

Analyse geometrieabhängiger Verdunstungsraten in ungesättigter, konvektionsfreier Atmosphäre

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Katharina Máiréad Schweigler

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2017
Referent: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler
Korreferent: Prof. Dr. Andreas Guber

Kurzfassung

Die Abtrocknungsrate von Bauteilen ist eine wesentliche Eigenschaft im industriellen Umfeld, die bis dato in Experimenten untersucht und bewertet wird. Um Entwicklungszyklen zu verkürzen, ist die Verdunstungsrate flüssiger Medien auf speziellen Geometrien unter realen Bedingungen in einem frühen Entwicklungsstadium von besonderem Interesse. Dafür werden in der Regel entweder vereinfachte Modelle, die sphärische Formen voraussetzen bzw. nur in Mikrogravitationsbereichen gültig sind, oder aufwendige 3D-Simulationen verwendet. Für industrielle Zwecke ist allerdings eine effiziente Bewertung des Verdunstungsverhaltens unerlässlich. Phasenfeldmodelle bieten hier einen neuen Ansatz und die Möglichkeit, großskalige 3D-Simulationen bei geringem Rechenaufwand durchführen zu können. Dies wird durch die Berechnung der Phasenparameter ausschließlich in der diffusen Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Phasen erreicht.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Phasenübergangs von flüssig zu gasförmig aufgrund eines vorliegenden Konzentrationsgradienten als treibende Kraft in Simulation und Experiment. Für die Versuche wurde ein Versuchsstand entwickelt, der definierte und konstante Umgebungsbedingungen garantiert. Damit wurde das Verdunstungsverhalten von Tropfen auf ebenen Flächen, in Kanten und in Ecken sowie die Änderung der Verdunstungsrate mit dem Durchmesser und Füllstand von runden und quadratischen Kapillaren ermittelt. Des Weiteren werden Ergebnisse aus den Experimenten für die Kalibrierung und Validierung der in dieser Arbeit entwickelten Phasenfeldmodelle verwendet. Diese Modelle können für eine effiziente Bewertung des Phasenübergangs von flüssig zu gasförmig aufgrund eines vorliegenden Konzentrationsgradienten herangezogen werden. Neben dem Konzentrationsgradienten wird die Größe der flüssig/gasförmig Grenzfläche berücksichtigt. Zusätzlich wird der Diffusionsweg von der Grenzfläche bis zur Umgebungskonzentration in beengten Räumen

wie Spalten oder Löchern berechnet. Mit diesen Phasenfeldmodellen werden auch nicht-sphärische und unregelmäßige Formen, wie sie zum Beispiel durch den Einfluss von Gravitation entstehen, simuliert und bewertet.

Abstract

The drying rate of components is an essential property in the industrial environment. So far it is being investigated and evaluated in experiments. In order to shorten development cycles, it is of particular interest to know the evaporation rate of liquid media under real conditions and from special geometries at an early stage of development. Generally, either simplified models or elaborate 3D simulations are used. Nevertheless, simplified models require spherical shapes or are valid only under micro gravity conditions. However, an efficient evaluation of the evaporation behavior is essential for industrial purposes. Phase-field models offer a new approach and the possibility to perform large-scale 3D simulations with low computational effort. This is achieved by the calculation of the phase parameters exclusively in the diffuse interface between the different phases.

The main focus of this work is the investigation of the phase transition from liquid to gaseous due to a given concentration gradient as a driving force in simulation and experiment. For the experiments a test stand was developed which guarantees defined and constant ambient conditions. Using this test stand the evaporation behavior of drops on flat surfaces, in edges and corners was determined. Furthermore, the change in the evaporation rate with the diameter and filling level of round and square capillaries was investigated. Results from the experiments were used for the calibration and validation of the phase-field models developed in this thesis. These can be used for an efficient evaluation of the phase transition from liquid to gaseous due to a given concentration gradient. Besides the concentration gradient, these models take into account the size of the liquid/gaseous interface. In narrow spaces such as gaps or holes the diffusion path from the interface to the ambient concentration is calculated and considered, additionally. These phase-field models are also be used to simulate non-spherical and irregular shapes, for example, caused by the influence of gravity.

Danksagung

Diese Arbeit ist das Ergebnis vier herausfordernder und sehr ereignisreicher Jahre im Zentralbereich Forschung und Vorausbau der Robert Bosch GmbH. Sehr viele Menschen haben mich dabei in den unterschiedlichsten Weisen unterstützt und ich möchte mich bei ihnen allen herzlichst bedanken.

Bei Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler möchte ich mich für die Betreuung der Promotion, ihre hilfreichen Korrekturen, die Freiheit in der Ausführung meiner Arbeiten und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Guber für die Übernahme des Korreferendariats, aber auch für das Interesse an meiner Arbeit und den wertvollen Input bedanken.

Bei der Robert Bosch GmbH möchte ich mich für die Eröffnung der Möglichkeit zur Promotion in Zusammenarbeit mit dem IAM-CMS des KIT bedanken. Dabei möchte ich mich vor allem bei Steffen Seifritz für die Betreuung der Arbeit seitens der Robert Bosch GmbH, den wertvollen Austausch und die ausführlichen Korrekturen bedanken. Auch bei allen ehemaligen Kollegen aus ARC und ART möchte ich mich herzlichst für ihre Unterstützung durch technische Kompetenz und Feedback zum Thema Versuchsaufbau und -durchführung bedanken! Neben der immer freundlichen Atmosphäre war mir dies eine sehr große Hilfe. Meinen aktuellen Teams und Vorgesetzten in der EYF danke ich für die Freiheiten, die mir zum Beenden dieser Arbeit gegeben wurden.

Außerhalb dieser Gruppen möchte ich mich ganz besonders bei allen Doktoranden für die unzähligen aufmunternden Worte (Zitat Maira: "Just do it!") und tollen Aktionen innerhalb des Doktorandenprogramms bedanken. Ohne diesen Austausch und die verbindende Gemeinschaft im Doktorandenprogramm wäre das erfolgreiche Beenden dieser Arbeit deutlich schwieriger geworden.

Des Weiteren gilt mein Dank allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des IAM-CMS für die gute Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussio-

nen zum Thema Simulation mit Hilfe der Phasenfeldmethode und Pace3D im Speziellen. Insbesondere möchte ich mich hier für die Unterstützung bei Programmierarbeiten bei Michael Selzer bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie, meinen Freunden, meinen ehemaligen Kommilitonen und unseren ehrenamtlichen Babysittern. ;-) Allen voran möchte ich mich an dieser Stelle, bei meiner ehemaligen Kommilitonin und engen Freundin Katja bedanken. Ohne ihre Unterstützung zu allen Tages- und Nachtzeiten, in allen Situationen und allen Phasen der Promotion wäre diese sicherlich nicht möglich gewesen!

Ebenso wie Katja möchte ich auch Eva und Dina für das äußerst schnelle und aufmerksame Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit bedanken.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für ihren unerschütterlichen Glauben an einen erfolgreichen Abschluss der Promotion und ihre Unterstützung in allen Lebenslagen von Herzen bedanken.

Den größten Dank möchte ich meinem lieben Mann Sven und meiner Tochter Maileen aussprechen. Ich danke ihnen von ganzem Herzen für ihr Verständnis, ihre unendliche Geduld, für ihren Verzicht und die beispiellose Unterstützung, die ich in den letzten Monaten erfahren durfte.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	3
1.3	Aufbau der Arbeit	4
2	Grundlagen	7
2.1	Nomenklatur	7
2.1.1	Mathematische Formulierungen	7
2.1.2	Entdimensionalisierung	7
2.1.3	Tropfennomenklatur	8
2.1.4	Kapillarnomenklatur	9
2.2	Physikalische Grundlagen	11
2.2.1	Benetzung	11
2.2.2	Phasenübergang	19
2.2.3	Stofftransport	21
2.3	Modellierung	26
2.3.1	Verdunstung von Tropfen	26
2.3.2	Verdunstung in Kapillaren	31
2.4	Phasenfeldmethode	37
2.4.1	Beschreibung des diffusen Phasenübergangs	39
2.4.2	Randbedingungen	42
2.4.3	Gravitation	44
2.4.4	Volumenerhaltung	44

3	Experimentelle Methoden	45
3.1	Messverfahren	45
3.1.1	Messung der relativen Luftfeuchtigkeit	45
3.1.2	Messung des Kontaktwinkels	47
3.1.3	Messung des Massenverlustes während der Verdunstung	49
3.2	Materialien	51
3.2.1	Medien	51
3.2.2	Substrate für die Beobachtung einzelner Tropfen	52
3.2.3	Kapillaren	54
3.3	Probenvorbereitung	56
3.3.1	Substrate	56
3.3.2	Kapillaren	56
3.4	Versuchsaufbau und Durchführung	57
3.4.1	Messaufbau "Substrat"	57
3.4.2	Messaufbau "Geometrie"	59
3.4.3	Messaufbau "Kapillare"	61
3.4.4	Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit	62
4	Numerische Methoden	63
4.1	Basismodell für Tropfenverdunstung	64
4.1.1	Treibende Kraft für den Phasenübergang flüssig/gasförmig	66
4.1.2	Simulationsablauf des Tropfenverdunstungsmodells	70
4.2	Kapillarverdunstung	72
4.2.1	Treibende Kraft bei Kapillarverdunstung	76
4.2.2	Simulationsablauf des Kapillarverdunstungsmodells	77
4.3	Pinningmodelle	80
4.3.1	Berechnung des aktuellen Kontaktwinkels	80
4.3.2	Messung des aktuellen Kontaktwinkels	82
4.3.3	Kontaktwinkelhysterese	84
4.3.4	Simulationsablauf	85

5	Ergebnisse & Diskussion	87
5.1	Einfluss der Grenzflächengröße (Tropfenverdunstung)	88
5.1.1	Variation des Kontaktwinkels	89
5.1.2	Variation der Oberflächengeometrie	94
5.1.3	Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit	101
5.2	Einfluss von Pinning (Tropfenverdunstung)	103
5.2.1	Entwicklung des Kontaktradius und des Kontaktwinkels während der Verdunstung im CCA, CCR und Mixed Modus	103
5.2.2	Entwicklung des Tropfenvolumens während der Ver- dunstung im CCA, CCR und Mixed Modus	110
5.2.3	Einfluss der Gravitation auf die Lebensdauer von Trop- fen im CCR bzw. CCA Modus	112
5.3	Einfluss des Diffusionswegs (Kapillarverdunstung)	115
5.3.1	Experimentelle Ergebnisse zu Kapillarverdunstung . . .	116
5.3.2	Modellansätze	125
5.3.3	Validierung der Modelle für runde Kapillaren	128
5.3.4	Validierung der Modelle für quadratische Kapillaren . .	130
5.3.5	Anwendung der Modelle auf quadratische Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern	133
5.3.6	Anwendung der Modelle auf Kapillaren mit polygona- lem Querschnitt	137
6	Zusammenfassung & Fazit	147
6.1	Zusammenfassung	147
6.1.1	Tropfenverdunstung	147
6.1.2	Kapillarverdunstung	149
6.2	Fazit	150
7	Ausblick	153

A	Anhang	155
A.1	Einfluss von Isolation auf die Verdunstungsrate	155
A.2	Dokumentation Versuchsstand und Materialien	157
A.3	Ostwald–Reifung	161
A.3.1	Messaufbau "geschlossenes System"	161
A.3.2	Vergleich von Experiment und Simulation	163
A.4	Kalibrierfunktionen für die 3D Winkelmessung	165
A.5	Verdunstung von salzhaltigen Lösungen	166
A.5.1	Einfluss der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von ebenen Grenzflächen	166
A.5.2	Einfluss der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von liegenden Tropfen	168
A.5.3	Simulation des Einflusses der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von liegenden Tropfen	170

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

A	Fläche	m^2
a	Gradientenenergiedichte	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}^2)$
a^*	Sättigungskoeffizient	–
A_q	Querschnittsfläche	m^2
b	Eckenanzahl	–
Bo	Bond-Zahl	–
c	Konzentration	kg/m^3
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d	Innendurchmesser oder Innenkantenlänge einer Kapillare	mm
F	Energiedichtefunktional	J
f	freie Energiedichte	kg/ms^2
H	Höhe	m
h	Interpolationsfunktion für physikalische Eigenschaften in der diffusen Grenzfläche verschiedener Phasen	–
J	Teilchenstromdichte	$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
L	Länge eines Fluidfingers	m
M	molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
n	Teilchenanzahl	mol
n_z	Zellenanzahl	Zellen
p	Druck	Pa

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

R	(Basis-) Radius	m
r_d	Krümmungsradius von Ecken	m
r_K	Krümmungsradius	m
Ra	Rayleigh-Zahl	–
RH	relative Luftfeuchtigkeit	%
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
t_{max}	Lebensdauer von Tropfen	s
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
V_m	molares Volumen	m ³ /mol
w	Potentielle Energiedichte	kg/s ²
x	Hochachse im kartesischen Koordinatensystem und Abstand einer Grenzfläche zum Eingang einer Kapillare	m
y	Querrichtung im kartesischen Koordinatensystem	m
z	Längsrichtung im kartesischen Koordinatensystem	m
α	Öffnungswinkel von Ecken in einer Kapillare	Grad
α_w	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)
β_c	konzentrationsbedingter Ausdehnungskoeffizient	1/K
β_w	Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
ε	Parameter, der die Breite der diffusen Grenzfläche beschreibt	m
γ	Grenzflächenenergie bzw. -potential	N/m
λ	charakteristische Länge oder Grenzflächenbreite	m
λ_c	kritische charakteristische Länge	m
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ϕ	Phasenfeldvariable	–
ρ	Dichte	kg/m ³

τ	kinetischer Koeffizient	kg / (m ² s)
θ	Kontaktwinkel	Grad
Ω	Körper bzw. Simulationsgebiet	–
ξ	Grenzflächenabstandskoeffizient	1/m

Indizes

0	Anfangszustand
<i>a</i>	aktuell
<i>F</i>	Fortschreit-
<i>fl</i>	flüssig / Flüssigkeit
<i>g</i>	gasförmig / Gas
<i>i</i>	initial
<i>M</i>	Meniskus
<i>p</i>	partial
<i>R</i>	Rückzugs-
<i>S</i>	Substrat
<i>s</i>	gesättigt
<i>v</i>	verdunstet
α	Phase α bzw. flüssige Phase
β	Phase β bzw. gasförmige Phase

Konstanten

π	Kreiszahl: 3,14	–
<i>g</i>	Erdbeschleunigung: 9.81	m/s ²
R_0	universelle Gaskonstante: 8.3144598	J/(mol K)

Abkürzungen

CCA	Modus mit konstantem Kontaktwinkel (Constant Contact Angle)
CCR	Modus mit konstantem Kontaktradius (Constant Contact Radius)
Qd	Kapillare mit quadratischem Querschnitt (d steht für den Durchmesser)
Rd	Kapillare mit rundem Querschnitt (d steht für den Durchmesser)

Bezeichnungsgrundsätze

x	skalare Größe
\mathbf{x}	Vektor
\mathbf{n}	Normalenvektor
\mathbf{X}	Matrix
\bar{x}	Mittelwert einer skalaren Größe
\dot{x}	zeitliche Ableitung
Δx	Differenz
∇c	Gradient einer Größe als räumliche Ableitung
$\nabla \cdot c$	räumliche Divergenz einer Größe
x^*	dimensionslose Größe
x_0	Referenzvariable

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Verdunstung flüchtiger Flüssigkeiten von Oberflächen und aus beengten Räumen, von Bohrlöchern über Spalte bis hin zu dünnen Kapillaren, ist im industriellen Umfeld von besonderem Interesse. Besonders für die treffsichere Bewertung des Abtrocknungsverhaltens von Bauteilen nach der Reinigung oder Beschichtung mit einem Lack oder von porösen Materialien [1], für das Ermitteln der Feuchtebelastung von korrosiven Medien ausgesetzten Bauteilen oder für die Effektivität von Mikroverdunstern [2] ist die Kenntnis des speziellen Verdunstungsverhaltens essentiell. Auch die wissenschaftliche Welt beschäftigt sich seit über einem Jahrhundert mit der Untersuchung der Verdunstungsrate von Tröpfchen [3, 4] und mit der Frage, wie sich die Verdunstungsrate von runden Röhrchen bezüglich deren Füllhöhe ändert [5]. Seit diesem Jahrhundert tritt die Frage, wie sich die Verdunstungsrate für quadratische im Vergleich zu runden Kapillaren verhält [6, 7] in den Vordergrund.

Im Falle der Tröpfchenverdunstung beschränken sich Untersuchungen und Modelle bisher auf Tröpfchen, deren Form zu jedem Zeitpunkt Teil einer perfekt sphärischen Kugel ist [8, 9]. Dies ist allerdings nur bei sehr kleinen Tröpfchen der Fall, deren Form von der Erdbeschleunigung kaum beeinflusst wird. Dadurch ist die Tropfenform geometrisch eindeutig durch ihr Volumen und den sich einstellenden Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und fester Oberfläche bestimmt. In den letzten Jahrzehnten wurden daher hauptsächlich Modelle für die Tropfenverdunstung von sphärischen Tröpfchen diskutiert [10, 11, 12]. Der Einfluss der Erdbeschleunigung auf die Oberflächenform und somit auf die Verdunstungsrate oder andere Tropfenformen als Kugelsegmente wurde bislang kaum behandelt. Da die Form von größeren Tropfen zudem vom Dichteunterschied zwischen den

beiden Medien (zum Beispiel zwischen Wasser und Luft) abhängt, sind für größere Tropfen 3D Simulationen notwendig.

Diese eignen sich ebenfalls, um die Verdunstungscharakteristika von Kapillaren beliebiger Querschnittsform zu untersuchen. Hier gelten die gleichen Einflussfaktoren auf die Oberflächenform der Flüssigkeit wie bei Tropfen. Ähnlich wie bei der Tröpfchenverdunstung sind analytische Modelle bislang auf wenige Geometrien limitiert. Bis heute wurden vor allem experimentelle [13] und analytische [14] Untersuchungen der Verdunstungsrate von quadratischen Kapillaren veröffentlicht.

Im Zusammenhang mit Verdunstungsphänomenen von beliebig geformten Grenzflächen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten eine breite Palette von 3D Simulationsmodellen vorgestellt [15, 16, 17]. Während frühe Ansätze mit aufwändigen Molecular Dynamics Simulationen [18, 19] auf sehr kleine Volumina beschränkt sind, werden Phasenfeldmodelle [20, 21, 22, 23] immer mehr das Werkzeug der Wahl für die Simulation von verdunstenden Mikro- und Millimeter großen Tröpfchen: Unter anderem wurden Phasenfeldmethoden dafür genutzt, den Einfluss der thermischen Marangoni-Konvektion auf das Verdunstungsverhalten von flüssig/gasförmig Grenzflächen durch Kopplung des Phasenfeldmodells an Navier-Stokes-Gleichungen zu untersuchen [24, 25]. Des Weiteren wurde ein Phasenfeldansatz mit Wärme- und Strömungsgleichungen eingeführt, der auf einem modifizierten Cahn-Hilliard-Modell basiert [26]. Bei diesem werden ebenfalls Phasenänderungen und Oberflächenspannungseffekte an der flüssig/gasförmig Grenzfläche von reinen Medien betrachtet, wie es auch bei einigen Phasenfeld-Lattice-Boltzmann Modellen [27, 28] der Fall ist. All diese Methoden haben gemein, dass sie möglichst viele Effekte berücksichtigen. Dadurch sind sie sehr genau, aber auch rechnerisch aufwendig, was wiederum zu langen Simulationszeiten führt.

Ziel dieser Arbeit ist daher, den Mangel an einfachen, effizienten Modellen zu beseitigen, die die Verdunstungsrate von beliebigen Grenzflächengeometrien auf flachen Oberflächen und in Kapillaren beschreiben. Als Basis eignen sich vor allem Phasenfeldmodelle, die auf dem Allen-Cahn Ansatz basieren [29] und eine Kontaktwinkelrandbedingung [30] einschließen.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Einwirkdauer von wässrigen Medien für charakteristische Geometriemerkmale experimentell und numerisch untersucht werden.

Folgende Themen sind zu bearbeiten:

- Identifizierung von relevanten/kritischen Oberflächengeometrien für die Bewertung der Feuchtigkeitsbelastung
- Aufbau eines Prüfstands zur Feuchteüberwachung von Testgeometrien
- Durchführung von Versuchen und Ableitung von Parametern zur Validierung der Belastungssimulation an einem Beispielwerkstoff
- Erstellung eines Verdunstungsmodells speziell für Vertiefungen und Spalte
- Numerische Formulierung eines orts- und zeitaufgelösten Modells
- Integration der Modellformulierung in die Phasefeldmethode unter Berücksichtigung der für die Verdunstungssimulation relevanten Parameter
- Anwendung des numerischen Modells auf ausgewählte Geometrien
- Abgleich der numerischen und experimentellen Ergebnisse
- Auswertung der Ergebnisse und Bewertung hinsichtlich allgemein gültiger Verdunstungsraten

Der Fokus soll auf dem Grundlagenverständnis des Verdunstungsverhaltens von Medien an beispielhaften und kritischen Stellen eines Bauteils liegen, z. B. ebenen Flächen, Kanten, Kavitäten oder Löchern.

Forschungsfragen

- Welchen Einfluss hat die Grenzflächengröße und Substratgeometrie auf die Verdunstungsrate geringer Flüssigkeitsmengen?
- Wie schnell verdunstet Wasser aus verschiedenen großen Kapillaren?
- Welche geometrischen Parameter beeinflussen die Verdunstung von Fluiden in beengten Räumen besonders?
- Können allgemein gültige Richtlinien für ein schnelles Abtrocknen von Bauteilen abgeleitet werden?
- Bietet die Phasenfeldmethode die Möglichkeit zur effizienten Berechnung von Verdunstungsraten?

1.3 Aufbau der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen zu dieser Arbeit erläutert. Dazu werden zuerst mathematische Formulierungen, die Entdimensionierung und die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur von Tropfen und Kapillaren eingeführt. Im Anschluss werden allgemeine physikalische Grundlagen bezüglich Benetzung, Phasenübergang und Stofftransport vorgestellt. Darauf folgt der Stand der Technik für die Modellierung von Tropfen und Kapillarverdunstung und die Grundlagen der hier verwendeten Phasenfeldmethode vom Typ Allen-Cahn für 2-Phasen-Systeme.

Kapitel 3 umfasst alle in dieser Arbeit genutzten experimentellen Methoden. Hier werden zunächst die Messverfahren erläutert, bevor die verwendeten Materialien und ihre Vorbereitung für die Versuche vorgestellt werden. Zuletzt werden in diesem Kapitel die verschiedenen Messaufbauten und die prinzipielle Versuchsdurchführung für die Tropfenbeobachtung in offenen und geschlossenen Systemen sowie die Verdunstung aus Glaskapillaren beschrieben.

In Kapitel 4 folgt das Pendant zu Kapitel 3 für die Simulationsmethoden. Aufbauend auf dem in Kapitel 2 vorgestellten Phasenfeldmodell werden Modelle entwickelt, die Verdunstung aufgrund eines Konzentrationsgradienten an der

flüssig/gasförmig Phasengrenze im Softwareframework Pace3D beschreiben. Zunächst wird ein Modell entwickelt, das lediglich Grenzflächengröße und Konzentrationsgradient berücksichtigt und in dieser Arbeit für die Untersuchung von Tropfen mit unterschiedlichen Formen angewandt wird. Darauf aufbauend wird das Modell für Kapillarverdunstung entwickelt und um ein 1D-Diffusionsmodell für Kapillaren mit gleichbleibendem Querschnitt erweitert. Schließlich werden unterschiedliche Pinningmodelle vorgestellt, die das Anhaften der Dreiphasengrenze fest/flüssig/gasförmig, wie es bei realen Oberflächen auftritt, berücksichtigen.

Alle Ergebnisse dieser Arbeit aus Simulation und Experiment werden in Kapitel 5 zusammengefasst und diskutiert. Zuerst wird der Einfluss der Grenzflächengröße auf die Verdunstungsrate von einem, auf einem Substrat ruhenden, Tropfen untersucht. Dazu wird sowohl der Kontaktwinkel auf einem ebenen Substrat als auch die Geometrie des Substrates selbst variiert. Im zweiten Teil von Kapitel 5 wird das Verdunstungsverhalten von Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen analysiert. Hierzu werden runde und quadratische Kapillaren experimentell untersucht. Die Ergebnisse dienen zusätzlich zur Kalibrierung für die anschließend vorgestellten Modellansätze. Die Validierung erfolgt dann zunächst für das Verdunstungsverhalten von runden und danach von quadratischen Kapillaren. Im Anschluss werden die Modelle auf unterschiedlich große, quadratische Kapillaren angewandt und die Ergebnisse diskutiert. Zum Schluss werden Simulationen für Kapillaren mit stern-, tropfen- oder linsenförmigen Querschnitten sowie mit unterschiedlichen Rauigkeiten der Kapillarinnenwände durchgeführt.

Das Anhaften der Tripellinie, oder auch Pinning, wird im dritten Teil des Ergebniskapitels behandelt. Darin werden die unterschiedlichen Entwicklungen von Tropfenradius, Kontaktwinkel und Tropfenvolumen mit der Zeit für drei verschiedene Tropfenverdunstungsmodi vorgestellt: den Konstanten-Kontaktwinkel Modus, den Konstanten-Kontaktradius Modus und den Mixed Modus. Der Lebensdauerunterschied von Tropfen mit konstantem Kontaktwinkel oder Kontaktradius wird im letzten Abschnitt bezüglich des Einflusses der Schwerkraft auf die Tropfenform simuliert.

Diese Arbeit wird mit den Kapiteln Zusammenfassung und Fazit sowie dem Ausblick abgeschlossen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Themenbereiche Benetzung, Phasenübergang, Modellierung sowie der Simulationemethode mit Phasenfeldmodell erläutert. Dazu wird im folgenden Abschnitt zunächst die Nomenklatur für mathematische Formeln, Entdimensionalisierung, Tropfenformen und Kapillaren eingeführt.

2.1 Nomenklatur

2.1.1 Mathematische Formulierungen

In dieser Arbeit stehen normal gedruckte römische und griechische Buchstaben für einzelne Werte. Dick gedruckte Buchstaben sind mehrdimensional, wobei kleine Buchstaben Vektoren und große Buchstaben Matrizen darstellen. Die Differenz zwischen zwei Grenzwerten x_1 und x_2 wird mit Δx gekennzeichnet und der Mittelwert über die Werte x_1, \dots, x_n wird mit \bar{x} abgekürzt. Des Weiteren wird die totale Ableitung einer Größe c im Allgemeinen mit $\frac{dc}{dx}$, die partielle Ableitung mit $\frac{\partial c}{\partial x}$ und die Ableitung nach der Zeit mit \dot{c} bezeichnet. ∇c steht für den Gradienten einer Größe als räumliche Ableitung und $\nabla \cdot c$ für dessen räumliche Divergenz. Dementsprechend wird die Divergenz vom Gradienten einer Größe c ($\nabla \cdot \nabla c$) mit Δc abgekürzt.

2.1.2 Entdimensionalisierung

Für die dimensionslose Berechnung werden dimensionsbehaftete Werte wie x_1 mit Hilfe von Referenzvariablen wie x_0 entdimensionalisiert, wodurch dimensionslose Größen wie x_1^* entstehen. Dabei ist es wichtig, alle Parameter des physi-

kalischen Gleichungssystem mit den gleichen Referenzvariablen, wie zum Beispiel einzelnen Werten in SI-Einheiten, zu entdimensionalisieren.

2.1.3 Tropfenomenklatur

Das hier beschriebene System besteht aus einer festen Substratoberfläche, einem flüssigen auf der Substratoberfläche ruhenden Tropfen und einer Gasphase. Abb. 2.1 a) zeigt einen 2D-Schnitt durch einen liegenden Tropfen und Abb. 2.1 b) zeigt die gleiche Szene in 3D. Dabei ist H die Höhe und R der Kontaktradius des Tropfens. Die Tripellinie markiert die 3-Phasen-Linie zwischen Gas, Flüssigkeit und Substrat. Der Tripelpunkt ist physikalisch nicht existent und markiert nur im 2D Schnitt den Punkt zwischen Gas, Flüssigkeit und Substrat. Die von der Tripellinie eingeschlossene Fläche, also die benetzte Fläche des Substrats, ist die Kontaktfläche. Der Kontaktwinkel θ bezeichnet den Winkel zwischen der Substratoberfläche und der Oberfläche des Tropfens an der Tripellinie. Die Tropfenoberfläche wird im Folgenden auch Grenzfläche genannt und hat die Fläche A . Die Krümmung der Oberfläche wird durch den Krümmungsradius r_K beschrieben. Dieser wird vom geometrischen Mittelpunkt des Kugelsegments aus gemessen. Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Größen ist in Abschnitt. 2.2.1 zu finden.

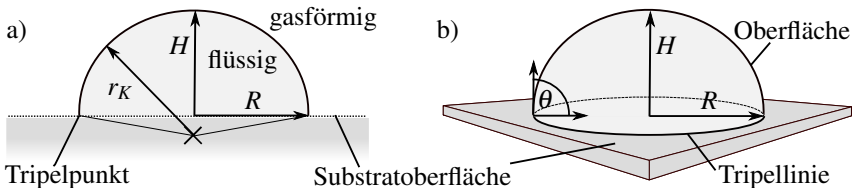


Abbildung 2.1: Nomenklatur eines ruhenden Tropfens in 2D und 3D.

2.1.4 Kapillarnomenklatur

In einer Kapillare findet sich ein ähnliches System wie im obigen Abschnitt wieder, siehe Abb. 2.2 links Kapillare mit und rechts ohne Fingerbildung. Die Wände der Kapillare sind hier rechts und links in grau dargestellt. In der Kapillare befindet sich eine Flüssigkeit, die mit der Kapillaroberfläche einen Kontaktwinkel θ ausbildet und an ein Gas grenzt. Die gekrümmte Oberfläche wird als Meniskus bezeichnet und hat einen Krümmungsradius von r_K und eine Meniskushöhe H_M . Am oberen Ende befindet sich der offene Eingang der Kapillare. Von dort wird der jeweilige Oberflächenabstand x gemessen. Abb. 2.2 zeigt eine Kapillare mit Fingerbildung. Das heißt, dass Flüssigkeit durch Kapillarkräfte an den Innenwänden der Kapillare hoch gezogen wird. Die Länge dieser Flüssigkeitsfinger wird im Folgenden als L bezeichnet.

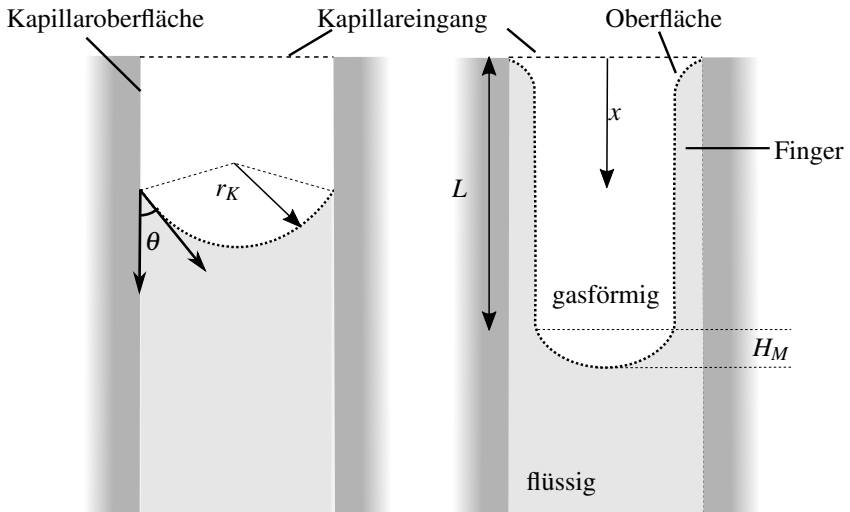


Abbildung 2.2: Nomenklatur von Kapillaren ohne und mit Fingerbildung.

Abb. 2.3 zeigt die Querschnitte einer runden und einer quadratischen Kapillare ohne Flüssigkeit und der Querschnittsfläche A_q (heller Bereich). d bezeichnet jeweils den Innendurchmesser der runden Kapillaren bzw. die Länge einer In-

nenwand oder innere Kantenlänge einer quadratischen Kapillaren. Bei der quadratischen Kapillare gibt α den Öffnungswinkel und r_d den Kantenradius der Ecken an. Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Größen ist in Abschnitten 2.2.1 und 5.3 zu finden.

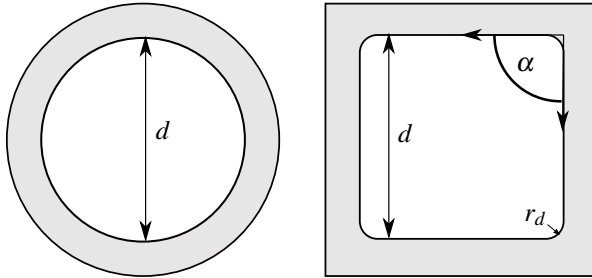


Abbildung 2.3: Nomenklatur des Querschnitts einer runden und einer quadratischen Kapillare.

2.2 Physikalische Grundlagen

2.2.1 Benetzung

Die Benetzbarkeit von Oberflächen durch ein bestimmtes Medium hängt von den Eigenschaften des Mediums, der Oberfläche und deren Beschaffenheit ab. Die Benetzbarkeit von Oberflächen kann mit Hilfe des am weitesten verbreiteten Maßes, dem Kontaktwinkel, beschrieben werden. Überall dort, wo zwei nicht mischbare Fluide (gasförmige oder flüssige Phasen) auf eine feste Oberfläche treffen, bildet sich immer ein Kontaktwinkel aus. Der Kontaktwinkel θ ist definiert als der Winkel zwischen der Fläche, auf der sich ein das Fluid befindet, und der Tangente zur Fluidoberfläche an der Dreiphasenlinie, wie in Abb. 2.4 im 2D-Schnitt dargestellt. Dabei gilt, je kleiner der Kontaktwinkel, desto besser die Benetzbarkeit. Trifft eine kleine Menge an Flüssigkeit auf eine ebene Oberfläche, bildet sich wie in Abb. 2.4 a) meistens eine Tropfenform. Ist die Flüssigkeitsmenge zwischen zwei Platten geringen Abstands oder in einer Kapillare eingeschlossen, wie in Abb. 2.4 b), bildet die Grenzfläche zwischen Fluid 1 und Fluid 2 einen Meniskus (griechisch "Halbmond"). Die Ausprägung und Richtung (konvex oder konkav) ist dabei vom Kontaktwinkel zwischen Fluid 1, Fluid 2 und fester Oberfläche abhängig.

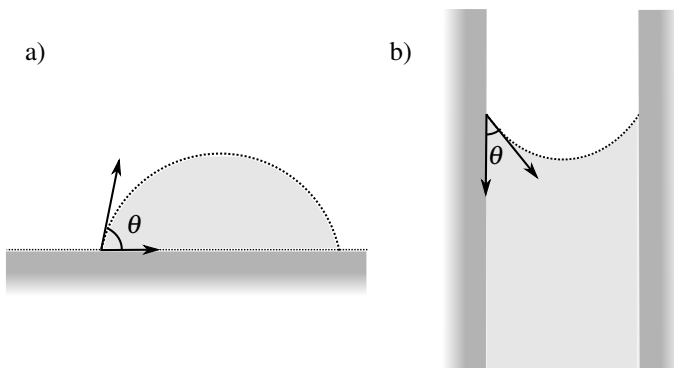


Abbildung 2.4: Kontaktwinkel a) eines Tropfens auf ebener Fläche und b) eines Meniskus in einer Kapillare.

Grundsätzlich kann zwischen mehreren Zuständen der Benetzung unterschieden werden: zum Beispiel vollständige, partielle und keine Benetzung. Vollständige Benetzung bedeutet, dass die Flüssigkeit sich komplett über dem Substrat ausbreitet, was einem Kontaktwinkel von $\theta \approx 0^\circ$ entspricht, Abb. 2.5 a). Im Idealfall entsteht auf einer ausreichend großen Oberfläche ein monomolekularer Film. Keine Benetzung bedeutet, dass die Flüssigkeit die Oberfläche nur an einem einzigen Punkt berührt und im Falle der Abwesenheit von Gravitation eine runde Kugel bildet, Abb. 2.5 e). Hier gilt ein Kontaktwinkel von $\theta = 180^\circ$. Von partieller Benetzung spricht man in dem Kontaktwinkelbereich zwischen 0° und 180° . Diese kann wiederum in drei Arten unterteilt werden. Bei schlechter Benetzung liegt ein Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ vor (Abb. 2.5 d), bei mittlerer ist der Kontaktwinkel etwa $\theta \approx 90^\circ$ (Abb. 2.5 c) und bei guter Benetzung ist der Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ (Abb. 2.5 b). In Bezug auf Wasser wird gute Benetzung auch hydrophil und schlechte Benetzung hydrophob genannt.

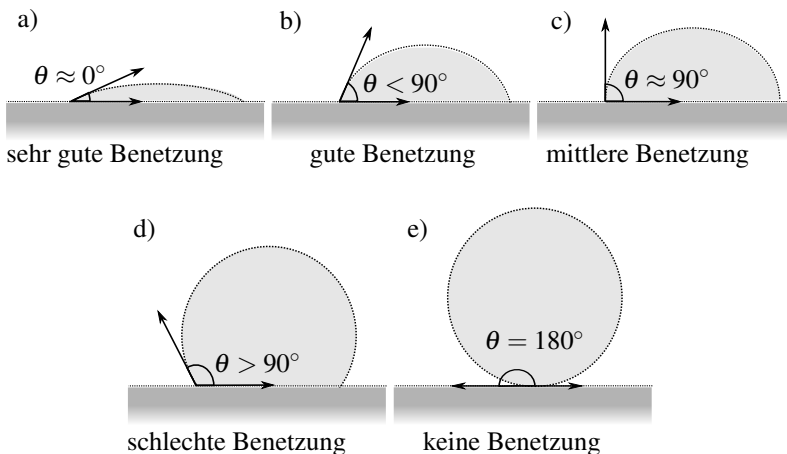


Abbildung 2.5: Benetzungsarten einer Flüssigkeit auf einer ebenen Oberfläche.

Mit Hilfe der Young'sche Gleichung [31] kann der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\gamma_{\alpha\beta}$, der Oberflächenenergie des

Festkörpers $\gamma_{\beta S}$ und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper $\gamma_{\alpha S}$ beschrieben werden:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{\beta S} - \gamma_{\alpha S}}{\gamma_{\alpha\beta}} \quad (2.1)$$

Die graphische Auswertung der Gl. 2.1 ist in Abb. 2.6 anhand eines Tropfens auf einer ebenen Substratoberfläche dargestellt. Dabei ist die Oberflächenenergie

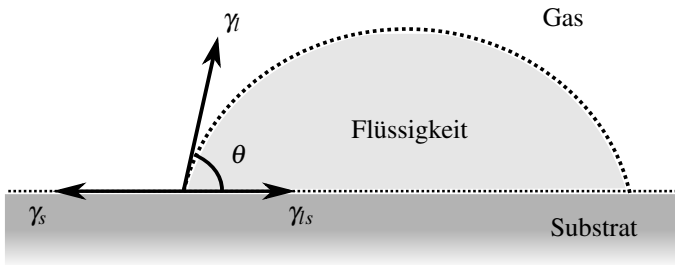


Abbildung 2.6: Kontaktwinkel eines Tropfens auf ebener Fläche in Abhängigkeit der Oberflächenspannungen.

gie $\gamma_{\beta S}$ die Energie E , die benötigt wird, um eine neue Oberfläche eines Substratmaterials A zu erzeugen: $\gamma_{\beta S} = \frac{E}{A}$. Sie ist immer positiv und entspricht bei Flüssigkeiten der Oberflächenspannung. Für Feststoffe lässt sie sich allerdings nur über den Kontaktwinkel bestimmen, z.B. mit Hilfe der Young'schen Gleichung und in Abhängigkeit von $\gamma_{\alpha\beta}$ und $\gamma_{\alpha S}$.

Die Oberflächenspannung $\gamma_{\alpha\beta}$ ist das Verhältnis der aufzubringenden Arbeit W , die benötigt wird, um die Oberfläche einer Flüssigkeit um eine bestimmte Fläche A zu vergrößern: $\gamma_{\alpha\beta} = \frac{W}{A}$. Sie resultiert aus molekularen Wechselwirkungen in der Flüssigkeit, die diese zusammenhalten. Die Oberflächenspannung wird u.a. mit Hilfe eines Tensiometers bestimmt.

Die Grenzflächenenergie $\gamma_{\alpha S}$ beschreibt die Energie, die freigesetzt werden muss, um eine Grenzfläche um eine bestimmte Fläche zu vergrößern. Zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird sie oft ebenfalls als Oberflächenspannung bezeichnet.

Für ideal glatte Oberflächen kann man mit der Young'schen Gleichung und Kenntnis von $\gamma_{\beta S}$, $\gamma_{\alpha\beta}$ und $\gamma_{\alpha S}$ den Gleichgewichtskontaktwinkel bestimmen,

der sich unter Minimierung der freien Enthalpie einstellt. In der Regel sind reale Oberflächen jedoch weder chemisch homogen noch perfekt glatt. Dies hat zur Folge, dass die Tripellinie an einer Stelle auf der Oberfläche haften bleiben kann und sich ein anderer Kontaktwinkel einstellt als der theoretische Gleichgewichtskontaktwinkel [32]. Dieses Anhaften wird auch "Pinning" genannt und kann mit der Kontaktwinkelhysterese beschreiben werden. Diese bezeichnet den Bereich, in dem sich Volumen sowie Kontaktwinkel ändern während der Kontaktradius R konstant bleibt. R ist der Radius der benetzten Substratoberfläche. Die Kontaktwinkelhysterese setzt sich aus zwei messbaren Kontaktwinkeln zusammen:

$$\Delta\theta = \theta_F - \theta_R, \quad (2.2)$$

dem Rückzugskontaktwinkel θ_R , der sich einstellt, sobald die Tripellinie sich gleichmäßig in Richtung der Flüssigkeit bewegt und dem Fortschreitkontaktwinkel θ_F , der sich einstellt, sobald die Tripellinie sich gleichmäßig in Richtung der unbenetzten Substratoberfläche bewegt, siehe Abb 2.7. Dies kann bei einem

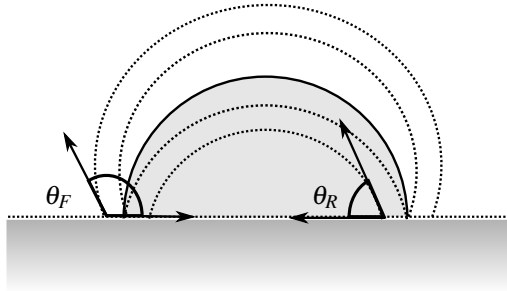


Abbildung 2.7: Fortschreit- und Rückzugswinkel eines Tropfens.

Tropfen zum Beispiel durch Verkippung der Unterlage oder Volumenzu- und -abnahme erreicht werden. Je kleiner die Hysterese, desto größer ist die Mobilität der Tripellinie.

Allerdings wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Young'sche-Gleichung in jedem Fall mikroskopisch und makroskopisch nur für flache, homogene Substrate gilt [33]. Daher sind makroskopisch messbare Kontaktwinkel von realen Flächen nur die scheinbaren Kontaktwinkel. Wie Abb. 2.8 zeigt, ist

der mikroskopische Gleichgewichtskontaktwinkel, der durch das Young'sche Gesetz gegeben wird, nicht notwendigerweise derselbe wie der scheinbare, makroskopische Kontaktwinkel [34]. Für die meisten realen Substrate gibt es

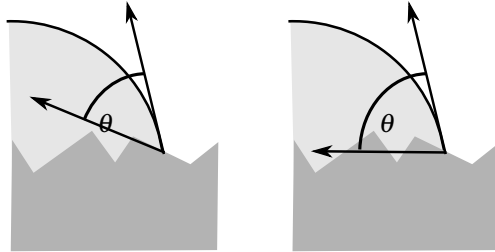


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung von mikroskopischen (linke Seite) und makroskopischen (rechte Seite) Kontaktwinkeln.

aufgrund von Oberflächenrauigkeit oder chemischen Inhomogenitäten einen Unterschied in der Messung des Rückzugs- und des Fortschrittkontaktwinkels. Diese scheinbaren Kontaktwinkel werden im Folgenden weiterhin als Rückzugs- und Fortschrittkontaktwinkel bezeichnet, θ_F und θ_R .

Die Kontaktwinkelhysterese kann, wie zum Teil in Abb. 2.9 dargestellt, in verschiedene Ausprägungen unterteilt werden: Kein Anhaften, Stick-Slip, Teilanhaften und absolutes Anhaften [35]. Wenn die Tripellinie nicht an der Ober-

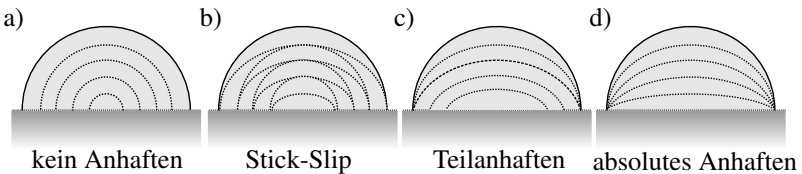


Abbildung 2.9: Ausprägungen der Kontaktwinkelhysterese.

fläche haftet, kann zu jeder Zeit vom Gleichgewichtskontaktwinkel ausgegangen werden. Dies bedeutet für einen Tropfen auf einer Oberfläche, dem Volumen entzogen wird, dass die Form des Tropfens während des Vorgangs erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu bedeutet totales Anhaften, dass die Kontaktfläche erhalten bleibt und Kontaktwinkel sowie Tropfenform sich ändern. Teilanhaften

und Stick-Slip Verhalten sind die am häufigsten auftretenden Erscheinungsformen. Stick-Slip bedeutet, dass die Tripellinie so lange haftet bis die Kraft durch die Oberflächenspannung groß genug ist, um das Anhaften zu lösen. Dort wo die Tripellinie wieder zum Ruhen kommt haftet sie erneut. Teilanhaften entspricht totem Anhaften bis der Rückzugskontaktwinkel erreicht ist und wechselt dann zu kein Anhaften oder Stick-Slip Verhalten. Im Folgenden werden kein Anhaften mit Konstanter-Kontaktwinkel (CCA) Modus, absolutes Anhaften mit Konstanter-Kontakttradius Modus und Teilanhaften mit gemischtem (Mixed) Modus bezeichnet.

Die Form eines Tropfens oder Meniskus wird zum einen von der Oberflächenform und dem Kontaktwinkel und zum anderen durch den Einfluss von Gravitation bestimmt. Ob Gravitation einen Einfluss auf die Tropfen- oder Meniskusform hat, hängt vom Verhältnis von Gravitation zu Oberflächenkräften ab: Die Bond-Zahl Bo wird wie folgt berechnet:

$$Bo = \frac{\Delta\rho g \lambda^2}{\gamma} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen beiden Fluiden, g die Erdbeschleunigung, λ die charakteristische Länge und γ die Grenzflächenspannung zwischen den Medien. In Bezug auf einen Tropfen kann λ zum Beispiel der Kontakttradius sein. Um so kleiner die Bond-Zahl, desto weniger Einfluss hat die Gravitation auf die Tropfen- oder Meniskusform. Setzt man $Bo = 1$ und damit die beiden Kräfte ins Gleichgewicht, kann man daraus das kritische Kapillarmaß ableiten:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (2.4)$$

Dieses gibt an, ab welcher charakteristischen Länge λ_c der Einfluss der Gravitation berücksichtigt werden muss [35]. Im Fall von Wasser beträgt λ_c ungefähr 2,7 mm. Für kleinere Tropfen und Kapillaren muss die Gravitation folglich nicht berücksichtigt werden.

Des Weiteren lässt sich durch einen Vergleich zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenkrümmung bestimmen, inwiefern diese den Druck über einem Meniskus oder einer gekrümmten Fläche beeinflussen. Die Young-Laplace-

Gleichung liefert den Differenzdruck, der an gekrümmten Oberflächen zwischen zwei Medien entsteht:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_{K,1}} + \frac{1}{r_{K,2}} \right). \quad (2.5)$$

Dieser Druckgradient ist proportional zur Oberflächenspannung des Mediums und antiproportional zu dessen Krümmungsradien. Für runde Tropfen oder Menisken in runden Kapillaren vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r_K}. \quad (2.6)$$

Die Young-Laplace-Gleichung liefert die Grundlage für zwei wesentliche Effekte in Kapillaren: Der Steighöhe und dem Dampfdruck über gekrümmten Flächen [35]. Die Steighöhe in Kapillaren erhält man, wenn man den Krümmungsradius r_K für kleine Bond-Zahlen in den Kapillarradius R überführt:

$$r_K = \frac{R}{\cos(\theta)}. \quad (2.7)$$

Vergleicht man nun den Laplace-Druck mit dem Differenzdruck $\Delta p = \rho g H$, der durch die Höhe einer Wassersäule entsteht, erhält man folgende Gleichung:

$$\rho g H = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R}, \quad (2.8)$$

woraus sich die Steighöhe in Kapillaren ableitet:

$$H = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R\rho g}. \quad (2.9)$$

Diese wird oft auch als Jurins Höhe, nach einem der Erforscher des Kapillareffekts James Jurin (1684-1750), bezeichnet [35]. Da die Steighöhe proportional zum Kontaktwinkel ist, folgt: Für kleine Kontaktwinkel steigt die Flüssigkeit entgegen der Schwerkraft in einer Kapillare, wobei sich eine konkave Oberfläche bildet. Für Kontaktwinkel größer 90° sinkt jedoch der Oberflächenspiegel in der Kapillare und es bildet sich eine konvexe Oberfläche. Da die Steighöhe außerdem umgekehrt proportional zum Radius der Kapillare ist, gilt: Je kleiner

der Radius desto höher die Steighöhe. Wie in Abb. 2.10 zu sehen ist, nimmt die Steighöhe erst ab sehr kleinen Kapillardurchmessern merklich zu.

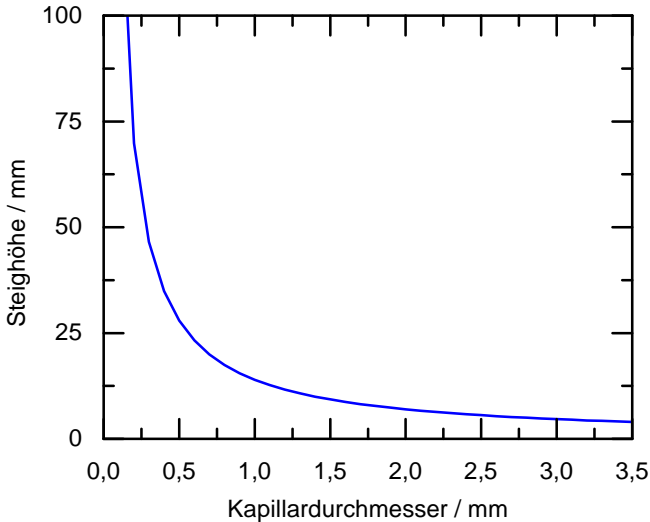


Abbildung 2.10: Steighöhe in Abhängigkeit des Kapillarradius.

Der Sättigungsdampfdruck über gekrümmten flüssig/gasförmig Grenzflächen kann mit Hilfe der Kelvin-Gleichung berechnet werden:

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_{s,0}}\right) = \frac{2\gamma V_m}{r_K R_0 T}. \quad (2.10)$$

Diese gibt an, in welchem Verhältnis der Sättigungsdampfdruck p_s über einer beliebig gekrümmten Grenzfläche mit dem Krümmungsradius r_K zu dem Dampfdruck über einer ebenen Grenzfläche $p_{s,0}$ steht [36]. V_m ist das molare Volumen der Flüssigkeit, R_0 die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Wie in Abb. 2.11 zu sehen, nimmt das Verhältnis der Dampfdrücke erst ab Kapillardurchmesser kleiner 1 mm merklich zu. Bei Raumtemperatur ist der Dampfdruck von Wasser in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 1 mm um weniger als 0,1 % kleiner als über einer ebenen Fläche.

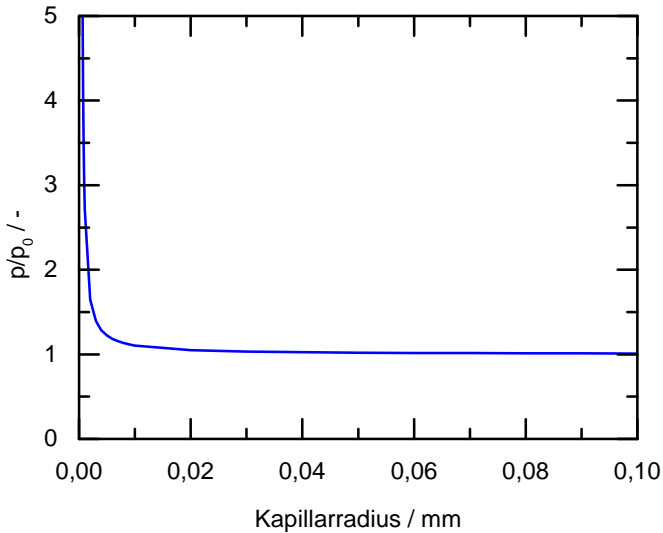


Abbildung 2.11: Verhältnis von Dampfdruck über gekrümmter Fläche zu Dampfdruck über ebener Fläche in Abhängigkeit des Kapillarradius.

2.2.2 Phasenübergang

Phasen sind klar voneinander trennbare, homogene Zustandsformen. Der Phasenübergang ist ein Wechsel von einer Phase zu einer anderen, zum Beispiel durch einen Auflösungsprozess oder einen Wechsel des Aggregatzustands. Dieser kann fest, flüssig oder gasförmig sein und ist im Wesentlichen von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung abhängig. Die favorisierte Phase ist zu jeder Zeit die, deren chemisches Potential am niedrigsten ist [37]. Wird zum Beispiel für eine flüssige Phase die Temperatur gesenkt, erstarrt diese ab dem Punkt, an dem das chemische Potential der festen Phase unter dem der flüssigen Phase liegt.

Da diese Arbeit das Abtrocknungsverhalten von Oberflächen untersucht, wird im Folgenden besonders auf den Phasenwechsel von flüssig zu gasförmig eingegangen. Dabei lassen sich zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden: Verdampfen und Verdunsten. Verdampft bzw. siedet eine Flüssigkeit, muss die Temperatur

gleich der Siedetemperatur sein und der Dampfdruck entspricht dem Gesamtdruck des Systems. Beim Verdunsten hingegen geht eine Flüssigkeit auch weit unterhalb der Siedetemperatur direkt in den gasförmigen Zustand über, solange der Partialdruck kleiner als der Dampfdruck der Flüssigkeit ist. Das heißt, dass Verdunstung nur stattfinden kann, solange eine gasförmige Phase existiert, die aus einem weiteren Stoff besteht. Nur dann kann der Partialdruck einer Flüssigkeit kleiner als der Gesamtdruck sein. Somit ist der Partialdruck der Teildruck einer einzelnen Komponente A einer gasförmigen Phase [37].

$$p_p(A) = \frac{n_A R_0 T}{V_A} \quad (2.11)$$

Der Gesamtdruck setzt sich aus den einzelnen Partialdrücken zusammen:

$$p = p_p(A) + p_p(B) + p_p(C) + \dots \quad (2.12)$$

Der Dampfdruck ist der Druck, den der Dampf einer Flüssigkeit zum Gesamtdruck beiträgt, wenn das System im thermodynamischem Gleichgewicht ist und wird zur Klarheit im Folgenden als Sättigungsdampfdruck bezeichnet. Der Sättigungsdampfdruck ist eine Funktion des Drucks und der Temperatur und für viele Flüssigkeiten bereits in Tabellen erfasst. Für das System Wasser-Luft kann dieser zum Beispiel mit Hilfe der Magnus Formel [38] berechnet

$$p_s(H_2O) = 611.2 \text{ Pa } e^{\frac{17.62T}{243.12^\circ\text{C}+T}} \quad (2.13)$$

oder im entsprechenden Diagramm in Abb. 2.12 abgelesen werden. Hier ist die Temperatur T in $^\circ\text{C}$ anzugeben und das Ergebnis für den Druck erhält man in Pascal.

Deliquescenz Die relative Luftfeuchtigkeit RH über einer ebenen Oberfläche aus purem Wasser beträgt 100 %. Abhängig von der Temperatur entspricht dieser Wert unterschiedlichen Massen an Wassermolekülen in der Gasphase. Wird Wasser ein Salz beigemischt, entstehen Wechselwirkungen zwischen den Salzionen und den polaren Wassermolekülen [39]. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Wassermolekül aus der flüssigen Phase löst und die relati-

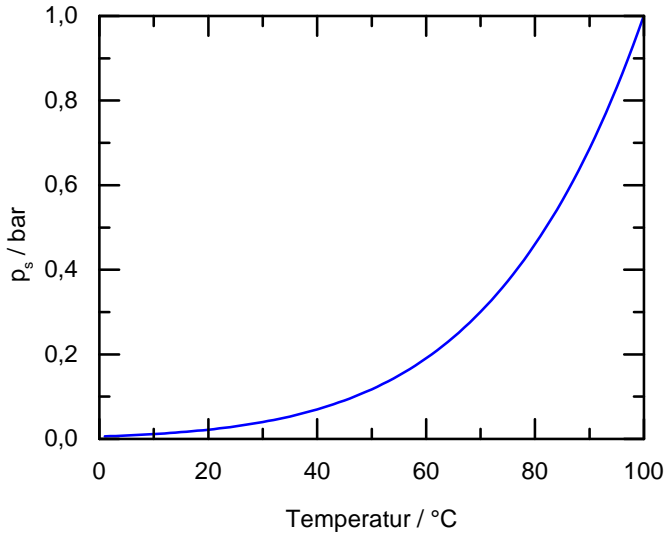


Abbildung 2.12: Dampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur in Grad Celsius.

ve Luftfeuchtigkeit über der Lösung geht zurück. Der RH -Wert sinkt bei weiterer Zugabe des Salzes so lange, bis eine gesättigte Lösung entsteht. Die relative Luftfeuchtigkeit, die sich dann einstellt, wird Deliqueszenzfeuchte des jeweiligen Salzes genannt. Diese kann sowohl fast 0 % als auch fast 100 % RH betragen. Das heißt, solange die relative Luftfeuchtigkeit in einem System unterhalb der Deliqueszenzfeuchte der Lösung liegt, verdunstet Wasser aus der Lösung. Liegt sie darüber, kondensiert das Wasser so lange, bis die Deliqueszenzfeuchte der verdünnten Lösung der relativen Luftfeuchtigkeit des Systems entspricht. Somit hat man die Möglichkeit in einem geschlossenen System eine definierte relative Luftfeuchtigkeit einzustellen.

2.2.3 Stofftransport

Solange die Gasphase nicht gesättigt ist (der Partialdruck unterhalb des Sättigungsdampfdrucks liegt) findet Verdunstung statt [40]. Somit ist die Verdunstung

tungsrate wesentlich vom Stofftransport in der Gasphase abhängig. Dieser bestimmt, wie schnell verdunstete Moleküle von der Grenzfläche weg transportiert werden.

Stofftransport kann in Fluiden (gasförmigen und flüssigen Phasen) durch Diffusion sowie durch erzwungene oder freie Konvektion stattfinden.

Diffusion bedeutet Stofftransport auf Molekül-Ebene, induziert durch einen Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ wobei die Konzentration c hier in mol/m^3 angegeben wird. Der Stofftransport durch Diffusion wird durch das 1. Fick'sche Gesetz [41] im eindimensionalen Fall durch den Diffusionskoeffizienten D und den Konzentrationsgradienten in x-Richtung beschrieben:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.14)$$

D ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen in einer bestimmten Umgebung, stark temperaturabhängig und hat die Einheit m^2/s . Für den dreidimensionalen Fall folgt:

$$J = D \nabla c \quad \text{mit} \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (2.15)$$

Des Weiteren beschreibt das daraus resultierende 2. Fick'sche Gesetz die zeitliche Änderung der lokalen Konzentration:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad \text{mit} \quad \Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (2.16)$$

Für die eindimensionale zeitliche Änderung der Masse über einer Grenzfläche der Größe A ergibt sich somit:

$$\frac{dm_x}{dt} = A J_x = A D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.17)$$

Daher ist die zeitliche Änderung der Masse vorrangig von der zur Verfügung stehenden Grenzfläche, vom Konzentrationsgradienten und dem Diffusionskoeffizienten abhängig. Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft ist

stark Temperaturabhängig [42] und kann zum Beispiel wie folgt berechnet werden [43]:

$$D_{H_2O/Luft} = 0,083 \left(\frac{T}{273K} \right)^{1,81} \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (2.18)$$

Hier ist die Temperatur in Kelvin einzusetzen und die Gleichung gilt nur bei Normaldruck. Für diesen Zusammenhang gibt es unterschiedliche, aber sehr ähnliche Ausdrücke. Ursprünglich wurde der Diffusionskoeffizient von Wasser in Luft von Robert Schirmer im Jahr 1938 untersucht [44].

Erzwungene Konvektion bedeutet Fluidtransport aufgrund mechanisch induzierter Strömungen, wie zum Beispiel durch Pumpen. Dieser findet im Gegensatz zu freier Konvektion oder Diffusion hauptsächlich auf makroskopischer Ebene statt, da nicht einzelne Moleküle sondern Masse bewegt wird. Die meisten Strömungen lassen sich in externe und interne Strömungen einteilen. Interne Strömungen werden auch als Rohrströmungen bezeichnet und können im stationären, reibungsfreien und inkompressiblen Fall mit der Bernoulli'schen Energiegleichung beschrieben werden:

$$\frac{u^2}{2g} + \frac{p}{\rho g} + H = const. \quad (2.19)$$

hier steht u für die Geschwindigkeit und H für die Höhendifferenz. Für alle anderen Fälle sowie für die Berechnung von externen Strömungen wird die Navier-Stokes-Gleichung genutzt:

$$\rho \frac{du}{dt} + u \cdot \nabla u = \rho g - \nabla p + \mu \nabla^2 u \quad (2.20)$$

Da in dieser Arbeit strömungsfreie Situationen untersucht werden, werden Gl. 2.19 und 2.20 hier nicht weiter erörtert.

Freie Konvektion ist das Mitführen von Molekülgruppen durch eine Gradienteninduzierte Strömung in einem Fluid (Flüssigkeit oder Gas) [45]. Dabei kann es sich um einen Temperatur-, Konzentrations-, Dichte- oder Oberflächenspannungsgradienten handeln. Bei den letzteren beiden ist die Ursache häufig eben-

falls ein Temperatur- oder Konzentrationsgradient. Man unterscheidet unter anderem:

- Marangoni Konvektion: Ein Gradient der Oberflächenspannung entlang der Phasengrenze zweier Fluide, induziert durch Temperatur- oder Konzentrationsunterschiede, kann zu Strömung in Richtung der größeren Oberflächenspannung führen. Ein bekanntes Beispiel dafür sind die sogenannten Weintränen. Diese entstehen durch Verdunstung des Alkohols im Wein an der Grenzfläche von benetzten Weinglaswänden. Dies führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung und somit zu einem größeren Kontaktwinkel. Durch den Oberflächenspannungsgradienten zum restlichen Wein im Glas wandert die Flüssigkeit an der Glaswand nach oben, bis die Restflüssigkeit so schwer ist, dass diese in Tropfenform zurück ins Glas rollt.

- Thermische Konvektion: Durch Temperaturunterschiede in einem Fluid entstehen auch Dichteunterschiede, was eine gravitationsbedingte Strömung nach sich zieht: Das Fluid geringerer Dichte steigt auf und das umgebende Fluid folgt nach. Dadurch kann auch ein geschlossener Stoffkreislauf entstehen. Thermische Konvektion kann mit Hilfe der Rayleigh-Zahl Ra beschrieben werden:

$$Ra = \frac{\beta_W \Delta T g \lambda^3}{\alpha_W \nu} \quad (2.21)$$

Diese gibt an, ob Wärmeübertragung eher durch Konvektion (große Rayleigh-Zahl) oder Wärmeleitung (kleinere Rayleigh-Zahl) statt findet. Dabei sind T die Temperatur in Kelvin, β_W der Wärmeausdehnungskoeffizient, α_W die Wärmeleitfähigkeit, ν die kinematische Viskosität und λ die charakteristische Länge.

- Konzentrationskonvektion: Konvektion durch Auftrieb, verursacht durch konzentrationsbedingte Dichteunterschiede.

$$Ra = \frac{\beta_c \Delta c g \lambda^3}{D \nu} \quad (2.22)$$

Hier gibt die Rayleigh-Zahl an, ob Konzentrationsunterschiede eher durch Konvektion oder Diffusion ausgeglichen werden. β_c ist der konzentrationsbedingte Ausdehnungskoeffizient. Nach Dietrich et al. [46] sind Modelle, die Konvektion berücksichtigen, für Rayleigh-Zahlen größer 12 erforderlich. Konzentration

onskonvektion findet zum Beispiel in Salzwasser statt. Wenn Wasser verdunstet und sich dadurch der Salzgehalt erhöht, sinkt das schwerere salzhaltige Wasser ab.

Konvektion bezogen auf das System Wasser-Luft Im Falle von Tropfenverdunstung ohne Erhitzen und bei kleinen Rayleigh-Zahlen spielt Konvektion nur eine untergeordnete Rolle. Modelle, die nur Diffusion berücksichtigen, beschreiben Tropfenverdunstung bei Raumtemperatur ausreichend genau. Der Grund dafür ist, dass Wasser aufgrund seines relativ hohen Sättigungsdampfdrucks ohne Wärmeeintrag sehr langsam verdunstet. Auch in Kapillaren fallen die Raileigh-Zahlen, aufgrund der geringen Verdunstungsraten von Wasser in begrenzten Gasräumen, eher klein aus.

Der Stofftransport bei der Verdunstung von flüchtigen Flüssigkeiten wie Ethanol oder Aceton hingegen hat einen hohen Anteil an Konzentrationskonvektion [47]. Auch bei Tropfen, die auf einer beheizten Platte verdunsten, kann der Anteil an thermischer und Marangoni Konvektion nicht vernachlässigt werden [48, 49, 50].

2.3 Modellierung

In vielen technischen Anwendungen finden sich Problemstellungen (zum Beispiel Trocknungsprozesse nach dem Reinigen), die endliche Grenzflächen wie zum Beispiel Tropfen auf festen Oberflächen betreffen. Hierbei können Randeffekte auftreten, die bei vergleichsweise großen Grenzflächen oder Volumina eine untergeordnete Rolle spielen. Im Folgenden werden die Modellierung der Tropfen- und Kapillarverdunstung im Hinblick auf die Grenzflächengeometrie erläutert und Randeffekte diskutiert.

2.3.1 Verdunstung von Tropfen

Schon Mitte des letzten Jahrhunderts haben sich Wissenschaftler wie J. K. Hardy oder R. G. Picknett und R. Bexon mit der Beschreibung der Verdunstungsrate von Tropfen beschäftigt [51, 10]. Betrachtet man einen kugelförmigen Tropfen mit der Oberfläche $A = 4\pi R^2$, der von allen Seiten von Gas umgeben ist, ergibt sich folgende Verdunstungsrate aus Gl. 2.17:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 D \frac{dc}{dr}, \quad (2.23)$$

wobei R hier gleichzeitig der Krümmungsradius der Grenzfläche als auch der Radius der Kugel ist und r die Richtung der radialen Entfernung von der flüssig/gasförmig Grenzfläche darstellt, siehe Abb. 2.13. Für kleine Tropfen, die auf einer glatten Oberfläche ruhen und deren Form nicht von der Gravitation beeinflusst wird, folgt der von Kontaktwinkel θ und Krümmungsradius r_K abhängige Ausdruck für die Verdunstungsrate:

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi r_K^2 (1 - \cos \theta) D \frac{dc}{dr}. \quad (2.24)$$

Die Form dieser Tropfen entspricht einem Kugelsegment, d.h. einem Teil einer Kugel mit der Höhe H , das durch eine Ebene vom Rest der Kugel abgetrennt ist. Die gekrümmte Oberfläche eines Kugelsegments wird als Kugelkalotte und die Schnittfläche als Basiskreisfläche bezeichnet. Die Basiskreisfläche entspricht der benetzten Fläche und hat den Radius R . Der Winkel zwischen Basiskreis

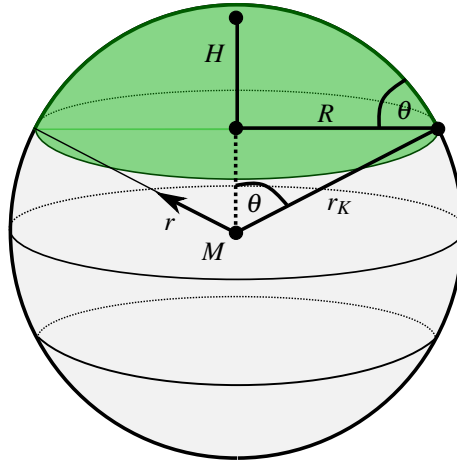


Abbildung 2.13: Darstellung eines Kugelsegments.

und der Tangente an die Kugelkalotte in Höhe des Basiskreises entspricht dem Kontaktwinkel und äquivalent zum Winkel zwischen der Vertikalen durch den Mittelpunkt M der Kugelkalotte und Oberflächennormalen auf Höhe des Basiskreises.

Mit den Randbedingungen für die Konzentration weit von der Tropfenoberfläche entfernt bei $r = \infty$ und direkt an der Grenzfläche bei $r = r_K$ [11]:

- $c(r = \infty) = c_\infty$
- $c(r = r_K) = c_s$

folgt aus Gl. 2.24 und $\Delta c = c_s - c_\infty$:

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi r_K (1 - \cos \theta) D \Delta c \quad (2.25)$$

Da die Verdunstung linear vom Radius ist und damit auch stark von der zur Verfügung stehenden Grenzfläche abhängt, wird die Verdunstung sehr davon beeinflusst. Dementsprechend gilt für gleiches Tropfenvolumen und einen Kontaktwinkel kleiner 90° : je kleiner der Kontaktwinkel, desto größer die Verdunstungsrate, siehe Abb. 2.14.

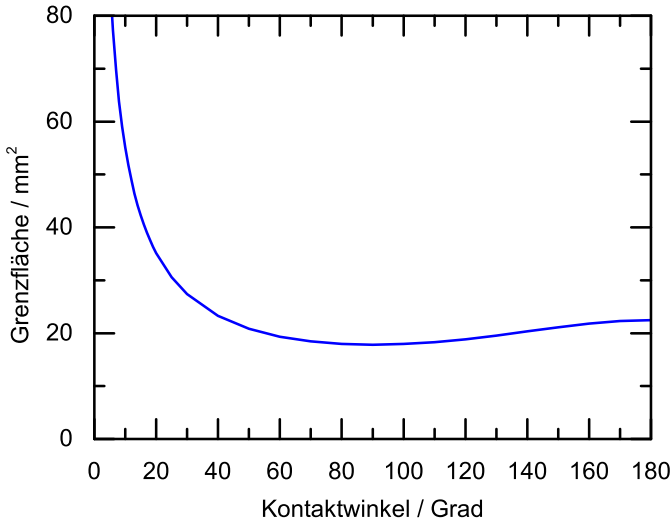


Abbildung 2.14: Größe einer Kugelkalotte in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei gleichem Volumen von $V = 10\mu l$.

Um aus Gl. 2.25 eine Lebensdauer für Tropfen mit bekanntem Anfangsvolumen und -kontaktwinkel ableiten zu können, müssen die Verdunstungsmodi kein Anhaften, Teilanhafte und absolutes Anhaften, (siehe Abb. 2.9) getrennt von einander betrachtet werden [52]. Im Folgenden werden die in den Modellen verwendeten Modi als Konstanter-Kontaktwinkel bzw. CCA Modus für kein Anhaften, Konstanter-Kontaktradius bzw. CCR Modus für absolutes Anhaften und gemischter oder Mixed Modus für Teilanhafte bezeichnet.

Konstanter-Kontaktwinkel bzw. CCA Modus

Das Volumen einer Kugelkalotte lässt sich als Funktion des Krümmungsradius r_K und des Kontaktwinkels θ ausdrücken:

$$V = r_K^3 \cdot \frac{\pi}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (2.26)$$

Da der Kontaktwinkel konstant ist, wird der kontaktwinkelabhängige Teil der Gleichung durch $\beta = (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$ ersetzt:

$$V = r_K^3 \cdot \frac{\pi}{3} \beta \quad (2.27)$$

Betrachtet man nun die Änderung des Tropfenvolumens mit der Zeit und ersetzt r_K in Gl.2.25 mit Gl. 2.27 so ergibt sich:

$$\rho \frac{dV}{dt} = V^{\frac{1}{3}} 3^{\frac{1}{3}} 2\pi^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \cos \theta)}{\beta^{\frac{1}{3}}} D\Delta c. \quad (2.28)$$

Mit

$$C = 3^{\frac{1}{3}} 2\pi^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \cos \theta)}{\beta^{\frac{1}{3}}} \quad (2.29)$$

folgt daraus die Integralschreibweise mit den Grenzen V_i für das initiale Tropfenvolumen und 0 wenn der Tropfen komplett verdunstet ist bzw. $t = 0$ und t_{max} für die entsprechenden Zeitpunkte:

$$\int_{V_i}^0 V^{-\frac{1}{3}} dV = \int_0^{t_{max}} C \frac{D\Delta c}{\rho} dt \quad (2.30)$$

Durch Integration des Tropfenvolumens und der Zeit folgt die Gleichung

$$\frac{3}{2} V_i^{\frac{2}{3}} - 0 = 0 - C \frac{D\Delta c}{\rho} t_{max}, \quad (2.31)$$

welche sich nach t_{max} umstellen lässt:

$$\begin{aligned} t_{max} &= -\frac{3}{2} V_i^{\frac{2}{3}} \frac{1}{C} \frac{\rho}{D\Delta c} \\ &= -\frac{3}{2} V_i^{\frac{2}{3}} \frac{((1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta))^{\frac{1}{3}}}{2\pi^{\frac{2}{3}} 3^{\frac{1}{3}} (1 - \cos \theta)} \frac{\rho}{D\Delta c} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Diese Schreibweise entspricht der von Rowan et al. [53] und verdeutlicht, dass die Lebensdauer eines Tropfens t_{max} in Abwesenheit von Gravitation auf einer ebenen Fläche bei konstantem Kontaktwinkel proportional zu $V_i^{2/3}$ ist. Allerdings berücksichtigt dieses Modell den Luftraum, der nicht radial zur Tropfen-

oberfläche um den Tropfen herum liegt, nicht. Erbil [54] gibt einen sehr ausführlichen Überblick über die verschiedenen Modellansätze, die diesen berücksichtigen. Am weitesten verbreitet ist die Formulierung von Picknett und Bexon [10], die einen empirischen Faktor des Kontaktwinkels nutzt:

$$f(\theta) = 0,0008975 + 0,633\theta + 0,116\theta^2 - 0,08878\theta^3 + 0,01033\theta^4 \quad (2.33)$$

Damit gilt für t_{max} :

$$t_{max} = -\frac{3}{2} V_i^{\frac{2}{3}} \frac{\beta^{\frac{1}{3}}}{2\pi^{\frac{2}{3}} 3^{\frac{1}{3}} f(\theta)} \frac{\rho}{D\Delta c} \quad (2.34)$$

Konstanter-Kontaktradius bzw. CCR Modus

Für konstanten Kontaktradius und sich änderndem Kontaktwinkel und Krümmungsradius lässt sich aus Gl. 2.28 analytisch keine Lösung für t_{max} ableiten. Aus der Arbeit von Schönfeld et al. [55] ist allerdings bekannt, dass die Lebenszeit eines Tropfens im CCR Modus fast linear vom Anfangsvolumen des Tropfens abhängt:

$$t_{max} = -\frac{V_i}{1,994R^3 + \frac{V_i}{4}} \frac{R^2}{2} \frac{\rho}{D\Delta c} \quad (2.35)$$

Anwendbarkeit der Modelle

Wo am Tropfen die Verdunstungsrate am höchsten ist, wird vor allem von zwei Effekten beeinflusst. Zum einen ist es die Form des Tropfens. Ist ein Tropfen asymmetrisch und ein Teil, zum Beispiel ein Ausläufer, befindet sich etwas entfernter vom größten Volumen des Tropfens, verdunstet dort am meisten Flüssigkeit pro Fläche, da hier die Umgebung am wenigsten mit Dampf gesättigt ist. Aber auch bei symmetrischen Tropfen gibt es Unterschiede im Massenstrom über die Grenzfläche. So ist der Massenstrom in unmittelbarer Nähe der Tripellinie, besonders bei Tropfen mit konstantem Kontaktradius, am größten [56]. Allerdings ist der Einfluss dieses Effektes auf die globale Verdunstungsrate eher gering und wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Für alle bis hier vorgestellten Modelle gilt die Annahme, dass es sich um ausreichend kleine, perfekt runde Tropfen handelt, deren Form ein Kugelsegment darstellt und von Gravitation nicht beeinflusst wird. Um die Verdunstungsrate von größeren Tropfen und Tropfen auf strukturierten Oberflächen berechnen zu können, muss deren Form mit Hilfe von geeigneten 3D-Simulationsmethoden ermittelt werden. Diese werden im Abschnitt 2.4 vorgestellt.

2.3.2 Verdunstung in Kapillaren

Betrachtet man die Verdunstung aus Röhrcen und Kapillaren, sind zwei grundsätzliche Kategorien voneinander zu unterscheiden: Kapillaren, in denen sich das Wasser in den Ecken durch Kapillarkräfte [57] vom Meniskus in Richtung der Kapillaröffnung zieht [58], und Kapillaren, bei denen dieser Effekt nicht oder nur minimal zu beobachten ist [59]. Beide Möglichkeiten sind in Abb. 2.15 gezeigt. Dieser Unterschied entscheidet wesentlich über die Höhe der Verdunstungsrate aus einer Kapillare, da die flüssig/gasförmig Grenzfläche durch die Fingerbildung sehr nahe am Ausgang der Kapillare sein kann oder – ohne Finger – auch nicht.

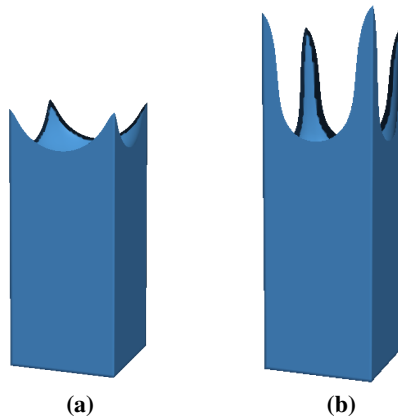


Abbildung 2.15: Flüssigkeit in Kapillaren ohne und mit Fingerbildung in den Ecken.

tungsrate aus einer Kapillare, da die flüssig/gasförmig Grenzfläche durch die Fingerbildung sehr nahe am Ausgang der Kapillare sein kann oder – ohne Finger – auch nicht.

Grenzflächenform in eckigen Kapillaren

Aus den oben genannten Gründen haben sich Wissenschaftler schon Mitte des letzten Jahrhunderts mit der Frage auseinandergesetzt, wie man die Fingerbildung in Kapillaren berechnen kann [60]. Concus und Finn [61] haben in ihrer Arbeit ein Modell erstellt, das die Form der Flüssigkeitsoberfläche in quadratischen Kapillaren wieder gibt. Sie haben auch einen kritischen Kontaktwinkel berechnet, der angibt, ab wann eine Flüssigkeit die Ecken in einer Kapillare benetzt:

$$\theta_c = \frac{\pi}{b}, \quad (2.36)$$

wobei b die Anzahl der Ecken einer Kapillare mit polygonalem (mehreckigem) Querschnitt angibt. Für eine quadratische Kapillare ist θ_c gleich 45° . Das heißt, dass eine Flüssigkeit die Ecken der Kapillare vollständig benetzen kann, wenn der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand kleiner als 45° ist, siehe Abb. 2.16. Auch hier ist Voraussetzung, dass die Gravitation vernachlässigt

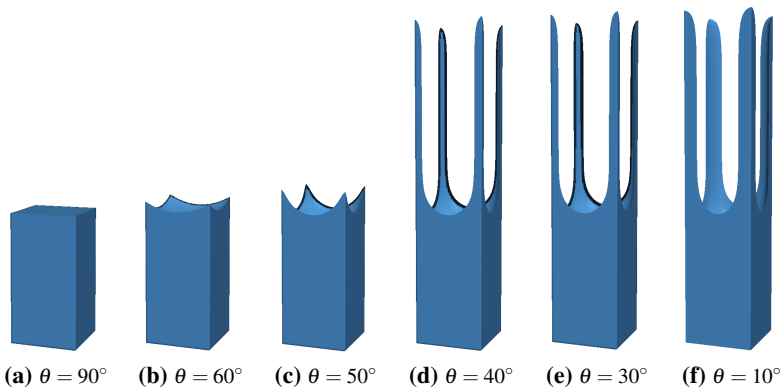


Abbildung 2.16: Inhalt quadratischer Kapillaren mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln θ und unter Vernachlässigung von Gravitation.

sigt werden kann. Spielt Gravitation eine Rolle, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Kapillar- und Gravitationskräften ein und die Ecke wird teilbenetzt. Ist der Kontaktwinkel größer als der kritische Kontaktwinkel, bildet sich in der

Kapillare ein Meniskus, der mit der Form eines Meniskus in einer runden Kapillare vergleichbar ist. Feng und Rohstein [62] haben die Open Source Software Surface Evolver genutzt, um eine sehr ausführliche Studie zur Form der Finger in unterschiedlich geformten Kapillaren und mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln durchzuführen. Sie kommen zu dem Schluss, dass für Kontaktwinkel größer θ_c eine Änderung der Querschnittsgeometrie von rund zu polygonal lediglich den Radius des entstehenden Meniskus beeinflusst. In Abb. 2.17 ist eine quadratische Kapillare dargestellt, in die der entsprechende Meniskus einer runden Kapillare eingezeichnet ist.

Für Kontaktwinkel kleiner θ_c und unter Einfluss von Gravitation ist die Form der

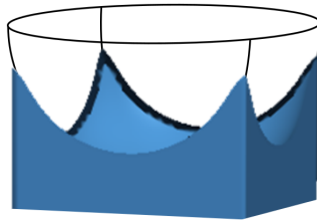


Abbildung 2.17: Meniskus in einer quadratischen Kapillare mit einem Kontaktwinkel größer θ_c und ohne Gravitation.

Flüssigkeitsoberfläche schwieriger zu bestimmen. Chauvet et al. [63] präsentieren Modelle für den Krümmungsradius der Flüssigkeit in den Ecken R_K und die maximale Fingerlänge L_{max} in quadratischen Kapillaren. Der Krümmungsradius wird als Funktion der x -Position in der Kapillare angegeben:

$$R_K^*(x^*) = \frac{1}{1 + Bo(1 - x^*)/\varepsilon} \quad (2.37)$$

wobei $R_K^* = R_K/R_{bm}$ mit $R_{bm} = d/3,77$ der dimensionslose Krümmungsradius, $x^* = x/L$ die dimensionslose x -Koordinate vom Eingang der Kapillare entlang der Kapillarachse und L die Fingerlänge ist.

Für die Bond-Zahl gilt $Bo = \rho_{fl}gR_{bm}^2/\gamma$ und $\varepsilon = R_{bm}/L$. Die maximale Finger-

länge wird in Abhängigkeit der Bond-Zahl und des Krümmungsradius in den Ecken r_d angegeben [63]:

$$L_{max} = \frac{R_{bm}}{Bo} \left(\frac{1}{r_d^*} - 1 \right) \quad (2.38)$$

Neben den analytischen Berechnungen für Fingerform wird die Grenzflächenform, wie im Falle von Surface Evolver [64], mit Hilfe der Energieminimierung in Abhängigkeit von Einflussgrößen wie Oberflächenspannung und Gravitation bestimmt. Zum Beispiel präsentieren Son et al. [65] Lattice-Boltzmann Simulationen zur Bestimmung der Oberflächengeometrie einer Flüssigkeit in Kapillaren bei kleinen Bond-Zahlen. Diese Vorgehensweise wird auch in dieser Arbeit aufbauend auf der Arbeit von Ben Said et al. [30], in der eine Kontaktwinkelrandbedingung für Phasenfeldmodellierung entwickelt wird, verwendet.

Phasenübergang in Abhängigkeit der Grenzflächenform

Ist die Form der flüssig/gasförmig Grenzfläche bekannt, können darauf Verdunstungsmodelle aufgebaut werden. Für runde Kapillaren wurde der Zusammenhang zwischen Verdunstungsrate und x-Position des Meniskus, also der Entfernung zur Kapillaröffnung und somit zur Umgebungskonzentration c_∞ , schon 1871 von Stefan dokumentiert [5]. Verdunstung aus runden Kapillaren ist daher auch als Stefans Röhrchen Problem bekannt. Er hat Verdunstung aus einem senkrechten Röhrchen mit verschiedenen Meniskuspositionen gemessen und folgenden linearen Zusammenhang zwischen Verdunstungsrate und Meniskusposition dokumentiert:

$$\frac{\dot{m}}{A_q} = D \frac{\Delta c}{x}. \quad (2.39)$$

Gl. 2.39 entspricht dem ersten Fick'schen Gesetz. A_q ist hier die Querschnittsfläche der Kapillare. Für Menisken mit einem Kontaktwinkel ungleich 90° muss der Meniskus allerdings eine Meniskushöhe vom Ausgang der Kapillare entfernt sein, da sonst Grenzflächengröße und -form eine Rolle spielen.

Im Gegensatz dazu lässt sich die Verdunstung aus Kapillaren mit polygonalem Querschnitt nicht so einfach modellieren und bis heute haben sich nur wenige

Wissenschaftler mit der Modellierung beschäftigt. Zu diesen gehören zum Beispiel Camassel et al. [6] und Coquard et al. [66]. Sie unterscheiden drei, vom Durchmesser der Kapillaren abhängige, Verdunstungsarten: den kapillaren Bereich, den viskos-kapillaren Bereich und den kapillar-gravitations Bereich.

Im **kapillaren Bereich**, haben weder Gravitation noch Viskosität einen Einfluss auf die Form und Länge der flüssigen Finger. Die Verdunstungsrate fällt mit sinkendem Meniskus, also mit größerer Entfernung des Meniskus zum Eingang der Kapillare, zunächst stark ab und bleibt ab einer Entfernung $l = \frac{d}{4} \sqrt{\frac{3.77}{\pi}}$ vom Eingang der Kapillare konstant:

$$\frac{\dot{m}}{A} = \frac{E}{\rho_{fl}(d^2 - S)}, \quad (2.40)$$

mit

$$E = \rho_g S D \frac{\Delta c}{\delta} + \rho_g (d^2 - S) D \frac{\Delta c}{\delta} \left(\frac{\delta}{l + \delta} \right) \quad (2.41)$$

wobei d die Kantenlänge der Kapillarseiten, $S = (d/3.77)^2(4 - \pi)$ die Fläche der flüssigen Finger in einem Querschnitt der Kapillare und δ die Dicke der diffusen Grenzschicht ist. Details werden in Coquard et al. [66] beschrieben.

Im **viskos-kapillaren** Bereich ist die Fingerlänge aufgrund der Viskosität der Flüssigkeit begrenzt und Gravitation kann vernachlässigt werden. Dies gilt für Kapillaren mit sehr kleinen Durchmessern. Damit ist die Verdunstungsrate von der Meniskusposition in der Kapillare abhängig:

$$\frac{\dot{m}}{A} = \frac{\rho_g d^2 D \Delta c}{\rho_{fl} d^2 \left(1 - \frac{4 - \pi}{3.77}\right) (\delta + ((x_0 - B\delta)/(B + 1)))}, \quad (2.42)$$

mit

$$B = \frac{4d\rho_{fl}\kappa\gamma}{3\mu\rho_g 3.77^3 D \Delta c}. \quad (2.43)$$

Coquard et al. [66] geben für κ einen Wert von 0.0022 an und μ ist die Viskosität der Flüssigkeit.

Im **kapillar-gravitations** Bereich bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Kapillar- und Gravitationskräften. Hier ist die Breite der flüssigen Finger y stark von der Meniskusposition x_M abhängig:

$$y(x_M) = \frac{1}{\left(\frac{3.77}{d}\right) + \frac{\rho_{fl} g x_M}{\gamma}} \quad (2.44)$$

Damit folgt für S in Gleichung 2.40 für den kapillar-gravitations Bereich:

$$S = y(x_M)^2(4 - \pi), \quad (2.45)$$

womit auch die Verdunstungsrate entsprechend Gl. 2.40 abhängig von der Position des Meniskus ist.

Allerdings sind diese Modelle ebenso wie bei Chauvet et al. [63] ausschließlich für Kapillaren mit quadratischen Querschnitten entwickelt worden. Für Kapillaren mit polygonalem Querschnitt im kapillar-gravitations Bereich muss deshalb die Berechnung der Verdunstungsrate abhängig von der Anzahl der Ecken und deren Öffnungswinkel mit Hilfe von 3D-Simulationen durchgeführt werden.

Wärmetransport und Meniskuskühlung

Die dem System an der flüssig/gas-Grenzfläche durch Verdunstung entzogene Wärme muss über Wärmetransport im Fluid und durch die Kapillarwand ausgeglichen werden. Daher ist eine Fallunterscheidung besonders wichtig: Systeme, in denen der Wärmetransport ausreichend schnell erfolgt, sodass die Temperatur im System als konstant angenommen werden kann und Systeme, bei denen das Gegenteil der Fall ist. Dies hängt von der Verdampfungsenthalpie, der Verdunstungsrate und der Wärmeleitfähigkeit des Fluides ab. Da es sich bei der Verdunstung von Wasser bei Raumtemperatur um einen sehr langsamen Prozess mit niedrigen Verdunstungsraten handelt, kann die Systemtemperatur, wie von Debaste et al. [7] und Chauvet et al. [63] beschrieben, als annähernd konstant angenommen werden, siehe Anhang A.1. Für flüchtigere Medien, wie Aceton und Propanol, oder bei hohen Temperaturen gilt diese Annahme nicht [67, 68] und der Wärmetransport muss berechnet werden [69, 70].

2.4 Phasenfeldmethode

Die Phasenfeldmethode ist ein numerisches Verfahren zur thermodynamischen Simulation von Phasenübergängen, das vor allem von Cahn und Hillard [71] geprägt wurde. Im Gegensatz zu den meisten anderen numerischen Verfahren wird der Phasenübergang nicht durch einen Sprung in den physikalischen Eigenschaften an der Phasengrenze dargestellt. Stattdessen bildet die Phasengrenze einen stetigen Übergang über mehrere Rechenzellen hinweg [72], für den das zugrunde liegende Diskretisierungsgitter fein genug aufgelöst sein muss. Dies hat vor allem die Vorteile, dass Sprünge und somit große Gradienten in den Eigenschaften vermieden werden und dass eine direkte Grenzflächenverfolgung nicht notwendig ist [73].

Bei einer scharfen Grenzfläche mit diskontinuierlichen Materialeigenschaften muss diese direkt oder indirekt dargestellt werden. Indirekte Verfahren ähneln dem Phasenfeldmodell insofern, als dass ein Gebiet, das von einer Phase gefüllt ist, zum Beispiel durch eine Volumenfunktion dargestellt wird. Diese ist innerhalb der Phase konstant und springt am Phasenübergang diskontinuierlich auf einen anderen Wert [74]. Die Position der Grenzfläche ist somit durch den Sprung markiert. Direkte Verfahren bedingen eine direkte Parametrisierung der Grenzflächenposition und haben dadurch bei starken Verformungen der Grenzflächen große Probleme. Die Phasenfeldmethode mit indirekter Grenzflächenverfolgung und diffuser Grenzfläche ist deshalb vor allem für Erstarrungsprozesse, Kornwachstum und fest/fest sowie flüssig/gasförmig Phasenumwandlungen bestens geeignet.

Im Folgendem wird das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Phasenfeldmodell für zwei Phasen näher erläutert. Dieses basiert auf dem von Nestler et al. [72] vorgestellten Phasenfeldmodell und ist durch die Benetzungsrandbedingung von Ben Said et al. [30] erweitert. Zusätzlich zu den physikalischen Größen wie Temperatur oder Konzentration der einzelnen Komponenten wird bei Phasenfeldmethoden das sogenannte Phasenfeld berechnet. Dieses bezieht sich auf physikalisch voneinander unterscheidbare Phasen, wie zum Beispiel verschiedene Aggregatzustände, Kornstrukturen oder Stoffe. In dieser Arbeit werden Zwei-Stoff-Systeme betrachtet, weshalb im Folgenden die Phasenfeldmethode

für zwei Phasen erläutert wird. Beide Phasen werden mit dem Ordnungsparameter $\phi(\mathbf{x}, t) \equiv (\phi_\alpha(\mathbf{x}, t), \phi_\beta(\mathbf{x}, t))^T$ beschrieben. Beide Phasenwerte zusammen müssen immer den Wert 1 ergeben ($\phi_\alpha(\mathbf{x}, t) + \phi_\beta(\mathbf{x}, t) = 1$) und repräsentieren den Volumenanteil der jeweiligen Phasen. Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit ϕ_α mit ϕ substituiert und für die zweite Phase folgt somit $\phi_\beta = 1 - \phi$. Nur jeweils eine der beiden Phasen liegt demnach vor, wenn der Ordnungsparameter die Werte 1 oder 0 annimmt. Alle Werte dazwischen markieren den diffusen Phasenübergang: $0 < \phi(\mathbf{x}, t) < 1$. Die Breite dieses Phasenübergangs λ ist abhängig von der Auflösung und beträgt in der Regel ca. 10 Rechenzellen. Die Mitte des Phasenübergangs bei $\phi = 0.5$ markiert die Stelle, an welcher der scharfe Phasenübergang läge. Abb. 2.18 stellt die Eigenschaften des diffusen und scharfen Phasenübergangs einander gegenüber. Im oberen Bereich sind die Phasengrenzen graphisch dargestellt, wobei die beiden Phasen jeweils bei grau und weiß zu

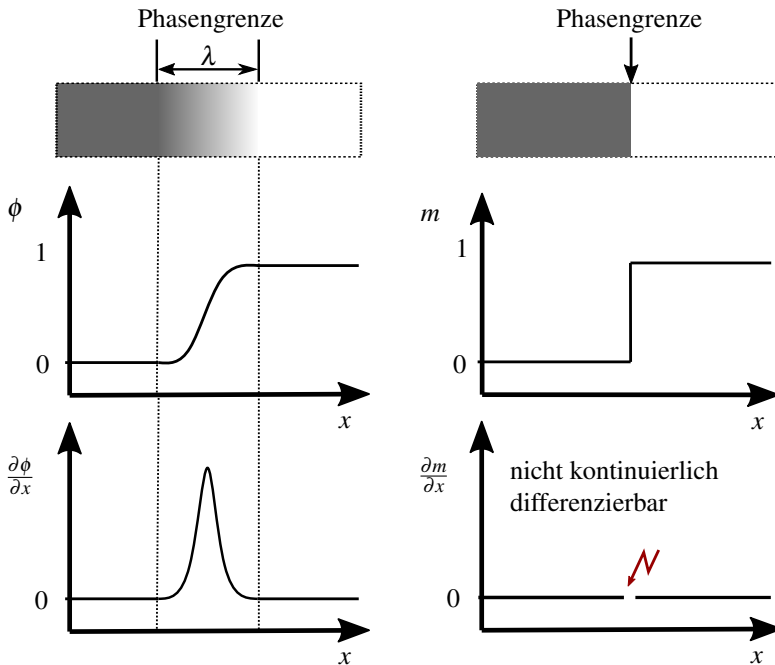


Abbildung 2.18: Links diffuser und rechts scharfer Phasenübergang.

100 % vorliegen. Darunter befindet sich sowohl der Verlauf der Ordnungsparameter ϕ und m , als auch deren örtliche Ableitung.

2.4.1 Beschreibung des diffusen Phasenübergangs

Der Phasenübergang erfolgt in der Regel durch eine kontinuierlich differenzierbare Funktion wie zum Beispiel dem Tangens Hyperbolicus.

In diesem Phasenfeldmodell vom Typ Allen-Cahn wird das folgende Energiedichtefunktional verwendet:

$$F(\phi) = \int_{\Omega} \left[\varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f(\phi) \right] d\Omega, \quad (2.46)$$

wobei $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ den betrachteten Raum beschreibt. Dieser beinhaltet die beiden Phasen sowie deren Komponenten. Der Parameter ε charakterisiert die Breite λ des Phasenübergangs. Die drei Terme auf der rechten Seite sind jeweils die Gradientenenergiedichte $a(\phi, \nabla\phi)$, das Energiepotential $w(\phi)$ und eine freie Energiedichte $f(\phi)$. Diese kann als treibende Kraft verstanden werden und sowohl konstant sein als auch von verschiedenen Parametern abhängen. Die Gradientenenergiedichte

$$a(\nabla\phi) = \gamma_{\alpha\beta} |\nabla\phi|^2, \quad (2.47)$$

die eine Minimierung der Grenzfläche begünstigt, beschreibt zusammen mit dem Energiepotential

$$w(\phi) = \begin{cases} \frac{16}{\pi^2} \gamma_{\alpha\beta} \phi(1-\phi), & \text{wenn } \phi \in [0, 1], \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

den Beitrag der Grenzflächenenergie mit der Oberflächenenergie $\gamma_{\alpha\beta}$. Das Energiepotential ist in diesem Fall ein Doppel-Hindernispotential, wie in Abb. 2.19 dargestellt, das die Bildung von zwei getrennten Phasen begünstigt, indem es die energetisch stabilen Werte des Phasenfeldes festlegt. Da $w(\phi) = \infty$ niemals auftreten kann und das Potential wie ein „Abschneiden“ wirkt, verursachen die

Sprünge im Hindernispotential auch keine numerischen Instabilitäten. Numerisch werden die Fälle $\phi \notin [0, 1]$ durch eine Rückprojektion von ϕ_α und ϕ_β nach jedem Zeitschritt auf den Gibbs Simplex $G = \{\phi_{\alpha\beta} \in \mathbb{R}, \phi_\alpha + \phi_\beta = 1, \phi_{\alpha\beta} \geq 0\}$ behandelt. Alternativ kann auch ein Doppel-Muldenpotential der Form

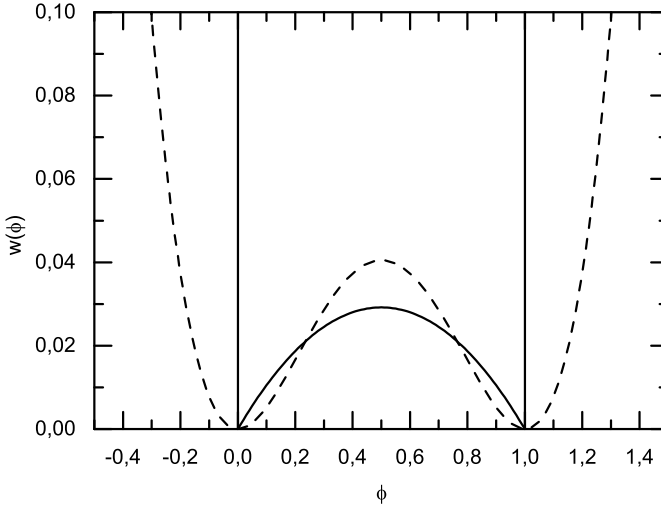


Abbildung 2.19: Darstellung von Doppel-Hindernispotential (durchgezogene Linie) und Doppel-Muldenpotential (gestrichelte Linie).

$$w(\phi) = 9\gamma_{\alpha\beta}\phi^2(1 - \phi)^2 \quad (2.48)$$

gewählt werden. Das kann allerdings in einer breiten und ineffizienten Phasengrenze resultieren, wie in Nestler et al. [72] diskutiert. Mit dem Hindernispotential hingegen ergibt sich eine Grenzfläche mit endlicher Breite λ , meist nur ein paar Zellen breit. Das Hindernispotential und die Gradientenenergiedichte konkurrieren miteinander. Die Gradientenenergiedichte begünstigt ein sehr flachen Verlauf des Phasenübergangs und das Hindernispotential sorgt für einen eher stufenförmigen Verlauf. Zusammen ergeben sie eine stabile Grenzfläche endlicher Breite. Somit werden Rechenaufwand und Simulationszeit reduziert.

Der diffuse Phasenübergang zwischen den Werten 1 und 0 kann für die Parameter durch verschiedene Interpolationsfunktionen angenähert werden, siehe Abb. 2.20. An der Position der theoretischen Phasengrenze gilt $h(0,5) = 0,5$. Die lineare Funktion stellt den einfachsten Fall dar:

$$h_0(\phi) = \phi \quad (2.49)$$

mit $h(1) = 1$ und $h(0) = 0$, da die Funktion h nur die Form des Phasenübergangs von einer Phase $\alpha = 1$ zu einer anderen Phase $\beta = 0$ angibt. Diese Form ist allerdings an den Übergängen nicht kontinuierlich differenzierbar und daher für numerische Verfahren ungeeignet. Deshalb haben sich Funktionen höherer Ordnung wie

$$h_1(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi) \quad (2.50)$$

oder

$$h_2(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (2.51)$$

durchgesetzt. Für die Simulationen dieser Arbeit mit nur zwei Phasen ist mit diesen Funktionen die Summationsbedingung erfüllt, wobei $h_2(\phi)$ den scharfen Übergang am besten approximiert. Werden mehr als zwei Phasen verwendet, müssen andere Funktionen genutzt werden, um die entsprechende Interpolation zu erreichen.

Schließlich kann mit Hilfe der Phasenfeldgleichung

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} \equiv \frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (2.52)$$

folgende Evolutionsgleichung aus Gl. 2.46 abgeleitet werden:

$$\tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{16}{\varepsilon \pi^2} \gamma_{\alpha\beta} (1 - 2\phi) - \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi - f \frac{\partial h(\phi)}{\partial \phi}. \quad (2.53)$$

τ ist ein Zeitrelaxationsparameter, der bei Bedarf angepasst werden kann, um Simulationszeit mit physikalischer Zeit synchronisieren.

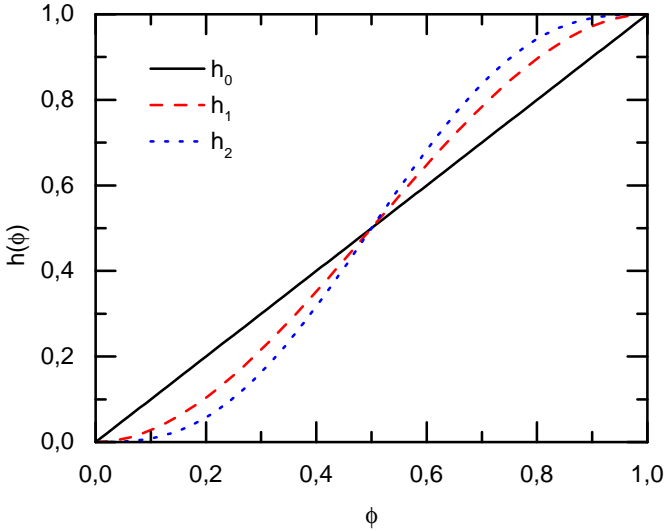


Abbildung 2.20: Interpolationsfunktionen zu ϕ .

2.4.2 Randbedingungen

Am Rand des Simulationsgebiets sind Randbedingung für die Lösung der Evolutionsgleichung unverzichtbar. Sie geben das Verhalten der Werte in den Randzellen vor.

Die Dirichlet Randbedingung sorgt dafür, dass die Randzellen \mathbf{x}_r einen vorgegebenen Wert annehmen. Dieser kann entweder konstant sein oder eine Funktion verschiedener Parameter:

$$\phi(\mathbf{x}_r) = \phi_c, \quad (2.54)$$

wobei \mathbf{x}_r eine Randzelle bezeichnet, die nicht Teil des Gebiets Ω ist und ϕ_c für den vorgegebenen Randwert steht.

Die Neumann Randbedingung hingegen gibt Werte für die Normalableitung der partiellen Differenzialgleichung für die Randzellen vor.

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{x}_r)}{\partial \mathbf{n}} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (2.55)$$

wobei \mathbf{n} der Normalenvektor zum Gebietsrand an der Stelle \mathbf{x}_r ist. Da sich hier $\phi(\mathbf{x}_r)$ in Richtung der Normalen nicht ändert, verläuft die Phasengrenze am Rand stets in gleicher Richtung wie der Normalenvektor.

Die Substrat Randbedingung stellt den Kontaktwinkel θ zwischen einem festen Rand und zwei flüssigen oder gasförmigen Phasen α und β in Ω ein, wie von Ben Said et al. [30, 75] ausführlich beschrieben. Allerdings ist dies keine Randbedingung im klassischen Sinne, sondern wird wie die Phasengleichung, aber nur auf dem Substratrand gelöst. Die feste Grenzfläche des Substrates S an Ω ist $\partial_{S\Omega}$.

Für ein Zweiphasengebiet ergibt sich damit folgender Zusatz zum Energiedichtefunktional aus Gl. 2.46:

$$F(\phi) = \int_{\Omega} \left[\varepsilon a(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + f(\phi) \right] d\Omega + \int_{\partial_{S\Omega}} f_w(\phi) dS. \quad (2.56)$$

Das Flächenintegral beschreibt die Interaktion der beiden Phasen und des festen Substrats bzgl. der Ausrichtung der Phasengrenze. Der Beitrag $f_w(\phi)$ setzt sich dabei wie folgt zusammen:

$$f_w(\phi) = (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S})h(\phi) + \gamma_{\beta S}, \quad (2.57)$$

und stellt somit sicher, dass sich der Kontaktwinkel entsprechend der Young'schen Gleichung [31]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S}}{\gamma_{\alpha\beta}} \quad (2.58)$$

einstellt. $\gamma_{\alpha S}$, $\gamma_{\beta S}$ und $\gamma_{\alpha\beta}$ sind die Oberflächenenergien der drei Grenzflächen zwischen Substrat und Phase α , Substrat und Phase β und Phase α und β . Die eindimensionale Integration von Gl. 2.57 über die Zweiphasengrenze entlang des festen Randes ergibt wieder die Young'sche Gleichung, wie von Xu und Wang [76] gezeigt. Weitere Benetzungsrandbedingungen werden in dem Review-Artikel von Huang et al. [77] oder bei Warren et al. [78] vorgestellt und

können in diesem Zusammenhang ebenfalls verwendet werden.

Analog zu Gl. 2.53 ergibt sich nun folgende Bedingung auf dem festen Rand:

$$2\varepsilon\gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial\phi}{\partial n} = (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S})\frac{\partial h(\phi)}{\partial\phi}. \quad (2.59)$$

2.4.3 Gravitation

Der Beitrag der Gravitation wird wie folgt durch die Bulkenergiedichte $g(\phi)$ modelliert:

$$g(\phi) = \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}(\rho_{\alpha}h(\phi) - \rho_{\beta}(1 - h(\phi))) \quad (2.60)$$

und sorgt dafür, dass sich die Form der Grenzfläche entsprechend dem Einfluss des Gravitationsvektors \mathbf{g} ändert. \mathbf{x} ist die lokale Position bzgl. der Nulllinie und ρ_{α} und ρ_{β} sind die Dichten der jeweiligen Phasen.

2.4.4 Volumenerhaltung

Um sicher zu stellen, dass sich das Volumen der einzelnen Phasen ϕ_i während der Krümmungsminimierung, unter dem Einfluss von Gravitation und beim Einstellen des Kontaktwinkels nicht ändert, kann die Bulkenergiedichte f_0 auf der rechten Seite von Gl. 2.46 ergänzt werden:

$$f_0(\phi) = \sum_{i=1}^2 \chi_i h(\phi_i). \quad (2.61)$$

Durch entsprechende Bestimmung der Parameter χ_i nach jedem Iterationsschritt werden, zum Beispiel die durch die Oberflächenenergiebeiträge $w(\phi)$ und $a(\nabla\phi)$ verursachten, Krümmungseffekte ausgeglichen, siehe [29, 79]. In der Regel wird im Zweiphasensystem ein konstantes Volumen V_k für eine Phase vorgegeben. Das heißt, die Summe aller Volumenanteile im gesamten Rechengebiet muss nach jedem Rechenschritt dieses Volumen ergeben. Das Volumen der zweiten Phase ist dadurch logisch bedingt.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Messverfahren erläutert, die benötigt werden, um Parameter für die Simulation zu bestimmen. Danach werden die verwendeten Materialien sowie die Probenvorbereitung vorgestellt und zuletzt wird der Versuchsaufbau beschrieben, mit dem verdunstende Tropfen oder Flüssigkeitsreservoirs in Kapillaren beobachtet werden können.

3.1 Messverfahren

Um alle Faktoren, die Verdunstung beeinflussen, korrekt aufzeichnen zu können, werden in den folgenden Unterkapiteln die entsprechenden Messverfahren bzgl. relativer Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Kontaktwinkel und Masse der Flüssigkeit erläutert.

3.1.1 Messung der relativen Luftfeuchtigkeit

Die Messung der relativen Luftfeuchtigkeit RH ursprünglich mit einem Hygrometer [80, 81]. Diese Messmethode basierte auf einer Messung der Temperatur, des Druckes und einer Änderung eines feuchte-sensiblen Materials (z.B. Längenänderung). Mit der Kalibrierung und Berechnung dieser Änderung kann dann die relative Luftfeuchtigkeit hergeleitet werden. Auch bei Verwendung moderner Sensoren, die zumeist Kapazitäts- oder Widerstandsänderungen auswerten, ist es hilfreich, zusätzlich die Temperatur zu messen, um möglichst genaue Messwerte zu erhalten.

In den Messungen zu dieser Arbeit werden zwei verschiedene Sensoren eingesetzt. Zum einen kommt ein Sensor der Firma Sensirion vom Typ SHT21 mit

kapazitivem Feuchtesensor und Bandlückentempersensor, wie in Abb. 3.1 abgebildet, zum Einsatz. Dieser hat einen Messbereich von 0 % bis 100 % *RH* und von -40 °C bis 125 °C und weist mit einer Ansprechzeit von 8 s eine relativ hohe Dynamik auf. Die Messgenauigkeit beträgt maximal ± 2 % bei der relativen Luftfeuchtemessung und maximal $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ bei der Temperaturmessung. Der SHT21 kann über eine Auswerteeinheit mit einem Computer verbunden werden, um die Daten direkt aufzuzeichnen.

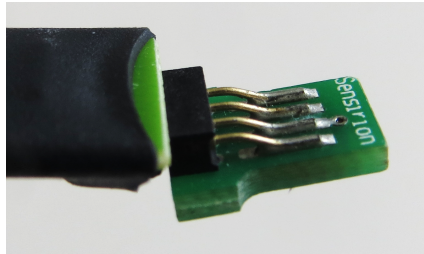


Abbildung 3.1: Sensor für relative Luftfeuchtigkeit: Sensirion SHT21.

Zum anderen wird ein Datenlogger vom Typ 145 der Firma MSR in kleinen, geschlossenen Behältern eingesetzt. Dieser Sensor hat hier den Vorteil, dass er kabellos ist (siehe Abb. 3.2) und Temperatur sowie relative Luftfeuchtigkeit über einen längeren Zeitraum aufzeichnen kann. Die Messgenauigkeit des MRS145 beträgt ebenfalls maximal ± 2 % bei der relativen Luftfeuchtemessung zwischen 10 und 85 % *RH* und maximal $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ bei der Temperaturmessung zwischen -10 und +65°C.



Abbildung 3.2: Sensor für relative Luftfeuchtigkeit: MSR145.

3.1.2 Messung des Kontaktwinkels

Die Kontaktwinkelmessung ist eine Berechnung des Winkels zwischen Tropfenoberfläche und Substrat mit Hilfe optisch gemessener Werte wie der Höhe h , der Breite b oder dem Krümmungsradius r_K des Tropfens. Dazu stehen eine Reihe verschiedener Methoden zur Verfügung, wie in Abb. 3.4 exemplarisch dargestellt. Allerdings ist allen Methoden gemeinsam, dass sie stark abhängig von der Aufnahmequalität des Tropfenurisses sind. Optimaler Weise sollte das Bild mit Hilfe der Gegenlichtmethode, bei der von der gegenüberliegenden Seite der Kamera paralleles Licht ausgestrahlt wird, aufgenommen werden. Die Kamera sollte sich auf einer Ebene mit dem flachen Untergrund befinden, sodass die Aufnahme möglichst horizontal erfolgt, aber noch ein Teil des Spiegelbildes des Tropfens zu sehen ist. Dadurch entsteht, wie in Abb. 3.3 zu sehen, ein Bild mit sehr hohem Kontrast und gut erkennbaren Tripelpunkten, in denen sich Tropfen, Luft und Substrat berühren.

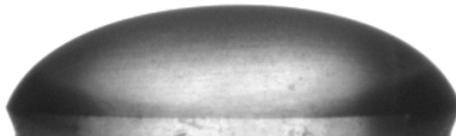


Abbildung 3.3: Tropfenaufnahme für die Kontaktwinkelmessung.

Die **Höhe-Breite-Methode**, siehe Abb. 3.4 (a), ist zwar die einfachste Methode, aber nur sehr eingeschränkt einsetzbar. Da sich die Berechnung des Kontaktwinkels, ausgehend von Höhe und Breite der Tropfen, ausschließlich auf perfekte Kreissegmente beziehen kann, ist die Anwendung auf Tropfen mit Bond-Zahlen kleiner eins beschränkt (Definition siehe Abschnitt 2.2.1). Nur bei kleinen Bond-Zahlen ist gewährleistet, dass die Kugelsegmentform nicht durch Gravitationskräfte verändert ist. Das gleiche gilt für die **Kreismethode**, bei der ein Kreis an die Tropfenoberfläche angepasst wird, siehe Abb. 3.4 (b). Da hier die komplette Tropfenform berücksichtigt wird, ist diese Methode etwas robuster als die Höhe-Breite-Methode. Auch die **Kegelschnitt-Methode** nutzt diese Art der

Approximation (hier einer Ellipse) und kann auch für leicht verformte Tropfen genutzt werden, siehe Abb. 3.4 (c).

Für den **Young-Laplace-Fit**, siehe Abb. 3.4 (d), hingegen gibt es keine Einschränkungen bezüglich der Tropfenform. Er eignet sich auch für stark durch Gravitation abgeflachte Tropfen. Dabei wird die höhenabhängige Änderung der Krümmungsradien $r_{K,1}$ zu $r_{K,2}$ in vertikaler und horizontaler Richtung auf Grund des Einflusses der Gravitationskraft ausgewertet und der Young-Laplace-Fit mit Hilfe numerischer Verfahren ermittelt. Am Schnittpunkt zwischen Fit und Basislinie wird daraufhin der Kontaktwinkel bestimmt. Die dazu verwendete Young-Laplace-Gleichung

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_{K,1}} + \frac{1}{r_{K,2}} \right) \quad (3.1)$$

wurde in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt, wobei γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und Δp der Differenzdruck zwischen innen und außen ist. Hier ist allerdings zu beachten, dass diese Methode nur für symmetrische Tropfen auf ebenem Untergrund angewendet werden kann.

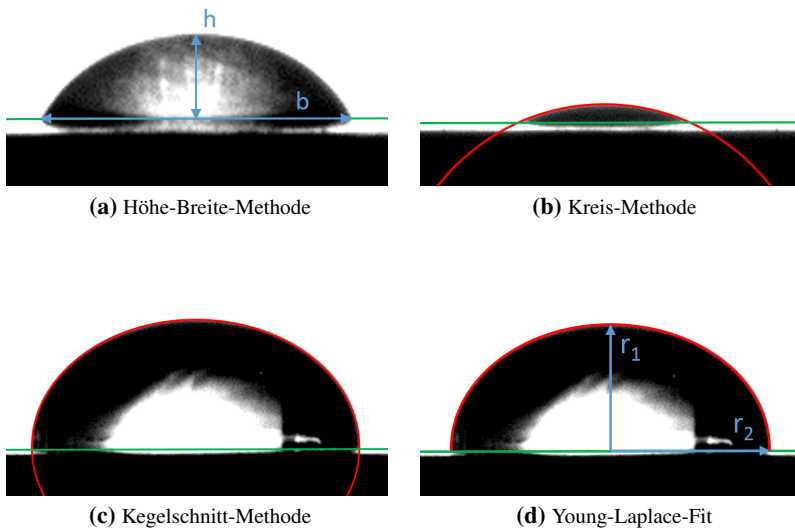


Abbildung 3.4: Verschiedene Methoden zur Kontaktwinkelmessung.

In dieser Arbeit wird die Software DSA2 der Firma Krüss verwendet, um den Kontaktwinkel mit Hilfe der oben und in [82] beschriebenen Methoden zu ermitteln.

3.1.3 Messung des Massenverlustes während der Verdunstung

Der Massenverlust kann grundsätzlich mit Hilfe verschiedener Methoden gemessen werden. Dabei eignen sich vor allem optische (also volumetrische) und gravimetrische Methoden.

Die **optische bzw. volumetrische Methode** beruht auf Bildaufnahmen der Tropfenkontur, wie bei der Kontaktwinkelmessung. Allerdings ist es hier wichtig, den richtigen Maßstab zu kennen. Dieser kann sich entweder direkt im Bild befinden oder durch genaue Berechnung, unter Kenntnis des Abstands von Tropfen und Kamera sowie der Vergrößerung, ermittelt werden. Aus den Abmaßen wird hier nicht der Kontaktwinkel, sondern das Tropfenvolumen ermittelt. Daraus ergibt sich, mit Hilfe der Dichte des Fluids ρ_l , die aktuelle Masse des Tropfens. Vorteil dieser Methode ist, dass diese auch zum Bestimmen des Volumens von Tropfen in kleinen Behältern genutzt werden kann, sofern diese transparent sind. Dies ist auch gleichzeitig ein Nachteil der optischen Messung mit Licht: befindet sich der Tropfen an einem Ort, der nicht einsichtig ist, funktioniert diese Methode nicht. Des Weiteren ist zu beachten, dass das Tropfenvolumen nur von rotationssymmetrischen Tropfen ermittelt werden kann und am Besten für Tropfen in Form einer Kugelkalotte funktioniert. Die volumetrische Methode wird daher in dieser Arbeit nur dann eingesetzt, wenn eine gravimetrische Messung nicht möglich ist.

Bei **gravimetrischen Methoden** hingegen erfolgt die Messung unabhängig von der Fluid-Form. Die Masse des Fluids wird mit Hilfe einer Waage gemessen und direkt auf einem Computer aufgezeichnet. Dabei ist nur zu beachten, dass der Messaufbau, der sich mit dem Fluid auf der Waage befindet, nicht mit gemessen wird, indem die Waage vor Aufgabe des Fluid tariert wird. Nachteil dieser Methode ist, dass sie im Bereich Tropfenverdunstung nur dann eingesetzt werden kann, wenn das verdunstete Fluid keinen Einfluss mehr auf die Messung hat. Das heißt, wird die Verdunstung in einem geschlossenen System beobachtet, das

komplett auf der Waage steht, wird sich dessen Gesamtmasse nicht ändern und die Änderung der Tropfenmasse wird nicht detektiert. Für die gravimetrische Messung wird in dieser Arbeit die Laborwaage AX105-DR der Firma Mettler Toledo verwendet. Diese hat in einem Bereich von 0 bis 30 g eine Messgenauigkeit von ± 0.01 mg.

3.2 Materialien

Im Folgenden werden die, für die Experimente verwendeten, Probenmaterialien beschrieben. In Abschnitt 3.2.2 geht es um Substratmaterialien, die verwendet werden, um die Verdunstung einzelner Tropfen zu beobachten und in Abschnitt 3.2.3 werden Kapillaren für die Verdunstung von eingeschlossenen Flüssigkeiten charakterisiert. Zunächst aber werden in Abschnitt 3.2.1 die zu verdunstenden Medien vorgestellt.

3.2.1 Medien

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden folgende Flüssigkeiten eingesetzt: destilliertes Wasser, Aceton und Kochsalzlösung (NaCl). Der größte Anteil der Versuche wird mit destilliertem Wasser durchgeführt. Da Wasser aufgrund seines niedrigen Sättigungsdampfdrucks allerdings eine sehr geringe Verdunstungsrate aufweist, wird Aceton für die Vorversuche eingesetzt. Die Kochsalzlösung wird nur für Versuche verwendet, in denen die Abhängigkeit der Verdunstungsrate vom Salzgehalt untersucht wird, siehe A.5. Die Stoffeigenschaften dieser Fluide sind in Tab. 3.1 dargestellt. Für die Kochsalzlösung ist hier exemplarisch eine gesättigte NaCl-Lösung aufgeführt.

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften der in dieser Arbeit für die Verdunstungsversuche verwendeten Fluide bei Normaldruck (101300 Pa) und Raumtemperatur (20 °C). [83, 84, 68, 85]

Fluid	ρ_l	p_s	D	γ_l
H ₂ O	998 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	0,0233 bar	0,26 cm ² /s	0,0727 N/m
Aceton	791 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	0,246 bar	0,12 cm ² /s	0,0233 N/m
ges. NaCl-Lsg.	1175 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	0,0172 bar	siehe H ₂ O	0,0817 N/m

3.2.2 Substrate für die Beobachtung einzelner Tropfen

Um den Einfluss der Grenzflächengröße auf die Verdunstungsrate untersuchen zu können, werden Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften (und somit unterschiedlichen Kontaktwinkeln) sowie unterschiedliche Substratgeometrien eingesetzt.

Tropfen auf ebener Fläche Als ebene Fläche dienen in dieser Arbeit unterschiedliche Polymere. Diese haben den Vorteil, dass sich zwar ihre Oberflächenenergie und somit ihr Kontaktwinkel unterscheidet, aber ihr Wärmeleitkoeffizient k ungefähr gleich ist, siehe Tab. 3.2. Dies ist wichtig, da sich die Verdunstungsrate mit der Wärmeleitfähigkeit des Substrates erhöht [86]. Verwendet werden Polytetrafluorethylen (Teflon[®] oder PTFE), Polyethylen (PE) und Polyethylmethacrylat (Plexiglas[®] oder PMMA). Des Weiteren werden Substrate mit

Tabelle 3.2: Wärmeleitkoeffizient α_W [87] und gemessene Rückzugskontaktwinkel θ_R der in dieser Arbeit für die Verdunstungsversuche verwendeten Polymere.

Polymer	α_W	θ_R
PE	0,33 $\frac{W}{mK}$	20-30°
PMMA	0,19 $\frac{W}{mK}$	30-50°
PTFE	0,25 $\frac{W}{mK}$	40-60°
PTFE-Band	0,25 $\frac{W}{mK}$	80-100°

einer Oberflächenrauheit kleiner $2,5 \mu m$ gewählt, um Einflüsse unterschiedlicher Rauheiten zu minimieren. Mit Hilfe der verwendeten Kunststoffe können so Experimente im Kontaktwinkelbereich von 20-100° untersucht werden.

Tropfen in Ecken und Kanten Der Einfluss der Oberflächengeometrie wird mit Hilfe eines Polypropylen-Elements, wie in Abb. 3.5 dargestellt, untersucht. Hierfür werden drei glatte PP-Platten miteinander verschraubt und mit Silikonöl abgedichtet und beschichtet. Damit werden möglichst scharfe 90°-Kanten erreicht. Die Maße der Versuchsgeometrie sind 5x5x5 cm. Um gleiche Bedingungen bei unterschiedlicher Substratgeometrie (aus Tropfensicht) zu garantieren,

werden drei Tropfenpositionen sehr nah beieinander gewählt: genau in der Ecke, an einer Kante nahe der Ecke und auf einer Fläche nahe der Ecke. Damit können Tropfen in der Form eines ganzen, halben und viertel Kugelsegments untersucht werden.

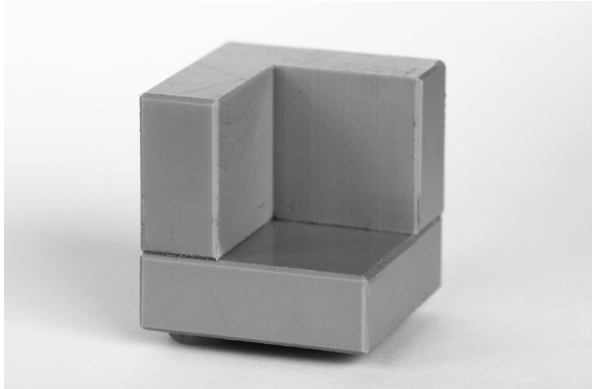


Abbildung 3.5: Versuchsgeometrie aus Polypropylen.

3.2.3 Kapillaren

Um den Einfluss des Diffusionswegs auf die Verdunstungsrate in Vertiefungen untersuchen zu können, werden sowohl runde als auch quadratische Kapillaren des Herstellers Hilgenberg mit unterschiedlichen Durchmessern verwendet, siehe Abb. 3.6 und 3.7, wie in [88] vorgestellt. Hier sind Mikroskopaufnahmen

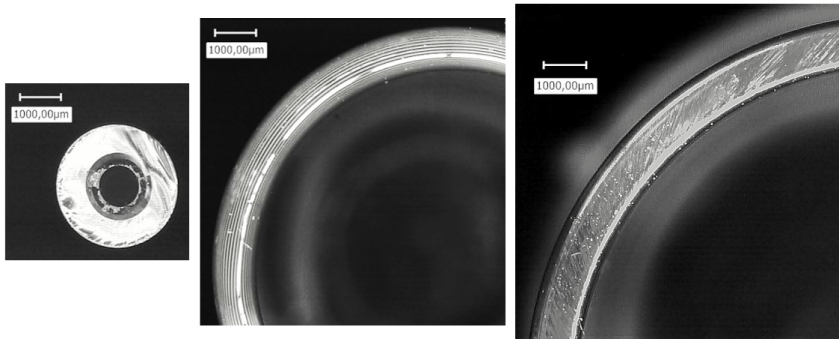


Abbildung 3.6: Mikroskopaufnahmen der Querschnitte der Kapillaren mit gleicher Vergrößerung. Von links nach rechts haben die runden Querschnitte einen Innendurchmesser von 1, 10 und 16 mm. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].

der Querschnitte der Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern dargestellt. Weitere Aufnahmen der Kapillaren sind im Anhang A.2 zu finden. Abb. 3.6 zeigt Querschnitte der verwendeten runden Kapillaren mit Innendurchmessern von 1, 10 und 16 mm und Abb. 3.7 zeigt Querschnitte der quadratischen Kapillaren mit Innenkantenlängen von 1, 2, 4 und 13 mm. Alle Kapillaren sind aus Borosilicatglas gefertigt und haben eine Länge von ca. 50 mm. Ein Ende der Kapillaren ist offen und das andere ist mit Glas verschmolzen. Im Rahmen dieser Arbeit wird folgende Notation getroffen: R = runde und Q = quadratische Kapillaren verwendet. Die Zahl hinter R oder Q steht bei runden Kapillaren für den gerundeten Wert des Durchmessers in mm und bei quadratischen Kapillaren für den gerundeten Wert der inneren Kantenlänge in mm. Beides wird mit d abgekürzt. r_d beschreibt den Kantenradius von eckigen Kapillaren (siehe Kapillarennomenklatur in Abschnitt. 2.1.4), A_q ist die Querschnittsfläche einer Kapillare und w die

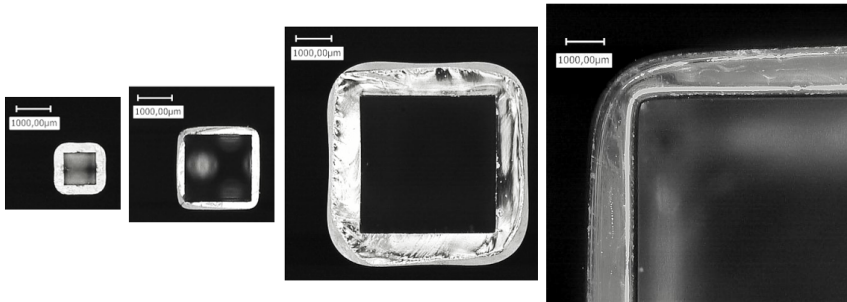


Abbildung 3.7: Mikroskopaufnahmen der Querschnitte der Kapillaren mit gleicher Vergrößerung. Von links nach rechts haben die quadratischen Querschnitte eine innere Kantenlänge von 1, 2, 4 und 13 mm. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].

Wandstärke. Die Maße in Tab. 3.3 sind Mittelwerte aus fünf Messwerten aus Detailmikroskopaufnahmen. Diese wurden mit Hilfe des Auflichtmikroskops der Firma Keyence Mikroskops ermittelt. Die Rundung in den Ecken r_d entspricht dem Radius eines Kreises, der an die Eckenform angelegt wird. Der gemessene mittlere Kontaktwinkel von reinem Wasser in den Kapillaren beträgt $\theta = 20^\circ$.

Tabelle 3.3: Geometrische Eigenschaften der Glas-Kapillaren, die auch in [88] vorgestellt werden.

Kapillare	d [mm]	r_d [μm]	A_q [mm^2]	w [mm]
R1	1,02	-	0,82	1,04
R10	9,88	-	76,67	0,97
R16	15,43	-	186,99	1,19
Q1	0,98	15,26	0,96	0,23
Q2	2,00	17,19	4,00	0,22
Q4	3,92	73,75	15,37	1,14
Q13	13,00	58,18	169,00	1,40

3.3 Probenvorbereitung

In diesem Abschnitt wird die Präparation der Substrate und Kapillaren für die Verdunstungsversuche erläutert. Ziel dieser Vorbereitungen ist es, eine möglichst saubere, chemisch homogene Oberfläche zu erhalten. Damit soll die Reproduzierbarkeit der Versuche sichergestellt und Einflüsse von organischen Belägen, die den Kontaktwinkel beeinflussen könnten, vermieden werden.

3.3.1 Substrate

Vor jedem Versuch wird folgender Reinigungsprozess durchgeführt. Alle Substrate werden mit Ethanol absolut gereinigt und mit destilliertem Wasser abgespült. Danach werden sie mit einem Reinraumtuch sorgfältig abgewischt, um möglichen Staub von der Oberfläche zu entfernen.

Bei der in Abb. 3.5 gezeigten Versuchsgeometrie aus PP wird auf diesen Reinigungsprozess verzichtet. Stattdessen wird die Oberfläche vor jedem Versuch erneut mit Baysilone Silikonpaste beschichtet.

3.3.2 Kapillaren

Vor jedem Versuch werden die Kapillaren mit einer Spritze mit n-Heptan und danach mit n-Butylacetat gereinigt. Nach jeder Behandlung mit n-Heptan oder n-Butylacetat werden die Kapillaren mit Ethanol absolut gespült, um sicherzustellen, dass kein Lösungsmittel in den Kapillaren zurückbleibt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Danach werden die Kapillaren im Stickstoffstrom getrocknet.

3.4 Versuchsaufbau und Durchführung

Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten für die verschiedenen Untersuchungen beschrieben. Da sich die verschiedenen Aufbauten unterscheiden, wie in [89] und [88] in den Grundzügen dargestellt, ist dieser Abschnitt in die Unterabschnitte für die einzelnen Messaufbauten unterteilt. Die entsprechenden Versuchsdurchführungen werden ebenfalls einzeln behandelt. Messaufbau "Substrat" dient der Untersuchung eines Tropfens auf flachem Substrat mit freien Diffusionswegen. Messaufbau "Geometrie" ist ähnlich zu Messaufbau "Substrat", aber zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächengeometrie mit Hilfe der Versuchsgeometrie bestimmt. Messaufbau "Kapillare" ähnelt ebenfalls Messaufbau "Substrat", jedoch wird hier Kapillarverdunstung untersucht. Aufnahmen eines exemplarischen Messaufbaus im Labor sind im Anhang A.2 zu finden.

3.4.1 Messaufbau "Substrat"

In diesem Abschnitt wird der Versuchsaufbau zur Beobachtung eines Tropfens, der sich auf einem flachen Substrat befindet, basierend auf [89] vorgestellt. Dieser wird zum Beispiel genutzt, um das Verdunstungsverhalten von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln zu untersuchen. Während des Versuchs werden der Kontaktwinkel θ , die Masse des Tropfens m , die relative Luftfeuchtigkeit RH und die Systemtemperatur T kontinuierlich gemessen. Das Schema des gesamten Aufbaus ist in Abb. 3.8 gezeigt. Dieser befindet sich in einer luftdichten Glovebox mit einem Volumen von $0,5 \text{ m}^3$, damit konstante Bedingungen wie relative Luftfeuchtigkeit und ein strömungsfreier Luftraum gesichert sind. Die Glovebox ist groß genug, dass die Wassermenge, die von dem Tropfen verdunstet, die initiale relative Luftfeuchtigkeit nicht beeinflusst. Dies wird auch durch die in der Glovebox befindlichen Schalen mit Salzlösung ermöglicht, deren Funktion in Abschnitt 3.4.4 näher erläutert wird. Die Schalen messen 20 cm im Durchmesser und sind 2 cm hoch. In der Glovebox sind drei dieser Schalen aufgestellt, sodass eine große Salzlösungsfläche und damit eine hohe Austauschrate entsteht, siehe Abschnitt. 2.2.2.

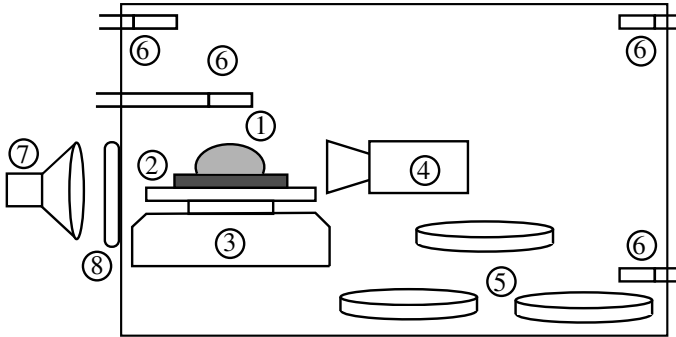


Abbildung 3.8: Messaufbau "Substrat": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Laborwaage, 4) Kamera, 5) Schale mit gesättigter Salzlösung, 6) Temperatur- und Feuchtesensoren, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Die Masse eines einzelnen Tropfens wird über die Zeit aufgezeichnet, indem eines der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Substrate auf eine Laborwaage gelegt wird, welche mit einem Computer außerhalb der Glovebox verbunden ist. Um den Kontaktwinkel während des gesamten Verdunstungsprozesses zu messen, werden alle fünf Minuten Tropfenbilder aufgenommen. Dazu werden mit einer CCD-Kamera (2250M von IDS Imaging) Bilder der Tropfenform aufgenommen und der Kontaktwinkel wird mit der DSA II Software von Krüss analysiert. Für eine optimale Bildausleuchtung und einen möglichst großen Kontrast von dunklem Tropfen zur Luft steht eine Kaltlichtquelle (KL1500 von Schott) auf der gegenüberliegenden Seite der Kamera außerhalb der Glovebox. Um einen homogenen Hintergrund zu gewährleisten, befindet sich zusätzlich ein Diffusor vor der Kaltlichtquelle. Die aufgenommenen Bilder werden von der Free-ware yawcam in dem eingestellten Zeitintervall von 5 Minuten gespeichert. Die Temperatur- und Feuchtesensoren sind in drei verschiedenen Ecken der Glovebox installiert, um einen möglichst großen Bereich zu überwachen. Ein vierter Sensor wird wenige Zentimeter über dem Versuchskörper angebracht. Dadurch wird überprüft, ob auch in nächster Nähe des Versuchskörpers die eingestellte relative Luftfeuchtigkeit vorliegt.

Durchführung In einem ersten Schritt werden die Schalen mit gesättigter Salzlösung gefüllt und die relative Luftfeuchtigkeit gemessen, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Sobald dies der Fall ist, wird das jeweilige Substrat, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, gereinigt, in die Glovebox eingeschleust und auf der Laborwaage platziert. Diese wird tariert und sobald die relative Luftfeuchtigkeit wieder konstant ist, wird der Tropfen mit Hilfe einer Eppendorf Pipette aufgebracht. Für die Tropfenbeobachtung im Konstanten-Kontaktwinkel Modus wird das dreifache Volumen des Tropfens aufgegeben und sehr langsam auf ein Drittel reduziert, sodass sich der Kontaktwinkel gegen Ende der Volumenentnahme nicht mehr ändert und nur noch der Kontaktradius abnimmt. Für einen Tropfen von $20 \mu\text{l}$ wird also zunächst ein $60 \mu\text{l}$ Tropfen aufgegeben und dann langsam durch Flüssigkeitsentnahme mit der Pipette auf $20 \mu\text{l}$ reduziert. Ist das gewünschte Volumen des Tropfens erreicht, starten die Temperatur-, relative Luftfeuchtigkeits- und Gewichtsmessungen. Bilder des Tropfens werden alle 5 Minuten aufgenommen und gespeichert, bis der Tropfen komplett verdunstet ist.

3.4.2 Messaufbau "Geometrie"

Messaufbau "Geometrie", wie in Abb. 3.9 gezeigt, wird ausschließlich zur Ermittlung des Einflusses der Substratgeometrie auf die Verdunstungsrate von Tropfen genutzt. Der Hauptunterschied zu Messaufbau "Substrat" besteht in der Verwendung der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Versuchsgemetrie anstelle eines flachen Substrates und der dadurch bedingten, fehlenden optischen Auswertung. Insgesamt unterscheidet er sich allerdings nur wenig von Messaufbau "Substrat". Wie bei Messaufbau "Substrat" wird die relative Luftfeuchtigkeit durch eine Salzlösung eingestellt und mithilfe von Sensoren überwacht. Das Tropfengewicht wird ebenfalls mit einer Laborwaage aufgezeichnet.

Durchführung Diese ähnelt ebenfalls der Durchführung aus Abschnitt 3.4.1. Hier besteht der Unterschied darin, dass anstelle des Substrates die Versuchsgemetrie auf der Laborwaage platziert wird. Auf dieser werden die Tropfen für jeden Versuch einzeln an einer der drei verschiedenen Stellen, wie in Abb. 3.10

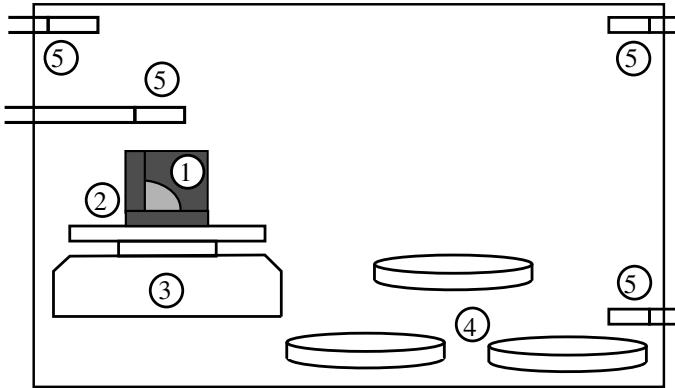


Abbildung 3.9: Messaufbau "Geometrie": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Laborwaage, 4) Schale mit gesättigter Salzlösung, 5) Temperatur- und Feuchtesensoren.

dargestellt, aufgebracht. So kann das Verdunstungsverhalten von Tropfen verschiedener Formen untersucht werden. An Position (1) auf der Fläche kann ein Tropfen in Form eines Kugelsegments untersucht werden, an Position (2) in der Kante ungefähr die Form einer viertel Kugel und an Position (3) genau in der Ecke ungefähr die Form eines Achtels einer Kugel. Da die PP-Geometrie allerdings nicht transparent ist, wird hier auf die Beobachtung der Tropfenform durch eine Kamera verzichtet und nur die Gewichtsabnahme der Tropfen aufgezeichnet.

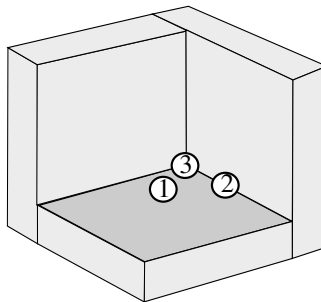


Abbildung 3.10: Schema der Versuchsgeometrie mit Tropfenpositionen: (1) Fläche, (2) Kante oder (3) Ecke.

3.4.3 Messaufbau "Kapillare"

Für die experimentelle Analyse des Verdunstungsverhaltens von in Kapillaren befindlichen Flüssigkeitsmengen kann ein Versuchsaufbau, basierend auf [88], ähnlich Messaufbau "Substrat" gewählt werden, siehe Abb. 3.11. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Flüssigkeit sich nicht in Tropfenform auf dem Substrat befindet, sondern in eine, an einem Ende geschlossene, Glaskapillare gegeben wird. Diese wird von einem leichten Ständer aus Polypropylen (siehe Anhang A.2) in vertikaler Position gehalten, sodass sich das offene Ende oben befindet.

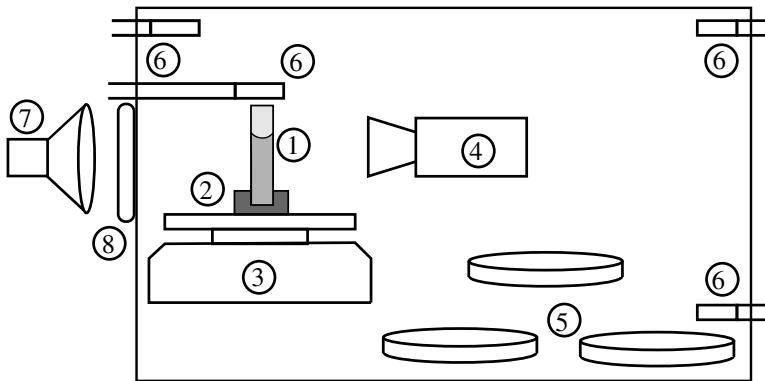


Abbildung 3.11: Messaufbau "Kapillare": 1) gefüllte Kapillare, 2) Ständer, 3) Laborwaage, 4) Kamera, 5) Schale mit gesättigter Salzlösung, 6) Temperatur- und Feuchtesensoren, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].

Durchführung Das Vorgehen zur Einstellung der erwünschten relativen Luftfeuchtigkeit entspricht dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Ablauf. Hat die relative Luftfeuchtigkeit einen konstanten Wert erreicht, wird die gereinigte Kapillare vollständig mit der Flüssigkeit befüllt und auf die Waage gestellt. Mit der Waage wird der Gewichtsverlust durch Verdunsten aufgezeichnet, aus welchem man die durchschnittliche Meniskusposition berechnen kann. Mit der Kamera werden gleichzeitig Bilder der Meniskusposition aufgenommen.

3.4.4 Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit

Um die Verdunstungsrate für unterschiedliche konstante Luftfeuchtigkeiten zu untersuchen wird die in Abschnitt. 2.2.2 beschriebene Deliqueszenz genutzt. Daher werden gesättigte Salzlösungen von Natriumhydroxid (NaOH), Magnesiumchlorid (MgCl_2) und Kaliumiodid (KI) in großen, flachen Schalen wie in [89] in die vorgestellten Messaufbauten integriert, siehe Abb. 3.12. Tab. 3.4 zeigt die gemessenen relativen Luftfeuchtigkeiten, die sich über den NaOH-, MgCl_2 - und KI-Lösungen im Experiment eingestellt haben. Dabei ergaben sich zu $RH = 65\%$ für Kaliumiodid, zu $RH = 37\%$ für Magnesiumchlorid und zu $RH = 17\%$ für Natriumhydroxid. Die maximale Abweichung von 3% entsteht durch die Trägheit des Systems bei leichten Temperaturschwankungen.

Tabelle 3.4: Salze, die eingesetzt werden, um die relative Luftfeuchtigkeit in den Experimenten wie in [89] zu variieren (gemessene Werte und maximale Abweichungen).

Salz	RH bei 22°C	max. Abweichung
Natriumhydroxid	17 %	$\pm 2\%$
Magnesiumchlorid	37 %	$\pm 2\%$
Kaliumiodid	65 %	$\pm 3\%$

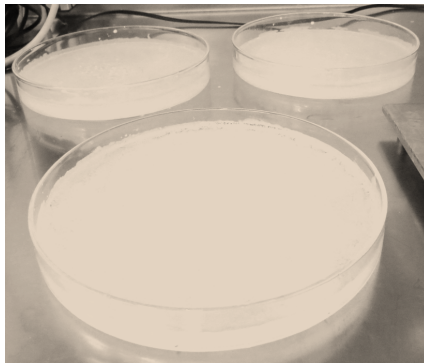


Abbildung 3.12: Aufnahme der mit gesättigter Salzlösung befüllten Schalen.

4 Numerische Methoden

Das Volumen eines verdunstenden Wassertropfens auf einer festen Oberfläche nimmt mit der Zeit ab und dadurch ändert sich auch dessen Form. Dabei nimmt der Tropfen immer die energetisch günstigste Oberflächenform an. Aus der Modellierungsperspektive kann dieser Prozess als ein freies Randwertproblem, bei dem eine Phasenumwandlung (flüssig \rightarrow gasförmig) stattfindet, betrachtet werden. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden diffuse Grenzflächenmodelle, insbesondere Phasenfeldmodelle, etabliert und erwiesen sich als thermodynamisch konsistente Modelle für die Simulation von freien Randwert- und Phasenumwandlungsproblemen [20, 21, 22]. Als Softwareframework wird in dieser Arbeit für alle Simulationen ausschließlich Pace3D (Parallel Algorithms for Crystal Evolution in 3D) verwendet. Pace3D ist ein mehr-phasiger und mehr-komponentiger Phasenfeldlöser mit regulärem kubischen Gitter. In dieser Arbeit umfassen die Modelle 2 Phasen (flüssig und gasförmig) und 2 Komponenten (Wasser und Luft). Für die Auswertungen kommen sowohl ParavView als auch Origin[®] zum Einsatz.

Im Folgenden werden Modelle vorgestellt, die für eine effiziente Untersuchung von Tropfen- und Kapillarverdunstung geeignet sind. Da der Fokus bei Modellen für Tropfenverdunstung auf dem Einfluss der Grenzflächenform liegt, wird bei dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Modell auf einen Diffusionsterm verzichtet. In beengten Räumen wie Kapillaren hingegen ist der Diffusionsweg ein entscheidender Faktor für die Höhe der Verdunstungsrate von Flüssigkeiten. Die Verdunstungsrate korreliert nicht ausschließlich mit der Größe der Grenzfläche. Daher wird in Abschnitt 4.2 ein Verdunstungs-Diffusionsmodell für Kapillaren beliebiger Querschnittsfläche präsentiert. Im letzten Abschnitt (5.2) wird schließlich eine Erweiterung der Kontaktwinkelbedingung von Ben Said et al. [30] vorgestellt. Diese ermöglicht ein Pinning der Tripellinie inklusive Kontaktwinkelhysterese von 2-Phasen-Systemen an festen Substraten.

Zu jedem vorgestellten Simulationsmodell befindet sich am Ende des jeweiligen Unterkapitels ein Abschnitt, der den Simulationsablauf beschreibt und als Ablaufdiagramm graphisch darstellt.

4.1 Basismodell für Tropfenverdunstung

Das Verdunstungsverhalten von Tropfen hängt im Wesentlichen, wie in Abschnitt 2.3.1 ausführlich beschrieben, von der Größe der für den Phasenübergang zur Verfügung stehenden Grenzfläche A , dem Konzentrationsgradienten Δc und dem Diffusionsweg Δx ab. Befinden sich die zu untersuchenden Tropfen in vergleichbarer Umgebung, kann der Diffusionsweg als konstant angenommen werden. Deshalb wird in diesem Kapitel ein Modell mit Fokus auf Grenzflächengröße und Konzentrationsgradient basierend auf [89] vorgestellt.

Abb. 4.1 zeigt einen 2D-Schnitt durch einen Tropfen auf einem glatten Substrat und einem Kontaktwinkel von $\theta = 90^\circ$. Während die physikalische Phasengren-

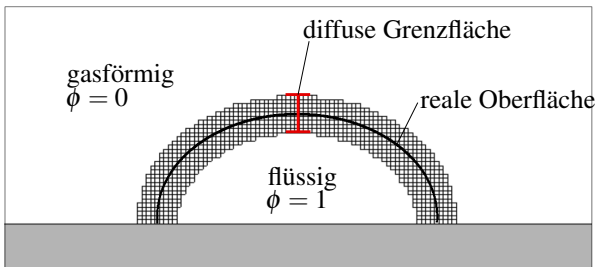


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Tropfens auf ebenem Substrat mit diffuser Grenzfläche. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

ze mit einer durchgezogenen Linie dargestellt wird und entsprechen die Zellen zu beiden Seiten dieser Linie der diffusen Grenzfläche des Phasenfeldmodells. Außerhalb der Grenzfläche ist reine Gasphase mit dem Wert $\phi = 0$. Von der Gasphase am äußeren Rand der Grenzfläche wächst der Anteil der flüssigen Phase auf $\phi = 1$, also rein flüssige Phase, am inneren Rand der Grenzfläche an.

In den an das Substrat grenzenden Zellen wird mit Hilfe der Kontaktwinkelrandbedingung der Kontaktwinkel θ eingestellt.

Das auf einem Allen–Cahn–Ansatz basierende Phasenfeldmodell, das in Abschnitt 2.4 ausführlich erläutert wurde, wird hier durch die freie Energiedichte $f_{verd}(\phi)$ erweitert. Durch diese wird bei vorhandenem Konzentrationsgradienten ein Phasenwechsel bedingt und es ergibt sich das folgende, freie Energiefunktional:

$$F(\phi) = \int_{\Omega} \left[\frac{1}{\varepsilon} w(\phi) + \varepsilon a(\nabla\phi) + f_0(\phi) + f_{verd}(\phi) + g(\phi) \right] d\Omega + \int_{\partial_{s\Omega}} f_w(\phi) dS. \quad (4.1)$$

$w(\phi)$, $a(\nabla\phi)$, $f_0(\phi)$ und $g(\phi)$ sind entsprechend Abschnitt 2.4 das Doppel-Muldenpotential

$$w(\phi) = \begin{cases} \frac{16}{\pi^2} \gamma_{\alpha\beta} \phi(1-\phi), & \text{wenn } \phi \in [0, 1], \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases}$$

die Gradientenenergiedichte

$$a(\nabla\phi) = \gamma_{\alpha\beta} |\nabla\phi|^2, \quad (4.2)$$

die Volumenerhaltung

$$f_0(\phi) = \sum_{i=1}^2 \chi_i h(\phi_i), \quad (4.3)$$

und der Beitrag der Gravitation

$$g(\phi) = \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} (\rho_{\alpha} h(\phi) - \rho_{\beta} (1 - h(\phi))). \quad (4.4)$$

Das Oberflächenintegral in Gl. 4.1 beschreibt die fest/flüssig und fest/gasförmig Wechselwirkung, welche durch den Beitrag $f_w(\phi)$ für einen konstanten Kontaktwinkel sorgt:

$$f_w(\phi) = (\gamma_{\alpha s} - \gamma_{\beta s}) h(\phi) + \gamma_{\beta s}. \quad (4.5)$$

4.1.1 Treibende Kraft für den Phasenübergang flüssig/gasförmig

In diesem Abschnitt wird näher auf den Energiedichtebeitrag $f_{verd}(\phi)$ eingegangen, der für einen Phasenwechsel bei vorhandenem Konzentrationsgradienten Δc sorgt [89]. Wie von Erbil [54] beschrieben ist die Verdunstung eines Tropfens auf einer festen Oberfläche unter natürlichen Bedingungen äußerst komplex. Der Prozess wird durch eine Vielzahl von Faktoren wie zum Beispiel den Temperatur- und Konzentrationsgradienten an der flüssig/gasförmig Grenzfläche, der thermischen Marangoni-Konvektion, der Dynamik der Tripellinie, der Oberflächenmorphologie des Substrats und dessen chemischer Zusammensetzung gesteuert. Für einen qualitativen Ansatz und um die Simulation so einfach wie möglich zu halten, werden einige der erwähnten Effekte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen nicht berücksichtigt. Zum Beispiel wird das System als isotherm angesehen, was für verdunstende Wassertropfen von Cazabat und Guena [90] sowie Poulard et al. [91] bestätigt wird. Hier werden folgende Annahmen gemacht:

- Das System ist isotherm: $T = T_0 = \textit{konstant}$.
- Das System ist isobar: $p = p_{atm} = 10^5 Pa$.
- Die Gasphase wird als ideales Gas betrachtet.
- Die flüssige Phase ist rein und frei von Verunreinigungen.
- Gasphasenbestandteile lösen sich nicht in der flüssigen Phase.
- Es tritt keine Konvektion auf.

Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme, dass der Konzentrationsgradient direkt an der Tropfenoberfläche anliegt und die verdunstete Wassermenge sich sofort und homogen in der Gasphase verteilt. Auch dieses Gasgemisch wird dann als ideales Gas behandelt, das dem idealen Gasgesetz

$$pV = nR_0T \tag{4.6}$$

unterliegt, wobei n die Gesamtanzahl der Moleküle in der Gasphase und R_0 die allgemeine Gaskonstante ist.

Im Folgenden wird der Phasenwechsel aufgrund eines Konzentrationsgradienten in der Gasphase Δc näher erläutert:

$$\frac{dm}{dt} = AD \frac{\Delta c}{x} \quad (4.7)$$

In diesem vereinfachten Modell wird der Diffusionsweg x als konstant angenommen und mit dem Diffusionskoeffizienten D zur Konstanten D_x zusammengefasst. Diese ist für alle Tropfen gleich und ihr Wert wird durch den Abgleich mit Experimenten ermittelt. Somit ist das Modell nun nur noch von den veränderlichen Parametern der Grenzflächengröße A und dem Konzentrationsgradienten in der Gasphase Δc abhängig. Der Konzentrationsgradient entspricht der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration c_s und der aktuellen Konzentration c_a :

$$\Delta c = c_s - c_a \quad (4.8)$$

Das heißt, solange $\Delta c \neq 0$ findet eine Phasentransformation statt und das Volumen des Tropfens ändert sich. Ist $\Delta c > 0$ verdunstet Flüssigkeit und bei $\Delta c < 0$ kondensieren Moleküle aus der Gasphase an der Phasengrenze.

Die aktuelle Konzentration der Fluidmoleküle in der Gasphase

$$c_a = \frac{p_p}{R_{fl}T} \quad (4.9)$$

kann mit Hilfe der individuellen Gaskonstante der Flüssigkeit R_{fl} , der Systemtemperatur T und des aktuellen Partialdrucks p_p berechnet werden. Letzterer wird, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, aus dem Anteil der Fluidmoleküle in der Gasphase n_{fl} , der allgemeinen Gaskonstante R_0 , der Temperatur T und dem Gesamtvolumen der Gasphase V_g bestimmt:

$$p_p = \frac{n_{fl}R_0T}{V_g}. \quad (4.10)$$

n_{fl} setzt sich aus der initialen Anzahl an Fluidmolekülen n_i und der Zahl an verdunsteten Fluidmolekülen n_v zusammen.

$$n_{fl} = n_i + n_v \quad (4.11)$$

Die Menge des verdunsteten Fluids n_v wird aus der Massenänderung der flüssigen Phase ΔV_{fl} bestimmt

$$n_v = \frac{\rho_{fl} \Delta V_{fl}}{M}, \quad (4.12)$$

mit der molaren Masse des Fluids M .

Damit folgt für die aktuelle Konzentration des Fluids in der Gasphase c_a :

$$c_a = \frac{(n_i + n_v)R}{V_g R_{fl}}. \quad (4.13)$$

Die Sättigungskonzentration c_s wird analog zur aktuellen Konzentration mit Hilfe des Sättigungsdruck p_s ermittelt:

$$c_s = \frac{p_s}{R_{fl} T}. \quad (4.14)$$

Der Sättigungsdruck kann der Literatur meist in Tabellenform entnommen werden. Für das System Wasser/Luft wird dieser mit Hilfe der Magnus Formel [38] (in Abhängigkeit der aktuellen Systemtemperatur T in Grad Celsius) berechnet:

$$p_s(H_2O) = 611.2 Pa e^{\frac{17.62T}{243.12C+T}}. \quad (4.15)$$

Damit lässt sich auch der initiale Partialdruck der Gasphase $p_{p,i}$ zu Beginn einer Untersuchung in Abhängigkeit von der eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit RH berechnen:

$$p_{p,i} = RH p_s. \quad (4.16)$$

Mit diesen ergibt sich die initiale Konzentration des Fluids in der Gasphase c_i analog zu Gl. 4.9.

Bei den Untersuchungen in Kapitel 5 Ergebnisse und Kapitel A.3 wird vor allem unterschieden, ob sich der beobachtete Tropfen in einem geschlossenen oder einem offenen System befindet. Ein geschlossenes System zeichnet sich dadurch aus, dass die Masse des Gesamtsystems erhalten bleibt. Das heißt, solange Flu-

id verdunstet, reichern sich diese Moleküle in der Gasphase an. Ist der Sättigungsdampfdruck erreicht oder überschritten, stagniert die Volumenänderung oder kehrt sich um. Ein Beispiel hierfür ist für zwei unterschiedlich große Tropfen in einem kleinen geschlossenen Behälter in Kapitel A.3 zu Ostwald–Reifung aufgeführt. In einem offenen System können die verdunsteten Fluidmoleküle in die Atmosphäre entweichen. Hierfür wird in dieser Arbeit ein konstanter Partialdruck angenommen.

Um den Energiedichtebeitrag $f_{verd}(\phi)$ zu erhalten, wird hier der Konzentrationsgradient Δc wie oben beschreiben in einen Partialdruckgradienten Δp_p umgerechnet:

$$\Delta p_p = p_s - p_p. \quad (4.17)$$

Mit diesem erhält man folgenden Energiedichtebeitrag in den Einheiten $[\text{kg}/\text{ms}^2]$:

$$f_{verd}(\phi) = (p_s - p_p)h(\phi). \quad (4.18)$$

Dabei wird durch die Interpolationsfunktion $h(\phi)$ die diffuse Grenzfläche zwischen flüssig und gasförmig berücksichtigt. In dieser Arbeit wird dafür $h_2(\phi)$ aus Gl. 2.51 eingesetzt und im Folgenden als $h(\phi)$ verwendet. Das bedeutet, solange ein positiver Konzentrationsgradient und somit ein Partialdruckgradient vorliegt, wird die Phasengrenze in Richtung der Gasphase verschoben.

Alle Beiträge des freien Energiefunktionals aus Gl. 4.1 werden nun in Bezug auf den nicht erhaltenden Ordnungsparameter ϕ abgeleitet und ergeben dadurch die folgende Evolutionsgleichung für die zeitliche Änderung von ϕ

$$\begin{aligned} \tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} &= - \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi} \\ &= \frac{16}{\varepsilon \pi^2} \gamma_{\alpha\beta} (1 - 2\phi) - \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi - \frac{\partial f_0}{\partial \phi} - (p_s - p_a) \frac{\partial h(\phi)}{\partial \phi} \\ &\quad - \Delta \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \frac{\partial h(\phi)}{\partial \phi}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

4.1.2 Simulationsablauf des Tropfenverdunstungsmodells

Um den Zusammenhang der einzelnen Gleichungen des Simulationsmodells zu verdeutlichen, ist in Abb. 4.2 ein Ablaufdiagramm der Simulation gezeigt. Jede Simulation startet mit dem Abruf der vom Benutzer definierten Anfangsbedingungen und initialisiert diese. Ausgehend von den Anfangsbedingungen werden daraufhin mit Gl. 4.15 und 4.14 der Sättigungsdruck p_s und die dazugehörige Sättigungskonzentration c_s sowie mit Gl. 4.16 und 4.9 der initiale Partialdruck $p_{p,i}$ und die initiale Fluidkonzentration c_i berechnet. Anschließend startet die Simulationsschleife mit dem Lösen der Evolutionsgleichung 4.19 und 2.59. Damit werden jedes Mal Form und Position der diffusen Grenzfläche angepasst. Solange diese Anpassung eine Volumenänderung zur Folge hat, geht die Berechnung weiter. Da die Gasphase sich in einem geschlossenen System mit den verdunsteten Fluidmolekülen anreichert, müssen für diesen Fall p_p und somit auch c_a mit Gl. 4.10 und 4.13 neu berechnet werden. Im offenen System bleiben p_p und c_a konstant und die Schleife beginnt direkt von vorne. Ist $\Delta V = 0$ endet die Simulation.

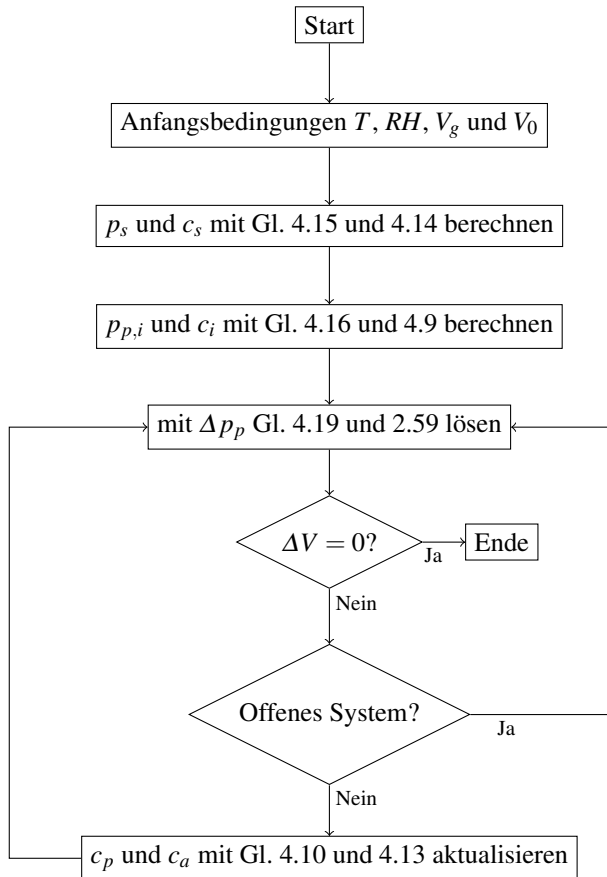


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Tropfenverdunstung wie in [89] vorgestellt.

4.2 Kapillarverdunstung

Bei einzelnen auf einem Substrat liegenden Tropfen kann angenommen werden, dass die Bedingungen, die zu einem Phasenwechsel führen, entlang der flüssig/gasförmig Grenzfläche nahezu gleich sind. Im Gegensatz dazu ist dies bei der Verdunstung von Flüssigkeiten aus Kapillaren aufgrund der Gasraumbegrenzung nicht der Fall. Hier kann nicht angenommen werden, dass jede Position der flüssig/gasförmig Grenzfläche den gleichen Konzentrationsgradienten erfährt. In begrenzten Räumen kommt es zur lokalen Konzentrationserhöhung aufgrund der verdunsteten Fluidmoleküle über der Grenzfläche, da die Diffusionswege von der Grenzfläche weg durch die Wände der Kapillare begrenzt sind. Für tief liegende Menisken steht also nur der Weg entlang der Kapillarachse zur Verfügung. Wohingegen Tropfen meist radial in alle freien Richtungen verdunsten.

Des Weiteren ist auch die Entfernung zum Eingang der Kapillare und somit zur Umgebungskonzentration c_0 von besonderer Bedeutung, siehe Abschnitt 2.2.3. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist der Massenstrom umgekehrt proportional zur Entfernung zu c_0 .

Diese beiden Besonderheiten bezüglich Kapillaren werden im Kapillarverdunstungs-Modell, wie in [88] in den Grundzügen vorgestellt, berücksichtigt. Dafür gelten neben den in Abschnitt 4.1 eingeführten Annahmen (das System ist isotherm und isobar, die Gasphase ist ein ideales Gas, Gasphasenbestandteile lösen sich nicht in der flüssigen Phase und Konvektion tritt nicht auf) zwei weitere Vereinfachungen: Sowohl der Kontaktwinkel θ als auch die Konzentration in der Gasphase am Eingang der Kapillaren c_a werden während des gesamten Verdunstungsprozesses als konstant angenommen:

- $\theta = \text{konstant}$
- $c_a = \text{konstant}$

Mit diesen Annahmen kann die Massenänderung in einer geraden Kapillare mit $\theta = 90^\circ$, also einer flachen flüssig/gasförmig Grenzfläche, analog zum 1. Fick'schen Gesetz wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{m} = AD \frac{\Delta c}{\Delta x}, \quad (4.20)$$

wobei A die Größe der Grenzfläche darstellt, die in diesem Fall auch der Größe der Querschnittsfläche A_q entspricht, D ist der Diffusionskoeffizient der Fluidmoleküle in der Gasphase, $\frac{\partial c}{\partial x}$ ist der Konzentrationsgradient entgegen der Diffusionsrichtung, also der Entfernung der Grenzfläche zum Eingang der Kapillare x . Gl. 4.20 kann auch für alle Kapillaren verwendet werden, bei denen die Entfernung des gesamten Meniskus zum Eingang der Kapillare so groß ist, dass die Länge des Diffusionswegs der entscheidende, begrenzende Faktor ist. Dies gilt sowohl für alle runden Kapillaren, als auch für polygonale Kapillaren, die keine ausgeprägte Fingerbildung aufweisen. Während in der Nähe des Kapillareingangs der Unterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Punkt

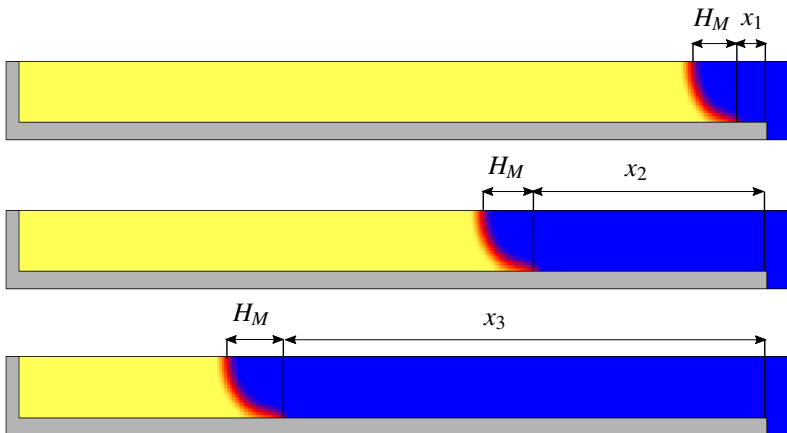


Abbildung 4.3: Darstellung eines halben 2D-Schnitts durch eine runde, horizontale Kapillare für unterschiedliche Füllstände. Die Kapillare ist in grau dargestellt, die Flüssigkeit ist der gelbe Bereich und die Phasengrenze ist rot. Eingezeichnet sind der Abstand zum Eingang der Kapillare x und die Meniskushöhe H_M .

des Meniskus H_M noch einen großen Einfluss auf die Volumenänderungsrate haben kann, ist die Höhe des Meniskus H_M in einigem Abstand zum Eingang im Vergleich zu x eher klein, siehe unterstes Bild in Abb. 4.3.

Der durchschnittliche Abstand zum Eingang einer beliebig geformten Kapillare \bar{x} entspricht dem Abstand, den ein flacher Meniskus in der gleichen Kapillare zum Eingang hätte. \bar{x} ist die Summe der einzelnen Abstände aller Grenzflächenzellen x_n , geteilt durch die Anzahl der Grenzflächenzellen n_z :

$$\bar{x} = \frac{\sum_1^{n_z} x_n}{n_z} \quad (4.21)$$

x_n ist in Abb. 4.4 exemplarisch für vier Zellen dargestellt.

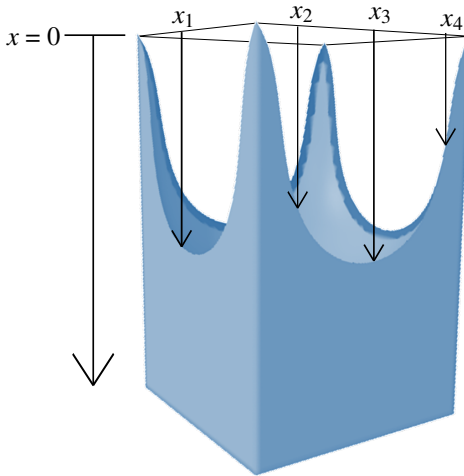


Abbildung 4.4: Distanz vom Eingang der Kapillare bei $x = 0$ zur flüssig/gasförmig Grenzfläche. Die eingezeichneten Distanzen x_1 bis x_4 stehen exemplarisch für alle Distanzen x_n . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].

Um die Massenänderung für Kapillaren mit Fingerbildung oder mit Menisken nahe des Kapillareingangs berechnen zu können, wird der Meniskusabstandskoeffizient ξ eingeführt. Dieser bezieht den durchschnittlichen Kehrwert der

Distanz von der flüssig/gasförmig Grenzfläche zum Eingang der Kapillare, siehe Abb. 4.4. ξ wird berechnet, indem die Summe der Kehrwerte der Abstände x_n für jede Grenzflächenzelle durch die Anzahl der Grenzflächenzellen n_z dividiert wird:

$$\xi = \frac{1}{n_z} \sum_{n=1}^{n_z} \frac{1}{x_n} \quad (4.22)$$

Bei gleicher Füllmenge ist ξ für polygonale Kapillaren mit Fingerbildung dementsprechend wesentlich größer als bei runden Kapillaren. Dennoch nimmt ξ auch bei eckigen Kapillaren während des Verdunstungsprozesses durch Ausdünnung der Fluidfinger in den Ecken ab.

Mit ξ lässt sich nun der Grenzflächenabstand für ebene Grenzflächen $\frac{1}{\Delta x}$ in Gl. 4.20 ersetzen. Man erhält somit einen Ausdruck für die Massenänderung, der den durchschnittlichen Abstand der Meniskusoberfläche zum Eingang der Kapillare berücksichtigt:

$$\dot{m} = AD\Delta c\xi \quad (4.23)$$

Dieser Ausdruck kann für alle Fälle angewendet werden, bei denen sich der Meniskus noch im Eingangsbereich der Kapillare befindet oder das Verhältnis zwischen höchstem und niedrigsten Punkt des Meniskus H_M noch nicht sehr groß ist. Wird H_M nun größer, sodass ein Teil des Meniskus tiefer in die Kapillare sinkt während in den Ecken Fluidfinger bestehen bleiben, muss ein dimensionsloser Sättigungsfaktor a^* für die Sättigung der Gasphase nahe des unteren Teils bzw. nahe des Meniskus eingeführt werden. Dieser wird später in Kapitel 5 genauer beschrieben und analysiert.

Damit ergibt sich folgende Gleichung für die zeitliche Änderung der Fluidmasse \dot{m} :

$$\dot{m} = a^* AD\Delta c\xi \quad (4.24)$$

Um mit dieser Gleichung die Volumenänderung berechnen zu können, werden beide Seiten durch die Dichte der flüssigen Phase ρ_{fl} dividiert:

$$\dot{V} = a^* A \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi \quad (4.25)$$

Da zum Vergleich der einzelnen Kapillare untereinander vor allem die Füllhöhe bzw. der durchschnittliche Abstand zum Eingang \bar{x} von Interesse ist, wird die Gleichung für spätere Auswertungen zusätzlich durch die Querschnittsfläche A_q dividiert. Dies liefert einen Ausdruck für die zeitliche Änderung der Meniskushöhe \bar{x} in der Kapillare:

$$\dot{\bar{x}} = a^* \frac{A}{A_q} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi. \quad (4.26)$$

4.2.1 Treibende Kraft bei Kapillarverdunstung

Im Gegensatz zu den obigen Gleichungen bezieht sich die treibende Kraft in einem Phasenfeldmodell bereits auf die komplette Grenzfläche. Daher erhält man die treibende Kraft, die hier einer Grenzflächenverschiebung pro Zeit entspricht, direkt aus der Division von Gl. 4.25 durch die Größe der Grenzfläche A :

$$f_{kap}(\phi) = a^* \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi). \quad (4.27)$$

Durch $h(\phi)$ wird die diffuse Grenzfläche berücksichtigt. Auch hier findet eine Phasentransformation statt, solange $(c_s - c_a) \neq 0$ gilt. Die Volumenänderung sinkt mit zunehmendem Abstand der Grenzfläche zum Eingang der Kapillare, also mit abnehmendem ξ . Die Sättigungskonzentration c_s wird analog zur Tropfenverdunstung Abschnitt 4.1 Gl. 4.14 mit Hilfe des Sättigungsdrucks aus der Magnusformel bestimmt:

$$c_s = \frac{p_s}{R_{fl} T} = \frac{611.2 \text{ Pa } e^{\frac{17.62T}{243.12^\circ\text{C} + T}}}{R_{fl} T}. \quad (4.28)$$

Die aktuelle Konzentration des Fluids in der Gasphase c_a wird mit Gl. 4.13, ebenfalls aus Abschnitt 4.1, berechnet:

$$c_a = \frac{(n_i + n_v)R}{V_g R_{fl}}. \quad (4.29)$$

Mit der treibenden Kraft für Verdunstung in Kapillaren $f_{kap}(\phi)$ erhält man eine durchschnittliche Grenzflächengeschwindigkeit als 1D-Modell, die sich pro Rechenschritt als Grenzflächenverschiebung normal zu Grenzfläche äußert. Analog zur Tropfenverdunstung die folgende Evolutionsgleichung:

$$\begin{aligned} \tau \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} &= - \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi} \\ &= \frac{16}{\varepsilon \pi^2} \gamma_{\alpha\beta} (1 - 2\phi) - \varepsilon \gamma_{\alpha\beta} \Delta \phi - \frac{\partial f_0}{\partial \phi} - \Delta \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \frac{\partial h(\phi)}{\partial \phi}, \end{aligned} \quad (4.30)$$

wobei hier nur Beiträge einfließen, die für die physikalisch korrekte Form der flüssig/gasförmig Grenzfläche benötigt werden. Das Lösen der Evolutionsgleichung wird daher als formgebender Prozess verwendet, während $f_{kap}(\phi)$ in einem zweiten Rechenschritt die Grenzflächenverschiebung aufgrund der Verdunstung widerspiegelt. Für den Sättigungskoeffizienten a^* werden im Ergebniskapitel 5.3 drei verschiedene Ansätze vorgestellt, verglichen und auf deren Eignung bezüglich der Anwendbarkeit auf unterschiedliche Kapillartypen untersucht.

4.2.2 Simulationsablauf des Kapillarverdunstungsmodells

Der Ablauf der Phasenfeldsimulation ist bis auf den zusätzlichen Rechenschritt für die Verdunstungsrate sehr ähnlich zu dem in Abschnitt 4.1.2 für die Tropfenverdunstung vorgestellten Schema. Auch hier startet die Simulation mit dem Abruf der vom Benutzer definierten Anfangsbedingungen und initialisiert diese. Mit diesen werden ebenfalls p_s und c_s sowie $p_{p,i}$ und c_i berechnet. Daraufhin werden zunächst die Modellparameter a^* und ξ bestimmt und die Simulationsschleife gestartet. Mit diesen Parametern sowie Δc wird die Grenzflächenverschiebung durch $f_{kap}(\phi)$ berechnet und die physikalisch korrekte Grenzflächen-

form durch das lösen der Evolutionsgl. (4.30) und (2.59) gefunden. Somit wird sowohl Position als auch Form der diffusen Grenzfläche ermittelt. Solange diese Anpassung eine Volumenänderung zur Folge hat, geht die Berechnung weiter. Ist $\Delta V = 0$, endet die Simulation. Für den Fall, dass es sich um ein geschlossenes System handelt, müssen p_p und somit auch c_a neu berechnet werden, da die Gasphase dadurch mit Fluidmolekülen angereichert wurde. Im offenen System bleiben p_p und c_a konstant und die Schleife beginnt von vorne.

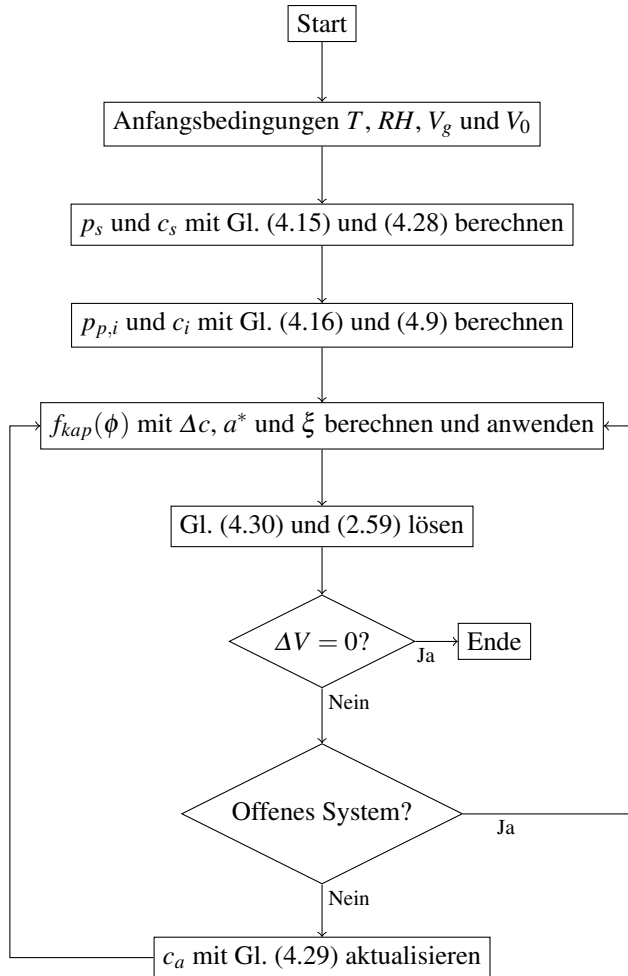


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Kapillarverdunstung.

4.3 Pinningmodelle

Reale Oberflächen weisen meist Kontaktwinkelbereiche auf, die von dem mit der Young'schen Gleichung berechneten Winkel in beide Richtungen abweichen. Dieser Zusammenhang wurde ausführlich in Abschnitt 2.2.1 erörtert. Um eine Kontaktwinkelhysterese simulativ realisieren zu können, ist es wichtig, eine Fallunterscheidung zwischen frei veränderlichen und konstanten Kontaktwinkeln zu berücksichtigen. Dazu wird die Kontaktwinkelrandbedingung von Ben Said et al. [30]

$$f_w(\phi) = (\gamma_{\alpha S} - \gamma_{\beta S})h(\phi) + \gamma_{\beta S}, \quad (4.31)$$

die in Abschnitt 2.4 vorgestellt wurde, um ein Pinningmodell, wie in [92], erweitert.

Im Folgenden werden zwei verschiedene Modelle vorgestellt: Ein einfaches Modell, das den Kontaktwinkel θ anhand von Kontaktradius R und Fluidvolumen V_{fl} berechnet, und ein dynamisches Modell, das auf einer kontinuierlichen Messung des Kontaktwinkels basiert. Beide Modelle haben gemein, dass, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben wird, nach der Ermittlung des Kontaktwinkels, dieser entweder korrigiert wird oder frei veränderbar bleibt. Die Korrektur wird allerdings nur im Konstanten-Kontaktradius Modus (CCR Modus) bzw. Mixed Modus durchgeführt, da dies aufgrund der bereits genauen Einstellung des Kontaktwinkels im Konstanten-Kontaktwinkel Modus (CCA Modus) nicht erforderlich ist.

4.3.1 Berechnung des aktuellen Kontaktwinkels

In diesem Abschnitt wird ein in dieser Arbeit entwickeltes Modell zur Ermittlung des aktuellen Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche vorgestellt, das auf der geometrischen Berechnung des Kontaktwinkels im CCR Modus beruht. Daher können mit dieser Methode lediglich geometrisch beschreibbare Formen analysiert werden. Für Tropfen bedeutet dies, dass deren Form ein Kugelsegment sein muss. Für Kugelsegmente gibt es eine geometrische Beziehung zwischen Kontaktwinkel θ , Kontaktradius R und Kugelseg-

mentvolumen V . Im Folgenden wird ein vom Kontaktradius und Kugelsegmentvolumen abhängiger Ausdruck für den Kontaktwinkel hergeleitet.

Das Volumen eines Kugelsegments kann in Abhängigkeit von R und θ wie folgt ausgedrückt werden:

$$V = R^3 \frac{\pi}{6} s_1 (3 + s_1^2) \text{ mit } s_1 = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta}. \quad (4.32)$$

Diese Beziehung lässt sich zwar nicht nach θ auflösen, aber für den von θ abhängigen Teil, der hier mit s_2 substituiert wird, gilt:

$$s_2 = s_1 (3 + s_1^2) = \frac{6V}{R^3 \pi}. \quad (4.33)$$

s_2 wird für alle möglichen Kontaktwinkel ausgewertet und damit werden Funktionen von s_2 für θ angenähert wie in Abb. 4.6 dargestellt.

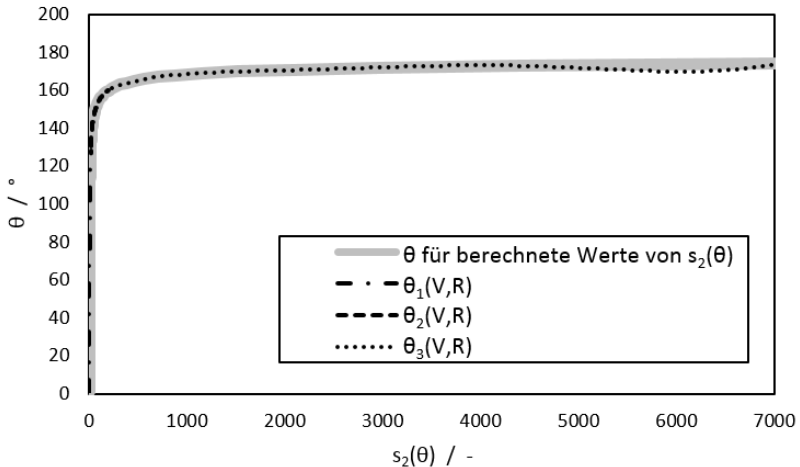


Abbildung 4.6: Ersatzfunktionen für $\theta(V,R)$.

Für $\theta(s_2) = \theta(V, R)$ gilt

$$\theta = \begin{cases} \theta_1(V, R) & \text{wenn } s_2 \in [0, 16], \\ \theta_2(V, R) & \text{wenn } s_2 \in [16, 200], \\ \theta_3(V, R) & \text{wenn } s_2 \in [200, 7000], \end{cases}$$

wobei $\theta_1(V, R)$ Ergebnisse im Bereich von 0° – 130° , $\theta_2(V, R)$ im Bereich von 130° – 160° und $\theta_3(V, R)$ im Bereich von 160° – 175° liefern. Die genauen Terme der Funktionen sechsten Grades von θ_1 , θ_2 und θ_3 sind im Anhang A.4 vermerkt.

4.3.2 Messung des aktuellen Kontaktwinkels

Die numerische Messung des aktuellen Kontaktwinkels im CCR Modus erfolgt durch eine Durchschnittsbildung aller Kontaktwinkel entlang der Tripellinie auf 3D-Geometrien. Das heißt, über all dort, wo sich Grenzflächenzellen in unmittelbarer Nähe des Substrats befinden. Die einzelnen Winkel werden mit Hilfe der Gradientennormalen im Grenzflächenbereich zwischen den beiden Phasen Fluid und Gas \mathbf{n}_ϕ mit

$$\mathbf{n}_\phi = \nabla\phi = \begin{pmatrix} \frac{\partial\phi}{\partial x} \\ \frac{\partial\phi}{\partial y} \\ \frac{\partial\phi}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

und der Normalen zur Substratoberfläche \mathbf{n}_S ermittelt. Der Winkel zwischen beiden Normalen wird daraufhin mit Hilfe des Skalarprodukts bestimmt:

$$\cos(\theta_{mess}) = \frac{\mathbf{n}_\phi \cdot \mathbf{n}_S}{|\mathbf{n}_\phi| \cdot |\mathbf{n}_S|} \quad (4.35)$$

Im CCR Modus kann der gemessene Winkel allerdings nicht dem tatsächlichen Winkel entsprechen. Aufgrund der Pinningbedingung in den Randzellen des Substrats $\frac{d\phi}{dt} = 0$, die keine Änderung der Phasenwerte zulässt, stimmen Messung und Winkel zunächst nicht überein. Dafür muss θ_{mess} erst kalibriert

werden. Für diesen Zweck wurden Testsimulationen mit Tropfen in Kugelsegmentform bei unterschiedlichen Auflösungen und mit unterschiedlichen Startwinkeln durchgeführt. Durch die Kugelsegmentform kann wie im vorherigen Abschnitt "Berechnung des Kontaktwinkels" der Ist-Kontaktwinkel berechnet werden. Aus den in der Simulation gemessenen Werten der Normalen und der geometrischen Berechnung erhält man folgende, von θ_{mess} abhängige Korrekturfunktion für θ :

$$\theta = 0,0000018922\theta_{mess}^4 - 0,0005125108\theta_{mess}^3 + 0,0421279477\theta_{mess}^2 + 0,1326496854\theta_{mess} - 15. \quad (4.36)$$

Diese ist in Abb. 4.7 graphisch dargestellt. Um eine von θ_{mess} abhängige Funktion zu erhalten ist das Diagramm invers aufgetragen: Die einzelnen Punkte sind die geometrisch berechneten Soll-Werte zu den durchschnittlichen Messwerten der Normalen. Die durchgezogene Linie ist die daraus abgeleitete Korrekturfunktion aus Gl. 4.36. Mit dieser Korrekturfunktion wird somit ein θ bestimmt, das im Bereich von $\theta = 20^\circ$ bis 130° eine maximale Abweichung von 2° von den berechneten Winkeln aufweist.

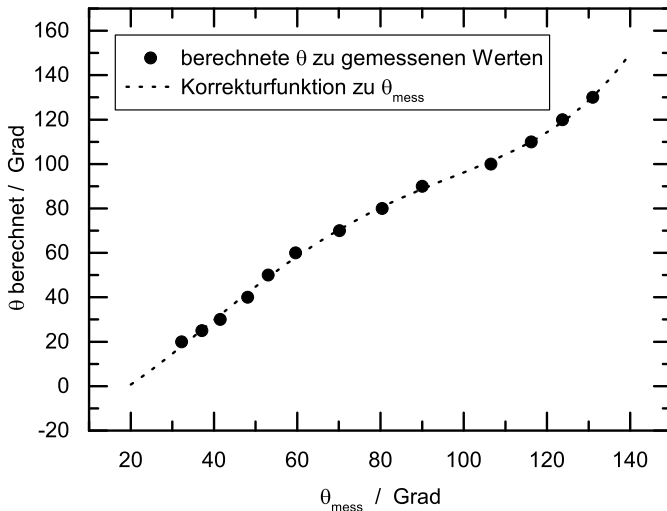


Abbildung 4.7: Korrekturfunktion für θ in Abhängigkeit von θ_{mess} nach Gl. 4.36.

4.3.3 Kontaktwinkelhysterese

Für beide vorgestellten Modelle muss in der Simulation zwischen CCA und CCR Modus unterschieden werden. Je nachdem ist der Kontaktwinkel dann frei einstellbar während der Kontaktradius im CCR Modus konstant bleibt oder muss konstant gehalten werden wie im CCA Modus. Für die Kontaktwinkelrandbedingung ergibt sich somit folgende Fallunterscheidung aus Gl. 2.59:

$$2\varepsilon\gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial\phi}{\partial n} = \begin{cases} (\gamma_{\alpha S,R} - \gamma_{\beta S,R})\frac{\partial h(\phi)}{\partial\phi}, & \text{wenn CCA Modus,} \\ (\gamma_{\alpha S,f} - \gamma_{\beta S,f})\frac{\partial h(\phi)}{\partial\phi}, & \text{wenn CCR Modus mit } \frac{\partial\phi}{\partial t} = 0. \end{cases}$$

Hier stehen die Indices der Oberflächenspannungen R für Rückzugswinkel und f für frei veränderbar.

Eine Kontaktwinkelhysterese kann zwei verschiedene Ausprägungen haben. Zum einen, kann die Hysterese so groß wie der Anfangswinkel oder Fortschrittswinkel θ_F sein. Das heißt, dass die komplette Verdunstung im CCR Modus stattfindet und der Rückzugswinkel θ_R quasi null ist, siehe absolutes Anhaften in Abb. 2.9.

Zum anderen, kann die Hysterese im Mixed Modus auch nur einen Teil des Anfangswinkels oder Fortschrittswinkels betragen. Das heißt, während der Hysterese bleibt der Kontaktradius konstant und der Kontaktwinkel ändert sich so lange, bis ein Rückzugswinkel größer null erreicht ist. Ab dann bleibt dieser konstant und der Kontaktradius nimmt ab, siehe absolutes Teilanhaften in Abb. 2.9. Für die Simulation bedeutet dies: Nachdem der aktuelle Kontaktwinkel entweder durch Berechnung oder Messung bestimmt wurde, wird überprüft, ob dieser größer als θ_R des Systems ist. Solange das zutrifft, bleibt die Tropfenverdunstung im CCR Modus. Ist der Rückzugswinkel erreicht, wird in den CCA Modus gewechselt wobei $\theta = \theta_R$ gilt.

4.3.4 Simulationsablauf

Durch die Pinningbedingung ändert sich der bereits in Abb. 4.2 vorgestellte Simulationsablauf zu Beginn der Simulationsschleife, wie in Abb. 4.8 dargestellt. An dieser Stelle muss nun berücksichtigt werden, ob die Verdunstung im konstanten Radius, konstanten Kontaktwinkel oder Mixed Modus ablaufen soll.

Im CCR Fall werden die Phasenanteile in den Randzellen am Substrat konstant gehalten ($\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$), wodurch sich ein konstanter Kontaktradius ergibt, siehe Gl. 2.57. Da das Volumen weiter abnimmt und ϕ nicht korrigiert wird, ergeben sich Kontaktwinkel, die außer der konstanten Kontaktfläche und dem Volumen nur durch Oberflächenspannung und Gravitation bedingt sind.

Im CCA Fall wird der Kontaktwinkel mit Hilfe der Kontaktwinkelrandbedingung konstant gehalten, bzw. nach jeder Schleife auf den gleichen Wert korrigiert. Daraus ergibt sich ein frei veränderlicher Kontaktradius, der seinerseits von Volumen, Kontaktwinkel, Oberflächenspannung und Gravitation abhängt.

Im Mixed Modus Fall wird der globale Kontaktwinkel gemessen oder berechnet. Ist er größer als der Rückzugswinkel wird wie im CCR Fall verfahren und ist er gleich groß oder kleiner als θ_R wird wie im CCA Fall weiter verfahren.

Im Anschluss geht die Schleife, wie in Abschnitt 4.1 und 4.2 beschrieben, durch Lösen der Evolutionsgleichungen weiter.

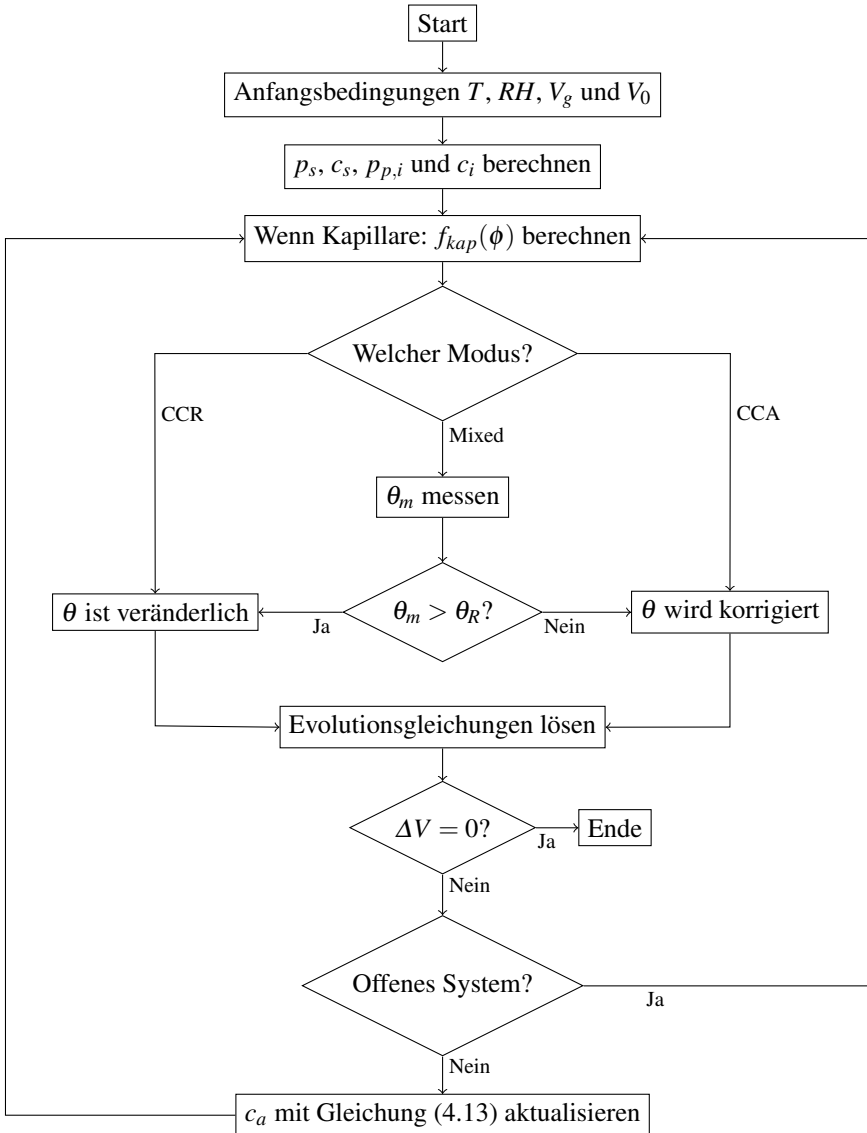


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Simulationen mit Kontaktwinkelhysterese.

5 Ergebnisse & Diskussion

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse aus Experiment, Modellentwicklung und Simulation präsentiert und diskutiert. Insgesamt konzentrieren sich die Untersuchungen auf das System Wasser-Luft bei Raumtemperatur und unter Normaldruck. Im Fokus steht die geometrieabhängige Trocknung von Oberflächen, genauer gesagt von Wasserreservoirs an verschiedenen Positionen von Erzeugnissen. Zum einen sind diese offen zugänglich und in Tropfenform auf flachen Substraten oder in Ecken und Kanten zu finden. Zum anderen befindet sich Flüssigkeit in Löchern und Spalten. Experimentell wird dies im Rahmen dieser Arbeit anhand von Glaskapillaren untersucht, während die Tropfenbeobachtung auf Polymermaterialien stattfindet.

Zunächst werden die Ergebnisse des Basisphasenfeldmodells ohne Diffusion in Abschnitt 5.1 vorgestellt. Daraufhin folgen in Abschnitt 5.2 die Tropfenverdunstung mit Pinning der Tripellinie. Die Modellweiterentwicklung für Kapillarverdunstung und die daraus resultierenden Ergebnisse für Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnittsformen wird in Abschnitt 5.3 beschrieben.

5.1 Einfluss der Grenzflächengröße (Tropfenverdunstung)

Um den Einfluss von Form und Größe der Flüssigkeitsoberfläche auf die Verdunstungsrate zu bestimmen, werden in diesem Abschnitt einzelne Tropfen, die auf einem festen Untergrund ruhen, wie in [89] untersucht. Die Variation der Tropfenform wird einerseits durch die Wahl verschiedener Substrate mit unterschiedlichen Oberflächenenergien und andererseits durch die Positionierung der Tropfen auf einer ebenen Fläche, in einer Kante oder in einer Ecke erreicht. Die erste Versuchsreihe betrachtet dementsprechend eine Variation des Kontaktwinkels für einen Tropfen auf flachem Substrat und die zweite eine Veränderung der geometrischen Anfangsbedingungen bei gleichem Kontaktwinkel.

Die folgenden Untersuchungen finden sowohl aus numerischer als auch aus experimenteller Sicht in einem offenen System statt, welches sich durch konstante Umgebungsbedingungen auszeichnet. Die Verdunstungsgeschwindigkeit hängt daher unter anderem von dem ebenfalls konstanten Gradienten zwischen dem Partialdruck in der Gasphase und dem Sättigungsdruck des Systems Wasser-Luft ab. Der konstante Partialdruck entspricht bei gleichbleibender Temperatur einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit. Diese wird im Experiment, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben, mit Hilfe von gesättigten Salzlösungen eingestellt. Damit werden in dieser Arbeit relative Luftfechtigkeiten von 17 %, 37 % oder 67 % eingestellt. In den Simulationen werden die gleichen Werte verwendet.

Für die Experimente werden jeweils Versuchsaufbau "Substrat" oder "Geometrie" verwendet, siehe Abschnitt 3.4. Für das offene System wird hier eine luftdichte Glovebox genutzt, in die sowohl der Messaufbau als auch die Salzlösungen integriert sind.

Das in Abschnitt 4.1 beschriebene Simulationsmodell ist mit einem Parameter ausgestattet, der passend zu den experimentellen Werten bestimmt werden muss. Aus experimentellen Vorversuchen mit rotationssymmetrischen Tropfen auf einem flachen Substrat wurde der Zeitrelaxationsparameter $\tau = 10$ bestimmt. Dieser Wert entspricht dem Quotienten aus Simulationszeit und physikalischer Zeit. Der so ermittelte Wert von τ wird für alle in diesem Abschnitt vorgestellten Simulationen verwendet. Er kann für alle Simulationen genutzt werden, bei denen der Tropfen auf ein Substrat mit der gleichen Wärmeleitfähigkeit und vergleichbarer Gasumgebung aufgebracht wird.

5.1.1 Variation des Kontaktwinkels

Hier wird der Einfluss des Kontaktwinkels auf die Verdunstungsrate eines Wassertropfens auf einem flachen Substrat experimentell und numerisch untersucht. Das initiale Volumen dieser Tropfen von $50 \mu\text{l}$ ist immer gleich, nur die Form der Tropfen ändert sich durch die verschiedenen Kontaktwinkel. Die Verdunstungsrate eines Tropfens hängt wesentlich von der Größe der Tropfenoberfläche ab. Abb. 5.1 zeigt die Abhängigkeit der Tropfenoberfläche und des Kontaktradius vom Kontaktwinkel bei gleichem Tropfenvolumen und ohne Einfluss von Gravitation. Dabei ist deutlich zu sehen, dass die Tropfenoberfläche

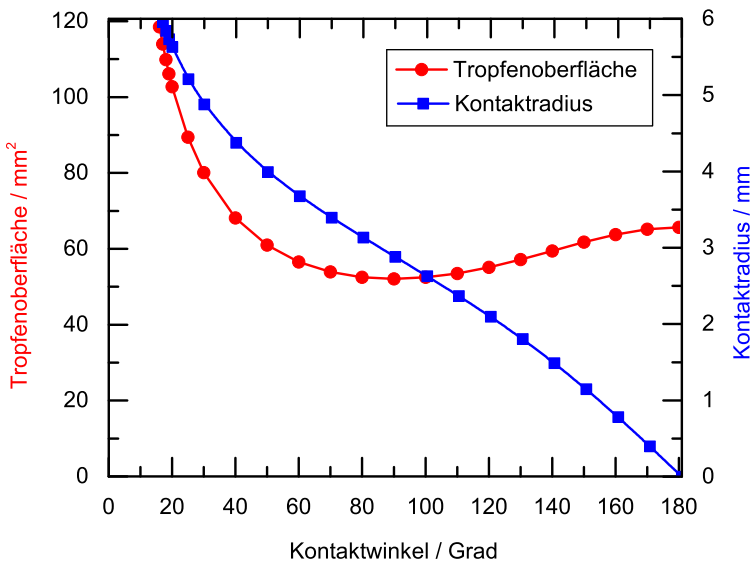


Abbildung 5.1: Tropfenoberfläche und Kontaktradius in Abhängigkeit des Kontaktwinkels für ein Tropfenvolumen von $50 \mu\text{l}$.

che bei einem Kontaktwinkel von $\theta = 90^\circ$ minimal ist. Hier ist das Oberflächen/Volumenverhältnis für eine hohe Verdunstungsrate folglich am ungünstigsten. Der Tropfenradius hingegen nimmt mit steigendem Kontaktwinkel ab. Bei $\theta = 180^\circ$, also einem Tropfen in perfekter Kugelform, ist dieser null.

Für die **experimentellen Untersuchungen** wird Messaufbau "Substrat" verwendet, siehe Kap. 3.4.1. Um die Untersuchungen einfach zu halten und Effekte aus unterschiedlich großen Kontaktwinkelhysteresen zu vermeiden, beginnen alle Experimente im CCA Modus. Dazu werden Tropfen von 100–150 μl auf die Substrate gegeben und ihr Volumen langsam mit einer Pipette verringert, bis zunächst ein konstanter Kontaktwinkel und danach ein Tropfenvolumen von 50 μl erreicht ist. Durch diese Vorgehensweise bleibt der Kontaktwinkel während des Verdunstungsprozesses weitgehend konstant und die Vergleichbarkeit mit Simulationen im CCA Modus ist gewährleistet. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, werden die Experimente mit Polymeren mit unterschiedlichen, gemessenen Rückzugskontaktwinkeln durchgeführt. Diese sind für Polyethylen (PE) 20–30°, Polymethylmethacrylat (PMMA) 30–50° und PTFE-Band 80–100°. Alle Materialien haben eine Oberflächenrauigkeit $RZ < 2,5 \mu\text{m}$ und eine Wärmeleitfähigkeit zwischen 0,19 und 0,33 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$ [87]. Für eine breite Datenbasis werden die Experimente mit jedem Substrat 3–5 Mal durchgeführt. Da es sich dabei um reale Oberflächen handelt, erhält man so unterschiedliche Kontaktwinkel für das gleiche Substrat. Abb. 5.2 zeigt exemplarische Tropfenaufnahmen der vier verschiedenen Substrate zum Zeitpunkt t_0 .

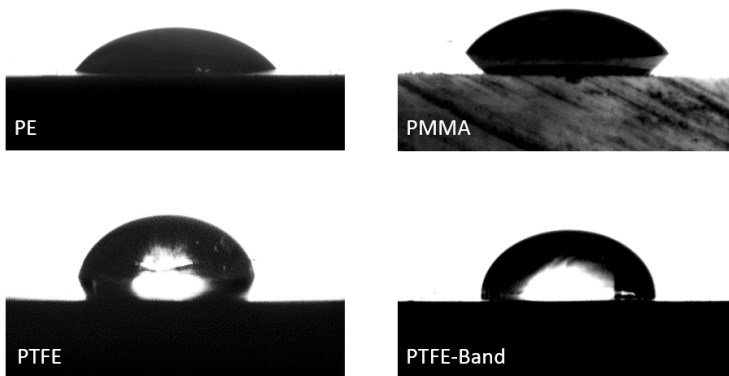


Abbildung 5.2: Tropfenaufnahmen beim Start der Experimente.

Die Experimente starten, nachdem konstante relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur erreicht sind und die Tropfen mit einer Eppendorfpipette aufgebracht wurden. Während des Experiments wird kontinuierlich das Gewicht des Tropfens gemessen. Eine exemplarische Gewichtskurve ist in Abb. 5.3 dargestellt. Man sieht, wie das Gewicht des Tropfens zunächst fast linear und später immer

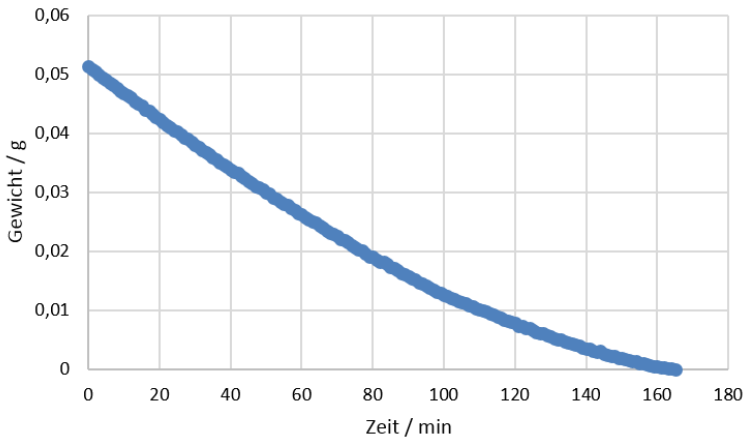


Abbildung 5.3: Exemplarische Gewichtskurve für einen ruhenden Tropfen auf PTFE-Band mit einem Startgewicht von $50 \mu\text{l}$ und Startkontaktwinkel 89° bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 17% .

langsamer abnimmt. Je kleiner der Tropfen und somit auch dessen Oberfläche wird, desto geringer ist die Verdunstungsrate. In diesem Fall entspricht die maximale Lebensdauer des Tropfens t_{max} 165 min.

Die maximalen Lebensdauern von Tropfen auf den unterschiedlichen Substraten bei 37% relativer Luftfeuchtigkeit sind in Abb. 5.4 über die Anfangskontaktwinkel zwischen 20° und 100° aufgetragen. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Tropfenlebensdauer mit zunehmendem Kontaktwinkel (zwischen 20° und 90°) steigt. Obwohl die experimentellen Ergebnisse leicht streuen, ist ein deutlicher Trend sichtbar: Die Werte für die Lebensdauer steigen mit zunehmendem Kontaktwinkel während die Steigung kontinuierlich abnimmt. Obwohl alle Experimente schon mit dem Rückzugskontaktwinkel beginnen, tritt bei den verschiedenen Materialien Pinning mit unterschiedlich starker Ausprägung auf.

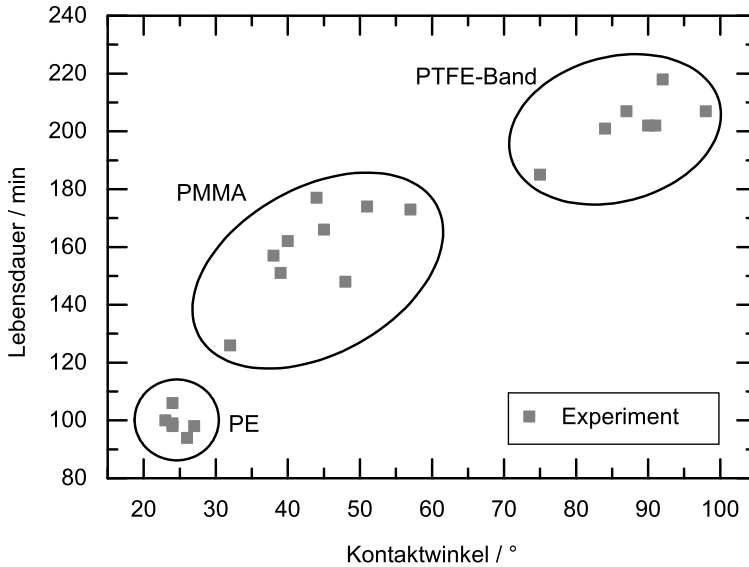


Abbildung 5.4: Experimentell ermittelte Lebensdauern von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln bei 37 % relativer Luftfeuchtigkeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Dieser Effekt ist bereits ausführlich in der Literatur beschrieben [93]. Aufgrund von Inhomogenitäten in der Substratoberfläche oder Ablagerungen aus der verdunstenden Flüssigkeit kann der Durchmesser des Tropfens konstant bleiben, während der Kontaktwinkel abnimmt. In den Experimenten beobachten wir nur sehr wenig Pinning der Tripellinie (bis zu max. 10°). Daher kann auch für die Simulation der CCA Modus angenommen werden.

Für die **Simulationsstudie** wird das Basismodell ohne Diffusionsterm aus Abschnitt 4.1 verwendet. Dabei gelten die gleichen Anfangsbedingungen wie im Experiment und der Kontaktwinkel wird während des gesamten Verdunstungsprozesses konstant gehalten. Die relative Luftfeuchtigkeit wird ebenfalls als konstant angenommen und entspricht jeweils dem im Experiment gemessenen Wert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.5 dargestellt und zeigen ebenfalls die Lebensdauer von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln auf ebenem Substrat. Die

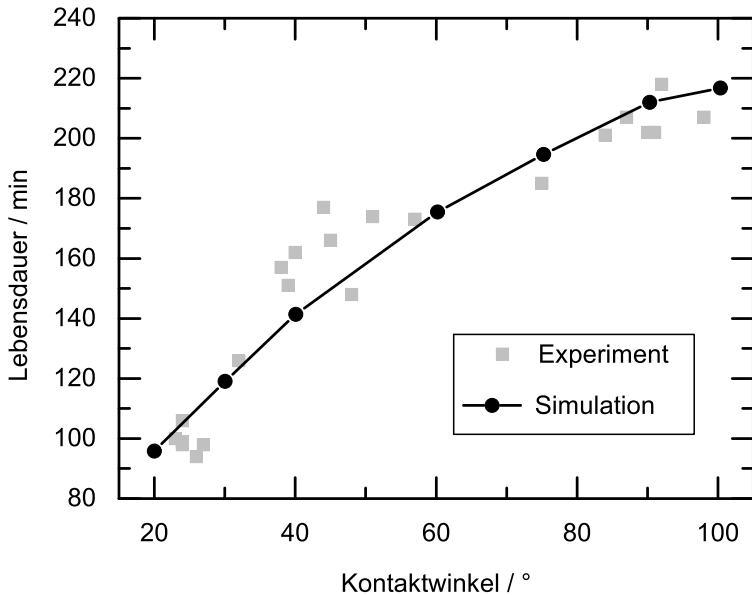


Abbildung 5.5: Aus Simulationen ermittelte Lebensdauern von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln bei 37 % relativer Luftfeuchtigkeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

experimentellen Ergebnisse sind zum Vergleich in grau hinterlegt. Die Kurve der Simulationsergebnisse zeigt den gleichen Trend: Sie steigt von kleinen zu größeren Kontaktwinkeln immer langsamer an und hat im Bereich von $\theta = 90 - 100^\circ$ nur noch eine sehr geringe Steigung. Diese Erkenntnisse entsprechen den Vorhersagen von Stauber et. al. [94] und deren Zuordnung eines theoretischen Maximums der Lebensdauer von Tropfen bei einem Kontaktwinkel nahe 90° . Insgesamt ist die Überdeckung von Simulation und Experiment sehr gut. Folglich ist das Basismodell ausreichend, um den Einfluss des Kontaktwinkels auf die Verdunstungsrate und die Lebensdauer von Tropfen auf ebenen Substraten im CCA Modus zu untersuchen.

5.1.2 Variation der Oberflächengeometrie

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Geometrie des Untergrunds, also der Substratoberfläche, auf die Verdunstungsrate eines Wassertropfens untersucht. Dafür werden die in Abb. 5.6 dargestellten, fünf verschiedenen geometrischen Konfigurationen verwendet:

- (a) vollkommen bedecktes, unendlich großes Substrat, d.h. eine ebene Wasseroberfläche,
- (b) kein Substrat, d.h. ein Wassertropfen in der Schwerelosigkeit in Form einer perfekt runden Kugel,
- (c) ein flaches Substrat, d.h. ein Wassertropfen ungefähr in Form einer Halbkugel,
- (d) ein Substrat in Form einer 90° -Kante, d.h. ein Wassertropfen ungefähr in Form einer Viertelkugel,
- (e) ein Substrat in Form einer 90° -Ecke, d.h. ein Wassertropfen ungefähr in Form einer Achtelkugel.

Konfigurationen (a) und (b) werden in dieser Arbeit nur theoretisch betrachtet. Konfigurationen (c) – (d) werden sowohl simulativ als auch experimentell untersucht. Zur Vereinfachung werden die verschiedenen Varianten im Folgenden als Konfigurationen (a) – (e) oder Fläche, Kugel, Halbkugel, Viertelkugel und Achtelkugel bezeichnet.

Konfiguration (a) ist eine komplett flache Wasseroberfläche, die mit keiner festen Oberfläche in Berührung kommt und daher keine Krümmung aufweist. Die sphärische Form (b) kann als ein vollkommen runder Tropfen gesehen werden, der in einer Gasphase schwebt. In diesem Fall wird die Schwerkraft in der Simulation vernachlässigt. Die anderen drei Konfigurationen beziehen sich auf Tropfen auf festen Substraten unterschiedlicher Form (Fläche, Kante, Ecke). Aufgrund der Schwerkraft sind die Tropfen keine perfekten Kugelsegmente oder -teile, sondern realistische Formen für Tropfen von $20 \mu\text{l}$ und 60° Kontaktwinkel, siehe Konfigurationen (c) – (e).

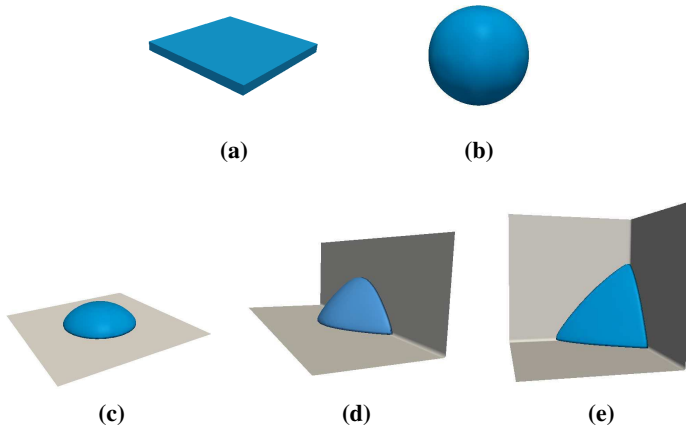


Abbildung 5.6: Geometrische Variation der Flüssigkeitsoberfläche: (a) flache Grenzfläche, (b) sphärische Grenzfläche, (c) Tropfenform auf ebenem Substrat, (d) Tropfen in 90° Kante, (e) Tropfen in 90° Ecke. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Alle Tropfen haben das gleiche Anfangsvolumen von $20 \mu\text{l}$. Damit ergeben sich unterschiedliche initiale Tropfenoberflächen. Die Oberflächengröße von Konfiguration (a) ist theoretisch frei wählbar und wird hier gleich der Oberflächengröße von Konfiguration (b) gesetzt. Dies hat lediglich Einfluss auf die Höhe der Verdunstungsrate, aber nicht auf deren Verhalten über die Zeit. Während des Verdunstungsprozesses nimmt das Volumen der Tropfen und somit auch deren Oberfläche ab, wie in Abb. 5.7 gezeigt. Einzige Ausnahme ist die flache Grenzfläche, deren Größe sich bis $V = 0$ nicht ändert.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, ist bekannt, dass die Verdunstungsrate von der Größe der Grenzfläche A abhängt. Bourgès-Monnier und Shanahan [93] drückten diese Beziehung folgendermaßen aus:

$$-\rho \frac{dV}{dt} \sim A \cdot J, \quad (5.1)$$

mit der Dichte der Flüssigkeit ρ und der Teilchenstromdichte J . Die Lebensdauer der Tropfen in den Konfigurationen (c) – (e) wird experimentell in einer

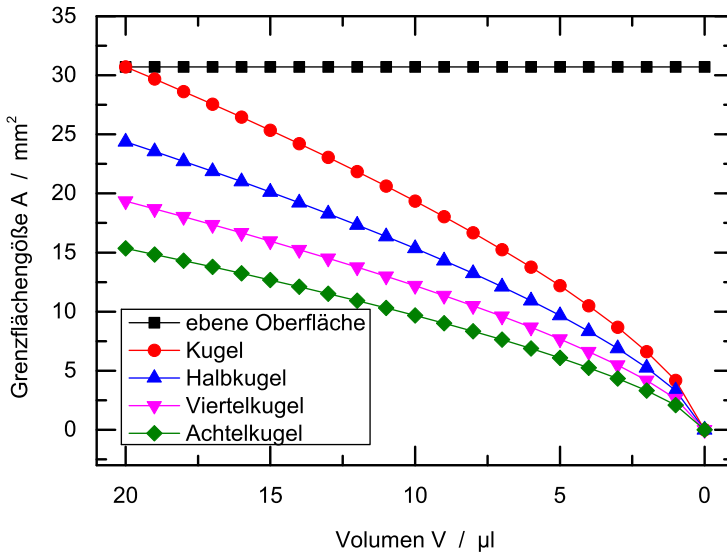


Abbildung 5.7: Flüssig/gasförmig Grenzflächengröße in Abhängigkeit des Flüssigkeitsvolumens für die fünf Konfigurationen aus Abb. 5.6. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Umgebung untersucht, die es ermöglicht, J als (nahezu) konstant und für alle Konfigurationen gleich anzunehmen. Das Verhältniss der Verdunstungsraten entspricht somit in etwa dem Größenverhältnis der Grenzflächen:

$$\frac{dV_i}{dV_j} \approx \frac{A_i}{A_j}, \tag{5.2}$$

wobei die Indices i und j für die unterschiedlichen Konfigurationen (c) – (e) stehen.

Da die Größe der Tropfenoberfläche ein entscheidender Faktor für die Verdunstung ist, wird erwartet, dass Konfigurationen, die bereits mit größerer initialer Grenzfläche starten, schneller verdunsten als die mit kleinerer initialer Grenzfläche. Darüber hinaus sollte mit der Grenzflächengröße die Verdunstungsrate während der Tropfenverdunstung abnehmen. Beide Effekte können mit der

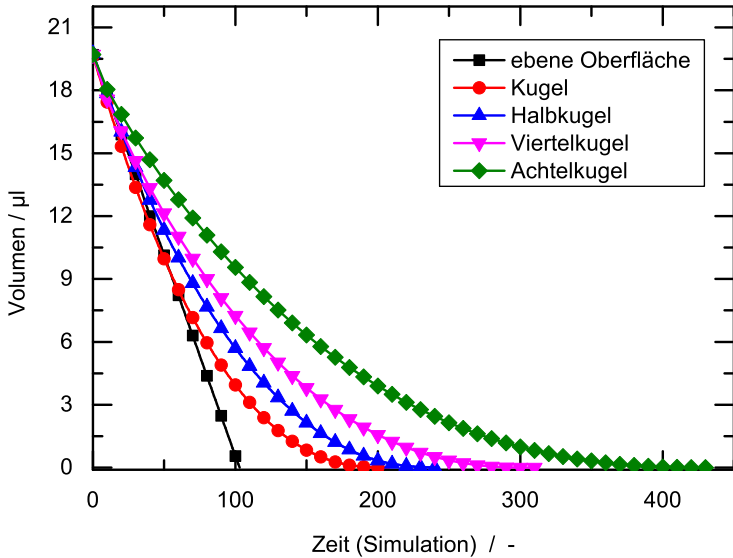


Abbildung 5.8: Simulierte, zeitliche Evolution des Tropfenvolumens der fünf Konfigurationen aus Abb. 5.6. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Phasenfeld-Simulation nachvollzogen werden. In Abb. 5.8 ist zu sehen, dass der Tropfen in der Ecke mit der kleinsten initialen Grenzfläche anfangs schon die kleinste betragsmäßige Steigung der Kurve aufzeigt. Insgesamt nimmt der Betrag der Steigung bei allen sphärischen Tropfen mit der Zeit ab. Nur die ebene Grenzfläche, deren Größe konstant bleibt, zeigt auch eine konstante Abnahme des Tropfenvolumens.

Experimentell werden die Konfigurationen (c) – (e) bei drei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten untersucht. Dafür wird ein $20 \mu\text{l}$ Tropfen jeweils in der Ecke, der Kante und auf der ebenen Fläche der Versuchsgeometrie (Abschnitt 3.2.2), wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, platziert. Dabei wird darauf geachtet, dass sich die Tropfen jeweils soweit wie möglich in der Ecke befinden. Das ist sehr wichtig, um die Vergleichbarkeit der Diffusionswege und der Teilchenstromdichte sicherzustellen. So steht allen drei Konfigurationen nur ein Quadrant für

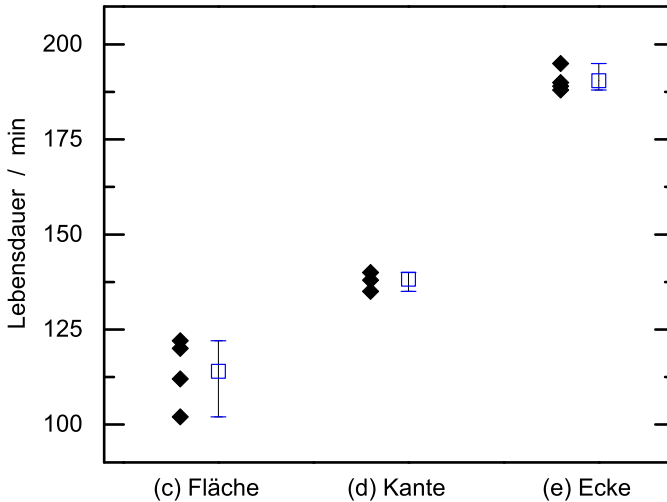


Abbildung 5.9: Experimentell ermittelte Lebensdauer von Tropfen der Konfigurationen (c) – (e) in einem offenen System bei 17 % relativer Luftfeuchtigkeit. Gefüllte Quadrate stellen einzelne Messwerte dar und die Balken geben Min, Max und Mittelwert (leeres Quadrat) für die jeweilige Konfiguration an. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

die Diffusion der Wassermoleküle in die Gasphase zur Verfügung. Abb. 5.9 zeigt die experimentellen Ergebnisse für die Konfigurationen (c) – (e) aus jeweils vier Versuchen. Diese bilden den erwarteten Trend, dass die Lebensdauer mit sinkender Oberflächengröße steigt, deutlich ab. Obwohl die Ergebnisse für Konfiguration (c) um bis zu 10 % streuen, ist gut zu erkennen, dass ein Tropfen in einer Kante langsamer verdunstet als auf einem ebenen Substrat und ein Tropfen in einer Ecke viel langsamer verdunstet als in einer Kante. Im Mittel unterscheidet sich die Lebensdauer zwischen Ecke und Kante um den Faktor $t_{(e)}/t_{(d)} = 1,38$, zwischen Ecke und Fläche um den Faktor $t_{(e)}/t_{(c)} = 1,67$ und zwischen Kante und Fläche um den Faktor $t_{(d)}/t_{(c)} = 1,21$.

Diese Beobachtung wiederholt sich für Experimente bei 37 % und 65 % *RH*. In Tabelle 5.1 sind Unterschiede in der Lebensdauer für alle drei Konfigurationen und alle drei relativen Luftfeuchtigkeiten zusammengefasst. Die ersten drei Ergebnisspalten sind die experimentellen Ergebnisse bei unterschiedlichen

Tabelle 5.1: Vergleich der Unterschiede in der experimentell ermittelten Lebensdauer t für Kombinationen aller drei Konfigurationen (c) – (e) bei verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten und mit dem analytischen Größenverhältnis A_j/A_i der jeweiligen Grenzflächen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

	17 % RH	37 % RH	65 % RH	Mittelwert	A_j/A_i
Ecke/Kante: $t_{(e)}/t_{(d)}$	1,38	1,30	1,44	1,37	1,26
Ecke/Fläche: $t_{(e)}/t_{(c)}$	1,67	1,73	1,69	1,70	1,59
Kante/Fläche: $t_{(d)}/t_{(c)}$	1,21	1,33	1,17	1,24	1,26

relativen Luftfechtigkeiten, in der vierten Spalte wird der Mittelwert aus den verschiedenen Luftfechtigkeiten gebildet und in der fünften Spalte steht das inverse Größenverhältnis der Grenzflächen flüssig/gasförmig A_j/A_i für die jeweiligen Konfigurationen. Die Größenverhältnisse wurden analytisch für sphärische Tropfen ermittelt. Die experimentellen Werte repräsentieren Verhältnisse der maximalen Lebensdauer für die Konfigurationskombinationen aus der ersten Spalte. Somit variiert das Verhältnis der Verdunstungszeiten für Kante zu Fläche von 1,17 bis 1,33 über die verschiedenen Luftfechtigkeiten. Das heißt, dass ein Tropfen von 1,17 bis 1,33-mal länger benötigt, um in einer Kante zu verdunsten als ein Tropfen des gleichen Volumens auf einer ebenen Fläche. Das Verhältnis Ecke zu Kante variiert von 1,30 bis 1,44 und Ecke zur flachen Oberfläche von 1,67 bis 1,73. Damit ergeben sich über alle drei Luftfechtigkeiten die Mittelwerte: $t_{(e)}/t_{(d)} = 1,37$, $t_{(e)}/t_{(c)} = 1,70$ und $t_{(d)}/t_{(c)} = 1,24$.

Da aufgrund der Schwerkraft die Tropfenformen im Experiment nicht perfekt sphärisch sind, ist es nicht überraschend, dass die Werte nicht vollkommen identisch mit den entsprechenden, analytischen Größenverhältnissen der Grenzflächen sind. Die Verhältnisse für Ecke/Kante und Ecke/Fläche sind zum Beispiel höher als die analytischen Werte für A_j/A_i . Wegen des höheren Einflusses der Schwerkraft auf die Tropfenform in der Kante und auf dem flachen Substrat sind auch deren Grenzflächen größer als bei perfekt sphärischen Tropfen und somit ist ihre Lebensdauer kürzer. Dies führt zu einem größeren Grenzflächenverhältnis als bei sphärischen Tropfen und damit auch zu einem größeren Verhältnis der Tropfenlebensdauer für die Kombinationen Ecke/Kante und Ecke/Fläche.

Die **Simulationsergebnisse** werden wie bei der Kontaktwinkelvariation mit dem Basis-Phasenfeldmodell für Tropfenverdunstung (siehe Abschnitt 4.1) berechnet und in Tabelle 5.2 für die Konfigurationen (c) – (e) vorgestellt. Für die Simulationsstudien wird der Kontaktwinkel im CCA Modus bei 60° als konstant angenommen. Ebenso sind Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit entsprechend der durchschnittlichen Werte der Experimente konstant bei $T = 23^\circ\text{C}$ und $RH = 17\%$, 37% und 65% . Obwohl bei den Simulationen Kontaktwinkelhysterese oder Pinning nicht berücksichtigt wird, liegen die Simulationsergebnisse sehr nah an den Werten der experimentellen Untersuchungen. Die Abweichung beträgt weniger als 4% . Aus dem gleichen Grund wie bei den Experimenten (Abweichung der Grenzflächengröße durch Gravitation) weichen auch hier die Werte leicht von den analytischen, inversen Größenverhältnissen der jeweiligen Grenzflächen A_2/A_1 ab. Insgesamt eignet sich das Basismodell somit sehr gut für Untersuchungen der Grenzflächenvariation von Wassertropfen in vergleichbarer Umgebung.

Tabelle 5.2: Vergleich der Unterschiede in der simulierten Lebensdauer t für Kombinationen aller drei Konfigurationen (c) – (e) bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten und mit dem inversen analytischen Größenverhältnis A_j/A_i der jeweiligen Grenzflächen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

	17 % RH	37 % RH	65 % RH	Mittelwert	A_j/A_i
Ecke/Kante: $t_{(e)}/t_{(d)}$	1,39	1,37	1,39	1,38	1,26
Ecke/Fläche: $t_{(e)}/t_{(c)}$	1,78	1,75	1,75	1,76	1,59
Kante/Fläche: $t_{(d)}/t_{(c)}$	1,28	1,28	1,26	1,27	1,26

5.1.3 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Um den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Verdunstungsrate in Experiment und Simulation zu untersuchen, wird der Versuch zur Kontaktwinkelvariation mit $RH = 17\%$ bzw. 65% wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.10 zu sehen. Erwartungsgemäß steigt mit größerer relativer Luftfeuchtigkeit auch die Lebensdauer der Tropfen. Je kleiner Δc bzw. ΔRH , je geringer ist auch die Verdunstungsrate. Daher liegen auch die Werte für $RH = 17\%$ und 37% näher zusammen als für 37% und 65% . Die entsprechenden Differenzen in der Luftfeuchtigkeit zu $RH = 100\%$ berechnen sich zu: $\Delta RH(65\%) = 35\%$, $\Delta RH(37\%) = 63\%$ und $\Delta RH(17\%) = 83\%$. Dies zeigt, dass $\Delta RH(37\%)$ fast doppelt so groß ist wie $\Delta RH(65\%)$ und $\Delta RH(17\%)$ aber nur 1,32-mal so groß

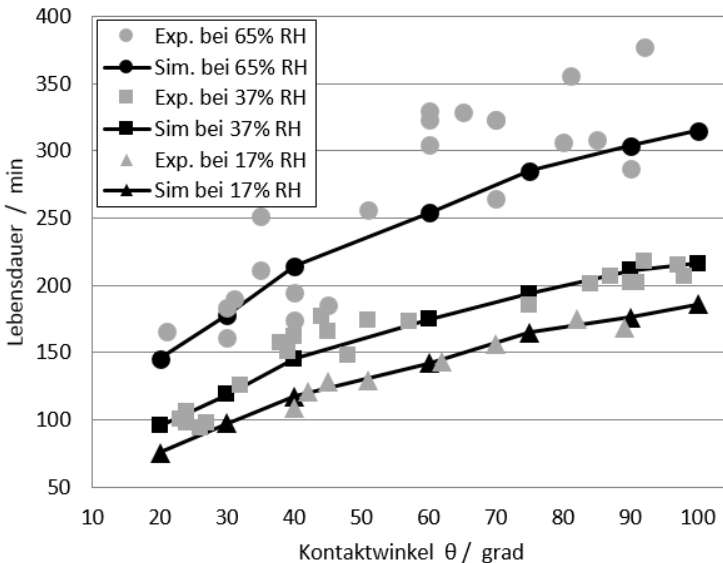


Abbildung 5.10: Aus Simulation und Experiment ermittelte Lebensdauer der Tropfen aufgetragen über den initialen Kontaktwinkel bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten von 17 % (Dreiecke), 37 % (Quadrate) und 65 % (Kreise). Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

ist wie $\Delta RH(37\%)$.

Sowohl Experiment als auch Simulation liefern ähnliche Ergebnisse, nach denen die Lebensdauer Richtung Kontaktwinkel von 100° ansteigt und für $RH = 65\%$ eine etwas größere Steigung zeigt.

5.2 Einfluss von Pinning (Tropfenverdunstung)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des in Abschnitt 4.3 und in [92] vorgestellten Pinning-Modells präsentiert. Untersucht werden Unterschiede im Verdunstungsverhalten von Tropfen, die entweder im Konstanten-Kontaktwinkel Modus (CCA Modus), im Konstanten-Kontaktradius Modus (CCR Modus) oder im gemischten Modus (Mixed Modus) von einem ebenen Substrat verdunsten, siehe Abschnitt 2.3.1. Experimentelle Ergebnisse stehen zum Beispiel von Deegan et al. [95] oder Kulinich und Farzaneh [96] zur Verfügung.

Zunächst werden in Abschnitt 5.2.1 die simulierten Entwicklungen von Kontaktwinkel und Kontaktradius während der Tropfenverdunstung in den drei verschiedenen Modi vorgestellt. Daraufhin wird in Abschnitt 5.2.2 die Auswirkung des gewählten Modus auf die Lebensdauer der Tropfen untersucht und mit den theoretischen Ergebnissen von Stauber et al. [94] verglichen. Schließlich wird in Abschnitt 5.2.3 der Effekt der Schwerkraft auf die Tropfenformen und damit auf das Verdunstungsverhalten der Tropfen sowohl im CCR als auch im CCA Modus untersucht.

5.2.1 Entwicklung des Kontaktradius und des Kontaktwinkels während der Verdunstung im CCA, CCR und Mixed Modus

Das Verdunstungsverhalten von Wassertropfen in den drei verschiedenen Modi CCA, CCR und Mixed ist bereits von mehreren Wissenschaftlern für gleichmäßig runde Tropfen ausführlich untersucht worden [10, 54, 97]. Dabei wurde ein radialer Konzentrationsgradient von der Tropfenoberfläche zu c_∞ berücksichtigt, der bei kleiner werdender Oberfläche zunimmt. In dem hier verwendeten Basismodell, das die Untersuchung von nicht sphärischen Tropfen ermöglicht, wird der Konzentrationsgradient allerdings direkt an der Tropfenoberfläche platziert, sodass die Änderung der Grenzfläche keinen Einfluss auf den Gradienten hat. Dies hat zur Folge, dass die Verdunstungskinetik von Tropfen, bei denen sich der Radius während der Verdunstung ändert, nicht korrekt wiedergegeben werden kann. Aufgrund dessen sind die im Folgenden präsentierten Ergebnisse nur

als Trendhinweis zu verstehen und können nicht die exakten Werte widerspiegeln.

Zunächst wird der **Konstante-Kontaktwinkel (CCA) Modus** genauer betrachtet. In Abb. 5.11 ist die Entwicklung der Tropfenform bei Verdunstung im CCA Modus mit $\theta = 90^\circ$ zu drei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Abb. 5.12

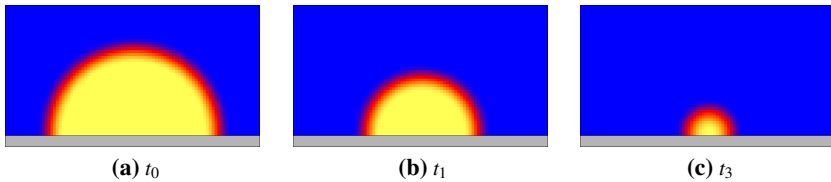


Abbildung 5.11: 2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta = 90^\circ$, der im CCA Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2 .

zeigt exemplarisch die Entwicklung des Kontaktradius R und des Kontaktwinkels θ während der Verdunstung eines auf einem Substrat liegenden Tropfens mit einem initialen Kontaktwinkel von $\theta_i = 90^\circ$.

Der Kontaktwinkel θ auf der linken vertikalen Achse ist in Grad angegeben, der Kontaktradius R in Anzahl der Simulationszellen und die dimensionslose Zeit t^* wurde mit der Lebensdauer des Tropfens t_{max} entdimensioniert. Abb. 5.12 zeigt, dass der Kontaktwinkel konstant bleibt, bis der Tropfen sehr klein ist. Gegen Ende der Simulation wird θ auflösungsbedingt kleiner und geht gegen null, wenn der Tropfen fast vollständig verdunstet ist. Dementsprechend wird der Kontaktradius und somit auch die Kontaktfläche des Tropfens über die Dauer der Simulation stetig kleiner. Bei dem hier verwendeten Basismodell fällt auf, dass R linear mit der Zeit abnimmt. Die korrekte Kinetik würde dann vorliegen, wenn der Kontaktradius mit der Zeit immer schneller abnähme, wie von Stauber et al. [94] beschrieben.

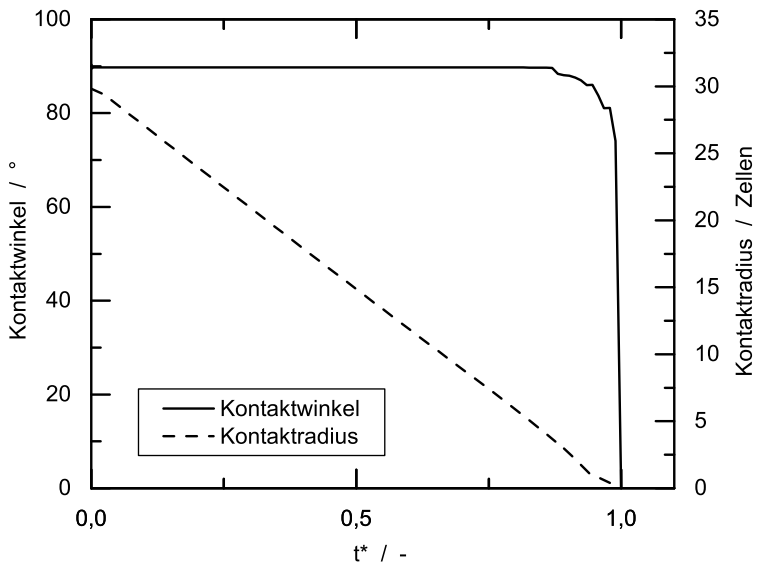


Abbildung 5.12: Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im CCA Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

Im **Konstanten-Kontaktradius (CCR) Modus** hingegen ist R während des gesamten Verdunstungsprozesses konstant. Dieser Modus entspricht dem totalen Pinning der Tripellinie. Das heißt, bis ganz zum Schluss bleibt die anfangs benetzte Fläche, die Kontaktfläche, vollständig erhalten. In Abb. 5.13 ist die Entwicklung der Tropfenform bei Verdunstung im CCR Modus mit $\theta_i = 90^\circ$ zu drei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. In der Simulation wird dies durch "Ein-

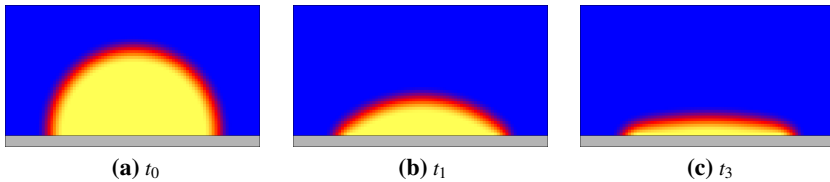


Abbildung 5.13: 2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta_i = 90^\circ$, der im CCR Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2 .

frieren" der ϕ -Werte des Phasenfelds in den Randzellen des Substrats erreicht. Da ϕ über den Volumenanteil angibt, wo sich flüssige und gasförmige Phase befinden, ist somit die Kontaktfläche des Tropfens bestimmt. Daher bleibt nur der Kontaktwinkel θ als geometrisch veränderbare Größe. Dieser ändert sich stetig von $\theta_i = 90^\circ$ zu $\theta = 0^\circ$, wenn der Tropfen verdunstet ist, wie in Abb. 5.14 dargestellt. Hier ist zu beobachten, dass der Kontaktwinkel gegen Ende der Simulation immer langsamer abnimmt. Im CCR Modus wäre es bei sphärischen Tropfen allerdings kinetisch korrekt, wenn dieser von Anfang bis Ende linear abnähme.

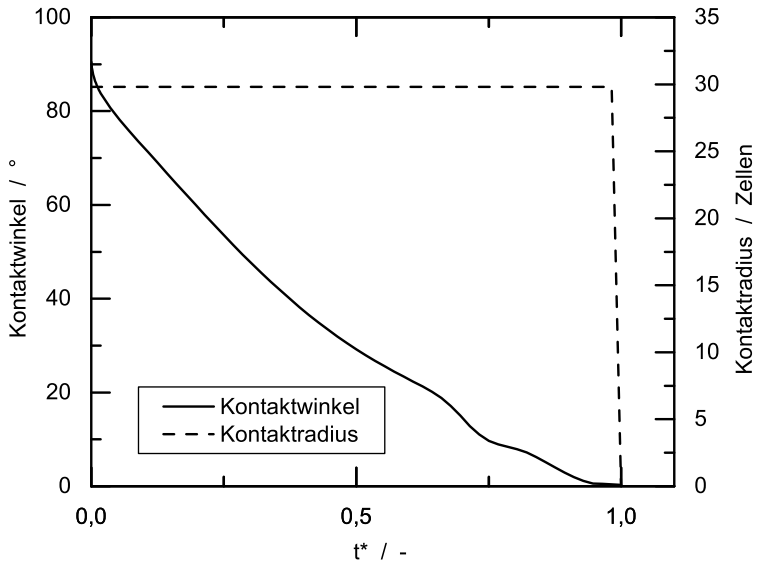


Abbildung 5.14: Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im CCR Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

In Abb. 5.13 ist die Entwicklung der Tropfenform bei Verdunstung im **gemischten (Mixed) Modus** zu drei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Der Mixed Modus beginnt hier im CCR Modus mit einem initialen Kontaktwinkel von $\theta_i = 90^\circ$. Bis zum Erreichen des hier eingestellten Rückzugskontaktwinkels

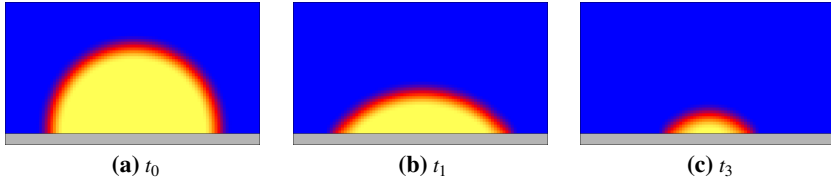


Abbildung 5.15: 2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta_i = 90^\circ$ und $\theta_R = 50^\circ$, der im Mixed Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2 .

$\theta_R = 50^\circ$ verlaufen R und θ wie im CCR Modus oben beschrieben: Der Kontaktradius R ist mit 30 Zellen konstant und θ nimmt ab. Abb. 5.16 zeigt, dass die Simulation in den CCA Modus mit konstantem Kontaktwinkel von $\theta = \theta_R$ umschaltet, wenn der voreingestellte Rückzugswinkel θ_R erreicht ist. Nun sinkt R linear auf null, während der Kontaktwinkel ungefähr konstant bleibt. Hier ist die Messung des Kontaktwinkels im hinteren Teil etwas ungenauer. Das liegt an der Kombination des geringen Kontaktwinkels mit der gewählten Auflösung und dem diffusen Phasenfeld.

Es ist zu beobachten, dass die Lebensdauer des Tropfens im CCA Modus wesentlich länger ist als im CCR Modus. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Entwicklung des Tropfenvolumens über der Zeit ähnlich einer Simulation im CCA Modus verläuft.

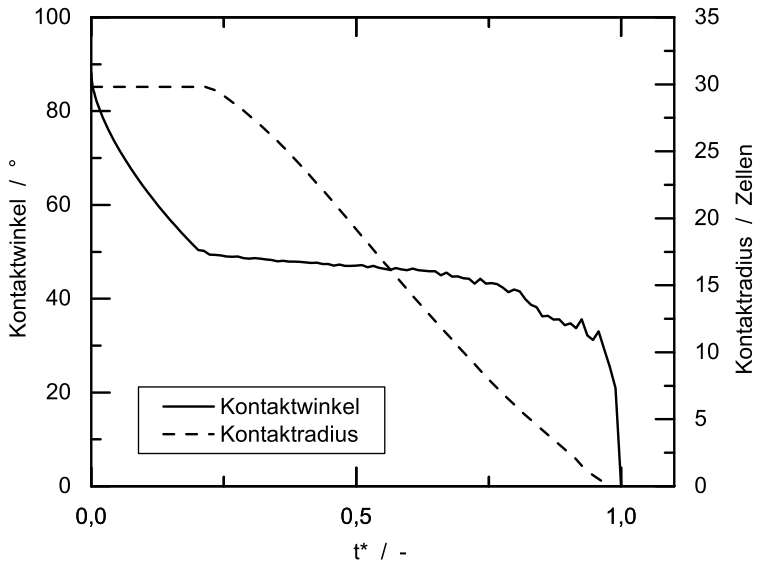


Abbildung 5.16: Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im Mixed Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

5.2.2 Entwicklung des Tropfenvolumens während der Verdunstung im CCA, CCR und Mixed Modus

Aufgrund der unterschiedlichen Entwicklungen des Kontaktradius und des Kontaktwinkels in den verschiedenen Modi stellen sich auch verschiedene Verläufe der Tropfenvolumina über die Zeit ein. In Abb. 5.17 sind alle drei Volumenverlaufskurven von CCA, CCR und Mixed Modus mit dem gleichen initialen Volumen V_i und Kontaktwinkel θ_i zusammengefasst. Für den Mixed Modus sind zwei exemplarische Kurven mit unterschiedlichen Rückzugskontaktwinkeln von $\theta_R = 50^\circ$ und $\theta_R = 30^\circ$ gezeigt.

Aufgetragen ist das jeweilige, mit V_i entdimensionierte Tropfenvolumen V^* über der mit $t_{max,CCA}$ entdimensionierten Zeit t^* . Wie im obigen Abschnitt beschrieben, ist auch hier für alle drei Modi der initiale Kontaktwinkel $\theta_i = 90^\circ$. Zur

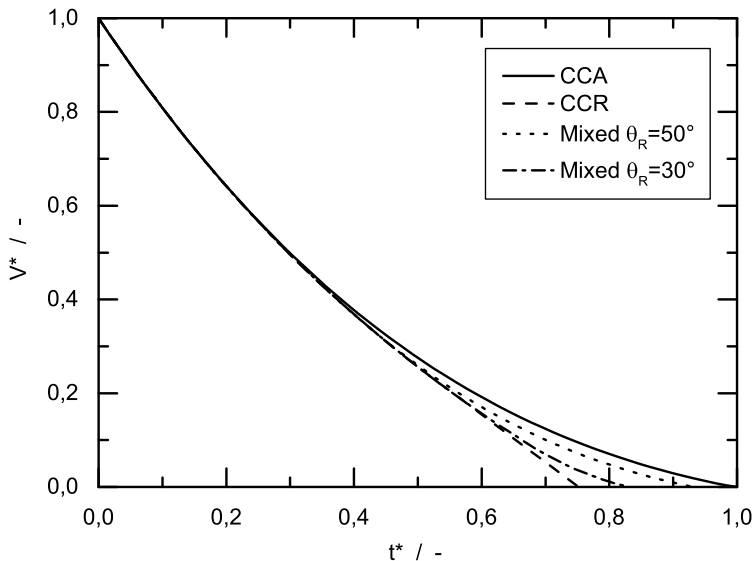


Abbildung 5.17: Entwicklung des entdimensionierten Tropfenvolumens V^* aufgetragen über der entdimensionierten Zeit t^* im CCR, CCA und Mixed Modus mit den Rückzugswinkeln von $\theta_R = 50^\circ$ bzw. 30° . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

besseren Vergleichbarkeit wird die Gravitation in diesen Untersuchungen vernachlässigt, um kugelförmige Tropfenoberflächen zu erhalten.

Bis etwa die Hälfte des Tropfenvolumens verdunstet ist, liegen alle vier Kurven in etwa aufeinander und weisen zu Beginn des Verdunstungsprozesses eine relativ steile Abnahme des Tropfenvolumens auf. Ab ca. $t^* = 0,3$, nachdem schon die Hälfte des Tropfenvolumens verdunstet ist, unterscheiden sich die Kurven merklich voneinander. Ab diesem Zeitpunkt verdunstet ein Tropfen im CCR Modus fast unverändert schnell weiter, während das Volumen eines Tropfens im CCA Modus immer langsamer abnimmt. Dies hängt vor allem mit der unterschiedlichen Entwicklung der Oberflächengröße A der Tropfen zusammen. Bei Tropfen im CCR Modus ist deren Kontaktradius und somit auch deren Kontaktfläche konstant. Dies führt über die Verdunstungsdauer zu einer anhaltend größeren Oberfläche als bei Tropfen im CCA Modus. Bei diesen nimmt die Oberflächengröße mit dem kleiner werdenden Kontaktradius stark ab. Kurz bevor das komplette Volumen verdunstet ist, entspricht die Oberflächengröße eines Tropfens im CCR Modus genau der initial benetzten Fläche. Die Oberflächengröße eines Tropfens im CCA Modus hingegen ist kurz vor Ende sehr klein. Insgesamt beträgt die Lebensdauer eines Tropfens im CCR Modus ungefähr 75 % von der eines Tropfens im CCA Modus.

Die Volumenentwicklung im Mixed Modus mit $\theta_R = 50^\circ$ zeigt fast das gleiche Verhalten wie das im CCA Modus. Dies ist eine logische Konsequenz daraus, dass der Moduswechsel bei $t^* = 0,2$ stattfindet (siehe Abb. 5.16), wo die Volumina aller Tropfen aus Abb. 5.17 noch sehr ähnlich sind. Von diesem Zeitpunkt an verdunstet der Tropfen wie der im reinen CCA Modus. Der einzige Unterschied ist, dass der konstante Kontaktwinkel $\theta = 50^\circ$ anstelle von $\theta = 90^\circ$ beträgt. Die Volumenentwicklung im Mixed Modus mit $\theta_R = 30^\circ$ zeigt ein ähnliches Verhalten. Allerdings ist hier die Simulationszeit im CCR Modus durch den kleineren Rückzugskontaktwinkel wesentlich länger, wodurch dessen Lebensdauer um 10 % abnimmt. Das heißt, je größer die Kontaktwinkel-Hysterese im Vergleich zum initialen Kontaktwinkel ist, desto ähnlicher ist die Volumenentwicklung des Tropfens der eines Tropfens im CCR Modus und umgekehrt. Dies entspricht auch den analytischen Vorhersagen von Picknett und Bexon [10] für sphärische Tröpfchen.

5.2.3 Einfluss der Gravitation auf die Lebensdauer von Tropfen im CCR bzw. CCA Modus

Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Ergebnissen wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Gravitation auf die Tropfenform und somit auf die Verdunstungsrate berücksichtigt und untersucht. Der Einfluss der Gravitation g auf die Form von Tropfen kann unter anderem mit der Bond-Zahl Bo bewertet werden. Diese setzt die Gravitationskraft in Bezug zu Oberflächenkräften wie der Oberflächenspannung γ und wurde in Abschnitt 2.2.1 ausführlich beschrieben:

$$Bo = \frac{\Delta\rho g R^2}{\gamma}, \quad (5.3)$$

wobei $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen beiden Medien, R der Kontaktradius des Tropfens ist. Ist die Bond-Zahl $Bo > 1$, unterscheidet sich die Form der Tropfen deutlich von der eines perfekten Kugelsegments. Bei Tropfen auf einer waagerechten, ebenen Fläche bedeutet dies, dass der Kontaktradius R größer als die Höhe H des Tropfens ist. Bei steigender Bond-Zahl erhöht sich das Verhältnis von Kontaktradius zu Tropfenhöhe $\kappa = R/H$, was bedeutet, dass der Tropfen immer flacher wird. Dazu sind in Abb. 5.18 2D-Schnitte von Tropfen mit gleichem Volumen aber bei unterschiedlichen Bond-Zahlen zwischen 0,03 und 5 dargestellt. Die Tropfen mit Bond-Zahlen von $Bo < 1$ stellen im 2D-Schnitt Halbkreise mit $\kappa \approx 1$ dar. Die Tropfen mit großen Bond-Zahlen ähneln eher Fladen. Die Änderung der Bond-Zahl hat, durch die entsprechend unterschiedlichen Oberflächengrößen, auch Einfluss auf das Verdunstungsverhalten der verschiedenen Tropfen.

Je größer κ bzw. Bo , zum Beispiel aufgrund von unterschiedlichen Kontaktwinkeln, desto größer ist die Grenzfläche und damit der Unterschied zwischen Verdunstung im CCA und CCR Modus. Diese Beziehung wurde bereits für unterschiedliche Kontaktwinkel von Stauber et al. [94] und Picknett und Bexon [10] gezeigt. Bei ihren Untersuchungen wurde κ durch Anpassung des Kontaktwinkels bei gleichem Tropfenvolumen variiert.

In Abb. 5.19 ist gezeigt, wie sich die Differenz der Lebensdauer zwischen CCR und CCA Modus bei verschiedenen Bond-Zahl verhält. Die angegebene Lebensdauer t^* entspricht der Zeit, bis nur noch 1 % des initialen Tropfenvolumens

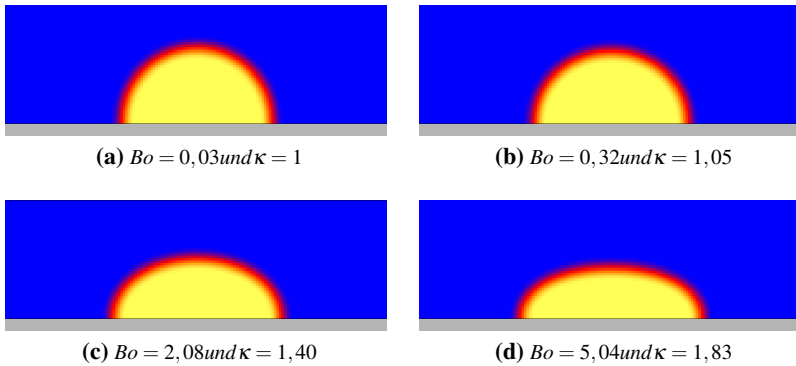


Abbildung 5.18: 2D-Schnitte durch Tropfen bei unterschiedlichen Bond-Zahlen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

also $V = 0,01 \cdot V_i$ erhalten ist. Diese wurde mit der Lebensdauer eines Tropfens bei $Bo = 0,03$ im CCA Modus zu $t^* = t/t_{Bo=0,CCA}$ entdimensioniert. Geringere Volumina können aufgrund der Auflösung der diffusen Phasengrenze nicht ausgewertet werden.

Da für die Vergleichbarkeit von Lebensdauern wichtig ist, die Flüssigkeitsvolumina für alle Bond-Zahlen gleich groß zu wählen, wird die Bond-Zahl und damit auch κ variiert, indem die Beschleunigung g verändert wird. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Differenz der Lebensdauer von CCR und CCA Modus erhöht. Zum Beispiel beträgt die Lebensdauer einer Tropfens im CCR Modus und $Bo = 5$ nur 85 % eines Tropfens mit $Bo = 0,03$. Im CCA Modus hingegen beträgt diese Lebensdauer 98,6 %. Somit hat die Bond-Zahl einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der Tropfen im CCR Modus und einen geringeren Einfluss auf die Lebensdauer im CCA Modus. Für große Bond-Zahlen ist die Oberfläche des Tropfens größer und bleibt im CCR Modus während des Verdunstens groß. Im CCA Modus ist die Oberfläche zu Beginn zwar so groß wie im CCR Modus, nimmt beim Verdunsten allerdings stark ab. Daher ist der Einfluss der Gravitation auf die Tropfenverdunstung im CCA Modus geringer. Im Allgemeinen bedeutet das, je größer κ , desto wichtiger ist es, den genauen Verdunstungsmodus zu kennen, um eine Schätzung über die Lebensdauer der Tropfen vornehmen zu können.

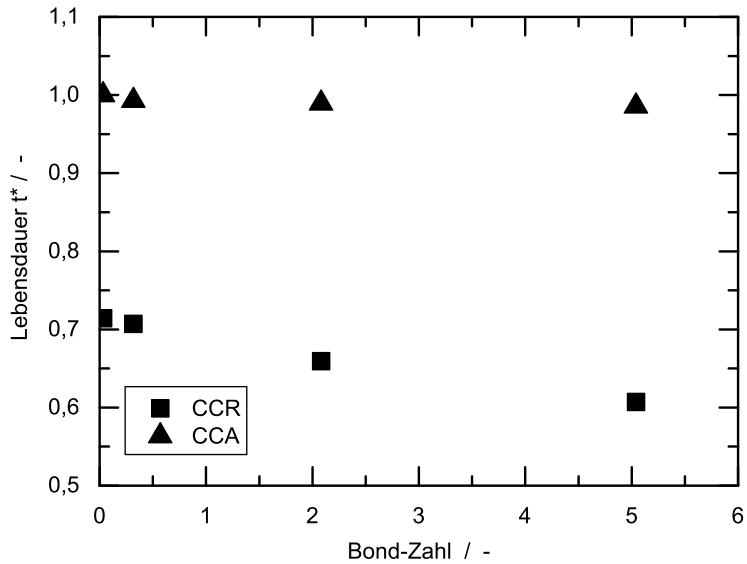


Abbildung 5.19: Lebensdauerunterschied in Abhängigkeit der Bond-Zahl von Tropfen, die im CCR oder CCA Modus verdunsten.

$$t^* = t(V = 0,01 \cdot V_i) / t_{Bo=0,CCA}(V = 0,01 \cdot V_i)$$

Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].

5.3 Einfluss des Diffusionswegs (Kapillarverdunstung)

Der Diffusionsweg ist ein wichtiges Kriterium für die Bewertung des Verdunstungsverhaltens, da dieser reziprok direkt in das Fick'sche Gesetz eingeht. Um den Einfluss des Diffusionswegs auf die Verdunstungsrate zu analysieren, werden in diesem Kapitel verschiedene Kapillaren mit konstanter Querschnittsform basierend betrachtet. Die Ergebnisse des Abschnittes basieren teilweise auf Resultaten, die auch in [88] veröffentlicht werden. Die Variation des Diffusionswegs wird durch die Untersuchung unterschiedlicher Füllstände und den Einsatz von Kapillaren mit unterschiedlichen Querschnitten realisiert. Der betrachtete Diffusionsweg ist hier der Abstand der flüssig/gasförmig Grenzfläche zum Eingang der Kapillare, welcher zur Umgebung hin offen ist, siehe Abb. 4.4.

Die Verdunstungsgeschwindigkeit hängt bei Kapillaren vor allem von der Entfernung der Grenzfläche zum Eingang der Kapillare x , vom Konzentrationsgradienten Δc und der Größe der für die Verdunstung zur Verfügung stehenden Grenzfläche A ab. Analog zu Kapitel 5.1 finden die folgenden Untersuchungen, sowohl aus numerischer als auch aus experimenteller Sicht, in einem offenen System statt, welches sich durch konstante Umgebungsbedingungen auszeichnet. Der konstante Konzentrationsgradient bedingt eine konstante relative Luftfeuchtigkeit, welche im Experiment, wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, mit Hilfe einer gesättigten NaOH-Lösung eingestellt wird. Die so erreichte relative Luftfeuchtigkeit von 17 % findet auch in den Simulationen Anwendung.

Für die Experimente wird Versuchsaufbau "Kapillare" verwendet (siehe Abschnitt 3.4.3), der aus einer luftdichten Glovebox mit integrierten Messinstrumenten und den Becken mit Salzlösung besteht. Die Modelle der Simulationen basieren auf dem in Abschnitt 4.1 eingeführten Phasenfeldmodell und werden in Abschnitt 5.3.2 vorgestellt. Daraufhin werden diese in Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4 bezüglich Kapillaren mit rundem und quadratischem Querschnitt anhand des Vergleichs der 3D-Simulationsergebnisse zu den experimentellen Ergebnissen validiert. Zusätzlich werden in Abschnitt 5.3.5 die Ergebnisse von 3D-Simulationen mit unterschiedlich großen quadratischen Kapillaren ausgewertet und mit experimentellen Daten der Verdunstungsrate verglichen. Zuletzt werden die Ergebnisse von Simulationen mit polygonalen Querschnitten in Abschnitt 5.3.6 präsentiert und diskutiert.

Bevor Modelle und Ergebnisse diskutiert werden, sind im folgenden Abschnitt 5.3.1 experimentelle Ergebnisse bezüglich der Verdunstungsraten von unterschiedlich großen, runden und quadratischen Kapillaren dargestellt und ausführlich analysiert. Diese werden der Kalibrierung der Simulationsmodelle zu Grunde gelegt.

Die im Folgenden verwendete Nomenklatur der Kapillaren ist im Grundlagenkapitel 2.1.4 zusammengefasst.

5.3.1 Experimentelle Ergebnisse zu Kapillarverdunstung

Die Versuche werden mit den in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Kapillaren gemäß Messaufbau "Kapillare" in einer luftdichten Glovebox durchgeführt, siehe Abschnitt 3.4.3. Dabei werden sowohl runde als auch quadratische Kapillaren mit Durchmessern von 1–16 mm verwendet [88]. Die Modellierung der Verdunstungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus runden Kapillaren ist seit 1860 bekannt, siehe Stefan [98]. Trotzdem ist die Untersuchung runder Kapillaren hier ebenfalls notwendig, um die später verwendeten Modelle ausreichend genau kalibrieren zu können.

Einfluss der Querschnittsgeometrie: Eckig versus rund

Um den Einfluss der Querschnittsgeometrie auf die Verdunstungsrate von Kapillaren experimentell zu analysieren, werden in diesem Abschnitt speziell runde und quadratische Glaskapillaren bezüglich ihres Verdunstungsverhaltens untersucht. Dazu wird der Massenverlust des Wasser in der jeweiligen Kapillare über die Zeit gemessen und dokumentiert.

In Abb. 5.20 sind die Massenkurven einer runden und einer quadratischen Kapillare gleichen Durchmessers zu sehen. Betrachtet wird die Masse des Kapillarinhalts, bis der Meniskus um 20 mm gesunken ist ($m = 0$ mg). Die Masse wird allerdings zur besseren Vergleichbarkeit normiert, indem sie durch die jeweilige Querschnittsfläche geteilt wird. Beide Kapillaren sind zu Beginn des Experiments bis zum Rand mit destilliertem Wasser befüllt. Anfangs haben beide Messkurven für eine kurze Zeit eine ähnliche Steigung, da der Unterschied in

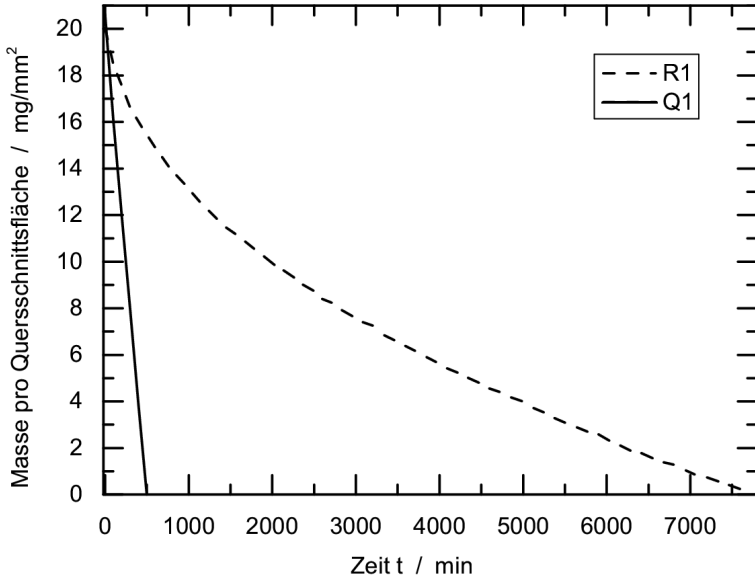


Abbildung 5.20: Verdunstungskurve von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1 \text{ mm}$ bei $17 \% RH$.

der Entfernung der Grenzfläche zum Eingang der Kapillaren noch gering ist. Im weiteren Verlauf des Experiments nimmt die Masse des Wassers in den Kapillaren unterschiedlich schnell ab und es ist ein deutlicher Unterschied in der Dauer erkennbar, die benötigt wird, damit die komplette Flüssigkeitsmenge verdunstet: Das Wasser der runden Kapillare verdunstet wesentlich langsamer (in 7600 min) als das Wasser in der quadratischen Kapillare (in 500 min), welche einen steilen Abfall der Flüssigkeitsmenge aufzeigt.

Um den Unterschied in der Verdunstungsrate zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.21 die Änderung der Masse nach der Zeit dm/dt über die durchschnittliche Meniskusposition \bar{x} für beide Formen gezeigt. Die durchschnittliche Meniskusposition

ist von Eingang der Kapillare aus gemessen und kann über die verdunstete Masse m_{verd} berechnet werden:

$$\bar{x} = \frac{m_{verd}}{\rho_{fl} A_q}. \quad (5.4)$$

Durch die Division der gemessenen Masse durch die Dichte der Flüssigkeit ρ_{fl} erhält man das Volumen, das wiederum durch die Querschnittsfläche der Kapillare A_q dividiert die Meniskusposition \bar{x} ergibt. In Abb. 5.21 ist deutlich zu sehen, dass anfangs beide Kapillaren mit einer ähnlichen Verdunstungsrate von ca. $0,07 \times 10^{-2}$ mg/min aufweisen. Die Verdunstungsrate der runden Ka-

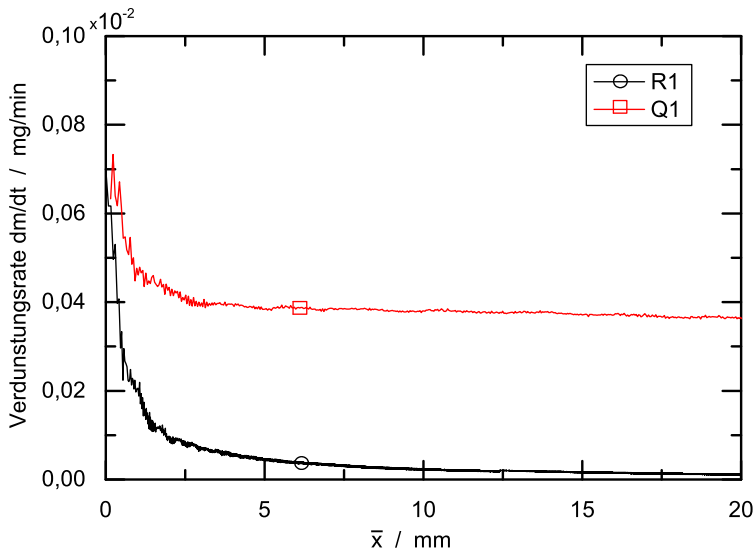


Abbildung 5.21: Verdunstungsrate dm/dt von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1$ mm bei 17 % RH.

pillare nimmt schnell stark ab und sinkt weiter, umso weiter sich der Meniskus vom Eingang der Kapillare entfernt. Die Verdunstungsrate der quadratischen Kapillare hingegen sinkt weniger stark ab und stabilisiert sich bei ca. $0,04 \times 10^{-2}$ mg/min. Dieser Effekt ist auf Flüssigkeitsfinger zurückzuführen, die sich durch Kapillarkräfte in den Ecken der Kapillare bilden. Durch sie ist ge-

währleistet, dass sich ein Teil der flüssig/gasförmig Grenzfläche stets direkt am Eingang der Kapillare befindet und dort ein direkter Austausch mit der Umgebungskonzentration stattfinden kann. Solange diese Finger in ausreichender Ausprägung vorhanden sind, wird sich die Verdunstungsrate immer deutlich von der einer runden Kapillare unterscheiden.

Für spätere Auswertungen ist vor allem die Geschwindigkeit $d\bar{x}/dt$, mit der sich der Meniskus vom Eingang der Kapillare entfernt, von Interesse. Diese lässt sich für Kapillaren mit beliebigen Querschnitten gut vergleichen und wird auch als "auf die Querschnittsfläche bezogene" oder "normierte Verdunstungsrate" bezeichnet. $d\bar{x}/dt$ erhält man direkt über Division der Massenverdunstungsrate durch ρ_{fl} und A_q :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{1}{\rho_{fl}A_q} \frac{dm}{dt}. \quad (5.5)$$

Abb. 5.22 zeigt die Änderung der auf die Querschnittsfläche bezogenen Verdunstungsrate $d\bar{x}/dt$ über der durchschnittlichen Meniskusposition \bar{x} . Da beide Kapillaren in diesem Fall eine ähnliche Querschnittsfläche besitzen, ergibt sich eine vergleichbare Kurvenform zu Abb. 5.21. Zusätzlich ist in Abb. 5.22 der theoretische Verlauf der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für runde Kapillaren nach Stefan [98] eingezeichnet. Dies zeigt deutlich, dass Stefans Theorie für runde Kapillaren zutrifft. Die Diskrepanz ganz am Anfang der Messung ist auf die Sättigung der Gasphase direkt über dem Eingang der Kapillare und somit auf die anfangs hohe Verdunstungsrate zurückzuführen.

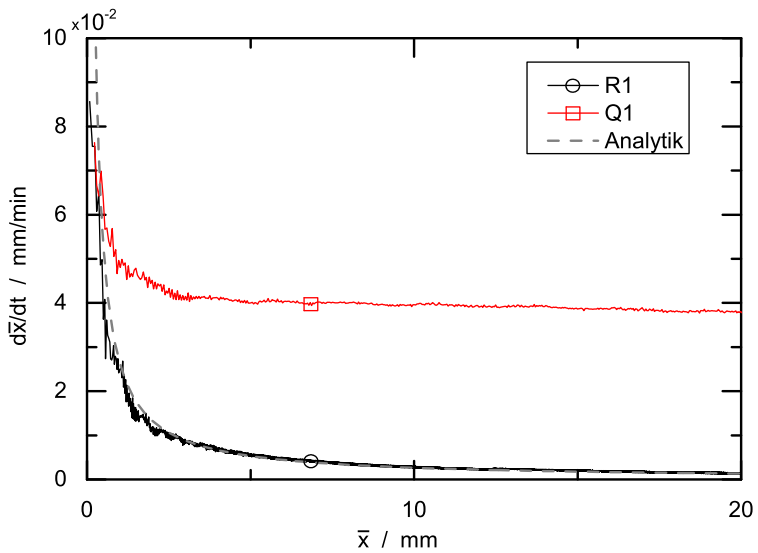


Abbildung 5.22: Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche $d\bar{x}/dt$ von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1 \text{ mm}$ bei $17 \% RH$.

Einfluss des Kapillardurchmessers

In diesem Abschnitt wird experimentell untersucht, inwiefern der zuvor beschriebene Unterschied zwischen runder und quadratischer Kapillare von der Größe des Kapillardurchmessers d abhängt. Dafür werden die Verdunstungsversuche mit unterschiedlich großen Kapillarquerschnitten wiederholt. Die runden Kapillaren haben einen Durchmesser von $d = 1$ und 10 mm und die quadratischen Kapillaren haben eine innere Kantenlänge von $d = 1, 2, 4$ und 13 mm. Alle sind in Abschnitt 3.2.3 genauer beschrieben.

Abb. 5.23 zeigt das Verdunstungsverhalten für runde und quadratische Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern d . Aufgetragen ist die zeitliche Änderung der Gesamtmasse einer jeden Kapillare dm/dt in Abhängigkeit des durchschnittlichen Grenzflächenabstands \bar{x} . Die Verdunstungsrate dm/dt ist anfangs

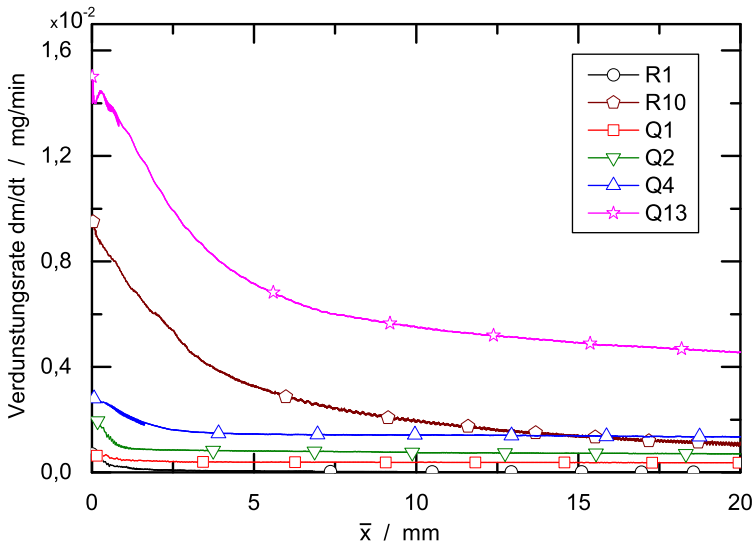


Abbildung 5.23: Verdunstungsrate dm/dt von unterschiedlich großen runden und quadratischen Kapillaren bei 17 % RH [88].

bei noch vollen Kapillaren ($\bar{x} = 0$) für die Kapillare mit der größten Querschnitts-

fläche A_q am höchsten. Je weiter der Meniskus in die Kapillare sinkt, desto kleiner ist dm/dt für alle runden Kapillaren, während sich die eckigen Kapillaren (bis auf Q13) schon nach kurzer Versuchszeit auf unterschiedlichen, von der inneren Kantenlänge der Kapillaren abhängigen Niveaus einpendeln.

Die Darstellung der Meniskusgeschwindigkeit $d\bar{x}/dt$ in Abb. 5.24 zeigt, dass $d\bar{x}/dt$ für die verschiedenen Kapillaren bei $\bar{x} = 0$ sehr unterschiedlich ist, obwohl es an dieser Position keinen Unterschied in der Meniskusform oder der Meniskusentfernung zur Umgebungskonzentration c_∞ gibt. Ebenso sieht man, dass $d\bar{x}/dt$ für die Kapillaren mit den kleinsten Durchmessern am höchsten ist.

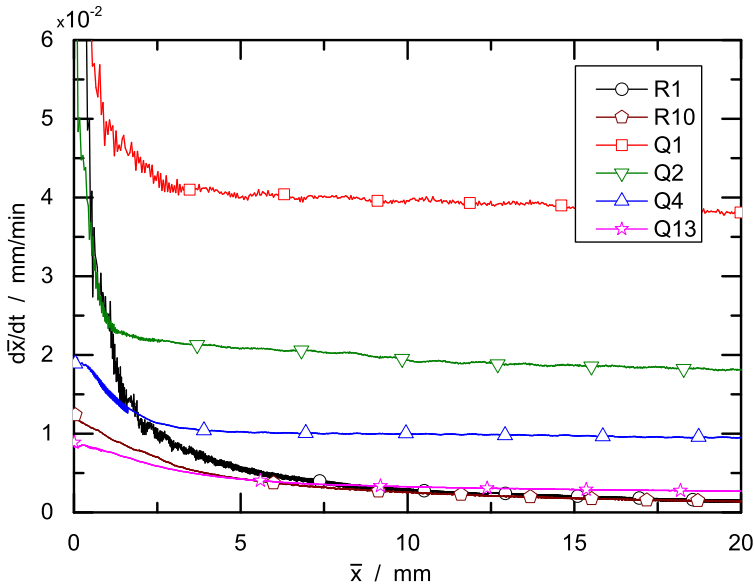


Abbildung 5.24: Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche $d\bar{x}/dt$ von unterschiedlich großen runden und quadratischen Kapillaren bei 17 % RH [88].

Um diesen Zusammenhang deutlicher aufzuzeigen, ist die Verdunstungsrate $d\bar{x}/dt$ an der Stelle $\bar{x} = 0$ im Detail über der Größe der Querschnittsfläche A_q der jeweiligen Kapillare in Abb. 5.25 aufgetragen. Diese zeigt, dass volle, kleine Kapillaren viel höhere Verdunstungsraten pro Querschnittsfläche aufweisen als größere. Dabei ist zwischen runden und quadratischen Kapillaren kein Unter-

schied feststellbar. Dieser Effekt lässt sich auf die Sättigung der Gasphase in der

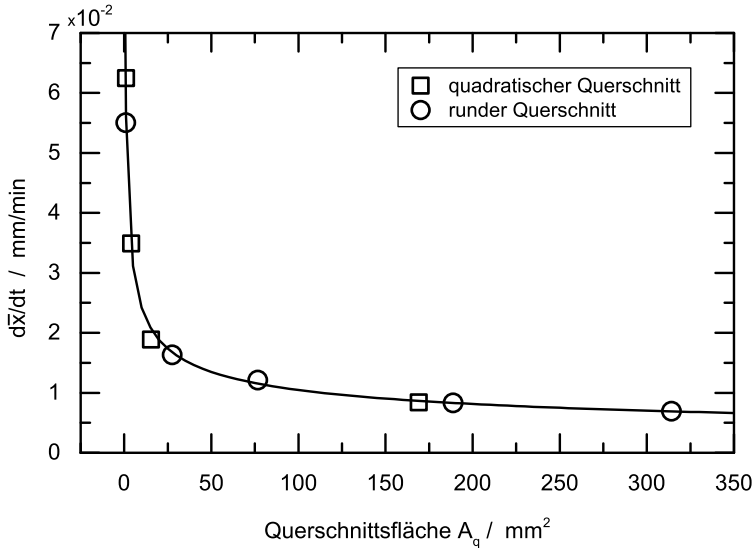


Abbildung 5.25: Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für quadratische und runde Kapillaren bei $\bar{x} = 0 \text{ mm}$. Die durchgezogene Linie ist die Trendlinie zu den Datenpunkten [88].

Nähe des Eingangs der Kapillaren zurückführen. Bei größeren Kapillaren steht hier ein vergleichsweise geringerer Luftraum zur Verfügung. Dadurch ist die Gasphase schneller gesättigt und die Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche ist reduziert.

Das ändert sich, wenn \bar{x} größer als ein kritisches $\bar{x}_{kr} = 10 \text{ mm}$ wird, wie in Abb. 5.26 gezeigt. Die Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche ist für alle runden Kapillaren gleich. Das bedeutet, ab einem gewissen Abstand des Meniskus zum Eingang der Kapillare ist es bei diffusionsgesteuerten Verdunstungsprozessen unerheblich, wie groß der Durchmesser der Kapillare ist. Für quadratische Kapillaren nimmt die Verdunstungsrate hingegen mit kleineren Durchmessern zu. Das heißt zum einen, je kleiner eine quadratische Kapillare ist, desto größer ist die Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche. Der Grund dafür ist, dass der Anteil an Fingervolumen im Vergleich zu Gasvolumen am Eingang der Kapilla-

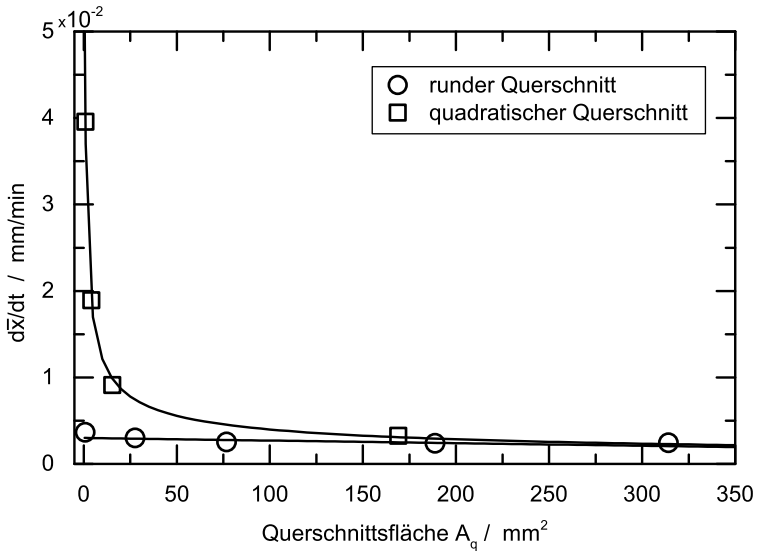


Abbildung 5.26: Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für quadratische und runde Kapillaren bei $\bar{x} = 10$ mm. Die durchgezogene Linie ist die Trendlinie zu den Datenpunkten [88].

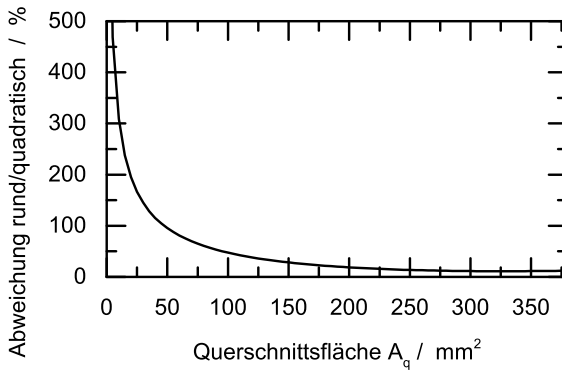


Abbildung 5.27: Unterschied in der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche zwischen quadratischen und runden Kapillaren bei $\bar{x} = 10$ mm in Prozent [88].

re bei kleineren Durchmessern höher ist. Zum anderen heißt dies, je größer eine quadratische Kapillare ist, desto ähnlicher ist ihr Verdunstungsverhalten dem einer runden Kapillare. Für eine quadratisches Röhrchen mit einer Innenseitenlänge von $d = 15 \text{ mm}$ ($A_q = 225 \text{ mm}^2$) unterscheidet sich die Verdunstungsrate nur noch um 15 % von der eines runden Röhrchens, siehe Abb. 5.27.

5.3.2 Modellansätze

In diesem Abschnitt werden verschiedene Modellansätze bzgl. der Verdunstung aus Kapillaren für die Anwendung in einer Phasenfeldsimulation vorgestellt. In allen Modellen wird davon ausgegangen, dass die Verdunstungsrate mit der zur Verfügung stehenden Grenzfläche, der Nähe zur Umgebungskonzentration und dem Konzentrationsgradienten ansteigt. Die verschiedenen Modelle unterscheiden sich dementsprechend vor allem in der Zusammensetzung des Sättigungskoeffizienten a^* . Als Grundlage dient die treibende Kraft für Kapillarverdunstung $f_{kap}(\phi)$, die in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurde:

$$f_{kap}(\phi) = a^* \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi). \quad (5.6)$$

Sättigungskoeffizient a^*

Durch den Sättigungskoeffizienten wird die Reduzierung der Verdunstungsrate durch eine erhöhte Sättigung im unteren Meniskusbereich berücksichtigt. Da die Sättigung sehr individuell ist und von mehreren Faktoren, wie der Länge und Breite der Fluidfinger in den Ecken, dem Konzentrationsgradienten, der Anzahl der Ecken und dem Durchmesser der Kapillare abhängt, werden für eine effiziente Berechnung empirische Modelle als Näherung entwickelt. Diese Modelle werden mit Hilfe von Experimenten kalibriert und in den Abschnitten 5.3.3 und 5.3.4 validiert und bewertet.

Im Folgenden werden drei unterschiedlich detaillierte Ansätze für die Beschreibung des Sättigungskoeffizienten und die daraus resultierenden Kapillarmodelle 1–3 vorgestellt. Dabei werden drei verschiedene Konnexitäten der Sättigungskoeffizienten gewählt. Von einem einfachen Faktor für a_1^* bis hin zu einem

sehr umfassenden Koeffizienten a_3^* . Alle Koeffizienten sind so gewählt, dass sie mit ihren Möglichkeiten bestmöglich zu den experimentellen Ergebnissen aus Abb. 5.24 passen, wie in den Abschnitten 5.3.3 und 5.3.4 beschrieben.

Kapillarmodell 1

Der erste Sättigungsfaktor ist ein einfacher, linearer Sättigungsfaktor, der unabhängig von der Größe der Kapillare oder der Anzahl der vorhandenen Ecken ist:

$$a_1^* = 1,7. \quad (5.7)$$

Ersetzt man a^* mit a_1^* , ergibt sich aus Gl. 4.27 folgende treibende Kraft:

$$f_{kap}(\phi) = 1,7 \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi), \quad (5.8)$$

bei der sich mit dem Abstand vom Eingang lediglich ξ ändert.

Kapillarmodell 2

Der zweite Sättigungsfaktor berücksichtigt den veränderten Sättigungseinfluss der Kapillargröße und wird mit steigender Innenkantenlänge d größer:

$$a_2^* = \frac{A_q}{A} \frac{4}{9} \left(\frac{A}{A_m} \right)^{\frac{d+3,5}{5}}. \quad (5.9)$$

Hier ist A die Größe der gesamten Grenzfläche, A_m die Größe der Meniskusfläche einer gleich großen runden Kapillare und A_q die Größe der Querschnittsfläche der Kapillare. a_2^* nimmt also mit steigendem Verhältnis von Grenzflächengröße zu Meniskusgröße, also mit wachsenden Flüssigkeitsfingern, zu. Das ist wichtig, denn nachdem sich die Grenzflächengröße des ersten Multiplikators in der Anwendung kürzt, bleibt nur noch ξ als über den Meniskusabstand

\bar{x} veränderliche Größe, welche mit zunehmendem Abstand stark abnimmt, siehe Gl. 4.26:

$$\dot{\bar{x}} = a^* \frac{A}{A_q} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi = \frac{4}{9} \left(\frac{A}{A_m} \right)^{\frac{d+3.5}{5}} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi. \quad (5.10)$$

Ersetzt man a^* mit a_2^* , ergibt sich aus Gl. 4.27 folgende treibende Kraft:

$$f_{kap}(\phi) = \frac{A_q}{A} \frac{4}{9} \left(\frac{A}{A_m} \right)^{\frac{d+3.5}{5}} \frac{D(c_s - c_p)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi). \quad (5.11)$$

Kapillarmodell 3

Der dritte Sättigungsfaktor berücksichtigt sowohl den abnehmenden Sättigungseinfluss der Kapillargröße und der Flüssigkeitsfinger als auch den Einfluss der Eckenanzahl b [88]:

$$a_3^* = \frac{A_q}{A} \left(\frac{2}{3} \right)^{\sqrt{b}} \left(\frac{A}{A_m} \right)^{\frac{d+3.5}{5}}. \quad (5.12)$$

Je höher die Anzahl der Ecken ist, desto kleiner wird der erste Multiplikator, der den Einfluss der Sättigung der Gasphase durch die Flüssigkeitsfinger widerspiegelt. Das bedeutet, dass die Sättigung im unteren Bereich des Gasvolumens, nahe des Meniskus, mit der Anzahl der Flüssigkeitsfinger zunimmt.

Ersetzt man a^* mit a_3^* , ergibt sich aus Gl. 4.27 folgende treibende Kraft:

$$f_{kap}(\phi) = \frac{A_q}{A} \left(\frac{2}{3} \right)^{\sqrt{b}} \left(\frac{A}{A_m} \right)^{\frac{d+3.5}{5}} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi). \quad (5.13)$$

5.3.3 Validierung der Modelle für runde Kapillaren

In diesem Abschnitt wird überprüft und erläutert, inwiefern die vorgestellten Modelle auf runde Kapillaren anwendbar sind.

Allgemein ist festzustellen, dass folgender Sättigungsfaktor

$$a_{rund}^* = \frac{A_q}{A} \quad (5.14)$$

für runde Kapillaren gelten sollte. Mit a_{rund}^* ergibt sich folgende Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche:

$$\dot{x} = \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi, \quad (5.15)$$

welche der Verdunstungsrate von runden Kapillaren bzw. eines Stefans Röhrchens entspricht (siehe Gl. 2.39). Im besten Fall haben die vorgestellten Modelle auf diesen Ausdruck keinen Einfluss. So können sie für Kapillaren mit beliebigen Querschnittsformen verwendet werden. Das heißt, ist dies nicht der Fall, muss eine Fallabfrage stattfinden, die runde und eckige Kapillaren unterscheidet.

a_3^* verringert sich auf den Wert $\frac{A_q}{A}$ für runde Kapillaren, bei denen $A = A_m$ und die Anzahl der Ecken $b = 0$ ist. Bei a_1^* und a_2^* funktioniert dies nicht, da hier noch ein konstanter Faktor erhalten bleibt. Hierfür ist also eine Fallabfrage notwendig.

Damit ergibt sich dann für alle drei Modelle im Falle einer runden Kapillare folgende treibende Kraft:

$$f_{kap}(\phi) = \frac{A_q}{A} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi h(\phi), \quad (5.16)$$

die in der Simulation als Verschiebung der kompletten flüssig/gasförmig Grenzfläche wirkt.

Für die Validierung der Simulation wird wie im Experiment auch im Rechengebiet die mittlere Entfernung des Meniskus vom Eingang der Kapillaren \bar{x} berech-

net. Dazu wird hier der Durchschnitt aller Entfernungen der Grenzflächenzellen zum Eingang gebildet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_n, \quad (5.17)$$

wobei n die Anzahl der Grenzflächenzellen und x_n die jeweilige Entfernung zum Eingang ist. \bar{x} entspricht außerdem dem einfachen Abstand zum Eingang einer gleichen Fluidmenge bei $\theta = 90^\circ$. Abb. 5.28 zeigt die Verdunstungskurven von einer runden Kapillare mit $d = 1$ mm in Experiment (graue, durchgezogene Linie) und Simulation (gestrichelte Linie). Wie der Vergleich der Kurven

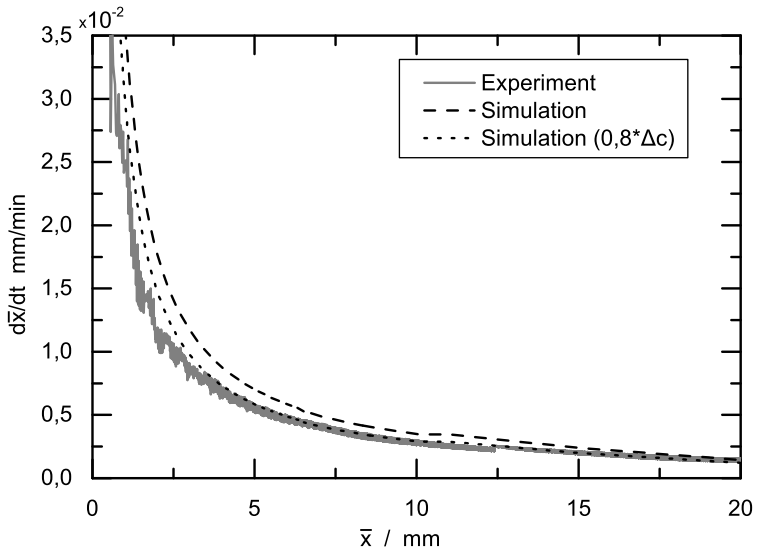


Abbildung 5.28: Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für runde Kapillaren mit $d = 1$ mm.

von Experiment und Simulation verdeutlicht, ist die Verdunstungskurve der Simulation etwas zu hoch. Dies erlaubt den Rückschluss, dass am Eingang der Kapillaren (ohne Konvektion) ein höherer als der im Gasraum gemessene Partialdruck herrscht und somit auch ein geringeres Δc vorliegt (um ca. 20 %). Setzt

man diesen Wert in die Simulation ein, liegen die Kurven von Experiment und Simulation für $0,8 \cdot \Delta c$ (gepunktete Linie) fast genau übereinander. Damit ist a_3^* direkt für runde Kapillaren nutzbar. a_1^* sowie a_2^* sind nach einer Fallabfrage und Reduktion auf $a^*(rund) = \frac{A_q}{A}$ für runde Kapillaren zu verwenden. Bei allen Kapillaren muss darauf geachtet werden, dass die Konzentrationskorrektur $0,8 \cdot \Delta c = 0,8(c_s - c_p)$ für die treibende Kraft berücksichtigt wird, um ein gültiges Simulationsmodell zu erhalten. Im Folgenden wird der Übersichtlichkeit halber Δc für $0,8 \cdot \Delta c$ eingesetzt.

5.3.4 Validierung der Modelle für quadratische Kapillaren

Im Folgenden wird das generelle Modellverhalten in Bezug auf Kapillaren mit quadratischem Querschnitt untersucht. Auch hier wird dazu die Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche $d\bar{x}/dt$ herangezogen und über \bar{x} ausgewertet. Zur Erinnerung Gl. 4.26:

$$\dot{\bar{x}} = a^* \frac{A}{A_q} \frac{D(c_s - c_a)}{\rho_{fl}} \xi.$$

Hier werden lediglich ξ und $A \cdot a^*$ betrachtet, da sie das Verdunstungsverhalten bezüglich der Meniskusposition \bar{x} beschreiben. Alle anderen Terme von $d\bar{x}/dt$ sind unabhängig von \bar{x} und ändern somit das Ergebnis der in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten Modelle bezüglich der Meniskusposition nicht. In allen Modellen sind mit Absinken des Meniskus in die Kapillare während des Verdunstungsprozesses zwei gegenläufige Entwicklungen zu beobachten. Zum einen nimmt der Faktor $A \cdot a^*$, der die Entwicklung der flüssig/gasförmig Grenzfläche und der Sättigung berücksichtigt, zu. Zum anderen nimmt der Entfernungsparameter ξ ab. Alle anderen Parameter sind unabhängig von der Position des Meniskus und der Grenzfläche.

In Abb. 5.29 sind die Verläufe von $A \cdot a^*$ (für die verschiedenen Kapillarmodelle) und ξ exemplarisch für Meniskuspositionen zwischen 0 und 16 mm Entfernung zum Eingang der Kapillare dargestellt. Der Entfernungsparameter ξ , mit Skala auf der linken Ordinate, nimmt ab dem Kapillareingang zunächst stark und mit zunehmender Entfernung immer weniger ab. Der Faktor $A \cdot a^*$ nimmt fast gleichmäßig zu. In der Nähe des Eingangs ist die Kurve etwas steiler. Da die beiden

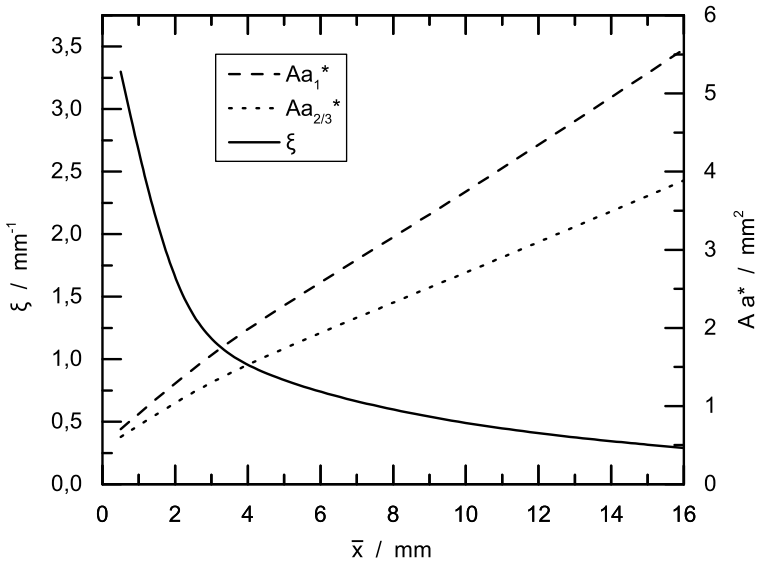


Abbildung 5.29: Exemplarischer Verlauf von $A \cdot a^*$ und ξ über der durchschnittlichen Meniskusposition \bar{x} für Kapillaren mit quadratischem Querschnitt [88].

Modelle 2 und 3 einen identischen Kurvenverlauf aufweisen, ist in Abb. 5.29 eine gemeinsame Kurve dargestellt.

Trägt man nun die prozentuale Änderung von $A \cdot a^*$ und ξ über \bar{x} auf, wie in Abb. 5.30 zu sehen, ist bei allen drei Modellen ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Anfänglich ist jeweils die starke Abnahme von ξ wesentlich für das Verhalten des Modells, da dieses eine wesentlich größere Änderung als $A \cdot a^*$ aufzeigt. Mit zunehmendem Abstand zum Eingang gleichen sich die prozentualen Änderungen von ξ und $A \cdot a^*$ an, bis diese fast die gleiche Steigung haben, siehe Abb. 5.30. Dies deutet darauf hin, dass die Änderung in der Kombination der beiden Faktoren in diesem Bereich gering sein muss.

Wie in Abb. 5.31 gezeigt, führt dies zu einem vergleichbaren Verhalten zu den Kapillaren im Experiment: Nach der Anfangsphase des Verdunstungsprozesses, wo sich der Meniskus noch nahe des Eingangs der Kapillare befindet und die Verdunstungsrate stark abfällt, ist die Verdunstungsrate ab $\bar{x} = 4$ mm nahezu

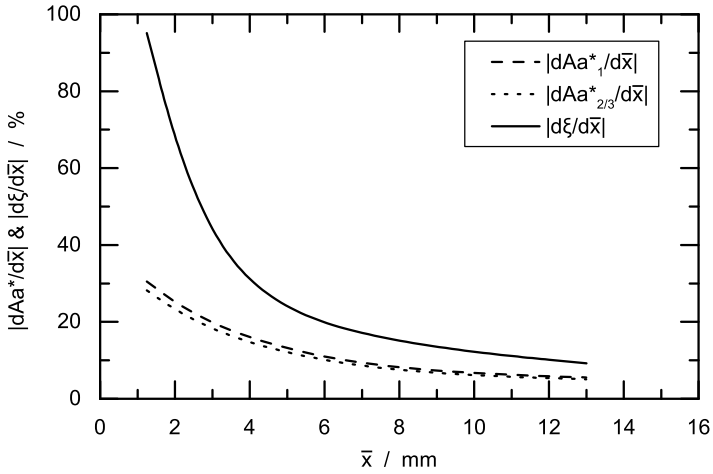


Abbildung 5.30: Die Änderungen von $A \cdot a^*$ und ξ in Prozent in Abhängigkeit der Entfernung des Meniskus zum Eingang der Kapillare \bar{x} [88].

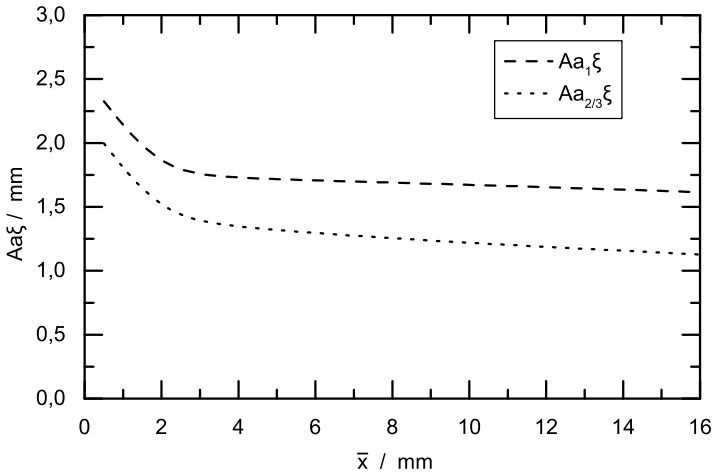


Abbildung 5.31: Produkt von $A \cdot a^*$ und ξ in Abhängigkeit der Entfernung des Meniskus zum Eingang der Kapillare \bar{x} [88].

konstant. Dies kann andauern, bis die Flüssigkeitsfinger dünner werden, ein (mehrere oder alle) Flüssigkeitsfinger sich in die Kapillare zurückziehen oder der Boden der Kapillare erreicht wird, wie Keita et al. [99] berichten. Abb. 5.31 zeigt, dass das Produkt von $A \cdot a^*$ und ξ und damit $d\bar{x}/dt$ über \bar{x} fast konstant bleibt.

5.3.5 Anwendung der Modelle auf quadratische Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern

Die Größe der Kapillaren hat, wie im experimentellen Ergebnisteil 5.3.1 beschrieben, einen wesentlichen Einfluss auf die Verdunstungsrate von eckigen Kapillaren. Deshalb werden die vorgestellten Modelle in diesem Abschnitt ebenfalls für verschieden große Kapillaren untersucht.

Für die Simulationen wird jeweils nur ein Viertel des Querschnitts simuliert und eine Auflösung von einer Zelle pro 0,025 mm gewählt. Damit ist das Simulationsgebiet mit 1000 Zellen in x -Richtung 25 mm lang und unterschiedlich breit bzw. tief. Für Q1 mit einer inneren Kantenlänge von $d = 1$ mm ergeben sich somit 400 Zellen, für Q2 1600 Zellen und für Q4 6400 Zellen im Querschnitt in der y, z -Ebene. An den Gebietsrändern wird eine Neumann Randbedingung eingesetzt, die dafür sorgt, dass der Rand wie ein Spiegel wirkt.

Für alle Simulationen wird ein Kontaktwinkel von $\theta = 20^\circ$ verwendet, wie er auch in den Glaskapillaren des Experiments gemessen wurde. Die Systemtemperatur beträgt 23°C und die relative Luftfeuchtigkeit 17 %, wie im Experiment. Die Rundung der Ecken beträgt bei dieser Auflösung etwa eine Zelle, was einem Radius von $r_d = 25 \mu\text{m}$ für alle Querschnitte entspricht. Mit $r_d = 74 \mu\text{m}$ ist die Rundung der Ecken von Q4 im Experiment etwas höher, vgl. Tab. 3.3. Da hier allerdings der Bereich berechnet wird, in dem die Finger noch mit dem Eingang verbunden sind, ist der Einfluss auf das Verdunstungsverhalten der eckigen Kapillaren eher gering.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.32 und 5.33 dargestellt, wo die simulierten Verdunstungsraten pro Querschnittsfläche jeweils mit den Ergebnissen der Experimente für quadratische Kapillaren mit Innenseitenlängen von $d = 1, 2$ und 4 mm

verglichen werden. Da Modell 2 und 3 die gleichen Ergebnisse für Kapillaren mit $b = 4$ Ecken liefern,

$$\begin{aligned} a_3^* &= \frac{A_q}{A} \left(\frac{2}{3}\right)^{\sqrt{b}} \frac{A}{A_m} \frac{d+3.5}{5} = \frac{A_q}{A} \left(\frac{2}{3}\right)^{\sqrt{4}} \frac{A}{A_m} \frac{d+3.5}{5} \\ &= \frac{A_q}{A} \frac{4}{9} \left(\frac{A}{A_m}\right)^{\frac{d+3.5}{5}} = a_2^*, \end{aligned} \quad (5.18)$$

werden im Folgenden die Ergebnisse von Modell 1 einzeln und von Modell 2 bzw. 3 zusammen diskutiert.

In Abb. 5.32 sind die Simulationsergebnisse für Modell 1 zusammengefasst. Diese zeigen, dass Modell 1 eine Abhängigkeit der Verdunstungsrate vom Durchmesser der quadratischen Kapillaren wiedergibt, die den experimentellen Ergebnissen auch im Verlauf über \bar{x} ähnelt. Die Simulationsergebnisse zeigen ebenfalls einen Abfall der Verdunstungsrate nahe des Eingangs der Kapillare und einen flachen Anteil ab $\bar{x} = 2-4$ mm. Allerdings wird die Verdunstungsrate der Kapillare Q2 leicht unterprognostiziert und die von Q1 zu hoch berechnet. Die Werte von Q4 fallen fast so schnell ab, wie die einer runden Kapillare und damit deutlich stärker als die experimentellen Werte.

Nahe des Eingangs der Kapillaren, bei kleinem \bar{x} , ist die Verdunstungsrate im Experiment für die Kapillaren Q2 und Q4 wesentlich geringer als in der Simulation. Dieser Unterschied nimmt mit der Größe der Kapillaren zu. Bei Q4 ist die Verdunstungsrate im Experiment nahe des Eingangs mit $d\bar{x}/dt = 2 \cdot 10^{-2}$ mm/min nur doppelt so hoch wie für weiter entfernte Positionen ab ca. $\bar{x} = 3$ mm mit $d\bar{x}/dt = 10^{-2}$ mm/min. Dieser Unterschied zwischen simulierten und experimentellen Ergebnissen nahe dem Eingang der Kapillaren bei den größeren Kapillaren (Q2 und speziell Q4) kann dadurch erklärt werden, dass die Gasphase außerhalb der Kapillaren nicht simuliert wird. Daher werden Sättigungseffekte (insbesondere bei größeren Röhrchen) aufgrund hoher Gesamtverdunstungsrate zu Beginn des Experiments nicht berücksichtigt.

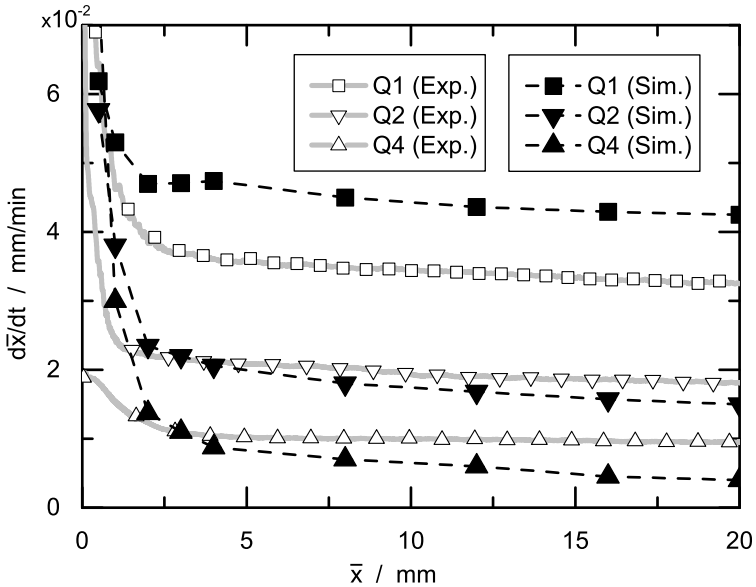


Abbildung 5.32: Simulationsergebnisse von Modell 1 (gestrichelte Linien) vs. experimentelle Ergebnisse (durchgezogene, graue Linien) der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche von quadratischen Kapillaren mit einer Seitenlänge von $d = 1, 2$ und 4 mm.

Ähnlich wie bei Modell 1 und bei den experimentellen Ergebnissen beginnen die simulierten Kurven von Modell 2 bzw. 3 mit hohen Verdunstungsraten nahe des Eingangs der Kapillaren bei $\bar{x} = 0$. Für größere Abstände zu c_a sind die simulierten Verdunstungsraten allerdings deutlich näher an den experimentellen Werten als Modell 1, siehe Abb. 5.33. Wenn sich der Meniskus weiter in die Kapillaren zurückzieht, bzw. für $\bar{x} > 4$ mm, sind die Ergebnisse von Modell 2 bzw. 3 allerdings auch hier nicht so konstant wie die experimentellen Daten. Sie liegen unterhalb von den experimentellen Kurven, was sich durch das Pinningverhalten von realen Glasoberflächen erklären lässt. Dadurch sind sowohl die Grenzfläche als auch ξ für niedrigere Meniskuspositionen insgesamt größer als bei simulierten Kapillaren, bei denen sich die Finger gleichmäßig zurückziehen.

Davon abgesehen ist Modell 2 bzw. 3 eine bessere Annäherung des Verdunstungs-

tungsverhaltens von Flüssigkeiten aus quadratischen Kapillaren als Modell 1 und spiegelt die Änderung der Verdunstungsrate pro Querschnitt in Abhängigkeit der Meniskusposition und Kapillargröße sehr gut wider.

Aufgrund dieser Erkenntnisse werden im nächsten Abschnitt Modell 2 und 3 genauer untersucht.

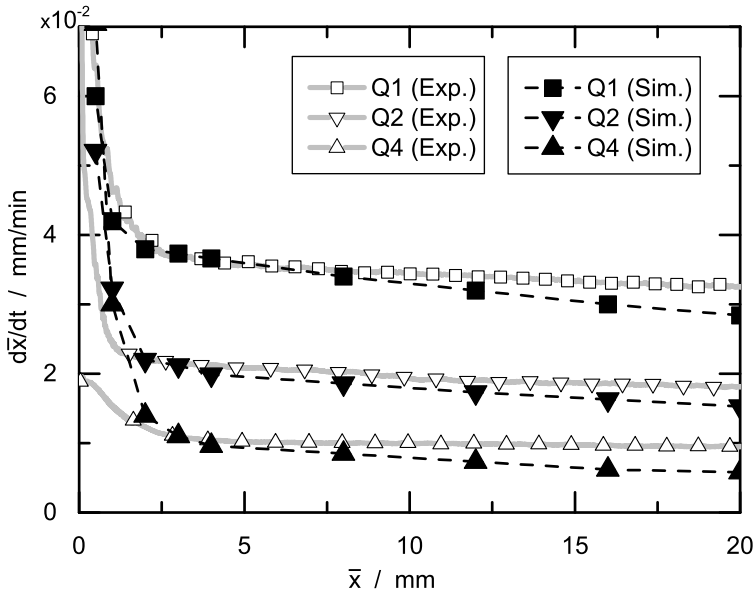


Abbildung 5.33: Simulationsergebnisse von Modell 2 bzw. 3 (gestrichelte Linien) vs. experimentelle Ergebnisse (durchgezogene, graue Linien) der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche von quadratischen Kapillaren mit einer Seitenlänge von $d = 1, 2$ und 4 mm [88].

5.3.6 Anwendung der Modelle auf Kapillaren mit polygonalem Querschnitt

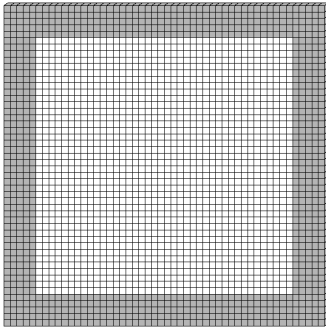
In diesem Abschnitt wird die Anwendbarkeit der Modelle 2 und 3 auf beliebig geformte Kapillaren rein numerisch untersucht. Dafür werden verschiedene Querschnittsvariationen verwendet, die unterschiedliche Einflussgrößen behandeln. Diese Variationen beziehen sich jeweils auf die Anzahl der Ecken b einer Kapillare, auf den Öffnungswinkel β der einzelnen Ecken und auf die Rauheit R_z der Oberfläche der Kapillarinnenwände. Die untersuchten Querschnitte haben alle die gleiche Auflösung, gleiche Zellenanzahl und somit auch die gleiche physikalische Querschnittsgröße. Die Größe der Querschnittsfläche A_q beträgt für diese Kapillaren 4 mm^2 .

Anzahl der Ecken

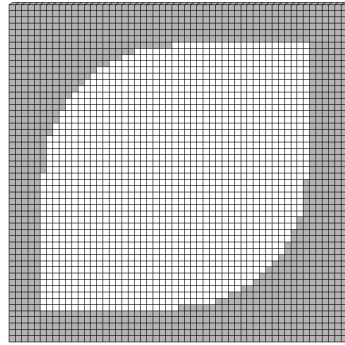
Abb. 5.34 zeigt Querschnitte von Kapillaren mit 90° -Ecken, die sich in der Anzahl der Ecken von $b = 4, 2$ und 1 unterscheiden, und einer runden Kapillare ohne Ecken. Damit erhält man Querschnitte in Form eines Quadrats, einer Linse, eines Tropfens und eines Kreises. Die in Abb. 5.34 gezeigten Bilder haben den gleichen Maßstab und daher leicht unterschiedliche Abmessungen. Die Wände der Kapillaren sind in der Nähe der Ecken immer völlig glatt. Nur die Rundungen weisen eine auflösungsbedingte Rauheit auf. Diese kann allerdings vernachlässigt werden, da der Meniskus im Bereich der Rundung wesentlich tiefer in der Kapillare liegt als die Finger in den Ecken und somit kleine Unterschiede in der Meniskusform kaum Einfluss auf die Verdunstungsrate haben.

Der Effekt der Eckenanzahl auf die Verdunstungsrate wird für Modell 2 und 3 in Abb. 5.35 gezeigt. Exemplarisch wird die Verdunstungsrate bei $\bar{x} = 4 \text{ mm}$ ausgewertet, da sich $d\bar{x}/dt$ für größere Abstände kaum ändert. Bei beiden Modellen sinkt die Verdunstungsrate wie zu erwarten mit der Anzahl der Ecken bzw. der Anzahl der Flüssigkeitsfinger. Die Ergebnisse für die quadratische Querschnittsform der beiden Modelle sind gleich, da sich die beiden Modelle für $b = 4$ nicht unterscheiden, vgl. Gl. 5.18.

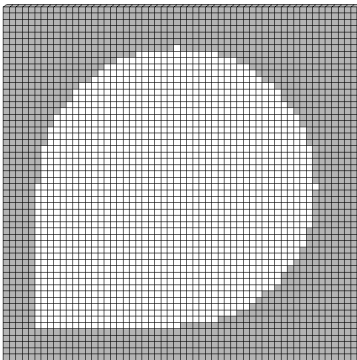
Für die Querschnittsformen Linse und Tropfen unterscheiden sich die beiden Modelle und die Verdunstungsrate nimmt im Vergleich zu der quadratischen



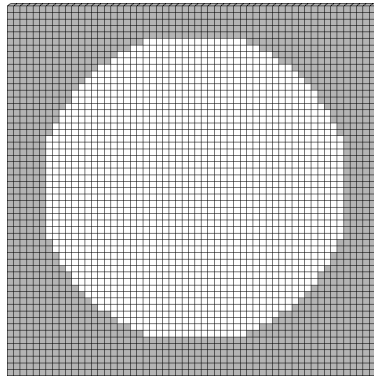
(a) Quadratische Querschnittsfläche,
 $\beta = 90$



(b) Querschnittsfläche in Linsenform,
 $\beta = 90$



(c) Querschnittsfläche in Tropfenform,
 $\beta = 90$



(d) Kreisförmige Querschnittsfläche

Abbildung 5.34: Simulierte Kapillarquerschnitte mit Öffnungswinkeln von $\beta = 90$ und Eckenanzahlen von $b = 4, 2, 1$ und 0 ($A_q = 4 \text{ mm}^2$) [88].

Form unterschiedlich stark ab. Während die Verdunstungsrate in Modell 2 linear abnimmt, sinkt diese in Modell 3 mit abnehmender Eckenanzahl immer stärker ab. Die Verdunstungsrate für Modell 2 nimmt daher mit der Anzahl der Ecken überproportional ab, sodass sich eine Ecke schon fast wie eine runde Kapillare verhält. Die sich daraus ergebende Steigung würde für die runde Kapillare für viel zu geringe Verdunstungsraten sorgen. Deshalb wird die Anzahl der Ecken in

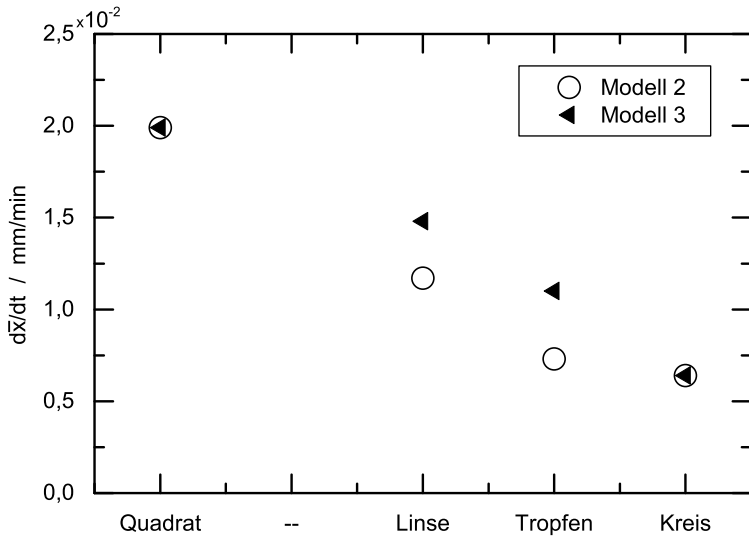


Abbildung 5.35: $d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für Quadrat-, Linsen-, Tropfen- und Kreisform des Kapillarquerschnitts (mit $b = 4, 2, 1$ und 0 Ecken) aus Abb. 5.34 [88].

der Simulation mit einer Fallunterscheidung geprüft. Für den Fall "keine Ecken" wird bei Modell 2 stattdessen das Modell für runde Kapillaren angewandt. Modell 3 hingegen reduziert sich durch seine Formulierung automatisch auf das Modell für runde Kapillaren, wodurch die Ergebnisse beider Modelle für runde Kapillaren gleich sind.

Bedenkt man bei der Bewertung der Ergebnisse, dass

- der Meniskus bei vier Ecken wesentlich weiter vom Eingang entfernt ist, weil mit diesem Volumen das Volumen der Flüssigkeitsfinger gespeist werden muss
- und dass eine höhere Anzahl an Flüssigkeitsfingern für eine höhere Wasserkonzentration in der Gasphase sorgt,

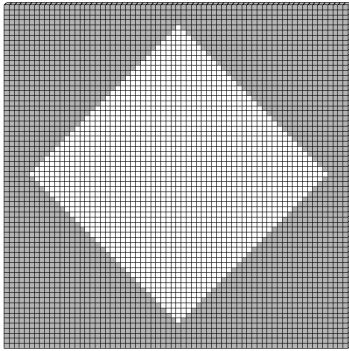
erklärt sich, dass die erste Ecke einen größeren Einfluss auf die Verdunstungsrate hat, als die letzte Ecke. Dementsprechend ist Modell 3 für Kapillaren mit einer

Eckenanzahl von $b \neq 4$ am besten geeignet. Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse für Kapillare mit vier Ecken weiterhin in der Form "Modell 2 bzw. 3" beschrieben, da die Ergebnisse der beiden Modelle für vier Ecken gleich sind.

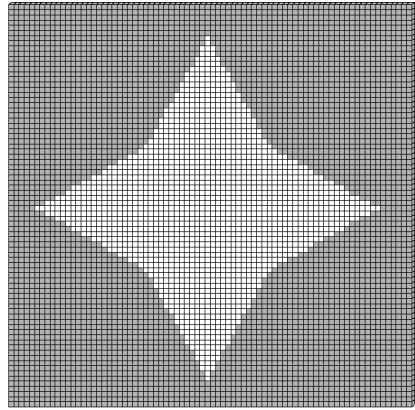
Öffnungswinkel der Ecken

Abb. 5.36 zeigt die Querschnitte von Kapillaren mit jeweils 4 Ecken, die sich im Öffnungswinkel der Ecken von $\beta = 90^\circ$, 60° und 30° unterscheiden. Damit erhält man Querschnitte in Form eines Quadrats, eines Sterns mit breiten Ecken und eines Sterns mit spitzen Ecken. Die in Abb. 5.36 gezeigten Bilder haben wie im vorherigen Abschnitt den gleichen Maßstab und die gleiche Querschnittsfläche A_q von 4 mm^2 und daher auch unterschiedliche Abmessungen. Die Wände der Kapillaren sind in diesem Fall alle unterschiedlich rau. Der Unterschied in der Rauheit kann sich auf die Fingerbildung und somit auf die Höhe der Verdunstungsrate auswirken. Deshalb wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Aussage der Ergebnisse qualitativ ist und lediglich einen Trend aufzeigen kann.

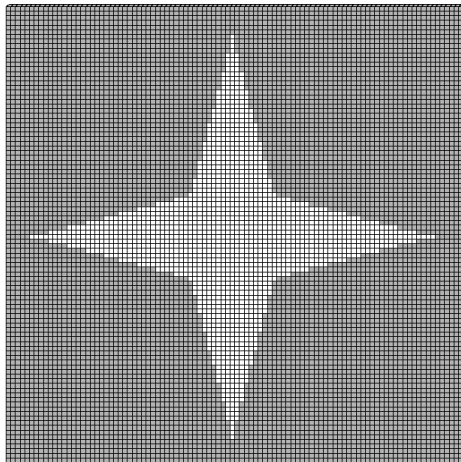
Der Effekt des Öffnungswinkels der Ecken auf die Verdunstungsrate wird in Abb. 5.37 für Modell 2 bzw. 3 ebenfalls exemplarisch für $\bar{x} = 4 \text{ mm}^2$ gezeigt. Die Verdunstungsrate nimmt mit abnehmendem Öffnungswinkel der Ecken β zu, obwohl die Rauheit der Oberflächen leicht abnimmt. Die Zunahme der Verdunstungsrate von 60° zu 30° ist dabei höher als zwischen 90° und 60° . Dieser Trend lässt sich durch die größere Kapillarwirkung der spitzeren Ecken erklären. Um so mehr Flüssigkeit in den Ecken hochgezogen wird, desto größer ist die für die Verdunstung verfügbare Grenzfläche nahe des Eingangs der Kapillare.



(a) Quadratische Querschnittsfläche mit $\beta = 90$



(b) Sternförmige Querschnittsfläche mit $\beta = 60$



(c) Sternförmige Querschnittsfläche mit $\beta = 30$

Abbildung 5.36: Bilder der simulierten Kapillarquerschnitte mit vier Ecken und Öffnungswinkeln von $\beta = 90^\circ$, 60° und 30° ($A_q = 4 \text{ mm}^2$) [88].

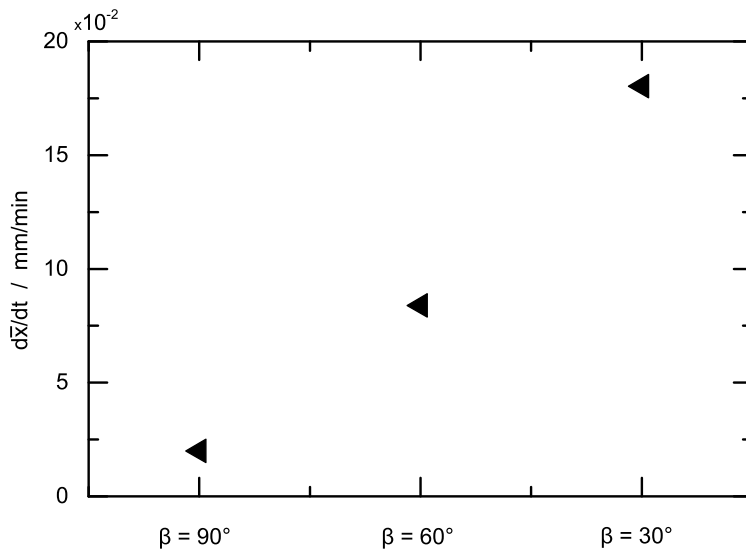
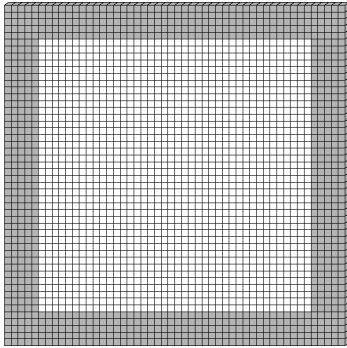


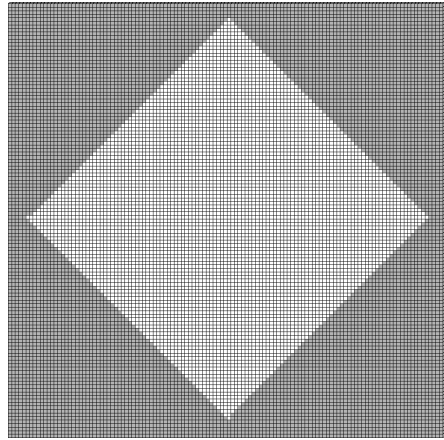
Abbildung 5.37: $d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für unterschiedliche Öffnungswinkel von $\beta = 90^\circ, 60^\circ$ und 30° für Modell 2 bzw. 3 [88].

Rauheit der Oberfläche

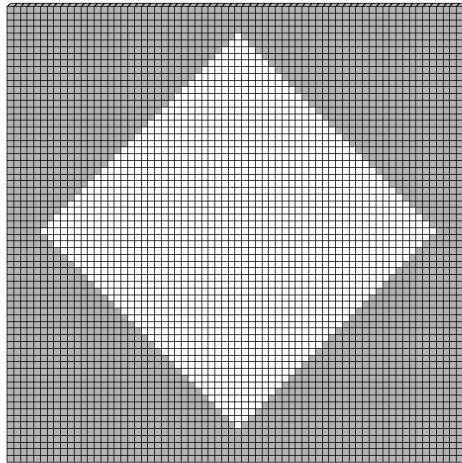
Inwiefern die Oberflächenrauheit die Verdunstungsrate beeinflusst, wird in diesem Abschnitt anhand unterschiedlich rauher quadratischer Kapillaren untersucht. In Abb. 5.38 sind drei Kapillarquerschnitte mit unterschiedlicher Rauheit dargestellt. Hier ist zu beachten, dass es sich hierbei um eine künstliche, regelmäßige Rauheit handelt, die mit technischer Rauheit kaum zu vergleichen ist. Auch hier haben alle drei die gleiche Querschnittsflächengröße von $A_q = 4 \text{ mm}^2$. Die unterschiedliche Rauheit wird zum einen durch eine Änderung der Orientierung im kubischen Rechengitter und zum anderen durch unterschiedliche Auflösungen erreicht. Abb. 5.38 (a) zeigt den Querschnitt einer Kapillare mit exakt glatten Seitenwänden, Abb. 5.38 (b) den Querschnitt einer Kapillare, die eine Rauheit von umgerechnet $R_z = 17 \mu\text{m}$ aufweist und Abb. 5.38 (c) den Querschnitt einer Kapillare mit einer Rauheit von umgerechnet $R_z = 34 \mu\text{m}$. Insgesamt ist zu erwarten, dass die Verdunstungsrate bei Kapillaren mit rauhen Innenwänden höher ist als bei glatten, siehe [65]. In der hier durchgeführten Untersuchung mit Modell 2 bzw. 3 ist die Verdunstungsrate einer quadratischen Kapillare mit rauhen Innenwänden ($R_z = 34 \mu\text{m}$) ungefähr doppelt so groß wie die einer Kapillare mit glatter Oberfläche, wie in Abb. 5.39 zu sehen. Wenn die Auflösung der rauhen Kapillare verdoppelt und somit die Rauheit auf $R_z = 17 \mu\text{m}$ halbiert wird, ist der Unterschied in der Verdunstungsrate zu glatten Innenwänden bereits um ein Drittel verringert.



(a) Glatte Innenwände



(b) Raue Innenwände mit $Rz = 17 \mu\text{m}$



(c) Raue Innenwände mit $Rz = 34 \mu\text{m}$

Abbildung 5.38: Bilder der simulierten Kapillarquerschnitte mit vier Ecken, einem Öffnungswinkel von $\beta = 90^\circ$ und unterschiedlichen Oberflächenrauheiten der Innenwände von $Rz = 0, 17, 34 \mu\text{m}$.

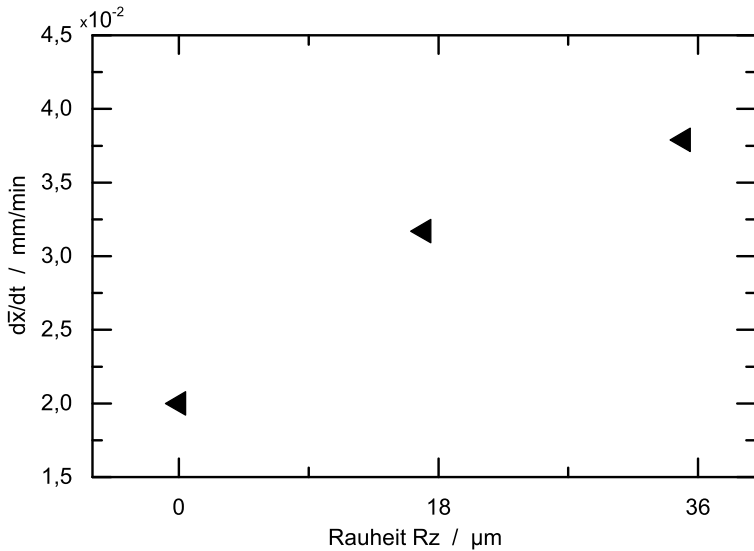


Abbildung 5.39: $d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für quadratische Kapillaren mit einer Rauheit der Innenwände von $R_z = 0, 17$ und $34 \mu\text{m}$ [88].

Fazit Polygonale Querschnittsformen

Insgesamt folgt somit aus allen drei Untersuchungen, dass sich die Verdunstungsrate für polygonale Kapillaren erhöht, je höher die Anzahl der Ecken ist, je kleiner der Öffnungswinkel der Ecken und je größer die Rauheit der Innenwände.

Modell 1 eignet sich nur bedingt für die Simulation der Verdunstungsrate aus Kapillaren, da sich die Simulationsergebnisse für unterschiedlich große Kapillare zu sehr von den experimentellen Ergebnissen unterscheiden. Modell 2 und 3 zeigen sehr gute Ergebnisse für Kapillare mit vier Ecken, wobei sich Modell 2 auf die Eckenanzahl vier beschränkt. Modell 3 hingegen ist bezüglich Kapillarform, Kapillargröße und Anzahl der Ecken uneingeschränkt einsetzbar und daher das hier empfohlene Modell für die numerische Berechnung von Kapillarverdunstung mit Hilfe der Phasenfeldmethode.

6 Zusammenfassung & Fazit

6.1 Zusammenfassung

Die neuen Erkenntnisse, die in dieser Arbeit präsentiert werden, tragen dazu bei, den Verdunstungsprozess von Flüssigkeiten auf unterschiedlichen Oberflächen und in kapillaren Strukturen besser zu verstehen. Dies betrifft im Besonderen den Einfluss von unterschiedlichen Parametern wie Benetzungswinkel und Geometrie der Oberfläche, Kapillarform und -größe sowie Pinningverhalten. Der dafür entwickelte Versuchsstand wurde in Kapitel 3 präsentiert und die Modellierung in einem Phasenfeldmodell als Grundlage für die Simulation eines flüssig/gasförmig Phasenübergangs wurde in Kapitel 4 vorgestellt.

6.1.1 Tropfenverdunstung

In Kapitel 5.1 wurde das Verdunstungsverhalten von liegenden Tropfen experimentell und mittels Phasenfeldsimulation untersucht. Das Phasenfeldmodell in dieser Arbeit basiert auf einer Allen-Cahn-Formulierung mit Benetzungsrandbedingung am festen Substrat, die einen konstanten Kontaktwinkel sicherstellt. Um Verdunstungseffekte von Tropfen in vergleichbaren Umgebungsbedingungen simulieren zu können, wurde dieses Modell um den Energiedichtebeitrag $f_{verd}(\phi)$ erweitert. Um die Anwendbarkeit dieses Ansatzes bezüglich des Einflusses der flüssig/gasförmig Oberflächengröße auf die Lebensdauer der Tropfen zu untersuchen, wurden Verdunstungssimulationen von Tropfen auf einem flachen Substrat mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln und in verschiedenen geometrischen Positionen einer Testgeometrie durchgeführt. Des Weiteren wurde der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit, der Oberflächenkrümmung in einem geschlossenen System und Pinning der Tripellinie untersucht.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelvariation zeigen sowohl für Simulation als

auch für Experiment gute qualitative Übereinstimmung mit früheren Studien von Chandra et al. und Kulinich [52, 96]. Die Kontaktwinkelvariation mit Winkeln zwischen 20° und 100° verdeutlicht einen signifikanten Einfluss des Kontaktwinkels auf die Lebensdauer der Tropfen mit gleichem initialen Volumen. Die Lebensdauer der Tropfen steigt mit zunehmendem Kontaktwinkel an, wobei ein Maximum der Kurve bei ca. 100° angenommen werden kann [94]. In diesem Bereich ist auch die Größe der Grenzfläche minimal.

Die Ergebnisse der Geometrievariation beschreiben das Verdunstungsverhalten von Tropfen an drei verschiedenen geometrischen Positionen: auf einem flachen Substrat, in einer 90° -Kante und in der Ecke eines Quaders. Dabei wurden die Quotienten im Lebensdauerunterschied zwischen den drei Konfigurationen bestimmt. Ein Tropfen auf einem flachen Substrat verdunstet 1,7-mal so schnell wie ein Tropfen in einer Ecke und 1,3-mal so schnell wie ein Tropfen in einer Kante. Ein Tropfen in einer Kante verdunstet 1,4-mal so schnell wie ein Tropfen in einer Ecke. Diese Faktoren entsprechen in etwa dem inversen Verhältnis der Oberflächengrößen der einzelnen Tropfen und sind für Experiment und Simulation gleich.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse für Tropfenverdunstung mit vergleichbaren Umgebungsbedingungen wie relativer Luftfeuchtigkeit und Länge der Diffusionswege, dass die Berechnung von Diffusion für reine Studien zum Einfluss der Grenzflächengröße nicht ausschlaggebend ist. In Kapitel 5.2 wird zudem die Bedeutung der Verdunstungsmodi (zum Beispiel mit oder ohne Pinning) für die Vergleichbarkeit der einzelnen Tropfen deutlich. Hierfür wurde das Phasenfeldmodell um eine Haftbedingung der Tripellinie erweitert, sodass die drei verschiedenen Verdunstungsmodi Konstanter-Kontaktwinkel Modus, Konstanter-Kontaktradius Modus und gemischter Modus realisiert werden können. Kontaktwinkel sowie Kontaktradius werden in den entsprechenden Modi konstant gehalten, während der jeweils andere frei einstellbar ist. Dabei zeigt sich, dass die Verdunstungskinetik des vereinfachten Basismodells nicht den Modellen von Picknett und Bexon [10] oder Rowan et al. [53] entspricht, da der Konzentrationsgradient in dieser Arbeit direkt auf die flüssig/gasförmig Grenzfläche wirkt und der abnehmende Tropfenradius nicht berücksichtigt wird. Die Ergebnisse der Simulationen sind daher nur von qualitativer Natur. Dennoch können die Ergebnisse genutzt werden, um das prinzipielle Verhalten der drei Modi zu analysieren und Trends aufzuzeigen. Der Unterschied in der Lebensdauer zwischen den beiden

Modi Konstanter-Kontaktwinkel und Konstanter-Kontaktradius nimmt zum Beispiel mit zunehmender Bondzahl, also mit zunehmendem Einfluss der Schwerkraft, zu.

Im industriellen Umfeld lässt sich mit dem Basismodell für Tropfenverdunstung das Trocknen von gesäuberten Bauteilen oder von frisch lackierten, mechanisch oder chemisch strukturierten Oberflächen besonders effizient untersuchen.

6.1.2 Kapillarverdunstung

In Kapitel 5.3 wurde das Verdunstungsverhalten von Flüssigkeitsreservoirs in Kapillaren untersucht. Dafür wurden Experimente mit unterschiedlich großen, runden und quadratischen Glaskapillaren unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass quadratische Kapillaren wesentlich höhere Verdunstungsraten aufweisen als runde Kapillaren, was an den bis zum Eingang der Kapillaren reichenden Flüssigkeitsfingern in den Ecken der quadratischen Kapillaren liegt. Des Weiteren steigt die Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche an, je kleiner die Innenkantenlänge der quadratischen Kapillaren ist. Diese Ergebnisse wurden genutzt, um die Phasenfeldmodelle für Kapillarverdunstung zu kalibrieren und verifizieren. Wie für die Tropfenverdunstung wurde als Basis ein Phasenfeldmodell verwendet, das auf dem Allen–Cahn Ansatz basiert. Dieses wurde um die treibende Kraft $f_{kap}(\phi)$ erweitert, welche den Phasenübergang von flüssig zu gasförmig aufgrund eines globalen Konzentrationsgradienten und der durchschnittlichen Entfernung der Grenzfläche zum Eingang der Kapillare beschreibt.

Insgesamt wurden drei Modelle unterschiedlicher Komplexität entwickelt und daraufhin auf Kapillaren mit rundem, quadratischem und polygonalem Querschnitt angewandt und bewertet. Modell 3 berücksichtigt neben Oberflächengröße und Entfernung der Grenzfläche zum Eingang der Kapillaren auch deren Durchmesser und Eckenanzahl explizit. Dabei zeigt sich deutlich, dass Modell 3 das erwartete Verdunstungsverhalten am besten wiedergibt. Zur Verdeutlichung der Anwendbarkeit dieses Modells in Bezug auf den Einfluss der flüssig/gasförmig Grenzflächenform auf die Verdunstungsrate von Kapillaren mit beliebigen Querschnitten wurden verschiedene polygonale Kapillaren mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln der Ecken und Oberflächenrauigkeiten der

Innenwände simulativ untersucht.

Diese Ergebnisse zeigen die Eignung des hier präsentierten Phasenfeldmodells für die Simulation der Verdunstung/Kondensation von Flüssigkeiten in Kapillaren mit komplexen Querschnittsgeometrien wie Quadrat-, Linsen-, Tropfen- oder Sternformen. Das industrielle Anwendungsgebiet für diesen Ansatz umfasst den Trocknungsprozess von gereinigten Bauteilen mit Sacklöchern und engen Spalten, Mikrokondensationselementen oder Wärmepumpen.

6.2 Fazit

Aus allen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen der Verdunstungsraten aufgrund eines globalen Konzentrationsgradienten lassen sich folgende Schlussfolgerungen extrahieren:

Tropfenverdunstung:

- Wenn speziell der Einfluss der Grenzflächengröße untersucht werden soll, genügt ein sehr einfaches Modell ohne die Berücksichtigung von Diffusion. Die Berechnung mit der Phasenfeldmethode ist damit sehr schnell und günstig, da nur der Bereich der Phasengrenze berechnet werden muss.
- Das Modellierungs-Framework Pace3D ermöglicht schnelle Simulationen mit hoher numerischer Effizienz (z. B. Domain-Größe: $90 \times 170 \times 170 = 2.601.000$ Zellen, Rechenzeit: 1800 Sekunden auf einem Kern) und ist daher hinsichtlich der benötigten Rechenzeit für industrielle Zwecke gut geeignet.
- Für liegende Tropfen auf festen Substraten lässt sich festhalten: Die Masse des Tropfens nimmt um so schneller ab, je
 - größer dessen Grenzfläche ist. Dies kann durch einen geringen Kontaktwinkel, eine geeignete Substratgeometrie, den Einfluss einer Beschleunigung oder einen großen Dichteunterschied zwischen den flüssigen und gasförmigen Medien geschehen.
 - länger der Tropfen im Konstanten-Kontaktmodus verdunstet. Das heißt, desto mehr die Oberfläche zu Pinning neigt.

Kapillarverdunstung:

- Das 1D-Modell zu Kapillarverdunstung in Kombination mit einer Pace3D Benetzungssimulation ist auf beliebige Querschnittsgeometrien anwendbar. Dabei ist es wichtig, dass der Querschnitt über die gesamte Länge der Kapillare konstant ist.
- Für Kapillaren mit polygonalem Querschnitt lässt sich festhalten: Der Füllstand der Flüssigkeit in einer Kapillare nimmt um so schneller ab, je
 - kleiner der Durchmesser einer Kapillare ist (Durchmesser ≥ 1 mm vorausgesetzt).
 - rauer deren Innenflächen sind (Kontaktwinkel $< 90^\circ$ vorausgesetzt).
 - spitzer der Winkel ihrer Ecken ist.
 - höher die Anzahl der Ecken ist.
 - kleiner der Benetzungswinkel ist.

7 Ausblick

Die vorgestellte Arbeit beantwortete verschiedene offene Fragen von grundsätzlichem Interesse auf dem Gebiet der Tropfen- und Kapillarverdunstung. Trotzdem wurden während dieser Arbeit viele andere neue offene Fragen erkannt, die in künftigen Arbeiten angegangen werden sollten, um diese Verdunstungsprozesse besser zu verstehen und zu kontrollieren:

- Für die quantitative Untersuchung von Pinning auf die Verdunstungsrate von liegenden Tropfen auf einem flachen Substrat unter der Berücksichtigung des Einflusses von Gravitation, also Bondzahlen größer als 1, sollten 3D-Simulationen mit lokal aufgelöster Wasserkonzentration in der Gasphase durchgeführt werden.
- Um die Diskrepanz der präsentierten Modelle bezüglich Kapillarverdunstung zu den experimentellen Versuchen genauer zu untersuchen, sollte das Pinningverhalten der Flüssigkeitsfinger in den Ecken der Glaskapillare quantifiziert und in den Simulationen mit Hilfe der Pinningrandbedingung berücksichtigt werden.
- Um das Verdunstungsverhalten von Flüssigkeitsreservoirs in noch komplexeren Geometrien wie Unterschnitten oder einer anderen 3D-Geometrie mit nicht-geraden Diffusionswegen zu simulieren, muss die Berechnung der lokalen Konzentration und Diffusionsgleichungen berücksichtigt werden. Da hierfür eine umfassende 3D Simulation benötigt wird, in der die Konzentration in jeder Zelle bestimmt werden muss, ist sie damit aber nicht mehr so schnell und effizient. Daher kann für diesen Fall auch der Einfluss von freier und erzwungener Konvektion berücksichtigt werden, was die Genauigkeit der Simulationen verbessern würde und einen guten Abgleich für das hier verwendete Modell wäre.

- In Vorversuchen zum Einfluss des Salzgehalts eines Tropfens auf dessen Verdunstungsrate hat sich gezeigt, dass sowohl der globale Kontaktwinkel und somit dessen Grenzflächenform als auch der Partialdruck über der Grenzfläche vom Salzgehalt beeinflusst wird. Die Vorversuche werden in Kapitel A.5 ausführlich beschrieben. Sie legen nahe, dass die Lebensdauer von Tropfen mit und ohne Salzgehalt trotz unterschiedlicher Sättigungspartialdrücke an deren Grenzflächen gleich groß sein kann. Das ist möglich, weil erstens die Tropfenform aufgrund des größeren Dichteunterschieds bei Salztropfen zu einer größeren Oberfläche führt und zweitens die Kontaktwinkelhysterese, also das Pinning, deutlich zunimmt. Berücksichtigt man diese Faktoren in der Simulation, verdunsten beide Tropfen in einem ähnlichen Zeitraum. Diese Effekte sollten durch genau aufgezeichnete Verdunstungskurven von salzhaltigen Tropfen intensiver untersucht werden. In den Simulationen wäre eine lokale Auflösung der Salzkonzentration und das Einführen einer dritten Phase für das auskristallisierte Salz hilfreich zur Erklärung der Tropfenverdunstungskurven.

A Anhang

A.1 Einfluss von Isolation auf die Verdunstungsrate

Um den Einfluss von Isolation auf die Verdunstungsrate zu überprüfen, wurden zwei runde Kapillaren mit einem Durchmesser von $d = 1$ mm in der Glovebox bei 17% RH aufgestellt. In Abb. A.1 sind beide dargestellt. In (a) ist eine Frontalansicht auf die nicht isolierte Kapillare zu sehen und in (b) die Draufsicht auf die isolierte Kapillare inklusive Schaumstoffisolation von 20 mm Dicke.

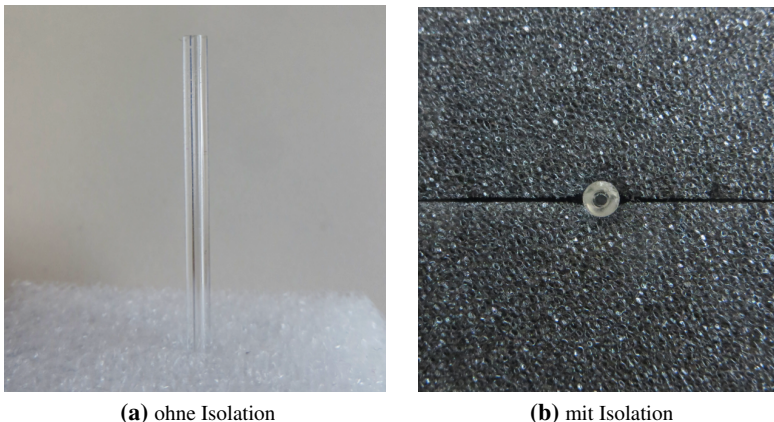


Abbildung A.1: Runde Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1 mm.

Abb. A.1 zeigt beide Kapillare nach dem Versuch zum Zeitpunkt $t_1 = 7142$ min. Dabei zeigt sich, dass beide Kapillare den gleichen Meniskusstand aufweisen: in beiden sind 20 mm des Wassers verdunstet. Das heißt, dass der Effekt der

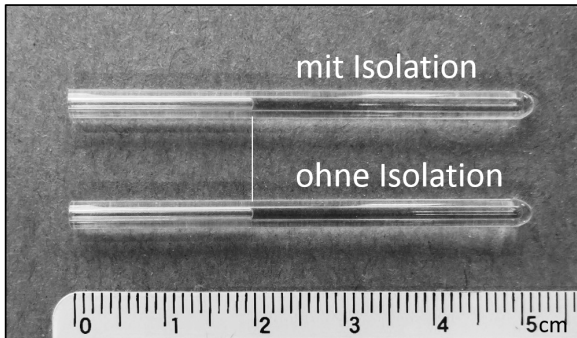


Abbildung A.2: Vergleich von zwei runden Kapillaren zu Zeitpunkt t_1 , die während des Versuch mit und ohne Isolation den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt waren.

Meniskuskühlung während der Verdunstung von mit Wasser befüllten Kapillaren vernachlässigt werden kann. Daher hat auch die Dicke der Kapillarwände w keinen wesentlichen Einfluss auf die Verdunstungsrate.

A.2 Dokumentation Versuchsstand und Materialien

Messaufbau

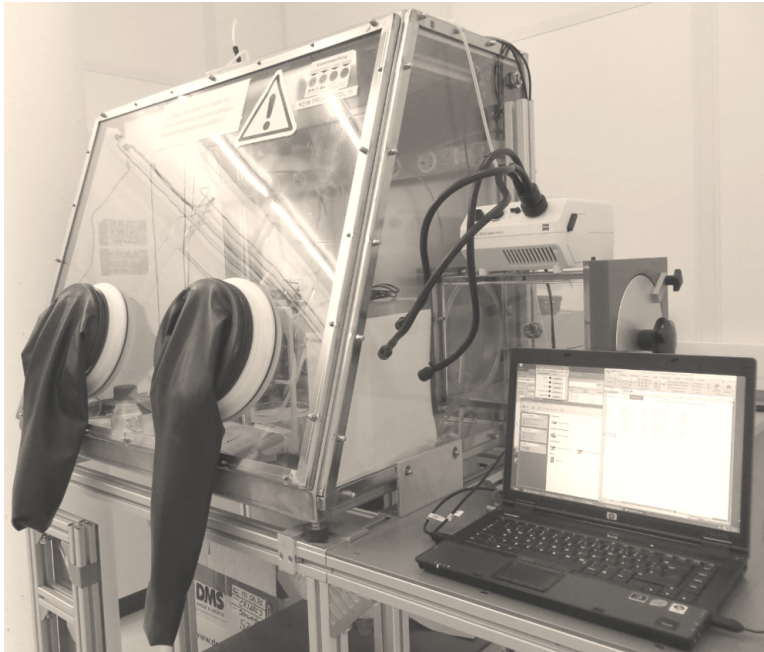


Abbildung A.3: Aufnahme des Messaufbaus im Labor mit geschlossener Glovebox.

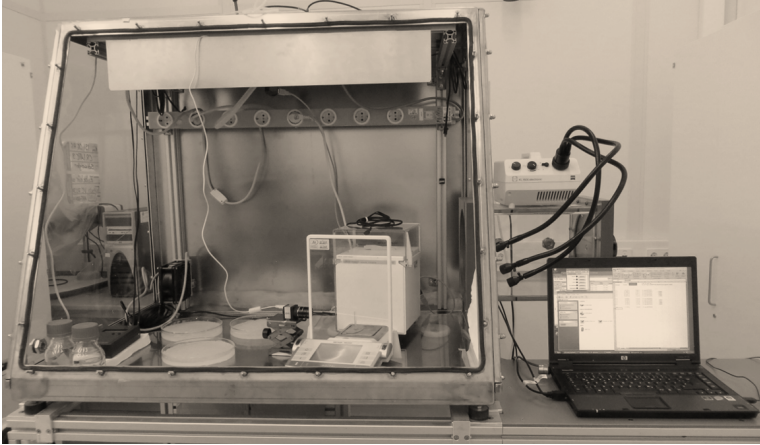
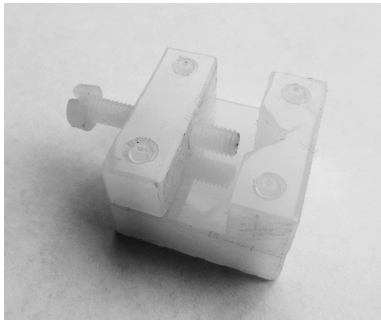
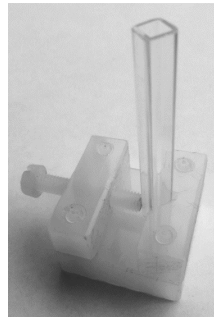


Abbildung A.4: Aufnahme des Messaufbaus im Labor mit geöffneter Glovebox.

Ständer für Kapillaren



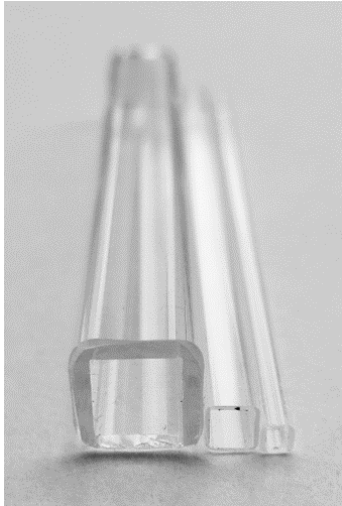
(a) Detailansicht



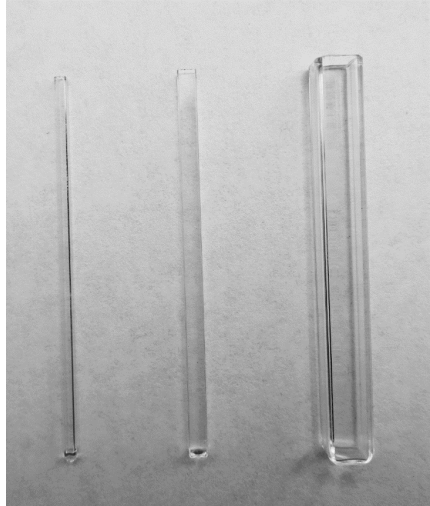
(b) Ständer mit quadratischer Kapillare

Abbildung A.5: Variabler Ständer für Kapillaren bis zu einem Durchmesser von 10 mm.

Quadratische Glaskapillare



(a)



(b)

Abbildung A.6: Aufnahmen von quadratischen Kapillaren mit den Innenkantenlängen 1, 2 und 4 mm.

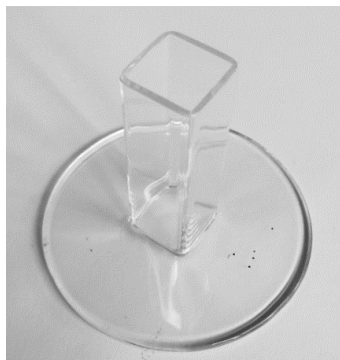


Abbildung A.7: Aufnahme von quadratischer Kapillare mit der Innenkantenlänge 13 mm.

Runde Glaskapillare

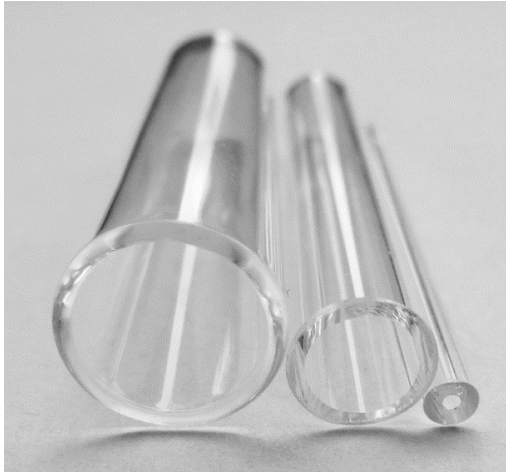


Abbildung A.8: Aufnahme von runden Kapillaren mit den Durchmessern 10, 6 und 1 mm.

A.3 Ostwald–Reifung

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die sogenannte Ostwald–Reifung mit dem Basisphasenfeldmodell wiedergegeben werden kann.

Die Ostwald–Reifung profitiert von der Krümmungsabhängigkeit des Dampfdrucks, die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt wird. Die Kelvingleichung [100] beschreibt den Anstieg des Dampfdrucks mit abnehmendem Krümmungsradius der Fluidoberfläche:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT}, \quad (\text{A.1})$$

wobei p der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche ist und p_0 der Dampfdruck über einer ebenen Fluidoberfläche. Ostwald–Reifung bedeutet, dass die Flüssigkeitsmenge mit der größeren Krümmung immer zu Gunsten der Flüssigkeitsmenge mit der kleineren Krümmung abnimmt, bis diese verschwunden ist [101, 102, 103]. Je höher die Krümmung, desto höher ist der lokale Sättigungsdruck. Befinden sich zwei unterschiedlich große Tropfen in einem abgeschlossenen Gefäß unter gesättigter Atmosphäre, schrumpft der kleinere Tropfen, solange der Partialdruck im System niedriger ist als dessen lokaler Sättigungsdruck. Infolgedessen steigt der Partialdruck über den lokalen Sättigungsdruck des größeren Tropfens, der dann durch Kondensation wächst, siehe Abschnitt. 2.2.1.

Für Ostwald–Reifung bedarf es daher eines geschlossenen Systems, in dem die Gasphase durch die verdunsteten Fluidmoleküle angereichert und gesättigt werden kann. Die Menge der verdunstenden Flüssigkeit hängt dabei hauptsächlich von der initialen Sättigung der Gasphase und dem gesamten Anfangsvolumen der Gasphase ab. Deshalb wird das Volumen des Gases im Vergleich zum Tropfenvolumen klein genug gewählt, sodass ein Bruchteil des Tropfenvolumens ausreicht, um die Gasphase vollständig zu sättigen.

A.3.1 Messaufbau "geschlossenes System"

Abb. A.9 zeigt den Versuchsaufbau zur Beobachtung von Tropfen in einem geschlossenen System. Als geschlossenes System wird ein luftdicht abschließbarer

Behälter mit einem Volumen von 250 ml verwendet. Da in diesem Fall der Fokus auf einer gesättigten Gasphase liegt, ist das Systemvolumen klein genug gewählt, um eine gesättigte Gasphase ohne signifikante Änderung des Tropfenvolumens zu erhalten. Die relative Luftfeuchtigkeit wird durch einen im Behälter enthaltenen MSR145 Sensor und Datenlogger gemessen. Aufgrund der geringen Größe des Systems ist es experimentell nicht möglich, das Gewicht der Flüssigkeitstropfen gravimetrisch zu messen. Das Gewicht wird daher anhand von Fotos ermittelt. Dafür wird der transparente Glasbehälter mit Hilfe der Kaltlichtquelle durchstrahlt, sodass von der gegenüberliegenden Seite aus Fotos der Tropfenform aufgenommen werden können.

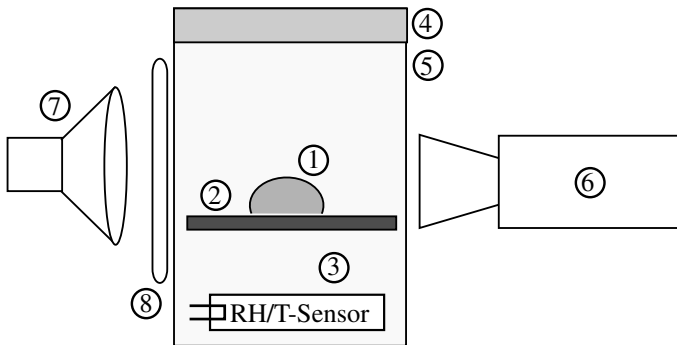


Abbildung A.9: Messaufbau "geschlossenes System": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Temperatur- und Feuchtesensor, 4) Deckel, 5) Behälter, 6) Kamera, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor.

Durchführung In dem Behälter werden sowohl der eingeschaltete Datenlogger als auch das gereinigte Substrat platziert. Darauf wird oder werden der oder die Tropfen, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, mit Hilfe einer Eppendorf Pipette platziert. Für die Tropfenbeobachtung im CCA Mode wird auch hier zunächst das dreifache Volumen des Tropfens aufgegeben und sehr langsam auf ein Drittel reduziert, sodass sich der Kontaktwinkel gegen Ende der Volumentnahme nicht mehr ändert und nur noch der Kontaktradius abnimmt. Ist das gewünschte Volumen des Tropfens erreicht wird der Behälter vorsichtig verschlossen und die Tropfenform alle 5 Minuten mit der Kamera aufgezeichnet.

A.3.2 Vergleich von Experiment und Simulation

Für die Simulation wird ebenfalls ein kleines, bereits gesättigtes Simulationsgebiet gewählt. Die Besonderheit hierbei ist, dass der vorenthaltende Beitrag zur freien Energie f_0 nicht berücksichtigt wird.

In Abb. A.10 (a), (c) und (e) wird die Evolution von zwei Tropfen mit unterschiedlichen Volumina und somit unterschiedlichen Grenzflächenkrümmungen gezeigt. Beide Tropfen ruhen auf dem gleichen Substrat (PTFE-Band) in einer gesättigten Gasatmosphäre. Auf der linken Seite sind Aufnahmen aus einem Experiment zu sehen und auf der rechten Seite werden Schnitte aus 3D-Simulationen gezeigt. Dabei ist gut zu erkennen, dass der kleinere Tropfen im

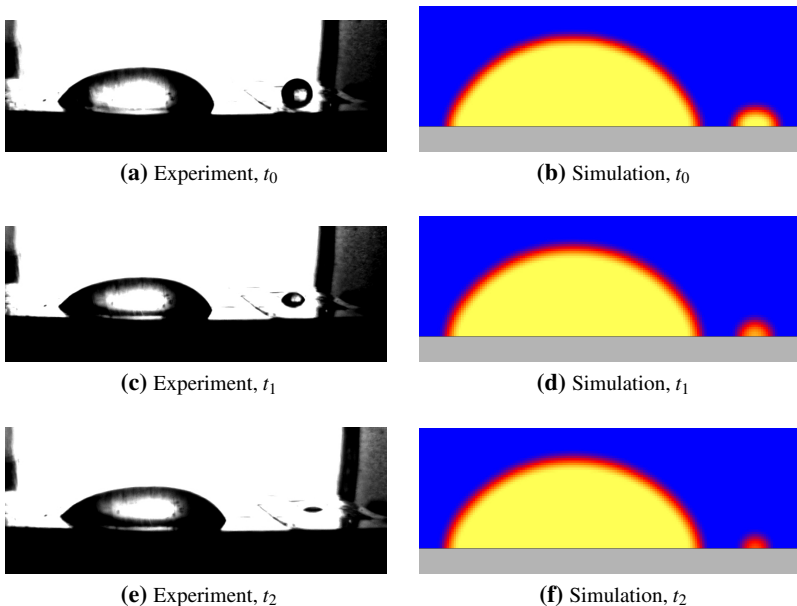


Abbildung A.10: Zeitliche Entwicklung von zwei Tropfen unterschiedlicher Größe (initiale Volumina sind $120 \mu\text{l}$ und $4.5 \mu\text{l}$) in einem geschlossenen System. Links: Experiment, rechts: Phasenfeld–Simulation. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Lauf der Zeit abnimmt, während der große Tropfen erhalten bleibt. Da es sich um ein kleines, geschlossenes System handelt, kann die Massenänderung des großen Tropfens nicht ermittelt werden.

Abb. A.11 verdeutlicht die Evolution der beiden Tropfenvolumina in der Simulation. Hier sieht man, dass das Volumen des großen Tropfens genau um das

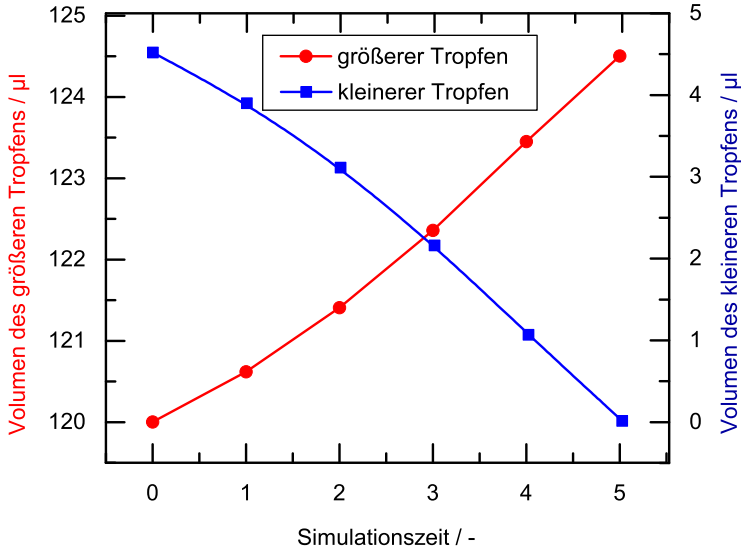


Abbildung A.11: Evolution der Volumina zweier Tropfen mit initialen Volumina von $120 \mu\text{l}$ und $4,5 \mu\text{l}$ in einem geschlossenen System als Funktion der Simulationszeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].

Volumen des kleinen Tropfens zunimmt. Der Prozess beschleunigt mit kleiner werdendem Tropfen, also größerer Krümmung, obwohl die Grenzflächengröße des kleinen Tropfens abnimmt. Das bedeutet, dass die Verdunstungsrate pro Grenzflächeneinheit stark zunimmt. Der Prozess der Ostwald-Reifung wird hier somit qualitativ korrekt wiedergegeben.

A.4 Kalibrierfunktionen für die 3D Winkelmessung

Die genaue Formulierung der Funktionen $\theta(s_2)$ lautet:

$$\begin{aligned}
 \theta_1(s_2) = & + 8,8969228536 \cdot 10^{-6} s_2^6 + 4,5267933262 \cdot 10^{-4} s_2^5 \\
 & - 3,4763652573 \cdot 10^{-2} s_2^4 + 7,4980382493 \cdot 10^{-1} s_2^3 \\
 & - 7,7550678512 \cdot s_2^2 + 4,3940031094 \cdot 10^1 s_2 \\
 & - 1,0140052095
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

$$\begin{aligned}
 \theta_2(s_2) = & - 2,1184050397 \cdot 10^{-11} s_2^6 + 1,4844752561 \cdot 10^{-8} s_2^5 \\
 & - 4,1628640749 \cdot 10^{-6} s_2^4 + 6,0033771306 \cdot 10^{-4} s_2^3 \\
 & - 4,7901494832 \cdot 10^{-2} s_2^2 + 2,1700117881 s_2 \\
 & + 1,0533620075 \cdot 10^2
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

$$\begin{aligned}
 \theta_3(s_2) = & - 5,3595269365 \cdot 10^{-21} s_2^6 + 1,5494108714 \cdot 10^{-16} s_2^5 \\
 & - 1,6370933452 \cdot 10^{-12} s_2^4 + 8,1283683396 \cdot 10^{-9} s_2^3 \\
 & - 2,0317627716 \cdot 10^{-5} s_2^2 + 2,6035543288 \cdot 10^{-2} s_2 \\
 & + 1,5635029815 \cdot 10^2
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

A.5 Verdunstung von salzhaltigen Lösungen

Da unter realen Bedingungen oft kein reines Wasser sondern wässrige salzhaltige Medien vorliegen, wird in diesem Abschnitt exemplarisch der Einfluss von Natriumchlorid (NaCl), als eines der häufigsten Vertreter der Salze, auf die Verdunstungsrate untersucht. Wie auch bei den anderen Salzen, die für das Einstellen der relativen Luftfeuchtigkeit verwendet werden, sorgt die Deliqueszenzfeuchte auch bei NaCl für einen höheren Sättigungsdampfdruck direkt über der Lösungsoberfläche. Dies äußert sich in einer relativen Luftfeuchtigkeit von $RH = 75\%$ [104]. Dadurch ist die Verdunstungsrate je nach Konzentration der Salzlösung geringer als bei reinem Wasser [84, 105, 106].

Zunächst wird in Abschnitt A.5.1 der Einfluss der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von ebenen Grenzflächen und in Abschnitt A.5.2 auf liegende Tropfen experimentell untersucht. Die Ergebnisse der ebenen Grenzflächen werden daraufhin verwendet, um den Einfluss auf das Verdunstungsverhalten von Tropfen in Abschnitt A.5.3 simulativ zu untersuchen.

A.5.1 Einfluss der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von ebenen Grenzflächen

Um den Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Verdunstungsrate von ebenen Grenzflächen zu untersuchen, wird Salzlösung mit einer NaCl-Konzentration von 10 g pro Liter Wasser aus einer Schale mit einem Durchmesser von 5 cm und senkrechten Seitenwänden verdunstet. Dazu wird Messaufbau A aus Abschnitt 3.4.1 verwendet, wobei das Substrat zur Tropfenbeobachtung mit der Schale ersetzt wird. Um das Auskristallisieren des Salzes feststellen zu können, wird die Kamera zusätzlich so montiert, dass der Inhalt der Schale von oben beobachtet werden kann, siehe Abb. A.13. Messwerte wie Gewicht der Lösung, Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit werden minutlich aufgezeichnet.

Aus der Gewichtsaufzeichnung lässt sich die Verdunstungsrate der Lösung in mg/min ableiten. Diese ist in Abb. A.12 exemplarisch für einen Versuch dargestellt. Bei Betrachtung der Daten fallen vor allem zwei Knicke auf. Diese sind im Bild im Pfeilen markiert. Dazwischen verläuft die Verdunstungsrate

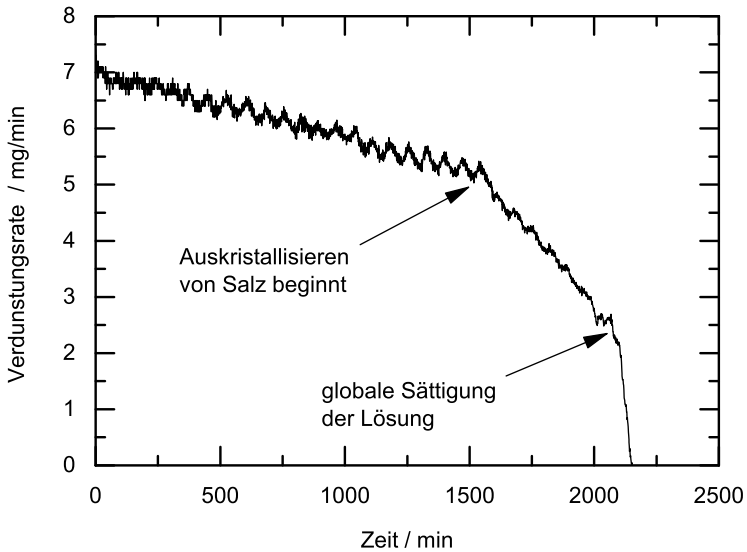


Abbildung A.12: Verdunstungsrate im mg/min einer NaCl-Lösung mit der initialen Konzentration von 10g pro Liter Wasser aus einer Schalen.

überwiegend linear. Im ersten Abschnitt sinkt die Verdunstungsrate von anfänglich 7,2 mg/min bei 10 g/Liter(Wasser) auf 5,2 mg/min. An diesem Punkt kann der Fotoaufzeichnung entnommen werden, dass NaCl erstmals beginnt auszukristallisieren. Das bedeutet, dass die Sättigungskonzentration der Lösung von 360 g/Liter(Wasser) zumindest lokal erreicht wird [107]. Ab diesem Zeitpunkt kann somit nicht mehr sicher gestellt werden, dass die Grenzflächengröße der Lösung erhalten bleibt. Die Verdunstungsrate fällt nun steiler aber immer noch linear ab, bis zu dem Punkt an dem rechnerisch die globale Sättigung der Lösung erreicht ist. Auch hier wird die Kurve wieder steiler und sinkt dann linear auf 0 mg/min ab.

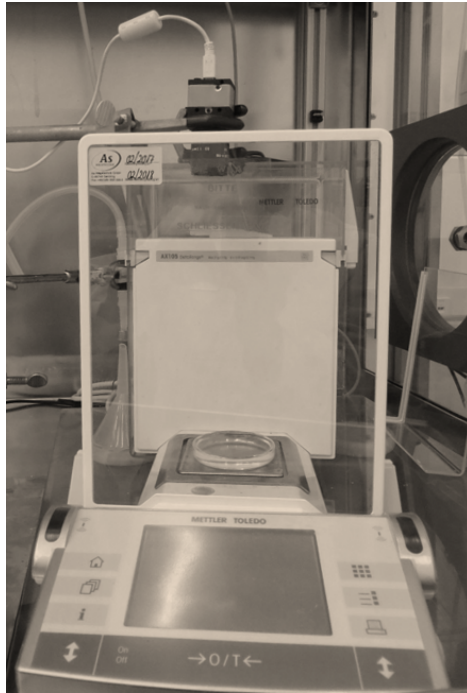


Abbildung A.13: Versuchsanordnung auf der Laborwaage. Zu sehen sind Waage, Schale mit Salzlösung und Kamera.

A.5.2 Einfluss der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von liegenden Tropfen

Bei diesem Tropfenexperiment wird der Unterschied im Verdunstungsverhalten zwischen einem Tropfen mit purem Wasser und einem Tropfen mit Salzlösung untersucht. Dazu werden beide Tropfen auf einem PE-Substrat platziert und den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Beide Substrate werden dann zum gleichen Zeitpunkt auf einer Laborwaage gewogen. Als Salzlösung wird NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 100 g pro Liter Wasser eingesetzt. Die Messwerte sind in Abb. A.14 für 2 Versuchsreihen über der Zeit aufgetragen. Allerdings ist die Abweichung zwischen NaCl-Lösung und reinem Wasser nicht

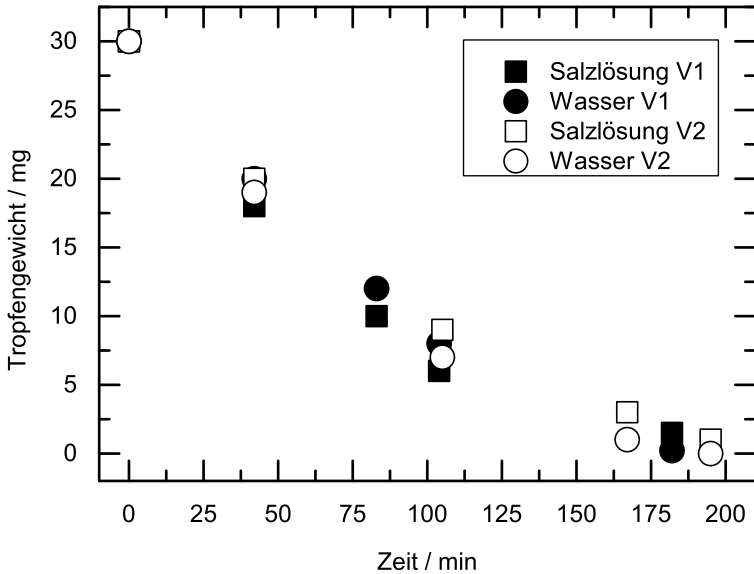


Abbildung A.14: Gewicht von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung (quadratische Symbole) und VE-Wasser (runde Symbole) bei gleicher relativer Luftfeuchtigkeit von 37% aus zwei Experimenten (V1: gefüllte Symbole und V2: leere Symbole).

größer als der Unterschied zwischen den beiden durchgeführten Versuchen. Bei gleicher Tropfengröße/-form und gleichen Umgebungsbedingungen sollte der Tropfen mit der Salzlösung aufgrund des niedrigeren Partialdruck an dessen Grenzfläche langsamer als der Wassertropfen verdunsten. Dass dies nicht der Falls ist, kann vor allem an zwei weiteren Effekten liegen, die die Salzlösung auf den Tropfen ausübt. Zum einen wird die Oberflächenspannung von Wasser durch die Zugabe von Salzen leicht angehoben und die Dichte der Salzlösung ist höher als die von Wasser und zum anderen kann es zu Pinning und Salzkristallisation kommen. Um diese Effekte numerisch zu untersuchen, wird das Verdunstungsverhalten beider Tropfen im nächsten Abschnitt simuliert. Dazu werden Kontaktwinkel und Verdunstungsmodi der Tropfen bestimmt. Anhand der Bilderdokumentation ist zu sehen, dass Wasser mit einem makroskopischen Kontaktwinkel von 70° startet und im CCA Modus verdunstet und ein Salztropfen

fen mit 45° startet und im CCR Modus verdunstet. Abb. A.15 zeigt die unterschiedlichen Formen den beiden Tropfen.



Abbildung A.15: Aufnahme der Tropfenformen von Salzlösung (links) und Wasser (rechts) auf PE mit einem Tropfenvolumen von $30 \mu\text{l}$.

A.5.3 Simulation des Einflusses der Salzkonzentration auf die Verdunstungsrate von liegenden Tropfen

Für alle Simulationen wurden die in den Experimenten ermittelten Parameter wie Kontaktwinkel und Verdunstungsmodus verwendet. Überträgt man das Verhalten des Salzbeckens auf den Salztropfen zeigt sich in der Simulation ebenfalls, dass beide Tropfen ungefähr gleich schnell verdunsten, siehe Abb. A.16.

Unter der Annahme, dass sich die Salzkonzentration in der Flüssigkeit immer gleich verteilt, lässt sich der verringerte Partialdruck über der flüssig/gasförmig Grenzfläche in Abhängigkeit der Salzkonzentration aus Literaturwerten bestimmen. Betrachtet man das Ergebnis aus der Simulation in Abb. A.17, bei der angenommen wird, dass sich die Salzkonzentration in der Flüssigkeit immer gleich verteilt, sieht man, dass diese Annahme nicht valide sein kann. Der Salztropfen würde wesentlich schneller als der Wassertropfen verdunsten. Daher sollte auch in der Simulation die lokale Sättigung des Wassers mit Salzen berücksichtigt werden.

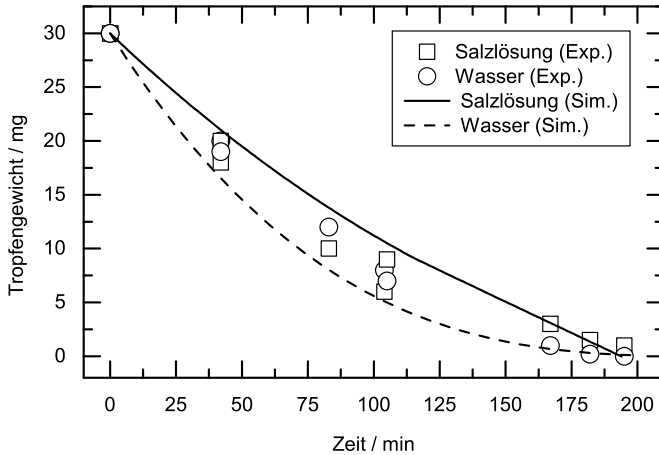


Abbildung A.16: Simulierte Gewichtskurven von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung und Wasser unter Berücksichtigung des gemessenen Verdunstungsverhaltens des Salzbeckens. Die experimentellen Ergebnisse sind mit Symbolen markiert.

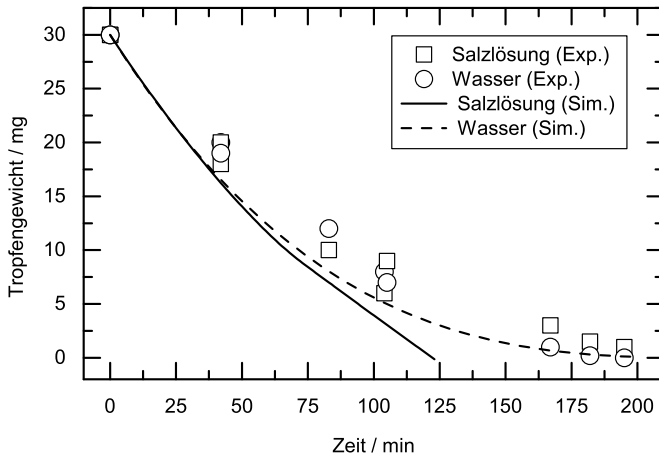


Abbildung A.17: Simulierte Gewichtskurven von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung und Wasser mit der Annahme, dass die Salzkonzentration im Tropfen gleich verteilt ist. Die experimentellen Ergebnisse sind mit Symbolen markiert.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Nomenklatur eines ruhenden Tropfens in 2D und 3D.	8
2.2	Nomenklatur von Kapillaren ohne und mit Fingerbildung.	9
2.3	Nomenklatur des Querschnitts einer runden und einer quadratischen Kapillare.	10
2.4	Kontaktwinkel a) eines Tropfens auf ebener Fläche und b) eines Meniskus in einer Kapillare.	11
2.5	Benetzungsarten einer Flüssigkeit auf einer ebenen Oberfläche.	12
2.6	Kontaktwinkel eines Tropfens auf ebener Fläche in Abhängigkeit der Oberflächenspannungen.	13
2.7	Fortschreit- und Rückzugswinkel eines Tropfens.	14
2.8	Schematische Darstellung von mikroskopischen (linke Seite) und makroskopischen (rechte Seite) Kontaktwinkeln.	15
2.9	Ausprägungen der Kontaktwinkelhysterese.	15
2.10	Steighöhe in Abhängigkeit des Kapillarradius.	18
2.11	Verhältnis von Dampfdruck über gekrümmter Fläche zu Dampfdruck über ebener Fläche in Abhängigkeit des Kapillarradius.	19
2.12	Dampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur in Grad Celsius.	21
2.13	Darstellung eines Kugelsegments.	27
2.14	Größe einer Kugelkalotte in Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei gleichem Volumen von $V = 10\mu l$	28
2.15	Flüssigkeit in Kapillaren ohne und mit Fingerbildung in den Ecken.	31
2.16	Inhalt quadratischer Kapillaren mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln θ und unter Vernachlässigung von Gravitation.	32
2.17	Meniskus in einer quadratischen Kapillare mit einem Kontaktwinkel größer θ_c und ohne Gravitation.	33
2.18	Links diffuser und rechts scharfer Phasenübergang.	38

2.19	Darstellung von Doppel-Hindernispotential (durchgezogene Linie) und Doppel-Muldenpotential (gestrichelte Linie).	40
2.20	Interpolationsfunktionen zu ϕ	42
3.1	Sensor für relative Luftfeuchtigkeit: Sensirion SHT21.	46
3.2	Sensor für relative Luftfeuchtigkeit: MSR145.	46
3.3	Tropfenaufnahme für die Kontaktwinkelmessung.	47
3.4	Verschiedene Methoden zur Kontaktwinkelmessung.	48
3.5	Versuchsgeometrie aus Polypropylen.	53
3.6	Mikroskopaufnahmen der Querschnitte der Kapillaren mit gleicher Vergrößerung. Von links nach rechts haben die runden Querschnitte einen Innendurchmesser von 1, 10 und 16 mm. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].	54
3.7	Mikroskopaufnahmen der Querschnitte der Kapillaren mit gleicher Vergrößerung. Von links nach rechts haben die quadratischen Querschnitte eine innere Kantenlänge von 1, 2, 4 und 13 mm. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].	55
3.8	Messaufbau "Substrat": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Laborwaage, 4) Kamera, 5) Schale mit gesättigter Salzlösung, 6) Temperatur- und Feuchtesensoren, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	58
3.9	Messaufbau "Geometrie": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Laborwaage, 4) Schale mit gesättigter Salzlösung, 5) Temperatur- und Feuchtesensoren.	60
3.10	Schema der Versuchsgeometrie mit Tropfenpositionen: (1) Fläche, (2) Kante oder (3) Ecke.	60
3.11	Messaufbau "Kapillare": 1) gefüllte Kapillare, 2) Ständer, 3) Laborwaage, 4) Kamera, 5) Schale mit gesättigter Salzlösung, 6) Temperatur- und Feuchtesensoren, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].	61
3.12	Aufnahme der mit gesättigter Salzlösung befüllten Schalen.	62
4.1	Schematische Darstellung eines Tropfens auf ebenem Substrat mit diffuser Grenzfläche. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	64

4.2	Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Tropfenverdunstung wie in [89] vorgestellt.	71
4.3	Darstellung eines halben 2D-Schnitts durch eine runde, horizontale Kapillare für unterschiedliche Füllstände. Die Kapillare ist in grau dargestellt, die Flüssigkeit ist der gelbe Bereich und die Phasengrenze ist rot. Eingezeichnet sind der Abstand zum Eingang der Kapillare x und die Meniskushöhe H_M	73
4.4	Distanz vom Eingang der Kapillare bei $x = 0$ zur flüssig/gasförmig Grenzfläche. Die eingezeichneten Distanzen x_1 bis x_4 stehen exemplarisch für alle Distanzen x_n . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [88].	74
4.5	Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Kapillarverdunstung.	79
4.6	Ersatzfunktionen für $\theta(V, R)$	81
4.7	Korrekturfunktion für θ in Abhängigkeit von θ_{mess} nach Gl. 4.36.	83
4.8	Schematische Darstellung des Simulationsablaufs für Simulationen mit Kontaktwinkelhysterese.	86
5.1	Tropfenoberfläche und Kontaktradius in Abhängigkeit des Kontaktwinkels für ein Tropfenvolumen von $50 \mu l$	89
5.2	Tropfenaufnahmen beim Start der Experimente.	90
5.3	Exemplarische Gewichtskurve für einen ruhenden Tropfen auf PTFE-Band mit einem Startgewicht von $50 \mu l$ und Startkontaktwinkel 89° bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 17 %.	91
5.4	Experimentell ermittelte Lebensdauern von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln bei 37 % relativer Luftfeuchtigkeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	92
5.5	Aus Simulationen ermittelte Lebensdauern von Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln bei 37 % relativer Luftfeuchtigkeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	93
5.6	Geometrische Variation der Flüssigkeitsoberfläche: (a) flache Grenzfläche, (b) sphärische Grenzfläche, (c) Tropfenform auf ebenem Substrat, (d) Tropfen in 90° Kante, (e) Tropfen in 90° Ecke. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	95

5.7	Flüssig/gasförmig Grenzflächengröße in Abhängigkeit des Flüssigkeitsvolumens für die fünf Konfigurationen aus Abb. 5.6. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	96
5.8	Simulierte, zeitliche Evolution des Tropfenvolumens der fünf Konfigurationen aus Abb. 5.6. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	97
5.9	Experimentell ermittelte Lebensdauer von Tropfen der Konfigurationen (c) – (e) in einem offenen System bei 17 % relativer Luftfeuchtigkeit. Gefüllte Quadrate stellen einzelne Messwerte dar und die Balken geben Min, Max und Mittelwert (leeres Quadrat) für die jeweilige Konfiguration an. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	98
5.10	Aus Simulation und Experiment ermittelte Lebensdauer der Tropfen aufgetragen über den initialen Kontaktwinkel bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten von 17 % (Dreiecke), 37 % (Quadrate) und 65 % (Kreise). Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	101
5.11	2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta = 90^\circ$, der im CCA Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2	104
5.12	Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im CCA Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92]. . . .	105
5.13	2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta_i = 90^\circ$, der im CCR Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2	106
5.14	Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im CCR Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92]. . . .	107
5.15	2D-Schnitte durch einen Tropfen mit $\theta_i = 90^\circ$ und $\theta_R = 50^\circ$, der im Mixed Modus verdunstet zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_0 bis t_2	108
5.16	Entwicklung von Kontaktradius und Kontaktwinkel bei der Tropfenverdunstung im Mixed Modus, aufgetragen über der dimensionslosen Zeit t^* . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92]. . . .	109

5.17	Entwicklung des entdimensionierten Tropfenvolumens V^* aufgetragen über der entdimensionierten Zeit t^* im CCR, CCA und Mixed Modus mit den Rückzugswinkeln von $\theta_R = 50^\circ$ bzw. 30° . Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].	110
5.18	2D-Schnitte durch Tropfen bei unterschiedlichen Bond-Zahlen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].	113
5.19	Lebensdauerunterschied in Abhängigkeit der Bond-Zahl von Tropfen, die im CCR oder CCA Modus verdunsten. $t^* = t(V = 0,01 \cdot V_i)/t_{Bo=0,CCA}(V = 0,01 \cdot V_i)$ Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [92].	114
5.20	Verdunstungskurve von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1$ mm bei 17 % RH.	117
5.21	Verdunstungsrate dm/dt von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1$ mm bei 17 % RH.	118
5.22	Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche $d\bar{x}/dt$ von runder und quadratischer Kapillare mit $d = 1$ mm bei 17 % RH.	120
5.23	Verdunstungsrate dm/dt von unterschiedlich großen runden und quadratischen Kapillaren bei 17 % RH [88].	121
5.24	Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche $d\bar{x}/dt$ von unterschiedlich großen runden und quadratischen Kapillaren bei 17 % RH [88].	122
5.25	Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für quadratische und runde Kapillaren bei $\bar{x} = 0$ mm. Die durchgezogene Linie ist die Trendlinie zu den Datenpunkten [88].	123
5.26	Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für quadratische und runde Kapillaren bei $\bar{x} = 10$ mm. Die durchgezogene Linie ist die Trendlinie zu den Datenpunkten [88].	124
5.27	Unterschied in der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche zwischen quadratischen und runden Kapillaren bei $\bar{x} = 10$ mm in Prozent [88].	124
5.28	Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche für runde Kapillaren mit $d = 1$ mm.	129
5.29	Exemplarischer Verlauf von $A \cdot a^*$ und ξ über der durchschnittlichen Meniskusposition \bar{x} für Kapillaren mit quadratischem Querschnitt [88].	131

5.30	Die Änderungen von $A \cdot a^*$ und ξ in Prozent in Abhängigkeit der Entfernung des Meniskus zum Eingang der Kapillare \bar{x} [88].	132
5.31	Produkt von $A \cdot a^*$ und ξ in Abhängigkeit der Entfernung des Meniskus zum Eingang der Kapillare \bar{x} [88].	132
5.32	Simulationsergebnisse von Modell 1 (gestrichelte Linien) vs. experimentelle Ergebnisse (durchgezogene, graue Linien) der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche von quadratischen Kapillaren mit einer Seitenlänge von $d = 1, 2$ und 4 mm.	135
5.33	Simulationsergebnisse von Modell 2 bzw. 3 (gestrichelte Linien) vs. experimentelle Ergebnisse (durchgezogene, graue Linien) der Verdunstungsrate pro Querschnittsfläche von quadratischen Kapillaren mit einer Seitenlänge von $d = 1, 2$ und 4 mm [88].	136
5.34	Simulierte Kapillarquerschnitte mit Öffnungswinkeln von $\beta = 90$ und Eckenanzahlen von $b = 4, 2, 1$ und 0 ($A_q = 4 \text{ mm}^2$) [88].	138
5.35	$d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für Quadrat-, Linsen-, Tropfen- und Kreisform des Kapillarquerschnitts (mit $b = 4, 2, 1$ und 0 Ecken) aus Abb. 5.34 [88].	139
5.36	Bilder der simulierten Kapillarquerschnitte mit vier Ecken und Öffnungswinkeln von $\beta = 90^\circ, 60^\circ$ und 30° ($A_q = 4 \text{ mm}^2$) [88].	141
5.37	$d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für unterschiedliche Öffnungswinkel von $\beta = 90^\circ, 60^\circ$ und 30° für Modell 2 bzw. 3 [88].	142
5.38	Bilder der simulierten Kapillarquerschnitte mit vier Ecken, einem Öffnungswinkel von $\beta = 90^\circ$ und unterschiedlichen Oberflächenrauheiten der Innenwände von $R_z = 0, 17, 34 \mu\text{m}$	144
5.39	$d\bar{x}/dt$ bei $\bar{x} = 4$ mm für quadratische Kapillaren mit einer Rauheit der Innenwände von $R_z = 0, 17$ und $34 \mu\text{m}$ [88].	145
A.1	Runde Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1 mm.	155
A.2	Vergleich von zwei runden Kapillaren zu Zeitpunkt t_1 , die während des Versuch mit und ohne Isolation den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt waren.	156
A.3	Aufnahme des Messaufbaus im Labor mit geschlossener Glovebox.	157
A.4	Aufnahme des Messaufbaus im Labor mit geöffneter Glovebox.	158
A.5	Variabler Ständer für Kapillaren bis zu einem Durchmesser von 10 mm.	158

A.6	Aufnahmen von quadratischen Kapillaren mit den Innenkantenlängen 1, 2 und 4 mm.	159
A.7	Aufnahme von quadratischer Kapillare mit der Innenkantenlänge 13 mm.	159
A.8	Aufnahme von runden Kapillaren mit den Durchmessern 10, 6 und 1 mm.	160
A.9	Messaufbau "geschlossenes System": 1) Tropfen, 2) Substrat, 3) Temperatur- und Feuchtesensor, 4) Deckel, 5) Behälter, 6) Kamera, 7) Kaltlichtquelle, 8) Diffusor.	162
A.10	Zeitliche Entwicklung von zwei Tropfen unterschiedlicher Größe (initiale Volumina sind $120 \mu\text{l}$ und $4.5 \mu\text{l}$) in einem geschlossenen System. Links: Experiment, rechts: Phasenfeld-Simulation. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	163
A.11	Evolution der Volumina zweier Tropfen mit initialen Volumina von $120 \mu\text{l}$ und $4,5 \mu\text{l}$ in einem geschlossenen System als Funktion der Simulationszeit. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	164
A.12	Verdunstungsrate im mg/min einer NaCl-Lösung mit der initialen Konzentration von 10g pro Liter Wasser aus einer Schalen.	167
A.13	Versuchsordnung auf der Laborwaage. Zu sehen sind Waage, Schale mit Salzlösung und Kamera.	168
A.14	Gewicht von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung (quadratische Symbole) und VE-Wasser (runde Symbole) bei gleicher relativer Luftfeuchtigkeit von 37% aus zwei Experimenten (V1: gefüllte Symbole und V2: leere Symbole).	169
A.15	Aufnahme der Tropfenformen von Salzlösung (links) und Wasser (rechts) auf PE mit einem Tropfenvolumen von $30 \mu\text{l}$	170
A.16	Simulierte Gewichtskurven von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung und Wasser unter Berücksichtigung des gemessenen Verdunstungsverhaltens des Salzbeckens. Die experimentellen Ergebnisse sind mit Symbolen markiert.	171
A.17	Simulierte Gewichtskurven von verdunstenden Tropfen aus Salzlösung und Wasser mit der Annahme, dass die Salzkonzentration im Tropfen gleich verteilt ist. Die experimentellen Ergebnisse sind mit Symbolen markiert.	171

Tabellenverzeichnis

3.1	Physikalische Eigenschaften der in dieser Arbeit für die Verdunstungsversuche verwendeten Fluide bei Normaldruck (101300 Pa) und Raumtemperatur (20 °C). [83, 84, 68, 85]	51
3.2	Wärmeleitkoeffizient α_w [87] und gemessene Rückzugskontaktwinkel θ_R der in dieser Arbeit für die Verdunstungsversuche verwendeten Polymere.	52
3.3	Geometrische Eigenschaften der Glas-Kapillaren, die auch in [88] vorgestellt werden.	55
3.4	Salze, die eingesetzt werden, um die relative Luftfeuchtigkeit in den Experimenten wie in [89] zu variieren (gemessene Werte und maximale Abweichungen).	62
5.1	Vergleich der Unterschiede in der experimentell ermittelten Lebensdauer t für Kombinationen aller drei Konfigurationen (c) – (e) bei verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten und mit dem analytischen Größenverhältnis A_j/A_i der jeweiligen Grenzflächen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	99
5.2	Vergleich der Unterschiede in der simulierten Lebensdauer t für Kombinationen aller drei Konfigurationen (c) – (e) bei verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten und mit dem inversen analytischen Größenverhältnis A_j/A_i der jeweiligen Grenzflächen. Diese Abbildung basiert auf einer Darstellung in [89].	100

Literaturverzeichnis

- [1] LAURINDO, Joao B. ; PRAT, Marc: Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rates. In: *Chemical Engineering Science* 53 (1998), Nr. 12, S. 2257 – 2269
- [2] DU, X. ; ZHAO, T.S. ; LUO, J.: Continuous micro liquid delivery by evaporation on a gradient-capillary microstructure surface. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21 (2011), Nr. 9
- [3] MORSE, Harry W.: On Evaporation from the Surface of a Solid Sphere. Preliminary Note. In: *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 45 (1910), Nr. 14
- [4] LANGMUIR., Irving: The Evaporation of Small Spheres. In: *Phys. Rev.* 12 (1918), Nov, S. 368–370
- [5] STEFAN, Josef: Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasmengen. In: *Sitzungsber. d. math. nat. Klasse d. Kaiserl. Akademie d. Wiss. Wien* 63 (1871), Nr. 2. Abt.
- [6] CAMASSEL, B. ; SGHAIER, N. ; PRAT, M. ; NASRALLAH, S.B.: Evaporation in a capillary tube of square cross-section: Application to ion transport. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 3, S. 815–826
- [7] DEBASTE, Frédéric ; DUBOIS, Frank ; HALLOIN, Véronique: Experimental study and modelling of the evaporation in capillary tubes simulating a porous media. In: *Proceedings of the 17th CHISA congress Bd. F7.1 17th, International congress of chemical and process engineering; 2006; Prague, 2006*
- [8] BAINES, W. D. ; JAMES, David F.: Evaporation of a droplet on a surface. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994), Nr. 2, S. 411–416

- [9] SUSMITA DASH, Suresh V. G.: Droplet Evaporation Dynamics on a Superhydrophobic Surface with Negligible Hysteresis. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 10785–10795
- [10] PICKNETT, R. G. ; BEXON, R.: The evaporation of sessile or pendant drops in still air. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 61 (1977), Nr. 2, S. 336 – 350
- [11] BIRDI, K. S. ; VU, D. T. ; WINTER, A.: A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. In: *Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), Nr. 9, S. 3702–3703
- [12] ERBIL, H.Y. ; MCHALE, G. ; NEWTON, M.I.: Drop evaporation on solid surfaces: Constant contact angle mode. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 7, S. 2636–2641
- [13] CHAUVET, F. ; DURU, P. ; GEOFFROY, S. ; PRAT, M.: Three Periods of Drying of a Single Square Capillary Tube. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Nr. 12, S. 124502
- [14] KEITA, Emmanuel ; FAURE, Paméla ; RODTS, Stéphane ; COUSSOT, Philippe ; WEITZ, David A.: Evaporation from a capillary tube: Experiment and modelization. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Porous Media and its Applications in Science and Engineering*, 2014
- [15] TESHIGAWARA, R. ; ONUKI, A.: Spreading with evaporation and condensation in one-component fluids. In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 82 (2010), Nr. 2
- [16] MURISIC, N. ; KONDIC, L.: On evaporation of sessile drops with moving contact lines. In: *Journal of Fluid Mechanics* 679 (2011), S. 219–246
- [17] PAN, Zhenhai ; DASH, Susmita ; WEIBEL, Justin A. ; GARIMELLA, Suresh V.: Assessment of Water Droplet Evaporation Mechanisms on Hydrophobic and Superhydrophobic Substrates. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 51, S. 15831–15841
- [18] CONSOLINI, L. ; AGGARWAL, S.K. ; MURAD, S.: A molecular dynamics simulation of droplet evaporation. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003), Nr. 17, S. 3179–3188

-
- [19] LONG, L.N. ; MICCI, M.M. ; WONG, B.C.: Molecular dynamics simulations of droplet evaporation. In: *Computer Physics Communications* 96 (1996), Nr. 2-3, S. 167–172
- [20] ANDERSON, D. M. ; MCFADDEN, Geoffrey B. ; WHEELER, A. A.: Diffuse-interface methods in fluid mechanics. In: *Annual review of fluid mechanics* 30 (1998), Nr. 1, S. 139–165
- [21] MOELANS, N. ; BLANPAIN, B. ; WOLLANTS, P.: An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. In: *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 32 (2008), Nr. 2, S. 268–294
- [22] NESTLER, Britta ; CHOUDHURY, Abhik: Phase-field modeling of multi-component systems. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 15 (2011), Nr. 3, S. 93 – 105
- [23] PROVATAS, Nikolas ; ELDER, Ken: *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. 1st. Wiley-VCH, 2010
- [24] BORCIA, R. ; BESTEHORN, M.: Phase-field simulations for evaporation with convection in liquid-vapor systems. In: *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 44 (2005), Nr. 1, S. 101–108
- [25] BORCIA, Rodica ; BESTEHORN, Michael: Phase-field simulations for drops and bubbles. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), May, S. 056309
- [26] BADILLO, Arnoldo: Quantitative phase-field modeling for boiling phenomena. In: *Phys. Rev. E* 86 (2012), Oct, S. 041603
- [27] LEDESMA-AGUILAR, Rodrigo ; VELLA, Dominic ; YEOMANS, Julia M.: Lattice-Boltzmann simulations of droplet evaporation. In: *Soft Matter* 10 (2014), S. 8267–8275
- [28] SAFARI, Hesameddin ; RAHIMIAN, Mohammad H. ; KRAFCHYK, Manfred: Consistent simulation of droplet evaporation based on the phase-field multiphase lattice Boltzmann method. In: *Phys. Rev. E* 90 (2014), Sep, S. 033305

- [29] NESTLER, Britta ; WENDLER, Frank ; SELZER, Michael ; STINNER, Björn ; GARCKE, Harald: Phase-field model for multiphase systems with preserved volume fractions. In: *Phys. Rev. E* 78 (2008), Jul, S. 011604
- [30] BEN SAID, Marouen ; SELZER, Michael ; NESTLER, Britta ; BRAUN, Daniel ; GREINER, Christian ; GARCKE, Harald: A Phase-Field Approach for Wetting Phenomena of Multiphase Droplets on Solid Surfaces. In: *Langmuir* 30 (2014), Nr. 14, S. 4033–4039
- [31] YOUNG, Thomas: An essay on the cohesion of fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), S. 65–87
- [32] ERAL, H.B. ; MANNETJE, D.J.C.M. ; OH, J.M.: Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. In: *Colloid and Polymer Science* 291 (2013), Nr. 2, S. 247–260
- [33] BRUTIN, David ; BRUTIN, David (Hrsg.): *Droplet wetting and evaporation: from pure to complex fluids*. Academic Press, 2015
- [34] MARMUR, Abraham: Solid-Surface Characterization by Wetting. In: *Annual Review of Materials Research* 39 (2009), Nr. 1, S. 473–489
- [35] GENNES, Pierre-Gilles d. ; BROCHARD-WYART, Françoise ; QUÉRÉ, David: *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*. New York : Springer, 2004
- [36] POWLES, J G.: On the validity of the Kelvin equation. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 18 (1985), Nr. 9, S. 1551
- [37] WEIGAND, Bernhard ; KÖHLER, Jürgen ; WOLFERSDORF, Jens von: *Thermodynamik kompakt*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [38] SONNTAG, D.: Important New Values of the Physical Constants of 1986, Vapour Pressure Formulations based on the IST-90 and Psychrometer Formulae. In: *Zeitschrift für Meteorologie* 70 (1990), S. 340–344
- [39] ESPINOSA, Rosa M. ; FRANKE, Lutz ; DECKELMANN, Gernod: Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence. In: *Construction and Building Materials* 22 (2008), Nr. 8, S. 1758 – 1773

-
- [40] BIRD, R. B. ; STEWART, Warren E. ; LIGHTFOOT, Edwin N.: *Transport Phenomena*. Bd. Revised Second ed. John Wiley & Sons, 2007
- [41] FICK, Dr. A.: V. On liquid diffusion. In: *Philosophical Magazine* 10 (1855), Nr. 63, S. 30–39
- [42] ROSSIÉ, K.: Die Diffusion von Wasserdampf in Luft bei Temperaturen bis 300°C. In: *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A* 19 (1953), Nr. 2, S. 49–58
- [43] JOOS, Andreas: *Untersuchungen des mit Phasenwechsel verbundenen instationären Transports von Wasser in Isolierungen*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2011
- [44] SCHIRMER, R.: *Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luft-Gemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit*. VDI-Verlag, 1938
- [45] KAYS, W. ; CRAWFORD, M. ; WEIGAND, B.: *Convective Heat & Mass Transfer*. McGraw-Hill Companies, Incorporated, 2005
- [46] DIETRICH, Erik ; WILDEMAN, Sander ; VISSER, Claas W. ; HOFHUIS, Kevin ; KOOIJ, E. S. ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; LOHSE, Detlef: Role of natural convection in the dissolution of sessile droplets. In: *Journal of Fluid Mechanics* 794 (2016), S. 45–67
- [47] CARLE, F. ; SEMENOV, S. ; MEDALE, M. ; BRUTIN, D.: Contribution of convective transport to evaporation of sessile droplets: Empirical model. In: *International Journal of Thermal Sciences* 101 (2016), S. 35 – 47
- [48] GIRARD, Fabien ; ANTONI, Mickaël ; FAURE, Sylvain ; STEINCHEN, Annie: Evaporation and Marangoni Driven Convection in Small Heated Water Droplets. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 26, S. 11085–11091
- [49] KELLY-ZION, P.L. ; PURSELL, C.J. ; VAIDYA, S. ; BATRA, J.: Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 381 (2011), Nr. 1-3, S. 31 – 36
- [50] KELLY-ZION, P.L. ; BATRA, J. ; PURSELL, C.J.: Correlation for the convective and diffusive evaporation of a sessile drop. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 64 (2013), S. 278 – 285

- [51] HARDY, J. K.: Evaporation of Drops of Liquid. In: *Aeronautical Research Council Reports and Memoranda* 2805 (1953), S. 1–9
- [52] CHANDRA, S. ; MARZO, M. di ; QIAO, Y. M. ; TARTARINI, P.: Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation. In: *Fire Safety Journal* 27 (1996), Nr. 2, S. 141 – 158
- [53] ROWAN, S. M. ; NEWTON, M. I. ; MCHALE, G.: Evaporation of Microdroplets and the Wetting of Solid Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), Nr. 35, S. 13268–13271
- [54] ERBIL, H. Y.: Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 170 (2012), Nr. 1- 2, S. 67 – 86
- [55] SCHÖNFELD, Friedhelm ; GRAF, Karl-Heinz ; HARDT, Steffen ; BUTT, Hans-Jürgen: Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), Nr. 13-14, S. 3696 – 3699
- [56] LOPES, Marcus C.: *Der Einfluss der Elastizität und der thermischen Eigenschaften des Substrates auf die Tropfenverdunstung*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2013
- [57] CONCUS, Paul ; FINN, Robert: ON THE BEHAVIOR OF A CAPILLARY SURFACE IN A WEDGE. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 63 (1969), Nr. 2, S. 292–299
- [58] WONG, Harris ; MORRIS, S ; RADKE, C.J: Three-dimensional menisci in polygonal capillaries. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 148 (1992), Nr. 2, S. 317 – 336
- [59] PREISS, G. ; WAYNER JR., P.C.: EVAPORATION FROM A CAPILLARY TUBE. In: *Journal of Heat Transfer* 98 Ser C (1976), Nr. 2, S. 178–181
- [60] DONG, M. ; CHATZIS, I.: The Imbibition and Flow of a Wetting Liquid along the Corners of a Square Capillary Tube. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 172 (1995), Nr. 2, S. 278 – 288
- [61] CONCUS, Paul ; FINN, Robert: On capillary free surfaces in the absence of gravity. In: *Acta Mathematica* 132 (1974), Nr. 1, S. 177–198

- [62] FENG, Jiansheng ; ROTHSTEIN, Jonathan P.: Simulations of novel nanostructures formed by capillary effects in lithography. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011), Nr. 1, S. 386 – 395
- [63] CHAUVET, F. ; DURU, P. ; PRAT, M.: Depinning of evaporating liquid films in square capillary tubes: Influence of corners' roundedness. In: *Physics of Fluids* 22 (2010), Nr. 11, S. 1–14
- [64] BRAKKE, Kenneth A.: The surface evolver. In: *Experiment. Math.* 1 (1992), Nr. 2, S. 141–165
- [65] SON, Soyoun ; CHEN, Li ; KANG, Qinjun ; DEROME, Dominique ; CARMELIET, Jan: Contact Angle Effects on Pore and Corner Arc Menisci in Polygonal Capillary Tubes Studied with the Pseudopotential Multiphase Lattice Boltzmann Model. In: *Computation* 4 (2016), Nr. 1, S. 12
- [66] COQUARD, T. ; CAMASSEL, B. ; PRAT, M.: Evaporation in capillary tubes of square cross section. In: *ASME Summer Heat Transfer Conference* Bd. 2, 2005, S. 127–134
- [67] SEFIANE, K.: Gravitational effects on evaporative convection at microscale. In: *Microgravity Science and Technology* 18 (2006), Nr. 3-4, S. 25–28
- [68] DUURSMA, G. ; SEFIANE, K. ; CLARKE, J.: Diffusion-evaporation studies of binary mixtures in capillary tubes. In: *Defect and Diffusion Forum* 273-276 (2008), S. 577–582
- [69] IBRAHEM, K. ; RABBO, M.F.A. ; GAMBARYAN-ROISMAN, T. ; STEPHAN, P.: Experimental and numerical investigation of evaporative heat transfer in the vicinity of the 3-phase contact line. In: *Thermal Issues in Emerging Technologies Theory and Applications (ThETA), 2010 3rd International Conference on*, 2010, S. 207–215
- [70] LAN, Bo ; LI, You-Rong ; RUAN, Deng-Fang: Numerical Simulation of Thermocapillary Flow Induced by Non-Uniform Evaporation on the Meniscus in Capillary Tubes. In: *Microgravity Science and Technology* 23 (2011), Nr. 1, S. 35–42
- [71] CAHN, John W. ; HILLIARD, John E.: Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. In: *The Journal of Chemical Physics* 28 (1958), Nr. 2, S. 258–267

- [72] NESTLER, Britta ; GARCKE, Harald ; STINNER, Björn: Multicomponent alloy solidification: Phase-field modeling and simulations. In: *Phys. Rev. E* 71 (2005), Apr, S. 041609
- [73] SUN, Y. ; BECKERMANN, C.: Sharp interface tracking using the phase-field equation. In: *Journal of Computational Physics* 220 (2007), Nr. 2, S. 626 – 653
- [74] HARTMANN, Miks: *Phasenfeld-Untersuchungen zur Hydrodynamik partieller Benetzung*, RTWH Aachen, Diss., 2003
- [75] WEYER, Floriane ; SAID, Marouen B. ; HÖTZER, Johannes ; BERGHOFF, Marco ; DREESSEN, Laurent ; NESTLER, Britta ; VANDEWALLE, Nicolas: Compound Droplets on Fibers. In: *Langmuir* 31 (2015), Nr. 28, S. 7799–7805
- [76] XU, X. ; WANG, X.: Derivation of the Wenzel and Cassie Equations from a Phase Field Model for Two Phase Flow on Rough Surface. In: *SIAM Journal on Applied Mathematics* 70 (2010), Nr. 8, S. 2929–2941
- [77] HUANG, Jun-Jie ; HUANG, Haibo ; WANG, Xinzhu: Wetting boundary conditions in numerical simulation of binary fluids by using phase-field method: some comparative studies and new development. In: *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 77 (2015), Nr. 3, S. 123–158
- [78] WARREN, J.A.a ; PUSZTAI, T.b ; KÖRNYEI, L.b ; GRÁNÁSY, L.c: Phase field approach to heterogeneous crystal nucleation in alloys. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 79 (2009), Nr. 1
- [79] GARCKE, Harald ; NESTLER, Britta ; STINNER, Björn ; WENDLER, Frank: Allen Cahn systems with volume constraints. In: *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* Vol.18 (2008), August, Nr. No.8, S. 1347–1381
- [80] WEBER, Dieter: *Technische Feuchtemessung in Gasen und Festkörpern*. Vulkan-Verl, Essen, 1995
- [81] *Kapitel 6.2 Luftfeuchtemessung*. In: KARBACH, A. ; FROMM, B. ; KRINNINGER, H. ; OTTO, D. ; SCHIELE, J. ; SCHRÖTER, R. ; STRIEBEL, D. ; TIERSCH, F. ; TREUSCH, W. ; WOLFF, D.: *Meßtechnik in der Versorgungstechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, 1997, S. 174–191

- [82] WILLIAMS, Darren L.: Computerised Measurement of Contact Angles. In: *Galvanotechnik* 10 (2010), S. 1–11
- [83] BEARE, W. G. ; MCVICAR, G. A. ; FERGUSON, J. B.: The Determination of Vapor and Liquid Compositions in Binary Systems. In: *The Journal of Physical Chemistry* 34 (1929), Nr. 6, S. 1310–1318
- [84] PANIN, G.N. ; BREZGUNOV, V.S.: Influence of the salinity of water on its evaporation. In: *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics* 43 (2007), Nr. 5, S. 663–665
- [85] OZDEMIR, Orhan ; KARAKASHEV, Stoyan I. ; NGUYEN, Anh V. ; MILLER, Jan D.: Adsorption and surface tension analysis of concentrated alkali halide brine solutions. In: *Minerals Engineering* 22 (2009), Nr. 3, S. 263 – 271
- [86] 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), Nr. 1-2, S. 108 – 114
- [87] CZICHOS, H.: *Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (VDI-Buch / HÜTTE (abgeschlossen))
- [88] SCHWEIGLER, K. M. ; SEIFRITZ, S. ; SELZER, M. ; NESTLER, B.: Evaporation rate analysis of capillaries with polygonal cross-section. In: *In Revision* (2017)
- [89] SCHWEIGLER, K. M. ; SAID, M. B. ; SEIFRITZ, S. ; SELZER, M. ; NESTLER, B.: Experimental and numerical investigation of drop evaporation depending on the shape of the liquid/gas interface. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 105 (2017), S. 655 – 663
- [90] CAZABAT, Anne-Marie ; GUENA, Geoffroy: Evaporation of macroscopic sessile droplets. In: *Soft Matter* 6 (2010), S. 2591–2612
- [91] POULARD, C ; GUÉNA, G ; CAZABAT, A M.: Diffusion-driven evaporation of sessile drops. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), Nr. 49, S. S4213
- [92] SCHWEIGLER, K. M. ; SEIFRITZ, S. ; SELZER, M. ; NESTLER, B.: Evaporation rate analysis of pinned droplets. In: *In Vorbereitung* (2017)

- [93] BOURGÈS-MONNIER, C. ; SHANAHAN, M.E.R.: Influence of evaporation on contact angle. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 7, S. 2820–2829
- [94] 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
- [95] 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 - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 62 (2000), Nr. 1 B, S. 756–765
- [96] KULINICH, M. F. S. A. A. S. A.: Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 7, S. 4056 – 4060
- [97] BORMASHENKO, Edward ; MUSIN, Albina ; ZINIGRAD, Michael: Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 385 (2011), Nr. 1-3, S. 235 – 240
- [98] STEFAN, Josef: Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion. In: *Sitzungsber. d. math. nat. Klasse d. Kaiserl. Akademie d. Wiss. Wien* 68 (1873), Nr. 2. Abt.
- [99] KEITA, Emmanuel ; KOEHLER, Stephan A. ; FAURE, Paméla ; WEITZ, David A. ; COUSSOT, Philippe: Drying kinetics driven by the shape of the air/water interface in a capillary channel. In: *The European Physical Journal E* 39 (2016), Nr. 2, S. 23
- [100] BUTT, H. J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013
- [101] JAVADI, A. ; HABIBI, M. ; TAHERI, F.S. ; MOULINET, S. ; BONN, D.: Effect of wetting on capillary pumping in microchannels. In: *Scientific Reports* 3 (2013)
- [102] HU, Huanyu ; LEE, Jianchao ; WANG, Ming ; XU, Na ; CHEN, Han ; DUAN, Qiannan ; WANG, Liping: Study on mass transfer of droplets in narrow space. In: *Chemical Engineering Science* 134 (2015), S. 489 – 495

- [103] STIMPSON, Brian C. ; BARRUFET, Maria A.: Thermodynamic Modeling of Pure Components Including the Effects of Capillarity. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 61 (2016), Nr. 8, S. 2844–2850
- [104] WEXLER, Arnold ; HASEGAWA, Saburo: Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0° to 50° C. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 53 (1954), Nr. 1
- [105] NOROUZI RAD, Mansoureh ; SHOKRI, Nima: Nonlinear effects of salt concentrations on evaporation from porous media. In: *Geophysical Research Letters* 39 (2012), Nr. 4
- [106] WANG, Bingbing: Molecular dynamics simulations on evaporation of droplets with dissolved salts. In: *Entropy* 15 (2013), S. 1232–1246
- [107] NAILLON, A. ; DURU, P. ; MARCOUX, M. ; PRAT, M.: Evaporation with sodium chloride crystallization in a capillary tube. In: *Journal of Crystal Growth* 422 (2015), S. 52 – 61