

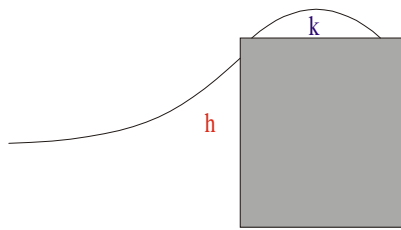
## 6. Wechselwirkung mit einem Flüssigkeitsfilm auf der kalten Thermode

Die an der kalten Thermode angebrachte Benetzungssperre verhindert im allgemeinen nur für eine kurze Zeit die Überschwemmung der Thermode. Vor allem bei größeren  $\Delta T$  und geringen Unterfüllungen  $h$  durchbricht die gegen die Kante strömende Flüssigkeit die Sperre und bildet einen Flüssigkeitsfilm auf der Thermode.

Zwar treten die Oberflächenoszillationen auch auf, wenn die Thermode nicht benetzt ist, doch ist auch bei intakter Benetzungssperre nicht auszuschließen, daß ein Bereich von weniger als 0,2 mm an der Kontaktlinie zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Thermode durch Flüssigkeit benetzt ist. Auch durch Kondensation kann sich ein dünner Flüssigkeitsfilm aus einer Mischung aus Ethanol und Wasser aus der Umgebungsluft auf der Thermode bilden. Es muß daher untersucht werden, ob eine Wechselwirkung zwischen einem solchen Flüssigkeitsfilm und der Experimentierflüssigkeit in der Küvette die beobachteten Oberflächenoszillationen erzeugt.

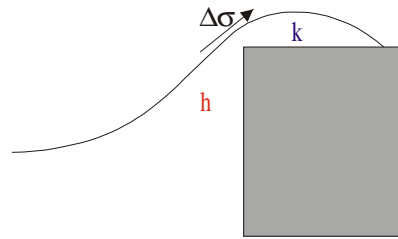
HINTZ [Hintz99] vermutet, daß ein solcher Kondensatfilm die von ihm beobachtete ROS in seinem Experiment mit Czochralski-Geometrie verursacht. Dabei geht er von folgendem Mechanismus aus:

An der kalten Thermode kondensiert Flüssigkeit. Diese wird durch die Thermode abgekühlt und hat daher eine geringere Temperatur als die Flüssigkeit im Gefäß. Kommt es zu einem Kontakt zwischen Flüssigkeit im Gefäß und Flüssigkeitsfilm, wird aufgrund der Oberflächenspannungsdifferenz Flüssigkeit aus dem Gefäß in den Kondensatfilm gezogen. Gleichzeitig fließt aus Kontinuitätsgründen etwas Flüssigkeit aus den tiefer liegenden Schichten des Kondensatfilms in das Gefäß zurück. Durch die in den Kondensatfilm strömende Flüssigkeit wird die Oberflächenform nahe der Kante verformt; die Oberfläche wird nach oben gezogen. Dabei wird die Oberfläche zu einer Schwingung angeregt, die  $180^\circ$  später dafür sorgt, daß die Oberfläche nach unten gezogen wird. Der Kontakt zwischen Kondensatfilm und Gefäßflüssigkeit reißt wieder ab und das während des Kontakts erwärmte Flüssigkeitsvolumen wird erneut durch die Thermode abgekühlt. Bei  $360^\circ$  bezüglich der Oberflächenschwingung bewegt sich die Oberfläche nahe der Thermode wieder nach oben und ein Kontakt zwischen den beiden Flüssigkeiten wird wieder hergestellt. Auf diese Weise wird der Flüssigkeitskontakt als Anregung der Oberflächenschwingung immer in Phase mit der Oberflächenschwingung ausgelöst.



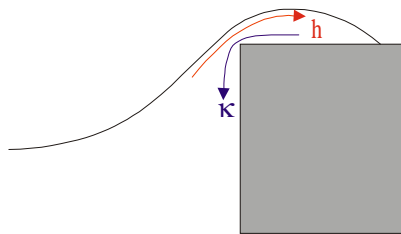
a)

Gefäßflüssigkeit und Kondensatfilm sind voneinander getrennt.



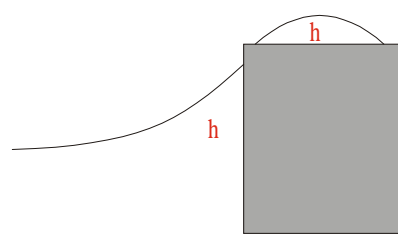
b)

Beim Kontakt der Flüssigkeitsvolumina erzeugt die Differenz der Oberflächenspannungen eine Kraft, die die Flüssigkeitsoberfläche nach oben zieht und so eine Oberflächenschwingung anregt.



c)

Gleichzeitig wird dadurch warme Flüssigkeit in den Kondensatfilm gezogen. Der Temperaturunterschied zwischen Gefäßflüssigkeit und Kondensatfilm wird abgebaut.



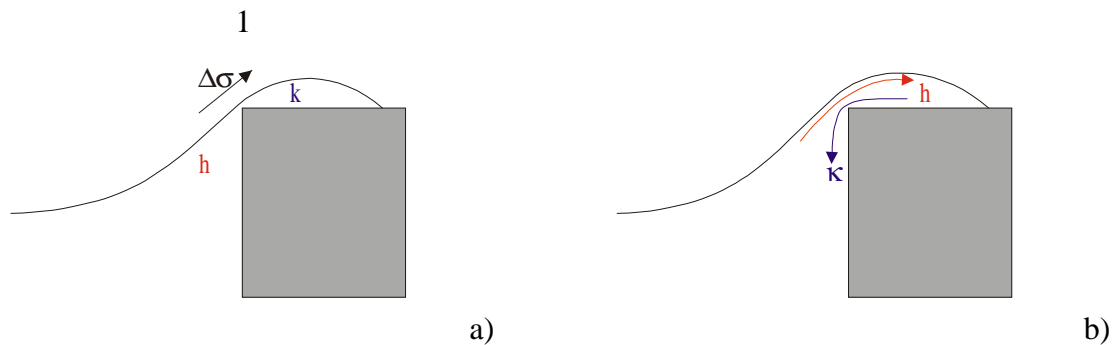
d)

Die angeregte Oberflächenschwingung zieht die Gefäßflüssigkeit wieder nach unten. Dadurch reißt der Kontakt zwischen beiden Flüssigkeiten ab und der Kondensatfilm kühlt sich ab.

**Abb. 6.1** Veranschaulichung des Kontakts zwischen Flüssigkeit in der Küvette und Kondensatfilm.

Dabei stellt sich die Frage, ob ein Kontaktabriß für die Anregung notwendig ist. Auch ein Kontaktbereich mit zu- oder abnehmender Dicke, z. B. an einer Kante, führt zu einer mehr oder weniger starken thermischen Kopplung zwischen Flüssigkeit im Gefäß und Kondensatfilm. Entsprechend dieser Kopplung wird der Kondensatfilm desto kälter werden je geringer der Kontakt zwischen Gefäß und Film ist. Dadurch wird vermehrt Flüssigkeit nach oben gezogen. Der Kontaktbereich vergrößert sich. Dabei erwärmt sich der Kondensatfilm und der Kontaktbereich wird wieder verkleinert. Ein solches Hochziehen der Oberfläche kann eine Oberflächenschwingung auslösen. Wird durch diese die Oberfläche an der Thermode erneut nach unten gezogen, bewirkt die zunehmende Temperaturdifferenz zwischen Gefäßflüssigkeit und Kondensatfilm eine entgegengesetzte Kraft, die die Oberfläche nach oben zieht. Je weiter die

Oberfläche nach oben gezogen wird, desto stärker erwärmt sich der Kondensatfilm und die aus der Differenz der Oberflächenspannungen resultierende Kraft wird geringer.



Durch die Temperaturdifferenz zwischen Volumenflüssigkeit und Kondensatfilm entsteht eine thermokapillare Kraft. Diese zieht die Oberfläche nach oben und vergrößert den Kontaktbereich zwischen beiden Flüssigkeitsvolumina.

Gleichzeitig wird dadurch warme Flüssigkeit in den Kondensatfilm gezogen. Der Temperaturunterschied zwischen Gefäßflüssigkeit und Kondensatfilm wird abgebaut.



Der Kondensatfilm erwärmt sich dabei, so daß die Temperaturdifferenz abgebaut wird. Damit verbunden ist eine Verkleinerung des Kontaktbereichs.

Der Flüssigkeitsaustausch ist beim kleineren Kontaktbereich geringer, so daß sich der Kondensatfilm erneut abkühlt.

**Abb. 6.2** Kondensatfilm, der über eine Flüssigkeitsbrücke mit der Volumenflüssigkeit verbunden ist

Unter der Voraussetzung, daß keine Phasenverschiebung zwischen der Veränderung des Kontaktbereichs und der Abkühlung bzw. Erwärmung des Kondensatfilms existiert (unendlich kleines Kondensatvolumen), ist der beschriebene Effekt nicht in der Lage die bei einer Oberflächenschwingung auftretende Auslenkung der Oberfläche zu verstärken und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Erfolgt die Abkühlung bzw. Erwärmung des Kondensatfilms der Auslenkung der Oberfläche um  $90^\circ$  phasenverschoben bedeutet dies, daß die Oberflächenspannungsdifferenz noch erhalten bleibt, während die Oberfläche verformt wird. Umgekehrt vergrößert sich bei einer Abwärtsbewegung der Oberfläche die Differenz der Oberflächenspannungen erst, wenn die Oberflächenschwingung bereits ihren unteren

Umkehrpunkt erreicht hat. Stimmen die Zeitkonstanten der Oberflächenschwingung und der thermischen Trägheit des Kondensatfilms überein, kann es so zu einer Anregung einer Oberflächenschwingung kommen.

Da die thermische Trägheit des Kondensatfilms vom Kondensatvolumen und der benetzten Oberfläche der Thermode abhängt, ist das Auftreten eines solchen Effekts an die exakten Parameter des Kondensatfilms gebunden und unwahrscheinlich. Existiert ein vollständiger Kontaktabriß, tritt die auftretende Oberflächenspannungsdifferenz nur auf, wenn die Oberfläche nach oben ausgelenkt ist. Die auftretende Kraft ist bezüglich der Oberflächenschwingung asymmetrisch und nichtlinear und ist unabhängig von der Thermalisierungszeit des Kondensatfilms in der Lage, eine Oberflächenoszillation zu verstärken.

Der beschriebene Mechanismus hat folgende Eigenschaften:

- Mit zunehmender angelegter Temperaturdifferenz  $\Delta T$  vergrößert sich der Unterschied zwischen den Oberflächenspannungen im Gefäß und im Kondensatfilm. Entsprechend steigt die auf die Oberfläche ausgeübte Kraft und damit die Amplitude einer Oberflächenschwingung linear mit  $\Delta T$ . Eine kritische Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{krit.}} > 0$  unterhalb der keine Oberflächenschwingung einsetzt existiert nicht.
- Die Oberflächenschwingung kann nur existieren, wenn eine Meniskusform vorhanden ist, die sowohl einen Kontakt als auch eine Trennung zwischen Gefäßflüssigkeit und Kondensatfilm ermöglicht. Dies ist in einem Bereich zwischen einer kritischen Unterfüllung  $h_{\text{krit.}}$  und einer maximalen Unterfüllung  $h_{\text{max.}}$  gegeben. Die Differenz zwischen beiden Werten entspricht der Amplitude  $A_{\text{ss}}$  der Oberflächenschwingung; der Mittelwert der Unterfüllung  $h_{\text{Abriß}}$ , bei der der Kontakt zwischen beiden Flüssigkeiten abreißt:

$$h_{\text{krit.}} = h_{\text{abriß}} - A_{\text{ss}}/2$$

und

$$h_{\text{max.}} = h_{\text{abriß}} + A_{\text{ss}}/2.$$

- Mit zunehmender mittlerer Temperatur sinkt  $d\sigma/dT$  und damit die Amplitude der Oberflächenschwingung. Diese Änderung ist jedoch klein gegenüber  $d\sigma/dT$ , so daß die Änderung der Amplitude kleiner ausfallen dürfte, als von HINTZ [Hintz99] erwartet.

- Je schneller bei einem Kontakt beider Flüssigkeiten der Kondensatfilm erwärmt wird, desto kürzer bleibt die Oberflächenspannungsdifferenz erhalten. Je größer die thermische Trägheit des Kondensatfilms, desto größer ist die Amplitude einer angeregten Oberflächenschwingung. Wie schnell sich der Kondensatfilm erwärmt hängt vom Volumen des Kondensatfilms ab. Umgekehrt ist die Oberflächenspannungsdifferenz abhängig von der Temperatur des Kondensatfilms im Moment des Kontakts und damit von der Stärke der Abkühlung des Kondensatfilms während beide Flüssigkeiten nicht verbunden sind. Je länger die Thermalisierungszeit des Kondensatfilms ist, desto kleiner ist die Amplitude der Oberflächenschwingung. Die Zeit, die zur Abkühlung des Kondensatfilms benötigt wird, hängt von der Filmstärke ab. Beide Effekte lassen erwarten, daß die Oszillationsamplitude sowohl vom Volumen des Kondensatfilms als auch von der durch ihn benetzten Fläche abhängig ist.

Der beschriebene Mechanismus scheint gut geeignet, um die bei HINTZ auftretende ROS zu erklären. Die sich aus dem Mechanismus ergebenden Erwartungen stimmen gut mit den Beobachtungen überein:

- HINTZ beobachtet ein Ansteigen der Amplitude der ROS mit zunehmender Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , jedoch keine kritische Temperaturdifferenz.
- Es existiert eine kritische Meniskusform unterhalb der keine ROS auftritt.
- Die Schwingungsamplitude ist von der Kondensationsrate und damit vom Volumen der kondensierten Flüssigkeit abhängig. Entgegen der Erwartung nimmt die Schwingungsamplitude mit steigender Kondensationsrate ab.

Geht man davon aus, daß auch im Fall einer intakten Benetzungssperre des Experiments dieser Arbeit ein nur wenig ausgedehnter oder dünner Flüssigkeitsfilm auf der kalten Thermode existiert, ist der beschriebene Mechanismus auch auf die in dieser Arbeit verwendete Küvette übertragbar. Vergleicht man die aus dem Mechanismus abgeleiteten Effekte mit den Messungen an der Küvette, ergeben sich Widersprüche.

Nach dem oben beschriebenen Mechanismus existiert kein kritisches  $\Delta T$ . Die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenschwingungen treten erst ab einer kritischen angelegten Temperaturdifferenz auf (Kap. 4.4).

Ist die Benetzungssperre an der kalten Thermode überflutet, kommt es bei einer Unterfüllung von  $h \sim 1,8..2,0$  mm (das entspricht einem Kontaktwinkel von etwa  $70^\circ$ ) zu einem Abriß von der Kante der Thermode und damit zu einem Abriß der Kommunikation mit dem Kondensatfilm. Bei einer maximalen Oszillationsamplitude von 0,4 mm Spitze-Spitze ist mit einer kritischen Unterfüllung von  $h_{\text{krit.}} = 1,6..1,8$  mm und einer maximalen Unterfüllung von  $h_{\text{max.}} = 2,0..2,2$  mm zu rechnen. Beobachtet wurden die Oberflächenoszillationen bereits ab einer Unterfüllung von  $h \sim 1$  mm. Der Bereich, in dem die Oberflächenoszillationen auftreten ist deutlich größer als die Amplitude der Oberflächenschwingung (vgl. Kap. 4.5).

Der beschriebene Mechanismus löst eine Schwingung aus, deren Knotenlinie parallel zur Thermode, in y-Richtung, verläuft; Mode  $n=1$ . In der Küvette wurden auch Oberflächenoszillationen in x-Richtung (Mode  $m=2$ ) und entlang der Diagonalen (Mode  $k=1, l=1$  und  $k=3, l=3$ ) beobachtet. Die Auslösung solcher Oszillationen durch den beschriebenen Mechanismus ist möglich, da diese Schwingungen an beliebiger Position bezüglich der y-Achse eine periodische Veränderung der Meniskusform ergeben. Zwischen verschiedenen y-Positionen unterscheiden sich jedoch Amplitude und Phase. Gleiches gilt für die Grundschiwingung  $m=1$  der Flüssigkeitsoberfläche in der Küvette, die jedoch nicht beobachtet wurde. Das Amplitudenverhältnis zwischen Mode  $n=1$  und Mode  $m=2$  beträgt ungefähr 7:1, zwischen Mode  $n=1$  und den Moden  $k=1, l=1$  und  $k=3, l=3$  ungefähr 100:1. Der Antrieb der Oszillation würde also fast ausschließlich die Mode  $n=1$  auslösen und ist immer phasenrichtig zu dieser Mode. In keinem Fall tritt die Differenz der Oberflächenspannungen phasenverschoben zur Mode  $n=1$  auf, wie es zur Anregung einer weiteren, überlagerten Schwingung nötig ist. Der beschriebene Mechanismus ist nicht in der Lage, mehrere überlagerte Schwingungsmoden anzutreiben. Wie in Kapitel 4.5 gezeigt, ist Mode  $m=2$  nicht durch parametrische Resonanz mit der Mode  $n=1$  erzeugt sondern tritt unabhängig von ihr auf.

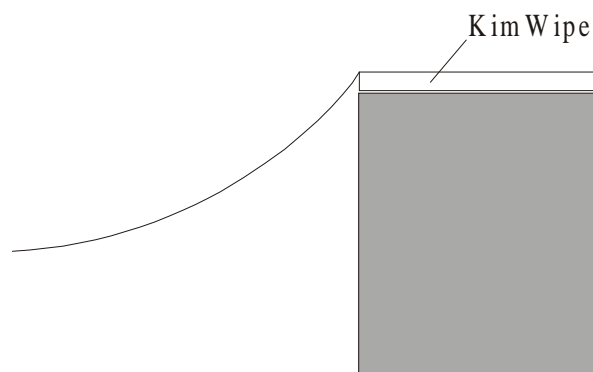
Die Oberflächenoszillation wurde sowohl bei intakter als auch bei durchbrochener Benetzungssperre beobachtet. Eine Veränderung der Schwingungsamplitude wurde dabei nicht gemessen, das heißt die Schwingungsamplitude ist unabhängig von Volumen und Ausdehnung des Kondensatfilms. Aus dem beschriebenen Mechanismus ergibt sich eine Abhängigkeit.

Bei Veränderung der Küvettegeometrie (Kap. 4.3) und bei der Untersuchung des Einflusses der Unterfüllung (Kap. 4.5) wurde eine deutliche Abhängigkeit der Oszillationsamplitude von der Resonanzfrequenz der Oberfläche beobachtet. Im Widerspruch dazu wird aus dem beschriebenen Mechanismus eine Unabhängigkeit der Schwingungsamplitude von der Resonanzfrequenz erwartet. Eine Abhängigkeit der Schwingungsamplitude von der Resonanzfrequenz der Oberfläche wird erwartet, wenn es zu keinem Abriß des Kontakts zum Kondensatfilm kommt. In

diesem Fall ist jedoch eine starke Abhängigkeit vom Flüssigkeitsvolumen im Kondensatfilm zu erwarten.

Die Amplitudenentwicklung der Oberflächenoszillationen  $k=1, l=1$  und  $k=3, l=3$  bei Erhöhung der angelegten Temperaturdifferenz entsprechen nicht den Moden  $n=1$  und  $m=2$ . Dies legt die Vermutung nahe, daß mindestens zwei unterschiedliche Ursachen für die Oszillationen verantwortlich sind.

Um zu untersuchen, ob ein, auch bei intakter Benetzungssperre eventuell vorhandener, sehr dünner Kondensatfilm einen Einfluß auf die Oberflächenoszillation hat, wurde mit einem feinporigen Tuch beim Auftreten der Oberflächenoszillation der nicht benetzte Bereich der kalten Thermode abgewischt. Dabei wird ein vorhandener Kondensatfilm für wenige Sekunden entfernt. Eine Veränderung der Oszillationsamplitude wird dabei nicht beachtet, das heißt es wird kein Einfluß eines Kondensatfilms auf die Oberflächenschwingung beobachtet. Dabei konnte jedoch ein Bereich von etwa 0,1...0,2 mm direkt an der Kante der Thermode nicht abgewischt werden. Ein Einfluß eines Kondensatfilms in diesem Bereich ist nicht auszuschließen, aber unwahrscheinlich.



**Abb. 6.3** Im Bereich des Kondensatfilms angebrachtes KimWipe-Papier

HINTZ beschreibt ein Experiment, in dem die Oberflächenoszillation dadurch unterdrückt wird, daß die kalte Thermode im Bereich der Kondensatbildung mit saugfähigem Papier (*KimWipe*-Papier) umwickelt wird. Er führt dies darauf zurück, daß die Bildung eines Kondensatfilms unterdrückt wird. An der Küvette wurde deshalb ein ähnliches Experiment durchgeführt, in dem *KimWipe*-Papier in unterschiedlicher Anzahl der Lagen und damit unterschiedlicher Stärke im Bereich des Kondensatfilms auf der Thermode angebracht wurde.

Dabei kommt es zu einer starken Überflutung der Thermode. Obwohl der Flüssigkeitsaustausch durch das Papier stark beeinflusst wird, tritt die Oberflächenschwingung auf. Je nach Stärke der aufgetragenen *KimWipe*-Lagen  $d_{\text{Papier}}$  verändert sich die kritische Unterfüllung  $h_{\text{krit.}}$ . Bezieht man die Unterfüllung  $h_{\text{Papier}}$  auf die Oberkante der Papierlage, tritt die Oberflächenoszillation bei der Unterfüllung  $h_{\text{krit.}}^{\text{Papier}}$  auf, die ungefähr um  $d_{\text{Papier}}$  größer ist als  $h_{\text{krit.}}$ :

$$h_{\text{krit.}}^{\text{Papier}} \sim h_{\text{krit.}} + d_{\text{Papier}}.$$

Die maximale Unterfüllung  $h_{\text{max.}}^{\text{Papier}}$ , bei der die Oszillation auftritt bleibt unverändert. Durch genügende Lagen des Papiers ist es möglich die kritische Unterfüllung soweit zu vergrößern, daß  $h_{\text{krit.}}^{\text{Papier}} > h_{\text{max.}}^{\text{Papier}}$  ist und die Oberflächenoszillation vollständig unterdrückt wird. Bei genauer Beobachtung des Meniskusbereichs erkennt man, daß die Oberflächenoszillation dann auftritt, wenn das im Meniskus eingeschlossene Volumen weitgehend Kontakt zur eigentlichen Thermode hat. Eine mögliche Erklärung ist, daß das Papier als thermischer Isolator dient und die thermische Ankopplung zwischen oberflächennaher Flüssigkeit in der Küvette und der Thermode verhindert. Wird die Oberfläche abgesenkt, verbessert sich diese Ankopplung und der Temperaturgradient an der Flüssigkeitsoberfläche steigt.

In diesem Kapitel wurde das von HINTZ vorgeschlagene Modell zur Anregung von Oberflächenoszillationen aufgegriffen. Das entwickelte Modell geht von einer phasenrichtigen Vereinigung der Volumenflüssigkeit der Küvette und einem Kondensatfilm auf der Oberfläche einer Thermode aus. Die dabei auftretenden Differenzen der Oberflächenspannungen regen die Oberflächenoszillation an.

Die Aussagen des Modells passen gut auf die von HINTZ beobachtete ROS.

Das Verhalten der in dieser Arbeit beobachteten Oberflächenoszillationen widerspricht dem Modell jedoch in folgenden Punkten:

- Die hohe Modenzahl der Oberflächenoszillationen kann im beschriebenen Mechanismus nicht auftreten,
- die beobachtete Abhängigkeit der Oszillationsamplitude von der Resonanzfrequenz der Oberfläche tritt im Modell nicht auf,
- das Modell macht falsche Voraussagen über die kritischen Kontaktwinkel des Meniskus und

- nach den Modellvorstellungen tritt die beobachtete kritische Temperaturdifferenz nicht auf.

Versuche mit saugfähigem Papier gaben keinen zwingenden Hinweis auf die Existenz eines für den beschriebenen Mechanismus notwendigen Kondensatfilms.