
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Mathematik und Physik
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Partikelbasierte Simulationsmethoden in
Pulvertechnologie und Nanofluidik



Björn Henrich

18. Dezember 2007

Dekan: Prof. Dr. Jörg Flum
Erstgutachter: PD Dr. Michael Moseler
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jens Timmer
Tag der Disputation: 18. Dezember 2007

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

- B. Henrich, M. Moseler and H. Riedel.
Particle methods in powder technology,
in *Computational Science and High Performance Computing II*, Springer,
243-251, 2006
- B. Henrich, A. Wonisch, T. Kraft, M. Moseler and H. Riedel.
Simulations of the influence of rearrangement during sintering,
Acta Materialia **55**, 753-762, 2007
- B. Henrich, C. Cupelli, M. Moseler and M. Santer.
An adhesive DPD wall model for dynamic wetting,
Europhys. Lett. **80**, 60004, 2007
- C. Cupelli, B. Henrich, T. Glatzel, R. Zengerle, M. Moseler and M. Santer.
Dynamic capillary wetting studied with dissipative particle dynamics,
eingereicht bei New J. Phys.
- B. Henrich, C. Cupelli, M. Santer and M. Moseler.
Continuum concepts for nanocapillarity,
in Vorbereitung

*Die Neigung der Menschen, kleine Dinge für wichtig zu halten,
hat sehr viel Großes hervorgebracht.*

Georg Christoph Lichtenberg, 1742-1799

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Eine kurze Übersicht über Partikelmethoden	11
3	Pulvertechnologische Anwendungen	17
3.1	Die Erzeugung amorpher Strukturen	18
3.2	Pressen	22
3.3	Sintern	27
3.3.1	Das Modell	27
3.3.2	Trägheitslose Dynamik	30
3.3.3	DEM-Simulationen	33
3.3.4	Rissausbreitung	37
3.4	Die Ausdehnung amorpher Körper	39
4	Kapillarphänomene mit Dissipativer Teilchendynamik	41
4.1	Dissipative Teilchendynamik	42
4.2	Die Modellierung der Wände	47
4.3	Der dynamische Kontaktwinkel	54
4.4	Kapillare Befülldynamik	63
5	Nanoskopische Effekte in kapillaren Benetzungsprozessen	69
5.1	Das Modell	71
5.2	Kapillare Befülldynamik	74
5.3	Molekulare Prozesse an der Kontaktlinie	81
5.4	Der dynamische Kontaktwinkel	88
6	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	103

Kapitel 1

Einleitung

Computersimulationen erlauben die mathematische Berechnung physikalischer oder technischer Prozesse auf modernen Rechensystemen [1, 2]. Hatten noch die Pioniere dieser Methode während des Manhattan-Projektes mit den limitierten Rechenmöglichkeiten zu kämpfen, so befindet sich die heutige Forschung diesbezüglich in einer wesentlich komfortableren Lage. Aufgrund der stürmischen Entwicklung der Computertechnologie stehen heute ausreichend Rechenleistung und Speicherkapazität zur Verfügung, reale Prozesse im Rechner nachzubilden.

Damit einhergehend haben sich Computersimulationen zu einem unverzichtbaren Instrumentarium der naturwissenschaftlichen und technischen Forschung entwickelt, deren Einsatzgebiet die Grenzen traditioneller Physik längst überschritten hat und in zunehmendem Maße einen Brückenschlag zu komplexen, oft interdisziplinären, Systemen erlaubt. Typische Anwendungen, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, finden sich dabei in den Materialwissenschaften [3], Klimatologie [4], Quantenchemie [5] und Biophysik [6].

Einen breiten Raum unter den Simulationsmethoden nehmen dabei die auch dieser Arbeit zugrunde liegenden Partikelmethoden ein; prominenteste physikalische Anwendungsfelder hierfür sind Festkörperphysik, Fluidodynamik, Biophysik und Astrophysik [2]. In der Physik hat sich der computerbasierte Zugang zu einem eigenständigen Standbein neben analytischer Theorie und experimentellem Zugang entwickelt. Im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten klassischen Vielteilchensysteme steht die komplette das System charakterisierende Information zur Verfügung, die in dieser Form weder Theorie noch Experiment zu liefern vermag. In Verbund mit streng definierten Bedingungen erlaubt dieser Zugang neuartige Einsichten in physikalische Prozesse.

Neben der wissenschaftlichen Bedeutung stehen hinter dem computerbasierten Zugang auch zunehmend wirtschaftliche Interessen. Zuverlässige Simulationen von Prozessschritten helfen der Industrie, den teilweise teuren Herstellungsprozess besser zu verstehen und demzufolge geeignet beeinflussen zu können;

hiermit können Entwicklungskosten gesenkt und Produktionszyklen verkürzt werden. In dieser Arbeit werden mit dem Pressen und dem Sintern zwei Prozessschritte in der komplexen Herstellung von pulvertechnologischen Bauteilen beleuchtet, die bereits heute die komplette Industrie durchdringen und denen eine wirtschaftlich glänzende Zukunft prognostiziert wird [7]. Der zugehörige Herstellungsprozess erlaubt eine Maßschneidung für die spätere Verwendung [8]. Diesem muss allerdings besondere Beachtung geschenkt werden: Keramiken sind im Allgemeinen plastisch sehr wenig verformbar, was eine inhärente Sprödigkeit zur Folge hat. Bereits kleine Defekte können sich daher festigkeitsbestimmend auswirken, und insbesondere diejenigen Defekte sind von besonderer Bedeutung, welche die Bildung und Ausbreitung von Rissen begünstigen. Hierzu gehören alle Arten von Gefügeinhomogenitäten, Poren und Mikrorisse. Vor diesem Hintergrund sind aussagekräftige Simulationen auch in der Industrie ein gefragtes Gut.

Die Simulationen von pulvertechnologischen Prozessschritten erstrecken sich vornehmlich auf die kontinuumsmechanische Ebene. Hierbei ist es beispielsweise durch Implementierung eines geeigneten konstitutiven Sintergesetzes in ein Finite-Elemente Programm möglich, unterschiedliche Schwindung aufgrund von Gravitation oder inhomogener Gründichte selbst für kompliziert geformte Bauteile vorherzusagen [9, 10]. Im Rahmen dieses Zugangs besteht jedoch keine Möglichkeit, den Umgruppierungsprozess der Körner untereinander zu beschreiben. Für die Bewegung der einzelnen Körner liegt stattdessen die Taylor-Bishop-Hill-Annahme zugrunde [11, 12]: Jedes Korn bewegt sich gemäß der makroskopischen Verzerrung, was im amorphen Pulverhaufwerk lediglich eine erste Näherung darstellt. In den kontinuumsmechanischen Ansätzen wird den Umordnungseffekten gelegentlich durch einen Anpassungsparameter Rechnung getragen, der die vorhergesagten Schwindungsraten korrigiert [13]. Kürzliche Fortschritte in der Röntgenmikrotomographie erlauben zudem die Beobachtung von Umgruppierungseffekten bei Metallpulvern auf der Kornskala [14]. Vor diesem Hintergrund stellt ein partikelbasierter Zugang, in der Ingenieursgemeinschaft als DEM (von engl. Discrete Element Method) bezeichnet [15], eine willkommene Ergänzung dar; in diesem werden Umordnungsphänomene automatisch berücksichtigt. Darüber hinaus kann mit diesem Verfahren auch eine Gefügevorschau erfolgen und insbesondere das wichtige Phänomen der Rissausbreitung studiert werden. Diesem Themenkreis widmet sich das dritte Kapitel.

Die partikelbasierte Simulation pulvertechnologischer Prozesse setzt eine massive Ausdünnung der atomaren Freiheitsgrade voraus. Dies ist auch der Leitgedanke des nachfolgenden Kapitels, in dem eine generische Methode zur Simulation von einfachen und komplexen Flüssigkeiten hinsichtlich kapillarer Phänomene untersucht wird. Eng verbunden mit dieser Thematik ist das Verhalten von Flüssigkeiten in engen Kanälen und um kleine Objekte, was vor dem Hintergrund bioanalytischer Fragestellungen in den letzten Jahren eine beträchtliche

Forschungsaktivität erfahren hat und zu dem neuen interdisziplinären Forschungsgebiet Nanofluidik [16] geführt hat. Nanofluidische Anwendungen erlauben beispielsweise die Konstruktion von entropischen Fallen [17, 18, 19] zur Lokalisation einzelner DNA-Moleküle und die Untersuchung an einzelnen DNA-Molekülen bis hin zur Bestimmung der Basensequenz [20].

Nähert man sich von der Simulationsseite diesen Fragestellungen, so ist eine atomistische Beschreibung aufgrund der mesoskopischen Dimensionen der betreffenden Systeme meist nicht möglich: Skalenübergreifende Systeme aus dem Bereich der Weichen Materie erfordern eine massive Ausdünnung der Freiheitsgrade [21]. In diesem Bereich finden sich oftmals Flüssigkeitspartikelmodelle [22], deren Bestandteile, anschaulich gesprochen, einem Cluster realer Moleküle entsprechen. Obwohl es rigorose Ableitungen der Kräfte zwischen den Partikeln gibt, die bei der molekularen Beschreibung beginnen [23, 24], wird zumeist auf Zugänge zurückgegriffen, die weniger Computerressourcen in Anspruch nehmen. Unter diesen stellt die Dissipative Teilchendynamik (engl. Dissipative Particle Dynamics, DPD) [25, 26, 27] ein weit verbreitetes Simulationswerkzeug dar. Mit diesem Ansatz konnte eine Reihe von Systemen aus dem Bereich der Weichen Materie simuliert werden. Hierzu gehörten verdünnte Polymerlösungen [28], Polymer-schmelzen [29, 30, 31], Membrane [32] und kolloidale Suspensionen [33, 34]. Wenig Beachtung wurde jedoch im Rahmen dieses Zugangs einer korrekten Beschreibung von Phasengrenzflächen, insbesondere einer artefaktlosen Beschreibung von Wänden, und Kapillareffekten geschenkt, die bei der Fluidodynamik in mikro- und nanoskopischen Systemen aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen verstärkt an Bedeutung gewinnen. In diese Lücke stößt das vierte Kapitel dieser Arbeit.

Der generische Zugang im Rahmen von Flüssigkeitspartikelmodellen erlaubt keine Auflösung atomarer Prozesse. Dies ist dem abschließendem Kapitel vorbehalten. Gegenstand dieses Abschnittes ist erneut die kapillare Benetzung und, damit eng verbunden, die Physik sich bewegender Kontaktlinien, die in den letzten Jahrzehnten sowohl experimentell [35, 36, 37, 38, 39], theoretisch [40, 41, 42] als auch von der Simulationsseite [43, 44] viel Aufmerksamkeit erfuhr. Die Kontroverse kreist in erster Linie um den Umstand, dass die sonst an festen Grenzflächen angenommene Randbedingung der Navier-Stokes Gleichung des verschwindenden Schlupfes an der Kontaktlinie zu einer divergierenden viskosen Energiedissipation führen würde [45]. Dieses physikalisch unrealistische Verhalten wird auch als Huh-Scriven Paradoxon bezeichnet. Der Ausweg besteht in der Einbeziehung atomarer Details, die bis zu einem gewissen Grad die makroskopische Hydrodynamik beeinflussen [46]. Über die Relevanz der vorgeschlagen Prozesse steht jedoch eine abschließende Klärung bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt aus [47, 48]. Erschwert wird die Forschung in diesem Gebiet durch die Vielzahl der anzutreffenden Systeme und die teilweise unzureichenden Charakterisierungen der Ober-

flächen [49].

Vor diesem Hintergrund bieten sich zur Klärung von Benetzungsprozessen und der Auflösung der an der Kontaktlinie anzutreffenden physikalischen Mechanismen groß angelegte atomistische Molekulardynamik-Simulationen an. Anhand eines realistischen Systems wird dieser Weg im letzten Kapitel dieser Arbeit besprochen. In diesem wird ein in dieser Detailtreue bis zum heutigen Tage ausstehender Blick auf kapillare Benetzungsprozesse geworfen, der eine quantitative Bestimmung atomistischer Prozesse an der Kontaktlinie ermöglicht. Unter Zuhilfenahme dieser Effekte werden Erweiterungen bestehender kontinuumsmechanischer Modelle vorgestellt, die die Simulationsergebnisse zu beschreiben vermögen. Insbesondere zeigt sich hierbei, dass ein Term, der in der Literatur in diesem Zusammenhang bisher keine Beachtung erfuhr, wesentlich das Verhalten von Flüssigkeiten in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie prägt. Mit dem besagten Term ergibt sich auch eine zwanglose Auflösung des Huh-Scriven Paradoxons. Am Beginn der Arbeit steht jedoch ein kurzer Abriss der verwendeten Methodik.

Kapitel 2

Eine kurze Übersicht über Partikelmethoden

Dieses Kapitel stellt die gemeinsame Klammer dieser Arbeit, die Methodik, vor. Auch wenn im spezifischen Zusammenhang der beiden nachfolgenden Kapitel andere Begriffe für die angewandte Simulationsmethode üblich sind, so handelt es sich doch essentiell um klassische Molekulardynamik (MD). Diese Methode nahm 1957 ihren Anfang [50] und in der Zwischenzeit sind eine Reihe von systemspezifischen Spezifikationen entwickelt worden, die an dieser Stelle nicht dargelegt werden sollen. Hierfür sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen, wie sie z.B. in den Referenzen [51, 52, 2] gefunden werden kann. In diesem Kapitel sollen lediglich die für die Arbeit relevanten Punkte in knapper Form vorgestellt werden.

Unter Molekulardynamik wird die Lösung von mechanischen Bewegungsgleichungen für ein aus N Teilchen¹ bestehendes System verstanden. Die Simulation findet zumeist in einem rechteckigen Simulationsgebiet (MD-Box) der Größe $\Omega = [0, L_1] \times [0, L_2] \times [0, L_3]$ mit den Seitenlängen L_1 , L_2 und L_3 statt. Die Bedingungen an den Rändern hängen dabei von dem spezifischen System ab. In dieser Arbeit werden neben freien auch periodische Randbedingungen verwendet. Bei Letzteren wird das System durch periodische Fortsetzung auf ganz \mathbb{R}^3 ausgedehnt. Teilchen, die auf der einen Seite die MD-Box verlassen, werden auf der anderen dem System wieder zugefügt. In diesem Sinne wechselwirken auch Teilchen an gegenüberliegenden Rändern miteinander. Auf diese Weise können sowohl die beschränkte Größe des Systems als auch Oberflächeneffekte außer Kraft gesetzt werden. In periodischen Systemen wie Kristallen stellen periodische Randbedingungen einen natürlichen Zugang dar. Bei den nachfolgend be-

¹Die Begriffe "Teilchen" und "Partikel" werden in dieser Arbeit synonym für die Bestandteile der Simulationen verwendet.

trachteten amorphen Systemen ist es wichtig, dass die Seitenlänge der MD-Box wesentlich größer als die Nahordnung des betreffenden Systems ist.

Was unter einem Teilchen zu verstehen ist, variiert in dieser Arbeit von Kapitel zu Kapitel. Im nachfolgenden Kapitel wird hierunter ein Korn des pulvertechnologischen Haufwerks verstanden. Im Rahmen der Dissipativen Teilchendynamik ist ein Teilchen nicht genauer spezifiziert; es kann als ein Cluster mehrerer Flüssigkeitsmoleküle angesehen werden. Im letzten Kapitel stellen dann die Teilchen reale Atome bzw. Atomgruppen dar, die klassisch behandelt werden können; die Freiheitsgrade der Elektronen, die quantenmechanisch behandelt werden müssten, werden hierbei durch ein effektives Potential zwischen den Atomen bzw. Atomgruppen berücksichtigt. Dies stellt den Anwendungsbereich der Molekulardynamik im eigentlichen Sinne dar. Allerdings brauchen die Teilchen, wie es der Begriff suggeriert, nicht klein sein. Im astrophysikalischen Kontext können hierunter ganze Galaxien, beschrieben durch ihren Schwerpunkt, zu verstehen sein.

Ziel jeglicher partikelbasierter Simulationen ist die Berechnung von strukturellen, thermodynamischen, elektrischen- und Transportgrößen sowie von dynamischen Prozessen. Jedes Punktteilchen i des Vielteilchensystems wird hierbei durch seine Masse m_i , seinen Ortsvektor \mathbf{r}_i und seine Geschwindigkeit \mathbf{v}_i (bzw. seinen Impuls $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$) beschrieben. Die Beschleunigung des Teilchens i , $\ddot{\mathbf{r}}_i$, ergibt sich aus dem Zweiten Newtonschen Axiom:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{F}_i die auf das Teilchen wirkende Kraft. Liegen in dem System lediglich paarweise Wechselwirkungen vor und unterliegt es zudem einer äußeren Kraft \mathbf{F}_i^{ext} , so läßt sich \mathbf{F}_i gemäß

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_i^{ext} \quad (2.2)$$

schreiben. Die Variable j läuft dabei über alle weiteren Teilchen des Vielteilchensystems; \mathbf{F}_{ij} ist dabei die von dem Teilchen j auf das Teilchen i wirkende Kraft. Sofern die in dem System wirkenden Kräfte konservativ sind, läßt sich die auf das Teilchen i wirkende Kraft auch wie folgt schreiben:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U_{pot}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{j \neq i}^N U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{i=1}^N U^{ext}(\mathbf{r}_i). \quad (2.3)$$

Die potentielle Energie U_{pot} kann dabei als die Summe von Einteilchenbeiträgen U^{ext} aufgrund von externen Feldern und, weiterhin Paarwechselwirkungen vor-

ausgesetzt, von Zweiteilchenbeiträgen U geschrieben werden. Im Falle konservativer Kräfte ist die Gesamtenergie

$$E = E_{kin} + U_{pot} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{v}_i^2 + U_{pot} \quad (2.4)$$

eine Erhaltungsgröße: $dE/dt = 0$. Hierdurch wird das mikrokanonische (NVE)-Ensemble der statistischen Mechanik realisiert. Dies stellt die gebräuchlichste Form der MD-Simulationen dar. Sofern in dieser Arbeit andere Ensembles genutzt werden, wird auf die Darstellung Gl. (2.2) zurückgegriffen; beispielsweise stellt das im Rahmen der Dissipativen Teilchendynamik verwendete Ensemble im vierten Kapitel das kanonische (NVT) dar.

In dieser Arbeit werden ausschließlich kontinuierliche Potentiale verwendet; Systeme harter Kugeln beispielsweise, bei denen eine Wechselwirkung nur im Moment des Zusammenstoßes erfolgt, werden nicht betrachtet. Eine Standardmethode zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen wie Gl. (2.1) besteht in einem finite Differenzen Ansatz. Gegeben sei das System zu dem Zeitpunkt t_0 . Basierend auf den das System zu diesem Zeitpunkt charakterisierenden Werten wird der Zustand des Systems für einen nachfolgenden Zeitschritt t , der sich durch Addition eines kleinen zeitlichen Inkrements ergibt ($t = t_0 + \delta t$), vorhergesagt. δt muss hinreichend klein genug gewählt werden. Als Beispiel mag hier eine atomistisch simulierte Flüssigkeit dienen. δt muss dann klein gegenüber einer molekularen Zeitkonstante sein; größenordnungsmäßig ergibt sich diese als der Durchmesser eines Moleküls dividiert durch dessen Geschwindigkeit. Für die in atomistischen Simulationen häufig verwendeten Lennard-Jones-Potentiale, siehe Gl. (2.7), ergibt sich ein notwendiger Zeitschritt von einigen Femtosekunden. Durch eine genügend hohe Anzahl an Zeitschritten, typischerweise 10^6 , lässt sich die gewünschte Simulationsdauer realisieren.

Hierzu gibt es eine Reihe von Algorithmen. Zuvor soll an die zwei vorrangigen Ziele von MD-Simulationen erinnert werden. Zum einen bedarf es einer exakten Lösung der Bewegungsgleichungen für Zeiten in der Größenordnung von interessierenden Korrelationszeiten. Hiermit wird eine Berechnung von zeitlichen Korrelationsfunktionen ermöglicht, die im Rahmen der linearen Antworttheorie eine Berechnung von Transportkoeffizienten erlauben [53]. Zum anderen muss, bei Simulationen im NVE Ensemble, die Energie erhalten sein. Nur so können korrekte Ensemble-Erwartungswerte berechnet werden. Wenig Beachtung muss hingegen einzelnen langzeitlichen Teilchentrajektorien geschenkt werden. Diese sind auch bedeutungslos: Infolge der Ljapunov-Instabilitäten der Trajektorien bewirken schon kleinste Abweichungen in den Geschwindigkeiten veränderte Winkel bei den nachfolgenden Stößen, was zu einem exponentiellen Abweichen der einzelnen Trajektorien in der Zeit führt.

In MD-Simulationen ist die Kraftberechnung die mit Abstand aufwändigste Komponente. Hier hinter tritt der zeitliche Aufwand für den Propagationsalgorithmus deutlich zurück. Diese basieren allesamt auf Taylorentwicklungen der entsprechenden Orte, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen. Im Gegensatz zu Gasen weisen die nachfolgend betrachteten Systeme eine hohe Teilchendichte auf; die einzelnen Teilchentrajektorien werden hierbei massiv durch Teilchen in ihrer unmittelbaren Umgebung beeinflusst. Aufwändige Prediktorschritte, bei denen die Umgebung nicht einbezogen wird, weisen daher keine Verbesserung gegenüber denen mit niedriger Ordnung in δt auf. Korrektorschritte sind mit einem erheblichen numerischen Aufwand verbunden, da hierbei die Teilchenabstände, wie auch bei der Kraftberechnung, benötigt werden. Aus diesen Gründen haben sich einfache Algorithmen weitgehend durchgesetzt, für die auch der benötigte Speicherbedarf und die Übersichtlichkeit sprechen. Ein Algorithmus, der eine ausgezeichnete Stabilität aufweist, numerische Rundungsfehler minimiert und zeitreversibel ist, ist der auch in dieser Arbeit verwendete Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\delta t^2, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)]\delta t. \quad (2.6)$$

Die Fehler bei diesem Algorithmus sind von der Ordnung $(\delta t)^4$ in den Orten und $(\delta t)^2$ in den Geschwindigkeiten. Dieser einfache Algorithmus stellt den heutzutage am häufigsten verwendeten dar. Dem gegenüber weisen aufwändigere Algorithmen beispielsweise weniger Schwankungen in der Energie auf; häufig ist hier jedoch ein Wegdriften der Energie zu beobachten. Ein instruktives Beispiel hierfür findet sich z.B. in [52].

In dem aus N Teilchen bestehenden System liegen – unter Verwendung des Dritten Newtonschen Axioms – $N(N - 1)/2$ Wechselwirkungen vor. Im Falle kurzreichweitiger Kräfte kann sich jedoch auf eine geeigneten Wechselwirkungsumgebung um ein Teilchen beschränkt werden. Auch bei im Prinzip unendlich ausgedehnten Potentialen kann ein endlicher Wechselwirkungsradius Verwendung finden, sofern das Potential genügend schnell mit dem Teilchenabstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ abfällt. Als Beispiel hierfür sei das im fünften Kapitel verwendete Lennard-Jones-Potential angeführt,

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (2.7)$$

Der Wert ϵ gibt hierbei die Potentialtiefe an und σ parametrisiert den Nulldurchgang des Potentials; der daraus resultierende Gleichgewichtsabstand findet sich

bei $2^{1/6}\sigma$. Standardmäßig werden in der Literatur alle Beiträge mit $r_{ij} > 2.5\sigma =: r_{cut}$ vernachlässigt. Verbunden mit der effektiven Kurzreichweitigkeit des Potentials ist auch der Umstand, dass im Falle periodischer Randbedingungen Teilchen nicht mehr mit ihren periodischen Bildern wechselwirken, sofern $2.5\sigma < L^{abc}$, wobei L^{abc} die kleinste der drei Raumrichtungen L_1 , L_2 und L_3 ist, in der periodische Randbedingungen Verwendung finden. Eine Folge des endlichen Wechselwirkungsradius ist eine Unstetigkeit im Potential bzw. in den Kräften, wodurch die Gesamtenergie verändert wird. Bei genügend großem Abschneideabstand sind die daraus resultierenden Effekte gering. Allerdings werden hierbei auch alle langreichweitigen Beiträge systematisch vernachlässigt.

Auf der anderen Seite erlauben kurzreichweitige Kräfte eine effiziente Kraftberechnung im Rahmen des Linked-Cell-Verfahrens [51, 2]. Hierbei wird Ω in uniforme Teilgebiete (Zellen) zerlegt. Sofern die Zellenlänge größer als der Abschneiderabstand ist, wechselwirkt ein herausgegriffenes Teilchen lediglich mit einem Teil der in den 27 benachbarten Zellen (im \mathbb{R}^3) befindlichen Teilchen. Diese Unterteilung erlaubt eine effiziente Verwaltung der Teilchenwechselwirkungen. Die implementierte Version orientiert sich an dem in [51] vorgestellten Verfahren. Dieses skaliert gemäß $\mathcal{O}(N)$ gegenüber $\mathcal{O}(N^2)$ des ursprünglichen Problems, womit auch große Teilchenzahlen handhabbar werden. Es kann sinnvoll sein, die Zellenlänge größer als den Abschneideabstand zu wählen. Damit steigt zwar die erforderliche CPU-Zeit quadratisch mit der Zellenlänge an aber mit einem entsprechend größeren Wechselwirkungsradius muss nicht mehr in jedem Zeitschritt die aufwändige Bestimmung der Wechselwirkungspartner durchgeführt werden. Dieses an die Idee der Verlet-Schalen [51] angelehnte Modell findet insbesondere bei langsamen Teilchenbewegung wie beim Sintern oder auch bei groß angelegter Molekulardynamik im letzten Kapitel Verwendung, wodurch die erforderliche Rechenzeit spürbar gesenkt werden kann. Hierbei wird zur Wahrung der Konsistenz weiterhin nur die Wechselwirkung mit Teilchen innerhalb des Abschneideabstand berücksichtigt. Die Teilchen, die sich zusätzlich im Wechselwirkungsradius befinden, werden hierbei für eine Wechselwirkung vorgesehen, die erst einsetzt, wenn der Abschneideabstand unterschritten ist.

Eine weitere Rechenzeitreduzierung wird durch eine Parallelisierung erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu eine eindimensionale Gebietszerlegung mit dem einheitlichen Standard "MPI" (Message Passing Interface) [2] für Rechner mit verteiltem Speicher implementiert. Ω wird hierbei in einzelne Teilgebiete zerlegt und jedem Prozessor ein Teilgebiet zugeordnet, dessen Größe sich an der darin enthaltenen Teilchenzahl bemisst. Jeder Prozessor beschränkt sich auf die Trajektorien in seinem Gebiet, wodurch der Aufwand, eine Gleichverteilung der Teilchen auf den Prozessoren vorausgesetzt, auf $\mathcal{O}(N/P)$ sinkt; P bezeichnet hierbei die Anzahl der zur Verfügung stehenden Prozessoren. Sollte ein Teilchen die Prozessorgrenze überschreiten, wird es dem benachbarten Prozessor zu-

geführt. Teilchen, die sich am Rande eines Prozessorgebietes befinden, würden bei diesem Verfahren nicht die volle Wechselwirkung spüren, weswegen jeder Prozessor zusätzlich seine Randteilchen an die benachbarten Prozessoren schickt. Die Randteilchen bestimmen sich hierbei geometrisch aus dem Abschneideabstand; alle Teilchen, welche weniger als r_{cut} von einer Prozessorgrenze entfernt sind, werden an den benachbarten Prozessor geschickt. Die Skalierung hängt hierbei vom Rechnertyp und der geometrischen Spezifikation des betrachteten Systems ab. Die Parallelrechnungen für diese Arbeit wurden auf den beiden Linux-Clustern des Freiburger Ernst-Mach-Institutes EMI mit Myrinet- bzw. Infiniband Hochgeschwindigkeitsvernetzung durchgeführt. Mit dem Code konnte eine lineare Leistungssteigerung für bis zu 32 Prozessoren erreicht werden. Damit können dann erheblich größere Systeme als mit der seriellen Version gerechnet werden; im fünften Kapitel wird hierauf massiv zurückgegriffen.

Mit den vorgestellten Methoden läßt sich heutzutage bei MD-Simulationen unter Verwendung klassischer Kraftfelder routinemäßig $N = 10^6$ realisieren. Damit beschränkt sich die linearen Abmessungen des zugehörige Simulationsvolumen auf einige Dutzend Nanometer, die aber oftmals schon ausreichen, die Brücke ins Kontinuum zu schlagen. Gravierender wirkt sich der erwähnte kleine Zeitschritt von einigen Femtosekunden aus: Selbst mit 10^7 Zeitschritten lässt sich nur ein Simulationszeitraum von ca. 10 ns abdecken. Dies hat zur Folge, dass, gemessen an diesen Größenordnungen, langsame Prozesse oder auch Systeme, deren Relaxationszeiten größer als Nanosekunden sind, mit MD-Simulationen nur schlecht abgebildet werden können. Das trifft insbesondere auf Systeme zu, die maßgeblich von unterschiedlichen intrinsischen Längenskalen dominiert werden, wie z. B. komplexe Flüssigkeiten. In diesem Bereich finden sich u.a. Simulationsmethoden, deren Bestandteile weiterhin Partikel darstellen und denen somit das komplette molekulardynamische Instrumentarium zur Verfügung steht, wobei aber die beschriebenen Längen- und Zeitskalen deutlich über den atomistischen liegen. Zwei Beispiel hierfür sind Gegenstand der nächsten beiden Kapitel.

Kapitel 3

Pulvertechnologische Anwendungen

Aus der Vielzahl der pulvertechnologischen Prozesse werden zwei weit verbreitete herausgegriffen, die sich, von einem wissenschaftlichen Standpunkt, für eine Untersuchung von Umordnungseffekten anbieten: das Pressen und das Sintern. Beim Pressen wird durch einen oder mehrere Stempel das lose Pulver in die gewünschte Form gebracht. Dieses Verfahren ist preisgünstig und wird heute großflächig in vielen Werkstoffklassen wie Keramiken, Sinterstählen oder auch Pharmatabletten angewendet. Daran schließt sich zumeist eine weitere Verdichtung durch Sintern [54] an.

Unter Sintern versteht man thermisch aktivierte Materialtransportvorgänge; treibende Kraft ist hierbei vor allem die Verminderung der freien Oberflächenenergie, was zu einem Materialtransport von den Korngrenzen in die Poren führt. Hierbei werden mehrere Mechanismen angetroffen. In dem nachfolgend betrachteten Festphasensintern spielen Verdampfen und erneute Kondensation oder Oberflächendiffusion als nicht verdichtende Mechanismen eine Rolle. Eine Schwindung des Körpers kommt durch Materialtransport von den Korngrenzen in die Poren zustande; hierfür sind in erster Linie Volumen- und Korngrenzdifusion verantwortlich. Da die atomare Beweglichkeit von der Temperatur abhängt, wird der Grünkörper¹ einer hohen Temperatur ausgesetzt; diese beträgt typischerweise 75 % der Schmelztemperatur. Hierdurch wird ein Übergang von Pulvern in ein dichtes, mechanisch festes Gefüge erreicht. Der Sinterprozess kann in drei Schritte unterteilt werden. Im Anfangsstadium kommt es zur Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Körnern, wobei sich die Porenoberflächen nicht im Gleichgewicht befinden. Der nachfolgende Schritt ist durch eine offene Porosität bei sich im Gleichgewicht befindlichen Oberflächen mit konstanter mittlerer Krümmung gekennzeichnet. Hierbei kommt es – insbesondere im frühen Stadium infolge eines Spannungsabbaus – zu einer Umordnung der Körner und zu einer Verdichtung

¹Als Grünkörper wird ein Formkörper aus vorkompaktiertem Pulver bezeichnet.

des Grünkörpers, was mit einer zunehmenden Isolierung der Poren einhergeht. Im Endstadium liegt eine geschlossene Porosität vor, und das Kornwachstum, bei dem große Körner auf Kosten kleinerer wachsen, wird dominant.

Ausgangspunkt aller Simulationen in der Pulvertechnologie ist, im Rahmen eines partikelbasierten Zugangs, eine geeignete amorphe Struktur, welche die wesentlichen Eigenschaften realer Pulver widerspiegelt. Zu diesem Zweck wird in einem ersten Abschnitt ein Verfahren vorgestellt, das die gewünschte Struktur erzeugen kann. Daran schließt sich ein kurzer Abschnitt über das Pressen an, mit dem anhand eines stark vereinfachten Modells grundlegende Umordnungseffekte verstanden werden können. Das Hauptaugenmerk in diesem Kapitel liegt jedoch auf dem Sintern, wobei die in der Einleitung angerissenen Fragestellungen, Taylor-Bishop-Hill-Annahme und Rissausbreitung, erörtert werden. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem Abschnitt, in dem dargelegt wird, wie die Ausdehnung amorpher Körper zuverlässig bestimmt werden kann.

3.1 Die Erzeugung amorpher Strukturen

Die Simulation pulvertechnologischer Prozesse erfordert eine geeignete Ausgangskonfiguration, die in gewisser Weise die Pulveraufbereitung reflektiert. In diesem Kapitel wird sich auf Pulver mit einheitlich sphärischen Partikeln des Radius R beschränkt. Offensichtlich erfüllt eine geordnete Anordnung - beispielsweise die Platzierung der Partikel auf einem Gitter - diese Anforderung nicht. Insbesondere das Sintern erfordert eine akkurate Darstellung des Grünkörpers, da hierbei die Dynamik ohne äußere Kräfte abläuft, die mögliche Unzulänglichkeiten in der Ausgangskonfiguration zu mildern vermag. Mit dem Beispiel Sintern vor Augen muss die amorphe Anfangskonfiguration die folgenden Punkte erfüllen:

- eine statistisch homogene, isotrope Zufallspackung von Kugeln
- realistische Koordinationszahlen und radiale Paarverteilungsfunktionen
- eine vorgegebene relative Dichte
- eine Konfiguration, die periodischen Randbedingungen unterworfen werden kann
- ein Netzwerk zusammenhängender Partikel anstelle isolierter Cluster
- beliebig geformte Anfangskonfigurationen

Die Erzeugung von Zufallspackungen kann, grob gesprochen, auf zwei Arten erfolgen. Die eine berechnet die Konfiguration lediglich basierend auf geometrischen Algorithmen ohne die Dynamik von Partikel simulieren zu müssen.

Die Literatur kennt hierzu mehrere Möglichkeiten, die an dieser Stelle nicht aufgezählt werden sollen; eine gute Übersicht findet sich in [55] und den darin enthaltenden Referenzen. Auf der anderen Seite kann die Anfangskonfiguration mittels dynamischer Methoden erzeugt werden, welche die Konfiguration über eine geeignete Partikeldynamik zu erreichen sucht; eine Übersicht über die verwendeten Zugänge findet sich z. B. in [56]. Diese Herangehensweise bietet den Vorteil, dass ein gewöhnlicher MD-Code herangezogen werden kann, weswegen dieser Weg auch hier besprochen wird. Die Zufallspackung wird durch drei dynamische Schritte erzeugt, wobei die Kräfte dergestalt gewählt werden, dass die mit den oben genannten Punkten einhergehenden Symmetrien nicht gebrochen werden. Anschaulich gesprochen wird die amorphe Struktur durch Schütteln generiert.

Unter Kenntnis der Größe der MD-Box wird solange ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit Partikel besetzt, bis der gewünschte Raumfüllungsfaktor f erreicht ist. Die Obergrenze ergibt sich hierbei zu $f = 0.74$, wobei in amorphen Strukturen $f = 0.64$ nicht überschritten wird [57]. Somit kann jede gewünschte Dichte eingestellt werden. Nachfolgend wird der Durchmesser der Partikel halbiert - wodurch das reduzierte Volumen erheblich vergrößert wird - und die Partikel unter dem Einfluss von stochastischen und paarweise repulsiven Kräften propagiert, welche die Partikel am Überlappen hindern. Das zugehörige Potential ϕ ist von der Form

$$\phi(r_{ij}) \propto \frac{1}{(r_{ij} - 2R)^4}. \quad (3.1)$$

Die stochastischen Kräfte erzeugen hierbei ein gasartiges Verhalten, welches die Zufallspackung erzeugt. Während dieses Schrittes werden periodische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen angewendet.

Ziel des nächsten Schrittes ist es, den Durchmesser der Partikel auf ihren ursprünglichen Wert zu verdoppeln. Hierzu werden die periodischen Randbedingungen beibehalten, während die stochastischen Kräfte keine Verwendung mehr finden. Der Radius der Partikel wird nun schrittweise erhöht. Sollte der Abstand zweier Partikel kleiner als der Vorgegebene sein, stoppt die Propagation. Der erreichte Radius wird dann geringfügig zurückgesetzt, um zu verhindern, dass das System sich festläuft. Mit den alten Koordinaten als Startwert wird dann die Propagation bei halbiertem Zeitschritt mit stetig ansteigendem Radius fortgesetzt, bis der ursprüngliche Durchmesser erreicht ist. Die entstehende Konfiguration erfüllt alle gewünschten Punkte mit einer Ausnahme: Die durchschnittliche Koordinationszahl ist, abgesehen von relativen Dichten nahe der maximalen Packungsdichte bei $f = 0.64$, verschwindend gering; das System minimiert seine potentielle Energie durch einen möglichst großen durchschnittlichen Partikelabstand.

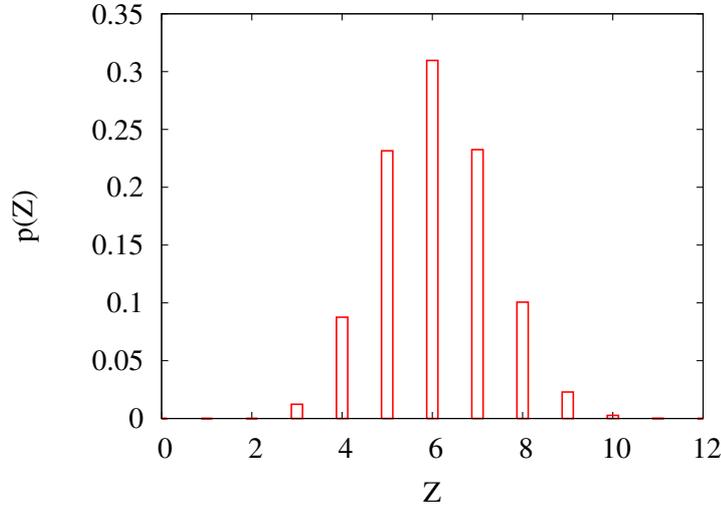


Abbildung 3.1: Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(Z)$ in Abhängigkeit von der Koordinationszahl Z .

Deswegen werden die Partikel im letzten Schritt unter dem Einfluss eines Lennard-Jones artigen Potentials propagiert, welches sein Minimum geringfügig oberhalb des Partikeldurchmessers einnimmt. Das Potential ist hierbei so beschaffen, dass die Struktur nur unwesentlich geändert wird. Daneben soll es einen verhältnismäßig großen Zeitschritt ermöglichen, was eine relativ geringe Krümmung erfordert, weswegen kein Lennard-Jones-Potential verwendet wird. Gute Erfahrungen wurden mit einem Potential der Form

$$\phi(r_{ij}) \propto \left(\frac{(\Theta - 2R + \Delta)^3}{4(r_{ij} - 2R + \Delta)^4} - \frac{1}{r_{ij} - 2R + \Delta} \right) \quad (3.2)$$

gemacht, wobei $\Theta = 2.0007$ das Minimum und $\Delta = 0.001$ ein geeigneter Parameter ist, um die Singularität des Potentials zu verschieben. Ein Kontakt wird als geschlossen betrachtet, sofern der Partikelabstand $2.001R$ unterschreitet. Ob hierbei periodische Randbedingungen verwendet werden, hängt von der nachfolgend gewünschten Situation ab. Fehlen diese, steigt die relative Dichte unwesentlich im Promillebereich an. Relative Dichten bis zu 64% bei durchschnittlichen Koordinationszahlen bis zu 6.3 können mit diesem Verfahren erreicht werden. Sollen kompliziertere Formen, beispielsweise ein Zahnrad, generiert werden, so können diese aus einem ausreichend großen Quader ausgeschnitten werden. In diesem Fall sollte die entstehende Form noch einmal (kurz) dem letzten Schritt unterworfen werden, um eine optimale Verbindung der Randpartikel an der Körper zu gewährleisten.

Nachfolgend werden die Eigenschaften an einer Struktur demonstriert, die aus ca. 100 000 Partikel bei einer relativen Dichte von 60 % besteht; periodische Randbedingungen wurden hierbei in allen drei Raumrichtungen im letzten Schritt beibehalten. Die durchschnittliche Koordinationszahl ergibt sich hierbei zu 6.07. Abbildung 3.1 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(Z)$ der Kontaktverteilung, d. h. der Koordinationszahl Z . Hierbei ergibt sich eine annähernd symmetrische Verteilung um den Durchschnittswert.

Abbildung 3.2 zeigt die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ der entstehenden Struktur; r kennzeichnet hierbei den Partikelabstand. Der letzte Schritt in der Strukturgeneration erzeugt ein stark ausgeprägtes globales Maximum nahe dem Partikeldurchmesser bei $r = 2R$, das, wie auch die anschließende Verarmungszone, auf die Kontaktbildung zurückzuführen ist. Nachfolgend finden sich noch zwei weitere deutlich hervortretende Maxima bei $r \approx \sqrt{3}R$ und $r \approx 4R$, die, wie auch der weitere Verlauf, in exzellenter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden [58] sind. Das Maximum bei $r \approx 4R$ reflektiert hierbei die zweite Nachbarschaftsschale um ein ausgewähltes Partikel, während das Maxima bei $r \approx \sqrt{3}R$ auf einen bevorzugten Winkel von ca. 120° zwischen drei in Kontakt befindlichen Partikel zurückzuführen ist, wie eine, hier nicht gezeigte, Analyse der Winkelverteilung offenbart. Insgesamt ergibt sich der für einen amorphen Festkörper charakteristische flüssigkeitsähnliche Verlauf der radialen Paarverteilungsfunktion, was eine gute Startkonfiguration für die nachfolgenden pulvertechnologischen Simulationen darstellt.

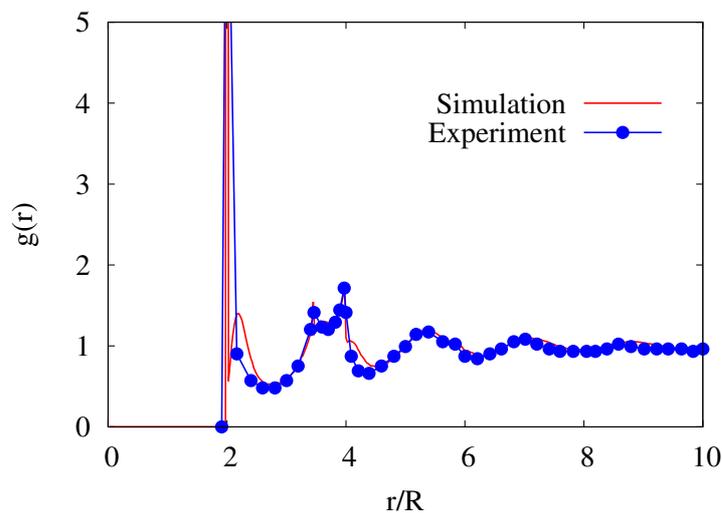


Abbildung 3.2: Radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ der simulierten Struktur und der Vergleich mit dem Experiment [58].

3.2 Pressen

Das Pressen stellt das häufigste Formgebungsverfahren in der Pulvertechnologie dar, entsprechend groß ist der Bedarf an dem Verständnis der dabei auftretenden Effekte. Ziel dieses Abschnittes ist es, einen ersten Einblick in die Wichtigkeit von Umgruppierungseffekten zu erhalten. Hierzu wird sich eines einfachen Modells bedient, welches in der Lage ist, den realen Vorgang qualitativ zu beschreiben und in seiner Einfachheit eine eindeutige Zuordnung von Effekten im oben genannten Sinne erlaubt. Ziel ist es nicht, den Vorgang bis ins Detail zu untersuchen; hierzu sei auf die Literatur verwiesen, siehe z. B. [59, 60, 61]. Die Motivation ist eine andere: Im Gegensatz zum drucklosen Festphasensintern, welches im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt wird, liegen hier *externe* Kräfte vor, welche die spätere Interpretation erleichtern werden.

Wesentlich für eine partikelbasierte Simulation pulvertechnologischer Prozesse, welche die Brücke zu realen Vorgängen schlagen kann, ist ein vergrößertes Kraftgesetz, welches erlaubt, die Körner als punktförmige Partikel zu behandeln. Die mit dem Pressen einhergehende plastische Verformung der Partikel wird dann über die spezielle Form des Kraftgesetzes berücksichtigt. Dieses stammt in vorliegenden Fall von O. Coube [62]. Darauf aufbauend wird der Pressvorgang in einer einfachen Geometrie simuliert und das konstitutive Gesetz mit analytischen Vorhersagen verglichen. Der Vorgang wird durch Schnappschüsse visualisiert.

Grundlegend für das Modell ist das Kraftgesetz zwischen den Partikeln, welches ein Stück weit die plastische Verformung widerspiegeln zu vermag. Dies wird über eine Kontaktschaltlogik berücksichtigt, in der für jedes Wechselwirkungspaar der minimale Abstand im Laufe der Simulation abgespeichert wird. Die Kraft hängt dann davon ab, ob der momentane Abstand bis zu diesem Zeitpunkt kleiner oder größer als der minimale ist. Im ersten Fall ergibt sich die Abstoßung durch die Prandtl-Lösung, die wie folgt aussieht:

$$F^{int}(r_{ij}) = \pi \frac{2 + \pi}{\sqrt{3}} \sigma_N R (2R - r_{ij}). \quad (3.3)$$

Hier bezeichnet σ_N die Normalspannung, die durch die Kontaktfläche der beiden Partikel vermittelt wird. Im zweiten Fall ergibt sich entsprechend:

$$F^{int}(r_{ij}) = \frac{X}{2} \sigma_N R r_{ij} + (X - C) \sigma_y R^2, \quad (3.4)$$

wobei $C = (X/2 - \pi(2 + \pi)/\sqrt{3})(2R - r_{min})/R$ mit $X = I + J(2R - r_{min})/2R$, $I = 28.654$ und $J = 3010.2$. Die Kraft wird hierbei Null gesetzt, sobald sich eine Anziehung ergibt. Die Konstanten I und J ergeben sich aus der Anpassung an eine Finite-Elemente-Simulation. Hierbei wird angenommen, dass ein Partikel

Kontakt zu acht weiteren Partikeln besitzt; für Details sei auf [62] verwiesen.

Die Paarkraft während des Pressens besteht aus zwei Anteilen. Der erste,

$$\mathbf{F}_{ij}^{int}(\mathbf{r}_{ij}) = F^{int}(r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} - C\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (3.5)$$

beschreibt die Abstoßung der Partikel untereinander im Falle einer Überlappung. Hierbei werden die Bezeichnungen $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ und $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ verwendet. Die Funktion F^{int} hängt von der Vorgeschichte ab und ist durch die Gleichung (3.3) bzw. (3.4) gegeben. Der zweite Term in Gleichung (3.5) beschreibt eine zusätzliche Dämpfungskraft; physikalisch kann sie als Energiedissipation, hervorgerufen durch Deformation der Partikel und Reibung, gedeutet werden. Die Konstante C wird dabei in der gleichen Größenordnung wie die Funktion F^{int} gewählt.

Zu den Paarkräften der Partikel untereinander kommen die externen Kräfte. Hiermit wird die Wechselwirkung des Partikels i sowohl mit der Matrize als auch mit dem Stempel beschrieben. Diese Kräfte sind von der Form

$$\mathbf{F}_i^{ext}(\mathbf{n}_i) = F^{ext}(n_i)\hat{\mathbf{n}}_i, \quad (3.6)$$

wobei $\hat{\mathbf{n}}_i$ der normalisierte Einheitsvektor des Partikels i bezogen auf die Matrize bzw. den Stempel ist; n_i bezeichnet den Betrag: $n_i = |\mathbf{n}_i|$. Für die unbekannte Funktion F^{ext} wird heuristisch der doppelte Wert von Gleichung (3.3) genommen. Reibung mit den Wänden wird nicht berücksichtigt.

Damit ergibt sich die Kraft auf das Partikel i zu

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{ext} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{int}, \quad (3.7)$$

wobei die Summe über alle Partikel j läuft, die sich innerhalb des Wechselwirkungsabstandes von $2R$ befinden.

Für die nachfolgende Auswertung werden noch zwei nützliche Gleichungen angegeben. Der makroskopische Spannungstensor $\sigma_{\alpha\beta}^k$ kann aus den Wechselwirkungskräften der Partikel gemäß

$$\sigma_{\alpha\beta}^k = \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j>i} F_{ij\alpha}^{int} r_{ij\beta} \quad (3.8)$$

berechnet werden. V bezeichnet hierbei das Volumen des Körpers und α, β sind kartesische Komponenten, ($\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$). Damit gilt $\mathbf{F}_{ij}^{int} = (F_{ijx}^{int}, F_{ijy}^{int}, F_{ijz}^{int})^T$ und $\mathbf{r}_{ij} = (r_{ijx}, r_{ijy}, r_{ijz})^T$. Nachfolgend wird der Spannungstensor in Zylinderkoordinaten benötigt. Hierfür sei an die Standardbezeichnungen und Transformationen – $x = r \cos(\varphi)$, $y = r \sin(\varphi)$ und $z = z$ – erinnert. Die maßgeblichen Einträge können damit aus Gleichung (3.8) zu

$$\sigma_{rr} = \cos^2(\varphi)\sigma_{xx} + \sin(2\varphi)\sigma_{yx} + \sin^2(\varphi)\sigma_{yy} \quad (3.9)$$

und

$$\sigma_{rz} = \cos(\varphi)\sigma_{xz} + \sin(\varphi)\sigma_{yz} \quad (3.10)$$

bestimmt werden.

Die Dehnung ϵ_n des Pulvers wird logarithmisch bestimmt:

$$\epsilon_n = |\ln(L_n/L_n^0)| \quad (3.11)$$

L_n ist dabei die Länge des Pulvers in die n te Richtung und L_n^0 ist der zugehörige Anfangswert.

Simuliert wird der Pressvorgang in einer zylindrischen Matrize. Ein Stempel drückt das Pulver in z-Richtung zusammen. Das Pulver besteht aus knapp 38 000 Partikeln und weist eine relative Dichte von 45 % auf. Auf dem Stempel lastet ein Druck von 370 MPa; die zugehörige Bewegung ergibt sich aus diesem externen Druck und dem Druck des Pulvers auf den Stempel. Zusätzlich erfährt er eine viskose Kraft, die seine maximale Geschwindigkeit limitiert. Diese wird so gewählt, dass sie etwa zwei Größenordnungen unter der Schallgeschwindigkeit des Pulvers liegt. Das Pulver ist dann in der Lage, während des Verdichtungsprozesses zu relaxieren. Die Simulationsdauer des Vorgangs beträgt etwa 0.1 s. Um die Ausdehnung des Körpers zu bestimmen, werden seine Maximalkoordinaten verwendet. Zuerst wird die Spannungs-Dehnungs-Beziehung des numerischen Modells mit der analytischen Lösung von Storakers et al. [63] verglichen. Diese basiert auf der eingangs erwähnten Taylor-Bishop-Hill-Annahme und schreibt sich mit Hilfe der Einsteinschen Summenkonvention zu:

$$\sigma_{\alpha\beta}^S = \frac{D_0 Z}{5} \frac{2 + \pi}{\sqrt{3}} \sigma_N \left(\epsilon_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{kk} \right). \quad (3.12)$$

Hierbei bezeichnet D_0 die relative Anfangsdichte und Z die Koordinationszahl. Im vorliegenden Fall wird das Pulver nur entlang der z-Richtung zusammengespreßt; die einzige von Null verschiedene Dehnung ist ϵ_{zz} . Die resultierenden Spannungen sind dann σ_{zz} und σ_{rr} .

Abbildung 3.3 zeigt den Vergleich von Gleichung (3.12) mit den aus der Simulation gewonnenen Resultaten. Hieraus ist ersichtlich, dass über einen weiten Bereich die makroskopische Spannung kaum wächst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Umordnung in dem System vorliegen und damit die Partikel dem äußeren Druck ausweichen können bis zur größtmöglichen Dichte einer zufälligen

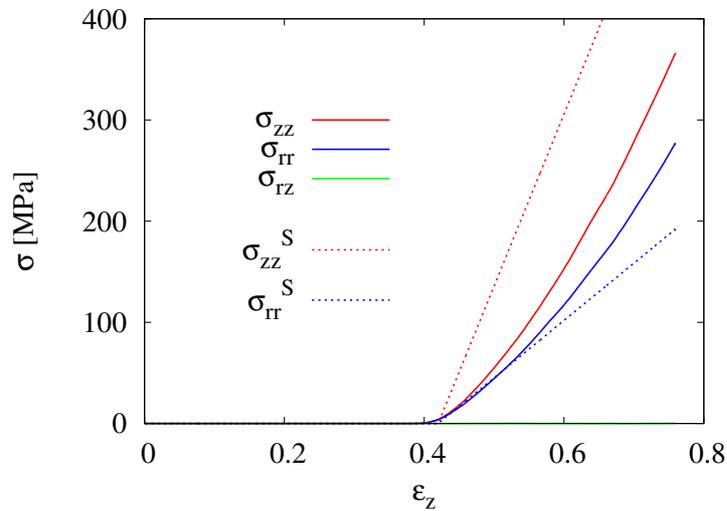


Abbildung 3.3: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Beziehungen zwischem dem analytischen Modell [63], σ^S (gestrichelte Linien), und der numerischen Lösung, σ (durchgezogene Linien).

Kugelpackung von 64 %. In diesem Bereich kommt die Neuordnung der Partikel zum Erliegen und eine weitere Verdichtung führt nur über ein Zusammenpressen der Partikel, was mit einer ansteigenden Spannung einhergeht. Dieser Effekt wird in dem vorliegenden Modell überbetont, da Tangentialkräfte fehlen. Um einen Vergleich mit der analytischen Lösung zu ermöglichen, sind die zugehörigen Kurven bis an den Punkt versetzt worden, an dem die Umordnungsphase endet. Die Anfangsdichte wird dann zu $D_0 = 0.64$ und die Koordinationszahl zu $Z = 7.93$ gewählt. Letztere stellt einen Mittelwert dar, der aus der numerischen Simulation jenseits der Umordnungsphase erhalten wurde. Aus Abbildung 3.3 ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der analytischen Näherung und den numerischen Resultaten; das Verhältnis zwischen axialer und radialer Spannung ist in der Simulation deutlich kleiner als vom analytischen Modell vorhergesagt. Der Grund hierfür findet sich wiederum in der fehlenden Tangentialreibung: Das System verhält sich flüssigkeitsähnlich. Nur das numerische Modell kann die ansteigende Steigung in der Spannungs-Dehnungs-Beziehung richtig vorhersagen, die typisch für reale Pulver ist, siehe z. B. [9] für eine vergleichbare Anordnung.

Die obige Interpretation kann durch Schnappschüsse des Verdichtungsprozesses weiter untermauert werden. Abbildung 3.4 zeigt vier Bilder, die Einfärbung der Partikel gemäß ihrer Koordinationszahl Z dient der besseren Orientierung. Neben den Schnappschüssen findet sich die zugehörige Farbskala. Bild a) zeigt die Anfangsverteilung, b) einen Zwischenzustand, in dem die Verdichtung durch

eine Umordnung der Partikel erreicht wird und c) einen Schnappschuss nach etwa der Hälfte der Simulationszeit, was ungefähr gleichbedeutend mit dem Beginn des Zusammenpressens der Partikel ist. Die Koordinationszahl steigt dann deutlich an. Bild d) ist die Endverteilung, in der kaum noch Bewegung der Partikel zu verzeichnen ist; die Verdichtung wird durch Verringerung des Partikelabstandes erreicht. Da keine Wandreibung berücksichtigt wurde, ist die Verteilung am Ende homogen. Die Matrizenwand wurde durch ein externes Potential modelliert, was eine scharfe Trennfläche darstellt. In Verbindung mit den Partikelkorrelationen kommt es zu den beobachtbaren Ordnungsphänomenen, was im weiteren Verlauf dieser Arbeit auch in Zusammenhang mit Flüssigkeiten an Grenzflächen zu finden sein wird. Im vorliegenden Fall finden sich jedoch, im Gegensatz zu Flüssigkeiten, keine thermischen Fluktuationen. Aufgrund des verwendeten monomodalen Pulvers kommt es hier zu einer kristallinen Ordnung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das hier präsentierte generische Modell zu Beginn des Prozesses einen ausgedehnten Bereich vorhersagt, in dem

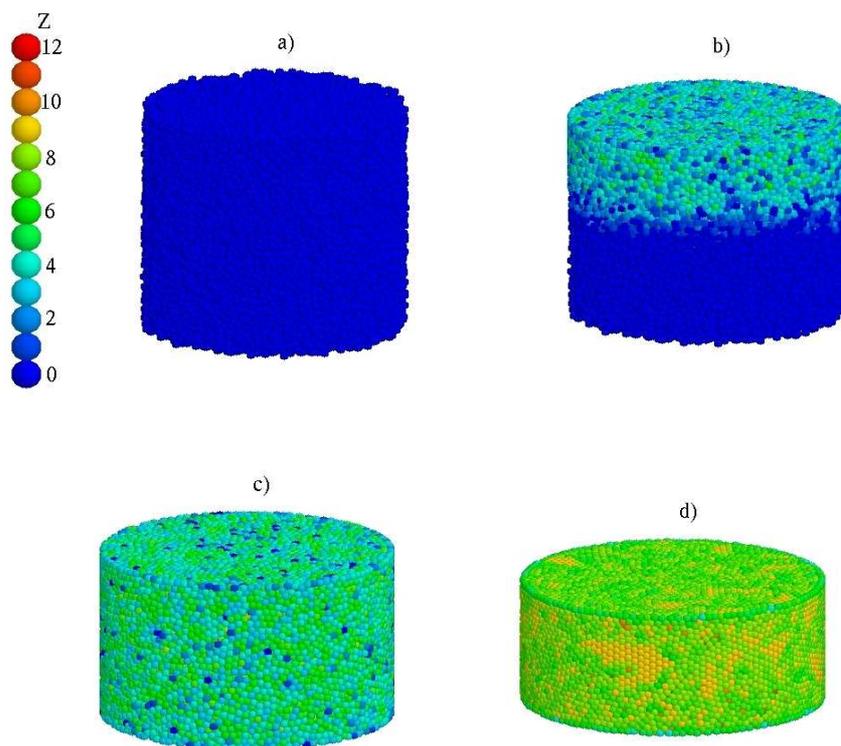


Abbildung 3.4: Vier Schnappschüsse des Verdichtungsprozesses.

die Pulververdichtung durch eine Umordnung der Partikel von statten geht. Nach dieser Phase ist das Verhältnis von axialer zur radialer Spannung deutlich kleiner als im analytischen Modell vorhergesagt. Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Beziehung wird im Gegensatz zum analytischen Modell qualitativ richtig wiedergegeben. Obwohl es sich um ein stark vereinfachtes Modell handelt, erlaubt es – durch Überbetonung – einen ersten Einblick in die Bedeutung von Umordnungseffekten und wird bei den nun folgenden Sintersimulationen die Deutung der Befunde erleichtern.

3.3 Sintern

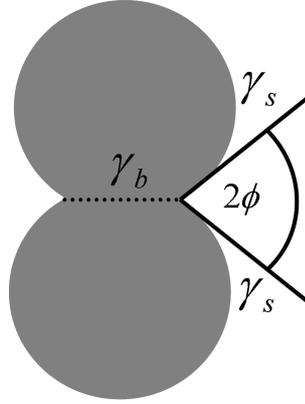
Die Anfänge der Sintermodellierung reichen bis in die vierziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts zurück. Die erfolgreichsten Ansätze für den anfänglichen Sinterprozess, d. h. die Halsbildung, finden sich in [64, 65], für den intermediären in [66, 67] und für das Endstadium in [68]. Die nachfolgenden Entwicklungen vereinten mehrere Mechanismen und zielten auf realistischere Geometrien [69, 70].

Die sich entwickelnde Computertechnologie bot dann die Möglichkeit einer Modellierung des Sinterprozesses von realen, komplex geformten Bauteilen mit Finite-Elemente-Methoden. Die diesen zugrunde liegenden konstitutiven Gesetze wurden entweder auf der Basis mikromechanischer Überlegungen gewonnen, siehe z. B. [71, 72, 73] oder waren phänomenologischer Natur [74, 75]. Ein abschließendes Sintermodell steht jedoch noch aus und es bedarf weiterer umfangreicher Grundlagenforschung, die sich den einzelnen, beim Sintern auftretenden Mechanismen widmet. In diesem Geiste wird in den nachfolgenden Abschnitten das Phänomen der Kornumgruppierung beleuchtet, ein Mechanismus, der, wie im vorangegangenen Abschnitt über das Pressen demonstriert wurde, eine wichtige Rolle spielt aber nichtsdestotrotz bisher noch nicht ausreichend verstanden ist.

3.3.1 Das Modell

Die zur Modellierung des Sintervorgangs verwendeten Grundlagen finden sich in den beiden Arbeiten [71, 72]. Das Augenmerk der Arbeiten liegt dabei auf dem intermediären Schritt, der durch eine offene Porosität bei beginnender Schwindung gekennzeichnet ist. Die Halsbildung wird in dem hier präsentierten partikelbasierten Zugang heuristisch durch den letzten Schritt im Strukturgenerator – die Ausbildung eines zusammenhängenden Netzwerkes – modelliert.

Betrachtet seien zwei Partikel, deren freie Oberflächen einen Winkel von 2ϕ bilden, Abbildung 3.5. Die Verlängerung der Korngrenze halbiert diesen Winkel symmetrisch. Dieser wird dann als Dihedralwinkel ϕ bezeichnet und kann, mittels der spezifischen Oberflächenenergie γ_s und der Korngrenzenergie γ_b , zu

Abbildung 3.5: Die Definition des Dihedralwinkels ϕ .

$$\cos \phi = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \quad (3.13)$$

bestimmt werden. Gleichgewichtskonfigurationen lassen sich dann aus freien Oberflächen mit konstanter mittlerer Krümmung konstruieren, die über den Dihedralwinkel mit den Korngrenzen verbunden sind. Hierauf aufbauend wird in den Referenzen [71, 72] ein Programm verwendet, in dem eine (kristalline) Anfangskonfiguration, die alle Randbedingungen erfüllt, so lange relaxiert wird, bis alle Gradienten in den Krümmungen beseitigt sind. Das zugehörige Kraftgesetz zwischen den Partikeln basiert auf der Annahme, dass Korngrenzdifffusion der dominierende Transportmechanismus ist und dass die Oberfläche der Poren sich im Gleichgewicht befindet, eine Annahme, die über einen weiten Dichtebereich zutrifft, sofern Oberflächendifffusion, gemessen an der Kornbewegung, für eine instantane Equilibrierung sorgt [76]. Unter diesen Annahmen kann die Kraft zwischen zwei Partikel i und j formal in zwei Anteile aufgespalten werden, einen Sinteranteil, f_s , und einen viskosen Anteil, f_v . Sie kann wie folgt geschrieben werden [72]

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij}(r_{ij}) &= -f_s(r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} - f_v(r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \\ &= -\gamma_s(2\kappa A + L \sin \phi)\hat{\mathbf{r}}_{ij} - \frac{\pi c^4 k_B T}{8\Omega \delta D_b}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, Ω das atomare Volumen, δD_b die Korngrenzdicke multipliziert mit dem Korngrenzdifffusionskoeffizienten, A die kreisförmige Kontaktfläche mit zugehörigem Radius c und Umfang L und κ die Krümmung der Oberfläche. Der Kontaktradius c er-

gibt sich dabei aus einer polynominalen Anpassung an die eingangs erwähnten numerischen Relaxationen [71]:

$$\frac{c}{R} = 0.5998 + 0.0533\phi + (-1.271 + 0.4144\phi). \quad (3.15)$$

Der Ausdruck für die Sinterkraft, $f_s = \gamma_s (2\kappa A + L \sin \phi)$, basiert wesentlich auf dem Wert für κ , welcher nicht ausreichend genau angepasst wurde [72]. Deswegen findet dieser Ausdruck im Nachfolgenden keine Verwendung. Stattdessen wird die Sinterkraft aus der makroskopischen Sinterspannung hergeleitet, wobei auch ein Ausdruck für die Porosität f gewonnen wird. Hierzu wird die Leistung P auf ein Partikel infolge der Wechselwirkung mit weiteren in Kontakt befindlichen Partikeln herangezogen:

$$\sum_k f_s^k(r_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^k. \quad (3.16)$$

Hierbei wird über alle Kontakte k summiert. Dies muss gleich der Leistung sein, die durch die externe makroskopische Sinterspannung hervorgerufen wird:

$$\sum_k f_s^k(r_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^k = V_z \sigma_s \dot{\epsilon}_{kk}. \quad (3.17)$$

σ_s ist dabei die Sinterspannung, V_z das Volumen der Einheitszelle und ϵ der Dehnungstensor. Mit dieser Beziehung ist die makroskopische Sinterspannung in Beziehung zu der für die MD benötigten Paarkraft gesetzt. Die Berechnung in [71, 72] basiert auf einer kubisch-raumzentrierten (bcc) Einheitszelle. In dieser befinden sich zwei Partikel mit dem Volumen $V_K = 8\pi R^3/3$. Bezeichnet d den Mittelpunktsabstand dieser, so ergibt sich das Volumen der Einheitszelle zu $V_z = 8d^3/3^{3/2}$. Damit ergibt sich für die Porosität f ,

$$f = 1 - \frac{V_k}{V_z} = 1 - \pi\sqrt{3} \left(\frac{R}{d}\right)^3, \quad (3.18)$$

wobei sich für das Anfangsstadium ($d = 2R$) der erwartete Wert von $f = 0.32$ ergibt. Für die weitere Auswertung von Gleichung 3.17 muss die Normalgeschwindigkeit, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}$, mit der relativen Längenänderung in Verbindung gesetzt werden,

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} = d\dot{\epsilon}_{kk}/3,$$

so dass sich, unter der Berücksichtigung von acht Kontakten in der bcc-Einheitszelle, für die Sinterkraft

$$f_s \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{d^2}{\sqrt{3}} \sigma_s \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{d^2 \gamma_s}{\sqrt{3} R} Y_s(f, \phi) \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\pi 2/3 R \gamma_s}{3^{1/6} (1-f)^{2/3}} Y_s(f, \phi) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.19)$$

ergibt, wobei, [71] folgend, die Sinterspannung durch die Größe $\gamma_s/R Y_s(f, \phi)$ ausgedrückt wurde. Hierbei bezeichnet $Y_s(f, \phi)$ eine polynomiale Anpassungsfunktion an die numerische Relaxation [71], die von der Porosität f und dem Dihedralwinkel ϕ abhängt.

Zusätzlich zu der Sinter- und viskosen Kraft, die beide lediglich entlang der Verbindungsachse der Partikel wirken, wird noch eine weitere, tangential wirkende Kraft eingeführt, die einen viskosen Gleitwiderstand darstellt:

$$\mathbf{F}_{ij,t} = \eta A (\mathbf{v}_{ij} - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}). \quad (3.20)$$

Hierbei bezeichnet η den Gleitreibungsparameter. Auf diese Weise wird die Rauigkeit der Partikel phänomenologisch berücksichtigt. Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet bietet dieser Parameter die Möglichkeit, durch einen großen Wert mögliche Umordnungseffekte effektiv zu unterdrücken.

Veranschlagt am typische Materialparameter für metallische oder keramische Pulver [77], so ergibt sich eine verschwindend kleine Masse, $m = 10^{-26} - 10^{-32} (k_B T)^2 R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$. Damit einher geht ein nicht zu handhabender kleiner Zeitschritt. Der Ausweg besteht in einer Hochskalierung der Masse um mehrere Größenordnungen, ein Weg, der schon in mehreren Gruppen für quasistatische Prozesse besprochen wurde [60, 78]. Wesentlich ist hierbei, dass die artifizielle Trägheit die Dynamik des Systems nicht signifikant ändert. Um dieses Vorgehen zu rechtfertigen, wird im nächsten Abschnitt ein Verfahren vorgestellt, mit welchem die Dynamik trägheitslos simuliert werden kann.

3.3.2 Trägheitslose Dynamik

Unter Vernachlässigung der Masse ergibt sich aus den Gleichungen (3.14), (3.17), (3.20) und der Bezeichnung $f_t(r_{ij}) = \eta A$ das folgende, simultan zu lösende Differentialgleichungssystem erster Ordnung für die N Partikel des Systems:

$$\sum_{j \neq i} [f_s(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} + f_v(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} + f_t(r_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij})] = 0. \quad (3.21)$$

Diese Gleichung lässt sich in eine handlichere Form bringen. Hierzu werden die beiden $3N$ dimensionalen Vektoren \underline{b} und \underline{v} eingeführt, die wie folgt definiert sind:

$$\underline{b} = - \left(\sum_{j \neq 1} f_s(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \sum_{j \neq 2} f_s(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \dots, \sum_{j \neq n} f_s(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \right)^T,$$

$$\underline{v} = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)^T.$$

Mit dem Projektor

$$P_{ij} = (f_v(r_{ij}) - f_t(r_{ij})) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \otimes \hat{\mathbf{r}}_{ij} + f_t(r_{ij}) \mathcal{E}^3$$

und der Matrix

$$M = \begin{pmatrix} \sum_{j \neq 1} P_{1j} & -P_{12} & \cdots & -P_{1n} \\ -P_{21} & \sum_{j \neq 2} P_{2j} & \cdots & -P_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -P_{n1} & -P_{n2} & \cdots & \sum_{j \neq n} P_{nj} \end{pmatrix}$$

lässt sich Gleichung (3.21) in die Form einer einfachen Matrixgleichung

$$M \underline{v} = \underline{b} \tag{3.22}$$

bringen. In der Matrix ergibt jede Zeile und jede Spalte Null; auf diese Weise wird das Dritte Newtonsche Axiom berücksichtigt. Durch Invertierung der Matrix M werden die Geschwindigkeiten aus einer gegebenen Verteilung bestimmt; die Propagation erfolgt hier vermöge des Euler-Algorithmus:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t.$$

Numerisch gestaltet sich jedoch die Invertierung als schwierig. Die Matrix besitzt verschwindende Eigenwerte, was auf Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des gesamten Systems zurückzuführen ist. Dies erzwingt eine numerisch aufwändige Singuläre-Werte Zerlegung (SWZ); diese skaliert gemäß $\mathcal{O}(N^3)$, so dass nur kleine Systeme von der Größe einiger hundert Partikel einer solchen Beschreibung zugänglich sind. Hieraus ergibt sich, wie im vorhergehenden Abschnitt schon angedeutet, die weitere Strategie: Es wird eine künstliche Masse eingeführt, um eine Simulation mittels des DEM-Ansatzes zu ermöglichen. Diese wird dabei so bestimmt, dass mit einem akzeptablen Zeitschritt die masselose Dynamik möglichst gut reproduziert wird.

Demonstriert wird die Schwindung² anhand eines aus 381 Partikeln bestehenden Grünkörpers. Der Parameter der Tangentialreibung η wird dabei Null gesetzt.

²In diesem und dem nächsten Abschnitt wird das Volumen mit dem in 3.4 vorgestelltem Verfahren bestimmt.

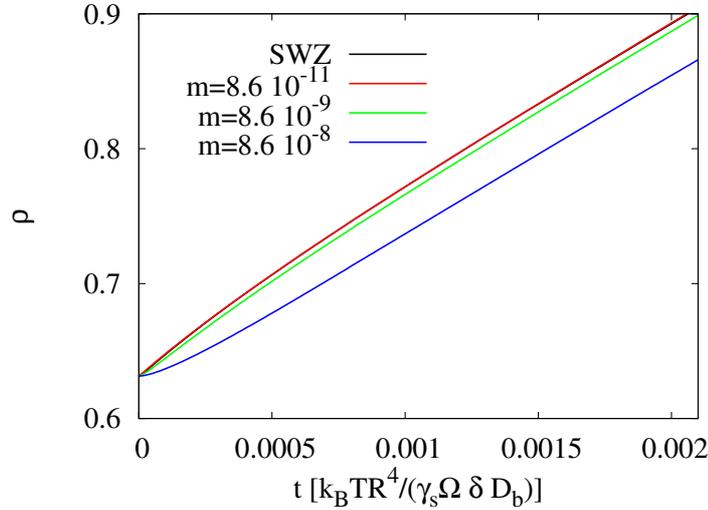


Abbildung 3.6: Einfluss der Trägheit aufgrund der skalierten Partikelmasse, angegeben in Einheiten von $(k_B T)^2 R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$, auf das Verdichtungsverhalten während des Sinterprozesses im Vergleich mit dem trägheitslosen Verfahren (SWZ).

Abbildung 3.6 zeigt das Verdichtungsverhalten des Sinterprozesses, welches mit dem trägheitslosen Verfahren und verschiedenen artifiziellen Partikelmassen simuliert wurde. Hieraus ist ersichtlich, dass für die kleinste verwendete Masse, $m = 8.610^{-11} (k_B T)^2 R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$, die Differenz zur SWZ-Methode vernachlässigbar ist, während für die Masse $m = 8.610^{-8} (k_B T)^2 R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$ bereits erhebliche Differenzen im Anfangsstadium aufgrund der artifiziellen Trägheit zu erkennen sind. Es sei noch ohne weitere Abbildung angemerkt, dass ein Blick auf die Teilchenebene, wobei jedes Partikel gemäß seiner Koordinationszahl eingefärbt ist, die obigen Aussagen untermauert. Allerdings ist die artifizielle Partikelmasse keine Konstante; sie hängt vielmehr von der Größe des Systems ab. Eine genauere Analyse der Dynamik anhand einer linearen Kette zeigt, dass sich im Falle der oben als zu groß erkannten Partikelmasse $m = 8.610^{-8} (k_B T)^2 R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$ die äußeren Partikel fast instantan annähern, während die inneren dies erst verzögert tun. Damit liegt eine Kontraktionswelle vor, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit sich gemäß $\propto 1/\sqrt{m}$ verhält [79]. Demzufolge skaliert die zu verwendende Masse mit der Größe des Systems wie $m \propto 1/L^2$, wobei L die größte Dimension in dem System angibt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Der DEM-Ansatz kann, für eine ausreichend kleine Partikelmasse, die Dynamik des Sinterprozesses wiedergeben. Das trägheitslose Verfahren bietet sich dann anhand entsprechend kleiner gewähl-

ter Systeme an, die Ergebnisse des DEM-Ansatzes im Hinblick auf Trägheitseffekte zu überprüfen.

3.3.3 DEM-Simulationen

In den beiden nachfolgenden Abschnitten wird der Sinterprozess mittels des DEM-Ansatzes untersucht. Die Masse der Partikel beträgt hierbei $m = 8.610^{-12}(k_B T)^2 \times R^8 / (\gamma_s \Omega^2 \delta^2 D_b^2)$, was einen guten Kompromiss aus Minimierung von Trägheit und handhabbarer Simulationsdauer darstellt. In dem vorliegenden Abschnitt beinhaltet der würfelförmige Grünkörper ca. $N = 20\,000$ Partikel, was einer Kantenlänge von ungefähr $50R$ entspricht.

Eine wichtige den Sinterprozess charakterisierende Größe stellt die Verdichtungsrate dar. Analytische Modelle basieren auf der erwähnten Taylor-Bishop-Hill-Annahme: Die Kinetik jedes einzelnen Korns ist vollständig durch die makroskopische Verdichtungsrate bestimmt. In einem amorphen Haufwerk stellt dies lediglich eine Näherung dar. Die in diesem Ansatz vernachlässigten Kornumordnungen sollten die Verdichtungsrate erhöhen [72]: Leerstellen können durch Umordnung effizient gefüllt werden, was sich makroskopisch in einer erhöhten Schwindung niederschlagen sollte.

Um dies zu untersuchen, wird der Sinterprozess anhand eines Grünkörpers mit einer relativen Anfangsdichte von $\rho_0 = 60\%$ untersucht. Diese liegt unter der maximal möglichen von 64% , so dass Umordnungen im Anfangsstadium möglich sind. Die Umordnungen können auch durch eine hohe Tangentialreibung effizient unterdrückt werden, weshalb die Sintersimulationen für die beiden Fälle $\eta = 0$ und $\eta = 0.1 k_B T R^2 / (8 \Omega \delta D_b)$ durchgeführt werden.

Abbildung 3.7 zeigt die Verdichtungsraten $\dot{\rho}$ im Vergleich zu der von Riedel et al. [72] analytisch bestimmten. Dies basiert auf einem kubisch raumzentrierten Gitter mit einer relativen Anfangsdichte von $\rho_0 = 68\%$. Im Anfangsbereich kann die theoretische Vorhersage die Simulationsergebnisse perfekt reproduzieren; im Falle verschwindender Tangentialreibung findet sich im unmittelbaren Anfangsbereich eine verzögerte Schwindung, die der artifiziellen Trägheit geschuldet ist. Im weiteren Verlauf kommt es für beide betrachteten Fälle zu Abweichungen von der theoretischen Vorhersage, was in erster Linie auf die neu gebildeten Kontakte während des Schrumpfungsprozesses zurückzuführen ist, die im analytischen Modell nicht berücksichtigt werden. Dieser Befund und die Beobachtung, dass η keinen nennenswerten Einfluss auf den Verdichtungsprozess hat, legen den Schluss nahe, dass es in dem System zu keinerlei (verdichtungsfördernden) Umordnungen kommt. Das Fehlen jeglicher Umordnungen kann weiter untermauert werden. Der Schwerpunkt des Grünkörpers befindet sich o. E. im Ursprung. In diesem Koordinatensystem werde das Partikel i durch die Koordinate \mathbf{r}_i und die Geschwindigkeit

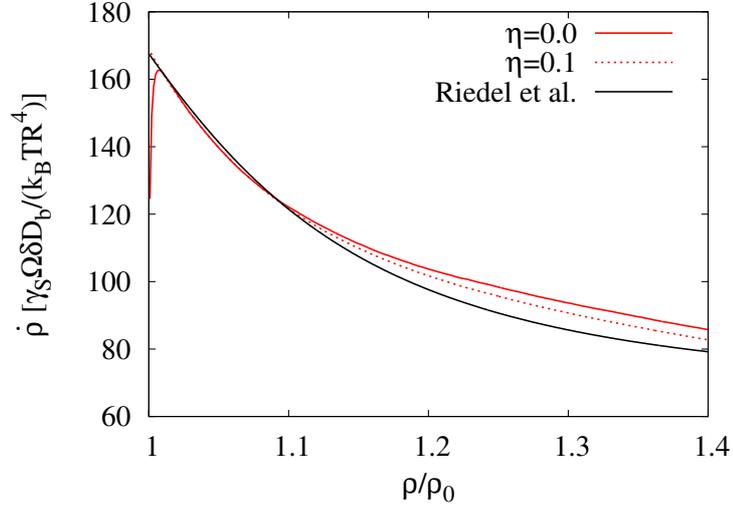


Abbildung 3.7: Verdichtungsrate $\dot{\rho}$ in Abhängigkeit des Dichteverhältnisses ρ/ρ_0 für den Gleitreibungsparameter η (in Einheiten von $k_B T R^2 / (8\Omega\delta D_b)$). Zum Vergleich ist die von Riedel et al. [72] analytisch bestimmte Verdichtungsrate gezeigt.

\mathbf{v}_i beschrieben. Die Bewegung auf das Zentrum kann mit der Größe

$$\dot{\rho}_n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v}_i / r_i) \mathbf{e}_i|,$$

die dazu tangential mit

$$\dot{\rho}_t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(\mathbf{e}_i \times \mathbf{v}_i / r_i) \times \mathbf{e}_i|$$

erfasst werden, wobei die Bezeichnungen $r_i = |\mathbf{r}_i|$ und $\mathbf{e}_i = \mathbf{r}_i / r_i$ verwendet wurden. $\dot{\rho}_t$ ist also ein Maß für die Abweichung von der konzentrisch auf den Schwerpunkt gerichteten Bewegung.

Im Falle von $\eta = 0$ nimmt diese Größe im unmittelbaren Anfangsbereich einen artifiziiell hohen Wert an, der mit der beobachteten verzögerten Verdichtungsrate korrespondiert. Interessanterweise steigt $\dot{\rho}_t$ nach dem Durchlaufen eines Minimums wieder geringfügig an, wobei $\mathcal{O}(\dot{\rho}_n / \dot{\rho}_t) = 10^{-2}$ gilt. Im Falle von $\eta = 0.1 k_B T R^2 / (8\Omega\delta D_b)$ ergibt sich für $\dot{\rho}_t$ über den gesamten Zeitraum ein signifikant kleinerer Wert, $\mathcal{O}(\dot{\rho}_n / \dot{\rho}_t) = 10^{-3}$. Demzufolge liegt die Verdichtungsrate im späteren Verlauf der Simulation unter dem Fall mit $\eta = 0$. Allerdings muss dabei in Rechnung gestellt werden, dass das verwendete Partikelmodell in erster

Linie für den Anfangsbereich gedacht ist: Bei fortschreitender Verdichtung überlappen sich die sphärischen Partikel, ein Materialtransport in die angrenzenden Poren wird dabei nicht berücksichtigt.

Diese Befunde führen also zu der überraschenden Erkenntnis, dass die Taylor-Bishop-Hill-Annahme eine gute Näherung für den freien Sinterprozess darstellt. Der Grund hierfür liegt in den verwendeten paarweisen Kontaktkräften; diese wirken lediglich entlang der Verbindungsachse zweier Partikel. Es gibt somit *keinen* Mechanismus, der die Partikel dazu bewegt, Hohlräume zu füllen. Im Falle eines *externen* Drucks stellt sich die Situation anders da, wie im Abschnitt 3.2 demonstriert wurde. Hier kommt es zu starken Umordnungen der Partikel in dem Bestreben, dem äußeren Druck auszuweichen; die Partikel werden in bestehende Hohlräume gedrückt. Im Falle des freien Sinterns fehlt die externe Komponente verbunden mit der Konsequenz, dass keine Umordnungsprozesse induziert werden können. Weiterführende Untersuchungen von A. Wonisch bestätigten diese Schlußfolgerungen [80]. Hier zeigt sich, dass bereits ein im Vergleich zu der Sinterspannung kleiner externer Druck genügt, Umordnungsprozesse und damit eine höhere Verdichtungsrate in Gang zu setzen.

Der aus Abbildung 3.7 ersichtliche Unterschied zur Taylor-Bishop-Hill-Annahme ist auf die während der Schwindung gebildeten Kontakte zurückzuführen. Die durchschnittliche Koordinationszahl Z und ihre Verteilung stellt eine Größe dar, die direkt aus der Simulation erhältlich ist. Die Entwicklung der Koordinationszahl kann mit dem von Arzt postulierten Zusammenhang

$$Z(\rho) = Z_0 + C \left((\rho/\rho_0)^{1/3} - 1 \right) \quad (3.23)$$

verglichen werden, der auf einer affinen Anpassung an die kumulative radiale Verteilungsfunktion gründet [70]. Die Verdichtung des Haufwerks wird hierbei durch ein konzentrisches Wachstum der festgehaltenen Partikel modelliert. Die radiale Paarverteilungsfunktion bleibt damit während des Verdichtungsprozesses unverändert und Partikelumordnungen werden nicht berücksichtigt. $Z_0 = 7.3$ ist hierbei die anfängliche Koordinationszahl und C stellt die Steigung dar, die sich mit zunehmender Schwindung ($\rho > \rho_0$) ergibt. Eine anfängliche Koordinationszahl von 7.3 stellt selbst für $\rho_0 = 64\%$ einen hohen Wert dar. In diesem Fall liefert der Strukturgenerator aus Abschnitt 3.1 einen Wert von 6.3, der sich in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen anderer Autoren befindet [60]. Experimente mit nahezu uniformen Partikeln ergibt einen Maximalwert von 6.97 bei $\rho_0 = 64\%$ [58]. Hierbei muss jedoch in Rechnung gestellt werden, dass es experimentell ungleich schwieriger ist, die exakte Position und Ausdehnung der Partikel zu bestimmen. So wurde in [58] ein Kontaktradius von $1.02R$ benutzt, der naturbedingt zu höheren Koordinationszahlen führt.

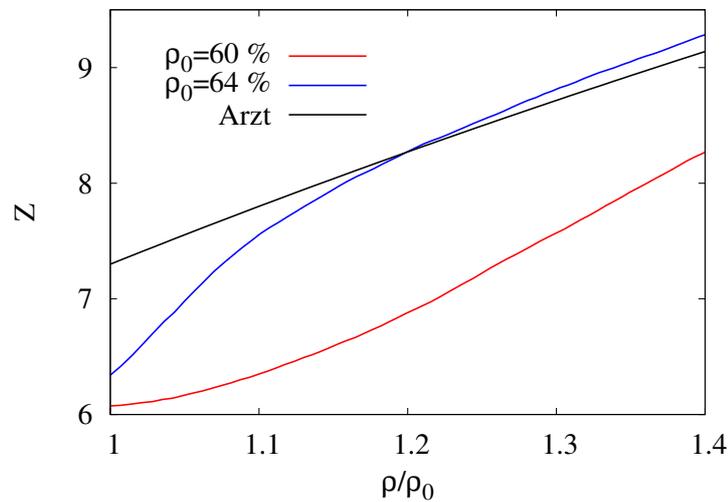


Abbildung 3.8: Koordinationszahl Z in Abhängigkeit des Dichteverhältnisses ρ/ρ_0 für verschiedene relative Anfangsdichten ρ_0 . Zum Vergleich wird der von Arzt postulierte Zusammenhang [70], Gl. (3.23), herangezogen.

Bei der Bestimmung der Koordinationszahl wird sich auf einen inneren Bereich, welcher ca. die Hälfte der in der Simulation befindlichen Partikel umfasst, beschränkt, um mögliche Oberflächeneffekte auszuschließen. Auf Tangentialreibung wird bei den Simulationen verzichtet, $\eta = 0$; mit Tangentialreibung ergeben sich im Wesentlichen die gleichen Befunde, da Umordnungseffekte, wie dargelegt wurde, von untergeordneter Bedeutung sind. Abbildung 3.8 vergleicht die theoretische Vorhersage der zunehmenden Koordinationszahl während der Schwindung basierend auf Gl. (3.23) mit den aus Simulationen erhaltenen Ergebnissen für zwei verschiedene relative Anfangsdichten von 60 % und 64 %. Die statistisch dichteste Kugelpackung zeigt für höhere Dichten eine gute Übereinstimmung mit Gl. (3.23): Die Steigung der Kurven ist nahezu identisch. Im Bereich niedriger Dichten findet sich jedoch ein deutlich nichtaffiner Zusammenhang, der von Arzt vernachlässigt wurde [70]. In diesem Bereich wird die Koordinationszahl durch Gl. (3.23) überschätzt, was auch schon aus der zu hoch angenommenen anfänglichen Koordinationszahl folgt. Die Situation gestaltet sich für eine anfängliche relative Dichte von 60% deutlich verschieden. Hier steigt Z zuerst langsam an, was auf eine Auffüllung der Hohlräume (gemäß der Taylor-Bishop-Hill Annahme) ohne Kontaktbildung zurückzuführen ist; im Falle einer statistisch dichtesten Kugelpackung fehlen diese. Mit zunehmendem Verschwinden der Hohlräume steigt die Zunahme von Z an, die im weiteren Verlauf sogar die von Arzt postulierte Steigung übertrifft. Die Koordinationszahl selber bleibt jedoch über den gesamten

Sinterprozess unterhalb des von Gl. (3.23) vorhergesagten Wertes.

3.3.4 Rissausbreitung

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde der DEM-Ansatz genutzt, um analytische Vorhersagen zu überprüfen. Ein interessantes und wichtiges Phänomen, welches kaum analytisch beschrieben werden kann, ist Rissausbreitung. In einem partikelbasierten Zugang wird es auf natürliche Weise berücksichtigt. Die zugehörigen Resultate können ihrerseits genutzt werden, um bestehende Kontinuumsmodelle zu verbessern bzw. zu ergänzen, siehe z. B. [81].

Zu diesem Zweck wird ein Grünkörper mit einer anfänglichen relativen Dichte von 48 % mit ca. 40 000 Partikel simuliert. Die Breite in der Aufsicht beträgt ungefähr $26.5R$. Vor Simulationsstart wurde eine Kerbe dem Grünling zugefügt, die als eine Keimzelle für die folgende Rissausbreitung fungiert. Das System wird dabei in horizontaler Richtung mittels periodischer Randbedingungen eingespannt, während es in den beiden übrigen schwinden kann. Wiederum wird die Situation für die beiden Grenzfälle $\eta = 0.1k_B T R^2 / (8\Omega\delta D_b)$ und $\eta = 0$ betrachtet.

Abbildung 3.9 zeigt Schnappschüsse der Simulationen. Jedes Partikel i wird dabei durch die Norm seines lokaler Spannungstensors,

$$\sigma_i = \frac{1}{2V_{loc}} \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}, \quad (3.24)$$

gekennzeichnet, wobei durch $V_{loc} = V_z \cdot V(t)/V(t=0)$ das lokale Volumen definiert wird. Die Norm der lokalen Spannung kann dann gemäß

$$\|\sigma_i\| = \sqrt{\sum_{k,l} (\sigma_i)_{k,l}^2} \quad (3.25)$$

bestimmt werden.

Im Falle starker Tangentialreibung werden Partikelumordnungen wirkungsvoll unterdrückt. Abbildung 3.9 a) zeigt eine hohe Spannung an der Spitze des Risses zu Beginn der Simulation, Abbildung 3.9 b) zeigt die Situation am Ende. Der Grünkörper schrumpft während des Sinterprozesses in vertikaler Richtung, während sich der Riss, den hohen Spannungen an seiner Spitze folgend, ausbreitet. Mit dem Riss geht ein ausgeprägter Spannungsabbau einher.

Die Situation ändert sich signifikant im Falle fehlender Tangentialreibung. Hier sind Partikelumordnungen möglich mit dem Ergebnis, dass hohe Spannungen abgebaut werden können, wie es aus Abbildung 3.9 c) ersichtlich ist. Demzufolge können also auch Spannungen, ebenso wie ein externer Druck, Anlass für Partikelumordnungen geben. Damit einher geht eine erhöhte Verdichtungsrate,

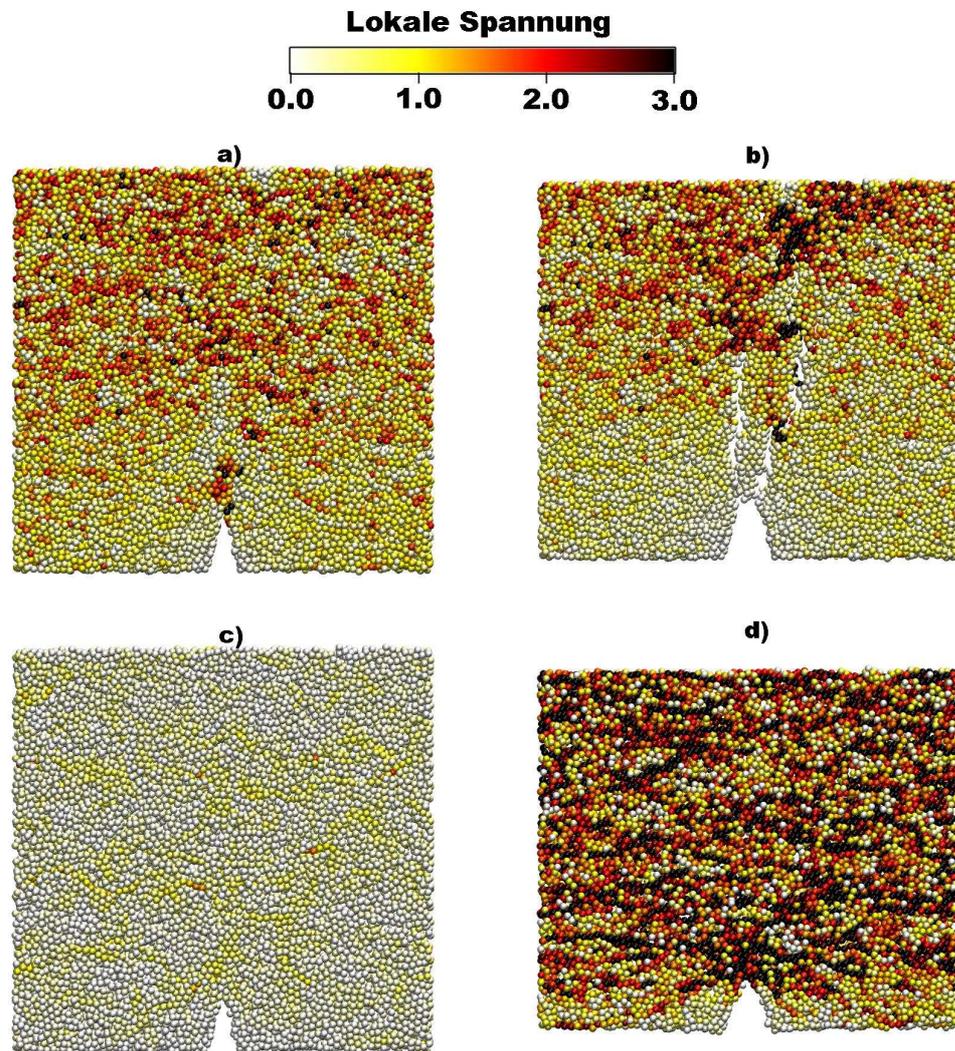


Abbildung 3.9: Norm der lokalen Spannung (gemessen in Einheiten von $\pi^{2/3}\gamma_s/(3^{1/6}R)$) des eingespannten Grünkörpers. a) und b) bezeichnen die Anfangs- und Endkonfiguration im Falle starker Tangentialreibung $\eta = 0.1k_B T R^2/(8\Omega\delta D_b)$, c) und d) die entsprechenden Konfigurationen im Falle verschwindender Tangentialreibung ($\eta = 0$).

wie den "gesinterten" Zuständen 3.9 b) und d) entnommen werden kann. Im weiteren Verlauf werden die Partikel eingeklemmt, was zur Folge hat, dass die durchschnittliche Spannung ansteigt. Insbesondere die Spannung an der Risspitze steigt an, wenngleich sie auch kleiner als im zuvor betrachteten Fall bleibt. In

diesem Fall kommt es zu keinem Risswachstum, was auf die Bewegungsfreiheit der Partikel am Rand des Systems zurückzuführen ist.

3.4 Die Ausdehnung amorpher Körper

Im Falle unregelmäßig geformter Körper wie beim Sintern wird ein Maß für die Ausdehnung benötigt, welches unempfindlich gegenüber Extremalwerten ist; andernfalls ist eine stabile Berechnung der Verdichtungsrate, die eine akkurate Bestimmung des Volumens für zwei nur durch einen kleinen Zeitschritt getrennte Konfigurationen erfordert, nicht möglich. Nachfolgend wird ein solches Maß präsentiert, welches auf einer weitgehend homogenen Dichte gründet, wie sie bei den Sintersimulationen angetroffen werden konnte.

Startpunkt ist eine lineare Anordnung, o.b.d.A. in x -Richtung. Die Ausdehnung \hat{L} ist dann durch

$$\hat{L} = \frac{4}{n} \sum_{i=1}^n |x(i) - \bar{x}| \quad (3.26)$$

gegeben, wobei n die Partikelanzahl und \bar{x} den Schwerpunkt unter Voraussetzung gleicher Partikelmassen,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x(i), \quad (3.27)$$

charakterisiert. Demonstriert wird die Anwendbarkeit von Gleichung (3.26) im Falle eines homogenen Stabes der Länge L . Die lineare Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ ergibt sich zu

$$\rho(x) = \rho = 1/L.$$

O.E. wird angenommen, dass der Schwerpunkt des Stabes im Ursprung liegt, $\bar{x} = 0$; die Abmessungen des Stabes liegen dann demzufolge zwischen $-L/2$ und $L/2$. Im Falle einer homogenen Verteilung kann jedem Partikel die äquidistante Ausdehnung Δx zugeordnet werden. Damit lässt sich von Gleichung (3.26) die Brücke zu einer kontinuierlichen Darstellung schlagen:

$$\hat{L} = \frac{4}{n} \sum_{i=1}^n |x(i)| \cong \frac{4}{n\Delta x} \int_{-L/2}^{L/2} |x'| dx'. \quad (3.28)$$

Unter Berücksichtigung der Partikelanzahl n ergibt sich

$$L = n\Delta x = 1/\rho,$$

so dass

$$\hat{L} \cong 4 \int_{-L/2}^{L/2} \rho |x'| dx' = -4 \int_{-L/2}^0 \rho x' dx' + 4 \int_0^{L/2} \rho x' dx \quad (3.29)$$

folgt. Ausführung der Integrationen führt zum Endergebnis:

$$\hat{L} \cong 4\rho \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{L^2}{4} + \frac{L^2}{4} \right) \right\} = L. \quad (3.30)$$

Auch kompliziertere Geometrien sind einer solchen Behandlung zugänglich, was noch kurz anhand einer kreisförmigen Ausdehnung demonstriert wird. Hierbei wird o.E. angenommen, dass der Kreis mit Radius R in der x-y-Ebene liegt und seinen Mittelpunkt im Ursprung hat. Der Radius des Partikels i , $r(i)$, ergibt sich zu $r(i) = \sqrt{x(i)^2 + y(i)^2}$. Dann gilt:

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r(i) \cong \int_0^R \rho(r) r dr = \int_0^R \frac{2r}{R^2} r dr = \frac{2}{3} R. \quad (3.31)$$

Somit erhält man

$$R = \frac{3}{2} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r(i). \quad (3.32)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich hier zu

$$\rho(r) = \frac{2\pi r}{\pi R^2} = \frac{2r}{R^2}.$$

Kapitel 4

Kapillarphänomene mit Dissipativer Teilchendynamik

Wie aus der Einleitung und Kapitel 2 ersichtlich ist, bedarf es zur Simulation komplexer Flüssigkeiten neuartiger Simulationsmethoden, welche die Flexibilität partikelbasierter Zugänge beibehalten, dabei aber die Längen- und Zeitskalen im Vergleich zu atomistischer Molekulardynamik in den mesoskopischen Bereich ausweiten [82]. Dieser Bereich erfasst etwa Längenskalen von 10 nm bis 1 μm und Zeitskalen von 1 ns bis 10 ms. In diese Lücke stoßen teilchenbasierte Flüssigkeitsmodelle. Kennzeichnend für diese Ansätze ist eine drastische Vereinfachung des Lösungsmittels [83]; lediglich grundlegende Eigenschaften wie thermische Fluktuationen bleiben bestehen. Darüber hinaus ist die Berücksichtigung hydrodynamischer Wechselwirkungen wichtig; andernfalls können der Diffusionskoeffizient von Polymeren oder die Viskosität von Suspensionen nicht richtig wiedergegeben werden [83]. Die Flüssigkeit wird hierbei durch fiktive Partikel beschrieben, die als Cluster realer Moleküle angesehen werden können [84]. Auf diese Weise wird die geforderte massive Ausdünnung der atomaren Freiheitsgrade zu erreichen versucht.

Unter den zu diesem Zweck entwickelten Simulationsmethoden stellt die DPD ein häufig anzutreffendes Verfahren dar. Untersuchungen, die sich den kapillaren Eigenschaften widmen, sind in der Literatur nicht zu finden und sind Gegenstand dieses Kapitels. In einem ersten Abschnitt wird die Methode vorgestellt. Hieran schließt sich die Modellierung von Wänden an. Dieser Abschnitt beinhaltet auch eine Untersuchung von grundlegenden Flussrandbedingungen und demonstriert die Möglichkeit, den statischen Kontaktwinkel einzustellen. Breiten Raum nimmt danach die Untersuchung des dynamischen Kontaktwinkels ein, der für dynamische Benetzungsprozesse von entscheidender Bedeutung ist. Abgeschlossen wird das Kapitel durch ein konkretes Anwendungsbeispiel: Die kapillare Befüllung eines Spaltes nebst zugehöriger kontinuumsmechanischer Modellierung.

4.1 Dissipative Teilchendynamik

Dissipative Teilchendynamik (engl. Dissipative Particle Dynamics (DPD)) ist eine teilchenbasierte Methode zur Simulation einfacher und komplexer Flüssigkeiten auf mesoskopischen Längen- und Zeitskalen. Die Teilchen repräsentieren hierbei Cluster einer unbestimmten Anzahl von Molekülen, die über konservativ repulsive, dissipative und stochastische Kräfte wechselwirken. Bildlich gesprochen bestimmen die konservativen Kräfte die Thermodynamik des Systems, die dissipativen Kräfte die viskose Dämpfung und die Zufallskraft den Einfluss der massiv ausgedünnten atomaren Freiheitsgrade. Diese werden jedoch nicht durch systematisches Ausintegrieren eliminiert; die DPD-Methode stellt einen heuristischen Zugang dar.

Die Kraft auf das Teilchen i , beschrieben durch seine Position \mathbf{r}_i , Geschwindigkeit \mathbf{v}_i und Masse m_i , ergibt sich damit zu

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R), \quad (4.1)$$

wobei der Index j über alle weiteren Teilchen läuft. \mathbf{F}_{ij}^C , \mathbf{F}_{ij}^D und \mathbf{F}_{ij}^R bezeichnen hierbei die konservativen, dissipativen und stochastischen Kräfte, die im einfachsten Fall die Form

$$\mathbf{F}_{ij}^C = A\omega^C(r_{ij})\mathbf{e}_{ij}, \quad (4.2)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})\mathbf{e}_{ij}, \quad (4.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = q\omega^R(r_{ij})\zeta_{ij}\mathbf{e}_{ij} \quad (4.4)$$

annehmen. Hierbei gilt $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ und $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. A bezeichnet den Repulsionsparameter der konservativen Kraft und ω^C die Wichtungsfunktion, welche ab einem Abschneideabstand r_c verschwindet. ζ_{ij} sind symmetrische Zufallsvariablen mit verschwindendem Mittelwert und Varianz Eins, die für verschiedene Teilchenpaare und Zeitpunkte unabhängig sind. q ist dabei die Konstante der Zufallskraft, welche mit der Konstanten der dissipativen Kraft γ dergestalt verknüpft ist, dass ein Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt ist,

$$q^2 = 2\gamma k_B T, \quad \omega^R(r)^2 = \omega^D(r), \quad (4.5)$$

wodurch ein kanonisches Ensemble beschrieben wird. T bezeichnet die gewünschte Temperatur, die in Einheit der Boltzmannkonstante k_B angegeben wird. In

den nachfolgenden Simulationen wird $m_i = r_c = k_b T = 1$ gesetzt. Die Wichtungsfunktionen sind hierbei nicht genauer spezifiziert, die konservative Kraft wird üblicherweise durch eine weiche Wichtungsfunktion beschreiben, $\omega^C(r) = (1 - r/r_c)$, und man kann $\omega^R = \omega^C$ wählen, was allerdings nicht zwingend nötig ist. Durch die weichen Potentiale kommt, anschaulich gesprochen, die Ausdünnung der Freiheitsgrade zum Ausdruck; die Ausdehnung eines fluktuierenden Molekülcluster ist nicht mehr scharf definiert.

Ein entscheidender Nachteil der bisher dargestellten Methode besteht darin, dass die konservativen Kräfte rein repulsiver Natur sind. Die thermische Zustandsgleichung weist daher keine van der Waals-Schleife auf, d. h. die Isotherme besitzt kein Maximum und Minimum für $\rho > 0$, wie man folgendermaßen sieht. Ausgangspunkt ist die allgemeine Beziehung [85]

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r, \rho, T) r^3 dr, \quad (4.6)$$

wobei das Teilchenwechselwirkungspotential u durch $u(r) = A\omega^C(r)$ gegeben ist. ρ bezeichnet dabei die Teilchendichte und p den Druck. Kennzeichnend für den DPD-Ansatz sind die schwachen und kurzreichweitigen Kräfte. Infolge dessen sind die Teilchen nur schwach korreliert, und das ausgeschlossene Volumen eines jeden Teilchen kann vernachlässigt werden; beide Eigenschaften sollten auf der mesoskopischen Ebene anzutreffen sein. Damit kann die Paarkorrelationsfunktion g näherungsweise der eines idealen Gases, $g \equiv 1$, gesetzt werden und man erhält aus Gl. (4.6)

$$p = \rho k_B T + \frac{\pi}{30} A \rho^2. \quad (4.7)$$

Die thermische Zustandsgleichung ist also quadratisch in der Dichte; die Thermodynamik des Systems wird durch den Repulsionsparameter A bestimmt. Die so bestimmte Zustandsgleichung ist in guter Übereinstimmung mit numerischen Befunden, wobei der Term $\pi/30 \cong 0.1047$ durch den Anpassungsparameter α ersetzt wird, der sich zu $\alpha = 0.101 \pm 0.001$ ergibt [27].

Freie Oberflächen können demzufolge nur für komplexere Zustandsgleichungen existieren, die man durch dichteabhängige konservative Kräfte erhält. Damit ergibt sich $A = A(\rho)$, womit sich die gewünschten Eigenschaften in der Zustandsgleichung einstellen lassen. Diese Klasse von Simulationsschemata wird als Vielkörper Dissipative Teilchendynamik (engl. Multibody Dissipative Particle Dynamics (MDPD)) bezeichnet [86, 87, 88]. In der vorliegenden Arbeit wird dem Ansatz von Warren [88] gefolgt, der zu besonders stabilen kapillaren Oberflächen führt. Die konservative Kraft besteht dabei aus einem dichteabhängigen repulsiven und einem dichteunabhängigen attraktiven Anteil:

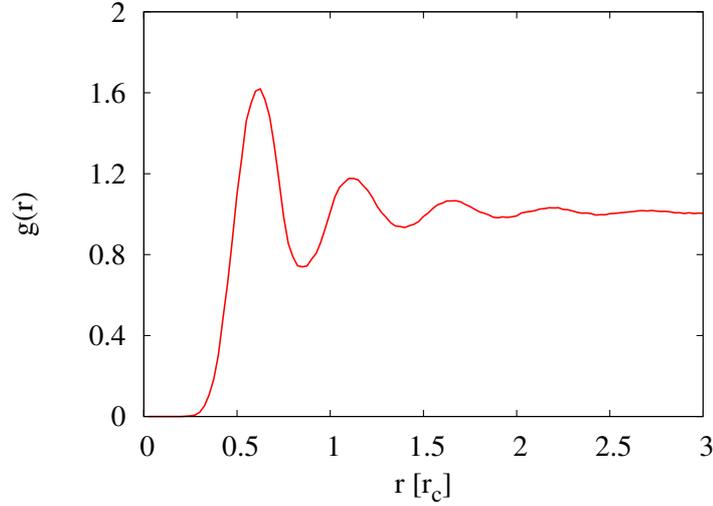


Abbildung 4.1: Radiale Paarverteilungsfunktion für die MDPD-Flüssigkeit.

$$\mathbf{F}_{ij}^C = A\omega^C(r_{ij})\mathbf{e}_{ij} + B(\bar{\rho}_i + \bar{\rho}_j)\omega_\rho(r_{ij})\mathbf{e}_{ij}. \quad (4.8)$$

$\omega_\rho(r)$ ist eine zusätzliche Wichtungsfunktion, mit deren Hilfe die lokale Dichte am Orte des Teilchens i zu $\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \omega_\rho(r_{ij})$ bestimmt wird. $\omega_\rho(r)$ ist dabei gegeben durch $\omega_\rho(r) = 15/(2\pi r_d^3)(1 - r/r_d)^2$. $A < 0$ bezeichnet jetzt den Parameter der attraktiven konservativen Kraft, während $B > 0$ die Stärke der repulsiven Kraft angibt, die eine geringfügig kürzere Reichweite aufweist: $r_d < r_c$. Die unterschiedlichen Wechselwirkungsradien stabilisieren die freie Oberfläche; die Gasphase ist praktisch nicht bevölkert. Allerdings bewirken die dichteabhängigen Kräfte für die möglichen Parameter eine verhältnismäßig starke Korrelation zwischen den Teilchen; die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ kann dann nicht mehr so einfach abgeschätzt werden wie im obigen Fall. Ihr Verlauf findet sich in Abbildung 4.1. Die MDPD-Flüssigkeit weist eine deutliche Nahordnung auf, wie sie für Flüssigkeiten auf der atomaren Ebene typisch ist. Empirisch findet sich für die Zustandsgleichung [88]

$$p = \rho k_B T + \alpha A \rho^2 + 2\alpha B r_d^4 (\rho^3 - c \rho^2 + d) \quad (4.9)$$

mit den Anpassungsparametern $\alpha = 0.101$, $c = 4.16$ und $d = 18$. Diese Zustandsgleichung weist die gewünschte van der Waals-Schleife auf.

Tabelle 4.1: Parameter und thermodynamische Größen der verwendeten DPD-Simulationen.

Parameter/Thermodynamische Größen	Symbol	DPD-Einheiten
Teilchendichte	ρ	6.00
Repulsiver Wechselwirkungsradius	r_d	0.75
Amplitude der Zufallskraft	q	6.00
Parameter der attraktiven Wechselwirkung	A	-40.0
Parameter der repulsiven Wechselwirkung	B	25.0
Kompressibilität	$\partial p / \partial \rho$	45 ± 2
Oberflächenspannung	σ	7.51 ± 0.04
Viskosität	η	7.41 ± 0.06

Eine Übersicht über die verwendeten Parameter findet sich in Tabelle 4.1; sämtliche Größen werden in DPD-Einheiten¹ angegeben. Hier wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit bereits Kompressibilität, Oberflächenspannung und Viskosität aufgenommen. Die Oberflächenspannung wird hierbei gemäß der Irving-Kirkwood-Gleichung, Gl. (4.15), bestimmt und die Viskosität über zwei entgegengesetzte Poiseuille-Profile in einem periodischen Volumen, Referenz [89] folgend.

Die wesentlichen Charakteristika der DPD-Kraft seien zusammengefasst: Die Kräfte sind paarweise additiv, wirken entlang der Teilchenverbindungsachse und gehorchen dem dritten Newtonschen Axiom. Damit ist die Erhaltung von Impuls und Drehimpuls gewährleistet. Darüber hinaus sind die Kräfte isotrop und hängen nur vom Relativabstand der Teilchen ab, was die Galileiinvarianz zur Folge hat. Auf diesen Prinzipien fußt ebenfalls die Navier-Stokes-Gleichung. Damit stellt sich hydrodynamisches Verhalten auf genügend großen Längen- und Zeitskalen ein.

Von der numerischen Seite ist als wesentliche Neuerung gegenüber atomistischer Molekulardynamik – neben dem impulsershaltenden Thermostaten – die Verwendung *weicher* Potentiale zu nennen, die einen größeren Zeitschritt erlauben und somit längere Zeitskalen abzudecken helfen.

Allerdings ist bei Simulation eines realen Systems Vorsicht geboten. Hier auf gibt bereits die unrealistische Zustandsgleichung Gl. (4.7) einen Hinweis: Die richtige Kalibrierung einer thermodynamischen Größe zieht *nicht* automatisch die der anderen nach sich; die thermodynamische Konsistenz ist also nicht gewahrt. Demzufolge ist die Umrechnung der intrinsischen DPD-Einheiten in SI Einheiten

¹Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die MDPD-Formulierung gemäß Referenz [88]. Diese wird nachfolgend auch als DPD bezeichnet.

ten nicht eindeutig. Vielmehr hängt es von dem konkreten Problem ab, wie man vorgeht. Mehrere Möglichkeiten werden im Folgenden angedeutet.

Für hydrodynamische Problem bieten sich zur Kalibrierung dimensionslose Größen wie die Reynoldszahl an. Soll hingegen ein explizites Medium simuliert werden, müssen Längen- und Zeitskala separat bestimmt werden. Ein DPD-Teilchen möge N_m reale Moleküle repräsentieren, die Masse m entspricht dann $m = N_m m_m$, wobei m_m die Masse eines Moleküls bezeichnet. Damit enthält ein Würfel der Kantenlänge r_c ρN_m Moleküle, wobei ρ die Teilchendichte bezeichnet. Aus der realen Dichte und dem Molekulargewicht der zu simulierenden Flüssigkeit kann das Volumen pro Molekül V_m bestimmt werden; die Längenskala ergibt sich dann zu

$$r_c = (V_m \rho N_m)^{1/3}. \quad (4.10)$$

Zur Eichung der Zeitskala τ kann der Diffusionskoeffizient D der DPD-Teilchen mit dem des gewünschten Medium gleichgesetzt werden oder, wenn die Zeitskala nicht an die Transporteigenschaften des Systems gekoppelt sein soll, kann sich der thermischen Geschwindigkeit der DPD-Teilchen v_{th} bedient werden.

Diese beiden Zeitskalen stimmen im Allgemeinen nicht überein. Vielmehr kommen hier die weichen Wechselwirkungspotentiale zum Tragen. Während in atomistischen MD-Simulationen die Teilchen durch die harten Lennard-Jones-Potentiale mehrere Oszillationen benötigen, um ihre Position zu verändern, verhindern die weichen DPD-Potentiale diesen Käfigeffekt mit der Folge, dass die Teilchen erheblich schneller transportiert werden. Dies schlägt sich dann in einer kleineren Schmidt-Zahl Sc nieder, die als Quotient aus kinematischer Viskosität η/ρ und Diffusionskoeffizient definiert ist: $Sc = \eta/(\rho D)$.

Um den thermodynamischen Zustand der Flüssigkeit zu simulieren, sollten die Dichtefluktuationen des Systems richtig wiedergegeben werden, die mit der isothermen Kompressibilität,

$$\chi_T = 1/\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,V}, \quad (4.11)$$

verknüpft sind. Wie bereits den Zustandsgleichungen Gl. (4.7,4.9) entnommen werden kann, wird der thermodynamische Zustand lediglich durch die Parameter des konservativen Potentials bestimmt. Diese können dann an den (dimensionslosen) Strukturfaktor S im Grenzfall verschwindender Wellenzahlen angepasst werden:

$$S(0) = \rho k_b T \chi_T = \partial \rho / \partial p. \quad (4.12)$$

Die Größe $\partial \rho / \partial p$ wird aus der Simulation bestimmt; ihr numerischer Wert findet sich in Tabelle 4.1. Basierend auf dieser Eichung wird ein thermodynamisch korrekter Zustand beschrieben. Dies führt jedoch zu der ernüchternden Erkenntnis, dass, insbesondere bei dichteunabhängigen Kräften, N_m nur eine kleine Anzahl realer Moleküle repräsentieren kann [87]; die weichen Potentiale erlauben nur eine geringe Kompressibilität. Macht man sich jedoch die mit der niedrigen Schmidt-Zahl verbundenen großen Zeitskalen bei Diffusionsvorgängen zunutze, so läßt sich, am Beispiel von Wasser, eine zeitliche Beschleunigung um ca. den Faktor 10^5 gegenüber konventioneller Molekulardynamik mit der DPD-Methode bei $N_m = 6$ erreichen [82].

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Teilchenwechselwirkung besteht in einer *systematischen* Vergrößerung des zu untersuchenden Mediums [90]. Hierzu führt man geeignete mikroskopische Simulationen durch und bestimmt aus diesen die radiale Paarverteilungsfunktion $g^M(r)$ zwischen den Massenschwerpunkten der gewünschten Mesoteilchen. Durch Boltzmann-Inversion, $E^{eff} = -k_B T \ln(g^M(r))$, lassen sich dann die effektiven Wechselwirkungsenergien E^{eff} zwischen den Mesoteilchen bestimmen. Dieser aufwändige Weg wird jedoch hier nicht besprochen, da in erster Linie die *generischen* Eigenschaften der DPD-Methode im Hinblick auf Kapillarphänomene im Vordergrund stehen. Hierzu bedarf es einer geeigneten Darstellung von Grenzflächen; dies wird der Gegenstand des nächsten Abschnittes sein.

4.2 Die Modellierung der Wände

In der Vergangenheit wurden zur Darstellung von fest-flüssigen Grenzflächen zwei Wege besprochen. Der eine bestand in der Definition von virtuellen Grenzflächen; Teilchen, die diese Grenze überschritten, wurden mittels Reflexionen in die Flüssigkeit zurückversetzt [91, 92]. Hiermit ließen sich makroskopische Flussbedingungen einstellen, allerdings kam es an der Grenzfläche zu einem Temperatursprung. Darüber hinaus wurde unter Beibehaltung von Reflexionsmechanismen die effektive Grenzflächenregion durch eine zweite flüssige Phase ersetzt [93] oder es wurde ein zweites gespiegeltes System simuliert [94]. Diese Methoden eignen sich jedoch nicht für komplexe Geometrien und texturierte Oberflächen.

Auf der anderen Seite konnten Wände durch eine Ansammlung festgehaltener Teilchen repräsentiert werden. Hierbei bedurfte es einer hohen Dichte oder stark abstoßender Kräfte, um eine undurchlässige Wand zu generieren mit der Folge, dass der pseudo-atomare Charakter der Methode überbetont wurde: Infolge der

scharfen Grenzfläche kam es zu Ordnungseffekten der Teilchen parallel zur Wand und damit verbunden zu starken Dichteoszillationen [28, 95, 96, 97], teilweise verbunden mit zusätzlichem Schlupf [96]. Die damit verbundene Lagenstruktur der Flüssigkeitsmoleküle an der Grenzfläche ist für ein atomares System real [98], auf der Mesoebene sollte sie jedoch nicht anzutreffen sein. Hier kann sie vielmehr zu unerwünschtem Verhalten führen. Beispielsweise kann es in Kolloidsuspensionen durch Dichteoszillationen des Lösungsmittels zu artifiziellen Verarmungskräften zwischen den Kolloiden kommen. Diesen Einschränkungen soll mit der hier vorgestellten Methode abgeholfen werden. Daneben soll sie einfach zu implementieren sein und keine Artefakte im oben genannten Sinne aufweisen.

Wesentlich hierfür ist eine nahtlose Anpassung der Kräfte an der Phasengrenzfläche: Die Wand soll der Flüssigkeit so weit ähneln, dass die Eigenschaften der flüssigen Phase nicht gestört werden. Zu diesem Zweck wird mit einer unter periodischen Randbedingungen equilibrierten Flüssigkeit gestartet und diese entlang der z -Achse in zwei Bereiche unterteilt: In zwei äußere Bereiche der Breite $2r_c$, die die feste Phase darstellen, und den Rest, der als eingeschlossene Flüssigkeit fungiert. Dies definiert die nominellen Phasengrenzflächen z_{int} . In den nachfolgenden Simulationen werden die periodischen Randbedingungen in die z -Richtung aufgehoben, wohingegen sie in der x - und y -Richtung beibehalten werden. Die Ausdehnungen betragen hier $20r_c$ bzw. $12r_c$. Die beiden Phasengrenzflächen befinden sich bei $z_{int} = \pm 10r_c$. Zum Zeitpunkt t_0 werden alle Teilchen i an den Orten $\mathbf{r}_i(t_0) = (x_i(t_0), y_i(t_0), z_i(t_0))$ mit $|z_i(t_0)| > |z_{int}|$ einer zusätzlichen harmonischen Kraft

$$\mathbf{F}^w = -k_s (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)) \quad (4.13)$$

unterworfen, so dass die dergestalt ausgezeichneten Wandteilchen in der Umgebung von $\mathbf{r}_i(t_0)$ verharren. Mit der Federkonstanten k_s kann die Amplitude der Auslenkung gesteuert werden. In dem so konstruierten System können die Teilchen der flüssigen Phase durch die Wand diffundieren, was durch eine zusätzliche harmonische Kraft in der Wand F^{ext} , die nur auf Flüssigkeitsteilchen wirkt, unterbunden wird. Für $|z_i| > |z_{int} \pm d|$ gilt

$$\mathbf{F}^{ext} = F^{ext} \mathbf{e}_z = -B (z_i - (z_{int} \pm d)) \mathbf{e}_z. \quad (4.14)$$

Dabei bezeichnet das Pluszeichen die positive Position der Grenzfläche, $z_{int} > 0$, und entsprechend das Minuszeichen die negative, $z_{int} < 0$. \mathbf{e}_z ist der Einheitsvektor in die z -Richtung. Die Kraftkonstante kann hierbei in einem weiten Bereich gewählt werden; o.E. wird hier die Repulsionskonstante B verwendet. Wichtiger ist, dass externe Potential erst *innerhalb* der Wand beginnen zu lassen, um die

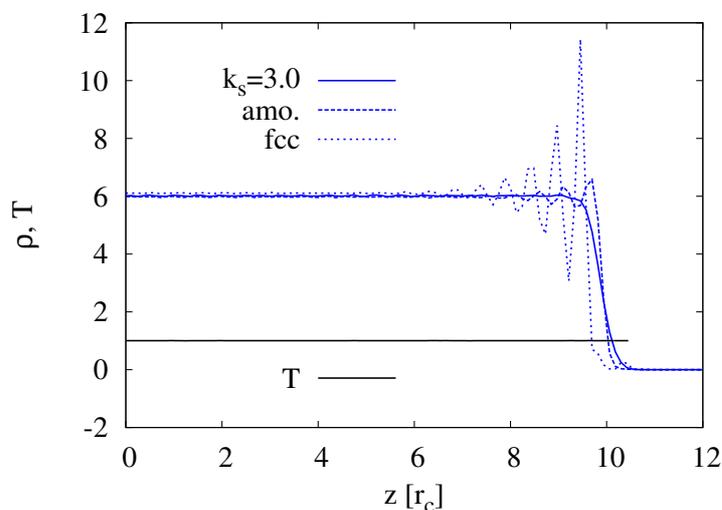


Abbildung 4.2: Dichte- und Temperaturverteilung der Flüssigkeit für eine partiell benetzende Wand ($A_{sl} = -35.0$).

Phasengrenzregion möglichst wenig zu tangieren; nachfolgend wird $d = 0.25r_c$ gesetzt. Das externe Potential kann auch durch eine zweite Lage Wandteilchen ersetzt werden, die lediglich über starke repulsive Kräfte mit der flüssigen Phase wechselwirkt; an den nachfolgenden Resultaten ändert sich hierbei nichts. Auf diese Weise können verhältnismäßig leicht beliebige Geometrien realisiert werden. In diesem Abschnitt wird jedoch aus Gründen der einfacheren Implementierung auf das externe Potential zurückgegriffen.

Die vorgestellten Veränderungen des Systems, sprich die Darstellung der Wand, zielen darauf ab, die Eigenschaften der flüssigen Phase nur unwesentlich zu stören. Daher werden alle übrigen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen nicht geändert mit Ausnahme des Attraktionsparameters A , mittels dessen die Benetzungssituation eingestellt werden kann: Die Attraktion von Teilchen innerhalb der flüssigen Phase, $A_{ll} \equiv A$, bzw. der festen Phase, $A_{ss} \equiv A$, ist von dem Attraktionsparameter der fest-flüssigen Grenzfläche A_{sl} zu unterscheiden; eine Vergrößerung von A_{sl} führt zu einer hydrophoberen Grenzfläche. Das System wird dann mit sämtlichen vorgenommenen Änderungen erneut kurz, d. h. über einen Zeitraum von 1000 Zeitschritten, relaxiert.

Abbildung 4.2 zeigt die resultierenden Dichteprofile² im Falle einer partiell benetzenden Situation ($A_{sl} = -35.0$) für drei verschiedene Situationen: (i) fi-

²Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wird in diesem Kapitel eine einheitliche Farbgebung für die Simulationsergebnisse verwendet: Resultate mit $A_{sl} = -40.0$ werden mit rot, $A_{sl} = -37.5$ mit grün, $A_{sl} = -35.0$ mit blau und $A_{sl} = -32.5$ mit violett gekennzeichnet.

xierte Wandteilchen mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (*fcc*) und einer (100) Oberfläche, (ii) fixierte Wandteilchen mit einer amorphen Struktur (*amo.*) und (iii) einer thermisch induzierten rauhen Wand ($k_s = 3.0$). In allen drei Fällen entspricht die Teilchendichte der Wand jener der Flüssigkeit. Im Fall (i) liegen erhebliche Dichteoszillationen vor, deren Größe durch die Korrelationen in der radialen Paarverteilungsfunktion und die mit der kristallinen Struktur verbundene Ordnung bestimmt wird; letztere setzt sich (in begrenztem Umfang) auf die Flüssigkeit fort. In (ii) dämpft die amorphe Wand die Dichteoszillationen bereits erheblich. Dies ist allerdings der Mittlung in x - und y -Richtung zuzuschreiben; *lokal* ändert sich an der Ordnungsstruktur hierbei nichts. Diese wird erst durch eine zusätzliche thermisch induzierte Rauigkeit der Wand zum Verschwinden gebracht, wie der Fall (iii) zeigt. Die Dichte zeigt dann im Inneren der Flüssigkeit einen homogenen Verlauf und fällt monoton im Phasengrenzbereich über eine Strecke von etwa einem r_c ab. Die Temperatur ist dabei erhalten.

Leitlinien für ein optimales Dichteprofil ist ein möglichst kleiner Grenzflächenbereich in Verbund mit verschwindenden Dichteoszillationen. Dies kann durch die Wahl von k_s in Abhängigkeit von A_{sl} erreicht werden. Im Falle partieller Benetzung ($A_{sl} > -40.0$) stabilisieren sich die Oberflächen aufgrund der eingeschränkten Adhäsion zwischen fester und flüssiger Phase; k_s kann damit ein verhältnismäßig niedriger Wert gegeben werden. Sinkt A_{sl} im Wert, muss k_s erhöht werden. Dies veranschaulicht Abbildung 4.3 im Fall einer komplett benetzenden Situation ($A_{sl} = -40.0$). Hier wurde $k_s = 12.5$ gewählt. Die Phasengrenze erstreckt

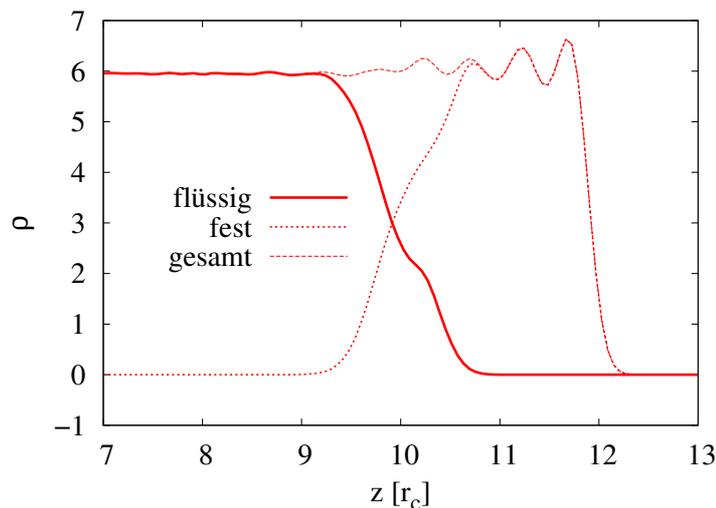


Abbildung 4.3: Dichteverteilung im Fall einer komplett benetzenden Situation ($A_{sl} = -40.0$).

sich hier über einen geringfügig größeren Bereich von ca. $1.5r_c$, was einer stärkeren Anziehung und damit einer größeren Durchmischung der Phasen geschuldet ist. Dazu wurde auch die Dichte der Wand und die Gesamtdichte aufgenommen; an der Phasengrenze fest-Vakuum erkennt man kleinere Dichteoszillationen, die von speziellen Eigenschaften der Paarkorrelationsfunktion herrühren [88]. Die Eigenschaften der flüssigen Phase sind davon, vorausgesetzt die Wand ist breit genug, nicht betroffen.

Wie bereits angedeutet, kann A_{sl} dazu genutzt werden, die statischen Benetzungseigenschaften, d. h. den statischen Kontaktwinkel θ_0 , von einer komplett hydrophilen Situation ($\theta_0 \cong 0^\circ$) bis hin zu hydrophoben Situation einzustellen. Hierbei kann θ_0 auf zwei Arten bestimmt werden. Zum einen erlauben die ausgedehnten Phasengrenzen eine Bestimmung der Grenzflächenenergien γ gemäß

$$\gamma = \int \left[p_{zz} - \frac{1}{2} (p_{xx} + p_{yy}) + \phi \right] dz, \quad (4.15)$$

wobei \mathbf{p} den Drucktensor bezeichnet und ϕ den Beitrag des externen Potentials als Referenz [99] folgend:

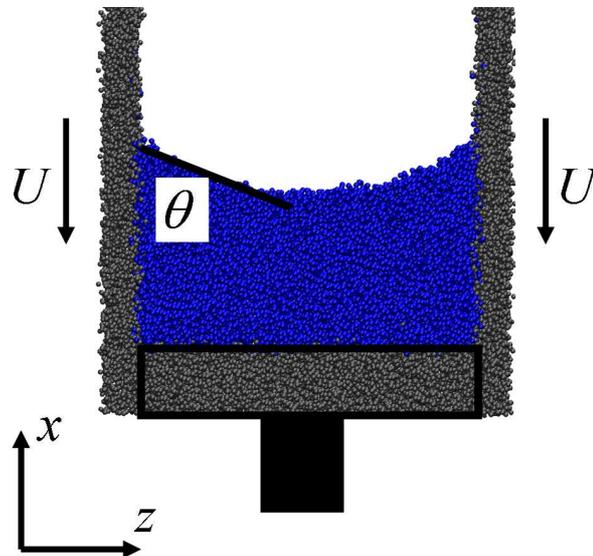


Abbildung 4.4: Konfiguration zur Bestimmung von Kontaktwinkeln θ . Im Falle einer ruhenden Wand, $U = 0$, ergibt sich der statische Kontaktwinkel, θ_0 , andernfalls der dynamische, θ_D . Die flüssige Phase ist blau, die feste schwarz dargestellt. Wandteilchen innerhalb des angedeuteten Stempels erfahren keine Wandgeschwindigkeit.

$$\phi = \rho(\mathbf{r}) (z - (z_{int} \pm d)) F^{ext}. \quad (4.16)$$

θ_0 kann dann aus der Formel von Young,

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos(\theta_0), \quad (4.17)$$

bestimmt werden. Hierbei bezeichnet $\gamma_{lv} \equiv \sigma$ die Oberflächenspannung, γ_{sv} die fest-Vakuum- und γ_{sl} die fest-flüssige Grenzflächenenergie.

Auf der anderen Seite kann θ_0 auch durch eine optische Messung bestimmt werden. Der Aufbau hierzu ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Flüssigkeit wird durch zwei Wände in z -Richtung und durch einen Stempel in x -Richtung beschränkt. Die dem Vakuum zugewandte Seite der flüssigen Phase formt dabei einen symmetrisch Meniskus. Nach einer Relaxationszeit von 5000 Zeitschritten wird dieser in Schnitte parallel zur x -Achse unterteilt und für jeden Schnitt der Schwerpunkt über 10000 Zeitschritte bestimmt, woraus sich die Form des Meniskus ergibt. Das resultierende Profil wird dann an einen Kreisausschnitt angepasst, dessen Schnitt mit z_{int} den Kontaktwinkel θ_0 definiert. Der Bereich, in dem sich die Phasen durchmischen, wird hierbei ausgeklammert. Beispiele für resultierende Profile finden sich im weiteren Verlauf des Abschnittes in Abbildung 4.9. Abbildung 4.5 zeigt, dass beide Messungen gut übereinstimmen.

Bis zu diesem Punkt konnte gezeigt werden, dass die diffuse fest-flüssige Grenzfläche im statischen Fall die gewünschten Resultate lieferte. Nachfolgend

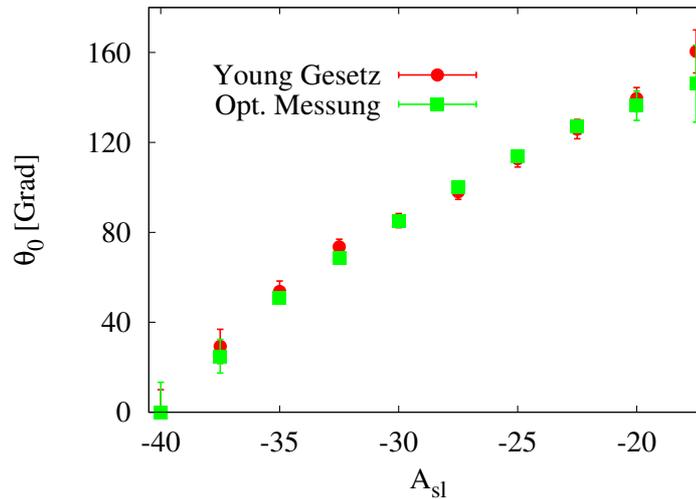


Abbildung 4.5: Der statische Kontaktwinkel θ_0 in Abhängigkeit von A_{sl} . Die Bestimmung basiert im einen Fall auf dem Youngschen Gesetz, im anderen auf einer funktionellen Anpassung an den Meniskus.

wird der Frage nachgegangen, inwieweit dies auch auf Flussrandbedingungen zutrifft. Abbildung 4.6 zeigt Poiseuille-Profile für zwei verschiedene Werte von A_{sl} . Diese wurden durch eine auf die flüssige Phase wirkende äußere Kraft von $g = 0.02$ generiert. Das zugehörige Parabelprofil erstreckt sich fast über die gesamte Kanalbreite, lediglich in unmittelbarer Nähe von z_{int} erhält man eine Abweichung. Dies und die unterschiedliche Höhe des Maximums ist auf unterschiedliches Schlupfverhalten bei unterschiedlichen A_{sl} zurückzuführen. Die Navierschen Schlupflängen L_s werden in einer unabhängigen Simulation durch ein Couettefluss bestimmt; dieser wird durch entgegengesetzte Scherung der Wände mit der Geschwindigkeit U generiert. L_s ist dabei definiert durch

$$\bar{v}_x|_{z=z_{int}} - U = L_s \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \Big|_{z=z_{int}}, \quad (4.18)$$

wobei $\bar{v}_x|_{z=z_{int}}$ die x -Komponente des extrapolierten Flussfeld an der nominalen Phasengrenzfläche bezeichnet. Wie aus Abbildung 4.7 ersichtlich ist, sind die Schlupflängen für festes A_{sl} unabhängig vom angelegten Schergradienten, wie es für Navier-Schlupf erforderlich ist bis hin zu hohen Wandgeschwindigkeiten, die dem Doppelten der thermischen Geschwindigkeit entsprechen. Die Schlupflängen betragen jeweils nur ein Bruchteil von r_c . Weniger hydrophile Wände führen zu größeren Schlupflängen, ein Verhalten, das sich auch bei Lennard-Jones-Systemen findet [100, 101]. Bemerkenswert ist der negative Schlupf im

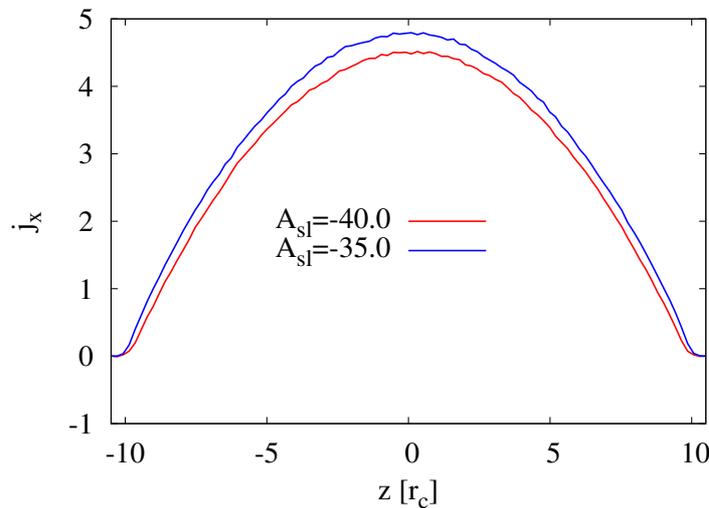


Abbildung 4.6: Stromdichte j_x (angegeben in DPD-Einheiten) für verschiedene A_{sl} in Gegenwart einer äußeren Teilchenkraft von $g = 0.02$ auf die flüssige Phase. g wirkt dabei in x -Richtung.

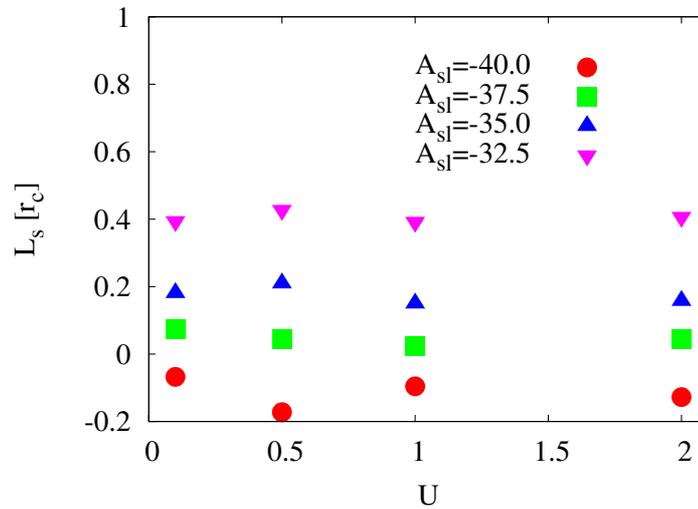


Abbildung 4.7: Schlupflänge L_s für verschiedene A_{sl} in Abhängigkeit von der Wandgeschwindigkeit. Die Fehler sind in der Größenordnung der Symbole.

komplett benetzenden Fall, der nichts anderes bedeutet, als dass die Wandgeschwindigkeit bereits *in* der Flüssigkeit, d. h. vor der nominellen Phasengrenzfläche, erreicht wird. In diesem Fall durchmischen sich die Phasen, wie bereits ausgeführt, stärker, was zur Folge hat, dass die Flüssigkeit in der Grenzflächenregion die Wandgeschwindigkeit annimmt; dies äußert sich dann in einer effektiv reduzierten Spaltbreite bezüglich Flussrandbedingungen. Dieses Verhalten kennt man ebenfalls von Lennard-Jones-Systemen infolge einer starker Wechselwirkung zwischen fester und flüssiger Phase [100]. Im Folgenden wird der negative Schlupf für $A_{sl} = -40.0$ als eine effektive Reduzierung der Spaltbreite und damit der Phasengrenze z_{int} aufgefasst; ein neues Symbol wird hierfür nicht eingeführt.

Im Zusammenhang mit den Couetteflüssen kann auch leicht der Erhalt der Temperatur im Bereich der Grenzfläche in Gegenwart von Geschwindigkeitsgradienten überprüft werden; in Abbildung 4.2 wurde dies nur für ruhende Flüssigkeiten betrachtet. Leicht insofern, da das Flussfeld bekannt ist und die Teilchengeschwindigkeiten um dieses korrigiert werden können. Wie aus der Konstruktion des Wandmodells zu erwarten ist, zeigt auch hier die Temperatur keine Artefakte.

4.3 Der dynamische Kontaktwinkel

Wie aus dem bisher Dargelegten ersichtlich ist, zeigt das Wandmodell ein physikalisch plausibles Verhalten. Damit kann es auch zu Simulation von dynami-

schen Benetzungsvorgängen herangezogen werden. Im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen handelt es sich hierbei um einen Gegenstand, der während der letzten Jahrzehnte kontrovers diskutiert wurde aber nichtsdestotrotz eine herausragende Bedeutung für Kapillarphänomene einnimmt. Die Schwierigkeit bei der Beschreibung von Benetzungsvorgängen resultiert nicht zuletzt aus der Notwendigkeit einer skalenübergreifenden Beschreibung: Die ansonsten in der Hydrodynamik angenommene Randbedingung des verschwindenden Schlupfes an der fest-flüssigen Phasengrenzfläche würde im Falle einer sich bewegenden Kontaktlinie zu einer Spannungssingularität führen [45] und demzufolge müssen atomare Details an der Kontaktlinie einbezogen werden. Die Situation findet sich schematisch in Abbildung 4.8. Die Darstellung folgt dabei den Referenzen [46, 47]. Im Ruhesystem der Kontaktlinie bewegt sich das Substrat mit der Geschwindigkeit U ; der Winkel, unter dem die Flüssigkeit auf die Wand trifft, wird mit θ bezeichnet. Im Folgenden wird sich auf kleine Kontaktwinkel beschränkt. Im Falle verschwindenden Schlupfes bewegt sich die Flüssigkeit an der Wand ebenfalls mit der Geschwindigkeit U , so dass sich die Flüssigkeit, Stationarität vorausgesetzt, an der freien Oberfläche in negative x -Richtung bewegt. Im Abstand x von der Kontaktlinie hat die Flüssigkeit die Höhe $h = \theta x$, so dass sich die Scherrate $\dot{\gamma}$ größenordnungsmäßig zu

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{h} = \frac{U}{\theta x} \quad (4.19)$$

ergibt. Damit einher geht viskose Dissipation. Diese ergibt sich pro Einheitsvolumen zu $\eta\dot{\gamma}^2$ [102], so dass sich für die Dissipation pro Einheitslänge D_{visc} in

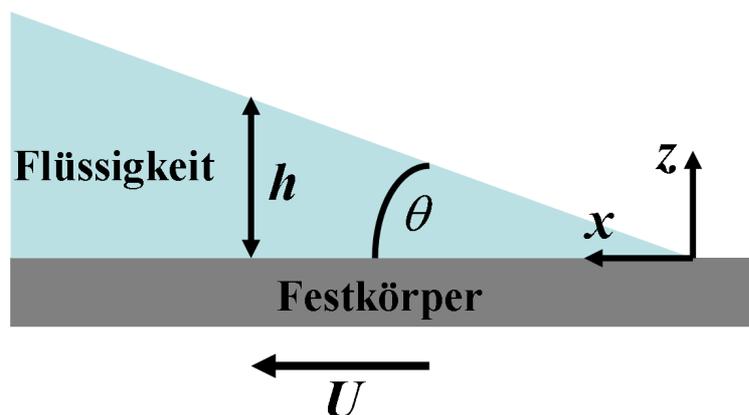


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung einer sich bewegenden Kontaktlinie. Im Ruhesystem der Flüssigkeit bewegt sich das Substrat mit der Geschwindigkeit U .

y -Richtung

$$D_{visc} \cong \eta \int_s^R dx \int_0^h dz \left(\frac{U}{h} \right)^2 = \eta \frac{U^2}{\theta} \int_s^R dx \frac{1}{x} = \eta \frac{U^2}{\theta} \ln \left(\frac{R}{s} \right) \quad (4.20)$$

ergibt. R stellt dabei eine geeignete makroskopische Längenskala dar und s ein mikroskopische, die für ein endliches Integral benötigt wird; im Falle $s \rightarrow 0$ erhielte man eine logarithmisch divergierende Energiedissipation. s hängt hierbei von den atomaren Prozessen an der Grenzfläche ab. Diese sind bis zum heutigen Tage nicht restlos geklärt, was den fehlenden experimentellen Möglichkeiten auf der atomaren Ebene zuzuschreiben ist. Darüber hinaus erschwert auch die Vielzahl der anzutreffenden Systeme [103, 49] ein zusammenhängendes Bild. Die Viskosität der involvierten Flüssigkeiten kann sich dabei von niederviskosen nichtwässrigen Lösungsmitteln zu hochviskosen Polymeren über sechs Größenordnungen – von weniger als einem mPa·s bis zu mehreren kPa·s – erstrecken. Beim Substrat kann es sich um eine Hochenergieoberfläche handeln, die aus harten (kovalent, ionisch oder metallisch gebundenen) Festkörpern besteht; die Grenzflächenspannungen liegen hierbei im Bereich von $10 - 300 \text{ meV/\AA}$. Oder es handelt sich um eine Niederenergieoberfläche wie beispielsweise feste organische Polymere mit Grenzflächenspannungen im Bereich von $1 - 3 \text{ meV/\AA}$, vergleichbar mit der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Abhängig vom Substrat können sich somit qualitativ verschiedene Benetzungssituationen einstellen, die man durch den Benetzungsparameter S charakterisiert:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}. \quad (4.21)$$

$S > 0$ kennzeichnet dabei eine komplett benetzende Situation: Die Flüssigkeit benetzt dabei das Substrat, um die Grenzflächenenergie zu minimieren; dieser Fall liegt in Gegenwart einer Hochenergieoberfläche vor. Charakteristisch für die zugehörigen dynamischen Benetzungsprozesse ist die Ausbildung eines dünnen vorlaufenden Flüssigkeitsfilm mit einer typischen Dicke von 10 nm [104], welcher der makroskopischen Benetzung vorangeht. $S < 0$ beschreibt partiell benetzende bis hin zu hydrophoben Situationen. Die Flüssigkeit breitet sich dabei nicht über das Substrat aus, stattdessen formt sie einen Kontaktwinkel mit dem Substrat mit $\theta_0 > 0$.

Neben der Vielzahl der Systeme erschweren auch Inhomogenitäten der Oberfläche das Verständnis von Benetzungsprozessen beträchtlich. Als Beispiel hierfür mag Kontaktwinkelhysterese dienen. Hierunter versteht man die unterschiedlichen Gleichgewichtskontaktwinkel, je nachdem ob sich die Flüssigkeit zu dem

Gleichgewichtswert ausgedehnt (θ_{adv}) oder zurückgezogen (θ_{rec}) hat. Typischerweise beträgt die Differenz $\theta_{adv} - \theta_{rec}$ selbst bei sorgfältiger Präparation der Oberfläche $5 - 20^\circ$ [49]. Dieser Effekt ist auf die oft in der Realität anzutreffende fehlende Homogenität der Oberfläche zurückzuführen. Staubteilchen, Rauigkeit und chemische Oberflächenheterogenität führen vielmehr zu einem ortsabhängigen Ausbreitungsparameter [49].

Wie dieser skizzenhaften Darstellung entnommen werden kann, handelt es sich bei den Vorgängen an der bewegten Kontaktlinie um äußerst komplexe Prozesse und so nimmt es nicht Wunder, dass eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen wurde, um die aus der hydrodynamischen Beschreibung resultierende Spannungssingularität zu umgehen: Schlupf infolge hoher Scherspannungen [45, 41, 42], ein hydrodynamischer Vorfuß aufgrund langreichweitiger van der Waals-Kräfte [42, 104], Scherverdünnung [105], diffuse Grenzflächen [106] und Relaxationsprozesse an der Kontaktlinie [107]. Neben diesen hydrodynamischen Mechanismen wurde auch vorgeschlagen, sich bewegende Kontaktlinien als einen Ratenprozess aufzufassen [40] oder diesen um hydrodynamische Terme zu ergänzen [39, 108]. Eine Klärung bezüglich dieser Mechanismen hat bisher noch nicht herbeigeführt werden können, da sich die experimentellen Befunde an die zur Verfügung stehenden Modelle anpassen lassen und die Verbindung zu den in diesen enthaltenden mikroskopischen Größen sich als schwierig erweist. Auf eine erschöpfende Referenzierung wird an dieser Stelle verzichtet. Dies kann den Übersichtsartikel [104, 48, 46] entnommen werden.

Um das Verhalten der Kontaktlinie zu studieren, bedarf es also einer atomaren Auflösung, so dass die Frage, welcher oder welche der oben genannten Mechanismen am Werke sind, von dem spezifischen System und seiner Präparation abhängen mag. Selbstverständlich kann die DPD eine atomare Beschreibung nicht liefern. Für die in der Einführung genannten Fragestellungen ist jedoch wichtig, dass sie ein *generisches* Verhalten zu reproduzieren vermag. Gemeinsam ist den oben genannten Modellen und sämtlichen experimentellen Befunden der Umstand, dass sich mit steigender Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Substrat der Kontaktwinkel sich zunehmend von seinem Gleichgewichtswert entfernt. Diesen bezeichnet man dann als dynamischen Kontaktwinkel θ_D . Auf diese Weise halten die sich mit der Bewegung in der Flüssigkeit oder an der Kontaktlinie induzierten Dissipationsprozesse mit der aus der Nichtgleichgewichtsbedingung des Youngschen Gesetzes verrichteten Leistung am System die Waage: Für fortschreitende Kontaktwinkel sind die dynamischen Kontaktwinkel größer als die statischen. Dies kann, aufbauend auf Gleichungen (4.20), wie folgt verstanden werden. Die Kraft pro Längeneinheit ergibt sich aus dem Youngschen Gesetz, Gleichung (4.17), zu

$$F(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos(\theta). \quad (4.22)$$

Im Gleichgewicht, d. h. $\theta = \theta_0$, verschwindet diese Kraft. Ein davon abweichender Winkel führt zu einer Kraft pro Längeneinheit auf die Kontaktlinie und somit zu einer an dem System pro Längeneinheit verrichteten Leistung FU . Diese muss der dissipierten Leistung, Gl. (4.20), entsprechen, wobei sich die für hydrodynamische Dissipation und kleine Winkel typische Skalierung

$$\theta_D^3 \propto Ca \quad (4.23)$$

ergibt [35, 104, 47]. Hierbei wird die Relativgeschwindigkeit zwischen Substrat und Flüssigkeit durch die dimensionslose Kapillarzahl $Ca = \eta U / \sigma$ ausgedrückt.

Dieses Verhalten wird mit dem Aufbau aus Schaubild 4.4 untersucht. Hierbei werden jetzt die beiden beschränkenden Wände mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit U in die negative x -Richtung getrieben, wobei der Stempel festgehalten wird. Die Auswertung des Meniskus folgt dabei dem in Abschnitt 4.2 vorgestelltem Vorgehen. Der so erhaltene dynamische Kontaktwinkel θ_D wird im englischen Sprachgebrauch als "apparent contact angle"³ bezeichnet. Dieser bestimmt die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche und damit den herrschenden Laplace-Druck. Darüber hinaus kann sich in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie ein davon verschiedener Kontaktwinkel einstellen, der mikroskopische dynamische Kontaktwinkel, der von den atomaren Eigenschaften des betrachteten Systems abhängt und somit der DPD nicht zugänglich ist. Daher wird sich auf den makroskopischen Kontaktwinkel beschränkt.

Die grundlegenden Eigenschaften werden am komplett benetzenden Fall ($A_{sl} = -40.0$) demonstriert. Schaubild 4.9 zeigt zwei extrahierte Meniskusprofile. Einer bezieht sich auf den statischen Fall, $Ca = 0$, der andere auf den dynamischen, $Ca = 0.05$. Man erkennt deutlich die kleinere Krümmung im letzteren Fall, die sich in einem größeren Kontaktwinkel niederschlägt. Die extrahierten Punkte des Profils liegen dabei bis in unmittelbare Nähe (von ca. einem r_c) der nominellen Phasengrenze auf einem Kreisabschnitt; lediglich in unmittelbarer Umgebung der Wand kommt es zu Abweichungen. Die nahe liegende Vermutung, dass die Abweichungen auf eine starke Krümmung infolge der Kompensation der großen viskosen Spannungen in der Nähe der Kontaktlinie zurückzuführen sind, muss unbeantwortet bleiben; die Phasen durchdringen sich in diesem Bereich bereits zu stark, was eine klare Zuordnung verhindert.

³Im Folgendem wird hierfür der Begriff "makroskopischer dynamischer Kontaktwinkel" oder kurz "dynamischer Kontaktwinkel" benutzt.

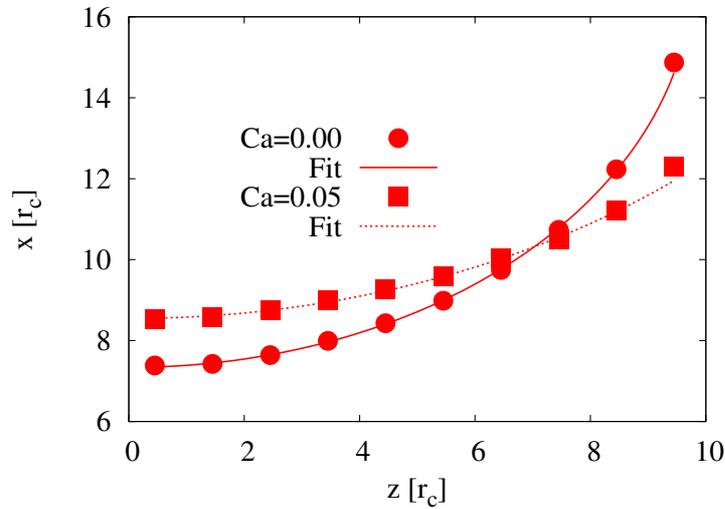


Abbildung 4.9: Meniskusprofile im komplett benetzenden Fall ($A_{sl} = -40.0$). Die x -Achse kennzeichnet die vertikale Höhe der Flüssigkeit; der Stempel befindet sich bei $x = 0$. Die Profile wurden hierbei an Kreissegmente angepasst.

Schaubild 4.10 zeigt das Flussfeld im Falle von $Ca = 0.05$ im Ruhesystem des Meniskus. Es zeigt in Übereinstimmung mit dem Experiment [37] eine Konvektionswalze zu der Kontaktlinie und erlaubt eine detaillierte Auflösung unterhalb von einem r_c . Unter der Kontaktlinie ergibt sich signifikanter Schlupf, der, wie bereits erwähnt, im Rahmen kontinuumsmechanischer Betrachtungen eine Auflösung des Huh-Scriven-Paradoxons erlaubt [45]; der Schlupfbereich erstreckt sich hierbei über eine Strecke von ca. $1.5r_c$ und nimmt sein Maximum an der Kontaktlinie an. Die gleiche Situation wird im Falle partieller Benetzung angetroffen, die hier nicht dargestellt ist. Die Frage, was den Schlupf unterhalb der Kontaktlinie bewirkt, muss an dieser Stelle unbeantwortet bleiben und ist auch nur von begrenztem Erkenntniswert: In der Realität dominieren in diesem Bereich atomare Prozesse, die von der DPD nicht abgedeckt werden können. Tatsächlich stellt sich aufgrund der vorliegenden Benetzungssituation das Problem des Huh-Scriven Paradoxons nicht: Das Wandmodell beschreibt eine diffuse Grenzfläche par excellence.

Wie aus den Couetteflüssen, vgl. Abbildung 4.7, ersichtlich ist, weist der Fall $A_{sl} = -40.0$ keinen Schlupf auf. Dies wurde durch eine weitere Simulation mit einer extrem hohen Scherrate ($U = 10$), die nicht in die besagte Abbildung aufgenommen wurde, untermauert. Allerdings sind die beiden Situationen nur bedingt vergleichbar: Schergradienten verschwinden an der freien Oberfläche, während sie dies an besagten Stellen im Volumen, d. h. im Falle eines Couetteflusses, nicht brauchen. In der Nähe der Kontaktlinie liegen damit grundverschiedene Situatio-

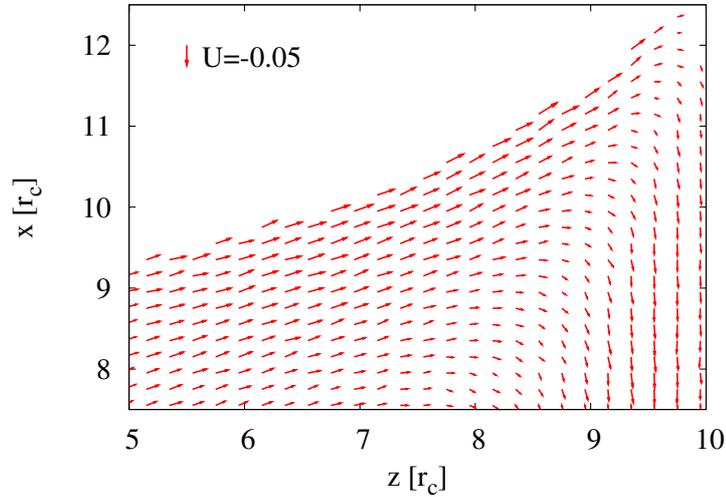


Abbildung 4.10: Flussfeld in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie im Ruhesystem der Flüssigkeit für den komplett benetzenden Fall ($A_{sl} = -40.0$). In diesem Bezugssystem bewegt sich die Wand mit $U = -0.05$.

nen vor.

Die erhaltenen Befunde legen es nahe, die Ergebnisse der gemessenen dynamischen Kontaktwinkel mit Theorien zu vergleichen, die ebenfalls von Schlupf an der Kontaktlinie ausgehen, namentlich den Theorien von Cox [41] und, im komplett benetzenden Fall, von Eggers [42]. Cox [41] konnte ein konstitutives Gesetz für den dynamischen Kontaktwinkel angeben:

$$g(\theta_D) - g(\theta_0) = Ca \ln(R/s), \quad (4.24)$$

wobei R eine makroskopische Größe darstellt und s eine mikroskopische, die den Schlupfbereich charakterisiert. Die Funktion g ist gegeben durch

$$g(\theta) = \int_0^\theta \frac{x - \sin x \cos x}{2 \sin x} dx. \quad (4.25)$$

Für Winkel bis zu 75° kann dieser Ausdruck durch eine Taylorentwicklung gut beschreiben werden [109]:

$$\theta_D^3 - \theta_0^3 = 9Ca \ln(R/s). \quad (4.26)$$

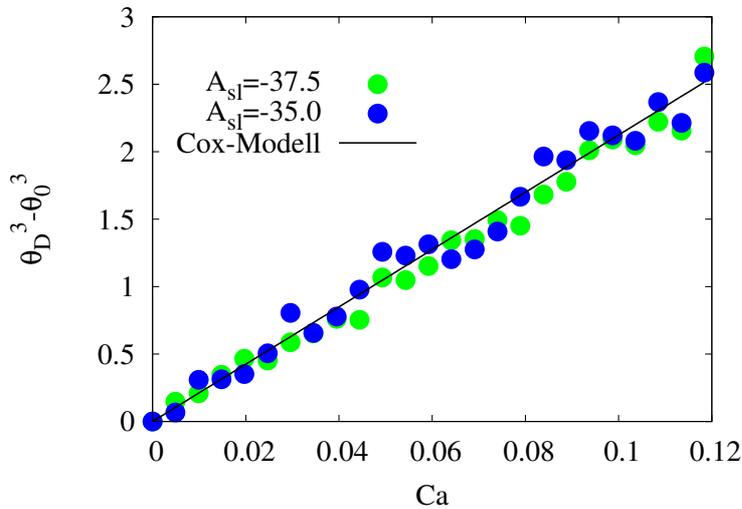


Abbildung 4.11: Dynamische Kontaktwinkel im partiell benetzenden Fall. Die Daten wurden an das Cox-Modell (siehe Text) angepasst.

Hier wird wieder die kubische Abhängigkeit angetroffen, die auch schon aus der einfachen Herleitung, vgl. Gl. (4.23), vertraut ist. Das Argument des Logarithmus weist dabei keine zusätzliche Abhängigkeit bezüglich der Kapillarzahl auf. Im Fall einer komplett benetzenden Situation konnte Eggers im Rahmen einer Lubrikationsanalyse hingegen zeigen, dass eine solche Abhängigkeit besteht; er erhielt, unter der Voraussetzung, dass Schlupf der vorherrschende Mechanismus zur Umgehung der Spannungssingularität ist, das folgende konstitutive Gesetz:

$$\theta_D^3 = 9Ca \ln(1.85R/\lambda Ca^{1/3}). \quad (4.27)$$

λ ist hierbei eine Naviersche Schlupflänge. Wie aus der vorangegangenen Diskussion ersichtlich ist, ist die Interpretation im Rahmen eines Navierschen Mechanismus nicht ohne weiteres möglich. Von daher kann Gl. (4.27) hier nicht uneingeschränkt verwendet werden. Allerdings bleibt die grundlegende Aussage – die Form der logarithmischen Kapillarzahlabhängigkeit – dieser Gleichung unverändert, sofern andere Mechanismen die Spannungssingularität entschärfen. Eine Ausnahme liegt hierzu lediglich vor, wenn die mit van der Waals-Kräften verbundene Langreichweitigkeit an der Kontaktlinie dominant wird, d. h. im Falle eines signifikant ausgebildeten Vorfußes. Dies impliziert dann einen zugehörigen Exponenten von $2/3$. Diese Problematik wird im nächsten Kapitel erneut beleuchtet.

Die Abweichung zum Cox-Fall macht sich insbesondere für kleine Kapillar-

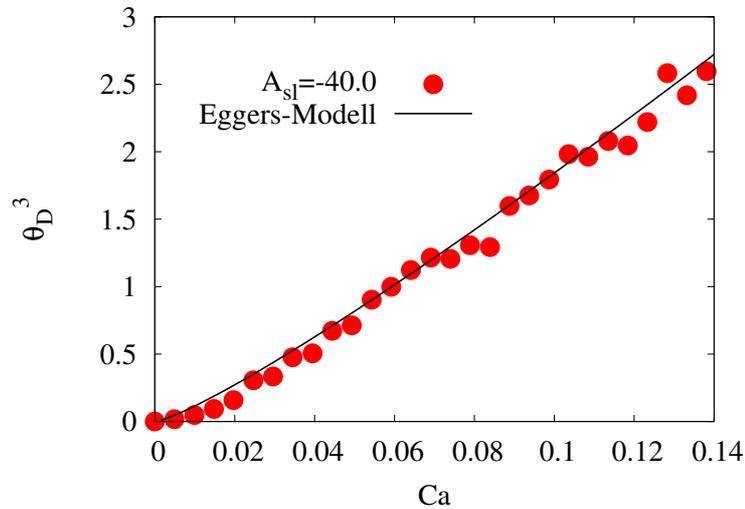


Abbildung 4.12: Dynamische Kontaktwinkel im komplett benetzenden Fall ($A_{sl} = -40.0$). Die Daten wurden an das Eggers-Modell (siehe Text) angepasst.

zahlen bemerkbar; hier sollte eine kleinere Steigung in der $\theta_D^3 - Ca$ -Darstellung zu beobachten sein. Dies Verhalten liefert die DPD-Methode in der Tat. Schaubild 4.11 zeigt zunächst zwei Beispiele für eine partiell benetzende Situation. Die statischen Kontaktwinkel betragen hier 29° und 53° für $A_{sl} = -37.5$ bzw. $A_{sl} = -35.0$. Trägt man $\theta_D^3 - \theta_0^3$ gegen Ca auf, so erkennt man eine lineare Beziehung in Übereinstimmung mit dem Cox-Modell. Der Anpassungsparameter für die Steigung $9 \ln(R/s)$ ergibt sich hierbei zu 20.7 ± 0.3 , der nahe an dem aus einer MD-Simulation gefundenen Wert von 19.8 [43] kommt. Veranschlagt man für R die halbe Spaltbreite, $10r_c$, und für s einen Bereich von einem r_c , so kommt man zu einem Wert von $9 \ln(R/s) \approx 21$ für die Steigung, in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem ermitteltem Wert.

Schaubild 4.12 zeigt schließlich das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels für den komplett benetzenden Fall. Hier ergibt sich deutlich die kleinere Steigung im Bereich niedriger Kapillarnumern; werden diese größer, nimmt ihr Gewicht in Gleichung (4.27) ab und die Steigung der $\theta_D^3 - Ca$ -Darstellung nimmt den aus der partiell benetzenden Situation bekannten Wert an; der Anpassungsparameter ergibt sich zu $1.85R/\lambda = 16.69 \pm 0.26$.

Es soll jedoch betont werden, dass sich die gewonnenen Daten auch an das Ratenmodell von Blake [40] anpassen lassen; dieses sagt eine Abhängigkeit gemäß $\theta_D^2 \propto Ca$ voraus. Da die DPD-Methode hydrodynamisches Verhalten abbildet und die darin enthaltenen Ratenprozesse an der Kontaktlinie einer physikalischen Grundlage entbehren, wurde sich auf die Diskussion im Rahmen hydrodynamischer

scher Modelle beschränkt.

4.4 Kapillare Befülldynamik

In diesem abschließenden Abschnitt wird ein konkretes Anwendungsbeispiel betrachtet, der kapillare Dochteffekt. Eine anfänglich leere Pore wird in Kontakt mit einem Flüssigkeitsreservoir gebracht, die sich im Anschluss füllt, sofern der statische Kontaktwinkel weniger als 90° beträgt. Dieser Prozess stellt ein interessantes Fallbeispiel für die bisher untersuchten statischen und dynamischen Benetzungsercheinungen dar, müssen doch hierbei Trägheit, Viskosität, Oberflächenspannung und das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels simultan berücksichtigt werden.

Die kapillare Imprägnation wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht aufgrund der Allgegenwärtigkeit in Wissenschaft und Industrie. Die ersten Modellierungen reichen dabei bis an den Anfang des 20. Jahrhunderts zurück [110, 111] und haben sich bis heute in ihren Grundzügen behauptet. Wesentlich ist bei diesen auf Lucas und Washburn zurückgehenden Ansätzen, dass die Steighöhe als eine einfache Funktion der Zeit angegeben werden kann. Die Tragfähigkeit dieses Ansatzes konnte in der Zwischenzeit sowohl durch experimentelle Untersuchungen [112, 113, 114] als auch durch MD-Simulationen [115, 116, 117, 118] bis in den Nanobereich hinein untermauert werden.

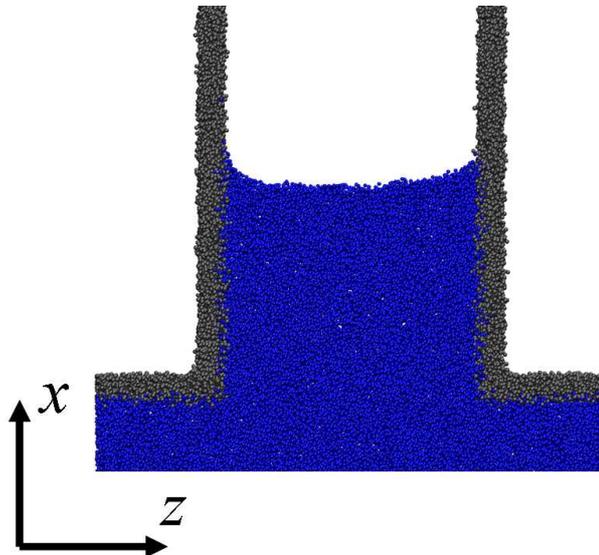


Abbildung 4.13: Schnappschuss der kapillaren Befüllung.

Diesem Vorgehen bei der Modellierung wird hier gefolgt; ein Schnappschuss des Prozesses findet sich in Abbildung 4.13. Die Pore weist eine Translationsinvarianz in y -Richtung mit einer periodischen Länge von $12r_c$ und eine Breite von $b = 20r_c$ in z -Richtung auf. Die Porenuntergrenze findet sich bei $x = 0$. Es wird sich auf den komplett benetzenden Fall ($A_{sl} = -40.0$) beschränkt.

Die hydrodynamische Modellierung des Prozesses kann wie folgt erfolgen. Die Darstellung wird, insbesondere was den fluidischen Widerstand anbelangt, anschaulich gehalten. Im nachfolgenden Kapitel wird eine formale Herangehensweise präsentiert. Die treibende Kraft des Prozesses stellt der Laplace-Druck dar, die zugehörige Kraft F_{cap} ergibt sich, bezogen auf eine willkürliche Länge l in y -Richtung, zu

$$F_{cap} = 2l\sigma \cos \theta_D. \quad (4.28)$$

Dieser treibenden Kraft steht die mit dem Befüllvorgang einhergehende viskose Dissipation entgegen. Unter einem äußeren Druck p ergibt sich, wie Abbildung 4.6 entnommen werden kann, ein Poiseuilleprofil. Dieses wird sich somit auch, ausreichenden Abstand zum Meniskus vorausgesetzt, bei der Befüllodynamik einstellen. Nachfolgend findet sich die Berechnung des Poiseuilleprofils aus der Navier-Stokes Gleichung, die einen Ausdruck für den fluidischen Widerstand liefert, wie er zur Modellierung der Imprägnation gebraucht wird. Die Situation entspricht der zuvor dargestellten Konfiguration einer Flüssigkeit, die von zwei Wänden (in z -Richtung) eingeschlossen ist und keine freien Oberflächen aufweist. Insbesondere weist diese Konfiguration eine Translationsinvarianz in x - und y -Richtung auf.

Für stationäre Situationen und kleine Reynoldszahlen reduziert sich die Navier-Stokes Gleichung auf die Stokes-Gleichung,

$$\eta \Delta \bar{\mathbf{v}} = \nabla p, \quad (4.29)$$

wobei sich die Translationsinvarianz in x -Richtung auf das Geschwindigkeitsfeld $\bar{\mathbf{v}} = (\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z,)$ überträgt:

$$\eta \frac{d^2}{dz^2} \bar{v}_x = \frac{d}{dx} p \equiv p'. \quad (4.30)$$

Diese eindimensionale Gleichung kann sofort integriert werden; als Randbedingung kann dabei eine beliebige Randgeschwindigkeit \bar{v}_b angenommen werden, die das Flussfeld bei $z = \pm b/2$ annimmt: $\bar{v}_x(\pm b/2) = \bar{v}_b$. Streng genommen liegt in Gegenwart der kapillaren Oberfläche *keine* Translationsinvarianz in x -Richtung mehr vor, was bedeutet, dass \bar{v}_b , abhängig von der Steighöhe, unterschiedliche Werte annehmen kann. Im nächsten Kapitel wird eine solche Situation angetroffen. Im vorliegenden Fall verschwindet jedoch die Wandgeschwindigkeit, $\bar{v}_b = 0$,

wie aus den negativen Schlupflängen, Abbildung 4.7, ersichtlich ist, Lediglich in *unmittelbarer* Nähe der Kontaktlinie hat man signifikanten Schlupf; dieser Bereich wird aber bei der Berechnung des fluidischen Widerstandes ausgeklammert. Damit ergibt sich das Geschwindigkeitsprofil zu

$$\bar{v}_x(z) = \frac{1}{2\eta} p' \left(\frac{b^2}{4} - z^2 \right) \quad (4.31)$$

und der Volumenstrom \dot{V} durch die Fläche lb folglich zu

$$\dot{V} = l \int_{-b/2}^{b/2} \bar{v}_x(z) dz = \frac{1}{12\eta} p' lb^3. \quad (4.32)$$

Der Volumenstrom kann durch eine gemittelten Geschwindigkeit v_S gemäß $\dot{V} = lbv_S$ ausgedrückt werden. Der Druckgradienten kann mit der Flüssigkeitslänge x_S zu $p' = \Delta p/x_S$ bestimmt werden. Setzt man dies in Gleichung (4.32) ein, so erhält man

$$\Delta p lb = 12\eta \frac{l}{b} x_S v_S. \quad (4.33)$$

Diese Gleichung beschreibt das Poiseuilleprofil als Gleichgewicht zwischen einer treibenden Kraft, hervorgerufen durch eine Druckdifferenz Δp über eine Strecke x_S , und der gesuchten viskosen Kraft F_v :

$$F_v = 12\eta \frac{l}{b} x_S v_S. \quad (4.34)$$

Mit den Gleichungen (4.28) und (4.34) kann der Imprägnationsprozess in Form einer Newtonschen Bewegungsgleichung geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (p_S + p_R) &= F_{cap} - F_v, \\ \frac{d}{dt} (p_S + p_R) &= 2l\sigma \cos \theta_D - 12\eta \frac{l}{b} x_S v_S. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Hierbei bezeichnet p_S den Impuls der Flüssigkeit im Spalt und p_R den entsprechenden Impuls im Reservoir. Ersterer kann analytisch bestimmt werden: $p_S = \rho b l x_S v_S$. In Gl. (4.35) wird davon ausgegangen, dass Energie ausschließlich im Spalt dissipiert wird. Hierbei konnte das einfache Flussfeld, Gl. (4.31), zugrunde gelegt werden, was einen analytische Ausdruck der Form von Gl. (4.34) gestattete. Im Falle des Reservoirs ist dies aufgrund des komplexen Flussfeldes nicht möglich. Daher fließt in die numerische Integration von Gl. (4.35) der aus der Simulation gemessene Reservoirimpuls ein. Zusätzlich bedarf es noch des

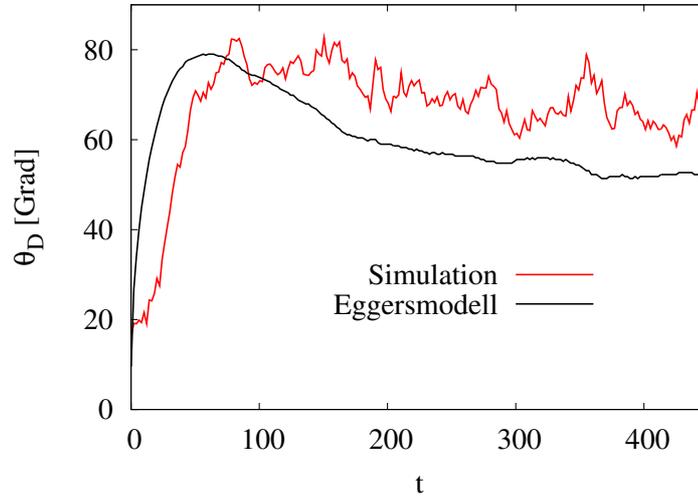


Abbildung 4.14: Dynamischer Kontaktwinkel θ_D während des Imprägnationsprozesses im Vergleich mit dem aus dem konstitutiven Gesetz, Gl. (4.27), zu erwartenden.

zeitabhängigen dynamischen Kontaktwinkels, dessen gemessener Verlauf sich in Abbildung 4.14 findet. Daneben findet sich in dieser Abbildung noch das aufgrund des konstitutiven Gesetzes, Gl. (4.27), zu erwartende Verhalten. Beide Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf: Der Kontaktwinkel relaxiert von dem Startwert auf ein lokales Maximum, von dem er langsam abfällt; Startbedingung ist hierbei der statische Fall, d. h. $\theta_D = 0^\circ$. Der dynamische Kontaktwinkel fällt langsamer ab, als es nach dem konstitutiven Gesetz zu erwarten steht und liegt ca. $10\text{-}15^\circ$ oberhalb des erwarteten Wertes. Der Grund für diese Diskrepanz wird sichtbar, wenn die Imprägnationsdynamik untersucht wird.

Bevor Gl. (4.35) integriert wird, ist es instruktiv, einen Grenzfall zu studieren. Unter Vernachlässigung der Trägheitsterme auf der linken Seite und Ersetzen des dynamischen Kontaktwinkels durch den statischen ergibt sich die auf Lucas und Washburn zurückgehende Gleichung [110, 111],

$$\frac{\sigma b}{6\eta} = x_S^{LW} v_S^{LW} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x_S^{LW})^2, \quad (4.36)$$

die sofort integriert werden kann:

$$x_S^{LW} = \sqrt{\frac{\sigma b}{3\eta} t}. \quad (4.37)$$

Charakteristisch für diese Gleichung ist die asymptotische Abhängigkeit $x_S^{LW} \propto$

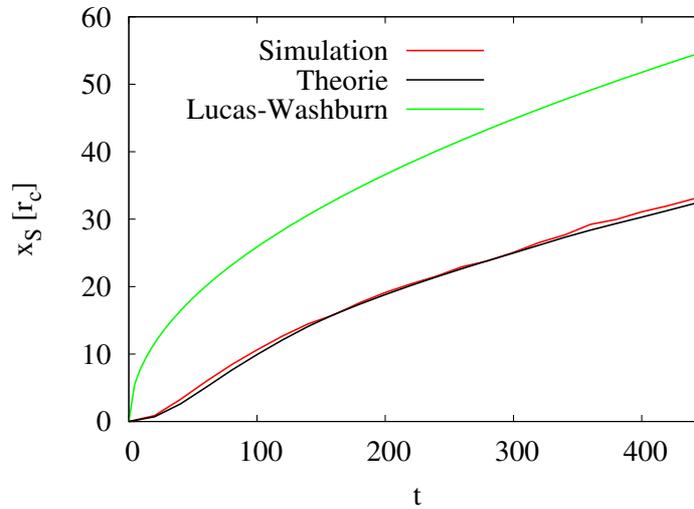


Abbildung 4.15: Imprägnationsverhalten x_S in Abhängigkeit von der Zeit t . Zum Vergleich ist die Modellierung basierend auf Gl. (4.35) und das Lucas-Washburn-Gesetz, Gl. (4.37), gezeigt.

\sqrt{t} , die bis in den Nanobereich gültig ist [118]. Dies kann allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass im Limes $t \rightarrow 0$ die Gleichung unphysikalisch wird; hier trifft man eine divergierende Geschwindigkeit an, die der fehlenden Trägheit zuzuschreiben ist. Im Anfangsbereich findet sich vielmehr eine lineare Abhängigkeit [112], die sich durch Gleichsetzen von Kapillarkraft mit der Spaltträgheit ergibt; die viskose Dissipation kann hierbei vernachlässigt werden, da die Menge von Flüssigkeit im Spalt verschwindend klein ist. Für große Zeiten, sprich Steighöhen, wird dieser Term gegenüber dem Trägheitsterm dominant ($F_v \propto x_S$) und infolgedessen sinkt die Imprägnationsgeschwindigkeit, was zur Folge hat, dass der Kontaktwinkel seinen Gleichgewichtswert zustrebt. In diesem Fall ergibt sich dann die Lucas-Washburn-Gleichung (4.36).

Im Anfangsbereich wird aus den genannten Gründen die Eindringtiefe gemäß Gl. (4.37) aber überschätzt, wie ein Vergleich mit den Simulationsresultaten offenbart, der in Abbildung 4.15 zu finden ist. Hierbei ist die numerische Integration basierend auf Gl. (4.35) in exzellenter Übereinstimmung mit den Simulationsresultaten; verschiedene, hier nicht gezeigte, Anfangsbedingungen ändern nichts an den Resultaten. Allerdings nimmt die Steigung auch zum späteren Simulationszeitpunkt (z. B. $t = 400$) nicht den aus der Lucas-Washburn-Gleichung zu erwartenden Wert an, was einen Hinweis darauf gibt, dass inertielle Effekte über den gesamten Simulationszeitraum präsent sind. Dies deckt sich auch mit dem beobachteten Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels, der über den gesamten

Simulationszeitraum nicht seinen Gleichgewichtswert annimmt.

Verblüffend ist, trotz dieser zusätzlichen Effekte, die Güte des verwendeten einfachen Modells, die der Überbetonung der kontinuumsmechanischen Seite der DPD-Methode geschuldet sein mag. Den Einfluss von atomaren Details kann nur eine MD-Simulation richtig wiedergeben; ebenso bedarf die beobachtete Diskrepanz des dynamischen Kontaktwinkels einer weiteren Betrachtung. Dies ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

Kapitel 5

Nanoskopische Effekte in kapillaren Benetzungsprozessen

In diesem Kapitel wird die Thematik des vorangegangenen Kapitels erneut aufgegriffen. Aufgrund der angewandten generischen Simulationemethode blieb die Betrachtungsweise dabei auf die Phänomenologie beschränkt, und es konnten keine Aussagen darüber gemacht werden, welche *physikalischen* Prozesse an der Kontaktlinie anzutreffen sind. Hierbei handelt es sich um einen Gegenstand, der, wie in der Einleitung und Abschnitt 4.3 bereits erwähnt, in den letzten Jahren kontrovers diskutiert wurde, aber nichtsdestotrotz noch keine endgültige Klärung erfahren hat [48].

Aufbauend auf dem Kenntnisstand aus Kapitel 4 und in Verbund mit dem entwickelten parallelen Code können diese Fragestellungen nun atomistisch durch groß angelegte MD-Simulationen angegangen werden. Aus der Simulation der bewegten Kontaktlinie werden diejenigen Informationen extrahiert, die für eine *quantitative* kontinuumsmechanische Modellierung der kapillaren Befüllung und des dynamischen Kontaktwinkels erforderlich sind. Die beiden genannten Prozesse werden im Rahmen eines einheitlichen Lubrikationsansatzes beschrieben, der maßgeblich auf der Arbeit von Eggers und Stone fußt [42]. Die Situation ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. In [42] wurde sich auf die Beschreibung des Meniskus und somit des dynamischen Kontaktwinkels beschränkt. Hierbei wurde das Flussfeld eliminiert und durch die Meniskusform, gegeben durch die Höhe der Flüssigkeit h über der Wand, ausgedrückt. Angedeutet ist dies in Abbildung 5.1 durch den Bereich 2. Dieser Bereich wird im Ruhesystem des Meniskus beschrieben; die Wand bewegt sich dann nach links, wie in Abbildung 4.8 angedeutet. Der Ursprung des verwendeten Koordinatensystems liegt im Meniskusboden. Sollte im Rahmen der nachfolgenden Ergebnispräsentation ein anderes Koordinatensystem verwendet werden, wird dies an der entsprechenden Stelle gekennzeichnet. Im Falle der kapillaren Befüllung schließt sich noch die Flüssigkeit im Spalt an,

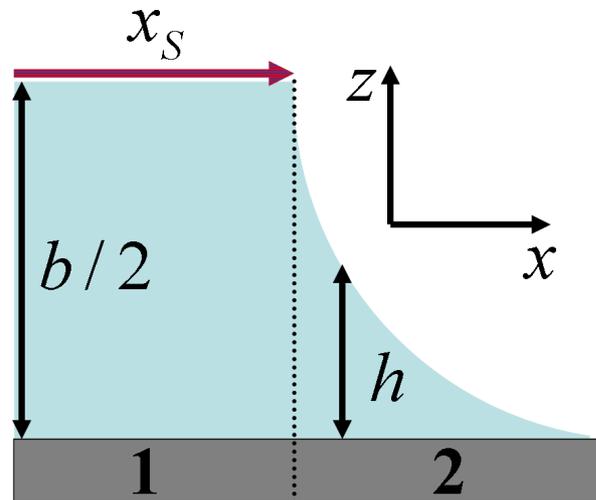


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Lubrikationsansätze für die kapillare Befüllung (Bereich 1) und den dynamischen Kontaktwinkel (Bereich 2).

Bereich 1. Dieser Vorgang wird im Ruhesystem der Wand beschrieben; das verwendete Koordinatensystem hat seinen Ursprung in der Mitte des Spaltes und an der Oberkante des Reservoirs. Unterschiedliche Bezeichnungen für eine Größe in unterschiedlichen Bezugssystemen werden dabei nicht verwendet. Eine gemeinsame Modellierung eröffnet sich durch die gleichen Randbedingungen, denen die Flüssigkeit an der freien Oberfläche und in der Mitte des Spaltes unterliegt: Hier verschwinden, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen, die Schergradienten.

Die in der Literatur zu findenden molekulardynamischen Simulationen des kapillaren Imprägnationsprozesses [115, 116, 117, 118] geben kein einheitliches Bild ab und decken sich nicht in allen Punkten mit den aus dem DPD-Ansatz gewonnenen Resultaten. In [115] wurden Hinweise auf den Einfluss eines dynamischen Kontaktwinkels gefunden. Allerdings wurde das Steigverhalten mit *drei* Anpassungsparametern beschrieben, was nur bedingte Aussagekraft besitzt. In [116, 117] wurde das Befüllverhalten von n -Dekan in Kohlenstoffnanoröhren untersucht und, im Gegensatz zu der Lucas-Washburn-Gleichung 4.37, ein *lineares* Steigverhalten über der Zeit erhalten, welches typisch für den anfänglichen Bereich der Imprägnation ist [112]. Tatsächlich wurde in den beiden Arbeiten [116, 117] nur ein Simulationszeitraum von ca. 100 ps abgedeckt. Schließlich wurde in [118] anhand eines kleinen Systems gezeigt, dass sich asymptotisch das typische Lucas-Washburn-Verhalten ergibt. Ein Einfluss des dynamischen Kontaktwinkels wurde hier nicht berücksichtigt.

Aufgrund der uneinheitlichen Situation wird der Imprägnationsprozess an dieser Stelle erneut betrachtet. Dabei wird sowohl die Größe des Systems als auch die Simulationsdauer so gewählt, dass eine kontinuumsmechanische Betrachtungsweise Verwendung finden kann und darüber hinaus eine Beschreibung im Rahmen des Lucas-Washburn-Ansatzes ermöglicht wird. Hierfür wird ein reales Modell einer einfachen Flüssigkeit herangezogen, mittels derer auch das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels und der Kontaktlinie während der Benetzung untersucht wird. In der Vergangenheit wurden bei den letztgenannten Fragestellungen im Rahmen von Simulationen ausschließlich generische Lennard-Jones-Flüssigkeiten oder kurze Polymerketten verwendet [43, 119, 120, 44, 121]

Dieses Kapitel gestaltet sich wie folgt. In einem ersten Abschnitt wird das Modell nebst seiner Eigenschaften vorgestellt. Nachfolgend wird die kapillare Befüllung betrachtet, woran sich die Eigenschaften der Kontaktlinienphysik und das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels anschließt.

5.1 Das Modell

In diesem Kapitel wird eine einfache Flüssigkeit, Propan ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), verwendet. Die Methyl- bzw. Methylengruppen werden dabei als flexible vereinigte Atome beschrieben, die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen unterliegen. Hierbei sind die intramolekularen Wechselwirkungen erheblich stärker als die intermolekularen und können im vorliegenden Fall in ein Valenz- oder Bindungspotential U_V ,

$$U_V(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_V (r_{ij} - r_0)^2, \quad (5.1)$$

und ein Winkelpotential U_W ,

$$U_W(\phi) = \frac{1}{2}k_W (\phi - \phi_0)^2, \quad (5.2)$$

unterteilt werden, wobei beide Potentiale in harmonischer Näherung mit den Federkonstanten k_V bzw. k_W und Gleichgewichtslagen r_0 bzw. ϕ_0 beschrieben werden. ϕ bezeichnet den Winkel zwischen den drei Segmenten. Die Modellierung und Parametrisierung folgt dabei [122, 123]. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden durch Lennard-Jones-Potentiale (siehe Gl. 2.7) beschrieben, deren Stärke ϵ von den wechselwirkenden Atomgruppen abhängt. Die Stärke der Methyl-Methylen-Wechselwirkung ergibt sich aus der Mischungsregel von Lorentz-Berthelot [51]:

$$\epsilon_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = \sqrt{\epsilon_{\text{CH}_3}\epsilon_{\text{CH}_2}}.$$

Tabelle 5.1: Parameter der MD-Simulationen und daraus resultierende thermodynamische Größen bei $T = 150$ K.

Parameter/Thermodynamische Größe	Symbol	SI-Einheiten
Federkonstante des Bindungspotentials	k_V	60.786 MJ/(mol·nm ²)
Gleichgewichtsabstand des Bindungspotentials	r_0	0.154 nm
Federkonstante des Winkelpotentials	k_W	520.558 kJ/(mol·rad ²)
Gleichgewichtsabstand des Winkelpotentials	ϕ_0	112.4°
ϵ des LJ-Potentials zwischen Methylgruppen	ϵ_{CH_3}	0.733 kJ/mol
ϵ des LJ-Potentials zwischen Methylengruppen	ϵ_{CH_2}	0.494 kJ/mol
σ des LJ-Potentials zwischen CH ₃ /CH ₂	$\sigma_{\text{CH}_3/\text{CH}_2}$	0.3905 nm
ϵ des LJ-Potentials zwischen Au und CH ₃ /CH ₂	$\epsilon_{\text{Au-CH}_3/\text{CH}_2}$	1.795 kJ/mol
σ des LJ-Potentials zwischen Au und CH ₃ /CH ₂	$\sigma_{\text{Au-CH}_3/\text{CH}_2}$	0.328 nm
Dichte	ρ	597.8 kg/m ³
Oberflächenspannung	σ	(15.5 ± 0.8) mN/m
Viskosität	η	0.294 ± 0.03 mPa·s

Die Parametrisierung ist dabei dergestalt, dass die Lennard-Jones-Potentiale nicht zwischen Segmenten innerhalb eines Moleküls wirken.

Die Wände werden als vierlagige (100) Goldschicht modelliert, die über ein EAM-Potential interagieren; die Parameter hierzu finden sich in [124]. Die äußersten beiden Lagen sind auf die kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitterplätze fixiert, während die beiden inneren dynamisch behandelt werden und durch Langevin-Dynamik die gewünschte Temperatur aufweisen und damit ein Wärmebad darstellen; die Propansegmente hingegen unterliegen keinem Thermostaten. Die Wechselwirkung zwischen den Goldatomen und den Propansegmenten (wobei hier nicht zwischen Methyl- und Methylengruppen unterschieden wird) geschieht ebenfalls über ein Lennard-Jones-Potential, dessen spezifische Parametrisierung sich in [125] findet. Sämtliche Lennard-Jones-Potentiale werden für Abstände $r_{ij} > 2.5\sigma$ abgeschnitten und dabei so versetzt, dass der Übergang am Abschneidepunkt stetig verläuft; die zugehörigen Parameter finden sich in Tabelle 5.1. Die thermodynamischen Größen (Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und Viskosität η) wurden bei der in diesem Kapitel konstant gehaltenen Temperatur $T = 150$ K in unabhängigen Simulationen ermittelt; die Methodik folgt dabei den im vierten Kapitel vorgestellten Verfahren. Die niedrige Viskosität gewährleistet dabei verhältnismäßig kleine Relaxationszeiten, die mit den begrenzten Zeitskalen von MD-Simulationen abgedeckt werden können.

Die Verwendung von Gold hat seinen Grund in dem inerten Charakter des

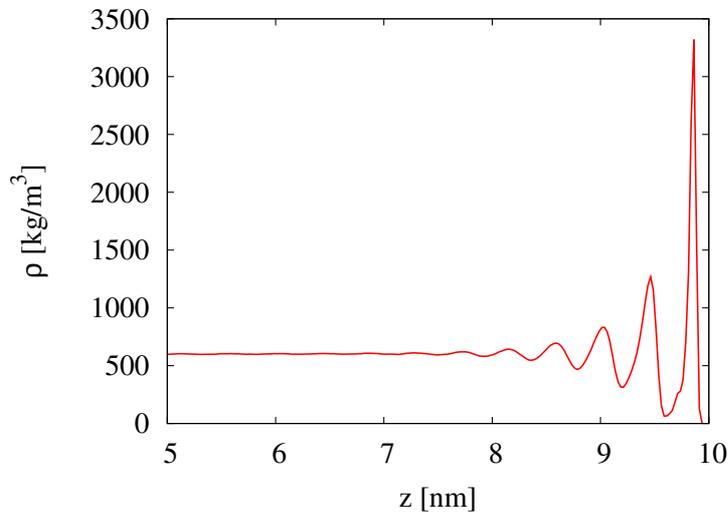


Abbildung 5.2: Dichte von Propan in Gegenwart einer (100) Goldoberfläche. Die Oberfläche befindet sich bei $z = 10.2$ nm.

Metalls. Damit ist sichergestellt, dass die Oberfläche realistisch abgebildet wird und nicht oftmals in der Realität anzutreffende Verunreinigungen zu einer davon verschiedenen Oberfläche führen [49]. Aus diesem Grund wurde das beschriebene Modell u. a. auch schon erfolgreich bei der Simulation von Nanojets verwendet [126].

Das vorgestellte atomistische System verhält sich in unmittelbarer Nähe der Wand deutlich verschieden von den im Rahmen des DPD-Ansatzes angetroffenen Situationen. Hierauf gibt Abbildung 5.2 einen ersten Hinweis. Gezeigt ist hier das Dichteprofil von flüssigem Propan in einem Spalt der Breite $b = 20.4$ nm. Die Ausdehnung in y -Richtung beträgt 12.24 nm und unterliegt periodischen Randbedingungen. Diese beiden letztgenannten Längen werden im ganzen nachfolgenden Kapitel verwendet.

In der Nähe der Wand finden sich die für atomistische Systeme charakteristischen signifikanten Dichteoszillationen [98, 127, 128]; der Maximalwert der Dichte übersteigt im vorliegenden Fall den Volumenwert um mehr als das Fünffache und wird in der wandnächsten Lage – im Folgenden als erste Lage bezeichnet – angenommen. Diese ist deutlich von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt; die Dichte zwischen der ersten und zweiten Lage ist vernachlässigbar klein. Diese Beobachtung beinhaltet auch die Möglichkeit, dass die erste Lage ein Subsystem mit grundlegend verschiedenen Eigenschaften im Vergleich zu der (Volumen-) Flüssigkeit darstellt [127]. Der Abstand zwischen den Lagen beträgt $d_L = 0.4$ nm. Die Dichteoszillationen sind eine Konsequenz der scharfen Grenz-

fläche in Verbund mit Teilchenkorrelationen, wodurch sich die Ordnung aus der Wand auf die Flüssigkeit fortsetzt. Durch die Breite des Spaltes ist in den nachfolgenden Simulationen sichergestellt, dass ein ausreichend großer Bereich von ca. 16 nm angetroffen werden kann, der durch die Wand nur unwesentlich beeinflusst wird und demzufolge Volumenverhalten zeigen sollte.

Auch das Benetzungsverhalten von Propan auf Goldoberflächen unterscheidet sich von den mittels der DPD-Methode untersuchten Situationen, wie bereits Tabelle 5.1 entnommen werden kann: Die Stärke der Wechselwirkung eines Propansegmentes mit einem Goldatom ist zwei- bis dreimal so stark wie zwischen Propansegmenten untereinander. Damit trifft man eine komplett benetzende Situation mit Ausbreitungsparameter $S > 0$ an, während die DPD-Situationen durch $S \leq 0$ gekennzeichnet waren. Dies zieht physikalische Konsequenzen nach sich. Im Falle $S > 0$ wird die Benetzung zu einem zweistufigen Prozess: Der makroskopischen Benetzungslinie eilt dabei ein Flüssigkeitsvorfuß voraus. Für *makroskopische* Benetzungsvorgänge wurde in [104] gezeigt, dass die in diesem Fall vorliegende Überschussenergie im Vorfuß dissipiert wird und demzufolge kein Einfluss auf die makroskopische Benetzungsdynamik zu finden sein sollte. Für *nanoskopische* Systeme jedoch, wie sie hier vorliegen, ist diese Schlussfolgerung nicht a priori ersichtlich: Während in [104] von einem voll entwickelten Vorfuß, der sich in Ruhe befindet, ausgegangen wurde, findet sich bei nanoskopischen Systemen im Anfangsstadium die makroskopische Benetzung von einem sich *entwickelnden* Vorfuß begleitet [129] und damit sind, bedingt durch die kleinen Dimensionen, Wechselwirkungen zwischen beiden Prozessen nicht auszuschließen; im Falle von Tropfenausbreitung auf komplett benetzenden Oberflächen ist ein von der Größe des Tropfens abhängiger Diffusionskoeffizient des Vorfußes aus der Literatur bekannt [130].

Vor diesem Hintergrund werden in dem vorliegenden Abschnitt durchgehend zwei Situationen betrachtet: Die Benetzung von Propan auf einer unbenetzten und auf einer mit einer Monolage Propan vorbenetzten Goldoberfläche. Experimentell können Propanfilme mit einer Dicke von 0.5 nm aus der Gasphase abgeschieden werden [131]. Vom theoretischen Standpunkt aus wird sich dieser Fall aufgrund des fehlenden Vorfußes als einfacher entpuppen. Die Untersuchung beginnt mit der kapillaren Imprägnation.

5.2 Kapillare Befülldynamik

Die Geometrie orientiert sich an der im Abschnitt 4.4 beschriebenen Situation. Die Breite des Spaltes beträgt, wie auch im Beispiel aus Abb. 5.2, $b = 20.4$ nm. Die Goldwand zählt ca. 70 000 Teilchen und das anfängliche Flüssigkeitsreservoir ca. 150 000 Propanmoleküle bei einer Breite von 39.2 nm in z -Richtung, wobei peri-

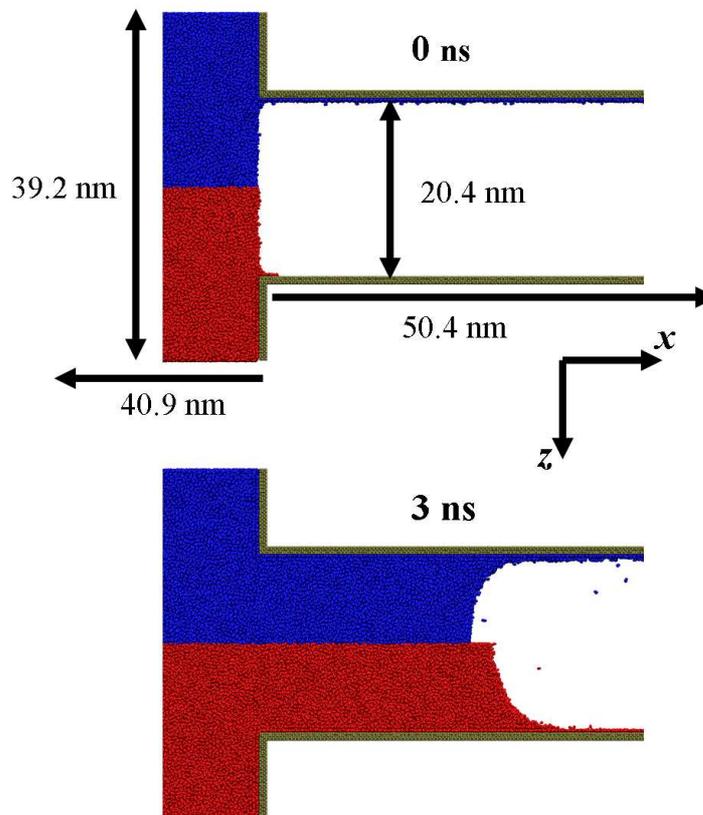


Abbildung 5.3: Anfangs- und Endzustand der kapillaren Befüllung.

odische Randbedingungen Verwendung finden. In x -Richtung weist das System keine periodischen Randbedingungen auf. Im vorbenetzten Fall kommen ca. 4400 Propanmoleküle hinzu, die eine Monolage auf der Goldwand bilden. Die obersten Moleküle dieser Schicht, die weniger als 3.5 nm von dem oberen Spaltende entfernt sind, werden dabei auf ihre Anfangspositionen fixiert. Dies trifft auch für alle nachfolgend betrachteten Spalte zu.

Die Startkonfiguration wird durch einen Propanblock erzeugt, der bei geschlossenem Spalt an die Reservoirbegrenzung geführt und dort mittels Langevin-Dynamik relaxiert wird. Dabei wird sichergestellt, dass das Reservoir keinen Schwerpunktimpuls aufweist; ein anfänglicher Schwerpunktimpuls des Reservoirs beeinflusst die Imprägnationsdynamik, wie Simulationen gezeigt haben, und erschwert die Modellierung, so dass die nachfolgend präsentierten Simulationen von einem ruhenden Reservoir ausgehen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ns wird die Langevin Dynamik aufgehoben und der Spalt geöffnet, womit die Imprägnation starten kann, die über einen Zeitraum von 3.054 ns simuliert wird.

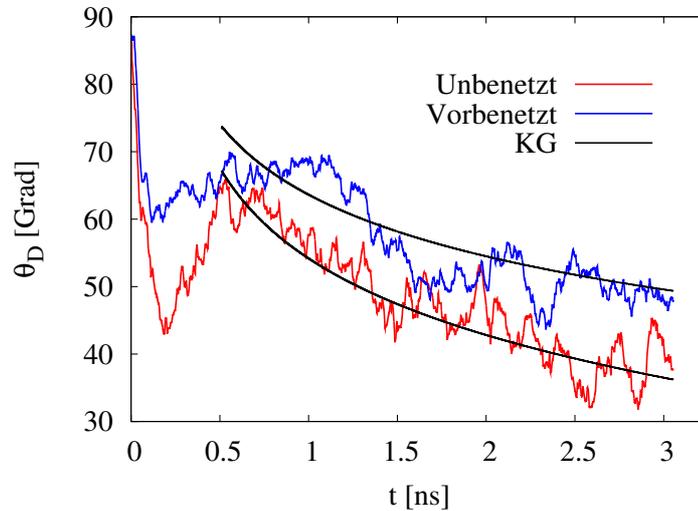


Abbildung 5.4: Dynamischer Kontaktwinkel $\theta_D(t)$ während der kapillaren Imprägnation. Die schwarzen Kurven beschreiben die aus stationären Situationen extrahierten konstitutiven Gesetze (KG), vgl. Abb. 5.12.

Abbildung 5.3 zeigt den Anfangs- und Endzustand der kapillaren Befüllung nebst den geometrischen Maßen des Systems¹. Gegenübergestellt sind die vorbenetzte Situation – blaue Moleküle in der oberen Hälfte – und die unbenetzte – rote Moleküle in der unteren Hälfte. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Imprägnation im letztgenannten Fall schneller von statten geht. Einen möglichen Grund deuten die beiden Schnappschüsse bereits an. Im unbenetzten Fall eilt ein Flüssigkeitsvorfuß mit der Dicke einer Monolage der makroskopischen Benetzung voran, so dass, anschaulich gesprochen, die sich im Spalt befindende Flüssigkeit mitgezogen wird. Dies sollte sich in einem – ortsabhängigen – Schlupf niederschlagen, der den fluidischen Widerstand effektiv erniedrigt. Der terrassenförmigen Aufbau des Vorfußes, beginnend mit einer Monolage, ist aus Experimenten in Zusammenhang mit Tropfenausbreitung auf Oberflächen bekannt [132].

Aus Abbildung 5.3 ist ebenso ersichtlich, dass die Krümmung der beiden Mennicken am Simulationende von dem Gleichgewichtswert, der einem perfekten Halbkreis entspricht, d. h. einen statischen Kontaktwinkel von $\theta_0 = 0^\circ$ aufweist, verschieden ist. Also findet sich auch hier, wie im DPD-Fall, ein Hinweis auf einen dynamischen Kontaktwinkel θ_D , der einem verminderten Laplace-Druck gleichkommt. Abbildung 5.4 fasst diese Beobachtung quantitativ. Dargestellt ist hier das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels während der kapillaren Im-

¹Zur besseren Orientierung werden in diesem Kapitel, soweit möglich, die Resultate aus dem vorbenetzten Fall mit blau und aus dem unbenetzten Fall mit rot gekennzeichnet.

prägnation. Die beiden Situationen zeigen ein qualitativ gleiches Verhalten. Zum Startpunkt weisen sie beide einen Kontaktwinkel von ungefähr 90° auf, wie auch dem oberen Schnappschuss aus Abbildung 5.3 entnommen werden kann. Danach sinkt der Kontaktwinkel auf ein Minimum, von dem er auf ein lokales Maximum steigt und von diesem langsam zu sinken beginnt. Der Zeitraum bis zum Erreichen des lokalen Maximums stellt die gesamte Relaxationszeit τ dar. Diese setzt sich zusammen aus der Zeit, in der sich der Meniskus formt, τ_{Men} , und der Zeit, in welcher der Übergang von einer inertial zu einer viskos dominierten Zeit vonstatten geht, τ_{vis} : $\tau = \tau_{Men} + \tau_{vis}$. Die beiden Zeitskalen lassen sich wie folgt abschätzen [112, 47]:

$$\tau_{Men} = \sqrt{\frac{\rho b^3}{8\sigma}} \cong 0.2 \text{ ns} \quad (5.3)$$

und

$$\tau_{vis} = \frac{\rho b^2}{4\eta} \cong 0.2 \text{ ns}, \quad (5.4)$$

so dass sich für die gesamte Relaxationszeit $\tau \cong 0.4 \text{ ns}$ ergibt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den aus der Simulation erhaltenen Befunden, die eine Relaxationszeit von ca. $\tau \approx 0.5 \text{ ns}$ nahe legen.

Überraschend ist hierbei der Befund, dass im vorbenetzten Fall trotz kleinerer Imprägnationsgeschwindigkeit und damit Kapillarzahl der Kontaktwinkel signifikant über dem des unbenetzten Falls liegt. Die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Modelle ließen ein gegenteiliges Verhalten erwarten, so dass die Schlussfolgerung nahe liegt, dass das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels, zumindest was nanoskopische Systeme anbelangt, von der Präparation des Systems, sprich den atomaren Details an der Kontaktlinie, abhängt. Dass sich diese Beobachtung nicht nur auf die spezifische Situation beschränkt, zeigt ein Vergleich mit aus einer stationären Situation ermittelten dynamischen Kontaktwinkeln, wie er in Abbildung 4.4 dargestellt ist; die Länge der Flüssigkeit beträgt dabei in Spaltrichtung 20 nm. Nach der Relaxationszeit τ nehmen die beiden Kurven – im Gegensatz zu den DPD-Resultaten – einen übereinstimmenden Verlauf. Der Grund hierfür findet sich in dem Wechselspiel der die Imprägnation bestimmenden Parameter: In [133] wird gezeigt, dass der Übergang von einer trägheitsdominierten zu einer viskos dominierten Zeitskala auf der Größenordnung von Oh^{-2} stattfindet, wobei Oh die Ohnesorge-Zahl bezeichnet, $Oh = \eta/\sqrt{b\rho\sigma}$. Im vorliegenden Fall ergibt sich $Oh^{-2} = 2.15$, während im DPD-Fall ein Wert von $Oh^{-2} = 16.15$ zu finden ist.

Die damit verbundene kleinere Relaxationszeit sollte sich auch in der Imprägnationsdynamik niederschlagen, die dann eine kleinere Diskrepanz zum Lucas-Washburn-Verhalten im Vergleich zum DPD-Fall aufweisen sollte. Diese Vermutung findet sich durch Simulationen bestätigt, wie Abbildung 5.5 entnommen

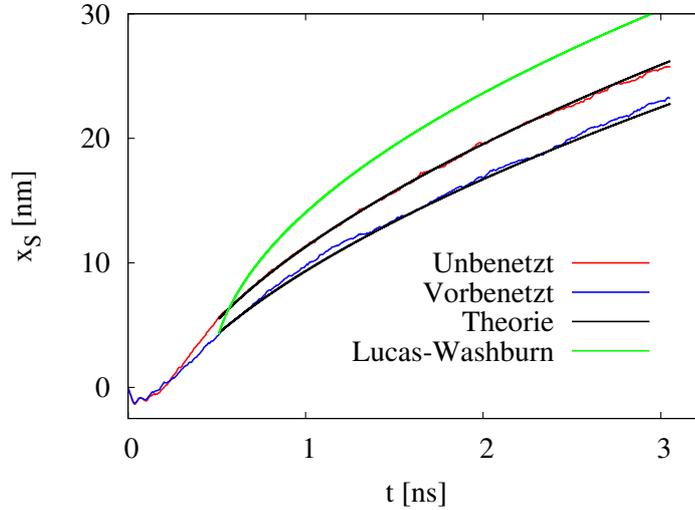


Abbildung 5.5: Steighöhe in Abhängigkeit von der Zeit. Die schwarzen Kurven (Theorie) beschreiben die Modellierung gemäß Gl. (5.15).

werden kann, in der das Imprägnationsverhalten sowohl für den vorbenetzten als auch den unbenetzten Fall dargestellt ist. In beiden Fällen fällt zunächst die Steighöhe infolge von Materialtransport an die Wände über einen Zeitraum von ca. 0.2 ns. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit der in Gl. (5.3) abgeschätzten Zeitskala τ_{Men} . Im Anfangsbereich (bis ca. 0.2 ns) finden sich geringfügige Oszillationen auf dem Steigverhalten, die aus der hier nicht gezeigten Reservoirbeschleunigung resultieren. Der zugehörige Reservoirimpuls steigt mit abnehmender Oszillationsamplitude im Anfangsbereich an, woran sich ein langsamer Abfall anschließt.

Die Imprägnationsgeschwindigkeit zeigt nach dem Durchlaufen des Minimums ein näherungsweise affines Verhalten, welches ungefähr ab dem Zeitpunkt τ in das typische Lucas-Washburn-Verhalten übergeht. Die aus der Simulation erhaltenen Resultate für den affinen Anfangsbereich decken sich mit experimentellen Befunden [112]. Im Anfangsbereich befindet sich kaum Flüssigkeit im Spalt, so dass der fluidische Widerstand vernachlässigt werden kann, vgl. Gl. (4.35). Unter Vernachlässigung der Reservoirträgheit ergibt sich eine Gleichung der Form

$$\rho b \frac{d}{dt} (x_S v_S) = 2\sigma \cos \theta_D \quad (5.5)$$

mit der exakten Lösung

$$x_S = \sqrt{\frac{2\sigma \cos \theta_D}{\rho b} t} = ct, \quad (5.6)$$

wobei durch diese Gleichung die konstante Imprägnationsgeschwindigkeit c definiert wird. Diese wird aus den Simulationsdaten durch die Anpassung einer affinen Funktion im Zeitraum $[0.2, 0.5]$ ns gewonnen und ergibt für den vorbenetzten Fall einen Wert von $c = (13.3 \pm 0.2)$ m/s, während der unbenetzte $c = (18.3 \pm 0.1)$ m/s liefert. Die Diskrepanz kann wieder dem sich entwickelnden Vorfuß im letzt genannten Fall zugeschrieben werden: Das Mitziehen der Volumenflüssigkeit tritt besonders deutlich zutage, wenn wenig Flüssigkeit im Spalt vorliegt. Im weiteren Verlauf nimmt die Flüssigkeitsmenge im Spalt zu, was die Bedeutung des Vorfußes reduziert. Dies hat zur Folge, dass sich die Geschwindigkeiten, wie aus Abb. 5.5 ersichtlich ist, annähern.

In Abwesenheit des dynamischen Kontaktwinkels, d. h. für $\theta_D = 0^\circ$, ergibt sich ein Wert von $c = 50.8$ m/s, der die Simulationsresultate erheblich übersteigt. Der dynamische Kontaktwinkel wird durch seinen durchschnittlichen Wert berücksichtigt, der sich im besagten Zeitintervall $[0.2, 0.5]$ ns ergibt. Im unbenetzten Fall erhält man $\theta_D = 55.1^\circ$, im vorbenetzten $\theta_D = 66.1^\circ$, so dass sich damit die konstanten Geschwindigkeiten $c = (38.4 \pm 0.1)$ m/s bzw. $c = (32.1 \pm 0.1)$ m/s ergeben, die den Simulationsresultaten näher kommen. Diese Diskrepanz findet sich auch, wenn auch nicht so ausgeprägt, experimentell [112] und wird auf die vernachlässigte Reservoirträgheit und auf die mit scharfen Kanten des Spaltes einhergehende Wirbelbildung zurückgeführt. Ein weitere Rolle mag die zeitliche Entwicklung des laminaren Flussprofils spielen [133, 134]. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass trotz nahezu konstanter Imprägnationsgeschwindigkeit, sprich Kapillarzahl, erhebliche Variationen im dynamischen Kontaktwinkel auftreten – im unbenetzten Fall ist dies besonders augenscheinlich. Tatsächlich ist über das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels im hier anzutreffenden trägheitsdominierten Bereich nur wenig bekannt.

Zum Vergleich ist in Abb. 5.5 die Lucas-Washburn-Gleichung (4.37) aufgenommen, die auf den vorbenetzten Fall zum Zeitpunkt τ geeignet versetzt wurde und dennoch die Simulationsresultate signifikant übersteigt, was sich mit dem Verhalten des beobachteten dynamischen Kontaktwinkels deckt. Im späteren Verlauf der Simulation sinkt der dynamische Kontaktwinkel im Gegensatz zu den DPD-Resultaten, was einen größer werdenden Laplace-Druck zur Folge hat. Infolgedessen nähert sich die Imprägnationsgeschwindigkeit dem aus der Lucas-Washburn-Gleichung resultierenden Wert. Die untergeordnete Rolle von Trägheitseffekten erlaubt eine Modellierung im Rahmen der Stokes-Gleichung über weite Strecken des simulierten Imprägnationsprozesses.

Ausgangspunkt der Herleitung ist die Stokes-Gleichung in Lubrikationsnäherung, Gl. (4.30), deren Lösung sich zu

$$\bar{v}_x = a_0 + a_1 z + z^2 \frac{p'}{2\eta} \quad (5.7)$$

ergibt. Die Bedeutung der Bezeichnungen wird dabei beibehalten. a_0 und a_1 sind Integrationskonstanten und z ist der Abstand von der Wand. In der Mitte der Flüssigkeitssäule, $h(x) \equiv b/2$, verschwindet der Schergradient aufgrund von Symmetrieüberlegungen:

$$\frac{\partial}{\partial z} \bar{v}_x \Big|_{z=b/2} = 0, \quad (5.8)$$

woraus $a_1 = -p'b/(2\eta)$ folgt. Die Randbedingung an der Wand folgt aus der Navierschen Schlupfbedingung, Gl. (4.18), womit sich $a_1 = U - L_s p'b/(2\eta)$ ergibt. An dieser Stelle sei an die Diskussion in Abschnitt 4.4 erinnert: L_s ist eine Funktion von x , $L_s = L_s(x)$. Mit den so bestimmten Konstanten a_0 und a_1 ergibt sich aus Gl. (5.7)

$$\bar{v}_x = U - \frac{L_s p'b}{2\eta} - \frac{p'b}{2\eta} z + \frac{p'}{2\eta} z^2. \quad (5.9)$$

Im vorliegenden Fall verschwindet die Wandgeschwindigkeit, $U = 0$. Damit ergibt sich der Flächenfluss $Q(t)$ zu

$$Q(t) = \int_0^{b/2} \bar{v}_x dz = -\frac{p'}{\eta} \left(\frac{b^3}{24} + L_s(x) \frac{b^2}{4} \right). \quad (5.10)$$

Aufgrund der Kontinuitätsgleichung und der Inkompressibilität der Flüssigkeit ist $Q(t)$ unabhängig von der Spaltposition x und ergibt sich zu

$$Q(t) = \frac{b}{2} \frac{d}{dt} x_S = \frac{b}{2} v_S. \quad (5.11)$$

Der Druck p ergibt sich aus dem Kapillardruck: $p = \sigma \kappa$, wobei sich die Krümmung aus dem makroskopischen Kontaktwinkel ergibt:

$$\kappa = -2 \cos(\theta_D)/b. \quad (5.12)$$

Aus Gl. (5.10) folgt

$$p = -\eta Q(t) \int_0^{x_S} \frac{1}{b^3/24 + L_s(x)b^2/4} dx \quad (5.13)$$

und somit unter Berücksichtigung der Gleichungen (5.11) und (5.12)

$$\frac{d}{dt} x_S \int_0^{x_S} \frac{1}{1 + 6L_s(x)/b} dx = \frac{\sigma}{6\eta} b \cos(\theta_D). \quad (5.14)$$

Wird der dynamische Kontaktwinkel den Simulationsdaten entnommen, ist Gleichung (5.14) eine explizite Gleichung. Dies ist nicht der Fall bei Verwendung

des konstitutiven Gesetzes: $\theta_D = \theta_D(Ca)$. Im vorliegenden Fall wird auf die letztgenannte Möglichkeit zurückgegriffen. Dabei wird, vergleichbar dem Vorgehen beim Sintern, eine vernachlässigbare Dichte eingeführt. Der damit verbundene Trägheitsterm führt Gl.(5.14) in eine explizite Differentialgleichung zweiter Ordnung über, die problemlos integriert werden kann. Die Verwendung der aus den Imprägnationssimulationen extrahierten dynamischen Kontaktwinkeln führt zu den gleichen Resultaten.

Die Integration von Gl. (5.14) beginnt nach der Relaxationszeit τ . Dabei wird die Starthöhe an die Simulationsdaten angepasst. Zusätzlich wird noch die Steiggeschwindigkeit in diesem Punkt bestimmt; diese legt den anfänglichen dynamischen Kontaktwinkel fest. Mit den so festgelegten Starthöhen klingt der Schlupf im Spalt vollkommen ab, wie dem nachfolgend präsentierten Schlupfgesetz, Gleichung (5.16), entnommen werden kann, d. h. es gilt $x_S > L_s(0)/m_l$. Dies erlaubt eine einfache Auswertung des Integrals in Gl. (5.14), woraus das Endergebnis folgt,

$$\frac{d}{dt}x_S = \frac{\sigma b \cos(\theta_D)}{6\eta (I(b, L_s(0), m_L) + x_S - L_s(0)/m_l)}. \quad (5.15)$$

Die Größe I hängt hierbei von der Spaltbreite und dem Schlupfgesetz ab; im vorliegenden Fall ergibt sich ein Wert von $I = 2.817$ nm.

Die Integration, basierend auf Gl. (5.15), beginnt zum Zeitpunkt τ und zeigt in Abbildung 5.5 eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Simulationsresultaten. Lediglich im vorbenetzten Fall sind geringfügige Abweichungen zu verzeichnen. Wie Abbildung 5.4 entnommen werden kann, weist das Verhalten des gemessenen dynamischen Kontaktwinkels im vorbenetzten Fall stärkere Fluktuationen auf, was einen Hinweis auf ein komplexeres Flussverhalten gibt, welches von dem einfachen Modell nicht berücksichtigt wird. Nennenswert sind die Abweichungen zwischen der Simulation und dem Modell jedoch nicht. Im unbenetzten Fall ergibt sich eine perfekte Übereinstimmung.

Zu der präsentierten erfolgreichen Modellierung bedarf es noch einer Bestimmung des Schlupfgesetzes. Um dieses, wie auch weitere Details der Kontaktliniophysik, zu bestimmen, bietet sich die kapillare Befüllung nicht an, da es sich hierbei um keinen Gleichgewichtsprozess handelt. Hierzu wird ein Aufbau herangezogen, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

5.3 Molekulare Prozesse an der Kontaktlinie

Abbildung 5.6 zeigt den Aufbau zur Ermittlung der Kontaktlinienprozesse. Zu Beginn enthält das Flüssigkeitsreservoir ca. 73 000 Moleküle im unbenetzten und ca. 81 000 im vorbenetzten Fall; dies entspricht einer Ausdehnung von 40 nm in

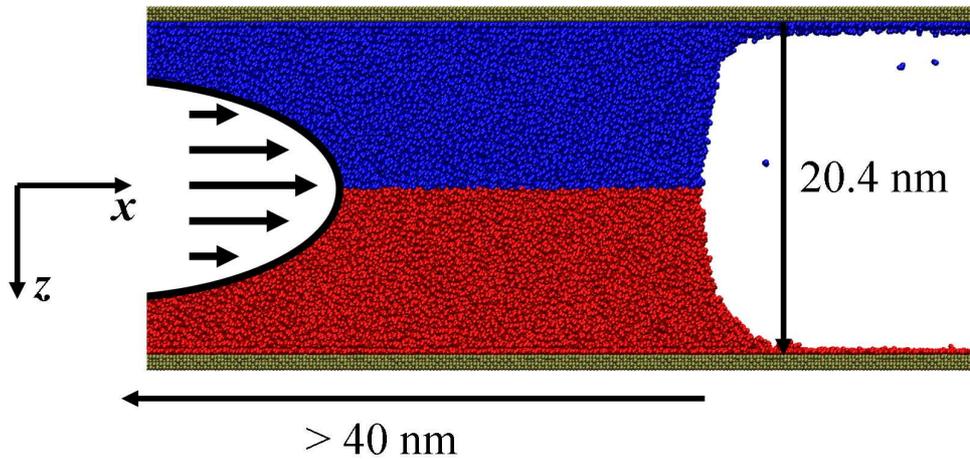


Abbildung 5.6: Aufbau zur Ermittlung der Kontaktlinienprozesse.

x -Richtung. Die Wand umfasst jeweils 156 000 Goldatome und bildet eine Länge von 132 nm. Die Flüssigkeit wird mit einem sich entwickelnden parabelförmigen Potential in Bewegung versetzt, was durch die Pfeile in Abbildung 5.6 angedeutet wird; die dabei verdrängte Flüssigkeit kann leicht in eine effektive Geschwindigkeit über die gesamte Spaltbreite umgerechnet werden, woraus sich die Kapillarzahl bestimmt. Auf diese Weise wird ein unendlich ausgedehnter Poiseuillefluss simuliert; mögliche störende Effekte von einem gleichförmig bewegten Stempel können auf diese Weise umgangen werden. Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse basieren auf einer effektiven Stempelgeschwindigkeit von $U = 9.8 \text{ m/s}$, was einer Kapillarzahl von $Ca = 0.186$ entspricht.

Abbildung 5.7 zeigt die Flussprofile in der Nähe der Kontaktlinie im Ruhesystem der Flüssigkeit². Dabei wurde ein zweidimensionales Gitter mit einer Gitterkonstanten von 0.4 nm genutzt; dieses wurde an die Lagenstruktur aus Abbildung 5.2 angepasst. Die Lagen weisen eine Differenz von 0.4 nm auf, so dass jeder Pfeil die Breite einer Lage abdeckt. In beiden Fällen ergibt sich, wie auch schon im Rahmen des DPD-Ansatzes (Abbildung 4.10) und in Übereinstimmung mit dem Experiment [37], eine ausgeprägte Konvektionswalze. Lediglich in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie treten Unterschiede zutage. Im vorbenetzten Fall auf der linken Seite, Abbildung 5.7 a), erkennt man deutlich die Monolage, die sich mit annähernd Wandgeschwindigkeit bewegt. Dies kann vor dem Hintergrund der

²Hierbei wird, wie auch im Folgenden, die Phasengrenze flüssig-Vakuum bei 50 % der Volumendichte gewählt.

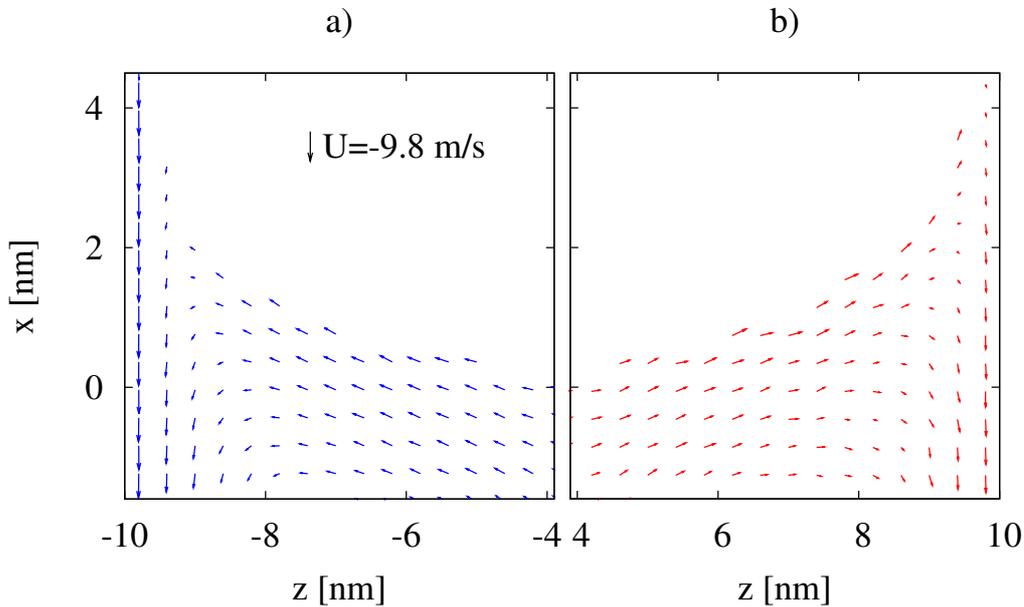


Abbildung 5.7: Flussprofile in der Nähe der Kontaktlinie im Ruhesystem der Flüssigkeit. a) bezeichnet den vorbenetzten, b) den unbenetzten Fall.

starken Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Goldwand nicht überraschen. Im unbenetzten Fall auf der rechten Seite, Abbildung 5.7 b), gestaltet sich die Situation davon verschieden. Hier liegt ein vorlaufender Vorfuß vor, der sich in einer fast verschwindenden Geschwindigkeit der wandnächsten Monolage an der Kontaktlinie niederschlägt. Meniskuseinwärts nimmt der Betrag der Geschwindigkeit zu, ohne dabei allerdings – in dem gezeigten Ausschnitt – die Wandgeschwindigkeit zu erreichen. Dies bedeutet insbesondere auch, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Wand *nicht* im kompletten Volumenbereich, d. h. im Bereich I aus Abbildung 5.1, verschwindet und so die schnellere Imprägnation verständlich macht. Auch die Flüssigkeit auf der wandnächsten Monolage verhält sich an der Kontaktlinie unterschiedlich. Im unbenetzten Fall speist diese teilweise den Vorfuß, während im vorbenetzten Fall kleine Geschwindigkeitskomponenten in Richtung des Meniskus zu beobachten sind. Dies wirft die Frage auf, wie dieser Materialfluss zustande kommt. Die Dichteprofile in Kombination mit ausgewerteten Flussgeschwindigkeiten werden eine Erklärung liefern.

Für den benetzten Fall ist das Dichteprofil an der Kontaktlinie in Abbildung 5.8 gezeigt; hierbei wurde eine Gitterkonstante von 0.025 nm angesetzt und in der Darstellung eine obere Schranke für die Dichte von 1200 kg/m^3 gesetzt. Wiederum wird eine Lagenstruktur angetroffen, die auch schon aus dem gefüllten Spalt vertraut ist, Abbildung 5.2. Die räumliche Differenz zwischen den Lagen beträgt

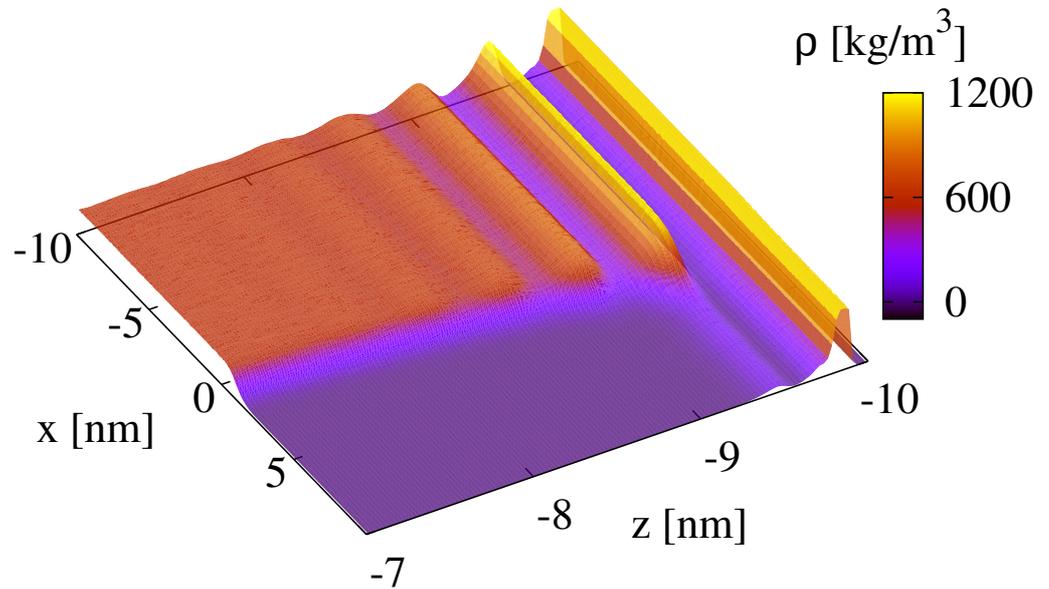


Abbildung 5.8: Dichteprofil für den vorbenetzten Fall bei einer Wandgeschwindigkeit von $U = -9.8$ m/s.

dabei unverändert $d_L = 0.4$ nm. Bemerkenswert ist der Umstand, dass sich die Lagenstruktur bis an die Kontaktlinie fortsetzt und nicht infolge der hohen Schergradienten gestört wird, was ein Hinweis auf die Gegenwart von starken, die Lagenstruktur stabilisierenden, Kräften gibt. Bei der Modellierung der Meniskusform wird dieser Punkt erneut aufgegriffen.

An der freien Oberfläche trifft man einen scharfen Übergang mit der Breite von ca. 0.3 nm an; lediglich in Verlängerung der zweiten Lage ist eine kleine Dichte zu finden. An der der Flüssigkeit zugewandten Flanke der ersten Lage findet beim Durchgang durch die Kontaktlinie eine Dichtereduzierung statt. Dieser Effekt, ebenso wie die Dichte über der zweiten Lage, findet sich nicht im unbenetzten Fall und hängt mit dem oben erwähnten Materialtransport zusammen. Die Lagenstruktur erlaubt eine Auswertung der Geschwindigkeit parallel zur Wand (d. h. in x -Richtung) in den Lagen, wodurch der Mechanismus, der zu dem Materialtransport führt, verständlich wird.

Die Auswertung findet sich in Abbildung 5.9 und offenbart erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Fällen. Im vorbenetzten Fall (Abbildung 5.9 a)) ist die Geschwindigkeit in der ersten Lage nahezu konstant; lediglich am Meniskus kommt es zu einer Reduzierung des zugehörigen Betrages. Interessant ist das Verhalten der Geschwindigkeit der zweiten Lage: Dieses weist in der Meniskusregion

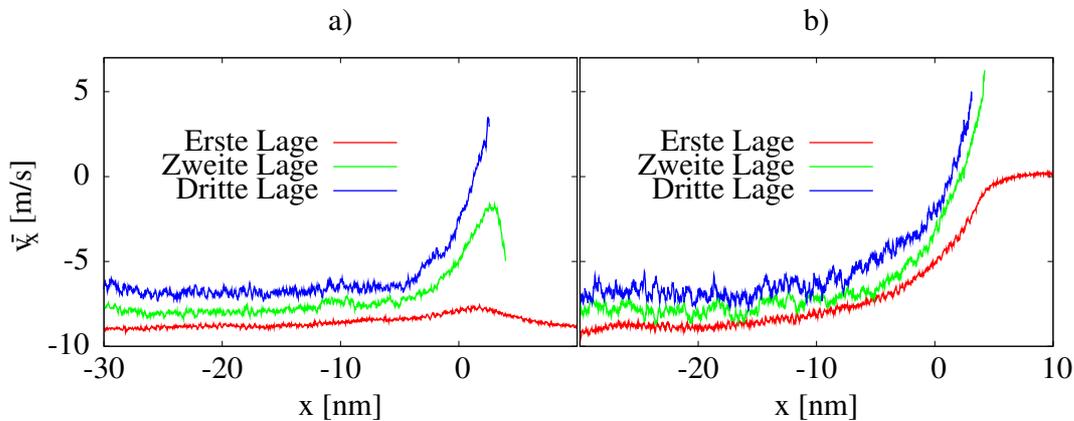


Abbildung 5.9: Geschwindigkeit innerhalb der Lagen parallel zur Wand bei einer Wandgeschwindigkeit von $U = -9.8 \text{ m/s}$. a) bezeichnet den vorbenetzten, b) den unbenetzten Fall.

ein globales Maximum auf. Infolge der hohen Schergradienten an der Kontaktlinie kommt es zu einem Stau in der Geschwindigkeit der ersten Lage und damit zu einem Druckaufbau oberhalb der Kontaktlinie. Dies lässt Moleküle aus der ersten Lage austreten und, neben einer geringfügigen Aufdickung der der Flüssigkeit zugewandten Flanke, die zweite Lage diffus bevölkern: Der Betrag der Stromdichte der ersten Lage nimmt dabei über eine Länge von 20 nm oberhalb der Kontaktlinie ab bei gleichzeitiger Zunahme des Betrages der Stromdichte der zweiten Lage, so dass die Kontinuitätsgleichung bis an die Kontaktlinie gewahrt ist. Die Moleküle der diffus besetzten zweiten Lage, die sich in Abb. 5.8 zeigt, werden durch die Monolage mitgezogen und treffen an der Kontaktlinie auf Moleküle mit entgegengesetztem Geschwindigkeitsvorzeichen, wobei sie durch die damit verbundenen Stöße abgebremst werden. Dies führt zu dem beobachteten Geschwindigkeitsmaximum der zweiten Lage und erklärt den Materialtransport der zweiten Lage aus den Abbildungen 5.7 und 5.8.

Im unbenetzten Fall kommt es zu keiner vergleichbaren Konvektionswalze: Der Vorfuß schreitet der makroskopischen Benetzung voran, so dass es hier zu keinem Druckaufbau kommt. Aufschlussreich ist hierbei das Verhalten der ersten Lage, Abbildung 5.9 b): Die Geschwindigkeit wird zwar innerhalb des Meniskus deutlich abgebremst aber der vollständige Abfall erstreckt sich über eine Strecke von ca. 15 nm in den Volumenbereich hinein. Mit diesem Befund ist die schnellere Imprägnation im Vergleich zum vorbenetzten Fall anschaulich verständlich: Die Volumenflüssigkeit wird durch den voranschreitenden Vorfuß mitgezogen. Quantitativ wird diese Aussage über eine ortsabhängige Schlupflänge erfasst, die sich aufgrund von Abbildung 5.9 bestimmen lässt.

Die Auswertung der verallgemeinerten Schlupfbedingung kann Abbildung 5.10

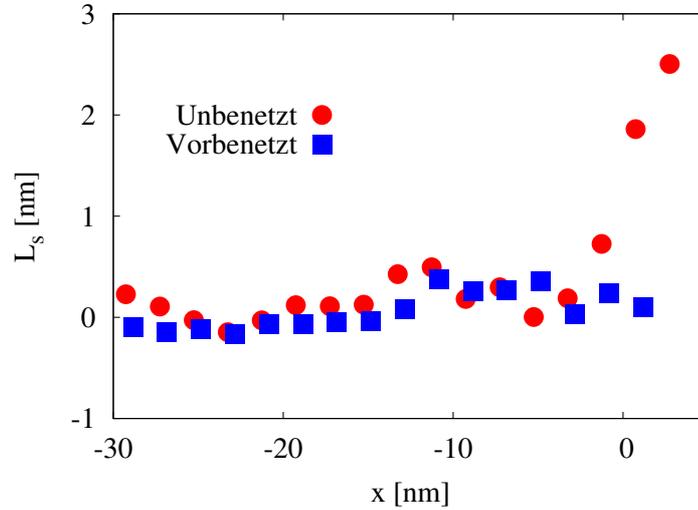


Abbildung 5.10: Ortsabhängige Schlupflängen.

entnommen werden. Hierbei wurde die Ableitung in Gl. (4.18) durch den ortsabhängigen Differenzenquotienten, welcher durch die ortsabhängigen Geschwindigkeiten der zweiten und dritten Lage gebildet wird, ausgedrückt. Die erste Lage stellt infolge der starken Adhäsion mit der Goldwand ein Subsystem dar; effektiv handelt es sich hier um eine räumlich eingeschränkte Flüssigkeit, die ein glasartiges Verhalten aufweist [127]. Einen weiteren Hinweis auf die Sonderstellung der ersten Lage gibt, neben der deutlichen räumlichen Separation vom Rest der Flüssigkeit aus Abbildung 5.8, die Geschwindigkeit der zweiten Lage normal zur Wand (\bar{v}_z) im vorbenetzten Fall; diese verschwindet über den ganzen Bereich, was nichts anderes bedeutet, als dass die Konvektionswalze der Flüssigkeit *auf* der ersten Lage stattfindet und es somit nahe liegend ist, die erste Lage nicht zu der Bestimmung von Fluideigenschaften heranzuziehen.

Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich ist, verschwindet im vorbenetzten Fall der Schlupf nahezu vollständig, während im unbenetzten Fall ein ortsabhängiges Schlupfverhalten zu verzeichnen ist: Der Schlupf ist maximal an der Kontaktlinie und fällt von dieser linear über eine Strecke von ca. 10 nm auf einen verschwindenden Wert ab. In Übereinstimmung mit den Befunden aus Abbildung 5.9 erstreckt sich der Schlupfbereich *in* den Volumenbereich hinein. Hieraus lässt sich approximativ das ortsabhängige Schlupfverhalten im unbenetzten Fall extrahieren:

$$L_s(x) = m_L \left(x + \frac{L_s(0)}{m_L} \right) \Theta \left(x + \frac{L_s(0)}{m_L} \right). \quad (5.16)$$

Hierbei bezeichnet m_L die Steigung und $L_s(0)$ den Schlupfwert im Meniskusbo-

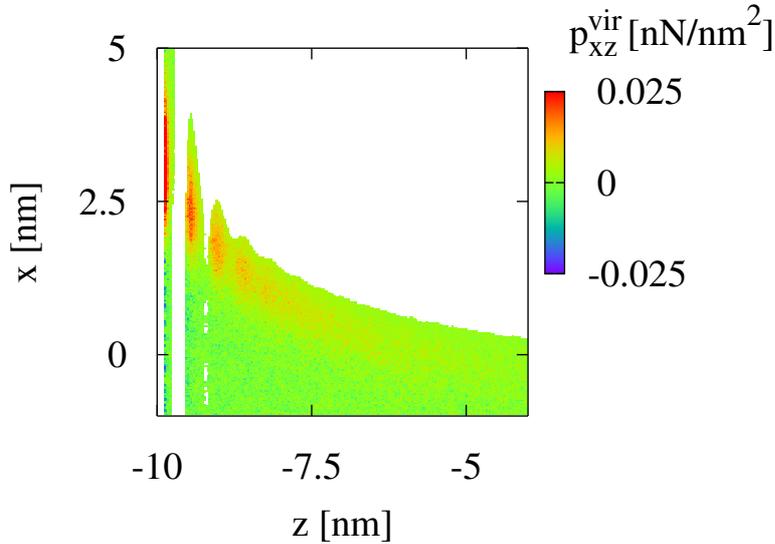


Abbildung 5.11: Spannungsverteilung an der Kontaktlinie im vorbenetzten Fall.

den. Es ergibt sich näherungsweise $m_L = 0.44$ und $L_s(0) = 1.64$ nm. Der Quotient $L_s(0)/m_L$ gibt dabei die Länge des nicht verschwindenden Schlupfbereiches im Volumen an und findet sich bereits in Abschnitt 5.2.

Die Lagenstruktur erlaubt auch eine zwanglose Auflösung des Huh-Scriven Paradoxons: Die räumliche Differenz zweier Lagen stellt eine ultimative Auflösungsgrenze für eine kontinuumsmechanische Beschreibung dar. Die maximale viskose Spannung kann damit zu $2U\eta/d = 0.0144$ nN/nm² abgeschätzt werden. Aus der Simulation lässt sich diese wie folgt bestimmen:

$$p_{xz}^{vir} = \frac{1}{2V_C} \sum_i \sum_{j \neq i} (Fx)_{ij} z_{ij}. \quad (5.17)$$

Hierbei bezeichnet z_{ij} den Abstand zwischen den Teilchen i und j in z -Richtung, Fx die zugehörige Kraft in x -Richtung und V_C das Grundvolumen, in dem sich die Teilchen befinden. Dieses bestimmt sich aus der Fläche, die die Gitterkonstante (weiterhin 0.025 nm) multipliziert mit der periodischen Länge in y -Richtung festlegt. Die Auswertung findet sich in Abbildung 5.11. An der Oberfläche verschwindet die Spannung, während sie im darunter befindlichen Bereich der größten Schergradienten ihr Maximum annimmt, welches in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem abgeschätzten Maximalwert der viskosen Spannung ist.

Allerdings verhindert die Lagenstruktur einen detaillierten Vergleich: Thermodynamische Felder wie Gl. (5.17) können nur auf Skalen definiert werden, die größer als die mittlere freie Weglänge sind [102]. Nach einer kontinuumsmechanischen Überlegung müsste die viskose Spannung *zwischen* den Lagen ihr

Maximum annehmen, da dort der Schergradient am größten ist, was aus den Geschwindigkeiten innerhalb der Lagen (Abb. 5.9) folgt. Im Rahmen der präsentierten Auswertung ist aber die Spannung an die Dichte gekoppelt. Dieses Verhalten atomarer Systeme an scharfen Grenzflächen ist aus der Literatur in Zusammenhang mit Couetteflüssen bekannt [100]. Darüber hinaus ist der Gebrauch der Volumenviskosität fragwürdig: Die Viskosität von Kohlenwasserstoffen weist eine exponentielle Abhängigkeit vom Druck auf [103] und ist damit auch abhängig von der Dichte. Ob die Volumenviskosität innerhalb der Lagen angesetzt werden kann, sei dahin gestellt. Untersuchungen in der Literatur finden sich hierzu nicht. Die Befunde aus engen Spalten legen aber, wie in der Diskussion zu den Lagengeschwindigkeiten bereits angeklungen ist, ein im Vergleich zum Volumen deutlich verschiedenartiges Verhalten nahe [127]. Aus diesen Gründen wurde sich an dieser Stelle auf eine qualitative Auswertung beschränkt.

5.4 Der dynamische Kontaktwinkel

Die Untersuchung des dynamischen Kontaktwinkels beginnt mit der phänomenologischen Auswertung, wie sie auch schon aus Abschnitt 4.3 vertraut ist. Abbildung 5.12 zeigt das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Kapillarzahl. Dieser wurde wiederum aus der Anpassung eines Kreissegmentes im Volumenbereich und der daraus resultierenden Steigung an der festflüssigen Grenzfläche bestimmt. Hier findet sich, in Übereinstimmung mit den Befunden aus der kapillaren Befüllung, eine größere Steigung im vorbenetzten Fall. Streng genommen handelt es im unbenetzten Fall um keine stationäre Situation. Allerdings war der Materialfluss aus dem Meniskus in den Vorfuß über den Mittlungszeitraum von 0.5 ns konstant, so dass eine quasi-stationäre Situation vorliegt. In beiden betrachteten Fällen handelt es sich um vollständig benetzbare Oberflächen, so dass die Verwendung des Eggersmodell nahe liegt, Gl. (4.27). Allerdings sind im vorliegenden Fall die Kräfte langreichweitiger als im DPD-Fall, so dass der Exponent in Gl. (4.27) als weiterer Anpassungsparameter betrachtet wird:

$$\theta_D^3 = 9 \ln Ca(\alpha Ca^\beta). \quad (5.18)$$

Die Anpassung liefert für den vorbenetzten Fall $\alpha = 4.92 \pm 0.42$ und $\beta = 0.38 \pm 0.06$, während sich für den unbenetzten $\alpha = 3.36 \pm 0.18$ und $\beta = 0.43 \pm 0.04$ ergibt. In beiden Fällen kann der Verlauf durch den Wert $\beta = 1/3$ gut beschrieben werden; $\beta = 2/3$ liefert ein signifikant schlechteres Ergebnis. Dies ist ein Hinweis darauf, dass langreichweitige Kräfte von untergeordneter Bedeutung sind [42]. Dies ist wenig überraschend: Zum einen werden abgeschnittene Lennard-Jones-Potentiale verwendet, zum anderen weist der Vorfuß in beiden Fällen ledig-

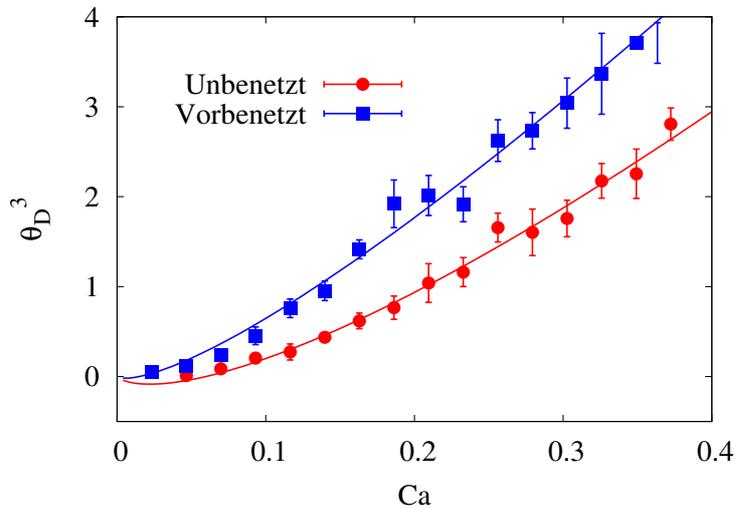


Abbildung 5.12: Dynamische Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Kapillarzahl.

lich nanoskopische Dimensionen auf und nicht die erforderlichen mesoskopischen [42]. Tatsächlich gilt die gebräuchliche Formel für den Trennungsdruck Π [135],

$$\Pi(h) = -\frac{A}{6\pi h^3},$$

die auch der Analyse in Referenz [42] zugrunde lag, erst für Filmdicken, die erheblich größer als ein molekularer Durchmesser sind [135]. A bezeichnet hierbei die Hamaker-Konstante.

Gl. (5.18) ergibt sich aus der Anpassung einer Lösung fernab der Kontaktlinie an eine Lösung in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie. Erstere ergibt sich, unter Vernachlässigung der Gravitation, aus einem Gleichgewicht zwischen viskosen und kapillaren Kräften, während bei letzterer zusätzliche Terme relevant werden, die das Huh-Scriven Paradoxon umgehen. Konkret wurde in [42] der Einfluss eines konstanten Navierschen Schlupfes und der Einfluss langreichweitiger Terme berücksichtigt.

Wie aus der kapillaren Befüllung ersichtlich wurde, ist eine Separation der beiden Skalen bei den betrachteten nanoskopischen Dimensionen nicht möglich. Die Verwendung von Gl. (5.18) unterliegt im nanoskopischen Bereich damit ebenfalls Einschränkungen: α ist proportional zu einer makroskopischen Längenskala [42] (siehe auch Gl. 4.27). In Gegenwart nanoskopischer Dimensionen wird α damit ebenfalls klein mit der Folge, dass Gl. (5.18) für einen größeren Kapillarzahlenbereich ($Ca < \alpha^{-1/\beta}$) physikalisch unsinnige negative Kontaktwinkel vorhersagt;

die Anpassung an den unbenetzten Fall in Abb. 5.12 mag hierfür als Beispiel dienen.

Vor diesem Hintergrund bleibt eine Skalierungsanalyse unvollständig. Weitere Einsichten kann nur eine quantitative Beschreibung der Meniskusformen bringen. Hierzu bedarf es einer detaillierten Auflösung der Menisken für verschiedene Kapillarzahlen; der Mittlungszeitraum wurde hier auf eine Nanosekunde ausgedehnt. Die Menisken können Abbildung 5.13 entnommen werden.

Die Beschreibung erfolgt, im Gegensatz zu Abschnitt 5.2, im Ruhesystem des Meniskus. Die Wand besitzt in dem verwendeten Bezugssystem, in Übereinstimmung mit den Referenzen [36, 42], eine positive Geschwindigkeit, wie es in Abb. 4.8 angedeutet ist. Ausgangspunkt ist die Lösung für das Flussfeld in Lubrikationsnäherung, Gl. (5.9). Eine stationäre Situation würde für den Flächenfluss $Q(t) = 0$ erfordern, was im vorliegenden Fall aber um den Beitrag der Monolage ergänzt werden muss [36]. Damit ergibt sich

$$U_M h_M = \int_0^h \bar{v}_x dz = \left(U - \frac{L_s(x)p'h}{\eta} \right) h - \frac{p'}{3\eta} h^3, \quad (5.19)$$

wobei h_M die Dicke der Monolage und U_M die Geschwindigkeit dieser bezüglich des ruhenden Meniskus bezeichnet. Die Dicke der Monolage bemisst sich dabei nicht nach der optischen Dichte, sondern nach den enthaltenen Teilchen, $h_M = 0.43 \text{ nm}$; der Lubrikationsgleichung liegen Massenflüsse zugrunde. Die Integration erstreckt sich dabei bis zu der variablen Meniskushöhe h . Diese Gleichung erlaubt, wie auch schon Gl. (5.10) im Falle der kapillaren Befüllung, eine Elimination des Flussfeldes zugunsten der Grenzflächenform. Umstellen von Gl. (5.19) ergibt mit der Definition $Ca_M = \eta U_M / \sigma$

$$3 \frac{Ca h - Ca_M h_M}{h^3} = \frac{p'}{\sigma} \left(1 + \frac{3L_s(x)}{h} \right). \quad (5.20)$$

Der Druck ergibt sich hierbei aus dem Kapillardruck:

$$p = \sigma \kappa. \quad (5.21)$$

Für die Krümmung wird der exakte Ausdruck verwendet:

$$\kappa = - \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}}. \quad (5.22)$$

An diesem Punkt kann die gefundene Skalierung des dynamischen Kontaktwinkels wie folgt verständlich gemacht werden. In Gegenwart einer flachen Oberfläche kann die Krümmung durch $\kappa \approx -h''$ genähert werden. In der Referenz [42] wurde im Rahmen dieser Näherung der Fall einer *konstanten* Navierschen

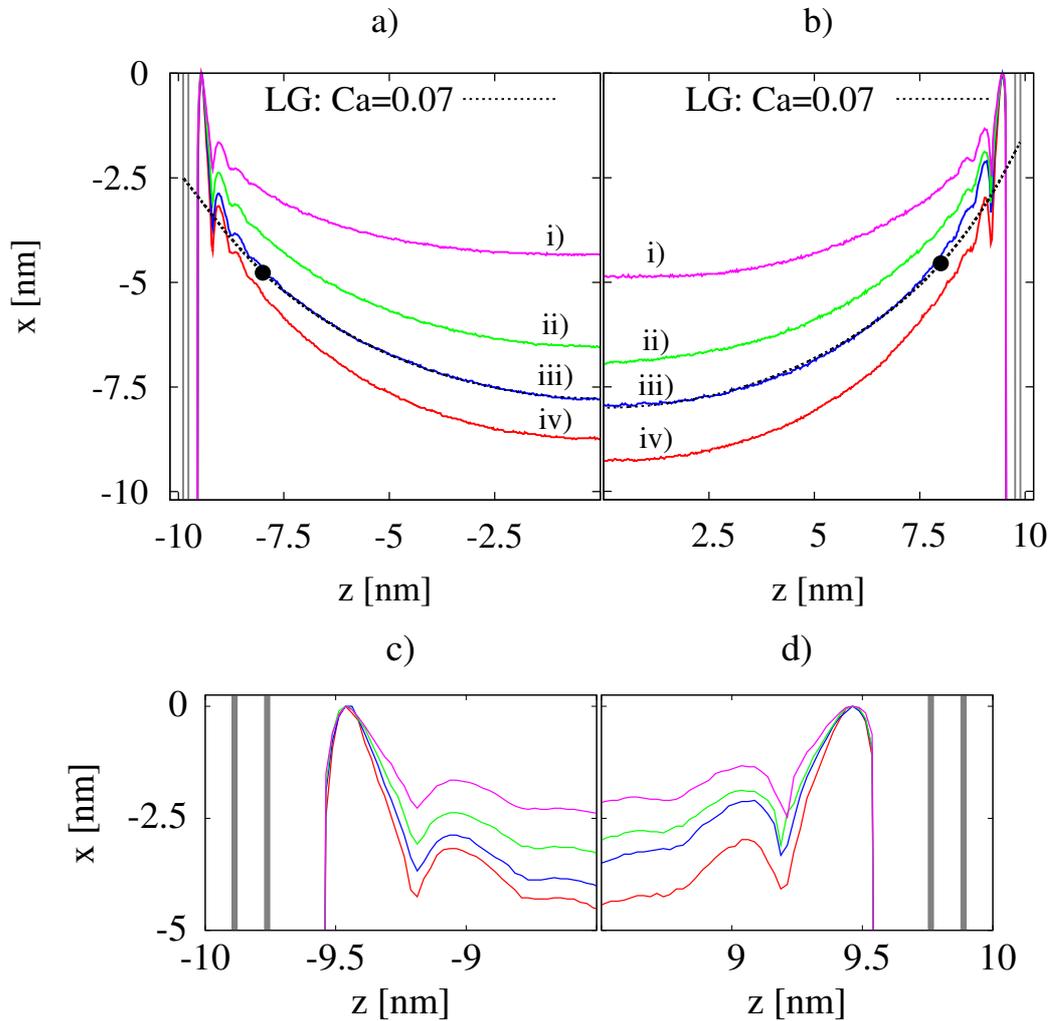


Abbildung 5.13: Meniskusprofile für den vorbenetzten (a) und c)) und den unbenetzten Fall (b) und d)) für die Kapillarzahlen $Ca = 0.186$ (i), 0.093 (ii), 0.07 (iii), 0.047 (iv). b) bzw. d) sind dabei Detailaufnahmen der Lagenstruktur an der Wand, die erste Lage ist durch die grauen Striche angedeutet; das Aspektverhältnis ist dabei nicht erhalten. Die gestrichelten Kurven beschreiben die Lösungen der Lubrikationsgleichung für $Ca = 0.07$, die auf den Meniskusboden ausgerichtet wurden. Der schwarze Punkt kennzeichnet die Randbedingung für die Lösung von Gl. (5.20) mit dem Schießverfahren. In dieser Darstellung wurden die Menisken auf das Maximum der zweiten Lage ausgerichtet. Dies ist im Gegensatz zu dem übrigen Abschnitt, in dem der Wert $x = 0$ den Meniskusboden bezeichnet.

Schlupflänge λ in Abwesenheit einer Monolage diskutiert. Gl. (5.20) reduziert sich dann auf

$$\frac{3Ca}{h^2} = -h''' - \frac{3\lambda}{h} h''' \quad (5.23)$$

mit der exakten Skalierungslösung $h(x) = \lambda\phi_1 (\lambda^{-1}Ca^{1/3}x)$.

Ein vergleichbares Vorgehen erlaubt der vorbenetzte Fall. Hier lag kein Schlupf vor: $L_s \equiv 0$. Für die Geschwindigkeit der Monolage kann näherungsweise die Wandgeschwindigkeit angenommen werden: $U_M \approx U$, so dass sich aus Gl. (5.20) mit der Transformation $\tilde{h} = h - h_M$

$$\frac{3Ca\tilde{h}}{\tilde{h} + h_M} = -\tilde{h}''' \quad (5.24)$$

ergibt. Diese Gleichung besitzt ebenfalls eine Skalierungslösung der Form $\tilde{h}(x) = \lambda\phi_2 (\lambda^{-1}Ca^{1/3}x)$, welche die Ähnlichkeitslösung

$$\frac{3\phi_2}{(\phi_2 + 1)^3} = -\phi_2''' \quad (5.25)$$

besitzt. Sowohl ϕ_1 als auch ϕ_2 hängen dabei von einer Ähnlichkeitsvariablen ζ ab, für die sich die Abhängigkeit $\zeta \propto Ca^{1/3}$ ergibt, die auch in den Simulationen gefunden wurde. Aufgrund der nanoskopischen Dimensionen des Systems steht, wie bereits diskutiert, eine vollständige Übereinstimmung nicht zu erwarten, abgesehen von der Tatsache, dass im unbenetzten Fall eine ortsabhängige Schlupflänge im Gegensatz zu der in Referenz [42] angenommenen konstanten vorliegt.

Wesentlich aussagekräftiger ist eine direkte Integration von Gl. (5.20). Hierzu wird ein Schießverfahren verwendet. Startpunkt für dieses ist bei $h_{SP} = 2.2$ nm und ist in Abbildung 5.13 durch den schwarzen Punkt gekennzeichnet; für größere Werte von h findet sich kein signifikanter Einfluss der Lagenstruktur mehr. Von diesem Punkt wird in den Boden des Meniskus geschossen und die resultierende Lösung auf den Boden des Meniskus ausgerichtet. Mit den erhaltenen Werten kann die Lösung von besagtem Punkt in Richtung der Wand extrapoliert werden. Hierzu ist die Steigung im Startpunkt, m_{SP} , und, im unbenetzten Fall, die Kapillarzahl des Vorfußes notwendig. Beide werden aus den Simulationsdaten bestimmt und finden sich in Tabelle 5.4. Beschrieben wird jeweils der positive z -Bereich des Spaltes.

Beispiele für das Schießverfahren finden sich in Abbildung 5.13 für $Ca = 0.07$. Dieses vermag die Krümmung des Meniskus, sprich den makroskopischen Kontaktwinkel, vollständig zu reproduzieren. Dies trifft auf alle Kapillarzahlen bis $Ca = 0.1$ zu; bei $Ca = 0.186$ treten signifikante Abweichungen zutage. Eine Ausnahme stellt die Lösung für $Ca = 0.023$ im unbenetzten Fall dar. Hier

liegt ein Krümmungsradius vor, der deutlich kleiner als die halbe Spaltbreite ist; ein Kontaktwinkel kann damit nicht mehr definiert werden. In diesem Fall dominiert die Dynamik infolge der starken Adhäsion mit der Goldwand über die viskos induzierte, was zu einer Aufdickung des Vorfußes führt. Dies kann von der Lubrikationsgleichung (5.20) nicht mehr erfasst werden.

Für alle Kapillardzahlen kann Gl. (5.20) jedoch nicht die Meniskusform in unmittelbarer Nähe der Wand beschreiben. Hier ergibt sich ein oszillatorisches Verhalten der Meniskusform infolge der Lagenstruktur, wie aus der Abbildung 5.13 ersichtlich ist. Dieses Verhalten ist aus der Literatur bekannt [136, 137, 47] und ist eine Folge des strukturellen Anteils des Trennungsdruckes Π_s [136]. Zu der Beschreibung des dynamischen Kontaktwinkels wurde dieser Term bisher in der Literatur noch nicht herangezogen.

In engen Spalten bis zu einer Breite von ca. 3 nm wurde ein damit engverbundener Effekt sowohl für komplexe als auch einfache Flüssigkeiten mittels MD-Simulationen [128, 138] und Monte-Carlo-Simulationen [139] bereits umfassend untersucht. Abhängig von der Spaltbreite trifft man eine abfallend oszillierende Kraft auf die Wände an; diese verschwindet lediglich für Spaltabstände, die einem Vielfachen des Lagenabstandes entsprechen. Die zugehörige Kraft wird als Solvatationskraft bezeichnet. In der vorliegenden Situation ist jedoch eine Wand durch eine freie Oberfläche ersetzt mit der Folge, dass Ordnungsphänomene nur von einer Seite induziert werden. Um einen Anknüpfungspunkt an die obigen Resultate zu erhalten, wird in einer eigenständigen MD-Simulation die Solvatationskraft bestimmt. Der Aufbau findet sich in Abbildung 5.14. Hierbei wird bei der Wechselwirkung der oberen Wand mit der Flüssigkeit $\epsilon_{\text{Au-CH}_3/\text{CH}_2}/10$ ge-

Tabelle 5.2: Werte für das Schießverfahren. Startpunkt ist bei $h_{SP} = 2.2$ nm. Der Fehler für die Steigungen m beträgt ± 0.1 . Zu beachten ist bei den Werten für Ca_M , dass diese mit einem Aufbau gemäß Abb. 4.4 bestimmt wurden; genauere Erläuterungen finden sich im Text. Im Gegensatz zum Aufbau gemäß Abb. 5.6 ergeben sich dabei unterschiedliche Werte für Ca_M im unbenetzten Fall.

Ca	Unbenetzter Fall		Vorbenetzter Fall	
	Ca_M	m_{SP}	Ca_M	m_{SP}
0.023	-0.195	0.76	0.023	0.83
0.047	-0.160	0.79	0.047	0.90
0.070	-0.172	0.80	0.070	1.01
0.093	-0.136	0.96	0.093	1.17
0.186	-0.073	1.25	0.186	1.60

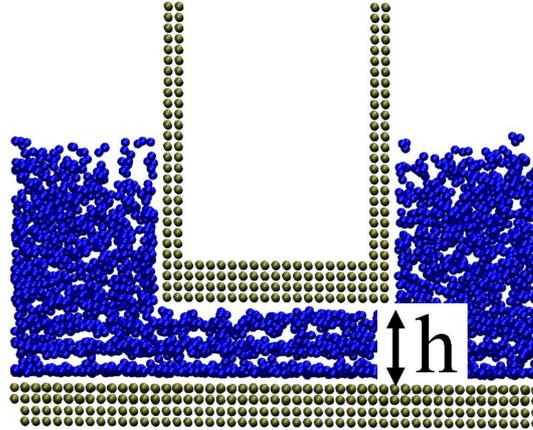


Abbildung 5.14: Aufbau zur Bestimmung des Solvatationsdruckes.

setzt, wodurch die Ordnung, die diese Wand induziert, merklich reduziert werden kann, wie aus Abb. 5.14 ersichtlich ist. Zusätzlich wird $\epsilon_{\text{Au-CH}_3/\text{CH}_2}$ der seitlichen Wände mit zunehmender Höhe vermindert, um eine partiell benetzende Situation zu generieren; ein Flüssigkeitsvorfuß bildet sich dann nicht. Zur besseren Veranschaulichung der entstehenden Struktur wird der Radius der Atome bzw. Segmente im Vergleich zu den Abbildungen 5.3 und 5.6 halbiert.

Dieses Vorgehen ist natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet und dient in erster Linie als Vergleich. Zu einer quantitativen Bestimmung von Π_s darf das System nicht durch eine zweite Wand gestört werden. Hierzu bieten sich die Meniskusprofile aus Abb. 5.13 an. Konkret wird für eine bestimmte Kapillarnzahl das zugehörige Meniskusprofil in Gl. (5.20) eingesetzt, die Integration nach x ausgeführt und dabei aus der Diskrepanz Π_s bestimmt:

$$\Pi_s(x) = \sigma \left(\int_0^x 3 \frac{Ca h(\tilde{x}) - Ca_M h_M}{h^3(\tilde{x})} d\tilde{x} - \kappa \right). \quad (5.26)$$

Π_s wird als ein zusätzlicher Druckbeitrag zu dem Kapillardruck in Gl. (5.21) angesetzt,

$$p = \sigma \kappa + \Pi_s, \quad (5.27)$$

was das zentrale Ergebnis des vorliegenden Abschnittes darstellt. Dieses Vorgehen trifft jedoch auf Schwierigkeiten: Die Meniskusprofile sind nicht injektiv. Um die notwendige Inversion in die $h(x)$ -Darstellung zu ermöglichen, werden die Bereiche zwischen den Lagen durch Fermi-Funktionen approximiert. Die Lagen werden approximativ als Geraden beschrieben.

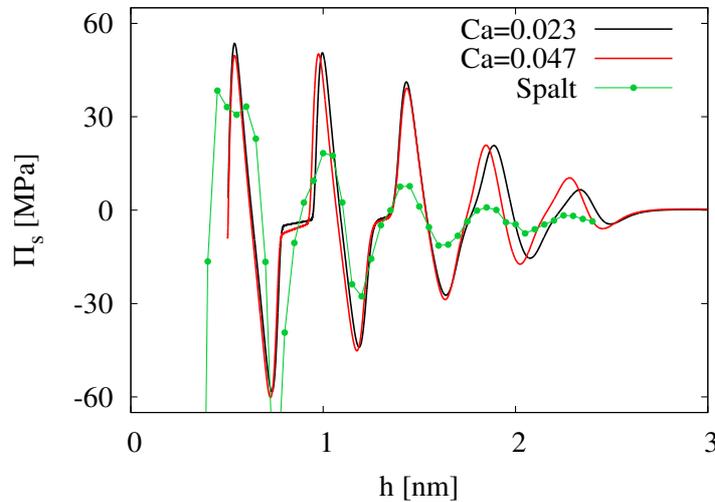


Abbildung 5.15: Struktureller Anteil des Trennungsdruckes Π_s für zwei Kapillarzahlen und Solvatationsdruck (Spalt).

Abbildung 5.15 zeigt Π_s für zwei Kapillarzahlen ($Ca = 0.023$ und $Ca = 0.047$), die aus dem vorbenetzten Fall bestimmt wurden; hierfür ergibt sich ein nahezu übereinstimmender Verlauf von abklingenden Oszillationen. Zum Vergleich findet sich auch der Solvatationsdruck, der die Periodizität gut wiederzugeben vermag und darüber hinaus Druckextrema in vergleichbarer Größenordnung liefert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann die Beschreibung der Meniskusform bis in die unmittelbare Umgebung der Wand erfolgen. Startpunkt für das Schießverfahren ist die der Mitte des Spaltes zugewandte Flanke der zweiten Lage. Wie den detaillierten Meniskusprofilen, Abb. 5.13 c) und d), entnommen werden kann, variiert hier die Steigung – unter Beachtung des Aspektverhältnisses – im Gegensatz zu h_{SP} nur unmerklich mit der Kapillarzahl, was einen deutlichen Hinweis auf die dominierende Rolle von Π_s in diesem Bereich gibt. In der $h(x)$ -Darstellung nimmt der Betrag der Steigung an besagter Flanke mit wachsender Kapillarzahl zu.

Abbildung 5.16 zeigt ein Beispiel für die Lösung der Lubrikationsgleichung für den vorbenetzten Fall. Die Kapillarzahl beträgt hier $Ca = 0.07$. Bei der numerischen Integration wird der Wert von Π_s für $Ca = 0.023$ verwendet. Zusätzlich wird Π_s für $h > 2$ nm Null gesetzt; der dabei entstehende abrupte Übergang wird wiederum durch eine Fermi-Funktion geglättet.

Während die Lubrikationsgleichung mit Π_s die Lagenstruktur gut abzubilden vermag und die Krümmung des Simulationsergebnisses im Volumenbereich perfekt beschreibt, liefert eben diese Gleichung in Abwesenheit von Π_s ein signifi-

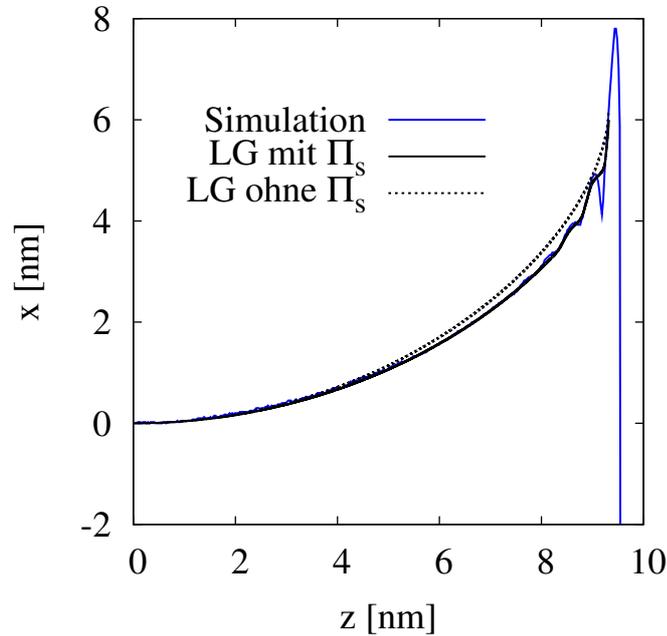


Abbildung 5.16: Meniskusprofil für den vorbenetzten Fall bei $Ca=0.07$.

kant schlechteres Ergebnis: Aufgrund der fehlenden Lagenstruktur wird auch die Krümmung im Volumenbereich nicht ausreichend genau beschrieben. Mit anderen Worten, die Vernachlässigung von Π_s führt zu einem anderen Kontaktwinkel, wie auch der Abbildung 5.17 entnommen werden kann.

Die Startwinkel für das Schießverfahren können hier zumindest im Bereich von $[0.06^\circ, 5.14^\circ]$ ohne eine nennenswerte Veränderung der Resultate gewählt werden: Die Krümmung der Menisken und damit auch der dynamische Kontaktwinkel bleibt unverändert, lediglich die Länge der mit den Lagen verbundenen Geraden ändert sich. Dies trifft insbesondere auf den unbenetzten Fall zu. Damit kann ein mikroskopischer Kontaktwinkel θ_D^{mik} von $\theta_D^{mik} \approx 0^\circ$ angesetzt werden, der, in dem betrachteten Kapillarzahlenbereich bis $Ca = 0.186$, dem statischen Kontaktwinkel entspricht,

$$\theta_D^{mik} \approx \theta_0. \quad (5.28)$$

Diese Beziehung findet sich oft in der kontinuumsmechanischen Modellierung [42, 46]. Inwiefern die Beziehung (5.28) auch auf partiell benetzende Situationen, $\theta_0 > 0^\circ$, zutrifft oder ob Π_s einen davon abweichenden mikroskopischen Kontaktwinkel generiert, darüber können an dieser Stelle keine Aussagen gemacht werden.

Dieser Befund unterstreicht einmal mehr die Bedeutung von Π_s in unmittelbarer Nähe von Grenzflächen und – für nanoskopische Systeme – damit auch für das

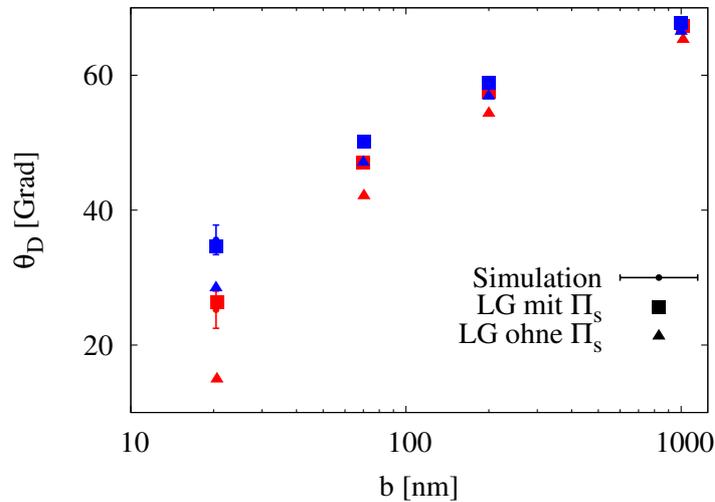


Abbildung 5.17: Dynamische Kontaktwinkel für $Ca = 0.07$ für verschiedene Spaltbreiten. Dargestellt ist die unbenetzte (rot) und die vorbenetzte (blau) Situation.

globale Verhalten des Meniskus. Dies deckt sich mit den zuvor in diesem Kapitel diskutierten Resultaten, dass atomistische Randbedingungen das globale dynamische Benetzungsverhalten nanoskopischer Systeme maßgeblich beeinflussen.

Diese Betrachtungen legen den Schluss nahe, dass mit zunehmender Spaltbreite die Randbedingungen von abnehmender Relevanz sind. Abbildung 5.17 verdeutlicht dies an den dynamischen Kontaktwinkeln für verschiedene Spaltbreiten b . Die Lösungen basieren auf dem Schießverfahren. Zusätzlich sind noch für $b = 20.4$ nm die Lösungen der MD-Simulationen verzeichnet; nur die Hinzunahme von Π_s in der Lubrikationsgleichung kann die aus der Simulation bestimmten dynamischen Kontaktwinkel reproduzieren. Während für diese Spaltbreite noch erhebliche Differenzen durch Vernachlässigung von Π_s auftreten, wird der Einfluss dieses Terms und der sonstigen atomistischen Randbedingungen bei wachsender Spaltbreite zunehmend geringer. Für einen makroskopischen Spalt der Breite $b = 1$ μm schließlich verschwindet der Einfluss nahezu vollständig; die zugehörigen dynamischen Kontaktwinkel differieren nur unerheblich voneinander. Allerdings ist mit den ermittelten Werten noch nicht der asymptotische Wert erreicht: Bei einer Spaltbreite von $b = 14.5$ μm ergibt sich $\theta_D = 76^\circ$.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Anwendung von partikelbasierten Simulationen auf materialwissenschaftliche Fragestellungen. Dabei wurde der Bogen von pulvertechnologischen zu nanofluidischen Prozessen gespannt.

Im ersten Teil wurde der Grundstein für einen partikelbasierten Ansatz zur Simulation pulvertechnologischer Prozesse am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM gelegt. Hierzu wurde ein Strukturgenerator entwickelt, der die Eigenschaften realer Pulver gut abzubilden vermag. Die nachfolgenden Untersuchungen des Pressens und Sinterns standen ganz im Zeichen der Stärke des partikelbasierten Ansatzes. Es wurden analytische Vorhersagen der Spannungs-Dehnungs-Kurve beim Pressen und der Verdichtungsrate sowie Zunahme der Koordinationszahl beim Sintern untersucht. Gemeinsame Klammer der beiden Prozesse und Hauptaugenmerk des Abschnittes war der Einfluss von Partikelumordnungen und die damit verbundene Gültigkeit der Taylor-Bishop-Hill-Annahme. Die Simulationen führten zu der überraschenden Erkenntnis, dass es in Abwesenheit externer Kräfte oder Spannungen zu keinen Partikelumordnungen und damit zu keiner höheren Verdichtungsrate kommt; Partikelumgruppierungen müssen vielmehr extern induziert werden. Diese beeinflussen auch massiv das Phänomen der Rissausbreitung, welches in dieser Arbeit zum ersten Mal für das Sintern untersucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass der Riss den höchsten Spannungen folgt und dass die Rissbildung mit einem Spannungsabbau einhergeht. Partikelumordnungen wirken hierbei der Rissausbreitung entgegen.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet werden sich verstärkt einer realistischen Darstellung der Körner widmen müssen: Granulare Partikel sind niemals perfekt sphärisch und die Rauigkeit der Oberfläche impliziert beträchtliche Tangentialkräfte, die für eine realistische Simulation unverzichtbar sind [140]. Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle sind beispielsweise nicht in der Lage, einen Haufen mit vorgegebenem Böschungswinkel zu reproduzieren. Nichtsdestotrotz konnte die Tragfähigkeit des hier präsentierten Ansatzes bereits in weiterführenden Ar-

beiten von A. Wonisch demonstriert werden: In [77] wurde die mit dem Sinterschmieden einhergehende Anisotropieentwicklung untersucht und eine gute Übereinstimmung mit Experimenten erhalten.

Zukünftige Arbeiten am IWM, basierend auf dem partikelbasierten Zugang, zielen u. a. auf die Entwicklung von Simulationsmethoden zu flüssigkeitsunterstützten pulvertechnologischen Prozessen wie dem Foliengießen [141], dem Siebdruck und dem Spritzguss ab. Das dabei verwendete Lösungsmittel wird durch Flüssigkeitsteilchenmodelle beschrieben; ein prominentes Verfahren findet sich im nächsten Kapitel dieser Arbeit, allerdings mit verändertem Blickwinkel. Hier wurde die Anwendbarkeit des MDPD Ansatzes von Warren [88] hinsichtlich kapillarer Phänomene demonstriert. An erster Stelle stand hierbei ein geeignetes Wandmodell, welches Artefakte herkömmlicher Ansätze bezüglich Schlupf, Temperatur und Dichte an der Grenzfläche vermeidet und ein physikalisch sinnvolles Verhalten unter Flussrandbedingungen liefert. Dies wurde durch eine thermisch aufgeraute Oberfläche erreicht, die sich aufgrund ihrer Flexibilität und Einfachheit bezüglich Implementierung auch für komplexe Geometrien oder chemisch texturierte Oberflächen anbietet. Darauf aufbauend wurde das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels untersucht. Die zugehörigen Resultate fügen sich dabei nahtlos in die hydrodynamischen Modelle von Cox [41] für partiell benetzende Oberflächen und Eggers [42] für komplett benetzende Oberflächen ein. Festzuhalten bleibt an dieser Stelle der bemerkenswerte Umstand, dass das ad-hoc Modell *generische* Eigenschaften richtig wiederzugeben vermag und demzufolge – zumindest als numerisch effizientes Vorlaufhilfsmittel – eine realistische Darstellung von Benetzungsphänomenen gewährleistet. Dies wurde in einem abschließenden Abschnitt anhand der kapillaren Imprägnation demonstriert, die, wie auch Experimente und MD-Simulationen, im Rahmen eines modifizierten Lucas-Washburn Gesetzes beschrieben werden konnte.

Von der Simulationsseite kann dieser Abschnitt in dem gebotenen phänomenologischen Rahmen als komplett angesehen werden. Ob es nachfolgend einer Erweiterung des Modells bedarf, wie sie z. B. in [22] vorgezeichnet ist, wird erst der Vergleich mit Experimenten zeigen können. Hierfür bietet sich dann aufgrund der diffusen fest-flüssigen Grenzfläche die Verwendung einer Niederenergieoberfläche an.

Im Rahmen des verwendeten vergrößerten Modells konnten jedoch keine Aussagen zu der lange andauernden Kontroverse gemacht werden, welche physikalischen Prozesse an der Kontaktlinie präsent sind. Diese waren Gegenstand des letzten Kapitels dieser Arbeit. Hier wurde – zum ersten Mal in der Literatur – ein *reales* Modell einer einfachen Flüssigkeit, Propan, auf einer Goldoberfläche verwendet, um die im Kapitel zuvor aufgeworfenen Fragestellungen atomistisch zu behandeln und dabei durch die Größe des Systems sicherzustellen, dass die Brücke zum Kontinuum geschlagen werden konnte. Die Simulationen wurden

dabei auf einer unbenetzten und einer mit einer Monolage Propan vorbenetzten Oberfläche durchgeführt. Im Falle der unbenetzten Situation fand sich der für eine Hochenergieoberfläche charakteristische Vorfuß von Flüssigkeit, der der makroskopischen Benetzung vorausging und auf diese einen messbaren Effekt hatte: Der Vorfuß führte zu einem (materialflussinduzierten) Schlupf, der im Falle des kapillaren Dochteffektes zu einer höheren Steiggeschwindigkeit führte. Die Steighöhe in Abhängigkeit von der Zeit konnte, nach einer Relaxationsphase, durch die unabhängige Bestimmung aller in die modifizierte Lucas-Washburn Gleichung eingehenden Parameter – Viskosität, Oberflächenspannung und dynamische Kontaktwinkel – quantitativ für beide oben genannten Situationen beschrieben werden. Das Verhalten des dynamischen Kontaktwinkels fügte sich dabei wiederum in das von Eggers auf einer Lubrikationsnäherung basierende Modell [42] ein, wobei im vorbenetzten Fall ein größerer Anstieg des dynamischen Kontaktwinkels mit zunehmender Kapillarzahl zu verzeichnen war. Ein detaillierter Blick auf die atomare Ebene eröffnete im Anschluss das Verständnis der an der Kontaktlinie anzutreffenden Prozesse. Hier zeigte sich neben dem situationsspezifischen Schlupfverhalten insbesondere eine geordnete Lagenstruktur der Flüssigkeit bis an die Kontaktlinie, welche eine natürliche Auflösungsgrenze darstellt und so das Huh-Scriven Paradoxon umgeht. Ausgestattet mit den aus den atomistischen Simulationen extrahierten Befunden konnte der makroskopische dynamische Kontaktwinkel mit Hilfe der Lubrikationsgleichung ohne weitere Hilfsmittel quantitativ beschrieben werden. Hierbei zeigte sich, dass in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche – und damit für Nanosysteme insgesamt – der strukturelle Anteil des Solvationsdruckes einen maßgeblichen Einfluss auf die Meniskusform hat, ein Effekt, der bisher von der Literatur in diesem Zusammenhang nicht erörtert wurde. Es wurde mittels der Lubrikationsgleichung demonstriert, dass dieser Effekt mit zunehmender Dimension des Systems in den Hintergrund tritt.

Dieses Kapitel ergibt zum einen durch seine bis dahin nicht erreichte Auflösung als auch durch seinen Verzicht auf die sonst in der Literatur in diesem Zusammenhang üblichen Skalierungsansätze ein vollständiges Bild, welches allerdings nicht darüber hinwegtäuschen kann, dass die Benetzungsproblematik noch viel Aufmerksamkeit erfordert angesichts der Vielzahl der anzutreffenden Systeme: Partiiell benetzende Situationen, wie man sie in Gegenwart molekularer Festkörper antrifft, Oberflächenheterogenitäten infolge von Gitterversetzungen, Verunreinigungen oder Rauigkeiten oder auch das Benetzungsverhalten komplexer Flüssigkeiten können zu reichhaltigen physikalischen Prozessen an der Kontaktlinie Anlass geben, deren Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte. Wie jedoch in diesem Kapitel demonstriert wurde, ist ein Blick auf die atomare Ebene unverzichtbar, so dass zu erwarten steht, dass der Simulationszugang mit groß angelegten MD-Simulationen auch in Zukunft einen wichtigen Beitrag zum Verständnis von Benetzungsprozessen leisten wird.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Binder. Computersimulationen. *Physik Journal*, 3:25–30, 2004.
- [2] M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, and A. Caglar, editors. *Numerische Simulation in der Moleküldynamik*. Springer, 2004.
- [3] P. Gumbsch and H. Gao. Dislocations faster than the speed of sound. *Science*, 283:965–968, 1999.
- [4] S. Manabe and R. J. Stouffer. Simulation of abrupt climate change induced by freshwater input to the north atlantic ocean. *Nature*, 378:165 – 167, 1995.
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, editors. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [6] R. M. Venable, Y. Zhang, B. J. Hardy, and R. W. Pastor. Molecular dynamics simulations of a lipid bilayer and of hexadecane: An investigation of membrane fluidity. *Science*, 262:223–226, 1993.
- [7] D. Whittaker. Pm structural parts move to higher density and performance. *Powder Metallurgy*, 50:99–105, 2007.
- [8] F. Aldinger. Werkstoffe, die die Welt verändern. *Physik. Bl.*, 55:31–37, 1999.
- [9] T. Kraft. Optimizing press tool shapes by numerical simulation of compaction and sintering - application to a hard metal cutting insert. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 11:381–400, 2003.
- [10] T. Kraft and H. Riedel. Numerical simulation of solid state sintering; model and application. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24:345–361, 2004.
- [11] G. I. Taylor. Plastic strain in metals. *J. Inst. Metals*, 62:307–324, 1938.

- [12] J. F. W. Bishop and R. Hill. A theory of the plastic distortion of a polycrystalline aggregate under combined stresses. *Philos. Mag.*, 42:414–427, 1951.
- [13] H. Riedel and B. Blug. A comprehensive model for solid state sintering and its application to silicon carbide. In: *T. G. Chuang and J. W. Rudnicki (editors), Multiscale Deformation and Fracture in Materials and Structures*, Springer, 84:49–70, 2001.
- [14] O. Lame, D. Bellet, M. D. Michiel, and D. Bouvard. Bulk observation of metal powder sintering by x-ray synchrotron microtomography. *Acta Mater*, 52:977–984, 2004.
- [15] P. A. Cundall and O. D. L. Strack. A discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique*, 29:47–65, 1979.
- [16] J. C. T. Eijkel and A. van den Berg. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? *Microfluidics and Nanofluidics*, 1:249–267, 2005.
- [17] J. Han, S. W. P. Turner, and H. G. Craighead. Entropic trapping and escape of long dna molecules at submicron size constriction. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1688–1692, 1999.
- [18] J. Han and H. G. Craighead. Separation of long dna molecules in a micro-fabricated entropic trap array. *Science*, 288:1026–1029, 2000.
- [19] S. W. P. Turner, M. Cabodi, and H. G. Craighead. Confinement-induced entropic recoil of single dna molecules in a nanofluidic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 88:128103, 2002.
- [20] J. O. Tegenfeldt, C. Prinz, H. Cao, R. L. Huang, R. H. Austin, S. Y. Chou, E. C. Cox, and J. C. Sturm. Micro- and nanofluidics for dna analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378:1678–1692, 2004.
- [21] C. N. Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, 348:267–439, 2001.
- [22] P. Espanol. Fluid particle model. *Phys. Rev. E*, 57:2930–2948, 1998.
- [23] E. G. Flekkoy and P. V. Coveney. From molecular dynamics to dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1775–1778, 1999.
- [24] E. G. Flekkoy, P. V. Coveney, and G. De Fabritiis. Foundations of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E.*, 62:2140–2157, 2000.

- [25] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Thermodynamic consistency in dissipative particle dynamics simulations of strongly nonideal liquids and liquid mixtures. *Europhys. Lett.*, 19:155–160, 1992.
- [26] P. Espanol and P. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, 30:191–196, 1995.
- [27] R. D. Groot and P. B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, 107:4423–4435, 1997.
- [28] X. Fan, N. Phan-Thien, N. T. Yong, X. Wu, and D. Xu. Microchannel flow of macromolecular suspension. *Phys. Fluids*, 15:11–21, 2003.
- [29] R. D. Groot and T. J. Madden. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *J. Chem. Phys.*, 108:8713–8724, 1998.
- [30] R. D. Groot, T. J. Madden, and D. J. Tildesley. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. *J. Chem. Phys.*, 110:9739–9749, 1999.
- [31] R. D. Groot. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. *Langmuir*, 16:7493–7502, 2000.
- [32] R. D. Groot and K. L. Rabone. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. *Biophys. J.*, 81:725–736, 2001.
- [33] E. S. Boek, P. V. Coveney, and H. N. W. Lekkerkerker. Computer simulation of rheological phenomena in dense colloidal suspensions with dissipative particle dynamics. *J. Phys. Cond. Mat.*, 8:9509–9512, 1996.
- [34] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. N. W. Lekkerkerker, and P. van der Schoot. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 55:3124–3133, 1997.
- [35] R. L. Hoffman. Study of the advancing interface. pt. 1. interface shape in liquid-gas systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 50:228–241, 1975.
- [36] L. H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 12:1473–1484, 1979.
- [37] E. B. Dussan V. On the spreading of liquids on solid surfaces: Static and dynamic contact lines. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11:371–400, 1979.

- [38] J. A. Marsh, S. Garoff, and E. B. Dussan V. Dynamic contact angles and hydrodynamics near a moving contact line. *Phys. Rev. Lett.*, 70:2778–2781, 1993.
- [39] T. D. Blake, M. Bracke, and Y. D. Shikhmurzaev. Experimental evidence of nonlocal hydrodynamic influence on the dynamic contact angle. *Phys. Fluids*, 11:1995–2007, 1999.
- [40] T. D. Blake and J. M. Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid Interface Sci.*, 30:421–423, 1969.
- [41] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *J. Fluid Mech.*, 168:169–194, 1986.
- [42] J. Eggers and H. A. Stone. Characteristic lengths at moving contact lines for a perfectly wetting fluid: the influence of speed on the dynamic contact angle. *J. Fluid Mech.*, 505:309–321, 2004.
- [43] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Simulations of contact-line motion: Slip and the dynamic contact angle. *Phys. Rev. Lett.*, 63:766–769, 1989.
- [44] D. R. Heine, G. S. Grest, and E. B. Webb III. Spreading dynamics of polymer nanodroplets. *Phys. Rev. E*, 68:061603, 2003.
- [45] C. Huh and L. E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.*, 35:85–101, 1971.
- [46] D. Bonn, J. Eggers, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. Review article solicited by Rev. Mod. Phys.
- [47] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, editors. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2004.
- [48] T. D. Blake. The physics of moving wetting lines. *J. Colloid Interface Sci.*, 299:1–13, 2006.
- [49] H. Butt, K. Graf, and M. Kappl, editors. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 2003.
- [50] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208–1209, 1957.
- [51] M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.

- [52] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger, editors. *Molekulardynamik*. Vieweg, 1995.
- [53] D. Frenkel and B. Smit, editors. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [54] M. N. Rahaman, editor. *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker, 1995.
- [55] K. Bagi. An algorithm to generate random dense arrangements for discrete element simulations of granular assemblies. *Granular Matter*, 7:31–43, 2005.
- [56] M. J. Jiang, J. M. Konrad, and S. Leroueil. An efficient technique for generating homogeneous specimens for dem studies. *Comput. Geotech.*, 30:579–597, 2003.
- [57] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.*, 84:2064–2067, 2000.
- [58] T. Aste, M. Saadatfar, and T. J. Senden. Geometrical structure of disordered sphere packings. *Phys. Rev. E*, 71:061302, 2005.
- [59] P. R. Heyliger and R. M. McMeeking. Cold plastic compaction of powders by a network model. *J. Mech. Phys. Solids*, 49:2031–2054, 2001.
- [60] C. L. Martin, D. Bouvard, and S. Shima. Study of particle rearrangement during powder compaction by the discrete element method. *J. Mech. Phys. Solids*, 51:667–693, 2003.
- [61] C. L. Martin, D. Bouvard, and G. Delette. Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *J. Am. Ceramic. Soc.*, 89:3379–3387, 2006.
- [62] O. Coube, editor. *Modelling and Numerical Simulation of Powder Die Compaction with Consideration of Cracking*. Doktorarbeit, Pierre and Marie Curie Universität Paris 6, 1998.
- [63] B. Storakers, N. A. Fleck, and R. M. McMeeking. The viscoplastic compaction of composite powders. *J. Mech. Phys. Solids*, 47:785–815, 1999.
- [64] J. Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys. USSR*, 9:385, 1945.

- [65] W. D. Kingery and M. Berg. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow evaporation-condensation, and self-diffusion. *J. Appl. Phys.*, 26:1205–1212, 1955.
- [66] R. L. Coble. Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models. *J. Appl. Phys.*, 32:787–792, 1961.
- [67] G. C. Kuczynski. Self-diffusion in sintering of metallic particles. *Metal. Trans.*, 185:169–178, 1949.
- [68] J. K. Mackenzie and R. Shuttleworth. A phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc. B*, 62:833–852, 1949.
- [69] M. F. Ashby. First report on sintering diagrams. *Acta Metall.*, 22:275–289, 1974.
- [70] E. Arzt. The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders. *Acta Metall.*, 30:1883–1890, 1982.
- [71] J. Svoboda, H. Riedel, and H. Zipse. Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering - i. computation of equilibrium surfaces. *Acta metall. mater.*, 42:435–443, 1994.
- [72] H. Riedel, J. Svoboda, and H. Zipse. Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering - ii. diffusional densification and creep. *Acta metall. mater.*, 42:445–452, 1994.
- [73] R. M. McMeeking and L. T. Kuhn. A diffusional creep law for powder compacts. *Acta metall. mater.*, 40:961–969, 1992.
- [74] M. Abouaf, J. L. Chenot, G. Raisson, and P. Bauduin. Finite element simulation of hot isostatic pressing of metal powders. *Int. J. for Numer. Meth. Eng.*, 25:191–212, 1988.
- [75] E. A. Olevsky. Theory of sintering: from discrete to continuum. *Mater. Sci. Eng. R*, 23:41–100, 1998.
- [76] J. Svoboda and H. Riedel. New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering. *Acta metall. mater.*, 43:1–10, 1995.
- [77] A. Wonisch, O. Guillon, T. Kraft, M. Moseler, H. Riedel, and J. Rödel. Stress-induced anisotropy of sintering alumina: Discrete element modelling and experiments. *Acta Materialia*, 55:5187–5199, 2007.

- [78] C. Thornton and S. J. Antony. Quasi-static deformation of particulate media. *Roy. Soc. of London Phil. Tr. A*, 356:2763–2782, 1998.
- [79] T. Fließbach, editor. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 3. Aufl., 1999.
- [80] B. Henrich, A. Wonisch, T. Kraft, M. Moseler, and H. Riedel. Simulations of the influence of rearrangement during sintering. *Acta Mater*, 55:753–762, 2007.
- [81] S. Kohlhoff, P. Gumbsch, and H. F. Fischmeister. Crack propagation in bcc crystals studied with a combined finite-element and atomistic model. *Philosophical Magazine A*, 64:851–878, 1991.
- [82] R. D. Groot. Applications of dissipative particle dynamics. *Lect. Notes in Physics, Springer*, 640:5–38, 2004.
- [83] C. P. Lowe and M. W. Dreischor. Simulating the dynamics of mesoscopic systems. *Lect. Notes in Physics, Springer*, 640:39–68, 2004.
- [84] P. Espanol, M. Serrano, and I. Zuniga. Coarse-graining of a fluid and its relation with dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamic. *Int. J. Mod. Phys. C*, 8:899–908, 1997.
- [85] V. I. Kalikmanov, editor. *Statistical Physics of Fluids*. Springer, 2001.
- [86] I. Pagonabarraga and D. Frenkel. Dissipative particle dynamics for interacting systems. *J. Chem. Phys.*, 115:5015–5026, 2001.
- [87] S. Y. Trofimov, E. L. F. Nies, and M. A. J. Michels. Thermodynamic consistency in dissipative particle dynamics simulations of strongly nonideal liquids and liquid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 117:9383–9394, 2002.
- [88] P. B. Warren. Vapor-liquid coexistence in many-body dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 68:066702, 2003.
- [89] J. A. Backer, C. P. Lowe, H. C. J. Hoefsloot, and P. D. Iedema. Poiseuille flow to measure the viscosity of particle model fluids. *J. Chem. Phys.*, 122:154503, 2005.
- [90] G. Besold und K. Kremer. Werkstoffe nach Wunsch ? *Physik Journal*, 3:41–47, 2004.
- [91] M. Revenga, I. Zuniga, and P. Espanol. Boundary models in dpd. *Int. J. Mod. Phys. C*, 9:1319–1328, 1998.

- [92] M. Revenga, I. Zuniga, and P. Espanol. Boundary conditions in dissipative particle dynamics. *Comput. phys. comm.*, 122:309–311, 1999.
- [93] S. Merabia and I. Pagonabarraga. A mesoscopic model for (de)wetting. *Eur. Phys. J. E*, 20:209–214, 2006.
- [94] D. C. Visser, H. C. J. Hoefsloot, and P. D. Iedema. Comprehensive boundary method for solid walls in dissipative particle dynamics. *J. Comp. Phys.*, 205:626–639, 2005.
- [95] J. L. Jones, M. Lal, J. N. Ruddock, and N. A. Spenley. Dynamics of a drop at a liquid/solid interface in simple shear fields: A mesoscopic simulation study. *Faraday Discuss.*, 112:129–142, 1999.
- [96] I. V. Pivkin and G. E. Karniadakis. A new method to impose no-slip boundary conditions in dissipative particle dynamics. *J. Comp. Phys.*, 207:114–128, 2005.
- [97] I. V. Pivkin and G. E. Karniadakis. Controlling density fluctuations in wall-bounded dissipative particle dynamics systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96:206001, 2006.
- [98] M. Heuberger, M. Zäch, and N. D. Spencer. Density fluctuations under confinement: When is a fluid not a fluid? *Science*, 292:905 – 908, 2001.
- [99] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen. Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. A*, 42:6052–6059, 1990.
- [100] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary conditions. *Phys. Rev. A*, 41:6830–6837, 1990.
- [101] P. A. Thompson and S. M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 389:360–362, 1997.
- [102] L. D. Landau and J. M. Lifschitz, editors. *Lehrbuch der theoretischen Physik (Band 6), Hydrodynamik*. Harri Deutsch, 5. Aufl., 1991.
- [103] B. N. J. Persson, editor. *Sliding Friction*. Springer, 2. Aufl., 2000.
- [104] P. G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827–863, 1985.
- [105] D. E. Weidner and L. W. Schwartz. Contact-line motion of shear-thinning liquids. *Phys. Fluids*, 6:3535–3538, 1994.

- [106] P. Seppacher. Contact-line motion of shear-thinning liquids. *Int. J. Eng. Sci.*, 34:977–992, 1996.
- [107] Y. D. Shikhmurzaev. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. *J. Fluid Mech.*, 334:211–249, 1997.
- [108] R. Golestanian and E Raphael. Dissipation in dynamics of a moving contact line. *Phys. Rev. E*, 64:031601, 2001.
- [109] L. M. Hocking. Rival contact-angle models and the spreading of drops. *J. Fluid Mech.*, 239:671–681, 1992.
- [110] R. Lucas. Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid Z.*, 23:15–22, 1918.
- [111] E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17:273–283, 1921.
- [112] D. Quere. Inertial capillarity. *Europhys. Lett.*, 39:533–538, 1997.
- [113] N. R. Tas, J. Haneveld, H. V. Jansen, M. Elwenspoek, and A. van den Berg. Capillary filling speed of water in nanochannels. *Appl. Phys. Lett.*, 85:3274–3276, 2004.
- [114] H. T. Xue, Z. N. Fang, Y. Yang, J. P. Huang, and L. W. Zhou. Contact angle determined by spontaneous dynamic capillary rises with hydrostatic effects: Experiment and theory. *Chem. Phys. Lett.*, 432:326–330, 2006.
- [115] G. Martic, F. Gentner, D. Seveno, D. Coulon, J. De Coninck, and T. D. Blake. A molecular dynamics simulation of capillary imbibition. *Langmuir*, 18:7971–7976, 2002.
- [116] S. Supple and N. Quirke. Rapid imbibition of fluids in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90:214501, 2003.
- [117] S. Supple and N. Quirke. Molecular dynamics of transient oil flows in nanopores i: Imbibition speeds for single wall carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, 121:8571–8579, 2004.
- [118] D. I. Dimitrov, A. Milchev, and K. Binder. Capillary rise in nanopores: Molecular dynamics evidence for the lucas-washburn equation. *Phys. Rev. Lett.*, 99:054501, 2007.
- [119] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces. *Phys. Fluids A*, 1:781–794, 1989.

- [120] M. J. de Ruijter, T. D. Blake, and J. De Coninck. Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading. *Langmuir*, 15:7836–7847, 1999.
- [121] F. Gentner, G. Ogonowski, and J. De Coninck. Forced wetting dynamics: A molecular dynamics study. *Langmuir*, 19:3996–4003, 2003.
- [122] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:6638–6646, 1984.
- [123] P. van der Ploeg and H. J. C. Berendsen. Molecular dynamics simulation of a bilayer membrane. *J. Chem. Phys.*, 76:3271–3276, 1982.
- [124] D. J. Oh and R. Johnson. Simple embedded atom method model for fcc and hcp metals. *J. Mater. Res.*, 3:471–478, 1988.
- [125] T. K. Xia, J. Ouyang, M. W. Ribarsky, and U. Landman. Interfacial alkane films. *Phys. Rev. Lett.*, 69:967–1970, 1992.
- [126] M. Moseler and U. Landman. Formation, stability, and breakup of nanojets. *Science*, 289:1165–1169, 2000.
- [127] J. Klein and E. Kumacheva. Confinement-induced phase transitions in simple liquids. *Science*, 269:816 – 819, 1995.
- [128] J. Gao, W.D. Luedtke, and U. Landman. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, 79:705–708, 1997.
- [129] E. B. Webb III, G. S. Grest, and D. R. Heine. Precursor film controlled wetting of pb on cu. *Phys. Rev. Lett.*, 91:236102, 2003.
- [130] D. R. Heine, G. S. Grest, and E. B. Webb III. Surface wetting of liquid nanodroplets: Droplet-size effects. *Phys. Rev. Lett.*, 95:107801, 2005.
- [131] R. Seemann, W. Mönch, and S. Herminghaus. Liquid flow in wetting layers on rough substrates. *Europhys. Lett.*, 55:698–704, 2001.
- [132] F. Heslot, N. Fraysse, and A. M. Cazabat. Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops. *Nature*, 338:640–642, 1989.
- [133] S. Middleman, editor. *Modeling Axisymmetric Flows*. Academic Press, 1995.

-
- [134] E. M. Sparrow, S. H. Lin, and T. S. Lundgren. Flow development in the hydrodynamic entrance region of tubes and ducts. *Physics of Fluids*, 7:338–347, 1964.
- [135] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen, editors. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [136] B. V. Derjaguin and N. V. Churaev. Structural component of disjoining pressure. *J. Colloid Interface Sci.*, 49:249–255, 1974.
- [137] V. Y. Antonchenko, V. V. Ilyin, N. N. Makovsky, and A. N. Pavlov. On the nature of disjoining pressure oscillations in fluid films. *Molecular Physics*, 52:345–355, 1984.
- [138] J. Gao, W.D. Luedtke, and U. Landman. Origins of solvation forces in confined films. *J. Chem. Phys.*, 101:4013–4023, 1997.
- [139] F. Porcheron, B. Rousseau, M. Schoen, and A. H. Fuchs. Structure and solvation forces in confined alkane films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1155–1159, 2001.
- [140] T. Pöschel and T. Schwager, editors. *Computational Granular Dynamics*. Springer, 2004.
- [141] H. Riedel, A. Wonisch, C. Bierwisch, T. Kraft, and M. Moseler. Simulation von Prozessfolgen mit der Diskrete-Elemente-Methode. *Pulvermetallurgie – Kompetenz und Perspektive*, 22:153–175, 2006.

Dank. An dieser Stelle sei allen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zu nennen sind hier die beteiligten Arbeitskreise für die angenehme Arbeitsatmosphäre: Die Leistungsbereiche "Physikalische Werkstoffmodellierung" und "Pulvertechnologie" am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM, sowie der Bereich "Nanofluidik" des Lehrstuhls für Anwendungsentwicklung am IMTEK. Allen Mitarbeitern und insbesondere Dr. Torsten Kraft, Prof. Dr. Hermann Riedel und Dr. Mark Santer sei für die zahlreichen befruchtenden Diskussionen gedankt.

Besonderer Dank gebührt PD Dr. Michael Moseler für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die abwechslungsreiche Tätigkeit, gewährte Freiräume sowie die exzellente Betreuung während der letzten Phase der Arbeit. Meinen Kollegen Dr. Bernd Huber, Claas Bierwisch, Andreas Wonisch und Lars Pastewka danke ich für die angenehme Stimmung in der Gruppe und manch guten EDV-Rat. Insbesondere Andreas Wonisch und Claudio Cupelli ist für den stimulierenden Austausch während der Arbeiten zum Sintern bzw. zur Dissipativen Teilchendynamik zu danken. Dr. Bernd Huber sage ich Dank für die angenehme und interessante Bürogemeinschaft. Darüber hinaus danke ich meinen lieben Eltern für die langjährige Unterstützung und nicht zuletzt meiner Dinah für ihre emotionale Unterstützung.