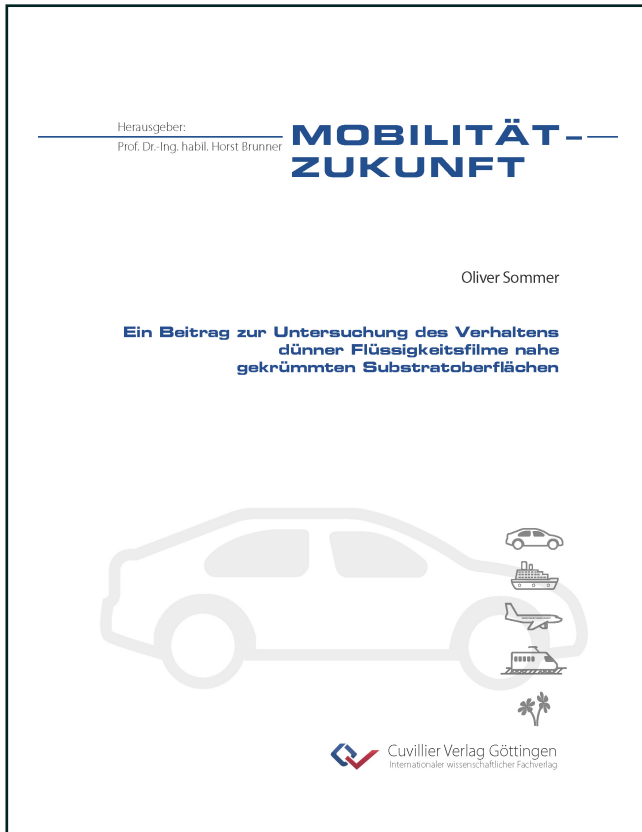




Oliver Sommer (Autor)

Ein Beitrag zur Untersuchung des Verhaltens dünner Flüssigkeitsfilme nahe gekrümmten Substratoberflächen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8815>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Gegenstände unterliegen im alltäglichen Gebrauch, in der produktions- und verfahrenstechnischen Nutzung und auch der Grundlagenforschung verschiedenen äußeren Einflüssen. Diese äußeren Einflüsse reichen von einfachen Witterungsbedingungen bis hin zu hoch reaktiven Konstitutionen. Zum Schutz der Gegenstandsoberflächen werden Beschichtungen aufgebracht. Die Beschichtungen dienen jedoch nicht ausschließlich zum Schutz, sondern es wird damit auch verschönert oder der Oberfläche gezielt neue Eigenschaften gegeben [W67]. Für optimalen Substratschutz ist eine gleichmäßige, zusammenhängende und zerstörungsfreie Beschichtung notwendig, die Benetzung des Substrats ist hierfür die essentielle Voraussetzung [M+03].

Viele Beschichtungen liegen, unabhängig von dem Applikationsverfahren, zunächst im flüssigem Aggregatzustand auf dem Substrat vor, was zu verschiedenen Effekten an der Oberfläche der Beschichtung im Endzustand führen kann. Eine Vielzahl der in den meisten Fällen unerwünschten Effekte, deswegen eher als Defekte/Störungen zu bezeichnen, wird durch eine zugrundeliegende Strömung verursacht. Typische Beschichtungsdefekte sind Entnetzungserscheinungen und Kraterbildungen durch Marangoni-Strömungen aufgrund lokaler Verunreinigungen und auch die Orangerhautbildung als direkte Folge der Ausbildung von *Bénard*'schen Zellen, die aufgrund der resultierenden Konvektion von temperaturverursachten Dichtegradienten wegen der Lösemittelverdunstung entstehen [M+03, Z83].

Ein weiterer Beschichtungsdefekt ist der sogenannte Fettkanten-Effekt, welcher deutlich bei Beschichtungen mit Farben und Lacken auftritt ([M+03, M07]), allerdings auch Probleme bei Beschichtungen von Siliziumwafern bereitet [S+13, P+13]. Dieser Effekt zielt auf die Entstehung von Randwulsterscheinungen ab, die aufgrund der sogenannten Kantenflucht entstehen [M+03]. Weil die Fettkanten/Randwülste parallel zur Substratkante entstehen, ist der Fettkanten-Effekt auch als Rahmeneffekt geläufig. Der Fettkanten-Effekt, beziehungsweise die Kantenflucht, sind bekannt und auch die daraus resultierenden Probleme der Beschichtung (mangelhafter Schutz der Kante vor korrosiven und mechanischen Einflüssen, [M07]), jedoch sind sowohl die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen als auch die resultierenden Ergebnisse in Abhängigkeit von relevanten Parametern nur unzureichend erforscht.

1.1 Stand der Forschung und Technik

Bisherige Forschungen konzentrieren sich auf den gesamten Oberflächenverlauf der Beschichtung und nicht im Detail auf den Rand des Substrats. Beispielsweise untersuchten *Ondratschek* und *Thomer* ([O79, T+80]) Abhängigkeiten von Lackbeschichtungen von verfahrenstechnischen Einflussgrößen hinsichtlich einer Optimierung der mechanisch-chemischen Beständigkeit und opti-

schen Eigenschaften. *Zorll* ([Z83]) untersuchte Einflussgrößen zur Formgestaltung von Lackoberflächen hinsichtlich positiver Einflüsse auf die optischen Eigenschaften der Lackbeschichtung. Hauptziel war die Reduzierung von Defekterscheinungen wie Orangenhaut, Krater, Blasen und Poren. Andere Forschungen, wie die von *Grundke* und *Jacobasch* ([G+92]), beschäftigten sich mit den bis dato eher unbekanntenen Mechanismen zur Lackhaftung an Kunststoffoberflächen, wobei Untersuchungen zur Adhäsion und dem Benetzungsvermögen der Beschichtung durchgeführt wurden. Spezifische Forschungen bezüglich des Fettkanten-Effektes sind kaum zu finden.

Meichsner et al. und *Mischke* [M+03, M07] beschreiben das Phänomen Kantenflucht als Lackmigration - weg von der Substratkante in den ebenen Bereich hinein - mit der Folge, dass die Schichtdicke der Kantenregion ausdünt, während die Regionen daneben angereichert werden. Als Ursache wird der höhere Druck unter der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche angegeben. Als Abhilfe zur Kantenflucht wird weniger eine Senkung der Oberflächenspannung, sondern eher eine Viskositätserhöhung oder die Aufbringung zusätzlichen Kantenschutzes mittels elektrostatischer Verfahren genannt, weil diese beiden Maßnahmen eher den gewünschten Erfolg liefern würden. Weiterhin beschreibt *Mischke* die Entstehungszeit der Kantenflucht von wenigen Sekunden Dauer, was die Wahl der Viskosität erschwert, denn auch der Gesamtverlauf der Beschichtung muss bedacht werden. Als Konsequenz bleibt der Umstand bestehen, dass die Kantenflucht nie vollständig vermieden werden kann und auch, dass im Fall von zu intensiven Viskositätsabnahmen der Lacke beim höher temperierten Aushärten der Beschichtungen, anfängliche Erfolge wieder verloren gehen können. Aus persönlichen Gesprächen mit Ingenieuren aus dem industriellen Forschungsbereich der Siliziumwaferfertigung und -technik ist zum einen die Problematik der Kantenflucht beim Auftragen von photoresistenten Beschichtungen vor dem Plasmaätzen Gegenstand der Forschung [A+10, S+13, P+13] und zum anderen ist die Abhilfe der sogenannten Kantenverrundung der äußeren Randbereiche bekannt, bei der die entstehende Randwulst in einem angephasteten Bereich gleich neben der Substratkante gehalten wird. Vorstellbar ist, dass die Fettkante im Fall von Farb- und Lackbeschichtung somit optisch kaschiert werden könnte.

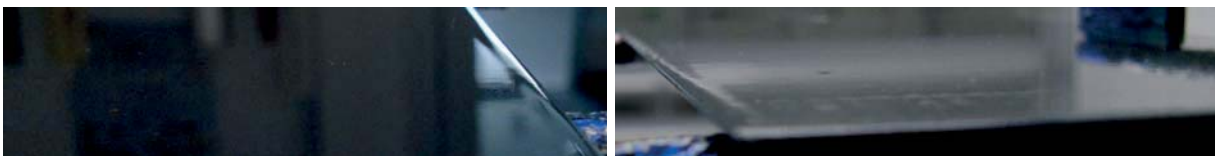


Abbildung 1.1: Fotografien von auf einem scharfkantigen Substrat entstandenen Fettkanten

Untersuchungsmöglichkeiten für Beschichtungen, nicht nur für qualitative Beschreibungen, sondern auch quantitativen Charakterisierungen, sind in einer Vielzahl vorhanden [W67, M+03], jedoch muss eine geeignete Variante ausgewählt werden, die den physikalischen Umständen des Fettkanten-Effektes gerecht wird. Es ist davon auszugehen, dass die Entstehungszeiten relativ kurz sind und die Beschichtung deshalb im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Somit scheidet alle invasiven Messmethoden aus. Es muss eine Messtechnik zur non-invasiven Schichtdickenermittlung gefunden werden, die zudem die Erfassung des Schichtdickenverlaufs entlang einer Linie oder

sogar in Fläche ermöglicht. Ausgewählte non-invasive Messtechniken zur Untersuchung von flüssigen Beschichtungen/Filmströmungen, sind die Lock-in Thermografie/Puls-Phasen-Thermografie (PPT), mikrowellen- und ultraschallbasierende Messtechniken, Messtechniken der optischen Laserstrahlstreuung/Laserstrahlbrechung und die laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik (LIF), die im Kapitel 2.1.2 näher beleuchtet werden sollen.

1.2 Aufgabenstellung und Ziele der Dissertation

In der vorliegenden Arbeit soll das Verhalten von dünnen Flüssigkeitsfilmen nahe gekrümmten Substratoberflächen und Substratkanten durch experimentelle Beschichtungsversuche mit Hilfe der non-invasiven laserinduzierten Fluoreszenzmesstechnik und durch numerische Filmsimulationen basierend auf dem Volume-of-Fluid Mehrphasenmodell untersucht werden. Die laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik soll zu einer funktionierenden Methode zur Schichtdickenmessung einer flüssigen Beschichtung weiterentwickelt werden. Für die numerische Filmsimulation müssen geeignete Simulationsausschnitte definiert werden, damit eine Strömungssimulation mit vertretbarem Aufwand möglich ist. Besonderes Interesse gilt dabei dem Finden optimaler Einflussgrößenkombinationen zur Reduzierung des Fettkanten-Effekts.

Es sollen hierfür sowohl Applikationsparameter wie der Kantenrundungsradius des zu beschichtenden Substrats und der Applikationsschichtdicke als auch Stoffparameter der untersuchten Flüssigkeit wie die dynamische Viskosität und die Oberflächenspannung variiert werden und qualitative Beschreibungen der im Schichtdickenverlauf entstandenen Fettkantengestalten im Sinne einer Parameterstudie erfolgen. Weiterhin ist es das Ziel, geeignete Größen zur Quantifizierung der Fettkante zu finden, die auch zum Verständnis der wirkenden Mechanismen des Fettkanten-Effekts beitragen sollen. Dabei dominierende Einflussgrößen werden hervorgehoben.

Zum Abschluss ist eine dimensionslose Darstellung der Ergebnisse angestrebt, nicht zuletzt um die unabhängigen Einflussgrößen der Fettkantengrößen auf wenige allgemeine Kenngrößen reduzieren zu können, sondern auch mit dem Ziel, eine mathematische Anpassungsfunktion zu gewinnen, welche eine gewisse Abschätzung der Fettkante im konkreten Anwendungsfall (Ähnlichkeitstheorie) ermöglichen soll.





2 Theoretische Grundlagen

2.1 Messtechnische Grundlagen zur Charakterisierung einer Beschichtung

2.1.1 Invasive Messtechniken

Zur Charakterisierung von Beschichtungen stehen verschiedene Messtechniken und Prüfmethode zur Auswahl [W67, M+03]. So werden beispielsweise mechanische Eigenschaften wie die Elastizität (konischer Dornbiegeprüfer), die Haftfestigkeit (Keilvorschubverfahren, Gitterschnittprüfung), die Härte (Ritzhärten-, Eindring-/Eindruckhärten- und Dämpfungshärtenmethode), die Abriebsfestigkeit (freier Fall definierter Partikel, elektrische Abrieb-Prüfgeräte) sowie die Schlagfestigkeit (Kugelfall- und Kugelschlagprüfgerät) und optische Eigenschaften der Beschichtung wie das Verhalten im polarisierten Licht (die Interferenz- und Elektronenmikroskopie), Glanzmessung und Eigenschaften der Lichteinheit ermittelt. Andere Prüfmethode nehmen sich der Witterungs- und Lichtbeständigkeit (u. a. Salzwassersprühversuche) und der Chemikalienbeständigkeit der Beschichtung an. Für die vorliegende Arbeit sind allerdings nur Prüfmethode relevant, die sich mit der Messung der Dicke der Beschichtung beschäftigen. Hier seien als Beispiele das Wirbelstrommessverfahren, das eine zuverlässige und genaue, punktuelle Schichtdickenmessung an festen Beschichtungen erlaubt ([O85]) und die Prüfmethode flüssiger Beschichtungen mit Hilfe von sogenannten Nasslackrädern und Nasslackkämme genannt. Erwähnt sei auch, dass nach wie vor die Querschliffbilder der Substrate zur Ermittlung des Schichtdickenverlaufs mit großem Erfolg eingesetzt werden.

All die genannten Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung von Beschichtungen, insbesondere deren Schichtdicken, haben eins gemeinsam: Sie erfolgen zum einen zumeist an der bereits verfestigten Beschichtung, seltener an dem nassen Flüssigkeitsfilm und zum anderen unter dem Endeffekt der Zerstörung der Probe, mit wenigen Ausnahmen wie dem Wirbelstrommessverfahren. Das Wirbelstrommessverfahren hat jedoch den Nachteil, dass an der festen Beschichtung gemessen werden muss und dass die lokale Auflösung zur Erfassung eines Schichtdickenverlaufs begrenzt ist. Im Vergleich dazu liefert die Methode mit dem Querschliffbild zwar sehr gut den Schichtdickenverlauf der festen Beschichtung, zerstört allerdings die Probe. Vergleichbares gilt für die Nasslackräder/-kämme. Für die Untersuchung des Fettkanten-Effekts ist es essentiell, den Schichtdickenverlauf des Flüssigkeitsfilms zerstörungs- und berührungsfrei im flüssigen Zustand ermitteln zu können, denn nur so ist es möglich, die Auswirkungen der zugrundeliegenden Strömungsprozesse in Abhängigkeit von strömungsmechanischen Größen zu untersuchen. Aus diesem Grund sind alle invasiven Methoden zur Schichtdickenmessung zu verwerfen und durch geeignete non-invasive Messtechniken zu ersetzen.

2.1.2 Non-invasive Messtechniken

Wie bereits eingangs im Kapitel 1.1 erwähnt, existieren einige interessante und vielversprechende Messtechniken zur berührungslosen und damit zerstörungsfreien/unbeeinflussten Messung der Schichtdicke von Beschichtungen beziehungsweise Filmströmungen, die zum Teil im festen, aber überwiegend im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Dies sind

- die Lock-in Thermografie/Puls-Phasen-Thermografie (PPT),
- die mikrowellen- und ultraschallbasierende Messtechniken,
- Messtechniken der optischen Laserstrahlstreuung/Laserstrahlbrechung und
- die laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik (LIF).

Kohns ([K98]) nutzte die Lock-in Thermografie zur Dickenmessung von Beschichtung mit der Annahme, dass die Temperaturleitung im flüssigen Lack zum unterliegenden Substrat hin den Wärmetransport dominiert. Der Nachteil für die vorliegende Arbeit wäre mit der nur punktuellen Messmöglichkeit und dem sehr aufwendigen Versuchsaufbau zu nennen. *Kunz et al.* ([K+04]) detektierten experimentell simulierte Korrosionsschäden flächig mit einer Blitzlampe an ausgehärteten Lackbeschichtungen. *Kunz et al.* geben weiter an, dass auch eine non-invasive Schichtdickenmessung flüssiger Beschichtungen nach einer geeigneten Kalibrierung theoretisch möglich wäre, weil die Phasenbilder der PPT diesbezüglich Empfindlichkeiten zeigten. Leider werden keine quantitativen Angaben gemacht, jedoch erscheint diese Messtechnik für die in der vorliegenden Arbeit geplanten Untersuchungen des Fettkanten-Effekts als interessant.

Beller et al. ([B+07]) entwickelten das Mikrowellen-Reflexionsverfahren weiter, welches bis dato bereits in der kontaktierenden Defektoskopie eingesetzt wurde, um eine Lackdickenmessung auf CFK-Bauteilen unabhängig von der Faserausrichtung und auch unabhängig vom Farbsystem zu ermöglichen. Die für die vorliegende Arbeit als Nachteil zu nennende, messtechnisch notwendige Kontaktierung der konsequenterweise ausgehärteten Beschichtungsoberfläche, lässt diese Messtechnik ausscheiden. *Busse et al.* [B05] verwendeten Luftultraschall-Schrägeinschallungen an, um die Beschichtungsdicke auf ebenen Platten zu bestimmen, die sich aus dem Winkel des rückseitig des Substrats austretenden Resonanzmaximums der sogenannten Plattenwellen (*Lamb*-Wellen) ergibt. Obwohl damit die Trocknungsverhalten von flüssigen Lackbeschichtungen verfolgt und die Schichtdicken gemessen werden konnten, ist diese Messtechnik für die in dieser Arbeit geplanten Untersuchungen zunächst zu verwerfen, weil die Notwendigkeit besteht, die ebene Platte mit der gabelförmigen Messsonde, wenn auch kontaktfrei, relativ eng zu umschließen. *Busse* ([B07]) entwickelte die Luftultraschall-Schrägeinschallungs-Messtechnik zur Lackschichtdickenmessung zu einer einseitig anwendbaren Messmethode weiter, indem nun die durch Schrägbeschallung entstehenden Oberflächenwellen (*Rayleigh*-Wellen) statt der Plattenwellen ausgewertet werden. Die hohe Empfindlichkeit der Schichtdickenmessung der Luftultraschall-Schrägeinschallungen soll dabei erhalten bleiben, was dieses Messverfahren wieder geeignet erscheinen lässt.

Marschall ([M75]) untersuchte die Schichtdicken und Wellengeschwindigkeiten in Rieselfilmen, die an einer vertikalen Acrylglas-Platte abströmen, mittels einer durch Laserlichtstreuung an Seedings erzeugten Lichtsäule im Flüssigkeitsfilm beziehungsweise anhand der verschiedenen Laserstrahlbrechungen beim Durchdringen der Flüssigkeitsoberfläche. Dazu mussten konsequenterweise sowohl die Lasereinstrahlung als auch die Messung der gestreuten Lichtintensität rückseitig der Platte vorgenommen werden, was die Messtechnik für die Fettkanten-Untersuchung der vorliegenden Arbeit zunächst als nicht brauchbar erscheinen lässt. Wird jedoch nur die sich proportional zur Schichtdicke verhaltende Lichtstreuung bedacht, wäre auch ein vorderseitiger Messaufbau vorstellbar, vergleichbar mit dem Aufbau in der laserinduzierten Fluoreszenzmesstechnik.

Ausner et al. und *Ausner* ([A+05, A06]) nutzten die laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik zur Schichtdickenmessung ein- und mehrphasiger dünner Filmströmungen und Rinnsale, die an einer schrägen Rampe herunterströmen. Dabei wurde die Photolumineszenz einer fluoreszierenden Substanz ausgenutzt, die in die verwendeten Flüssigkeiten (Wasser-/Toluollösungen) homogen eingemischt worden war, indem die Intensität des emittierten Lichts zur Schichtdicke kalibriert wurde. Dabei wies *Ausner* nach, dass das Intensitäts-Schichtdicken Verhältnis innerhalb der Schichtdicken $0,2\text{ mm} \leq s \leq 1,5\text{ mm}$ als linear-direkte Proportionalität angegeben werden kann. Durch die orthogonale Ausrichtung der zur Fluoreszenzanregung notwendigen Lichtquelle und der zur Detektion des Emissionslichts genutzten Kamera zum Substrat, erscheint diese Messtechnik besonders prädestiniert für die in dieser Arbeit geplanten Fettkanten-Untersuchungen zu sein.

So wird aus diesem Grund, und auch weil die zur Messtechnik notwendigen Versuchsaufbauten im Vergleich zu den anderen genannten Messtechniken relativ simpel gehalten werden können, für den in dieser Arbeit zu untersuchenden Fettkanten-Effekt die laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik ausgewählt.

2.1.3 Die Fluoreszenz

Die Lumineszenz beschreibt als Oberbegriff die Fähigkeit einer Substanz, neben der Emission von Wärmestrahlung ($T > 0\text{ K}$), optische Strahlung auszusenden oder einfach ausgedrückt, zu leuchten, wenn diese von einer Energiequelle angeregt wird. Die Photolumineszenz ist eine Art der Lumineszenz, die zur Anregung der Substanz Photonen, also optisches Licht in Form von elektromagnetischer Strahlung, definiert. Weiterhin unterscheidet sich die Photolumineszenz in zwei Erscheinungsformen die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz [K52]. Die Fluoreszenz ist im Vergleich zur Phosphoreszenz spontaner, dafür nur von kurzer Dauer. Wenn die anregende Energiequelle eingeschaltet wird, setzt die Fluoreszenz nahezu unmittelbar ein und wenn die anregende Energiequelle ausgeschaltet wird, setzt auch die Fluoreszenz aus. Im Detail liegen die Dauern des Nachleuchtens der Fluoreszenz im Nanosekundenbereich, während die Phosphoreszenz mit Dauern größer einer Zehntausendstelsekunde angegeben wird [K52, C+07].

Die Lichtemission, das heißt die Aussendung eines Photons im optisch sichtbaren Spektralbereich des Lichts, erfolgt aufgrund des unmittelbaren Zurückfallens des Systems, genauer gesagt der Außenelektronen, auf den Ausgangszustand des niedrigeren Energieniveaus, nachdem es zuvor

durch ein Photon des anregenden Lichts auf ein höheres nicht stabiles Energieniveau gebracht wurde [B10, C+07]. Die bei Absorption und Emission von Licht auftretenden sogenannten Elektronenübergänge lassen sich in einem vereinfachten Atomschalenmodell [B10] oder dem Jablonski-Diagramm [C+07, B10, B14] veranschaulichen, siehe Abbildung 2.1.

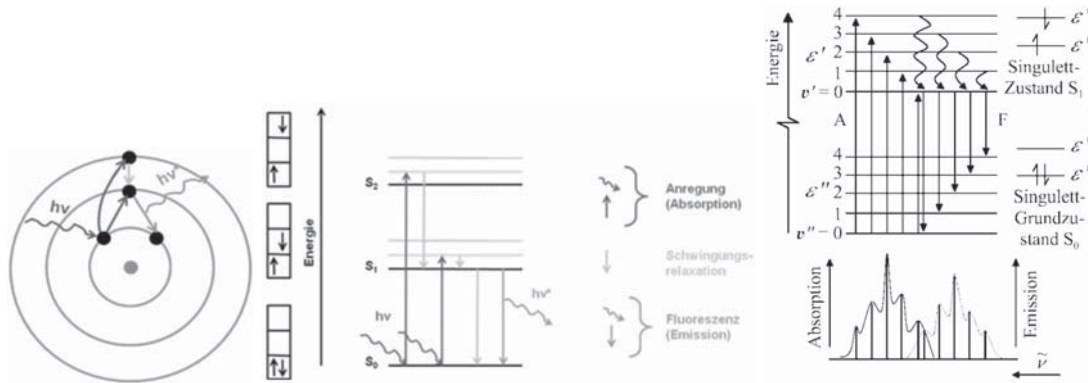


Abbildung 2.1: Atomschalenmodell und Jablonski-Diagramm zur Fluoreszenz aus [B10] und Übergänge im Energieniveauschema (Jablonski-Diagramm) und das resultierende Absorptions- und Emissionsspektrum aus [C+07]

Nach *Bröckel* und *Czeslik* ([B10, C+07]) wird durch die Absorption eines anregenden Photons (das Anregungslicht) ein Elektron aus dem Grundzustand in verschiedene, energetisch größere, angeregte Zustände gehoben. Da diese Zustände nicht stabil sind, erfolgt spontan ein strahlungsloser Übergang zum niedrigsten noch gehobenen Energieniveau unter Emission von sogenannter Schwingungsenergie (auch Schwingungsrelaxation), was sich in Form von Wärmestrahlung äußert. Der anschließend ebenfalls spontan folgende Abfall in den Grundzustand geschieht in beiden sogenannten Kanälen, das heißt es kann neben der Emission eines Photons (des Fluoreszenzlichts) auch wieder Schwingungsenergie (Wärmestrahlung) frei werden. Damit muss das emittierte Licht der fluoreszierenden Substanz aufgrund der Energieerhaltung stets energieärmer sein als das anregende. Dies wirkt sich in dem sogenannten *Stokes Shift* (auch *Stokes'sche Regel* genannt) aus. Die ausgehende Lichtwellenlänge ist gleich oder größer als die anregende Lichtwellenlänge. Im ersten Fall wird von Resonanzfluoreszenz gesprochen. Letzterer Fall ist insbesondere für Lösungen der fluoreszierenden Substanz in verschiedenen Flüssigkeiten relevant, weil die Fluoreszenzmoleküle im Grundzustand wie auch im angeregten Zustand aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichteverteilung unterschiedlich mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen wechselwirken [C+07].

2.2 Grundlagen der Strömungsmechanik

Die Strömungsmechanik, häufig auch als Fluiddynamik bezeichnet, beschäftigt sich im Allgemeinen mit Problemstellungen von ruhenden und bewegten Fluiden. Der Begriff Fluid steht dabei als Oberbegriff für alle Flüssigkeiten und Gase, weil sowohl bei einphasigen als auch bei mehrphasigen Strömungen nicht immer zweifelsfrei in flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand des zu

untersuchenden Mediums unterschieden werden kann. Fluide im Allgemeinen unterscheiden sich durch ihr physikalisches Verhalten grundlegend von Festkörpern, sobald eine, wenn auch infinitesimal kleine Schubspannung angelegt wird. Während ein beliebiger Festkörper entweder keine messbaren Veränderungen zeigt, weil die angelegte Schubspannung zu klein ist oder sich unter der angelegten Schubspannung endlich verformt, können Fluide in Ruhe prinzipiell keine Schubspannungen aufnehmen. Fluide verformen sich sofort und quasi unendlich stark, wenn an ihnen eine auch noch so kleine Schubspannung angelegt wird. Strömungsmechanisch bedeutet dies, dass das Fluid strömt. Bei Wegnahme der Schubspannung strömt das Fluid aufgrund seiner eigenen Massenträgheit so lange weiter, bis die Reibung dieses wieder zur Ruhelage gebracht hat. Im Vergleich dazu geht ein Festkörper in den Ausgangszustand zurück (reversibel) oder behält die neue Form bei (irreversibel), je nachdem ob eine elastische oder plastische Verformung vorliegt.

Alle physikalischen Erhaltungsgleichungen der Strömungsmechanik für Massen-, Impuls- und Energieerhaltung, aber auch simpel erscheinende Definitionen wie die des Druckes und der Spannungen, der Dichte, der Viskosität und der Oberflächenspannung und auch fundamentale makroskopische Gegebenheiten wie die sogenannte Haftbedingung der Strömung an festen Wänden basieren auf der Kontinuumshypothese. Diese besagt einfach ausgedrückt, dass der Raum mit dem Fluid homogen und kontinuierlich ausgefüllt ist, demnach keinerlei Unstetigkeitsstellen des Fluids und somit dessen Stoffgrößen aufweist. Detaillierter kann dies an einem kleinen Fluidelement, beziehungsweise an einem kleinen Volumenelement, erläutert werden. Die Kontinuumshypothese stellt die Forderung, dass die in diesen Volumina vorhandene Fluidmoleküldichte so groß ist, dass die Stoffgrößen des Fluids im zeitlichen Mittel nicht signifikant variieren [D06, O+06]. Gerade in den Teilgebieten Mikrofluidtechnik und Vakuumphysik wird dieser Bereich unter Umständen verlassen, die bekannten Formeln verlieren ihre Gültigkeit und es müssen neue Gesetze zur Beschreibung der Strömung gefunden werden.

Eine Strömung kann prinzipiell in zwei Art und Weisen betrachtet werden. Die ursprüngliche *Lagrange'sche* Betrachtungsweise beschreibt die Bewegung eines Fluidelements, unter dem sich eine Menge von nicht mehr zählbaren Fluidmolekülen vorgestellt werden kann, mit den bekannten physikalischen Gesetzen, wie beispielsweise des zweiten *Newton'schen* Axioms. Die Unabzählbarkeit der Moleküle, aber auch die der Fluidelemente in einer Strömung, stellen in experimentellen und numerischen Untersuchungen einer Strömung kaum überwindbare Herausforderungen dar, sodass in beiden Teilgebieten mit einer ortsfesten Betrachtungsweise, der *Euler'schen* Betrachtung, gearbeitet wird. Die direkte numerische Simulation von Teilchen, das heißt die Berechnung deren Trajektorien, findet in der Mikrofluidtechnik lediglich auf sehr kleinen Gebieten einiger Ångström statt [O+06]. Die Strömungsmechanik gliedert sich in viele fachspezifische Teilgebiete auf wie

- die Aero- und Hydrostatik,
- die Aero- und Hydrodynamik,
- die Gasdynamik und
- Rheologie,

um nur einige zu nennen. Strömungen an sich können unter anderen als

- Durchströmung oder Umströmung,
- natürliche, gezwungene oder gemischte Konvektion,
- stationär oder instationär,
- inkompressibel oder kompressibel,
- laminar oder turbulent,
- ein- oder mehrphasig,
- subsonisch oder supersonisch

klassifiziert werden, wobei ein Charakteristikum nie allein auftritt. Die Strömung, die dem Effekt der Fettkantenausbildung zugrunde liegt, kann als eine instationäre, gezwungene, inkompressible, laminare Umströmung bestimmt werden. Bei einer inkompressiblen Strömung liegt im gesamten Strömungsfeld eine konstante Dichte vor. Eine laminare Strömung zeichnet sich durch ein ruhiges, geordnetes Strömungsprofil ohne zusätzliche Quervermischungen aus, welches in einer Rohrströmung die Form einer Parabel zeigt. Im Vergleich dazu zeigt das Rohrströmungsprofil einer turbulenten Strömung ein kolbenförmiges Profil aufgrund zusätzlicher turbulenter Quervermischungen, siehe Abbildung 2.2.

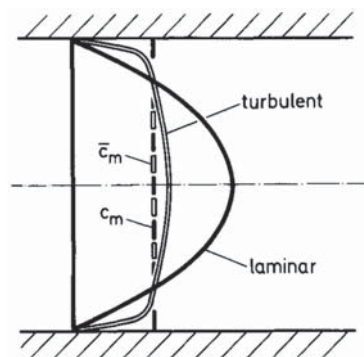


Abbildung 2.2: Laminares und turbulentes Geschwindigkeitsprofil im Kreisrohr, aus [Z+08]

Die charakteristische dimensionslose Kennzahl, die eine Strömung in laminar und turbulent unterscheidet, ist die *Reynolds-Zahl*

$$Re \equiv \frac{u_m l}{\nu} \text{ im Allgemeinen,} \quad (2.1)$$

$$Re \equiv \frac{u_m d}{\nu} \text{ für eine Rohrströmung und} \quad (2.2)$$

$$Re \equiv \frac{u_m s_m}{\nu} \text{ bei der Fettkantenentstehung.} \quad (2.3)$$

Ist die für das eigene Strömungsproblem gebildete Zahl kleiner als die dafür typische kritische Zahl, liegt eine laminare Strömung vor und umgekehrt. Die entstehenden Strömungsgeschwindigkeiten u_m in der kapillardruckgetriebenen Strömung (siehe Kapitel 2.2.3) können als relativ klein angenommen werden, genauso wie die Applikationsschichtdicke s_m , sodass die *Reynolds*-Zahl bei den üblichen Viskositäten von Flüssigkeiten, beispielsweise von Wasser, wie folgt abgeschätzt werden kann

$$Re = \frac{1,0 \text{ mm s}^{-1} \cdot 100 \text{ } \mu\text{m}}{1,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}} < 1,0 . \quad (2.4)$$

Selbst mit einer relativ hohen Geschwindigkeit von $u_m = 10,0 \text{ mm s}^{-1}$ ist die gebildete *Reynolds*-Zahl deutlich kleiner als die kritische *Reynolds*-Zahlen bei der Umströmung einer Platte ($Re_{\text{krit.}} \approx 10^5$) und einer Rohrströmung ($Re_{\text{krit.}} \approx 2320$). Vielmehr deutet sich eine Tendenz zu einer sehr langsamen, fast schleichenden Strömung ($Re \ll 1,0$) ab. Wird die im Vergleich zum Wasser um die Größenordnung zweier Dekaden größere Viskosität der untersuchten Klarlacke bedacht (siehe Kapitel 3.2.3: $\nu \approx 100,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), wird diese Annahme nochmals verdeutlicht.

2.2.1 Die Viskosität

Bei der Bewegung eines Körpers relativ zum Fluid oder umgekehrt tritt ein Widerstand auf, der im Allgemeinen Widerstandskraft oder Reibungskraft im Speziellen genannt wird. Zum Überwinden dieser Reibungskraft muss eine antreibende Kraft aufgebracht werden, beispielsweise durch ein Gefälle oder eine Pumpe in einer Rohrströmung (*Poiseuille*-Strömung) oder durch eine bewegte Platte in einer ebenen *Couette*-Strömung, siehe Abbildung 2.3.

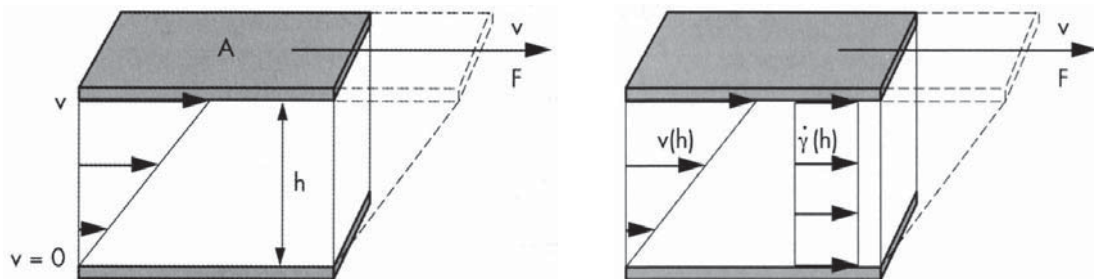


Abbildung 2.3: Ebene Schichtenströmung am 2-Platten Modell: Vorgabe der Kraft F (links) und resultierendes Geschwindigkeits- $v(h)$ und Scherratenprofil $\dot{\gamma}(h)$ (rechts), aus [M10]

Die beobachtete Reibungskraft entsteht durch Wechselwirkungen der Moleküle im Zusammenhang mit der aufgebrachten makroskopischen Geschwindigkeit der bewegten Platte. So gelangen durch die *Brown*'sche Molekularbewegung Moleküle aus Gebieten langsamerer Geschwindigkeit nahe der unteren Platte in andere Gebiete mit höherer Geschwindigkeit und umgekehrt. Im einfachsten Fall können die entstehenden Molekülwechselwirkungen als verlustbehaftete Stoßwechselwirkung angenommen werden, das heißt die kinetischen Energien der Moleküle ändern sich ständig und das Gesamtsystem muss von außen ständig angetrieben werden. Makroskopisch sind diese mikro-

skopischen, verlustbehafteten Impulsaustausche als Fließwiderstand des Fluids beobachtbar und als dynamische Viskosität η quantifizierbar. Aus Experimenten ist bekannt, dass die Fluidreibung stark von der Temperatur ϑ und untergeordnet vom Druck p abhängig ist und des Weiteren von der Fläche A und der Geschwindigkeit v der oberen Platte sowie dem Abstand h zwischen den beiden Platten beeinflusst wird ($F = f(A, u, h)$). Es zeigt sich die Proportionalität

$$F \sim A \frac{v}{h} = K A \frac{dv}{dh}. \quad (2.5)$$

Der experimentell bestimmbare Fließindex K , der die Konsistenz/Zähigkeit eines Fluids als Stoffgröße beschreibt, überführt die Proportionalitätsbeziehung in eine Gleichung. Kann anhand des vorliegenden Strömungsprofils ein analytischer Schluss zwischen der gemessenen Kraft F und dem Geschwindigkeitsgradienten dv/dh gezogen werden, geht der Fließindex K über in die dynamische Viskosität η

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \frac{dv}{dh} = \eta \dot{\gamma}. \quad (2.6)$$

Anhand des Kurvenverlaufs im Fließdiagramm (Schubspannung τ über der Scherrate $\dot{\gamma}$) werden *Newton'sche* und *Nicht-Newton'sche* Fluide unterschieden. *Nicht-Newton'sche* Fluide lassen sich weiter in scherverdünnende, scherverdickende Flüssigkeiten und Medien mit Fließgrenze unterteilen, siehe Abbildung 2.4.

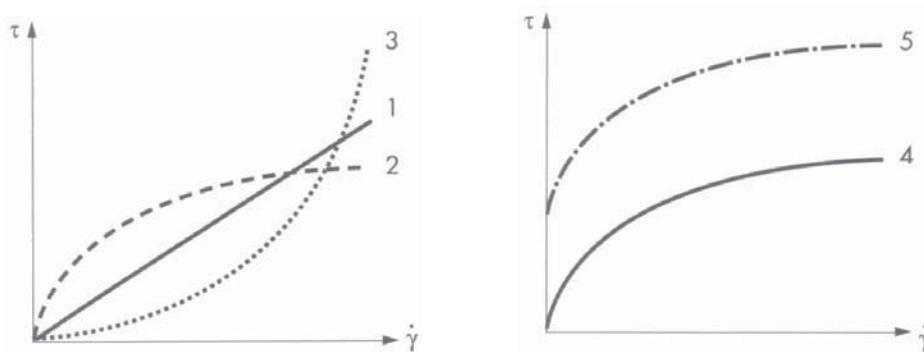


Abbildung 2.4: Fließdiagramm: *Newton'sches* Fluid (1), scherverdünnende (2) und scherverdickende (3) Flüssigkeit (links) und Medien mit Fließgrenze (4, 5) (rechts), aus [M10]

Die speziellen Eigenschaften und Effekte der Viskoelastizität und Normalspannungsdifferenzen sind komplex, aber phänomenologisch bekannt. Ein Effekt aufgrund Normalspannungsdifferenzen einer Flüssigkeit ist beispielsweise der *Weissenberg-Effekt*. Der viskoelastische Charakter einer Flüssigkeit zeigt sich u. a. in der Strangaufweitung und in dem zeitabhängigen Viskositätsverhalten. Für den in dieser Arbeit in den experimentellen Beschichtungsversuchen genutzte Klarlack, ist dessen thixotrope Eigenschaft von Bedeutung. Ob eine scherverdünnende Flüssigkeit thixotrop ist, das heißt, ob sich die durch eine hohe Scherrate $\dot{\gamma}$ verursachte reduzierte Viskosität η bei anschließender niedriger Belastung wieder zu 100 % erholt, wird anhand sogenannter 3-Intervall-Thixotropie-Tests untersucht [M10], siehe entsprechende Messungen im Kapitel 3.2.3.

2.2.2 Die Oberflächenspannung

Zwischen zwei benachbarten Flüssigkeitsmolekülen existieren Kräfte beispielsweise *van der Waals*-Kräfte oder die Wasserstoffbrückenbindung bei Wasser, wodurch bestimmte Kräfte aus makroskopischer Betrachtung resultieren, [C+07, L08]. In einer Momentaufnahme, die Moleküle sind auch bei makroskopisch ruhender Flüssigkeit in Bewegung (zum Beispiel in einem Wasserglas), wirkt auf ein Flüssigkeitsmolekül im Flüssigkeitsinneren im Gleichgewicht die resultierende Kraft $F_{\text{res}} = 0$. Auf ein Flüssigkeitsmolekül an der Phasengrenze zur anderen Fluidphase, beispielsweise zur Umgebungsluft, ist die resultierende Kraft $F_{\text{res}} \neq 0$ und senkrecht durch die Phasengrenze in die Flüssigkeit hinein gerichtet, siehe Abbildung 2.5.

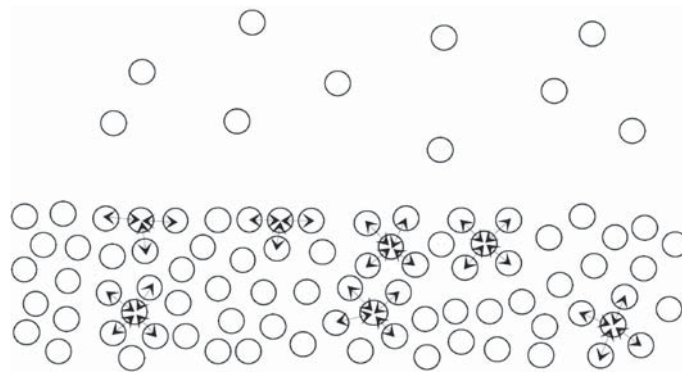


Abbildung 2.5: Wechselwirkungen der Moleküle an dem Modell einer Dampf-Flüssigkeit Phasengrenze - resultierende Kraft ins Flüssigkeitsinnere, aus [C+07]

Dadurch nimmt das System den energetisch günstigsten Zustand ein, nämlich den mit minimaler Oberfläche der Phasengrenze zu dem gegebenen Flüssigkeitsvolumen. Die entstehende Oberflächenspannung σ wirkt tangential in der Oberfläche beziehungsweise der Phasengrenze, was in der experimentellen Beobachtung dazu führt, dass sich diese gewissermaßen wie eine gespannte, elastische Membran verhält. Die Oberflächenspannung σ definiert sich aus der resultierenden Kraft F_{res} pro Länge l der Phasengrenze

$$\sigma = \frac{F_{\text{res}}}{l} . \quad (2.7)$$

Die Oberflächenspannung ist eine Stoffgröße und somit abhängig von dem nicht-mischbaren Fluidpaar, der Temperatur ϑ (linear) und von der Stoffkonzentration c . Interessante Auswirkungen der Oberflächenspannung sind zum einen die Effekte der Kapillaraszension und Kapillardepression in Kapillaren wie Röhrchen kleinen Durchmessers, aber auch engen Spalten zwischen zwei Platten bzw. porösen Materialien und zum anderen der Effekt des Überdrucks in Flüssigkeitstropfen und Blasen. Konsequenterweise muss festgehalten werden, dass auch bei den Kapillaritätseffekten Druckunterschiede bezüglich des Umgebungsdrucks auftreten. Bei der Kapillaraszension tritt ein Druckabfall beim Durchlaufen der konkav-gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche auf. Der Betrag entspricht der gewonnenen Steighöhe im Röhrchen. Umgekehrt verhält sich die Kapillardepression. Hier wird ein Drucksprung durch die konvex-gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche registriert,

der der erhaltenen Depressionstiefe entspricht. So wird deutlich, dass der Drucksprung bei der Kapillardepression vergleichbar mit dem an einem Flüssigkeitstropfen ist.

Durch die Temperatur- als auch die Stoffkonzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung können unter geeigneten Bedingungen (Gradient entlang der Grenzfläche) Strömungen entstehen. Bekannt sind hier die thermokapillare Strömung/Blasenwanderung ([W+01]) und die *Marangoni*-Strömung aufgrund variierender Stoffkonzentration. Diese Strömungen sind in den meisten Fällen den volumenkraftgetriebenen Strömungen untergeordnet und gerade die thermokapillare Strömung lässt sich im Erdschwerefeld nur in geeigneten Versuchsaufbauten darstellen. Bei der Fettkantenentwicklung können solche Strömungen in erster Näherung ausgeschlossen werden, weil die dazu erforderlichen Temperatur- beziehungsweise Stoffkonzentrationsgradienten entlang der Flüssigkeitsoberfläche zwar Beschichtungsdefekte wie die Orangenhaut und Entnetzung verursachen, jedoch nicht ausreichen, um die Flüssigkeitsmassen derart umzuverteilen. Begründbar ist dies insofern, dass die Fettkante im Vergleich den größeren Beschichtungsdefekt darstellt. Folglich müssen andere Spannungen den Fettkanten-Effekt verursachen. Völlig ausgeschlossen sei das Mitwirken dieser *Marangoni*-Strömungen aber nicht.

2.2.3 Effekte der kapillardruckgetriebenen Strömung

Um den Fettkanten-Effekt zu verstehen und damit auch die Bedingungen zur positiven wie auch negativen Einflussnahme der Fettkantenentstehung ableiten und begründen zu können, muss die eigentliche Ursache dieses Beschichtungsdefekts gefunden werden. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass es sich um eine strömungsmechanische Problemstellung handelt und deswegen werden strömungsmechanische Überlegungen und Ansätze zu Rate gezogen.

Um ein Fluid strömen zu lassen, bedarf es eines gewissen Potenzials, das aus einer Scherbeanspruchung du/dy stammt (*Couette*-Strömung) oder durch einen Druckgradienten dp/dx bereitgestellt wird (*Poiseuille*-Strömung). Auch die Kombination von beiden Spannungen ist möglich. Da sich in diesem Fall das Substrat nicht bewegt und auch etwaige Luftzirkulationen um oder entlang der freien Oberfläche der Flüssigkeit vernachlässigt werden können, weil die Reibung zwischen diesen beiden Medien klein ist, muss die die Fettkante verursachende Strömung hauptsächlich druckgetrieben sein. Folglich ist eine theoretische Erklärung zu finden, die es erlaubt, ein Druckpotenzial Δp zu plausibilisieren.

Bei der Vorstellung eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einem Substrat, das ebene und beliebig gekrümmte Flächen aufweist, wird deutlich, dass auch die freie Oberfläche der Flüssigkeit gekrümmt ist, siehe Abbildung 2.6. Die Krümmung der freien Flüssigkeitsoberfläche, beschrieben durch einen bestimmten Krümmungsradius R , ist dabei ähnlich gekrümmt wie das beschichtete Substrat selbst. Lediglich die eingestellte Applikationsschichtdicke s_m der Beschichtung ist auf den zugrundeliegenden Kantenrundungsradius r_K des Substrats aufzurechnen.

Dieser Sachverhalt ist ähnlich dem eines Flüssigkeitstropfens in einem Gas, beispielsweise einem Wassertropfen in Luft. Werden äußere Einflüsse, das heißt Kräfte wie die Gravitationskraft oder Reibungskraft, vernachlässigt, so bildet sich eine Flüssigkeitskugel mit volumenspezifischem Ra-

dus R aus. Grund ist die messbare Stoffgröße Oberflächenspannung σ eines definierten, nicht-mischbaren Fluidpaars, die aus mechanischer Betrachtung die linienbezogene Kraft an der Phasengrenze makroskopisch beschreibt.

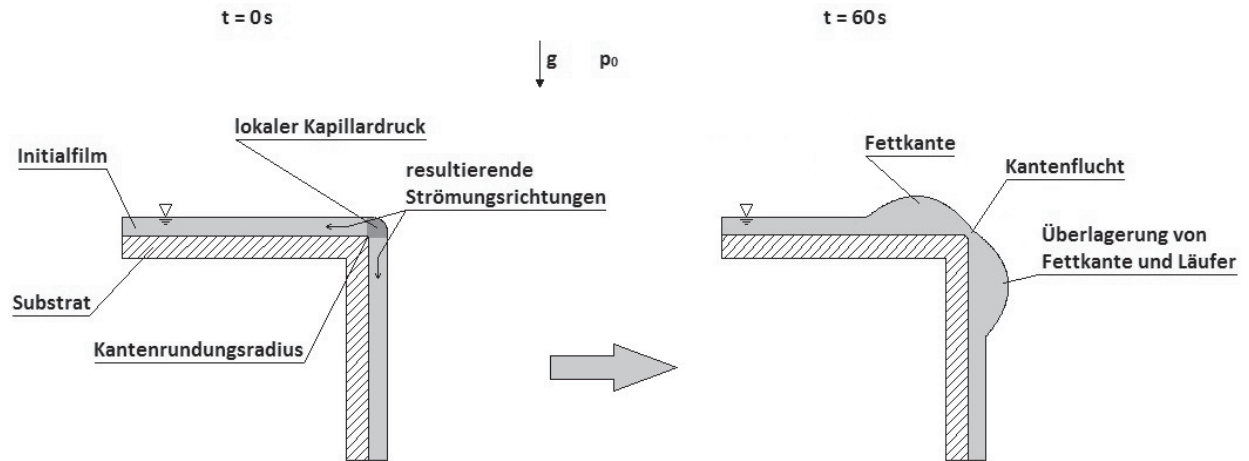


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der resultierenden Kapillardruck-getriebenen Strömung in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf gekrümmter Substratoberfläche \Rightarrow Umverteilung der Flüssigkeitsmassen

Durch die nach innen resultierende Kraftwirkung der freien Oberfläche herrscht im Inneren eines beliebigen Flüssigkeitsellipsoids ein Überdruck Δp bezüglich des Außendrucks, beispielsweise dem Luftdruck, der nach folgender Gleichung von *Young* und *Laplace* berechnet werden kann, siehe unter anderen [O+06, S96, H04]

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2.8)$$

Im Idealfall einer Kugelgestalt lautet die Gleichung aufgrund $R = R_1 = R_2$

$$\Delta p = \sigma \frac{2}{R}. \quad (2.9)$$

Dieser Überdruck, auch als Kapillardruck bezeichnet, entsteht nicht nur in einer vollständig um 360° geschlossenen Kugel beziehungsweise einem Ellipsoid, sondern auch in einem Segment der jeweiligen Gestalt. So kann beispielsweise der Kapillaritätseffekt in einer Kapillare und zwischen zwei parallelen Platten mit geringem Abstand R erklärt werden. Bei letzterem Beispiel geht ein beschreibender Radius aus obiger Gleichung gegen Unendlich, zum Beispiel $R_2 \rightarrow \infty$ und es ergibt sich für den Kapillardruck

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R}. \quad (2.10)$$

Im Fall des eingangs betrachteten Flüssigkeitsfilms auf dem beliebig gekrümmten Substrat existiert ebenso ein Bereich der freien Oberfläche, der eine Krümmung aufzeigt. Folglich muss auch