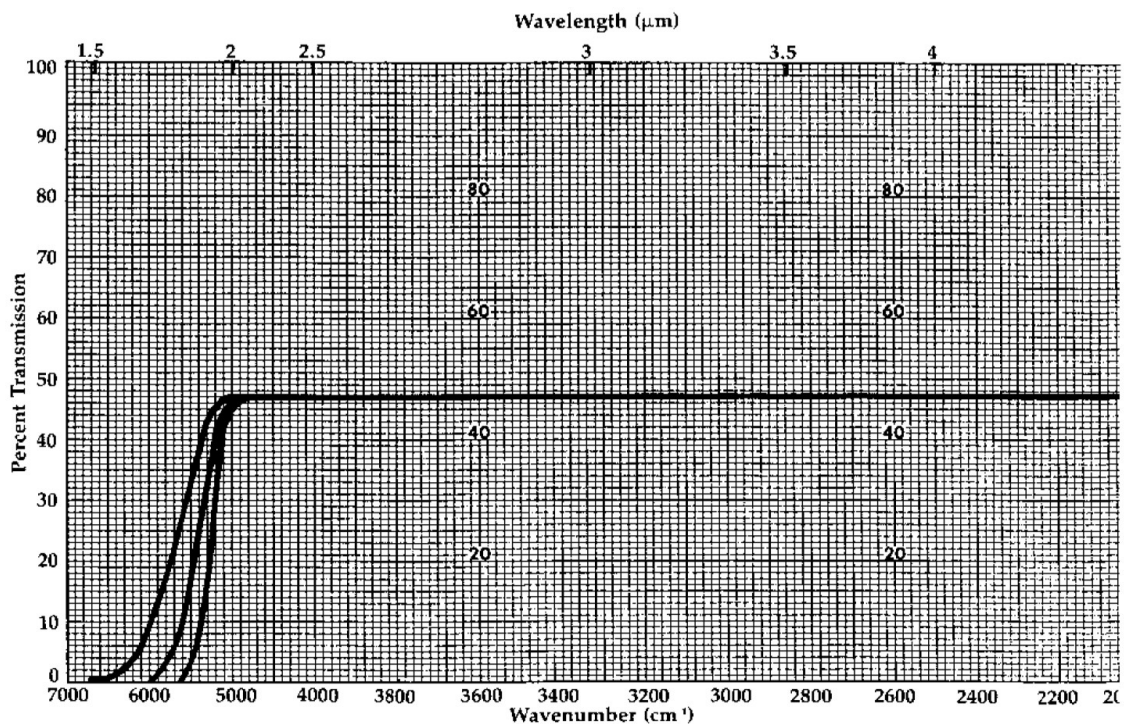


Abbildung A.7: Transmissionsspektrum von Germanium: Die Wellenzahl 3300 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge von ca. $3 \mu\text{m}$, 2000 cm^{-1} entspricht $5 \mu\text{m}$. Daten vom Hersteller.

Tabulated Data in Percent for Germanium Thicknesses of 1, 5, and 10mm are Given in the Following Table at 25°C

Wave-length (μm)	n	a	Thickness = 1.0mm			Thickness = 5.0mm			Thickness = 10.0mm		
			Refl.	Abs.	Trans.	Refl.	Abs.	Trans.	Refl.	Abs.	Trans.
2.5	4.0653	.0047	53.59	0.05	46.36	53.52	0.23	46.25	53.43	0.47	46.11
3.0	4.0446	.0047	53.38	0.05	46.57	53.31	0.23	46.46	53.22	0.47	46.32
4.0	4.0255	.0047	53.19	0.05	46.77	53.11	0.23	46.65	53.02	0.47	46.51
5.0	4.0170	.0051	53.10	0.05	46.85	53.02	0.25	46.73	52.92	0.51	46.57
6.0	4.0122	.0068	53.04	0.07	46.89	52.94	0.34	46.73	52.80	0.68	46.52
7.0	4.0092	.0107	52.99	0.11	46.90	52.83	0.53	46.64	52.63	1.06	46.32
8.0	4.0074	.0150	52.96	0.15	46.89	52.73	0.74	46.53	52.44	1.48	46.08
8.5	4.0067	.0150	52.95	0.15	46.90	52.72	0.74	46.53	52.44	1.48	46.09
9.0	4.0061	.0178	52.94	0.18	46.89	52.66	0.88	46.46	52.33	1.75	45.93
9.5	4.0056	.0195	52.92	0.19	46.88	52.62	0.96	46.41	52.26	1.91	45.83
10.0	4.0052	.0215	52.91	0.21	46.87	52.58	1.06	46.36	52.18	2.10	45.72
10.6	4.0048	.0270	52.89	0.27	46.84	52.47	1.33	46.19	51.98	2.62	45.40
11.0	4.0045	.0295	52.87	0.29	46.83	52.42	1.45	46.12	51.88	2.86	45.26
11.3	4.0043	.0340	52.85	0.34	46.81	52.34	1.67	45.99	51.72	3.28	45.00
11.5	4.0042	.056	52.77	0.56	46.68	51.93	2.72	45.35	50.95	5.28	43.76
11.7	4.0041	.130	52.49	1.28	46.23	50.65	6.08	43.27	48.67	11.41	39.92
11.9	4.0040	.200	52.22	1.96	45.82	49.55	9.03	41.42	46.86	16.45	36.69
12.0	4.0039	.170	52.33	1.67	46.00	50.01	7.79	42.20	47.60	14.37	38.03
12.3	4.0038	.140	52.45	1.38	46.18	50.49	6.51	43.00	48.39	12.17	39.44
12.7	4.0036	.133	52.47	1.31	46.22	50.60	6.21	43.19	48.58	11.64	39.78
13.0	4.0035	.160	52.37	1.57	46.06	50.16	7.37	42.47	47.85	13.65	38.50
13.3	4.0034	.225	52.13	2.20	45.68	49.17	10.04	40.79	46.28	18.09	35.62
14.0	4.0032	.149	52.41	1.47	46.13	50.33	6.90	42.77	48.14	12.84	39.02
14.1	4.0031	.147	52.41	1.45	46.14	50.36	6.81	42.82	48.20	12.69	39.11
15.0	4.0029	.385	51.54	3.70	44.76	47.03	15.94	37.03	43.29	27.08	29.63
15.6	4.0027	.605	50.79	5.68	43.53	44.69	22.76	32.55	40.60	36.15	23.25
16.0	4.0026	.530	51.04	5.02	43.94	45.42	20.58	34.00	41.37	33.40	25.22

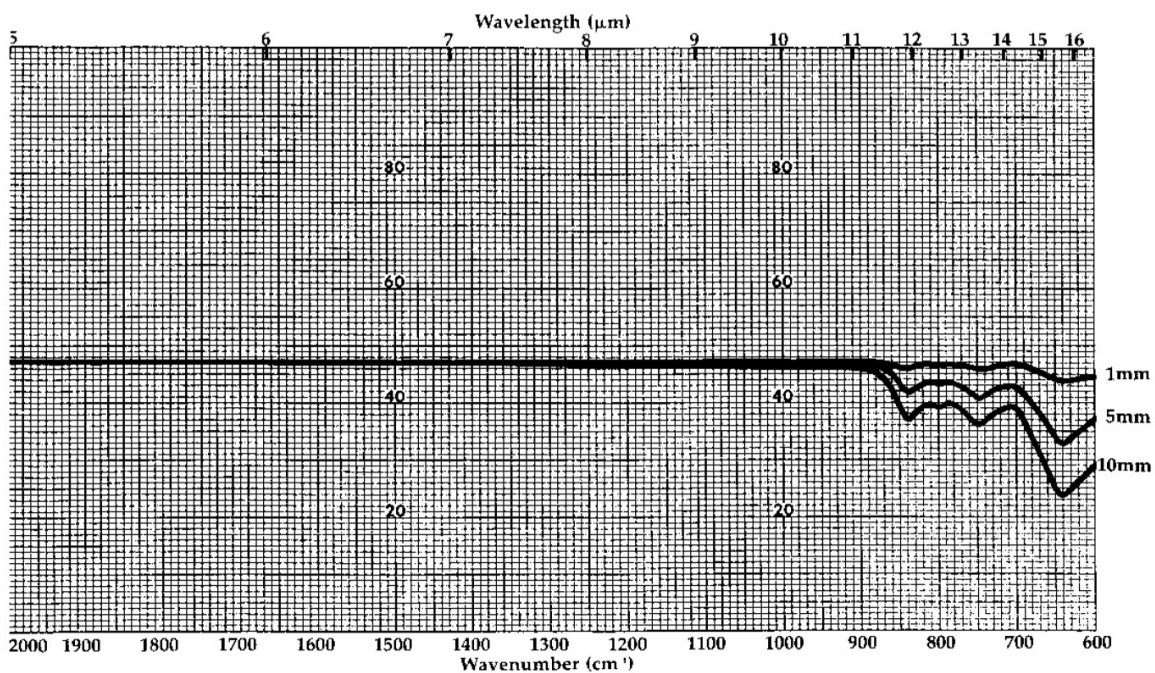


Abbildung A.8: Reflexionsgrade von Germanium: Unabhängig der Materialdicke wird über den gesamten IR-Bereich etwas mehr als die Hälfte der einfallenden Strahlung wieder reflektiert. Daten vom Hersteller.

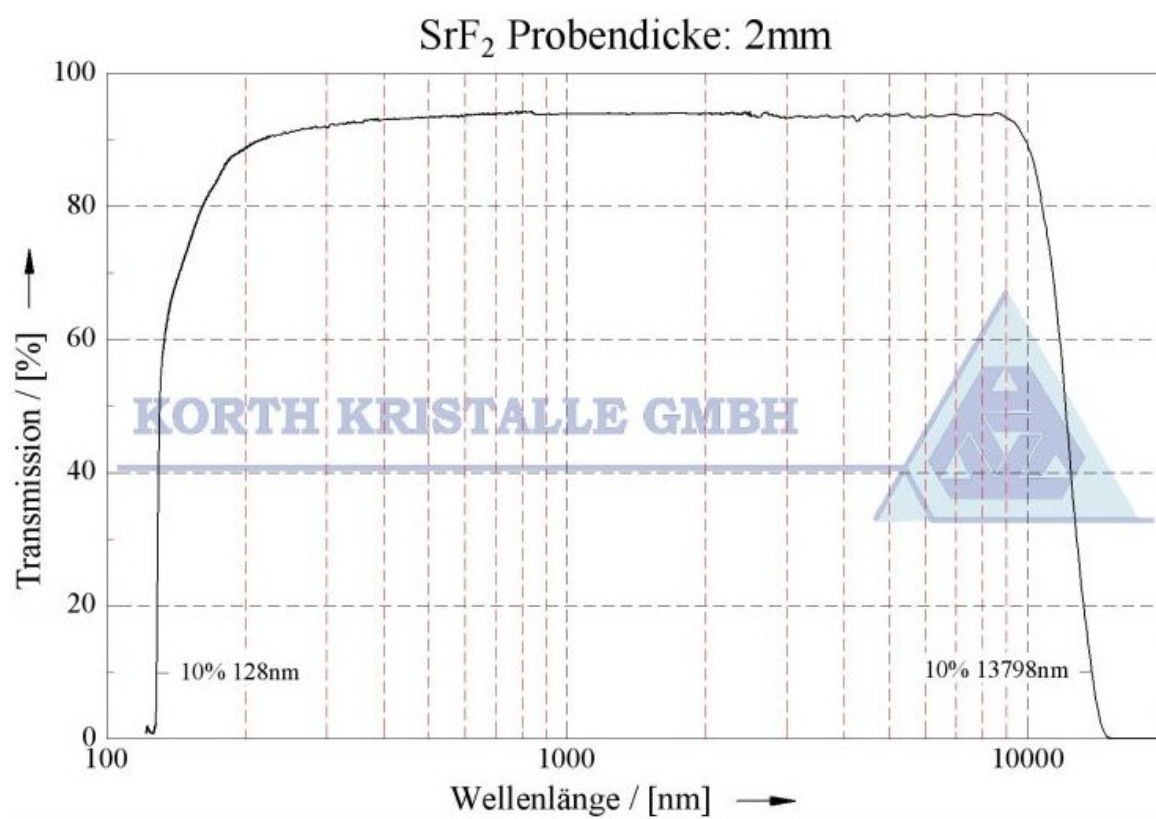


Abbildung A.9: Transmissionsspektrum eines 2 mm dicken Strontiumfluoridglases. Daten vom Hersteller.

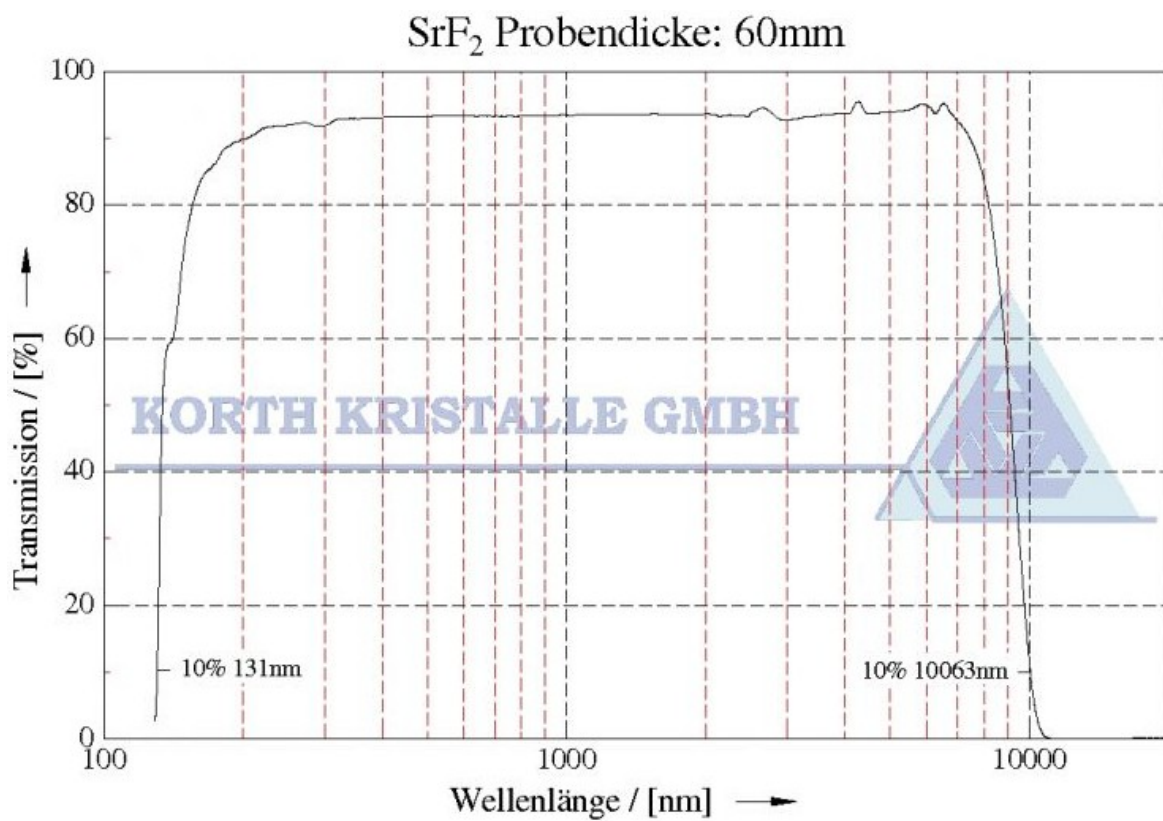


Abbildung A.10: Transmissionsspektrum eines 60 mm dicken Strontiumfluoridglases. Daten vom Hersteller.

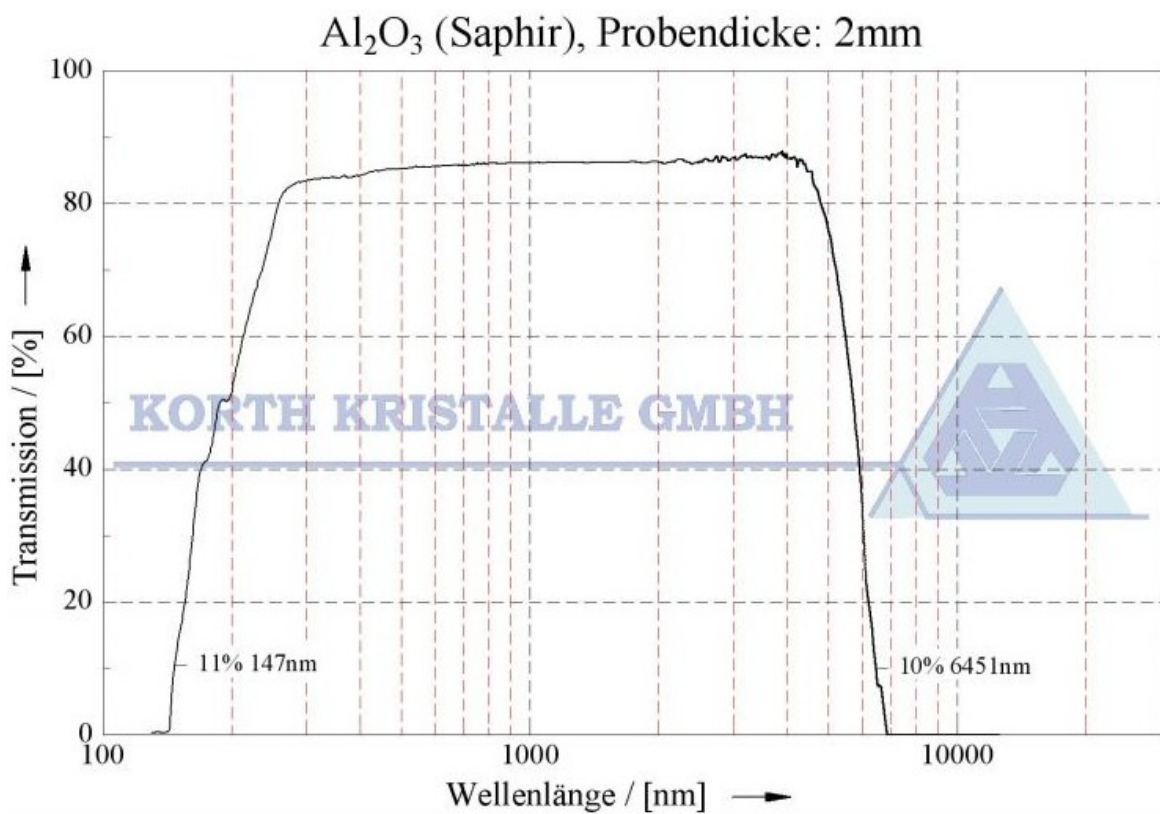


Abbildung A.11: Transmissionsspektrum eines 2 mm dicken Saphirglases. Daten vom Hersteller.

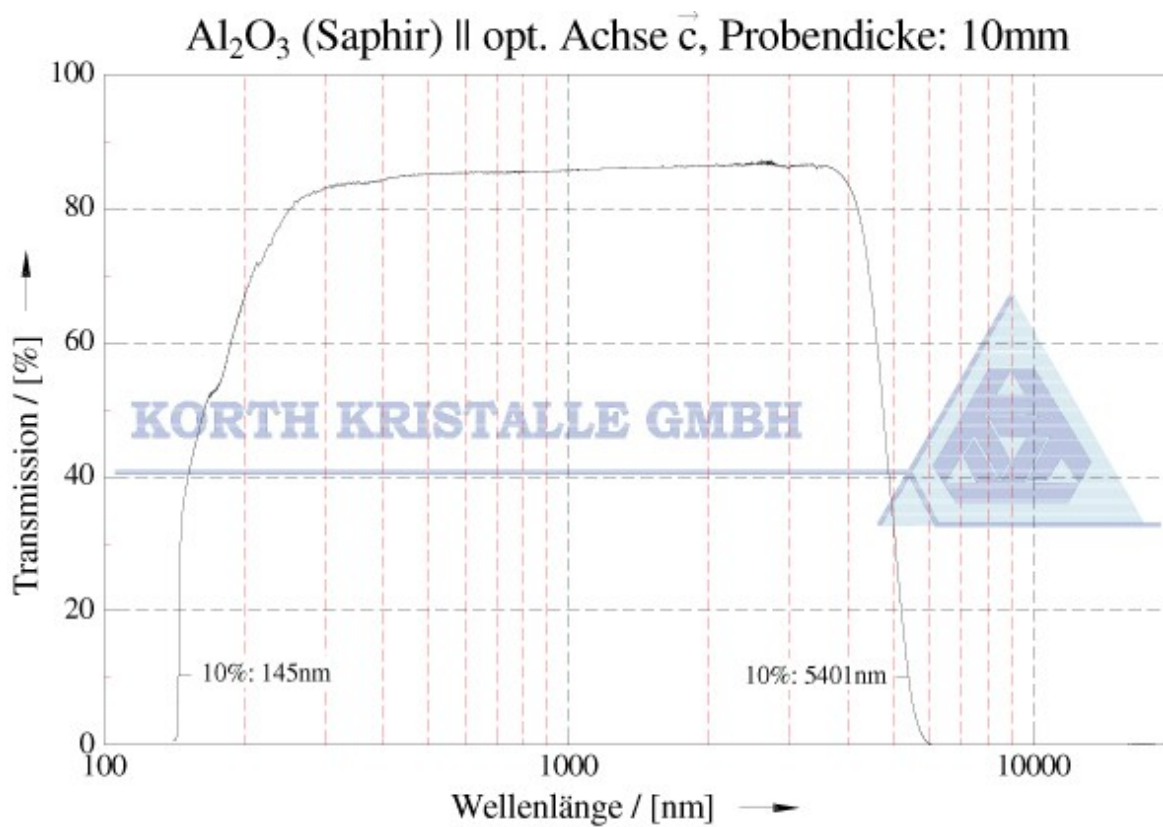


Abbildung A.12: Transmissionsspektrum eines 10 mm dicken Saphirglases. Daten vom Hersteller.

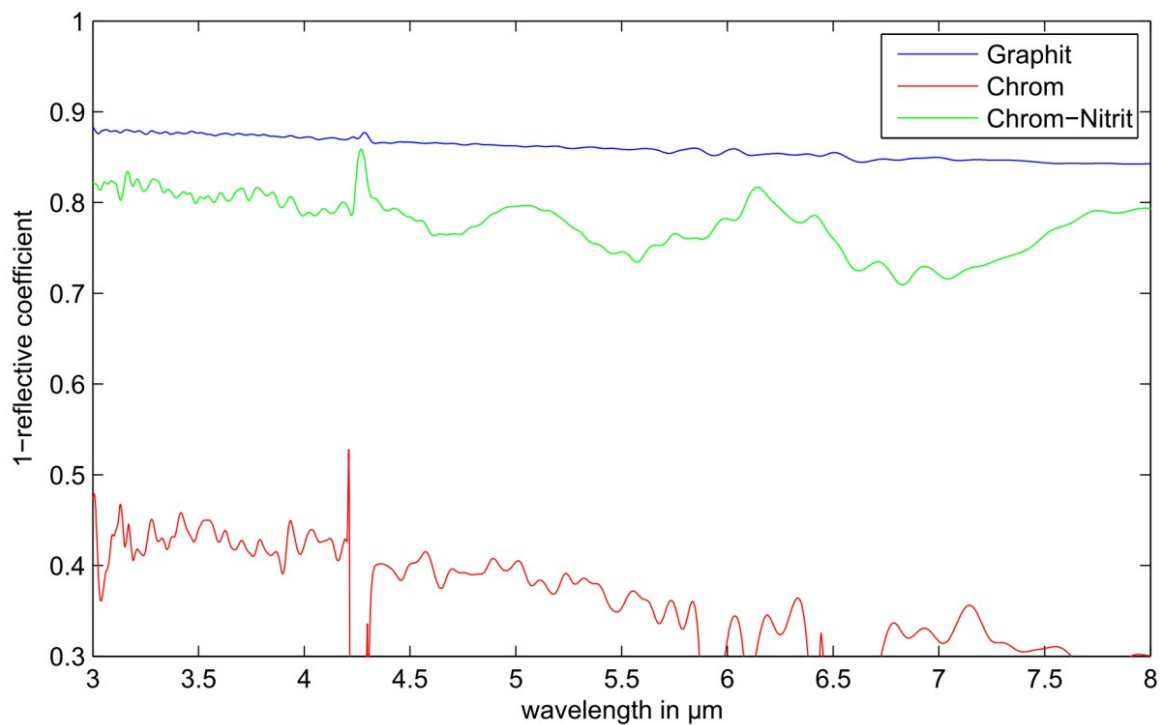
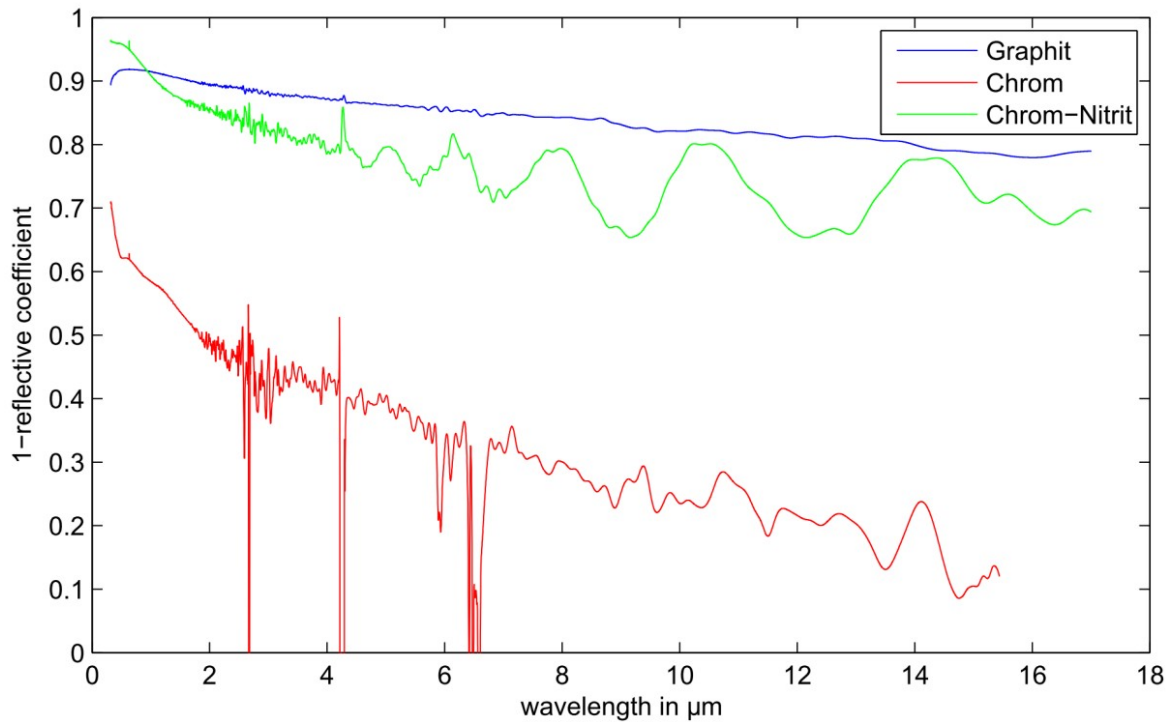


Abbildung A.13: Emissionsspektrum der Chrom- und Chromnitridschicht der verwendeten Substrate: Die IR-Kamera detektiert die Strahlung der Chromnitridschicht zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$. Das Emissionsspektrum ist aus dem Reflexionsspektrum berechnet worden, da die Materialien intransparent sind und daher $\varepsilon = 1 - \rho$ gilt. Die Reflexionsspektren wurden mit einer Messunsicherheit von ca. 5% in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE ermittelt.



Wissenschaftlicher Werdegang

PERSÖNLICHES

Martin Still

geboren am 20. Februar 1983
in Heidelberg

BERUFLICHER WERDEGANG

seit 09/2015

Entwicklungsingenieur

Sanofi-Aventis Deutschland GmbH, Frankfurt am Main

08/2010–08/2015

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Technische Thermodynamik

AKADEMISCHE AUSBILDUNG

10/2003–06/2010

Maschinenbaustudium

Technische Universität Darmstadt

Abschluss: Diplom-Ingenieur

06/2010

Diplomarbeit, Thema: *Auslegung und Aufbau eines Versuchsstandes zur Untersuchung der Kapillarkondensation in nanoporösen Gläsern*

05/2007

Studienarbeit, Thema: *Experimentelle Untersuchungen von Hochleistungsverdampfern für Wärmerohre in Raumfahrtanwendungen*

09/2008–04/2009

Auslandsstudium Japan

Nagaoka University of Technology

SCHULISCHE AUSBILDUNG

08/1999–06/2002

Gymnasiale Oberstufe

Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Frankfurt am Main

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

09/1993–06/1999

Gymnasiale Unter- und Mittelstufe

Taunusschule Königstein

