

**Mikroelektrochemische Quantifizierung
von Strömungsintensitäten
zum Studium der Wirksamkeit von
wandreibungsvermindernden Additiven**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
CHRISTOPH WERNER
aus Aachen

Berichter Priv. Doz. Prof. Dr. rer. nat. Günter Schmitt
 Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Blümich

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 2003

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen.

Herrn Priv. Doz. Prof. Dr. rer. nat. Günter Schmitt danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und seine hervorragende Betreuung. Seine Unterstützung und die Eröffnung von vielfältigen Möglichkeiten zur Diskussion auf den vielen internationalen Konferenzen trug entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. B. Blümich bedanke ich mich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Die Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes 'Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme (ELMINOS)' durchgeführt. Dem Ministerium für Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, sei herzlich gedankt.

Zu besonderem Dank bin ich Frau E. Strobel-Effertz, Frau K. Crombach und Frau M. Balser verpflichtet, ohne deren tatkräftige wie auch kulinarische und kommunikative Unterstützung die Arbeit erheblich schwieriger verlaufen wäre.

Herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ing. Feuerriegel, Herrn Dipl.-Ing. Auge für die Gewährung des Asyls im Bereich des Technikums und für die hervorragende Unterstützung bedanken. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Schäfer, ohne den die Entwicklung der Freak-Wave Theorie wohl nicht so umgesetzt worden wäre, und Herrn Prof. Dr. Ing. Schöning für die Möglichkeit, den Reinraum des Forschungszentrums Jülich für die Prozessierung der Mikroelektrodenarrays zu nutzen.

Zu großem Dank bin ich auch allen Mitarbeitern des Labors für Korrosionsschutztechnik wie des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie und der Biosensorik Gruppe des Instituts für Schichten und Grenzflächen (ISG-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH verpflichtet. Hervorzuheben ist hierbei die stets perfekte und schnelle Unterstützung durch Herrn Dr. rer. nat. Kowaldt, durch die geniale Mannschaft der mechanischen Werkstatt Herrn S. Schwerdt, Herrn Kronenberg, Herrn S. Gasterich und Herrn R. Thelen wie auch die der Technikumsmannschaft Herrn M. Kaever, Herrn Rose und Herrn Claßen.

Herrn Dr. C. Deslouis danke ich für die Gewährung eines Forschungsaufenthaltes in seinem Labor am CNRS in Paris. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Schultze, Herrn Dr. rer. nat. Lohrenge und Herrn Dipl.-Chem. T. Hamelmann, Frau Dipl.-Chem. B. Hüllenkremer bedanken. Außerdem sollen auch die Institutionen nicht unerwähnt bleiben, die die Forschung, wissenschaftliche Auslandsaufenthalte und Konferenzteilnahmen finanziell unterstützt haben: Europäische Union (COST F2), Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V. (AGEF) wie auch der Dr. Klaus Günther Jung-Stiftung.

Ich bedanke mich bei Herrn Freitag der Firma Mikroglass für die Unterstützung bei der Erstellung der Mikrokanaleinheiten und bei Herrn Dr. Jürgen Meyer der Goldschmidt AG für die CMC Bestimmungen. Ferner möchte ich meine Forschungspraktikanten Frau E. Sitsen, Frau A. Bande, Herrn O. Niemeyer, Herrn A. Jonas und Herrn S. Kuhlmann nicht unerwähnt lassen. Alle haben in angenehmer und entspannter Arbeitsatmosphäre perfekte Forschungsarbeiten abgeliefert.

Mein größter Dank gilt allerdings meiner Familie. Durch ihre Unterstützung haben sie maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Zusammenfassung hydrodynamischer Prinzipien	3
2.1.1	Technische Beschreibung von Strömungen	3
2.1.2	Strömungseinfluss auf den Widerstandsbeiwert	5
2.1.3	Rauigkeitseinfluss auf Widerstandsbeiwert	6
2.2	Grenzschicht	7
2.2.1	Laminare Grenzschicht	9
2.2.2	Turbulente Grenzschicht	12
2.3	Folgen wandnaher Fluidodynamik	19
2.3.1	Erosionskorrosion	19
2.3.2	‘Ermüdungsmodell’ zur Vorhersage von Erosionskorrosion	22
2.3.3	Untersuchung von Erosionskorrosion	25
2.4	Grundlagen der elektrochemischen Strömungsmessung	27
2.4.1	Substanztransport in Fluidströmungen	27
2.4.2	Diffusionsgrenzstrommessung zur Detektierung von wandnahen Strömungseffekten	30
2.4.3	Hochfrequente Messungen mit Hilfe von Mikroelektroden	32
2.5	Korrosionsinhibitoren und Schubspannungsverminderer	36

3	Eigene Arbeiten	39
3.1	Einleitende Bemerkungen	39
3.2	Herstellung der Mikroelektrodenarrays	40
3.2.1	Übersicht über die Prozessierungsschritte	40
3.2.2	Reinraumtechnologie	42
3.2.3	Basis- und Verbrauchsmaterial	42
3.2.4	Thermische Nassoxidation	43
3.2.5	Erster fotolithografischer Prozessschritt	44
3.2.6	Nasschemisches Ätzen	46
3.2.7	Metallisierung durch PVD	47
3.2.8	Lift-Off-Prozess	49
3.2.9	Anorganische Passivierungsschicht: PECVD	50
3.2.10	Zweiter fotolithografischer Schritt	52
3.2.11	Öffnen der Elektrodenfenster und Bondpads: RIE	54
3.3	Experimentelles: Elektrochemische Messungen im getauchten Jet	58
3.3.1	Apparativer Aufbau der Jet-Apparatur	58
3.3.2	Sensoren für die Jet-Apparatur	61
3.3.3	Elektrolyt und Versuchsbedingungen	62
3.3.4	Versuchsvorbereitung und Durchführung	65
3.3.5	Stromdichte-Potenzialmessungen	68
3.3.6	Messungen im CO ₂ -Redoxsystem	69
3.3.7	Additiveinfluss auf die Schubspannung	71
3.3.8	Korrosionsversuch im CO ₂ -System	74
3.3.9	Bewertung des Sensorsystems	76
3.3.10	Hexacyanoferrat(II/III)-System	76
3.4	Statische Additiveffekte	82
3.4.1	Impedanzspektrometrie	82
3.4.2	Zyklovoltammogramm	86

3.5	Interpretation des Grenzstromrauschens	89
3.5.1	Beeinflussung der viskosen Unterschicht durch wand- nahe Wirbel	90
3.5.2	Abgleich des Modells mit Messergebnissen	92
3.5.3	Zeitaufgelöste Frequenzanalyse	96
3.5.4	Short-Term-Fourier Transformation (Windowed Fourier)	97
3.5.5	Wavelet-Transformation	100
3.5.6	Numerische Simulation auf Basis der Wavelet-Analyse	100
3.5.7	Freak-Wave in viskoser Unterschicht	105
3.5.8	Entwicklung der Freak-Wave	110
3.6	Elektrochemische Messungen im Mikrokanal	114
3.6.1	Erstellung der Mikrokanäle	114
3.6.2	Experimentelles	119
3.6.3	Ergebnisse der Strömungsmessung im Mikrokanal . .	123
4	Zusammenfassung und Ausblick	131
A	Anhang	135
A.1	Variablen	135
	Index	137
	Literaturverzeichnis	139

1 Einleitung

Die Impulsaustauschintensität strömender Fluide mit festen Wandungen bestimmt den Fließwiderstand, Wärmeübergang, Stoffaustausch und die Erosionskorrosionsgefährdung bei Feststoffen. Üblicherweise wird diese durch die sog. Schubspannung als integrale Größe ausgedrückt. Seit langem ist bekannt, dass die Schubspannung, das Maß für die Reibung zwischen Fluid und Wand, durch geringe Mengen an makromolekularen Agenzien oder supramolekularen Aggregaten [57, 68, 87] erheblich reduziert werden kann. Aufgrund des Nachteils der Polymere, in hohen Scherfeldern (z.B. in Zentrifugalpumpen) irreversibel mechanisch abgebaut und damit in ihrer gewünschten rheologischen Wirkung zerstört zu werden, focussierte sich das Interesse beim Studium wandreibungsvermindernder und damit wandschonend agierender Additive in den letzten zwei Jahrzehnten mehr auf das Eigenschaftsprofil von Mizellbildnern, da sich hier scherinduziert veränderte supramolekulare Strukturen nach Durchlaufen großer Scherfelder wieder reversibel zurückbilden [68, 87, 32, 47, 108].

Die Messung der Schubspannung als Maßstab für die Wirksamkeit der Additive führt in den klassischen mechanischen Messverfahren (Druckverlust, Rotationsviskosimetrie) häufig zu anderen Ergebnissen als nach elektrochemischen Methoden. Offenbar basieren die Messdaten aus unterschiedlichen Methodiken auf molekularkinetisch unterschiedlichen Vorgängen, da sie in stark unterschiedlicher Entfernung von der Phasengrenze generiert werden: mikroelektrochemisch in nanoskaliger, klassisch in mikroskaliger Entfernung.

Die klassischen Verfahren spiegeln gut integrale Eigenschaften wie z.B. die zu erwartende Verminderung des Druckverlustes innerhalb eines Strömungs-

systems wider und erlauben gute Prognosen über die Wirksamkeit der Additive. Gleichzeitig gestalten diese oberflächenaktiven Substanzen die Strömung wand schonender und verhindern bzw. unterdrücken die Entstehung von strömungsinduzierter Lokalkorrosion (SILK), die auch als Erosionskorrosion bezeichnet wird. Ausgehend von der akzeptierten Vorstellung, dass SILK immer dann initiiert wird, wenn die strömungsimmanente fluiddynamische Kräfte groß genug sind, um vorhandene Schutzschichten zu zerstören, sollte die Bruchspannung der schützenden Deckschicht und die kritische Schubspannung miteinander korrelierbar sein. Letztere sollte dann als Maß für die kritische Strömungsintensität gelten, oberhalb der SILK initiiert wird. Im Vergleich fallen die klassisch als Schubspannungen ermittelten fluiddynamischen Kräfte um Größenordnungen zu gering aus, um zerstörerisches Potenzial zu entfalten. In einigen Strömungsmodellen werden deshalb Turbulenzelemente innerhalb der hydrodynamischen Grenzschicht, die durch wiederholten Impulsaustausch zu einer Ermüdung der Oberfläche führen [76], für das Auftreten von SILK verantwortlich gemacht. Die klassischen mechanischen Messmethoden können diese Turbulenzelemente jedoch nicht erfassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der Mikroelektrochemie Strömungsmessungen direkt an der Phasengrenze durchzuführen. Dabei wird ausgenutzt, dass diese Methode selber die Strömung nicht verändert und gleichzeitig sehr präzise lokale Strömungsbedingungen widerspiegelt. Durch mikroelektrochemische Rauschanalyse sollte die wandnahe Strömungsdynamik hinsichtlich wandbezogener Impulsaustauschintensitäten und Wechselwirkungsenergiegedichten charakterisiert und der Einfluss supramolekularer Aggregate (z.B. Mizellen) untersucht werden. Hierzu wurden zwei Strömungssysteme untersucht: der getauchte Jet als Vertreter eines hochturbulenten und hinsichtlich der Erosionskorrosion wichtigen Strömungssystems, und Mikrokanäle, die aufgrund räumlicher Dimensionen Wechselwirkungseffekte mit der Wand verstärken.

2 Stand des Wissens

2.1 Zusammenfassung hydrodynamischer Prinzipien

Strömende Flüssigkeiten und Gase sind Gegenstand der Strömungsmechanik. Diese beschreibt den Transport von Massen (Flüssigkeit oder Gas) aufgrund von Schwerkraft oder von Druckdifferenzen unter Berücksichtigung der Molekülreibung. In der Hydrodynamik werden die inkompressiblen Strömungen und in der Aerodynamik die kompressiblen Strömungen untersucht. Die Strömungsmechanik kann je nach Berücksichtigung der molekularen Reibung in die Strömung idealer und in die Strömung realer Flüssigkeiten und Gase eingeteilt werden [38].

2.1.1 Technische Beschreibung von Strömungen

Die Beschreibung realer Flüssigkeitsströmungen ist zu komplex, um sie umfassend mit Hilfe von generellen Gesetzmäßigkeiten zu umschreiben. Deswegen werden einige Vereinfachungen eingeführt:

- Es wird angenommen, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist. Dies bedeutet, dass es keinerlei Veränderung der Dichte in Raum und Zeit gibt. Diese Voraussetzung ist meist unter den Gegebenheiten der Flüssigkeitsströmung erfüllt [91].

- Die angenommenen Flüssigkeiten verhalten sich entsprechend dem Newton’schen Reibungsgesetz (Isotropie). Newton’sches Verhalten zeigen im Wesentlichen wässrige Lösungen und die meisten organischen Substanzen wie z.B. Alkohole und Kohlenwasserstoffe [91].

Sollen technische Anlagen geplant werden, so wird z.B. zur Berechnung der benötigten Pumpenleistung auf die aus Kontinuitätsgleichung und Energieerhaltungssatz abgeleitete Bernoulli-Gleichung zurückgegriffen [38]. Aus Praktikabilität werden gleich drei Darstellungsformen (Tab. 2.1) verwandt: Energie-, Druck- und Höhenform.

Tabelle 2.1: Formen der Bernoulli-Gleichung

Energie- form	$\frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2$ kinet. Energie	+	$\frac{p}{\rho}$ Druckenergie	+	$m \cdot g \cdot h$ pot. Energie	=	E_{ges}
Druck- form	$\frac{\rho}{2} \cdot u^2$ dyn. Druck	+	p stat. Druck	+	$\rho \cdot g h$ geodät. Druck	=	p_{ges}
Höhen- form	$\frac{u^2}{2 \cdot g}$ kinet. Höhe	+	$\frac{p}{\rho \cdot g}$ Druckhöhe	+	h geodät. Höhe	=	h_{ges}

Neben den statischen Energien (potenzielle Energie, abhängig von der zu transportierenden Masse m, der zu überwindenden Höhe h und der Druckenergie, abhängig von einer zu kompensierenden Druckdifferenz p), muss auch kinetische Energie (abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u) aufgewendet werden, um ein Fluidelement von einem Punkt A zu einem Punkt B zu transportieren.

Diese Gleichungen beschreiben nur den idealen verlustfreien Medientransport. In der Realität treten beispielsweise an den Schnittstellen fest / flüssig aber auch durch Verwirbelungen innerhalb der Strömung immer Energieverluste

auf, die in Korrekturtermen berücksichtigt werden¹. Für den Druckverlust unter Wandreibungsbedingungen Δp_V innerhalb eines Strömungssystems gilt:

$$\Delta p_V = \zeta \cdot a \frac{\rho}{2} u^2 \quad (2.1)$$

Der entstandene Druckverlust ist demnach stark von den angelegten Strömungsgeschwindigkeiten abhängig. In den sogenannten Widerstandsbeiwert ζ gehen u.a. Parameter wie Wandraugigkeit und Strömungszustand, in den Faktor a die Dimensionen des Systems (z.B. Rohrlänge) ein [95].

2.1.2 Strömungseinfluss auf den Widerstandsbeiwert

ζ ist je nach Strömungszustand unterschiedlich definiert. Für eine laminare Rohrströmung ($Re < 2300$) gilt:

$$\zeta = \frac{64}{Re} \quad (2.2)$$

Die Reynoldszahl Re ist dabei definitionsgemäß von der Dichte ρ , dem Rohrinne Durchmesser d , der dynamischen Viskosität η und insbesondere von der Strömungsgeschwindigkeit u abhängig (Gl. 2.3)

$$Re = \frac{u \cdot \rho \cdot d}{\eta} \quad (2.3)$$

Im Fall der turbulenten Strömungen müssen gleich mehrere Ansätze verfolgt werden [95]. In diesem Zusammenhang sei hier nur der Bereich $3000 < Re < 100.000$ exemplarisch erwähnt. Hier gilt nach Blasius [95]:

$$\zeta = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} \quad (2.4)$$

¹Im Folgenden wird nur noch die Druckform der Bernoulli-Gleichung diskutiert

2.1.3 Rauigkeitseinfluss auf Widerstandsbeiwert

An technisch rauen Flächen steigt der Widerstand stark an. Er ist bei großen Re-Zahlen nur vom Rauigkeitsmaß, in einem weiten Übergangsgebiet zugleich auch noch von der Re-Zahl selber abhängig. Die Berechnung des Widerstandsbeiwertes ζ und damit des durch die Wand hervorgerufenen Druckverlustes ist mit vielen Unsicherheiten behaftet. Es gehen sowohl die Form als auch die Dimensionen der Rauigkeiten in die Berechnung ein. Bei kleinen Re-Zahlen ist die Grenzschicht oft genügend stark, um alle Erhebungen zu überdecken. Der Druckverlust ist in diesem Fall zwar etwas größer als im glatten Rohr, verläuft aber nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten (wie im laminaren Gebiet). Mit zunehmender Re-Zahl wird die Grenzschicht dünner und damit intoleranter gegenüber Rauigkeiten. Es folgt ein quadratisches Widerstandsgesetz. Unbeachtet der Vielzahl von Rauigkeitsformen und deren Verteilung wird die relative Rauigkeit ϵ gemäß

$$\epsilon = \frac{K}{d} \quad (2.5)$$

beschrieben. K ist hier die mittlere Höhe aller Erhebungen. Gleichzeitig wird deutlich, dass Wandeffekte mit zunehmenden Rohrquerschnitt geringer ausfallen. Bei vollständig ausgebildeter Strömung gilt das quadratische Widerstandsgesetz; ζ ist hierbei unabhängig von der Re-Zahl [95]. Nach Prandtl und Kármán gilt:

$$\frac{1}{\sqrt{\zeta}} = 2 \cdot \log \frac{d}{K} + 1,14 \quad (2.6)$$

Die hier geschilderten Zusammenhänge sind lediglich von empirischer Natur. Es wird jedoch deutlich, dass Druckverluste stark von Strömungsgeschwindigkeiten *und* Wandeffekten beeinflusst werden. Damit hängen diese maßgeblich von der Ausbildung einer Grenzschicht ab. Die physikalischen Grundlagen für die Formierung von Grenzschichtströmungen werden darum in den folgenden Kapiteln vertieft.

2.2 Grenzschicht

Grenzschichten (engl. "boundary layer") sind Bereiche ungleichförmiger Strömungen in einer dünnen Schicht zwischen einer freien Strömung und einer festen Berandung. Diese Schichten sind nicht über große Bereiche konstant, sondern entwickeln sich allmählich in Strömungsrichtung. Innerhalb der Grenzschicht vollzieht sich demnach das reale Verhalten des reibungsbehafteten Fluids, während die Außenströmung "ideal", d.h. reibungsunbeeinflusst, abläuft [74].

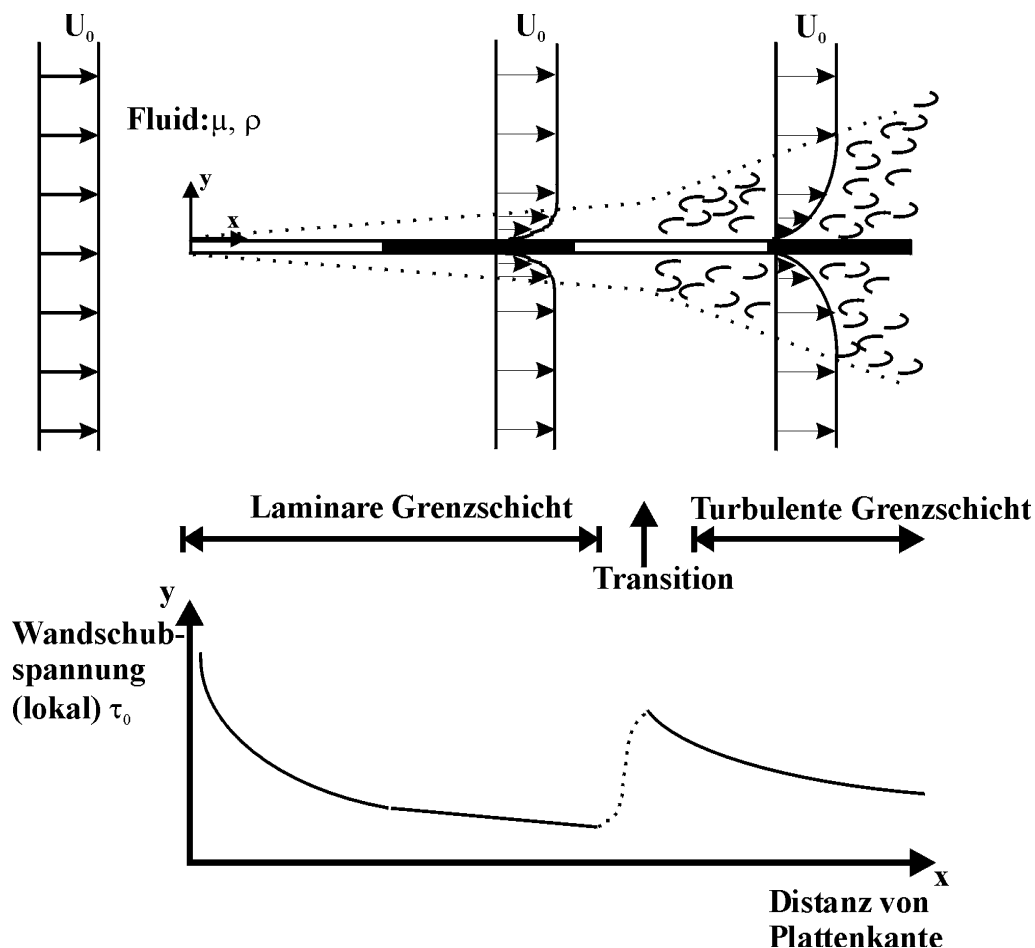


Abbildung 2.1: Verhalten der Grenzschicht entlang einer dünnen Platte

In Abbildung 2.1 ist eine dünne Platte dargestellt, die von einer freien Strömung mit einer Geschwindigkeit U_0 angeströmt wird. An der Platte gilt die Haftbedingung. Es bildet sich eine Grenzschicht im Übergangsbereich zwischen Platte und unbeeinflusster, freier Strömung aus. Dieser Übergangsbereich ist durch die Geschwindigkeitsverteilung $u(y)$ charakterisierbar, wobei y der Abstand von der angeströmten Platte ist. Die Dicke der Grenzschicht wächst mit der Plattenlänge x . Die Grenzschichtdicke δ_{Pr} wird durch die Position y definiert, wo die lokale Geschwindigkeit nur noch maximal 1% von der Außengeschwindigkeit U_0 abweicht [74].

$$\delta_{Pr} = y_{(U_y=0,99 \cdot U_0)} \quad (2.7)$$

Wie bei allen realen Strömungen kann auch die Grenzschichtströmung laminar oder turbulent verlaufen. Nahe der Anströmkante, wo die Grenzschichtdicke noch gering ist und die resultierende wandnahe Strömung nur wenige Freiheitsgrade besitzt, resultiert eine laminare Grenzschicht. Mit dem Wachstum der Grenzschicht wird diese zunehmend instabiler und Verwirbelungen bilden sich aus. Dieser Bereich, in dem der Übergang zwischen laminarer und turbulenter Grenzschicht stattfindet, wird als Transition bezeichnet. Die Dicke der turbulenten Grenzschicht nimmt hier sprunghaft entlang der Platte zu. Es ergeben sich hierbei zeitlich gemittelte Geschwindigkeitsprofile, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Im laminaren Bereich nehmen die Schubspannungen bis zur Transitionszone ab. Im Umschlagsbereich nehmen die Schubspannungen τ , das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitsänderung du und dem Abstand von der Platte y , schlagartig zu und verringern sich wieder langsam entlang der Plattenlänge x .

Für die Charakterisierung des Grenzschichtverhaltens werden lokale Reynoldszahlen definiert, die sich entweder auf die Dicke δ_{Pr} der Grenzschicht (Gl.: 2.8) oder auf die Distanz zur Plattenkante x beziehen (Gl.: 2.9).

$$Re_{\delta_{Pr}} = \frac{U_0 \cdot \delta_{Pr}}{\mu} \quad (2.8)$$

$$Re_x = \frac{U_0 x}{\mu} \quad (2.9)$$

2.2.1 Laminare Grenzschicht

Im Fall einer laminar angeströmten dünnen Platte ist der Druck p in der Außenströmung wie auch in der sehr dünnen Grenzschicht konstant, $dp/dx = 0$. Unter diesen Umständen führt eine dimensionsanalytische Überlegung zu einem funktionalen Gesetz für das Grenzschichtwachstum $\delta_{Pr}(x)$ [2]. Entlang der Platte ergeben sich folgende Abhängigkeiten (Gl. 2.10, Beschreibungen der Variablen finden sich im Anhang).

$$\delta_{Pr} = f(x, U_0, \mu, \rho) \quad (2.10)$$

Ein mit der Strömung fahrender Beobachter sieht das Wachstum als Funktion der Laufzeit $t = x/U_0$, und der relative Zähigkeitseinfluss $\nu = \mu/\rho$ kontrolliert das Fluidverhalten, so dass gilt:

$$\delta_{Pr} = f(t, \mu) \quad (2.11)$$

Aus der Dimensionsbetrachtung ergibt sich folgende Proportionalität (Gl. 2.12):

$$\delta_{Pr} \sim \sqrt{\nu \cdot t} = \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{U_0}} \quad (2.12)$$

Die laminare Grenzschicht nimmt mit größerwerdendem Abstand von der Plat-

tenanströmkante x zu und mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit U_0 ab.

Der Wert der Proportionalitätskonstanten in Gleichung 2.12 wie auch das Gleichgewichtsprofil der laminaren Grenzschicht muss einer detaillierteren Strömungsbetrachtung unterzogen werden, wie sie von Blasius (1908) erstmals durchgeführt wurde [74]. Hierzu wurde die Navier-Stokes-Gleichung aufgrund von Ähnlichkeitsannahmen in der Grenzschicht vereinfacht und mit Reihenansätzen gelöst. Es resultiert für die Grenzschichtdicke (Gl. 2.13):

$$\delta_{Pr} = 5,0 \cdot \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} = \frac{5,0x}{\sqrt{Re_x}} \quad (2.13)$$

In Abbildung 2.2 ist das selbstähnliche Geschwindigkeitsprofil für die laminare Grenzschicht dargestellt.

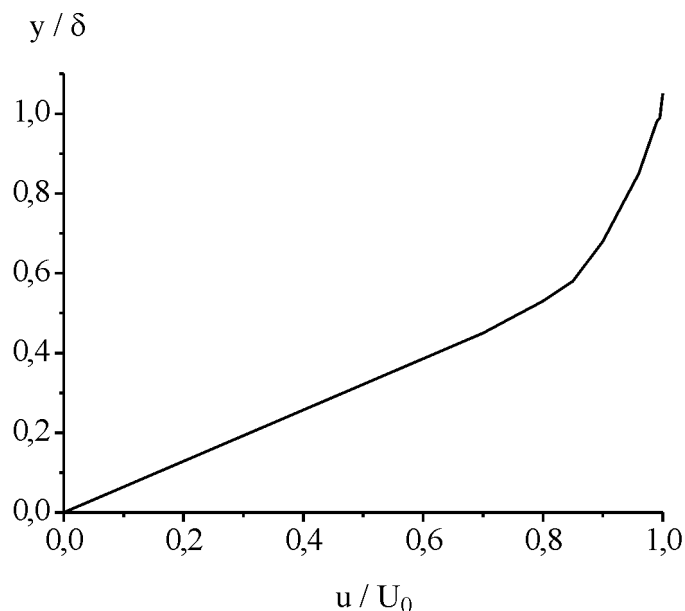


Abbildung 2.2: Dimensionsloses Geschwindigkeitsprofil der laminaren Grenzschicht nach Trunkenbrodt [2]

Die Schubspannung in der Grenzschicht ist direkt mit dem Geschwindigkeitsgradienten an der Wand gekoppelt (Gl. 2.14),

$$\tau_0 = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=0} = 0,332 \cdot \mu \cdot \frac{U_0}{x} \sqrt{Re_y} \quad (2.14)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor direkt aus dem Geschwindigkeitsprofil (Abb. 2.2) ableitbar ist. Wie Gleichung 2.14 zeigt, nimmt die Schubspannung mit zunehmender Distanz ab und mit größer werdender Außengeschwindigkeit zu. Dieses Verhalten ist invers zur Zunahme der Grenzschichtdicke. Die Oberflächenreibungskraft F_s , also das Integral der lokalen Schubspannung über die Plattenfläche mit gegebener Länge L und Breite B , ergibt sich aus

$$F_s = \int_0^L \tau_0 B dx \quad (2.15)$$

Einsetzen von Gleichung 2.14 führt zu

$$F_s = 0,664 \cdot \mu \cdot U_0 \cdot \sqrt{Re_L} B \quad (2.16)$$

mit

$$Re_L = \frac{U_0 \cdot L}{\nu} \quad (2.17)$$

Die Plattenreibungszahl Re_L (Gl.: 2.17) beschreibt hier den Effekt über die gesamte Plattenlänge L . Diese Überlegungen besitzen lediglich bis zum Transitionsbereich Gültigkeit. Aus experimentellen Untersuchungen folgte ein Transitionswert von $Re_x = 500.000$.

2.2.2 Turbulente Grenzschicht

Die turbulente Grenzschicht nach der Transition ist wesentlich komplexer aufgebaut (Abb. 2.3). Der Hauptteil der Grenzschicht besteht aus der turbulenten Zone mit quasi chaotischer Wirbelaktivität und ständig fluktuierenden Strömungsverhältnissen.

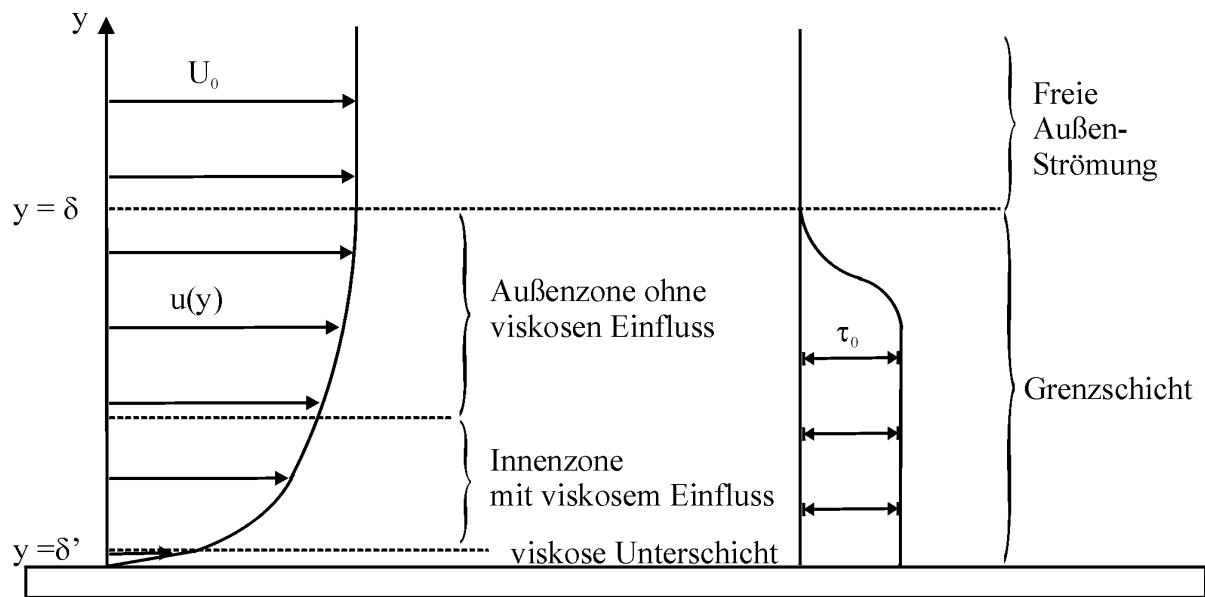


Abbildung 2.3: Zonen in der turbulenten Grenzschicht

In der Nähe der Wand sind die Fluktuationen gedämpft, so dass eine viskose Unterschicht mit nahezu laminaren Strömungsbedingungen auftritt. Analog zum laminaren Fall entwickelt sich die Grenzschicht in Strömungsrichtung. Geschwindigkeitsgradient und Schubspannungsverhältnis ändern sich in Abhängigkeit des Abstandes zur Plattenkante, wobei die Änderungsrate allerdings so gering ist, dass lokale Gleichgewichtsverhältnisse angenommen werden können. Verantwortlich für eine lokale Schubspannung τ_0 in der gesamten Grenzschicht ist der Impulsaustausch zwischen Außenströmung und Wand [69, 91]. Dies bedeutet, dass die gesamte Grenzschicht im Wesentlichen durch eine konstante Schubspannung $\tau = \tau_0$ geprägt ist (Abb. 2.3). Im äußeren

Bereich nähert sich τ allmählich dem Grenzwert 0 der Außenströmung [13]. Basierend auf dieser Überlegung wird die "Schubspannungsgeschwindigkeit" u^* definiert (Gl. 2.18).

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad (2.18)$$

Diese dient als wesentliche Skalierungsgröße für das Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht. Außerdem wird der an der Wand maßgebliche viskose Einfluss durch die Einführung der viskosen Länge l_ν wiedergegeben (Gl. 2.19)

$$l_\nu = \frac{\nu}{u^*} \quad (2.19)$$

Viskose Unterschicht

Die Strömungsverhältnisse in der viskosen Unterschicht entsprechen weitgehend laminaren Strömungsbedingungen. Es gilt gemäß dem Newton'schen Ansatz:

$$\tau_0 = \mu \cdot \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.20)$$

Mit der Randbedingung $y = 0$ und $u = 0$ ergibt sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil (Gl. 2.21)

$$u = \frac{\tau_0}{\mu} y \quad (2.21)$$

Dieses Geschwindigkeitsprofil kann durch Gleichung 2.22 entdimensioniert dargestellt werden. Die Geschwindigkeitsverteilung ist somit nahe der Wand linear. Gültig ist diese Annahme für einen Abstand von der Wand bis zu $y = 5,0 l_\nu$ [13, 74].

$$\frac{u}{u^*} = \frac{y}{l_\nu} \quad (2.22)$$

Die viskose Unterschicht wird nach den geschilderten Annahmen als quasi statisch angenommen. Neuere Messungen haben aber gezeigt, dass Verwirbelungen in den turbulenten Zonen, insbesondere in der inneren turbulenten Zone, erheblichen Einfluss auf die Fließbedingungen in der viskosen Unterschicht besitzen [19, 58, 62, 106]. Die viskose Unterschicht wird deswegen als laminar dominierter Strömungsbereich bezeichnet, in der durchaus Fluktuationen in Dicke und Geschwindigkeitsverteilung auftreten.

Turbulente Zone

Der Impulsaustausch (d.h. die Schubspannung) wird durch mehr oder weniger großräumige Wirbel in der turbulenten Zone der Grenzschicht hervorgerufen. Diese Zone ist geprägt von einer zeitlich und lokal fluktuierenden Geschwindigkeitsverteilung. Aus der zeitlichen Mittelung resultiert eine Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{u}$ in x- und $\bar{v} = 0$ in y-Richtung (Abb. 2.4).

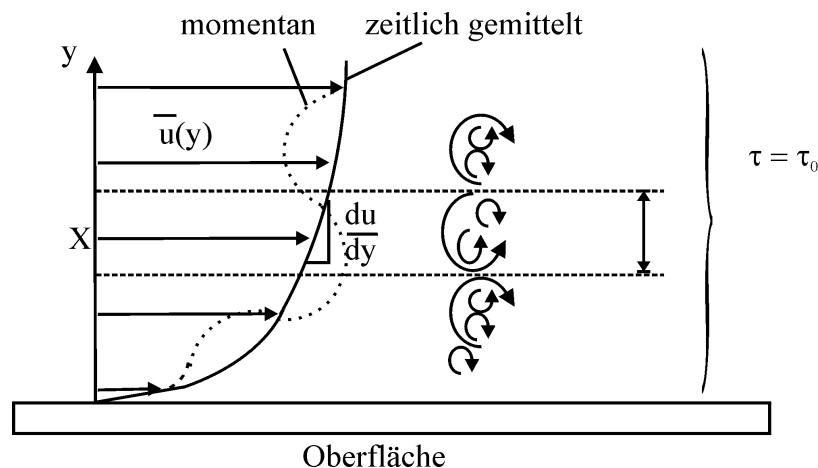


Abbildung 2.4: Einfluss der Wirbelstruktur; momentanes und zeitlich gemitteltetes Strömungsprofil [2]

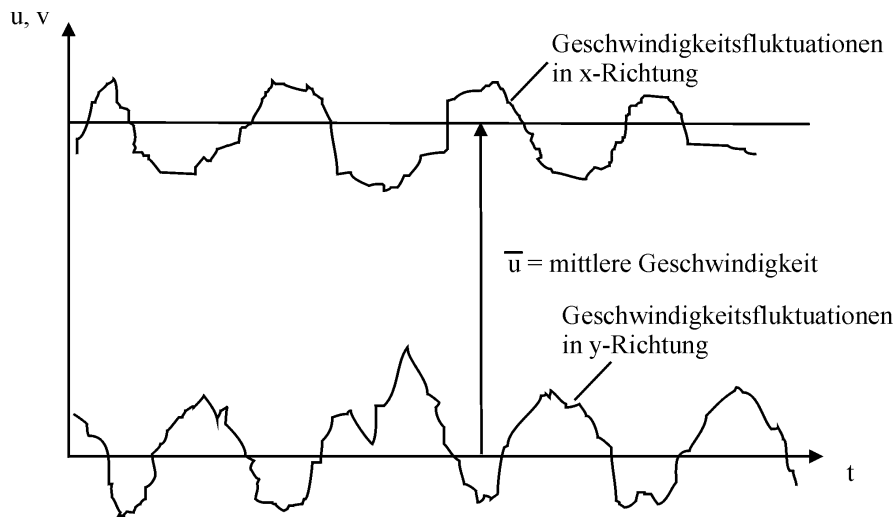


Abbildung 2.5: Fluktuationen der Geschwindigkeit als Funktion der Zeit an einem Punkt X in der turbulenten Grenzschicht

Betrachtet man einen Punkt X in einem Abstand y , so können die Geschwindigkeitsfluktuationen in und senkrecht zur Hauptströmungsrichtung beobachtet werden. Im zeitlichen Mittel kann der Impulsaustausch aufgrund der Wirbelbewegung folgendermaßen interpretiert werden [2]: Ein Fluidpaket aus den wandnahen Schichten mit Impulsdefizit in x -Richtung $-\rho u'$ wird mit der Geschwindigkeit v' in wandentfernte Zonen transportiert. Hieraus ergibt sich eine Impulsaustauschrate, welche zeitlich gemittelt der Schubspannung entspricht (Gl. 2.23):

$$\tau_0 = -\rho \cdot \overline{u'v'} \quad (2.23)$$

Da das zeitliche Mittel $-\rho \overline{u'v'}$ der fluktuierenden Geschwindigkeitskomponenten ein finiter Wert ist, ergibt sich, dass eine Korrelation zwischen beiden Größen existiert. Ereignisse mit $u' < 0$ und $v' > 0$ bzw. $u' > 0$ und $v' < 0$ dominieren die Zeitskala (vgl. Abb. 2.5); dies ist eine Indikation für die Struktur der Turbulenz in der Scherströmung. Aus Gleichung 2.18 ergibt sich, dass sich sowohl u' als auch v' proportional zur Wandschubspannungsgeschwindigkeit verhalten [2].

Mischlängenmodell nach Prandtl

In einer turbulenten Strömung sind vorrangig die ausgedehntesten Wirbel für den Impulsaustausch verantwortlich (Abb. 2.4). Ein Austausch von Fluidelementen von der Lage $y - l/2$ zur Lage $y + l/2$ erzeugt ein Geschwindigkeitsdefizit, welches sich proportional zum Geschwindigkeitsgradienten und zur Mischlänge l_m verhält. Aus Kontinuitätsgründen $v' \sim u'$ ergibt sich:

$$\tau_0 = \rho \cdot l_m^2 \left(\frac{d\bar{u}}{dy} \right)^2 \quad (2.24)$$

Die Mischlänge (bzw. Wirbelgröße) l_m ist für den Impulsaustausch verantwortlich und ist direkt proportional zum Wandabstand. Es gilt:

$$\tau_0 = \rho \kappa^2 y^2 \left(\frac{\bar{u}}{dy} \right)^2 \quad (2.25)$$

Mit der Definition der Schubspannungsgeschwindigkeit 2.18 ergibt sich:

$$\frac{d\bar{u}}{dy} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{u^*}{y} \quad (2.26)$$

Somit ist die Änderung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit sowohl eine Funktion des Abstandes als auch der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Integration von Gleichung 2.24 führt zu einem logarithmischen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für turbulente Strömung [74] mit fester Berandung (Gl. 2.27).

$$\frac{\bar{u}}{u^*} = \frac{1}{\kappa} \ln y + C \quad (2.27)$$

κ ist die sogenannte "VON KÁRMÁN-Kappa-Konstante", die aufgrund von Experimenten für eine Vielzahl von Strömungstypen den Wert $\kappa \cong 0,40$ an-

nimmt. C ist eine Integrationskonstante und als solche eine Funktion der Randbedingungen und muss für Unterzonen der Grenzschicht separat ausgewertet werden.

Turbulente Innenzone

Die Innenzone grenzt an die viskose Unterschicht. Der Einfluss der Viskosität macht sich hier durch die Randbedingungen bemerkbar. Der mathematische Übergang zwischen dem linearen Gesetz der viskosen Unterschicht und dem logarithmischen Gesetz liegt bei einem Wandabstand $y = 11,8 / l_\nu u$. Es folgt eine Beziehung, welche für einen Bereich von $30 < y/l_\nu < 500$ gültig ist:

$$\frac{u}{u^*} = 2,5 \ln \frac{y}{l_\nu} + 5,5 \quad (2.28)$$

Im Bereich zwischen den Gesetzmäßigkeiten der viskosen Unterschicht und der turbulenten Innenzone existiert eine Pufferzone.

Turbulente Außenzone

In der turbulenten Außenzone besitzt die Viskosität keinen registrierbaren Einfluss auf die Geschwindigkeitsverteilung. Für den Übergang zwischen turbulenter Außenzone und der freien Strömung gilt $\bar{u} = U_0$ bei $y = \delta_{Pr}$. Für Gleichung 2.27 ergibt sich:

$$\frac{U_0 - \bar{u}}{u^*} = -2,5 \ln \frac{y}{\delta_{Pr}} \quad (2.29)$$

Gleichung 2.29 wird als Außengesetz bezeichnet. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist durch den Übergang zur turbulenten Innenzone $y/l_\nu > 500$ gegeben.

Diese Zone dehnt sich über einen Großteil der Grenzschicht (85%) aus. Messungen haben jedoch gezeigt, dass die Strömungsverhältnisse im Außenbereich nicht vollständig durch die rein logarithmische Beziehung beschrieben werden können. Im äußersten Bereich ist die Grenzschicht nur intermittierend turbulent. Dies bedeutet, dass rotationsfreie Fluidelemente von außerhalb in die Grenzschichtströmung eingemischt werden [74].

2.3 Folgen wandnaher Fluidodynamik

Neben den makroskopischen Effekten, wie auf Wandreibung basierende Druck- und Energieverluste, verursachen Strömungen mitunter Erosionskorrosionsschäden z.B. in Pipeline- oder Fernwärmesystemen. Diese Schäden treten oft lokal an Strömungsstörungen auf und führen unter Bildung von Lokalkorrosion zu einem schnellen Materialversagen, binden damit hohe Geldmittel und stellen somit einen nicht zu vernachlässigbaren Kostenfaktor im Betrieb solcher Anlagen dar (Abb. 2.6).

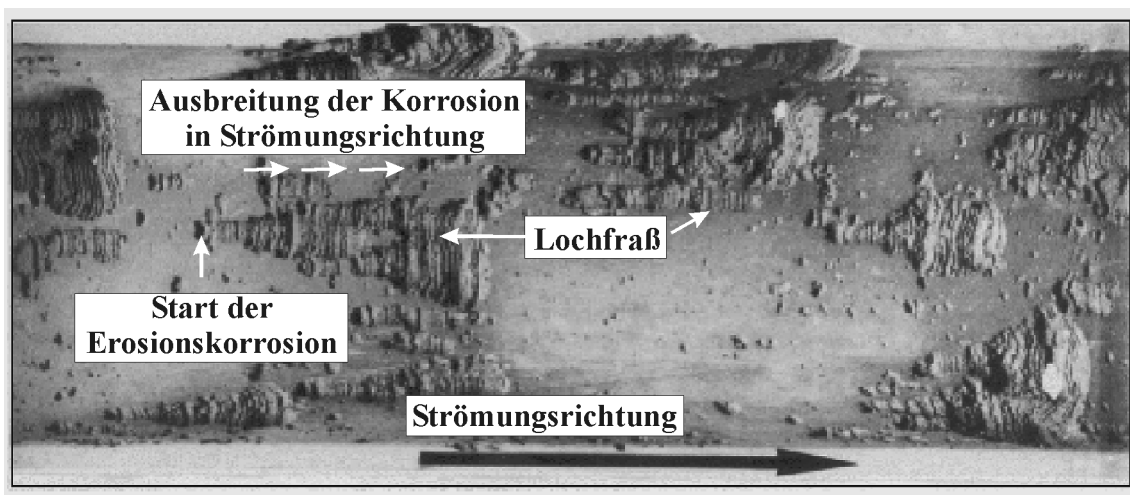


Abbildung 2.6: Durch Erosionskorrosion hervorgerufener Schaden an einer Erdgassonde

2.3.1 Erosionskorrosion

Erosionskorrosion wird entsprechend DIN 50920 als Zusammenwirkung von mechanischem Oberflächenabtrag (Erosion) und Korrosion beschrieben, wobei die Korrosion im Allgemeinen durch Zerstörung von Schutzschichten in Folge von Erosion initiiert wird [4]. Die Vermeidung oder Minimierung dieser Form von Korrosion ist somit von zentralem wirtschaftlichem Interesse.

Erosionskorrosion: Klassischer Mechanismus

Der klassische Mechanismus zur Initiierung von Erosionskorrosion wurde von PINI UND WEBER [66] formuliert (Abb. 2.7).

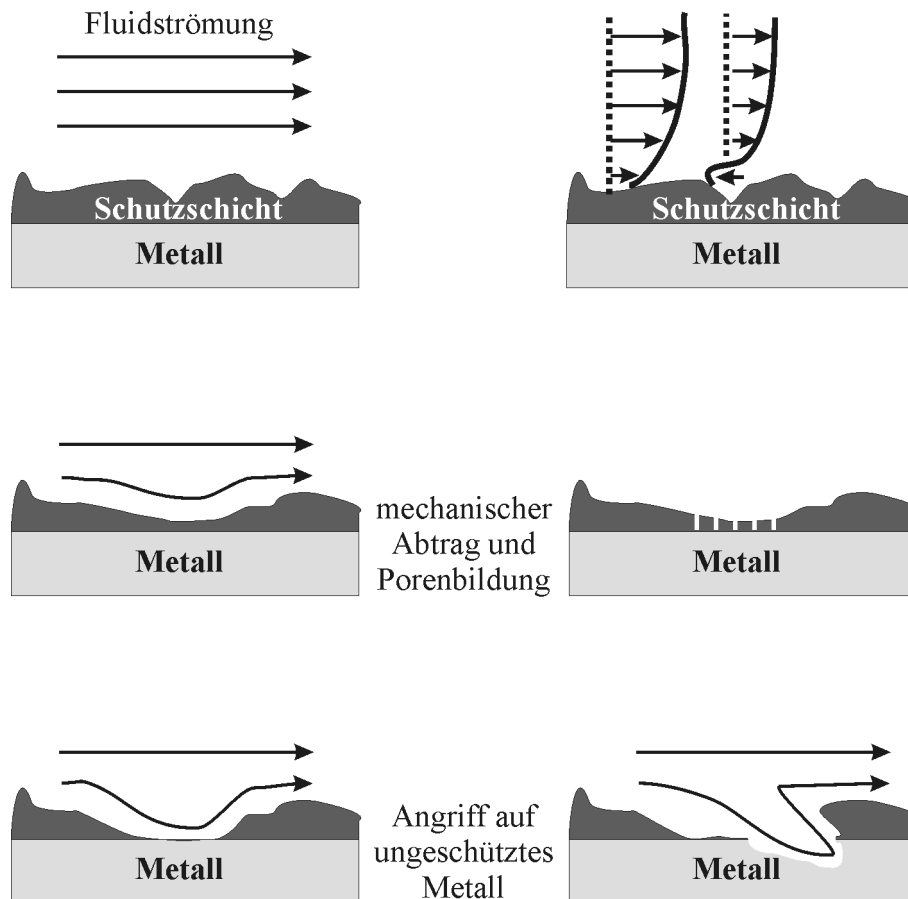


Abbildung 2.7: Klassischer Mechanismus zur Entstehung von Erosionskorrosion (strömungsinduzierter Lokalkorrosion, SILK)

Dieses Modell verlangt, dass zu Beginn eine deckschichtbehaftete Oberfläche vorliegt. Oberflächenrauigkeiten provozieren Mikroturbulenzen, die lokal zu einem Ausdünnen und damit zu Porenbildung in der Deckschicht führen. Ge-steigerte Korrosionsaktivität an diesen porösen Stellen führt zu einer fortgesetzten Zerstörung mit anschließendem Angriff auf die ungeschützte Metall-

oberfläche. Die Neubildung einer Schicht mit Schutzcharakter kann dabei durch die Strömung unterbunden werden.

Phänomenologisch wird hier also sowohl der Abtrag als auch die Neubildung einer Deckschicht berücksichtigt. Die Bildungsrate ϕ_B der Deckschicht ist dabei proportional zur Stoffumsatz- bzw. Korrosionsgeschwindigkeit w [55]:

$$\phi_B = k_1 \cdot w \quad (2.30)$$

Die Abbaurrate ϕ_A der Deckschicht wird hingegen maßgeblich durch die Schubspannung τ bestimmt:

$$\phi_A = k_2 \cdot \tau^c \quad (2.31)$$

Der Proportionalitätsfaktor k_2 wird wesentlich durch die Bindungskräfte zwischen den Deckschichtpartikeln und den Adhäsionskräften zwischen Deckschicht und Metallgrund bestimmt, während k_1 die Kinetik der Korrosionsreaktion repräsentiert. Für den Fall des stationären Zustands ($\phi_A = \phi_B$) gilt:

$$w = \frac{k_2}{k_1} \cdot \tau^c \quad (2.32)$$

Es ist ersichtlich, dass für jedes Korrosionssystem eine kritische Schubspannung τ_{krit} existieren muss, oberhalb der sich keine Deckschicht mehr ausbilden kann (Abb. 2.8). Die kritische Schubspannung kann demzufolge auch als Maß für kritische Strömungsintensitäten angesehen werden, oberhalb der mit strömungsinduzierter Korrosion zu rechnen ist.

Sollen hydrodynamische Kräfte für lokale Zerstörungen von Deckschichten verantwortlich gemacht werden, müssen diese größer als die Bindungskräfte innerhalb des Kristallverbunds der Deckschicht bzw. zwischen Metall und Deckschicht sein. Entsprechend den klassischen Modellen fallen diese Kräfte,

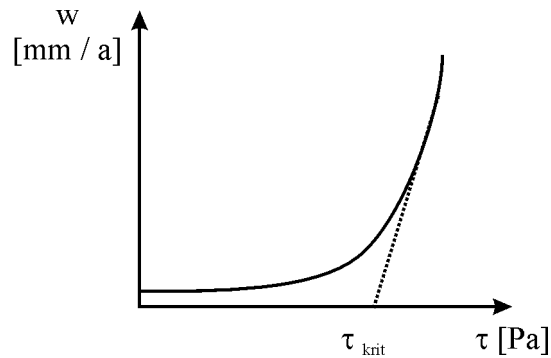


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit w von der Schubspannung τ

die üblicherweise auch als Schubspannung ausgedrückt werden, selbst an Strömungsstörungen (bis zu 500 Pa) um Größenordnungen zu gering aus, als dass damit eine Zerstörung der Deckschichten (Bruchspannungen bei sulfidischen oder carbonathaltigen Schutzschichten 100 bis 1400 MPa) erklärt werden könnte [55, 76, 81, 83].

2.3.2 'Ermüdungsmodell' zur Vorhersage von Erosionskorrosion

SCHMITT UND BOSCH näherten sich dem Phänomen der strömungsinduzierten Lokalkorrosion und der Wirkung effektiver Inhibitoren durch ein Modell, welches nicht nur qualitative Zusammenhänge, sondern auch Deckschichtstabilitäten und Wirbelenergien berücksichtigt. Wandnahe Turbulenzelementen werden hier zerstörerische Kräfte zugesprochen [76, 78]. Durch wandnahe Fluktuationen entstehen Druckschwankungen in Wandnähe, die zu einer Ermüdung der Deckschicht führen. Sieht man die Deckschicht als Kristallverbund, so sollte eine wiederholte Impulsübertragung durch wandnahe Wirbel mit kritischen Energien zur Lockerung des Kristallverbundes führen (Abb. 2.9). Das Turbulenzelement, hier durch einen kleinen Stempel symbolisiert, muss ausreichend Energie übertragen, um Adhäsions- und interkri-

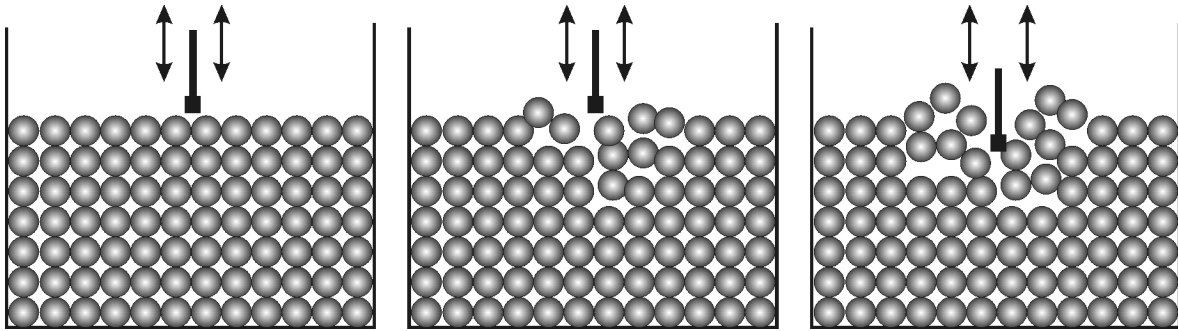


Abbildung 2.9: Lösen des Kristallverbundes durch lokale Impulse [78]

stalline Kräfte zu überwinden. Außerdem darf eine gewisse Wirkfläche nicht überschritten werden (Abb. 2.10). Für das Modell wurden deshalb mechani-

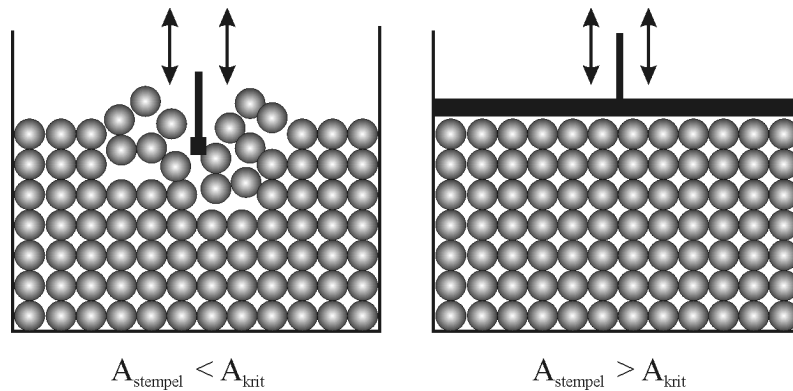


Abbildung 2.10: Bedingungen für die Deckschichtzerstörung [78]

sche Eigenschaften der Deckschicht mit von wandnahen Turbulenzelementen ausgeübten hydrodynamischen Kräften korreliert. Es ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der kritischen Schubspannung $\tau_{w(krit)}$ und der Bruchspannung σ_y der Deckschicht [78]:

$$\sigma_y = K_v \cdot \tau_{w(krit)} \quad (2.33)$$

K_v beschreibt hier einen Faktor, der die Impulsübertragungsfrequenz, den charakteristischen Radius eines Wirbelelements und die Wirbelfrequenz repräsentiert. Einzelne Mikrowirbel übertragen Energie auf die Oberfläche. Es

resultiert eine Ermüdung der Schutzschicht mit nachgelagerter Rissbildung und Schichtabplatzung. Die Zerstörung einer Deckschicht ist demnach unter kritischen Bedingungen nur eine Frage der Zeit. Werden genügend Impulse n übertragen, so führt dies zu einem Deckschichtbruch (Gl. 2.34)

$$n = \frac{\sigma_y}{\sigma_{\text{einfacher Impuls}}} \quad (2.34)$$

Kann die übertragene Energie und Impulsfrequenz bestimmt werden, so ergibt sich eine Zeit innerhalb der mit einem Versagen der Deckschicht zu rechnen ist. Der Einfluss wandreibungsvermindernder oberflächenaktiver Additive erklärt sich dadurch, dass bei ausreichender Wirkstoffkonzentration gebildete supramolekulare Aggregate (vgl. Kap. 2.5) mit wandnahen Turbulenzen in Wechselwirkung treten und dadurch die Impulsaustauschintensität so weit absenken, dass kritische Werte für die Initiierung von SILK unterschritten werden. Durch Einführen des Faktors K_{SAC} in Gleichung 2.33 wird der Effekt oberflächenaktiver Substanzen (Surface Active Compounds, kurz SAC) berücksichtigt.

$$\sigma_y = K_v \cdot K_{SAC} \cdot \tau_{w(krit)} \quad (2.35)$$

Dieses Modell ermöglichte erstmals, die Wahrscheinlichkeit der Initiierung von SILK in praktischen Korrosionssystemen verlässlich abzuschätzen und kritische Inhibitorkonzentrationen zur Vermeidung von SILK zu formulieren [77]. Unterstützt wird dieses Modell durch elektrochemische Rauschmessungen an Drahtmikroelektroden. Hierbei zeigten sich mitunter stark schwankende Diffusionsgrenzströme, deren Fluktuationen wie auch absolute Größe durch Additive teilweise erheblich gemildert werden konnten [55, 104, 80].

Die Schwäche dieses Modells folgt aus der Anzahl der notwendigen Energietransfers: Üblicherweise werden mehr als eine Million Impulse benötigt, um in der Summe genügend Energie aufzubringen, um eine Deckschicht (z.B. Carbonat) zu zerstören. BURSTEIN UND SASAKI postulieren in diesem Zusam-

menhang, dass nur dann Erosionkorrosion auftritt, wenn *ein einzelner* Impuls bereits genügend Energie besitzt, um Schutz- und Passivschichten zu zerstören [11].

2.3.3 Untersuchung von Erosionskorrosion

Gemäß DIN 50920, Teil 1, können für Korrosionsversuche unter Strömungsbedingungen drei verschiedene Testverfahren angewendet werden [4]. Hierbei wird zwischen Rührversuch, dem Einsatz rotationssymmetrischer Strömungen (rotierende Scheibe, rotierender Zylinder) und dem Einsatz von Rohr- und Kanalströmungen differenziert. In der Praxis kommen auch Rührautoklaven mit rotierendem Käfig [86] und die Jet-Strömung, die auch einen wesentlichen Punkt dieser Arbeit darstellt, zum Einsatz. Wichtig für die Beurteilung von Erosionskorrosion ist die Gewährleistung von eindeutig definierten Strömungsbedingungen. Neben den in der DIN 50920 erwähnten Untersuchungsmethoden zeichnet sich besonders die mathematisch beschreibbare, teilweise hoch turbulent verlaufende Jet-Strömung aus.

Getauchte Jet-Strömung

Unter den Bedingungen eines runden, normal zur Oberfläche auftreffenden getauchten Strahls resultiert das in Abb. 2.11 beschriebene Strömungsprofil. Aufgrund der Achsensymmetrie können Strömungs- und Fluideigenschaften in radialer Richtung betrachtet werden. Die Hauptgeschwindigkeitskomponente des strömenden Mediums ändert sich von axialer in radialer Richtung mit einem ruhenden Punkt im Zentrum des Strahls. Die Fluidgeschwindigkeit nimmt in radialer Richtung stark zu; die hydrodynamische Grenzschicht wird dabei stark ausgedünnt. Die maximale Geschwindigkeit und die damit verbundenen Änderungen in der Hydrodynamik werden durch Düsendurchmesser und Ab-

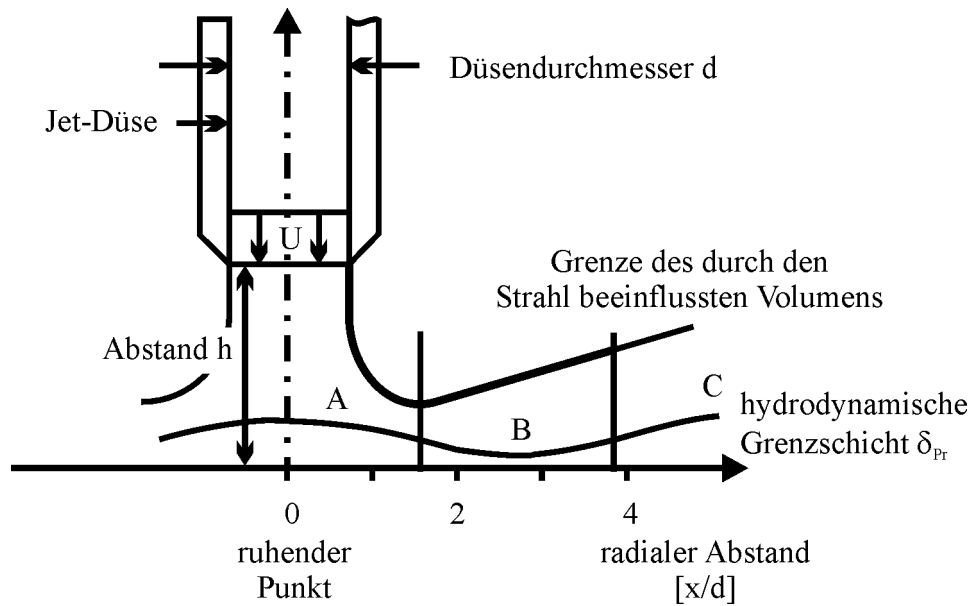


Abbildung 2.11: Der getauchte Jet: Hydrodynamische Betrachtung [14, 76]

stand zwischen Düse und Prallfläche definiert [14, 20].

Die Region A verläuft hydrodynamisch laminar. In Region B nehmen die Turbulenzen stark zu. Die Strömung bildet sich zu einem Wandstrahl um, d.h. die Hauptorientierung des Strömungsvektors verläuft parallel zur angeströmten Fläche [48]. Die Strömung ist in diesem Bereich stark turbulent mit hohen Schubspannungen behaftet. Dieser Bereich zeichnet sich üblicherweise durch hohe Erosionskorrosionsaktivität aus. GIRALT und TRASS haben für diesen Bereich eine empirische Beziehung zwischen Schubspannung mit charakteristischen Strömungsgrößen ermittelt [27, 28].

$$\tau_w = 0,0447 \cdot \rho \cdot u^2 \cdot Re^{-0,182} \cdot \left(\frac{x}{d}\right)^{-2} \quad (2.36)$$

Dieser Zusammenhang wurde für den Bereich $3 \leq \frac{x}{d} \leq 5$ und für ein Verhältnis $h : d = 8$ ermittelt (h: Abstand zwischen Düse und Prallfläche) [89]. Neben geometrischen Faktoren besitzt auch das umgebende Medium Einfluss auf die Strahlbildung [51].

2.4 Grundlagen der elektrochemischen Strömungsmessung

Elektrochemische Methoden sind bereits seit langem zum Studium von Strömungen etabliert [43]. Insbesondere wandnahe Strömungssituationen können durch in der Wand integrierte Elektroden sehr gut analysiert werden. Die Grundlagen dieser Messungen werden im Folgenden geschildert.

2.4.1 Substanztransport in Fluidströmungen

Drei Faktoren beeinflussen den Substanztransport in Fluiden: Diffusion (hervorgerufen durch einen Konzentrationsgradienten), Konvektion (induziert durch die Strömung) und Migration (hervorgerufen durch ein elektrisches Feld). Für den reinen nicht durch eine chemische Reaktion beeinflussten Stofftransport gilt demnach:

$$j = j_{diff} + j_{conv} + j_{mig} = -D \cdot grad(C) + vc + \lambda cE \quad (2.37)$$

Hierin ist j die Stofftransportstromdichte, c die Konzentration einer Substanz, D der Diffusionskoeffizient in der Flüssigkeit, λ die Ionenbeweglichkeit, E das elektrische Feld und v der Geschwindigkeitsvektor der Strömung. Basierend auf Überlegungen, dass die Flüssigkeit inkompressibel, der Diffusionskoeffizient unabhängig der Konzentration und die Strömung laminar verläuft, resultiert die allgemeine Transportgleichung [91]

$$\frac{dc}{dt} = D\delta c - v \cdot grad(C) - \lambda div(cE) \quad (2.38)$$

Gleichung 2.38 ähnelt sehr den Gleichungen von Navier-Stokes. Somit können die gleichen Methoden zur Lösung eingesetzt werden. Zunächst kann der durch

das elektrische Feld resultierende migratorische Anteil durch einen Überschuss an nicht geladenen Teilchen unterdrückt werden. Eine andere Vereinfachung ist, dass keinerlei Fluidbewegung stattfindet. Dann reduziert sich die Gleichung auf das 2. Fick'sche Gesetz [91]:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c \quad (2.39)$$

Die einzig empirische Näherung zur Lösung des konvektiven Diffusionsproblems ist die des Nernst'schen diffusionsgeprägten Transports. Nernst nimmt an, dass bei konvektivem Diffusionstransport Substanz durch eine Schicht transportiert werden muss, in der die Konzentration zur Oberfläche hin mit einem linearen Konzentrationsgradienten abnimmt (Gl. 2.40). Diese Schicht wird als Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht bezeichnet (Abb. 2.12). Gleichung 2.39 ist in der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht gültig und der Konzentrationsgradient kann mit

$$\left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = \frac{c^0 - c^*}{\delta_N} \quad (2.40)$$

beschrieben werden, worin c^0 und c^* den Konzentrationen in der Lösung bzw. den Konzentrationen an der Phasengrenze entsprechen. Die Werte für die Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht δ_N können experimentell bestimmt werden und betragen bei laminarer Strömung 1 bis 100 μm [91]. Es zeigte sich, dass die Diffusionsgrenzschicht mit größer werdender Flüssigkeitsgeschwindigkeit u abnimmt.

$$\delta_N = \frac{1}{u^n} \quad (2.41)$$

Der Exponent n kann Werte von 0,5 bis 1 annehmen. Im Fall der laminaren Strömung kann ein einfacher Zusammenhang zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Diffusionsgrenzschicht ermittelt werden. Da elektroche-

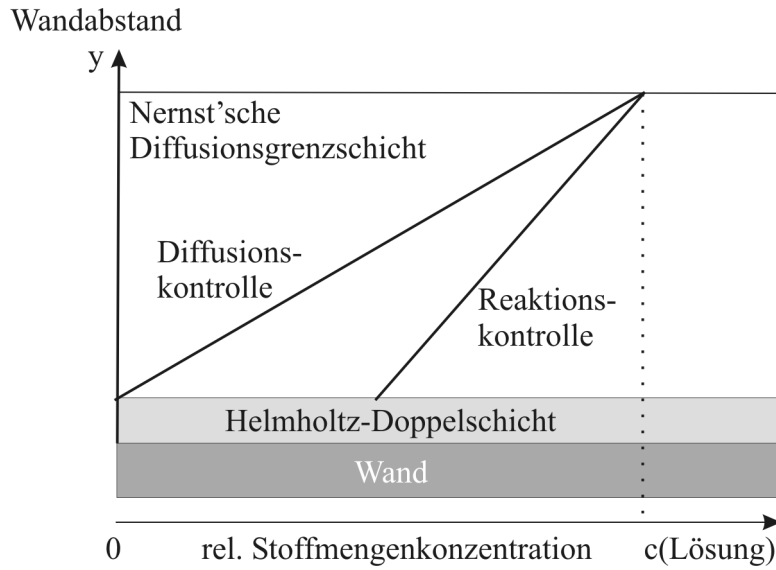


Abbildung 2.12: Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht

mische Strömungsmessungen meist an der Phasengrenze stattfinden, resultiert eine Abhängigkeit der Diffusions- von der jeweiligen Strömungsgrenzschicht:

$$\delta \sim \left(\frac{D}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \delta_{Pr} \quad (2.42)$$

Daraus folgt, dass bei üblichen kinematischen Viskositäten ($\nu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) und Diffusionskoeffizienten ($D = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) die Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht im laminaren Fall etwa 10% der Prandtl'schen Grenzschicht umfasst. Der Proportionalitätsfaktor, das Verhältnis zwischen kinematischer Viskosität und Diffusionskoeffizient, wird auch als Schmidt-Zahl bezeichnet.

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{u^0 l}{D} \div \frac{u^0 l}{\nu} = \frac{Pe}{Re} \quad (2.43)$$

Pe ist hierbei die Peclet Zahl, die das Verhältnis zwischen Konvektion und Diffusion beschreibt. Wird die Strömung turbulent (aufgrund hoher Reynoldszahlen, rauen Oberflächen), dann sind die Transportbedingungen erheblich komplizierter und nur noch semiquantitativ zu erfassen. Im Kapitel Grenzschichtströmungen wurden die unterschiedlichen Bereiche der Grenzschicht erläutert.

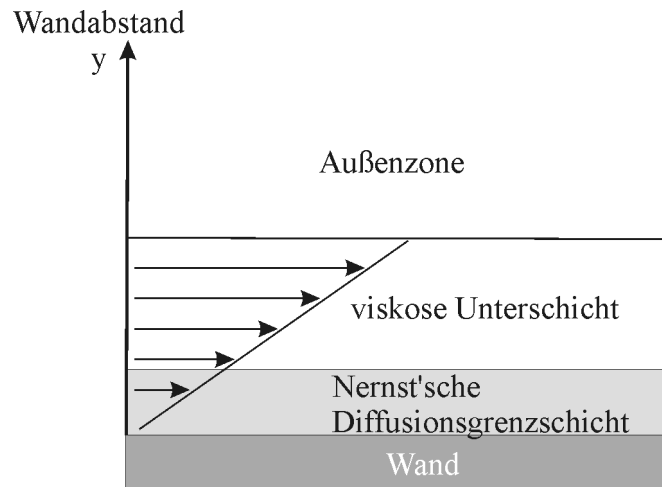


Abbildung 2.13: Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht in der viskosen Unterschicht [50]

Man findet, dass bei Schmidt-Zahlen von 10^3 die Diffusionsgrenzschicht ca. $1/6$ der viskosen Unterschicht beansprucht [91] (vgl. Abb. 2.13). Die Diffusionsgrenzschicht reagiert somit direkt auf Veränderungen (Abb. 2.14) in der viskosen Unterschicht.

2.4.2 Diffusionsgrenzstrommessung zur Detektierung von wandnahen Strömungseffekten

Bislang wurde in diesem Kapitel auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten zum Stofftransport in strömenden Medien eingegangen. Sollen lokale Strömungsintensitäten ermittelt werden, so müssen direkt an der Phasengrenze Daten gewonnen werden. Hierbei nutzt man die leichte und hochempfindliche Detektierbarkeit von elektrischen Strömen aus. Eine elektrochemische Stromdichte-Potenzialkurve besteht allgemein aus einem reaktions- und einem diffusionskontrollierten Bereich (Abb. 2.15). Im diffusionskontrollierten Bereich wird sofort die zur Elektrode diffundierende reaktive Spezies umgesetzt, im reaktionskontrollierten Bereich reagiert nur ein Teil der ankommenden reaktiven

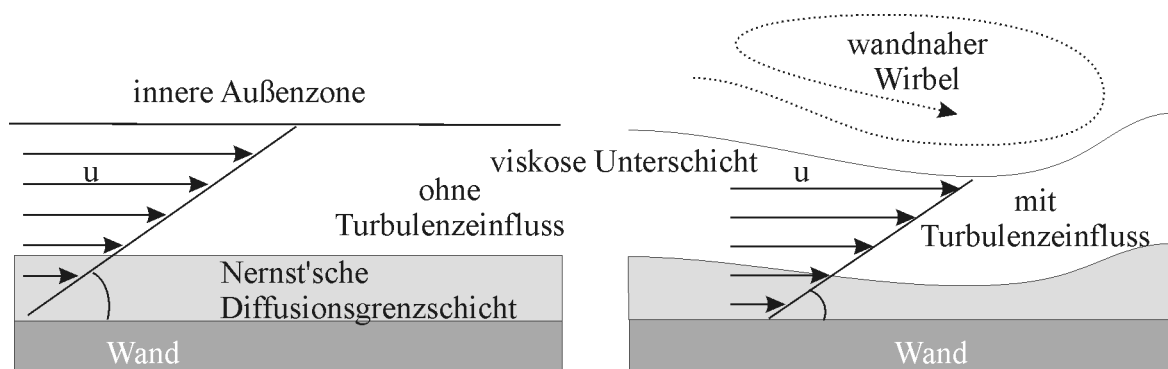


Abbildung 2.14: Beeinflussung der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht durch wandnahe Wirbel an der Grenze zur viskosen Unterschicht

Moleküle. Der diffusionskontrollierte Bereich einer elektrochemischen Reaktion erweist sich hierbei für Strömungsuntersuchungen als hoch interessant, da sich der Diffusionsgrenzstrom reziprok zur Dicke der Diffusionsgrenzschicht verhält. Es gilt [36, 101]:

$$i_{\infty} = \frac{zFDc}{\delta_N} \quad (2.44)$$

Basierend auf den Zusammenhängen zwischen Strömung und Grenzschichten ist die Diffusionsgrenzstromdichte direkt mit der Schubspannung verknüpft. Unter Berücksichtigung von Elektrodengeometrien (l = Länge und b = Breite der angeströmten Elektrode) formulierten DESLOUIS und TRIBOLLET [16]

$$\tau = \frac{\mu}{0,81^3 \cdot z^3 \cdot c_0 \cdot l^2 \cdot b^3 \cdot D^2} \cdot j_D^3 \quad (2.45)$$

und damit für die Grenzstromdichte j_D

$$\tau = K \cdot j_D^3 \quad (2.46)$$

Diese Gleichung wird auch als Leveque-Gleichung [16] bezeichnet. Beeinflussen Wirbel lokal die viskose Unterschicht [19, 58, 62, 106], so führt dies zu

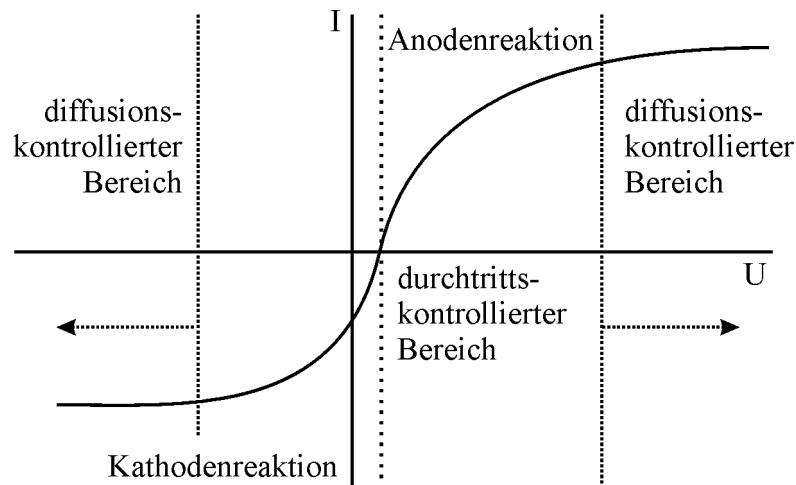


Abbildung 2.15: Reaktionskontrollierte und Diffusionskontrollierte Bereiche einer elektrochemischen Reaktion

Fluktuationen in der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht und damit auch bei den Diffusionsgrenzstromdichten (Abb. 2.14). Damit können auch Schwankungen in den Schubspannungen detektiert werden. Die Ermittlungen dieser Fluktuationen ist ein zentrales Element dieser Arbeit.

2.4.3 Hochfrequente Messungen mit Hilfe von Mikroelektroden

Es ist evident, dass Messungen von Fluktuationen innerhalb der viskosen Unterschicht und damit der Schubspannung schnelle Messmethoden mit hoher lateraler Auflösung erfordern. Dies bedeutet, dass neben einer schnellen Messdatenerfassung auch kleine Messsonden eingesetzt werden müssen, die selbst keinerlei Veränderung der Strömung provozieren. Für diesen Einsatz bieten sich Mikroelektroden an.

Eigenschaften von Mikroelektroden

Definitionsgemäß spricht man von Mikroelektroden, wenn eine der geometrischen Dimensionen einer Elektrode (z.B. die Breite einer Bandlektrode oder der Durchmesser einer Scheibenelektrode) bis in die Größenordnung der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht reduziert wird. Der Begriff Mikroelektrode wird dann benutzt, wenn die charakteristische Dimension der Elektrode eine Größe von $20\ \mu\text{m}$ nicht überschreitet [35]. Makroelektroden verfügen hingegen über eine Fläche von mindestens $1\ \text{mm}^2$.

Im makroskopischen Bereich ist die Stromstärke bei diffusionskontrollierten Reaktionen proportional zur Elektrodenoberfläche. Bei Mikroelektroden ist der flächenbezogene Umsatz erheblich höher. Für Makroelektroden kann der Massentransport senkrecht zur Elektrodenoberfläche durch eine semiinfinite planare Diffusion beschrieben werden (Abb. 2.16). Es gilt das Fick'sche Gesetz (Gl. 2.39). An Mikroelektroden entwickelt sich rasch ein dreidimensionales Diffusionsfeld. Bei Scheibenelektroden, dem wohl gängigsten Typ der Mikroelektroden, bildet sich ein in Abwesenheit einer Strömung hemisphärisches Diffusionsfeld aus (Abb. 2.16). Infolge dessen nimmt der flächenbezogene Teilchenfluss mit geringer werdendem Abstand zur Elektrode (im an der Elektrodenoberfläche angrenzenden Medium) zu. Das Diffusionsfeld einer Mikroscheibenelektrode wird durch Gleichung 2.47 beschrieben [35].

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta c}{\delta r} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad (2.47)$$

Für den Diffusionsgrenzstrom an einer Mikroscheibenelektrode gilt Gl. 2.48,

$$i_D = 4r_0 n F D c_0 \quad (2.48)$$

wobei r_0 dem Elektrodenradius, n der Anzahl der ausgetauschten Elektronen,

F der Faraday Konstante, D dem jeweiligen Diffusionskoeffizienten und c_0 der Ausgangskonzentration des umzusetzenden Stoffes entspricht.

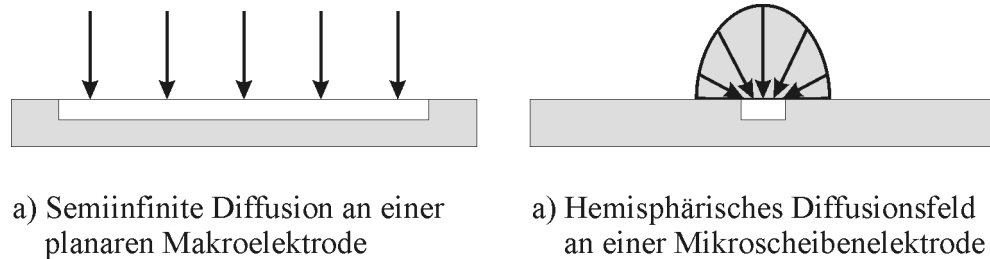


Abbildung 2.16: Diffusion an Makro- und Mikroelektrode

An Makroelektroden stellen sich stationäre Bedingungen nur langsam ein. Für eine Scheibenelektrode mit 1 cm Durchmesser ergibt sich eine Einstellzeit von 360 Stunden [109]. Für die Messung schneller Vorgänge ist diese Elektroden-dimension somit wenig geeignet. Eine Scheibenelektrode mit einem Radius von $10\ \mu\text{m}$ erreicht hingegen schon nach ca. 1,3 s, eine $1\ \mu\text{m}$ nach 0,01 s einen stationären Zustand.

Neben der überaus schnellen Ansprechzeit sind Mikroelektroden vor allen Dingen aufgrund ihrer geringen Größe für lokale Strömungsintensitätsmessungen von Interesse. Im Allgemeinen sind sie kleiner als die Flächenprojektion eines Wirbels [10] innerhalb einer Strömung. Somit ermöglichen sie orts aufgelöste Messungen, mit deren Hilfe einzelne Turbulenzelemente abgebildet werden können.

Prinzipiell könnte man für schnelle Messungen nach dem Prinzip *je kleiner, desto besser* vorgehen, jedoch ist die messtechnische Handhabung von sehr kleinen Elektroden wegen der resultierenden geringen Ströme sehr aufwendig. Je nach Einsatzgebiet existieren verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Mikroelektroden. Bei Strömungsmessungen sind neben den aus dünnen Drähten hergestellten [55, 79, 103] auch fotolithografisch prozessierte Elektroden von großem Interesse. Letztere sind im Gegensatz zu Drahtmikroelektroden quasi deckungsgleich herzustellen.

SCHMITT und FASSBENDER konnten in vorangegangenen Arbeiten die Stabilität der fotolithografisch hergestellten Mikroelektroden auf Basis der Si-Planartechnologie entscheidend verbessern. Dabei focussierten sie ihre Arbeiten auf die essentielle Erhöhung der Stabilität der Passivierungsschichten. Durch Einführung von optimierten Multikomponentenpassivierungsschichten (Duplex- bzw. Triplex Passivierung aus SiO und SiN-Schichten) und Integration der Leiterbahnen bzw. Elektroden (vergrabene Leiterbahnen, Abb. 2.17) in die isolierende SiO-Schicht konnte die Standzeit bei Elektrolytkontakt ausgehend von wenigen Stunden auf mehrere Wochen erhöht werden [21].

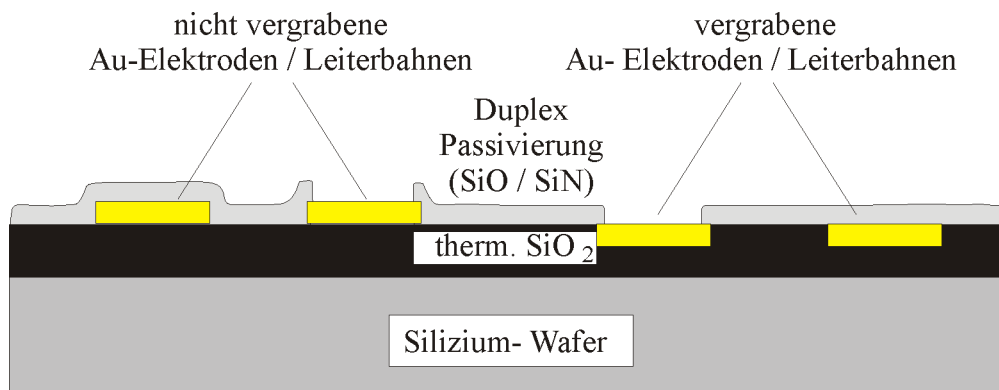


Abbildung 2.17: Vergrabene und nicht vergrabene Leiterbahnen in Si-Wafer

2.5 Korrosionsinhibitoren und Schubspannungsverminderer

Korrosionsinhibitoren sind gemäß ISO 8044 chemische Substanzen, die die Korrosionsrate senken, wenn sie in geeigneten, im Allgemeinen sehr geringen Konzentrationen im Korrosionssystem anwesend sind. Dabei soll die Konzentration korrosiver Angriffsmittel nicht wesentlich verändert werden [3].

Inhibitoren behindern in der Regel durch Adsorption an der Oberfläche des zu schützenden Materials die korrosive elektrochemische Phasengrenzreaktion [70, 76, 94]. Die Adsorption kann sowohl die kathodische als auch die anodische Teilreaktion beeinflussen. Die Behinderung ist oft von sterischer Natur, so z.B. durch lange Alkylketten oder große Molekülgruppen wie aromatische Systeme. Bei einigen Inhibitoren erfolgt die Schutzwirkung durch Hydropho-

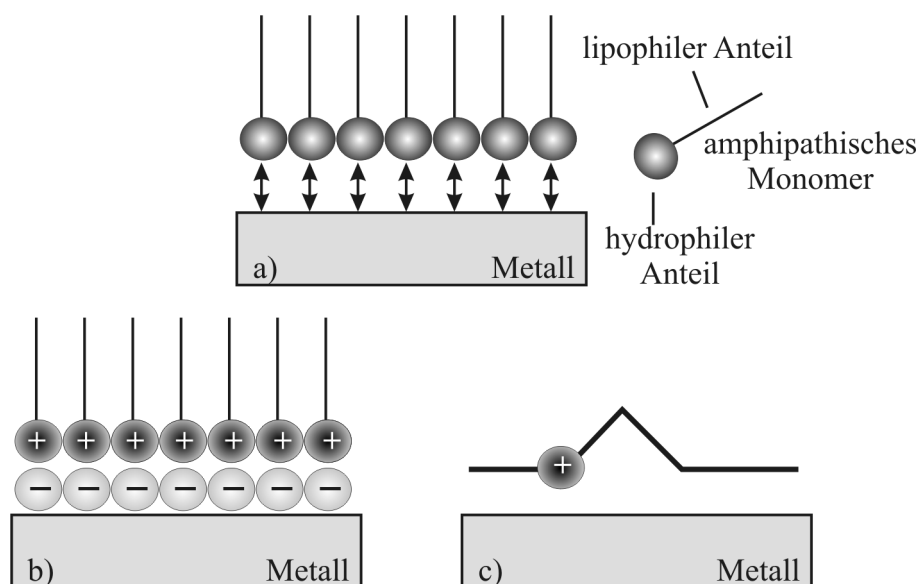


Abbildung 2.18: Ausbildung eines viskosen Films durch Adsorption von Additiven an der Metalloberfläche: a) über polare Gruppen, b) kooperative Adsorption von quartären Ammoniumsalzen und dem korrespondierenden Anion und c) über aromatische bzw. heterocyclische Systeme

bierung der Metalloberfläche. In strömenden Medien kann neben der inhibierenden Adsorption auch die Schubspannung durch rheologische Beeinflussung erheblich reduziert werden [92, 93, 98, 96, 105]. Seit langem ist bekannt, dass die Schubspannung als Maß für die Friktion zwischen Fluid und Wand durch Zusatz geringer Mengen an makromolekularen Substanzen und/oder Stoffen mit Potenzial zur supramolekularen Aggregation (Mizellbildner) erheblich verringert werden kann [57, 68, 87]. Über die molekularkinetische Deutung dieses Interphasenphänomens existieren eine Vielzahl von Untersuchungen [57].

Einigkeit besteht darin, dass viskoelastische Systemeigenschaften eine entscheidende Rolle spielen aber dass sich der Mechanismus der fließwiderstandsvermindernden Wirkung von Polymeren von dem der Mizellbildner unterscheidet [107]. Während bei Polymeren der 'coil-stretch' Mechanismus infolge scherinduzierter Wechselwirkungen geknäuelter Makromoleküle mit wandnahen Turbulenzen herangezogen wird [99, 97, 102], geht man bei den Mizellbildnern davon aus, dass hier oberhalb kritischer Wirkstoffkonzentrationen supramolekulare Aggregate vom Typ stäbchen-, wurm- und fadenförmiger Mizellen (Abb. 2.19) mit wandnahen Turbulenzen unter Bildung scherinduzierter Strukturen (SIS) wechselwirken. Damit wird der Impulsaustausch und somit auch die Energiedissipation an der Wand verringert [32]. Das Vorliegen von wurm- und fadenförmigen Mizellen konnte inzwischen durch Kryo-TEM-Experimente vielfach bildhaft nachgewiesen werden [47, 108].

Aufgrund des Nachteils der Polymere in hohen Scherfeldern (z.B. in Zentrifugalpumpen) irreversibel mechanisch abgebaut und damit in ihrer gewünschten rheologischen Wirkung zerstört zu werden, hat sich das Interesse beim Studium wandreibungsvermindernder Stoffe in den letzten zwei Jahrzehnten mehr auf das diesbezügliche Eigenschaftsprofil von Mizellbildnern, d.h. oberflächenaktiven Substanzen verlegt, da sich hier scherinduziert veränderte supramolekulare Strukturen nach Durchlaufen hoher Scherfelder wieder reversibel zurückbilden [87, 46, 47, 108]. Neben der Veränderung der

Flüssigkeitsströmung wird ein Einfluss von Oberflächenadsorbaten angenommen. Die zugesetzten oberflächenaktiven Substanzen bilden zusammen mit eingelagerten Wassermolekülen einen viskosen Film an der Phasengrenze zwischen Werkstoff und flüssigem Medium (vgl. Abb. 2.18). Dieser kann ebenfalls dann zu einer Dämpfung von wandnahen Wirbeln führen.

Besonders Polyethoxylate mit hohen Molmassen größer als 1 Mio Dalton [52, 56, 71, 88] und stäbchenmizellbildende Tenside [47] (vgl. Abb. 2.19) zeigen strömungsverbessernde Eigenschaften.

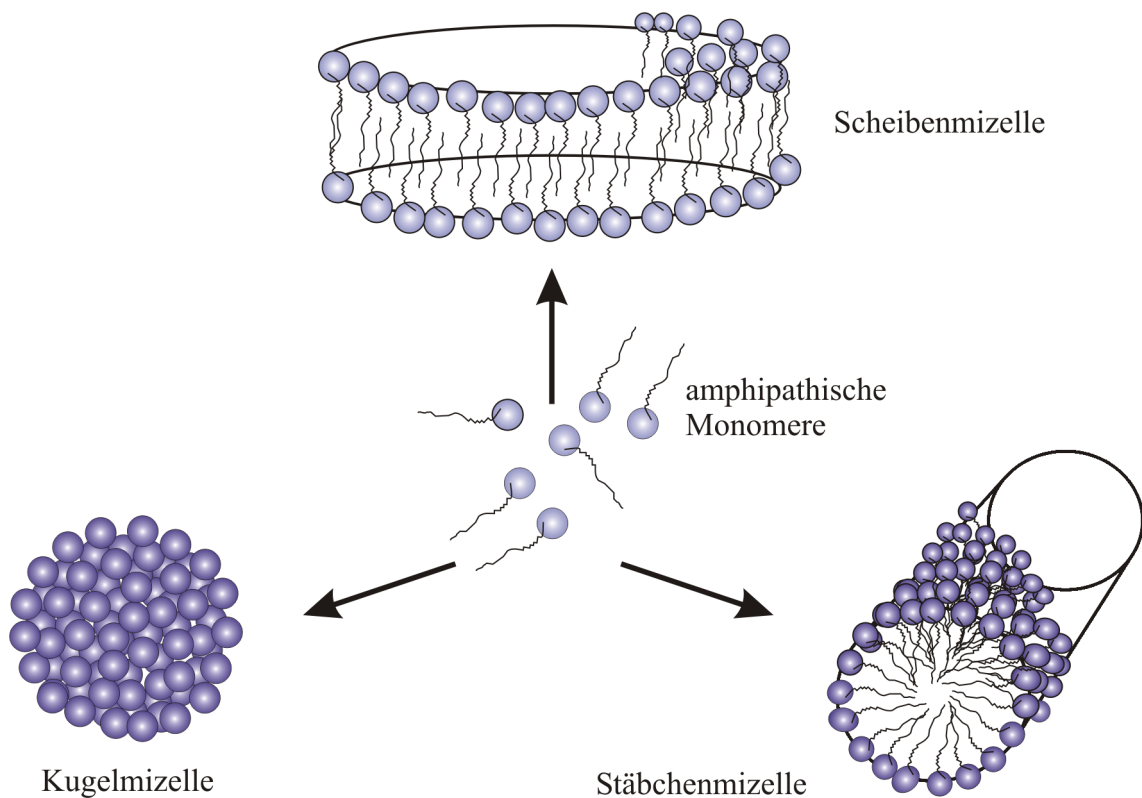


Abbildung 2.19: Darstellung verschiedener Mizellsysteme [31, 39, 42]

3 Eigene Arbeiten

3.1 Einleitende Bemerkungen

Strömungen und deren Einflüsse auf die Phasengrenze zwischen fließendem Medium sind nicht nur von akademischen Interesse. Immer wieder treten Erscheinungen wie Erosion und strömungsinduzierte Lokalkorrosion auf, die in ihren Folgen nicht nur von wirtschaftlichem Interesse, sondern auch aufgrund von Sicherheitsaspekten höchste Relevanz besitzen. Diese Erscheinungen sind bislang nur qualitativ durch einige Modelle erfasst worden.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen mit Hilfe der getauchten Jet-Strömung kritische Strömungsbedingungen elektrochemisch untersucht werden. Hierzu wurde ein Sensorsystem auf Basis der Siliziumplanartechnologie entwickelt, welches hochfrequente Messungen mit Mikroelektroden erlaubt. Gleichzeitig wurde untersucht, welche Einflüsse Additive auf die Strömung besitzen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Messdaten verschiedenen Datenanalysenmethoden unterworfen und ein hierauf fundiertes Modell entwickelt, wodurch quantitativ die für die Initiierung von Erosionskorrosion essenzielle Zerstörung von Deckschichten beschrieben werden kann.

Im letzten Teil der Arbeit wurde in eigens entwickelten Mikrokanälen die Wirkungsweise von Additiven in diesem weitergehend unerforschten Strömungssystem untersucht.

3.2 Herstellung der Mikroelektrodenarrays

Die als Sensor verwendeten Mikroelektrodenarrays wurden auf Basis der Si-Planartechnologie im Verbundprojekt 'ELMINOS' Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme von G. Buss und F. Fassbender unter den Vorgaben der verschiedenen Teilprojekte konzipiert [12]. Die eingesetzten Chips besaßen eine Größe von 10 x 10 bzw. 15 x 15 mm² bei einer Dicke von 0,4 bis 0,5 mm. Auf den Chips befanden sich unterschiedliche, den jeweiligen Anwendungen angepasste, Elektrodenlayouts. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chips verfügten über 20 Scheibenelektroden mit einem Durchmesser von 15 μm .

3.2.1 Übersicht über die Prozessierungsschritte

Aufgrund der Komplexität der Prozessierung soll hier zunächst einleitend eine kurze Übersicht über die einzelnen Verfahrensschritte gegeben werden (Abb. 3.1). In den folgenden Unterkapiteln finden sich detailliertere Beschreibungen der einzelnen Prozessschritte.

Im ersten Schritt wird in einem Oxidationsofen auf den gereinigten Wafer eine isolierende Oxidschicht aufgebracht. Auf die SiO₂-Schicht wird Fotolack aufgetragen und durch Belichtung strukturiert. Nach der Entwicklung werden die Gräben für die Leiterbahnen in das Siliziumdioxid geätzt und der Wafer anschließend komplett metallisiert. Im Lift-Off-Prozess wird das überschüssige Metall abgehoben. Zur Herstellung einer Schutzschicht wird der strukturierte Wafer durch PECVD mit einer Duplex-Schicht, bestehend aus Si_xN_y und SiO₂, bedeckt. Um die Öffnung von Elektroden und Bondpads zu ermöglichen, erfolgt ein zweiter photolithografischer Schritt. Während des anschließenden physikalisch - chemischen Ätzprozesses (RIE) wird die Passivierung an den Elektroden entfernt.

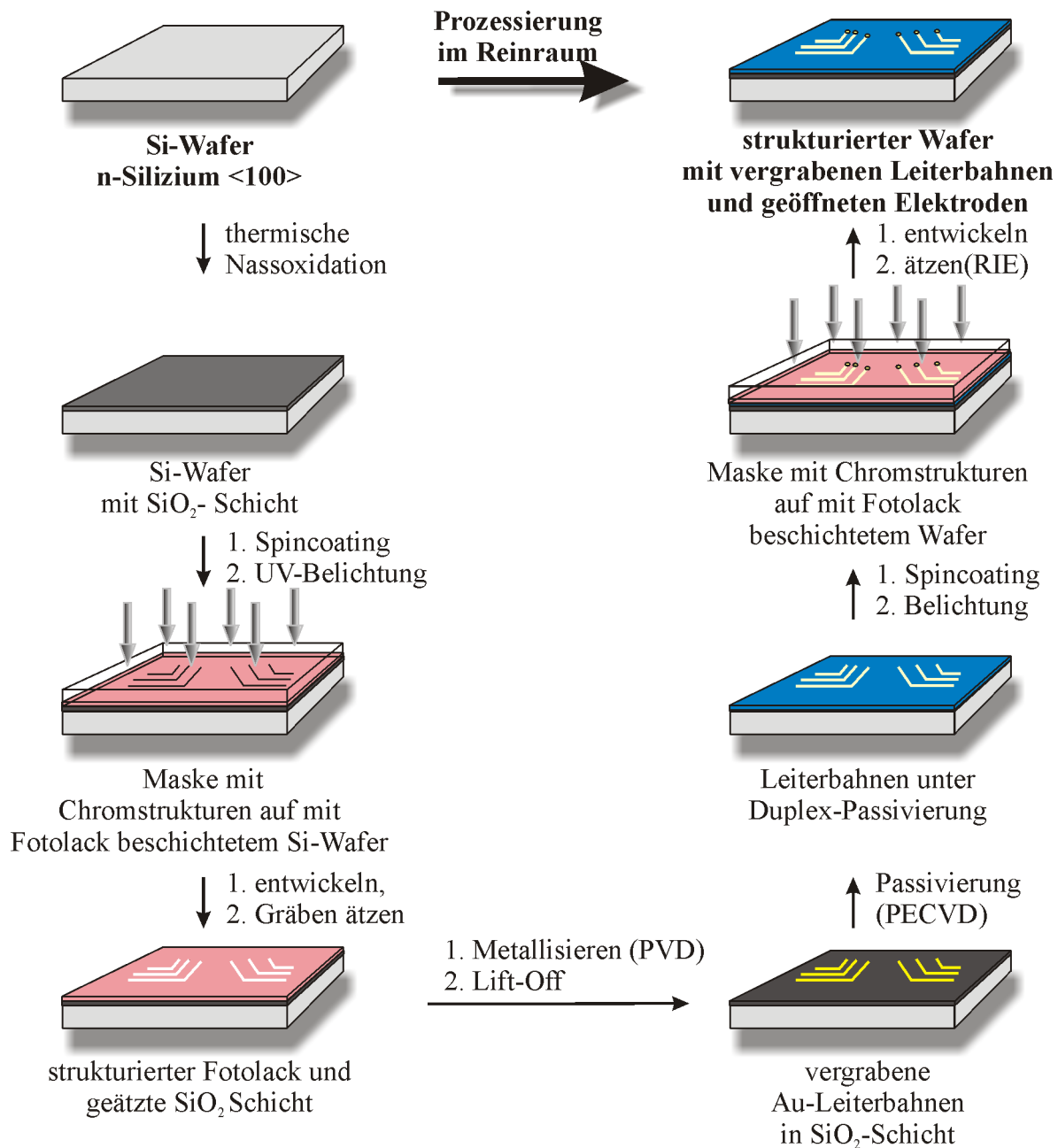


Abbildung 3.1: Prozessschritte der Waferherstellung

3.2.2 Reinraumtechnologie

Kontaminationsempfindliche Produkte wie z.B. die der Mikroelektronik werden zur Vermeidungen von Verunreinigungen unter den kontrollierten Bedingungen eines Reinraumes erstellt. Bei der Fertigung von Halbleiterbauelementen ist die Reinraumtechnologie seit langem etabliert, da schon kleinste Partikel störend wirken. Für die Beurteilung der Güte eines Reinraumes wird dieser nach Anzahl und Größe der im Reinraum vorhandenen Partikel klassifiziert. Ein Reinraum erreicht z.B. Class 100, wenn auf einem Kubikfuß nicht mehr als 1000 Partikel mit einer Größe bis zu 500 nm anzutreffen sind. Die hier beschriebenen Mikroelektrodenarrays wurden im Reinraum des Instituts für Schichten und Grenzflächen (ISG-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH prozessiert. Der Reinraumbereich wurde von der Siemens AG produziert und entspricht einem Reinraum class 100 der US Fed. Std 209 E und ist für den gleichzeitigen Einsatz von 5 Mitarbeitern ausgelegt.

3.2.3 Basis- und Verbrauchsmaterial

Für alle fotolithografischen Arbeitsschritte wurden gering mit Arsen n-dotierte 3"-Si-Wafer in $\langle 100 \rangle$ Orientierung als Substrat verwendet. Für die Strukturierungsschritte der Mikroelektrodenarrays wurde ein Fotolack der Hoechst AG mit der Produktbezeichnung AZ5214 eingesetzt. Der Lack basiert auf einem Novolak-Bindemittel, die photosensitive Komponente ist ein 2-Diazo-1-Naphthalinon-Derivat, die Hauptlösemittelkomponente enthält AZ5214 2-Acetoxy-1-methoxypropan. Haftvermittler für den Fotolack ist Hexamethyldisilazan (HMDS), ein gängiges Agens in der Siliziumbeschichtungstechnologie.

3.2.4 Thermische Nassoxidation

Nach Grundreinigung in wässriger NH_4F -Lösung und automatischem Spülprozess mit Aceton und Isopropanol wurden die Wafer thermisch feucht bei 1050°C oxidiert (Oxidationsofen Firma Tempres, Abbildung 3.2). Innerhalb



Abbildung 3.2: Oxidationsofen zur nasschemischen Oxidation von Silizium

der Oxidationsdauer von 37 min wächst eine 450 nm elektrisch isolierende Schicht aus thermischem Siliziumdioxid auf dem Substrat.

3.2.5 Erster fotolithografischer Prozessschritt

Die Fotolithografie (lateinisch: Licht-Stein-schreiben) ist ein optischer Prozess für den Transfer von Strukturen auf ein Substrat. Durch Belichtung wird eine auf der Vorlage befindliche Struktur auf ein fotosensitives Material übertragen. Nach der Entwicklung erscheint die Struktur der Maske auf dem Substrat. Der erste Schritt für die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile oder Bau-

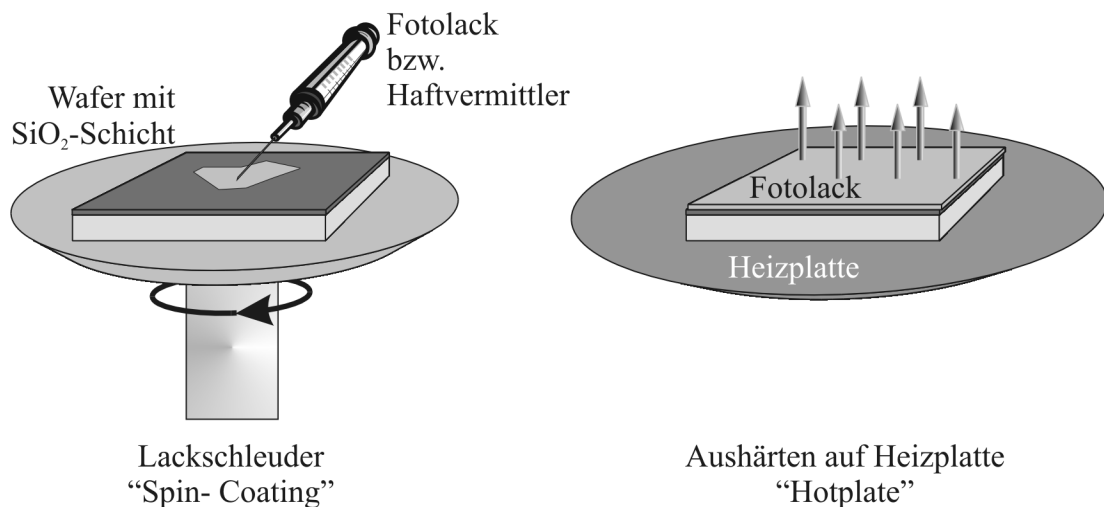


Abbildung 3.3: Belackung durch Aufschleudern und Ausbacken

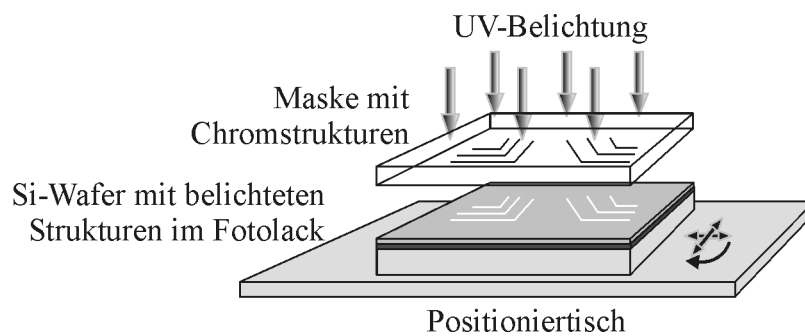


Abbildung 3.4: Belichtung des belackten Wafers

elemente ist die Anfertigung geeigneter Belichtermasken. Die Masken bestehen aus Quarzglasscheiben mit einer lichtundurchlässigen Chromschicht. Ein

Elektronenstrahlschreiber überträgt CAD-Layouts auf die mit dem Elektronenstrahllack beschichteten Masken. Nach anschließender Entwicklung wird die Chromschicht via nasschemischen Ätzens strukturiert. Für die eigentliche



Abbildung 3.5: Belichter für die Photostrukturierung

Strukturierung wird ein fotosensitiver Lack auf das Substrat (hier Wafer) aufgeschleudert (Abb. 3.3) und der Wafer nach Abdampfen des Lacklösemittels (Abb. 3.3) im Belichter gegen die Maske gepresst. Durch die Maske fallendes UV-Licht belichtet die nicht durch die Chromstruktur abgedeckten Bereiche des Wafers. Die Maskenstruktur wird somit 1:1 auf das Substrat übertragen (Abb. 3.4, 3.5). Problematisch bei dieser Form ist das rasche Verschmutzen

der Masken sowie Fehler in der Abbildung durch Schmutzpartikel, die sich zwischen Maske und Wafer aufhalten und einen direkten Kontakt verhindern (vgl. Abb. 3.1). Die kleinstmögliche übertragbare Strukturgröße beträgt etwa 800 nm; dies entspricht etwa dem doppelten der Wellenlänge des Belichters (Firma Karl Suss). Werden kleinere Strukturen benötigt, so muss das Muster durch Projektionsbelichtung verkleinert übertragen werden.

Zur Erstellung der Leiterbahnstrukturen wurde der ELMINOS-Wafer auf der Lackschleuder zunächst mit Haftvermittler HMDS befilmt, nach dem Erhitzen mit Fotolack AZ 5214 beschichtet und auf der Heizplatte getrocknet. Die Belichtung (Abb. 3.5) übertrug die Strukturen der Maske auf den Fotolack. Nach dem Entwickeln wurde die Güte des Prozesses unter dem Mikroskop überprüft. Die Prozessparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Prozessparameter für den ersten fotolithografischen Prozessschritt

Prozessschritt	Prozessparameter
Lackschleuder Lackschleuder HMDS-Lack Fotolack AZ 5214	4000 U/min 90 s bei 90°C auf Hotplate 600 s bei 90 °C auf Hotplate
Belichtung Belichterleistung Belichtungsdauer	7 mW 4,3 s
Entwicklung Entwicklerlösung Entwicklungsdauer	MIF-312 : Wasser = 1 : 1 60 s

3.2.6 Nasschemisches Ätzen

Um die in Kapitel 2 schon beschriebenen 'vergrabenen Leiterbahnen' zu realisieren, wurde der mit gefiltertem Stickstoff trockengeblasene Wafer in eine

gepufferte HF-Lösung (AF 91-9, Riedel de Haen) getaucht und bei Raumtemperatur isotrop geätzt. An den Stellen, wo sich Fenster im Lack befanden, wurden Gräben in das SiO_2 geätzt. Zur Vermeidung von durch Blasenbildung verursachten Defekten wurde das nasschemische Ätzen im Ultraschallbad durchgeführt. Die Grabentiefe wurde profilometrisch (DEKTAK 3030, Firma VEECO Instruments GmbH) bestimmt. Die Prozessparameter finden sich in Tabelle 3.2

Tabelle 3.2: Isotroper Ätzschritt

Prozessschritt	Prozessparameter
Ätzgeschwindigkeit	80 nm / min im Ultraschallbad
Ätzdauer	ca. 3 min
Grabentiefe	ca. 200 nm

3.2.7 Metallisierung durch PVD

PVD (engl.: Physical Vapour Deposition) bezeichnet physikalische Verfahren zur Erzeugung und Abscheidung dünner und dünnster Schichten. Das Beschichtungsmaterial (z.B. Gold) wird durch hohe Temperaturen in die Gasphase überführt und die einzelnen Atome scheiden sich atomar auf dem Substrat ab. Die Verdampfungsenergie kann auf vielfältige Weise zugeführt werden: elektrische Widerstandsheizung, Lichtbogenverdampfen, Laserbeschuss oder durch Elektronenstrahlverdampfung.

Bei dem hier angewandten Methode erfolgte die Metallisierung durch Elektronenstrahlverdampfung (L560, Firma Leybold, vgl. Abb. 3.7).

Die aufgedampften Leiterbahnen bestanden aus einer ca. 170 nm dicken Goldschicht. Als Haftvermittler und Diffusionsbarriere zwischen Goldleiterbahn

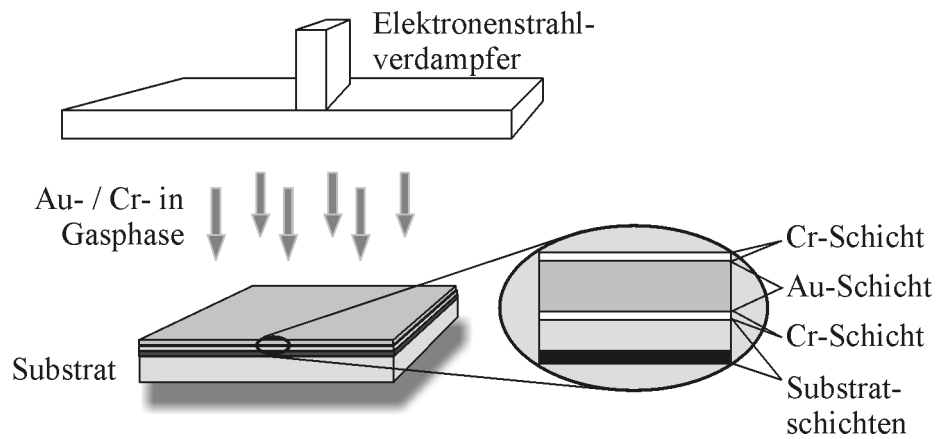


Abbildung 3.6: Metallisierung des Wafers mittels PVD



Abbildung 3.7: PVD - Physical Vapour Deposition

und Isolationsschicht aus thermischen SiO_2 wurde eine dünne Chromschicht aufgetragen (15 nm). Die Metallschichten bedeckten die gesamte Waferoberfläche.

3.2.8 Lift-Off-Prozess

Die atomar abgeschiedene Metallschicht besitzt nur direkten Haftkontakt zur Waferoberfläche an den Stellen, die als Fenster in der Lackschicht fungieren. Löst man den Lack an, so verbleibt nur dort das Metall auf dem Wafer. Die



Abbildung 3.8: Nassbänke für Lift-Off, Spincoating und Ätzprozess

Ablösung erfolgte im Aceton-Ultraschallbad. Nach dem Abheben der Metallschicht wurde der Wafer mit Aceton und Isopropanol gespült, eventuell anhaftendes Aceton durch Isopropanol entfernt, mit Reinstwasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

3.2.9 Anorganische Passivierungsschicht: PECVD

Das PECVD Verfahren ist eine Erweiterung des CVD (Chemical Vapour Deposition) Verfahrens zur Abscheidung von anorganischen Schichten auf Substraten. Gasgemische werden hierbei in 700 bis 1500°C heiße Kammern eingeleitet, reagieren miteinander und die Reaktionsprodukte lagern sich als feste Schichten auf den Werkstücken ab. Aufgrund der hohen Temperaturen ist der Einsatz bei der Mikrostrukturierung von Materialien sehr begrenzt. Bei der PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) wird die notwendige Reaktionsenergie nicht ausschließlich durch thermische Energie, sondern zusätzlich durch Glimmentladungen geliefert. Im Extremfall können so anorganische Schichten bereits bei Raumtemperatur abgeschieden werden [40].

Abb. 3.9 zeigt den schematischen Aufbau des PECVD-Reaktors. Dieser be-

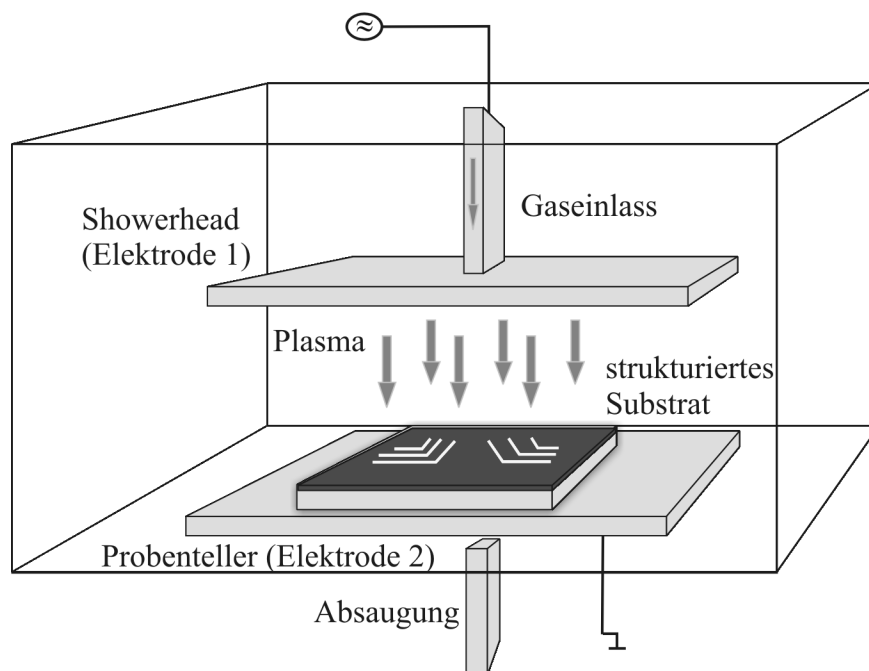


Abbildung 3.9: Aufbringung der Passivierung durch PECVD

steht im Wesentlichen aus einer Vakuumkammer, in welcher die zu beschichtenden Substrate auf einem Probenteller positioniert werden. Der Probenteller

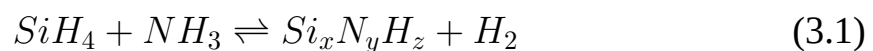
ist elektrisch isoliert und an einem Hochfrequenzsender (13,56 MHz) angeschlossen [22]. Der Sender liefert die Energie für die Glimmentladung. Die Entladung entsteht im elektrischen Feld zwischen den parallel angeordneten Probenteller und einer zweiten Leiterplatte. In die durch eine Turbovakuum-pumpe evakuierte Kammer strömt bei laufender Pumpe das Reaktionsgasgemisch ein. Durch Variation des Gasflusses wird ein Druck von 1 - 2 mbar gewährleistet.

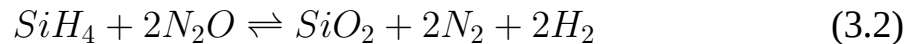
Systematik des Schichtaufbaus im Plasma

Der Aufbau der Schichten (hier Multilayerschichten bestehend aus SiO_2 und Si_3N_4) gliedert sich in 6 Schritte [22, 90, 100, 73, 60, 49]:

- Erzeugung der reaktiven Spezies durch Stoßreaktionen zwischen beschleunigten Elektronen oder Ionen mit Gasteilchen im Plasma
- Diffusion der reaktiven Teilchen zur Substratoberfläche
- Adsorption (Physi- und Chemisorption) reaktiver Teilchen an der Oberfläche
- Schichtbildende Reaktion chemisorbierter oder physisorbierter Moleküle
- Desorption flüchtiger Reaktionsprodukte
- Abdiffusion der desorbierten Teilchen.

Diese Prozedur wird entsprechend der Anzahl der Schichten wiederholt. Es entsteht so eine Passivierungsschicht bestehend aus SiO_x und Si_yN_z . Die Zusammensetzung ist mechanistisch bedingt nicht stöchiometrisch. In den Schichten können je nach Prozessparameter Wasserstoffatome in Größenordnungen von bis zu 40 Atomprozent eingebaut werden, da prinzipiell die Abscheidung nach folgendem Mechanismus (Gl. 3.1 und 3.2) erfolgt.





Die Rauigkeit einer so abgeschiedenen Schicht ist im Bereich von ± 10 nm anzusiedeln. Ein Rauigkeitsprofil der sogenannten Duplexpassivierungsschicht ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Abscheidung der Duplex-

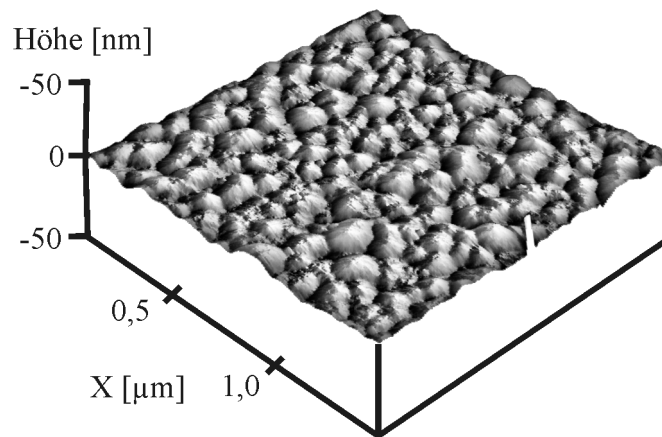


Abbildung 3.10: AFM-Scan der Oberfläche der Duplex-Passivierung

Passivierungsschicht erfolgte durch einen Techniker des ISG gemäß Tabelle 3.3, wobei die gesamte Fläche des Substrats bedeckt wurde.

3.2.10 Zweiter fotolithografischer Schritt

Um die eigentlichen Mikroelektroden und Bondpads wieder freizulegen, musste der Wafer einem erneuten fotolithografischen Schritt unterworfen werden (Prozessparameter in Tab. 3.4). Da die zweite Belichtungsmaske als Negativmaske ausgelegt war, wurde der belichtete Positivresist AZ 5214 auf dem Wafer durch Flutbelichtung in Negativresist umgewandelt. Durch diesen Umkehrprozess wurde die Löslichkeit von belichteten Lackpartien herab- und die nicht belichteten Partien heraufgesetzt. Nach dem Umkehrprozess wurde der Wafer in einem MIF 312 / Wasser-Gemisch entwickelt und so die Elektroden

Tabelle 3.3: Prozessparameter für die PECVD

Prozessschritt	Parameter	Prozessschritt	Parameter
SiO₂		SiN_x	
Druck	2 mbar		1,33 mbar
Temperatur	300°C		300°C
Durchflussraten			
$\dot{v}(SiH_4)$	180 ml / min	$\dot{v}(SiH_4)$	200 ml / min
$\dot{v}(N_2O)$	680 ml / min	$\dot{v}(NH_3)$	10 ml / min
Wachstumsrate	77 nm / min		12 nm / min
Plasmaleistung	60 W		15 W

Tabelle 3.4: Prozessparameter für den zweiten fotolithografischen Prozessschritt

Prozessschritt	Prozessparameter
Lackschleuder	
Lackschleuder	4000 U/min
HMDS-Lack	90 s bei 90°C auf Hotplate
Fotolack AZ 5214	600 s bei 90 °C auf Hotplate
Belichtung	
Belichterleistung	7 mW
Belichtungsdauer	4,3 s
Umkehrprozess	
Umpolung	90 s bei 115 °C
Flutbelichtung	17 s
Entwicklung	
Entwicklerlösung	MIF-312 : Wasser = 1 : 1
Entwicklungsdauer	60 s
Aushärtung	30 min bei 150°C auf Hotplate

und Bondpads freigelegt. Der restliche, erheblich größere Teil der Oberfläche blieb weiter von Lack bedeckt und anschließend wurde ausgehärtet, um die Löslichkeit in Aceton herabzusetzen.

3.2.11 Öffnen der Elektrodenfenster und Bondpads: RIE

Nasschemische Ätzverfahren arbeiten in der Regel isotrop und unterätzen die Lackstruktur. Anisotrope Ätzverfahren setzen Plasma ein und werden allgemein als Trockenätzverfahren bezeichnet. Bei den plasmaunterstützten Ätztechniken unterscheidet man prinzipiell zwischen drei Verfahren:

- Physikalisches Ätzen (ion sputtering bzw. ion milling): Das physikalische Ätzen bietet geringe Selektivität, arbeitet aber völlig anisotrop (Abb. 3.11) Das eingesetzte Plasma ist in den meisten Fällen ein Inertplasma (z.B. Argon). Das Substrat wird rein physikalisch durch den Plasmaeinschlag zerstäubt. Ausgeschlagene, nicht flüchtige Substratteilchen können sich willkürlich auf Oberflächen abscheiden.
- Chemisches Ätzen ist im Gegensatz zum physikalischen Ätzen hoch selektiv, verläuft jedoch isotrop (Abb. 3.11).
- Beim reaktiven Ionenätzen (**R**eactive **I**on **E**tching) steht ein chemisch physikalisches Ätzverfahren zur Verfügung. Der Ätzmechanismus kann als chemisch unterstütztes physikalisches Zerstäuben formuliert werden. Wie das Zusammenspiel zwischen physikalischen und chemischen Ätzen agiert, hängt von den eingesetzten Gas-Festkörpersystemen ab.

Im hier eingesetzten reaktiven Ionenätzen wird analog zum PECVD-Verfahren ein hochfrequentes elektrisches Feld zwischen zwei kapazitiv gekoppelten, par-

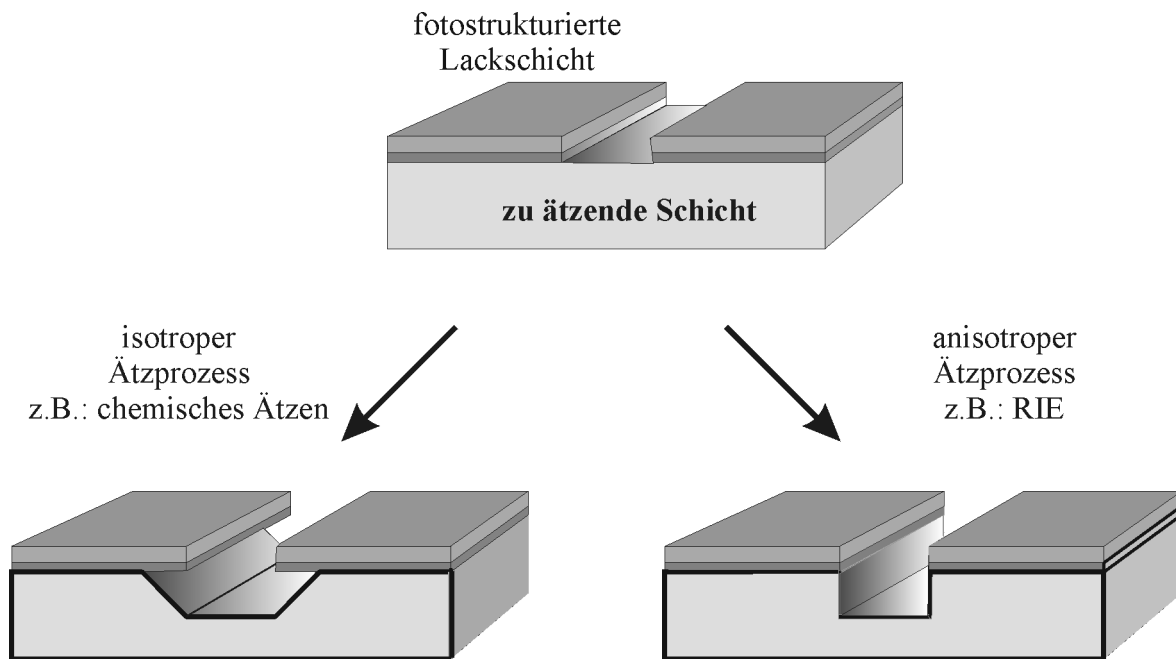
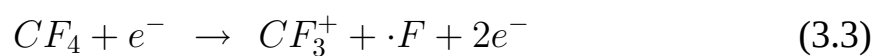


Abbildung 3.11: Gegenüberstellung von anisotropen und isotropen Ätz- pro- zess

allel angeordneten Elektroden in einer Vakuumkammer erzeugt. Dieses erzeugt ein Plasma, welches das auf der Kathode liegende Substrat beschießt, an der auch das hochfrequente Feld anliegt. Die gebildeten Ionen sind zu träge, um dem Wechselfeld zu folgen. Das statische elektrische Feld beschleunigt diese jedoch tendenziell zur Kathode.

Im Plasma gebildete Radikale lösen das zu ätzende Material auf und bilden leicht flüchtige Produkte. So entstehen aus eingespeistem Fluoroform im Plasma Fluorradikale, welche zusammen mit den Siliziumverbindungen der Passivierungsschicht zu flüchtigem Tetrafluorsilan reagieren (Gl. 3.3).



Dies entspricht den Vorgängen des isotropen chemischen Ätzens im Plasma. Damit ist der RIE-Prozess hochgradig selektiv, die Anisotropie ergibt sich aus weitergehenden Betrachtungen: Fluorradikale reagieren mit Siliziumatomen auf der Substratoberfläche. Es bilden sich jedoch zunächst nur zwei Si-F Bindungen aus. Unter gleichzeitigem Beschuss durch CF_3^+ -Ionen zerbricht die Oberflächenbindung zum Silizium. Dies ist der eigentliche Ätzprozess und es entsteht eine neue Oberfläche, welche mit andiffundierenden Fluorradikalen weiterreagiert. Da die Ionen senkrecht zur Oberfläche einschlagen, wird hauptsächlich in axialer Richtung, also anisotrop, geätzt [61].

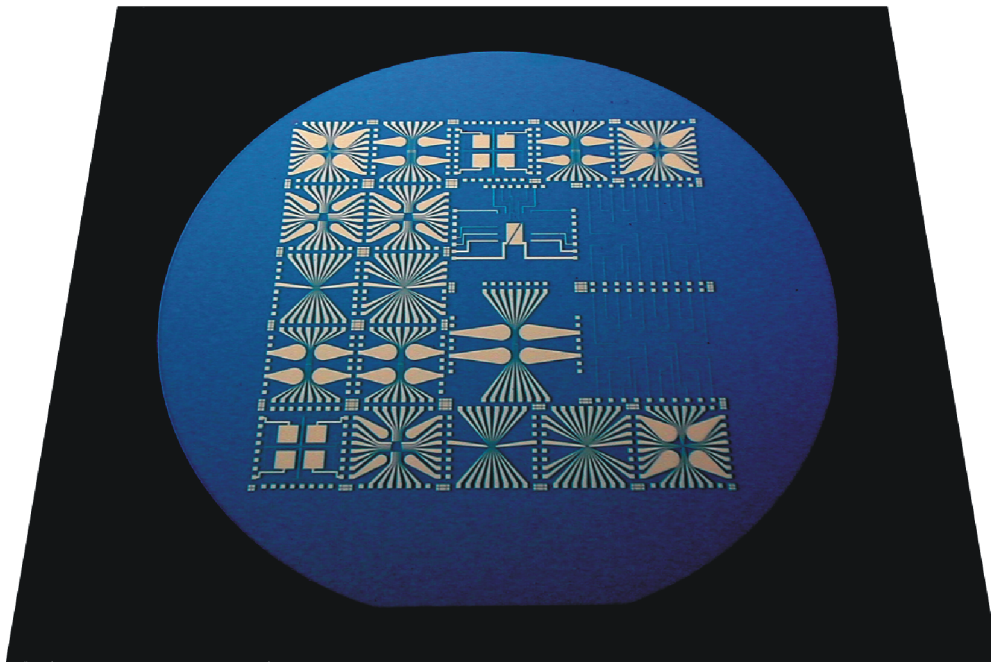
Um die Passivierungsschicht über den Elektroden und Bondpads zu entfernen, wurden die im Verlauf des 2. fotolithografischen Prozess entwickelten Wafer in die Slave-Kammer der RIE-Anlage eingeschleust. In einem vierstufigen Prozess werden die Elektroden wie auch Bondpads durch anisotropes Ätzen geöffnet (vgl. Tab.: 3.5). Der systematische Verlauf des Vorgangs ist in der folgenden Aufzählung dargestellt:

- Entfernen von eventuell verbliebenen Lackschleiern auf der Elektrode bzw. Bondpad durch Sauerstoff-Plasma
- Anisotropes Ätzen durch Beschuss mit CHF_3 bzw. CF_4 Plasma
- Entfernen der oberen Chromdiffusionsbarrierenschicht durch inerten Ar-Plasmabeschuss (Sputter-Prozess)
- Entfernung des verbliebenen gehärteten Fotolacks durch Sauerstoff-Plasma.

Im letzten Arbeitsschritt wurden die fertigen Wafer (siehe Abb. 3.12) mit einem Diamanten entlang der Chipkanten längs und quer angeritzt, gebrochen und so vereinzelt.

Tabelle 3.5: Prozessparameter für RIE (Reaktive Ion Etching)

Prozess-Nr.	Plasma-leistung	Prozess-gas	$\dot{v}$ [ml / min]	Druck [mbar]	Dauer [s]	geätzte Schicht
1	200	O_2	30	0,040	20	Fotolack
2	300	CHF_3 ,	20	0,050	variabel	SiO_2 ,
		CF_4	20			Si_3N_4
3	300	Ar	30	0,040	20 - 30	Cr
4	200	O_2	30	0,040	variabel	Fotolack

**Abbildung 3.12:** Prozessierter ELMINOS-Wafer

3.3 Experimentelles: Elektrochemische Messungen im getauchten Jet

Zum Studium einer hochturbulenten Strömung und deren Beeinflussung durch gezielte Zugabe von amphipathischen Additiven wurde die getauchte Jet-Strömung eingesetzt. Das zugehörige mathematische Modell wurde bereits in Kapitel 2 diskutiert.

3.3.1 Apparativer Aufbau der Jet-Apparatur

Der schematische Aufbau der Jet-Apparatur ist in Abbildung 3.13 zusammengestellt. Das Herzstück der sogenannten Jet-Apparatur ist die Jetzelle. Hier strömt ein Flüssigkeitsjetstrahl durch eine Düse (Durchmesser 1 mm) senkrecht auf eine Proben- bzw. Sensorfläche. Die Jetzelle ist dabei vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Um konstante Temperaturen zu gewährleisten ist diese Einheit in einem elektrisch beheizbaren Metallblock eingesetzt. Sensor und gegebenenfalls Korrosionsproben können durch eines der zwei Saphirgläser beobachtet werden. An den Kanten im Zellinneren sind Öffnungen für die Integration von Elektroden und Thermoelementen eingelassen.

Als Reservoir für das Versuchsmedium dient ein elektrisch beheizbarer 2-Liter Autoklav aus Chrom-Nickel-Stahl (1.4571, Firma Hofer Hochdrucktechnik, Mühlheim). Eine Zahnradpumpe fördert das Medium aus dem Vorratsbehälter über einen Massedurchflussmesser (ABB MassMeter, Stonehouse, England) durch die Einspritzdüse. Der Flüssigkeitsstrahl trifft so auf den in der Jetzelle zentrierten Sensor (vgl. Abb. 3.19). Der Überlauf an der Oberseite der Jetzelle gewährleistet die Rückführung des Mediums in den Vorratsbehälter. Alle medienberührten Rohrleitungen bestehen aus Titan, alle Ventile aus Werkstoff 1.4571, der Pumpenkörper der Zahnradpumpe aus Hastelloy C22. Die Zahnräder wurden aus PTFE-Grafit gefertigt und über einen stopfbruchlosen

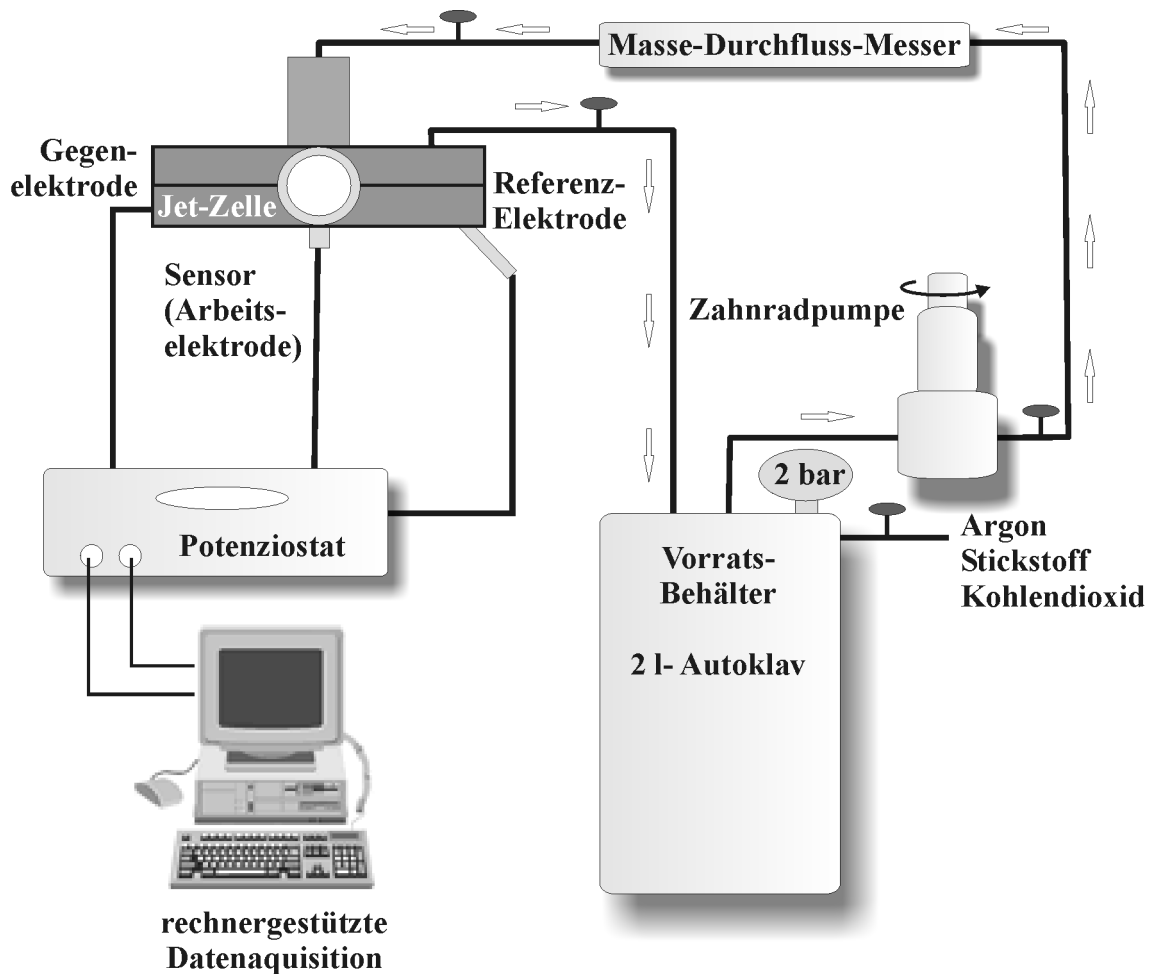


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau der Jet-Apparatur

Magnetrührkopf angetrieben. Die Förderleistung der Zahnradpumpe kann über die Drehzahl gesteuert werden. Der Antrieb der Pumpe erfolgt über einen elektronisch stufenlos einstellbaren Gleichstrommotor.

Für die Bestimmung der Düsenaustrittsgeschwindigkeit wurde ein nach dem Coriolis-Prinzip arbeitender Direkt-Masse-Durchflussmesser eingesetzt. Alle medienberührenden Teile sind hier aus Hastelloy C22 gefertigt. Das Messprinzip ist vom Phasenzustand des Mediums unabhängig, so dass auch mehrphasige Strömungsmessungen vorgenommen werden können. Der systematische Aufbau der Jetzelle ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

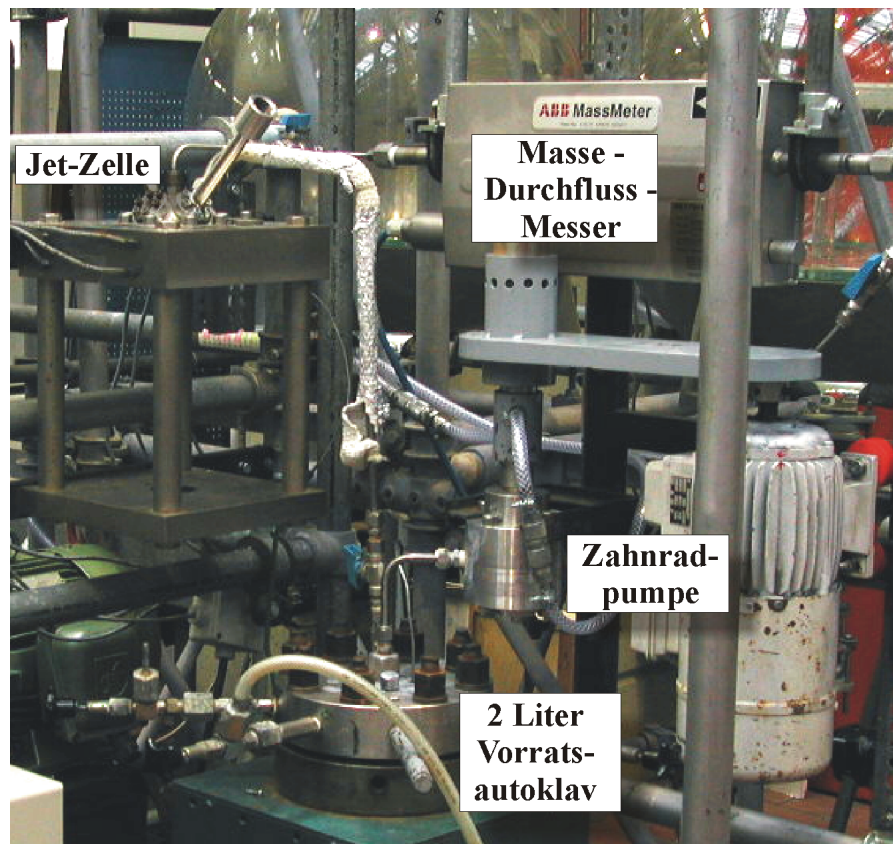


Abbildung 3.14: Jet-Apparatur

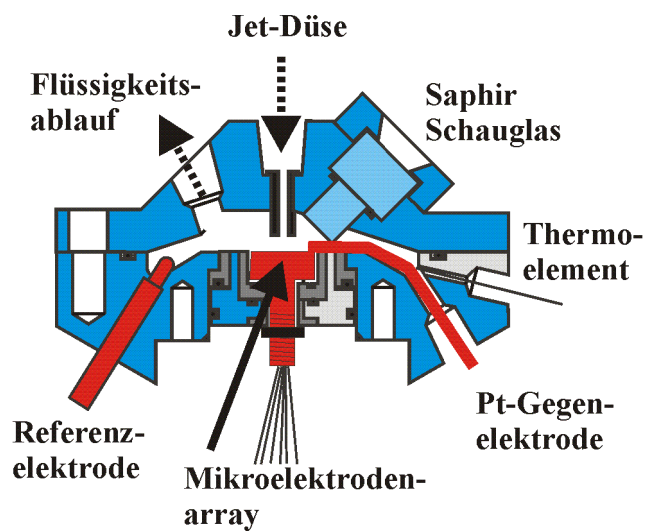


Abbildung 3.15: Querschnitt durch die Jetzelle

3.3.2 Sensoren für die Jet-Apparatur

Für die Herstellung der auf der Silizium-Planartechnologie basierenden Sensoren musste zur weitestgehenden Vermeidung von Strömungsstörungen eine Rückseitenankontaktierung des Sensorchips gewährleistet werden. Hierzu wurden zwei Verfahren entwickelt:

- Laser-Methode
- Print-Methode

Im ersten Verfahren wurden mittels eines Lasers Löcher in die Bondpads des Si-Chips geschossen. Da an den Löchern keine isolierende Siliziumdioxid-Schicht mehr vorhanden ist, musste zur Unterdrückung von Leckströmen eine Oxidschicht mit 10% iger wässriger Lösung an Wasserstoffperoxid erzeugt werden. Für die bessere Benetzbarkeit wurde eine 1%ige wässrige Tensidlösung zugesetzt. In die isolierten Löcher wurde ein Au-Draht (50 μm Durchmesser) eingefädelt und ein leitender Kontakt mit den Bondpads durch Leitsilber hergestellt (vgl. Abb. 3.16).

Die dünnen Drähte wurden mit den Kontaktdrähten (0,3 mm Durchmesser) durch leitfähigen Klebstoff (Conductive Silver Epoxy, Plano GmbH) verbunden. Für die Integration in die Jet-Apparatur wurde der Chip rückseitig in Epoxidharz (Scandiplast, Fa. Tempelmann) eingegossen, nach dem Aushärten eine Torlonfassung aufgesetzt und die Kontaktkabel durch das Gewinde (M8) abgeführt. Zur Stabilisierung wurde der Torlonkörper mit weiterem Epoxidharz aufgefüllt und die noch ungeschützten Bondpads mit einem isolierenden Lackfilm überzogen.

Das zweite Verfahren basiert auf der Auftragung von Leitsilberleiterbahnen auf den Chip. Nachdem die Chipkanten durch Aufbringen einer dünnen Epoxidharzschicht (Scandiplast, Fa. Tempelmann) elektrisch isoliert worden waren,

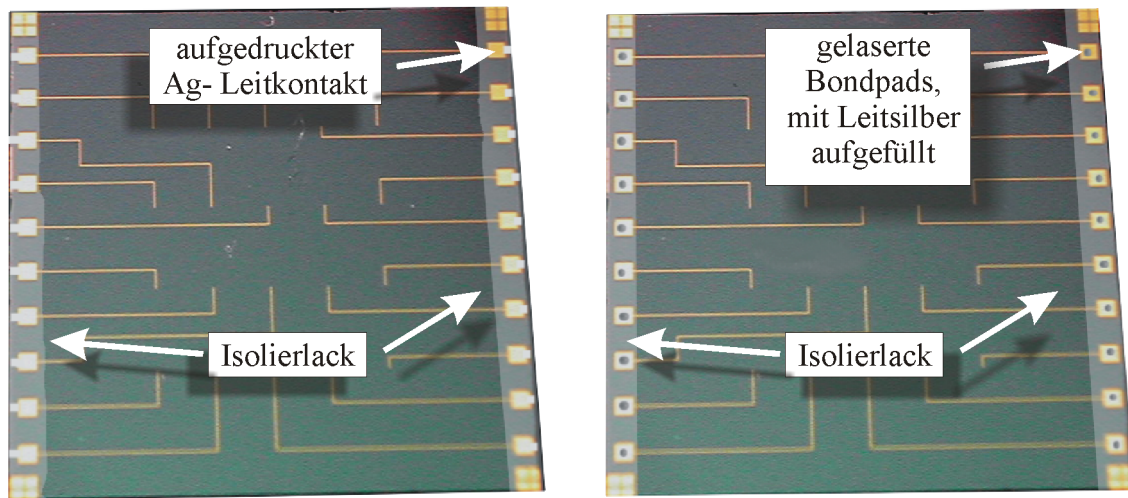


Abbildung 3.16: Rückseitenankontaktierte Chips a) Laser-Methode, b) Print-Methode

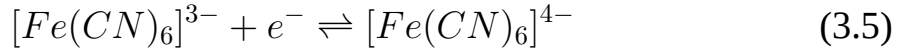
konnten ausgehend von den Bondpads des Chips mittels eines dünnen Pinsels Leiterbahnen aus Leitsilber über die Kante des Sensorchips auf die Rückseite übertragen werden (vgl. Abb. 3.16). Für die Ankontaktierungen wurden die schon bei der Laser-Methode verwendeten Leitlitzen auf den Leiterbahnen mit leitfähigem Klebstoff (Conductive Silver Epoxy, Plano GmbH) befestigt. Das weitere Vorgehen verlief analog zur Laser-Shot-Methode.

Der eingesetzte Sensor verfügte über 20 gleichmäßig über den Chip verteilte Gold- Mikroscheibenelektroden mit einem Durchmesser von $15\ \mu\text{m}$. Es konnten allerdings aus Platzmangel nicht alle Elektroden kontaktiert werden.

3.3.3 Elektrolyt und Versuchsbedingungen

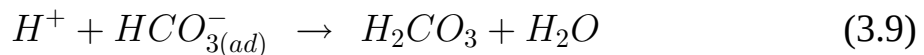
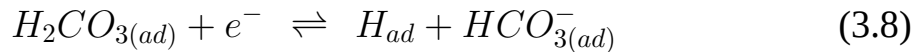
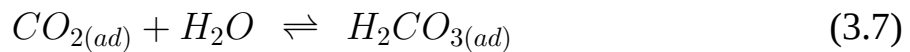
Als Elektrolyt diente eine wässrige, sauerstofffreie Hexacyanoferrat-Lösung [55] und eine kohlensäurehaltige hochkonzentrierte Salzlösung (Tab. 3.6). Das Redoxsystem Hexacyanoferrat(II/III) wird wegen seines einfachen Ein-

Elektronen-Übergangs häufig für elektrochemische Messungen eingesetzt:



Die Verwendung des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems erfordert die Einstellung eines hohen pH-Wertes, um die Konkurrenzreaktion, die Bildung von Berliner Blau, zu unterdrücken. Die dafür notwendigen Parameter finden sich in Tabelle 3.6. Dies hat zur Konsequenz, dass die Ergebnisse zunächst nur eingeschränkt für Prognosen bei realen Bedingungen herangezogen werden können, da üblicherweise saure bis neutrale Korrosionssysteme mit Strömungsrelevanz betrachtet werden. Das Hexacyanoferrat(II/III)-System ist demnach eher als Modellsystem zu betrachten.

SCHMITT UND ROTHMANN [72, 85, 103] haben durch ihre Arbeiten gezeigt, dass auch die Reduktion von Kohlensäure im Potenzialbereich von -550 bis -700 mV_H einen Diffusionsgrenzstrombereich besitzt. Somit ist dieses System grundsätzlich für Strömungsmessungen applizierbar. Bei dieser Reaktion erfolgt vorzugsweise eine Direktreduktion adsorbierter undissoziierter Kohlensäure unter Bildung von Wasserstoff und HCO₃⁻, welches an der Phasengrenze durch Protonierung in adsorbierte Kohlensäure umgesetzt wird. Diese phasengrenzkatalysierte Reaktionssequenz lässt sich wie folgt formulieren:



Geschwindigkeitsbestimmend ist die Hydratisierung von Kohlensäure an der Elektrodenoberfläche [75]. Anders als im Fall des Hexacyanoferrat(II/III)-Systems handelt es sich hierbei nicht um ein Modellsystem, sondern um ein

reales Korrosionssystem (vgl. Tab. 3.6). Auch wenn der Mechanismus schwieriger erscheint, so ist eine direkte Übertragbarkeit gegeben.

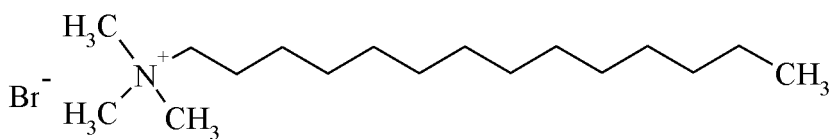
Tabelle 3.6: Stoffmengenkonzentrationen in der Messlösung

Hexacyanoferrat(II/III)		H ₂ CO ₃	
Substanz	Konzentration	Substanz	Konzentration
NaCl	1 M	CO ₂	3 bar
K ₂ CO ₃	0,12 M	NaCl	2,35 M
KHCO ₃	0,12 M	CaCl ₂	0,35 M
K ₃ [Fe(CN) ₆]	12 mM		
K ₄ [Fe(CN) ₆]	12 mM		

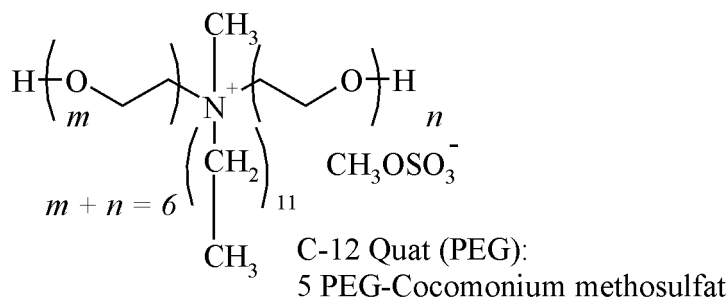
Tabelle 3.7: Physikalische Daten der Messlösung [1, 29, 30, 41, 59]

	Hexacyanoferrat(II/III)	H ₂ CO ₃
Dichte	1,053 g/ml	1,10 g/ml
kin. Viskos.	$1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$1,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatur	$20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Diff.-koeffizient	$1,472 \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,4720 \text{ cm}^2/\text{s}$ (CO ₂ in wässriger Lösung)

Um mikroelektrochemisch wandnahe Strömungsintensitäten in Anwesenheit wandreibungsvermindernder Substanzen zu quantifizieren, wurden zwei Additive ausgewählt: C-12 Quat(PEG) als Vertreter eines gut löslichen Kugelmizellbildners und wenig effektiven Erosionskorrosionsinhibitors und C-14 Quat als Stäbchenmizellbildner [45], der sich günstig auf die Erosionskorrosion auswirkt (Abb. 3.17). Die Additivkonzentrationen wurden so gewählt, dass sowohl Bereiche unterhalb bzw. in der Umgebung als auch deutlich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonstante (CMC) abgedeckt wurden. Die CMC für C-14 Quat betrug 0,035 mM [7] und die Länge der gebildeten



C-14 Quat: N-Tetradecyl-N, N, N-Trimethylammoniumbromid

C-12 Quat (PEG):
5 PEG-Cocomonium methosulfat**Abbildung 3.17:** Additive für die Strömungsmessungen

Stäbchenmizellen 250 nm [45]. Für C-12 Quat(PEG) ergibt sich eine CMC von 0,4 mM bei einem Kugelmizelldurchmesser von 1 - 5 nm¹. Die Additive wurden daher in Konzentrationen von 0,1, 0,5 und 1 mM eingesetzt.

3.3.4 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde der Chip-Sensor zentriert im Zellboden in eine elektrisch isolierende Halterung eingeschraubt, während Referenz- (Ag/AgCl, Fa. Mettler Toledo) und Pt-Gegenelektrode (Fa. Goodfellows) seitlich herangeführt wurden (Abb. 3.19). Nach dem Verschließen der Apparatur wurde mehrfach abwechselnd evakuiert und mit Argon (im Hexacyanoferratsystem) bzw. CO₂ begast. Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode wurden mit einem batteriebetriebenen Potenziostaten (Typ 1002 PC.T, Fa. Jaissle) verbunden. Die Messdatenarchivierung

¹Die Bestimmung der CMC bzw. Mizellgrößen erfolgte durch Herrn Dr. J. Meyer, Goldschmidt AG Essen, mittels dynamischer Oberflächenspannungsmessungen bzw. dynamischer Lichtstreuung

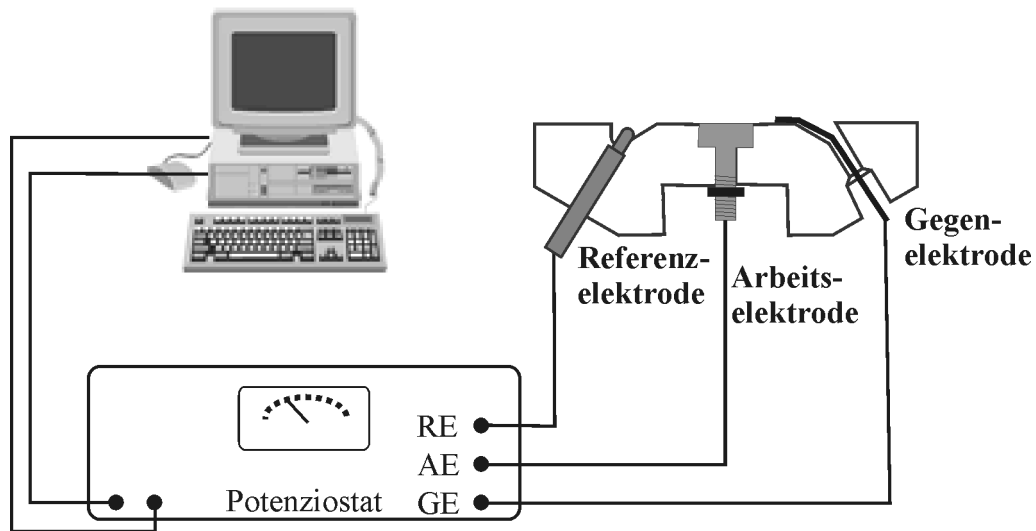


Abbildung 3.18: Messaufbau

erfolgte mit Hilfe einer Messkarte (DAQCard-AI-16XE-50, National Instruments) und durch eine eigens dafür erstellten Datenaquisitionsssoftware² auf Basis von Labview (National Instruments, vgl. Abb. 3.18).

Um die Jetzelle mit Flüssigkeit zu fluten wurden alle Zuleitungen geöffnet (die Mediumrückführung blieb dabei geschlossen) und ein Überdruck angelegt. Dabei strömte die Messlösung in die Zelle. Zur Entfernung von Gasblasen wurde die Mediumrückführung geöffnet und die gesamte Jet-Apparatur evakuiert. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis keine Blasen mehr in der Jetzelle vorhanden waren. Vor dem Start der Strömungsmessung wurde die Datenerfassungsfrequenz auf 20 kHz festgelegt. Die Messungen erfolgten bei Düsenaustrittsgeschwindigkeiten von 3 bis 20 m/s.

²Hypernoise Aquisition, erstellt durch Herrn Dr. Peter Plagemann, Labor für Korrosionsschutztechnik, Fachhochschule Südwestfalen

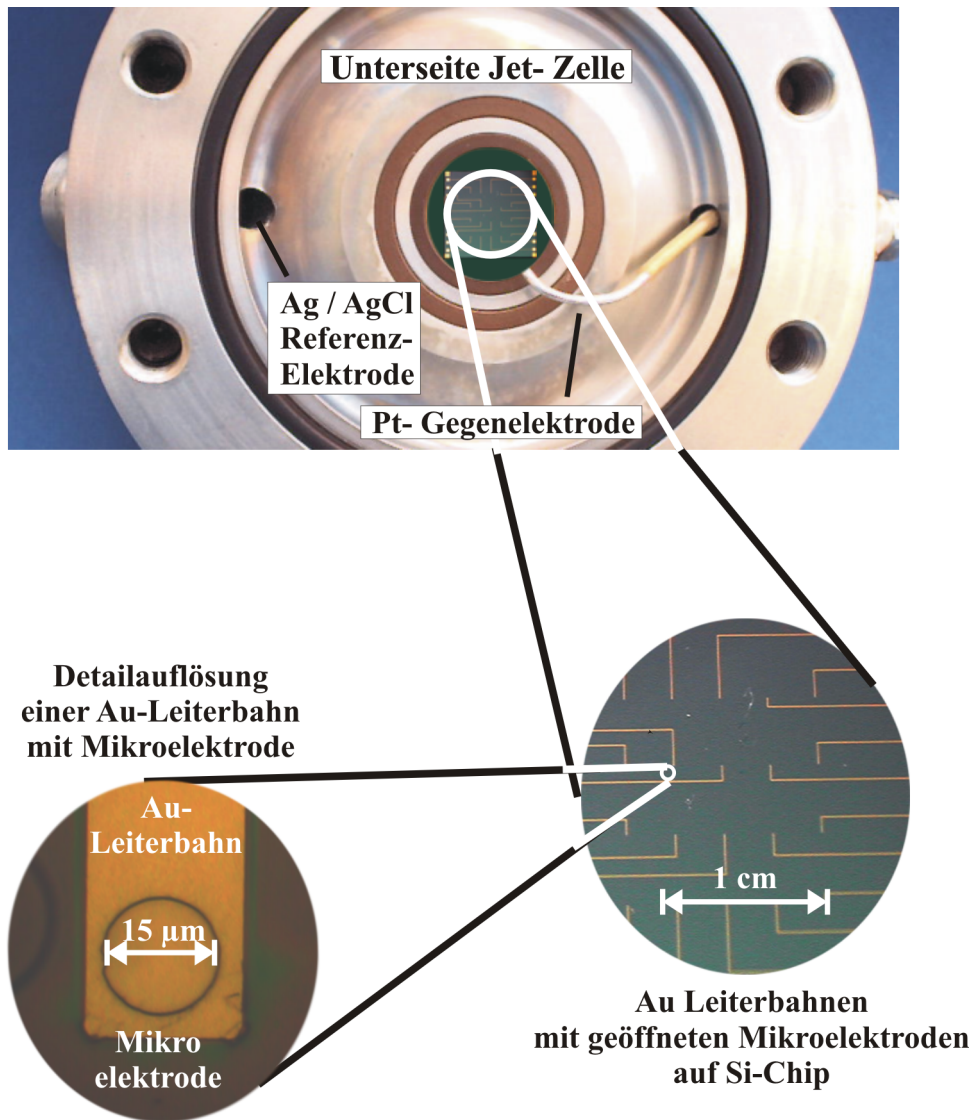


Abbildung 3.19: Mikroelektrodenarray in Jetzelle

3.3.5 Stromdichte-Potenzialmessungen

Für die elektrochemischen Messungen im diffusionskontrollierten Potentialbereich musste dieser durch Stromdichte-Potenzial-Messungen identifiziert werden.

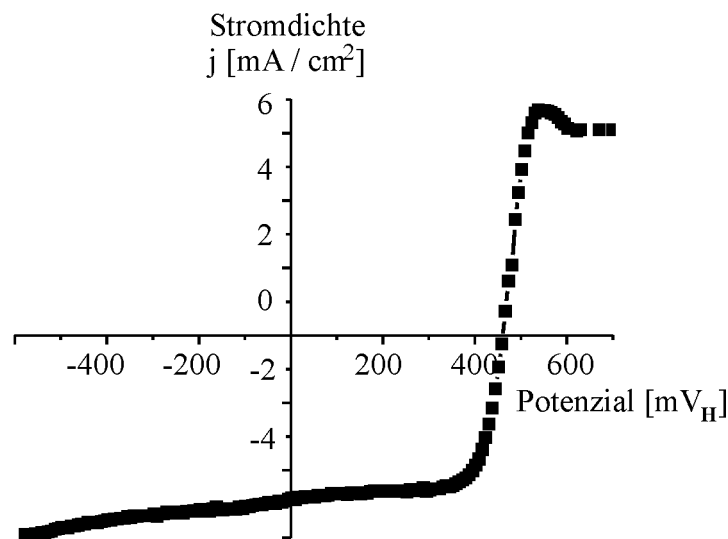


Abbildung 3.20: Stromdichte-Potenzialkurve für das Hexacyanoferrat(II/III)-Redox-System, gemessen an Goldmikroelektroden ID 15 μm

Für das Hexacyanoferrat(II/III)-System ergab sich ein eindeutig zuzuordnender diffusionskontrollierter Bereich von -200 bis + 300 mV_H. Es bietet sich somit ein Vorgabepotenzial von 0 mV_H an. Im CO₂-System sind die Verhältnisse komplizierter. Zwar ist ohne Strömung kein eindeutiger diffusionskontrollierter Bereich erkennbar, dennoch kann man durch Anlegen einer geringen Strömungsgeschwindigkeit einen diffusionskontrollierten Bereich definieren. Messungen im CO₂-System erfolgten daraufhin bei einem Potenzial von -600 mV_H.

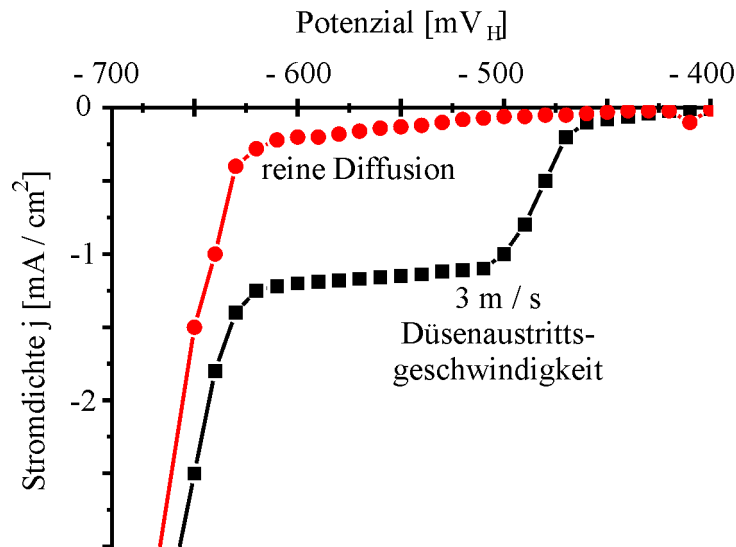


Abbildung 3.21: Stromdichte-Potenzialkurve für die kathodische Reduktion von Kohlensäure, gemessen an Goldmikroelektroden ID $15\mu m$

3.3.6 Messungen im CO_2 -Redoxsystem

Für die Strömungsmessungen wurden verschiedene Arbeitselektroden im Abstand von 1 bis 5 mm vom Strahlmittelpunkt als Chip-Strömungssensor eingesetzt (vgl. Abb. 3.19). Die Diffusionsgrenzstrommessung erfolgte bei Düsenaustrittsgeschwindigkeiten von bis zu 20 m/s und auf die Jetdüsen bezogenen Re-Zahl $Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$ von bis zu $Re = 20000$. Für den Bereich von 1 bis 5 mm vom Strahlauftreffpunkt ergab sich ein Strömungsprofil gemäß (Abb. 3.22). Die ermittelte Abhängigkeit zwischen Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Diffusionsgrenzstrom entspricht weitgehend den Erwartungen. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit steigt die Stromdichte stark an. In lateraler Beschreibung ergibt sich nahe am Strahlmittelpunkt (Bereich 1 - 2 mm) zunächst ein Abfall der Grenzstromdichte. Im folgenden Bereich (2 - 3 mm) durchläuft das Profil ein betragsliches Maximum, gefolgt von einem deutlichen Abfall. Einen ähnlichen Verlauf konnten auch MÜLLER [55] und MATSUMU-

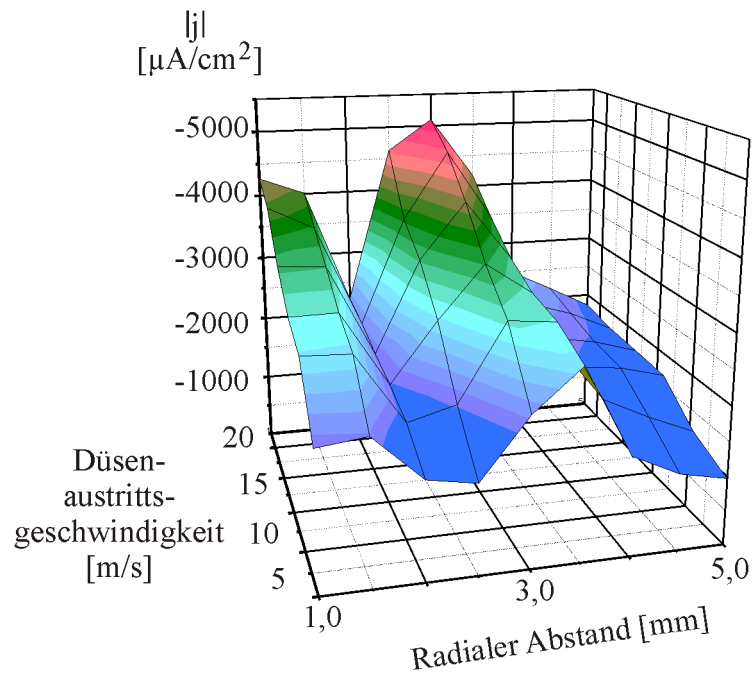


Abbildung 3.22: Stromdichte-Profil bei getauchter Jet-Strömung (Medium 2,35 mol / l NaCl; 0,35 mol / l CaCl₂; p = 3 bar CO₂; T = 25°C, an Chipmikroelektroden (ID 15 μm))

RA [51] feststellen. Die Zusammenhänge zwischen Stromdichte und errechneter Wandschubspannung ergeben sich aus Gl. 2.36 (S. 26) und Gl. 2.45 (S. 31). Die formale Abhängigkeit der Schubspannung τ_w von der Grenzstromdichte wird entsprechend Abb. 3.23 durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\tau_w = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^4 \text{ A}^{-3} \cdot j_D^3 \quad (3.10)$$

Demnach ist die eingangs erwähnte Korrelation zwischen Schubspannung und Grenzstrom mit einem Proportionalitätsfaktor $K_{CO_2} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^4 \text{ A}^{-3}$ erfüllt. Im nächsten Schritt muss diskutiert werden, welche Effekte ein Additiv auf den Grenzstrom besitzt. Hierzu wurden exemplarisch zwei quartäre Ammoniumsalze ausgewählt, die, wie später noch gezeigt wird, sich zum Teil günstig auf die Korrosionsstabilität von Stahlproben im strömenden Medium auswirken.

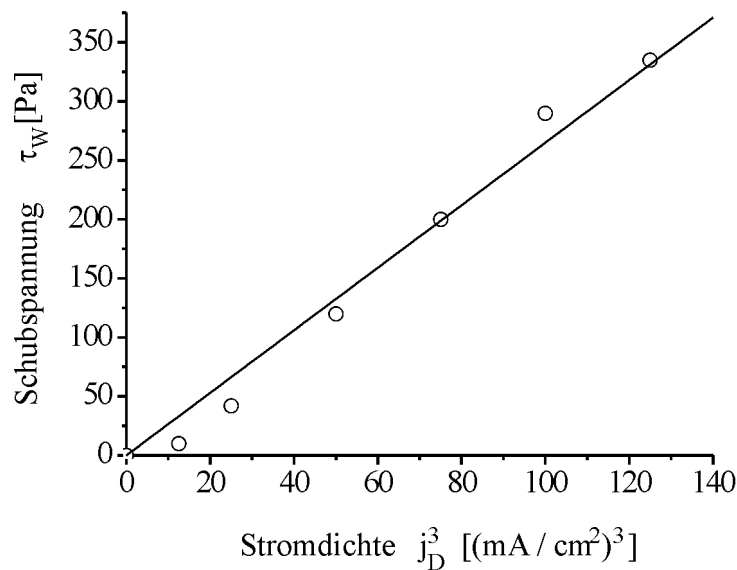


Abbildung 3.23: Korrelation zwischen Schubspannung τ_W und Stromdichte j_D bei einem Abstand von $x = 3$ mm vom Strahlmittelpunkt

3.3.7 Additiveinfluss auf die Schubspannung

Für die Bestimmung des Einflusses der Additive auf die Schubspannung wurden zum Elektrolyten jeweils eine der beiden Testsubstanzen in Konzentrationen von 0,1, 0,5 und 1 mM zugesetzt. Es zeigten sich sehr unterschiedliche Einflüsse auf die Stromdichte. Wurde C-14 Quat injiziert, so verringerten sich die betraglichen Stromdichtemaxima mit zunehmender Konzentration des Additivs bis zu einem Sättigungswert (0,5 mM).

Eine weitere Erhöhung der Konzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC 0,035 mM [7]) zeigte keine weiteren Effekte (Abb. 3.24). Die übrigen Bereiche außerhalb des betraglichen Maximums bleiben durch das Additiv nahezu unbehelligt. Der maximale Effekt der Reduzierung der Grenzstromdichten findet sich insbesondere im hochturbulenten Bereich der getauchten Jetströmung, eben jener Bereich, in dem mit gesteigerter Erosionskorrosionsaktivität zu rechnen ist [55].

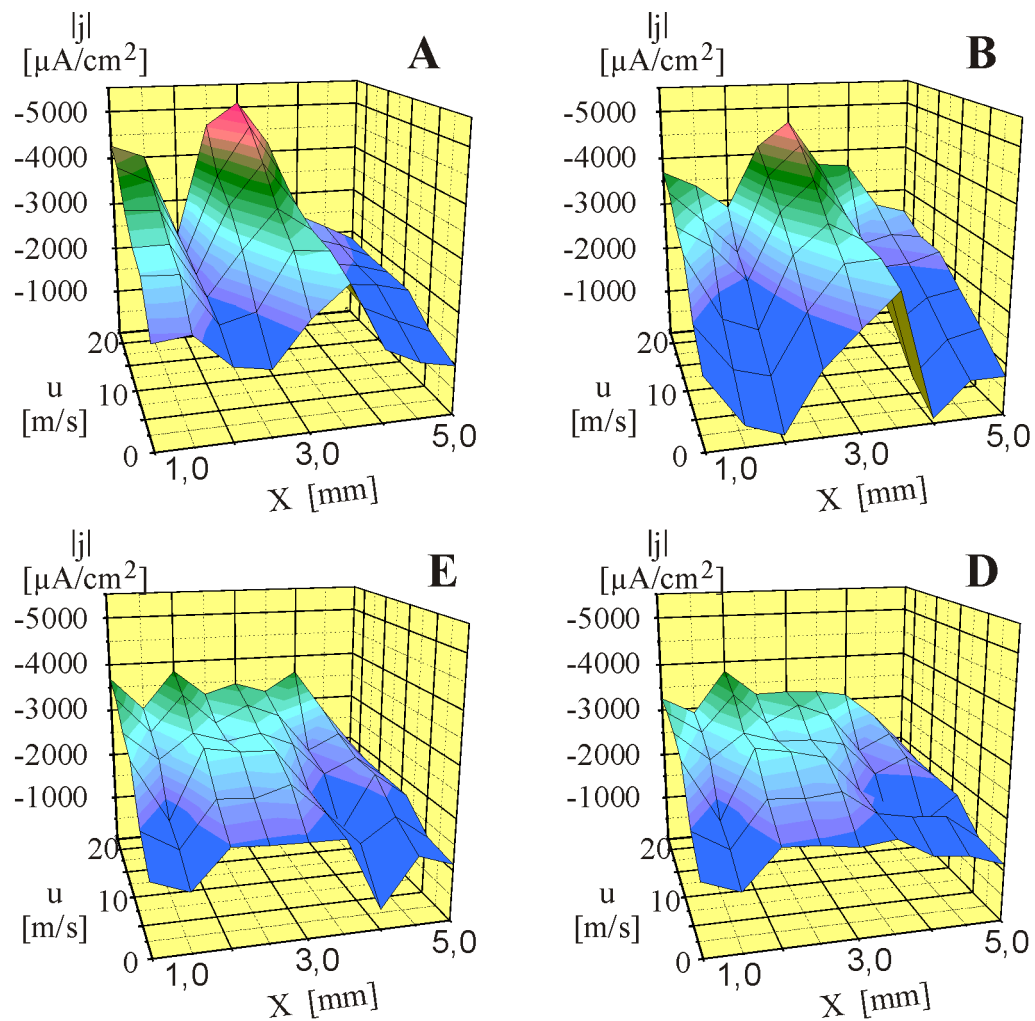


Abbildung 3.24: Einfluss der Konzentration an C-14 Quat auf die Stromdichte in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit u und Abstand x , CO_2 -System: A ohne Additiv; B 0,1 mM C-14 Quat; C 0,5 mM C-14 Quat und D 1 mM C-14 Quat

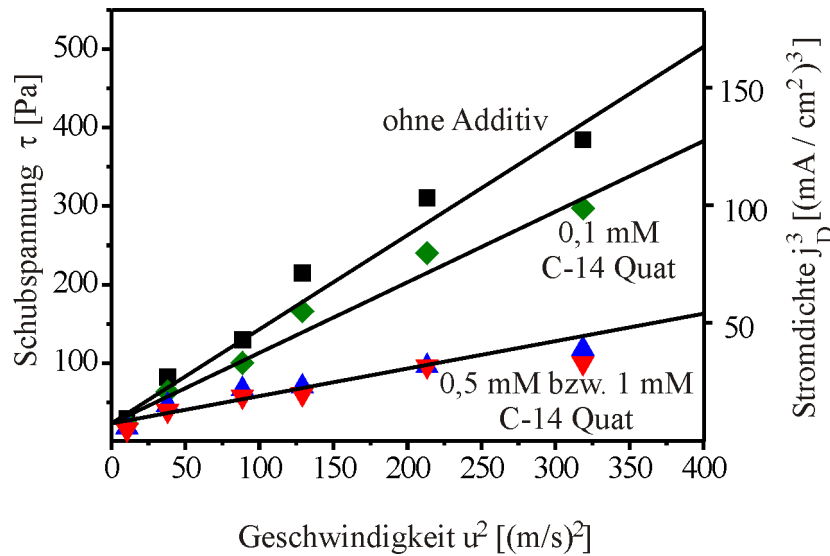


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Schubspannung von Düsenaustrittsgeschwindigkeit und Additivkonzentration (C-14 Quat), CO₂-System, vgl. Gl.: 2.36, S. 26

Um den erhaltenen strömungsverbessernden³ Effekt zu klassifizieren, werden entsprechend der Kalibrierkurve (Abb. 3.23) mit Hilfe der gemessenen Stromdichten die Wandschubspannungen berechnet und in einem Diagramm gegen die Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen (Abb. 3.25). Um den strömungsverbessernden Effekt besser zu umschreiben, wird folgender Faktor definiert:

$$K_{FI} = 1 - \frac{\tau_{mitAdditiv}}{\tau_{ohneAdditiv}} \quad (3.11)$$

Dieser Faktor wird als *Flow Improvement*-Faktor bezeichnet. Es ergibt sich folgendes Bild (Abb. 3.26).

Ohne Additiv ist die erhaltene Strömungsverbesserung definitionsgemäß 0. Senkt ein Additiv wie hier dargestellt die ermittelte Schubspannung, so ist der K_{FI} größer als Null. Im Fall des C-14-Quats kann so in Abhängigkeit der Kon-

³strömungsverbessernd = wandschonend

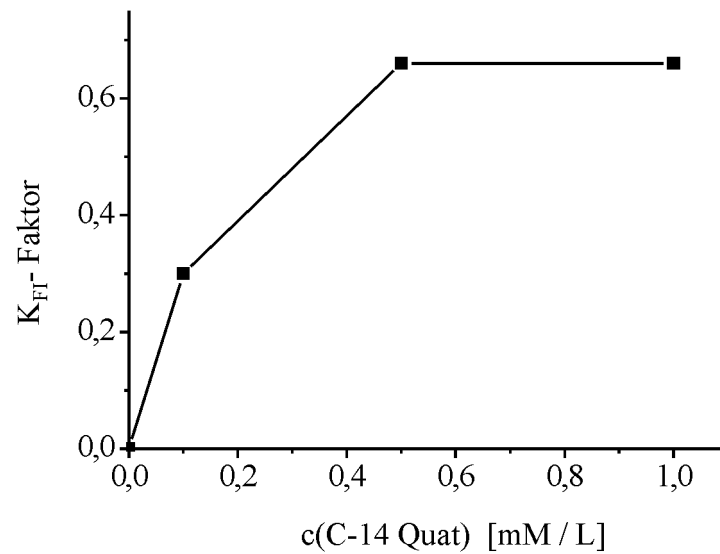


Abbildung 3.26: Verhalten des Flow-Improvement-Faktors mit zunehmender Additivkonzentration, CO₂-System

zentration ein Wert für die Strömungsverbesserung von bis zu 65 % erhalten werden.

3.3.8 Korrosionsversuch im CO₂-System

Prinzipiell sollte sich dieser Trend auch in Korrosionsuntersuchungen verifizieren lassen. Hierzu wurde unter gleichen Elektrolytbedingungen ein Stahlcoupon (Werkstoff 38 Mn5) bei 90°C an Stelle des Mikrosensors in die Jet-Apparatur integriert und 96 h bei 90°C der Strömung (10 m/s) ausgesetzt. Die Korrosionsuntersuchungen zeigen einen vergleichbaren Trend. Mit zunehmender Additivkonzentration nimmt die Erosionskorrosionsrate unter den gewählten Strömungsbedingungen ab (Abb. 3.27) und erreicht wie auch bei den Grenzstrommessungen einen Sättigungswert.

Dies bedeutet, dass der Einsatz des elektrochemischen Mikrosensorsystems verlässliche Prognosen über das Erosionskorrosionsverhalten in strömenden Medien ermöglicht.

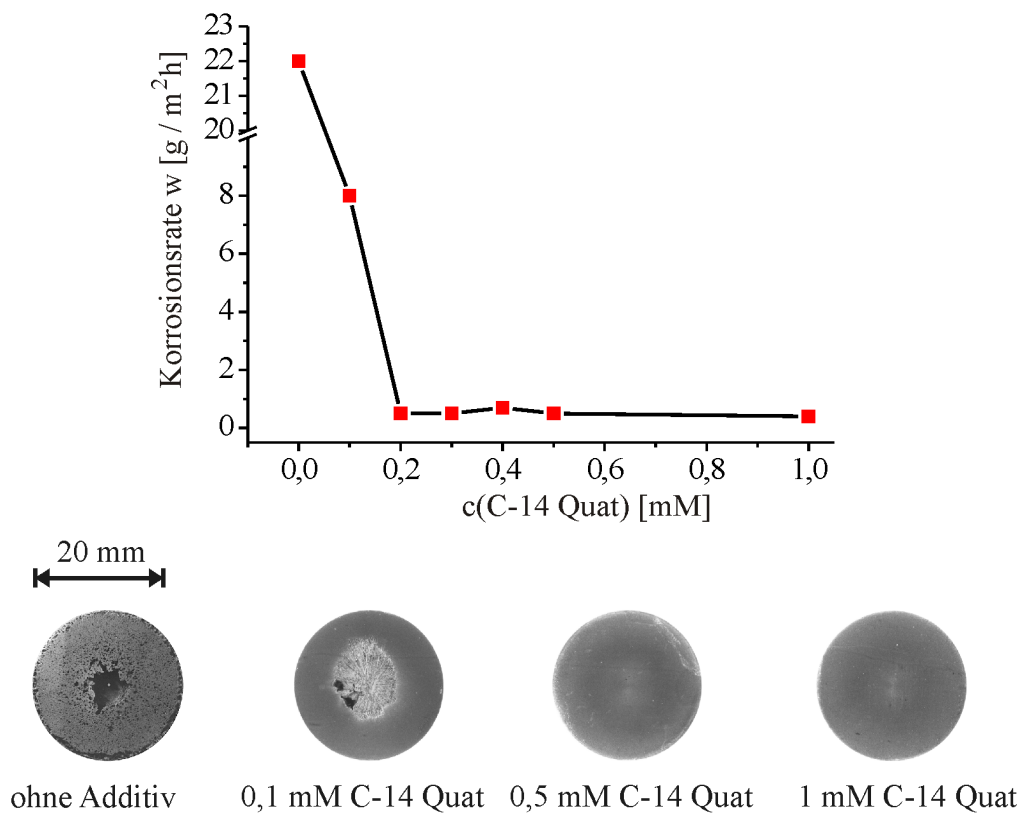


Abbildung 3.27: Abtragsraten und Proben nach Korrosionstest eines Stahlcoupons (38 Mn5) bei 90 °C, 10 m/s Düsenaustrittsgeschwindigkeit; Versuchsdauer 96 h; Medium 2,35 M NaCl, 0,35 M CaCl₂; 3 bar CO₂

3.3.9 Bewertung des Sensorsystems

Während der elektrochemischen Diffusionsgrenzstrommessungen unter Verwendung des CO_2 -Redoxsystems zeigte sich, dass eine Elektrode nur über einen geringen Zeitraum verlässliche Ergebnisse liefert. Dies war kein Resultat der Reibung zwischen strömendem Medium und Goldelektrodenfläche, sondern war Folge des angelegten elektrischen Potentials von -600 mV_H und der damit verbundenen Wasserstoffentwicklung, die sich negativ auf die Stabilität der dünnen Goldelektrode auswirkte. Demzufolge wurde für alle folgenden Strömungsmessungen ausschließlich das schonendere Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem ausgewählt.

3.3.10 Hexacyanoferrat(II/III)-System

Die Strömungsmessungen erfolgten analog zum CO_2 -System an verschiedenen Mikroelektroden im Abstand von 1 bis 5 mm von Strahlmittelpunkt (vgl. Abb. 3.19) bei Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 20 m/s und Re bis 20000^4 . Für den Bereich von 1 bis 5 mm vom Strahlauffreffpunkt ergaben sich in Abhängigkeit verschiedener Additive und Additivkonzentrationen die in Abb. 3.28 und 3.29 dargestellten Strömungsprofile.

Die ermittelten Strömungsprofile zeigen gute Übereinstimmungen mit den im CO_2 -System ermittelten. Im Bereich um 3 mm vom Strahlauffreffpunkt ist das Stromdichtemaximum zu erkennen. Ähnlich wie im CO_2 -System reduzieren die Additive die durchschnittliche Grenzstromdichte.

Im Fall des C-14 Quats reduziert sich insbesondere der Grenzstrom im hochturbulenten Bereich um 3 mm vom Strahlauffreffpunkt (Abb. 3.28). In den übrigen Zonen ist die Reduzierung nicht so stark ausgeprägt.

C-12 Quat(PEG) reduziert die Stromdichten deutlich geringer als C-14 Quat.

⁴bezogen auf die Jetdüse

Dennoch finden sich hier Effekte in Abhängigkeit der Additivkonzentration. Das Strömungsprofil bleibt auf niedrigerem Niveau erhalten.

Für einen Abstand von 3 mm vom Düsenauftreffpunkt ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen τ_w und der Grenzstromdichte (Abb. 3.30, 3.31, Gl.: 3.12, vgl. auch Gl. 3.10, S. 70)

$$\tau_w = 3 \cdot 10^{-8} Nm^4 A^{-3} \cdot j_D^3 \quad (3.12)$$

Es ergibt sich somit ein Proportionalitätsfaktor $K_{Hex} = 3 \cdot 10^{-8} Nm^4 A^{-3}$. Auch hier zeigt sich, dass C-14 Quat die Stromdichten und damit die Schubspannungen weitaus effektiver senkt als C-12 Quat(PEG). Dies spiegelt sich definitionsgemäß dann auch im *Flow Improvement*-Faktor wieder (Abb. 3.32, 3.33). C-14 Quat wirkt erheblich effektiver als Strömungsverbesserer. Insgesamt kann eine Strömungsverbesserung von bis zu 80 % erreicht werden.

Diese Ergebnisse dürfen allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass diese Berechnungen sich an die klassischen Methoden zur Bestimmung von Schubspannungen orientieren. Zwischen notwendiger Zerstörungskraft für Deckschichten (ca. 1,4 GPa [82, 84]) und den ermittelten maximalen Schubspannungen (ca. 300 Pa) liegen immer noch einige Zehnerpotenzen. Bei diesen Diskrepanzen fällt es schwer, überzeugend einen Zusammenhang zwischen Schubspannungen und Erosionskorrosion herzustellen.

Deswegen wurden im nächsten Schritt die Additiveffekte auf die Elektrode unter Stagnationsbedingungen durch Einsatz von Impedanzmessungen und Zyklovoltammetrie ermittelt. Hiermit kann geklärt werden, ob es sich bei den gemessenen Effekten um reine Adsorption oder um rheologische Beeinflussung handelt.

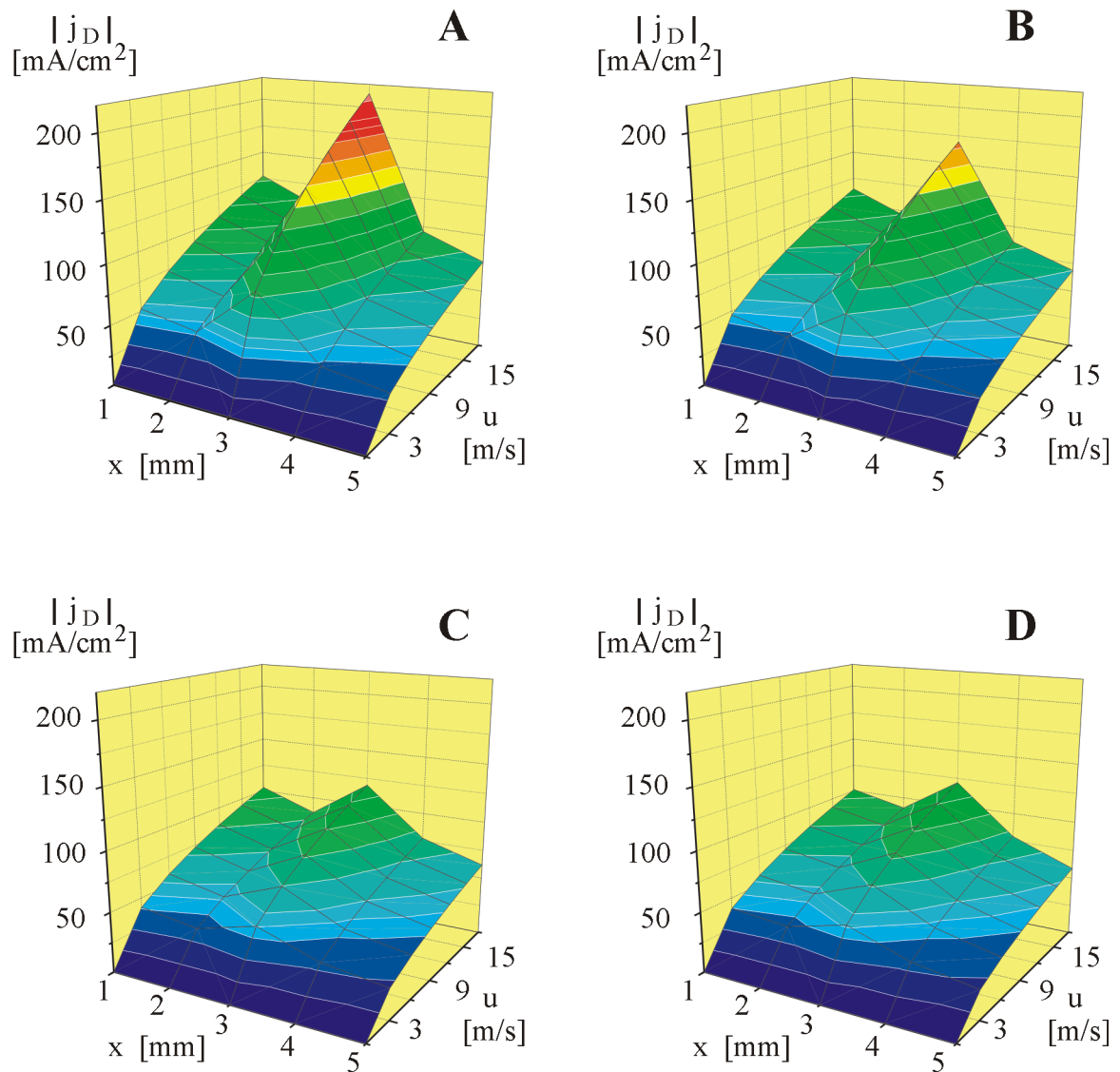


Abbildung 3.28: Stromdichte-Profil bei getauchter Jet-Strömung (Medium Hexacyanoferrat(II/III)-Lösung: **A:** ohne Additiv **B:** 0,1 mM C-14 Quat; **C:** 0,5 mM C-14 Quat; **D:** 1 mM C-14 Quat, Chipmikroelektrodenarray (ID $15 \mu\text{m}$))

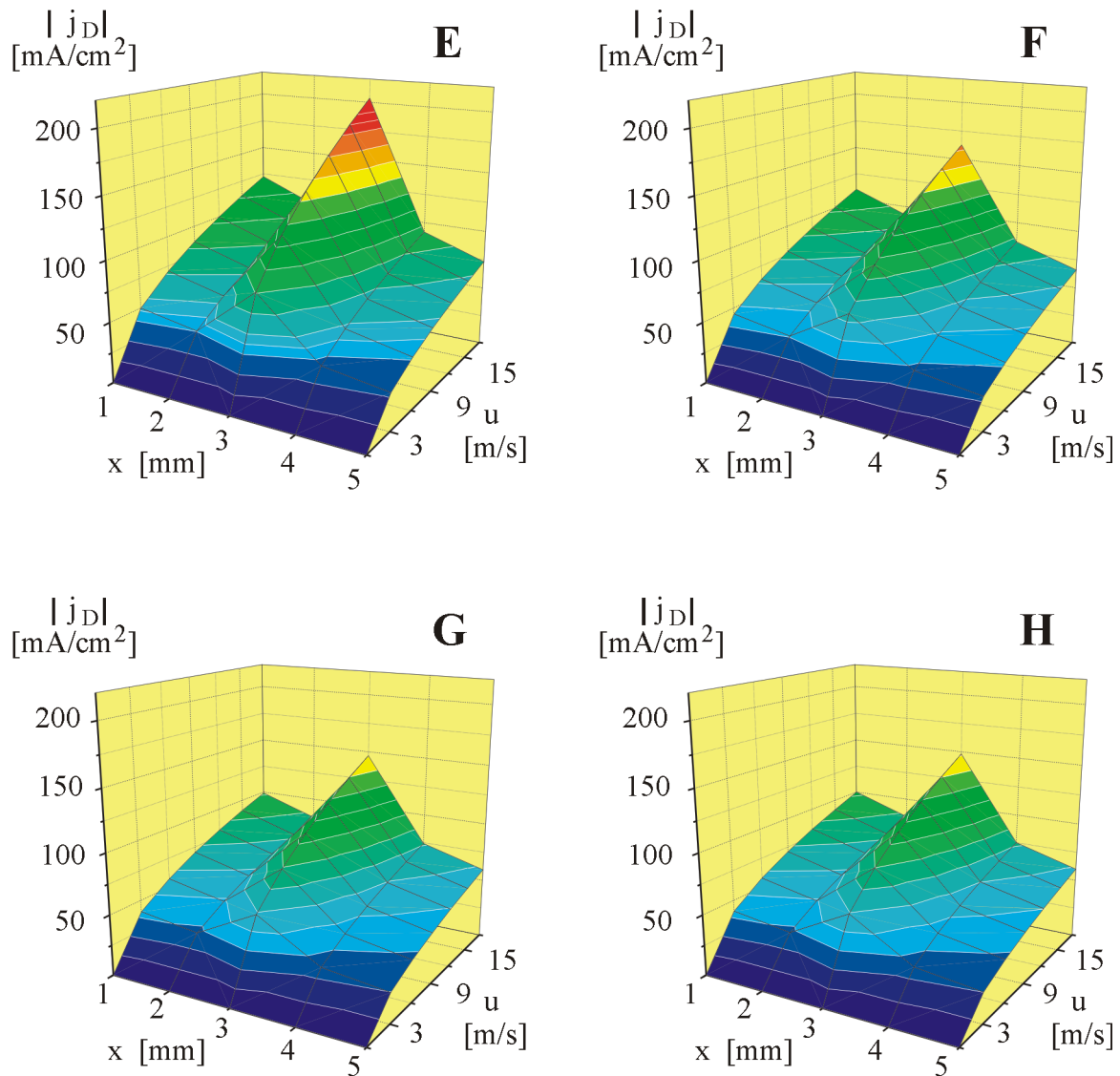


Abbildung 3.29: Stromdichte-Profil bei getauchter Jet-Strömung (Medium Hexacyanoferrat(II/III)-Lösung: **E:** ohne Additiv **F:** 0,1 mM C-12 Quat(PEG); **G:** 0,5 mM C-12 Quat(PEG); **H:** 1 mM C-12 Quat(PEG), Chipmikroelektrodenarray (ID $15 \mu\text{m}$))

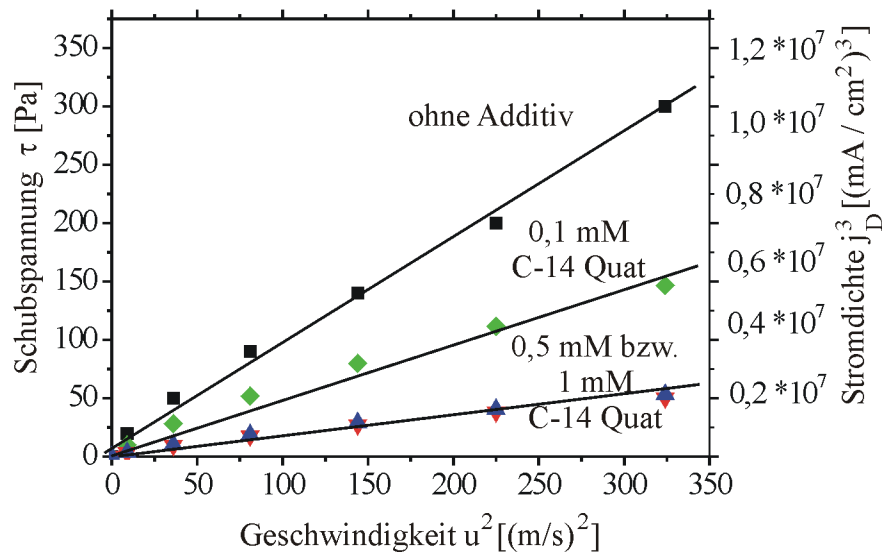


Abbildung 3.30: Einfluss der Konzentration an **C-14 Quat** auf die Stromdichte und Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit u (Konzentrationen: schwarz: ohne Additiv; grün: 0,1 mM; blau: 0,5 mM; rot: 1 mM), basierend auf Abb. 3.28

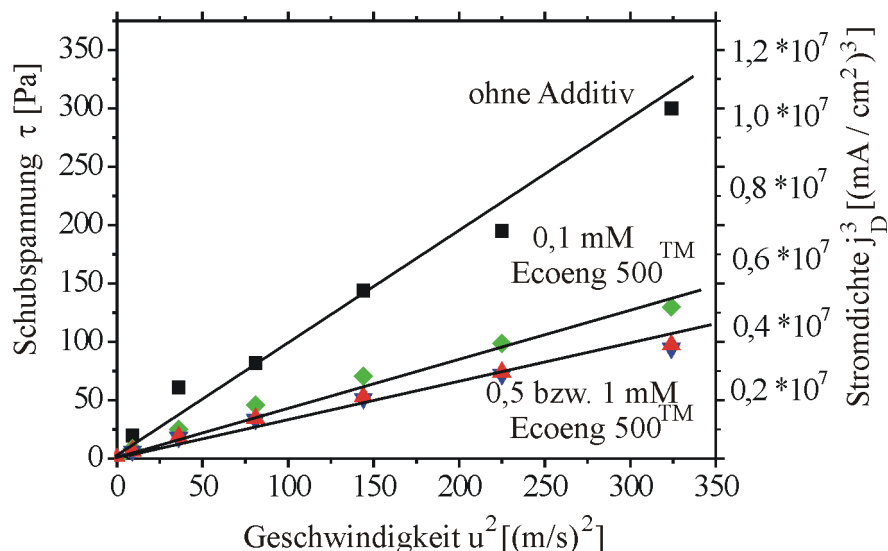


Abbildung 3.31: Einfluss der Konzentration an **C-12 Quat(PEG)** auf die Stromdichte und Schubspannung in Abhängigkeit der Düsenaustrittsgeschwindigkeit u (Konzentrationen schwarz: ohne Additiv; grün: 0,1 mM; blau: 0,5 mM; rot: 1 mM, basierend auf Abb. 3.29

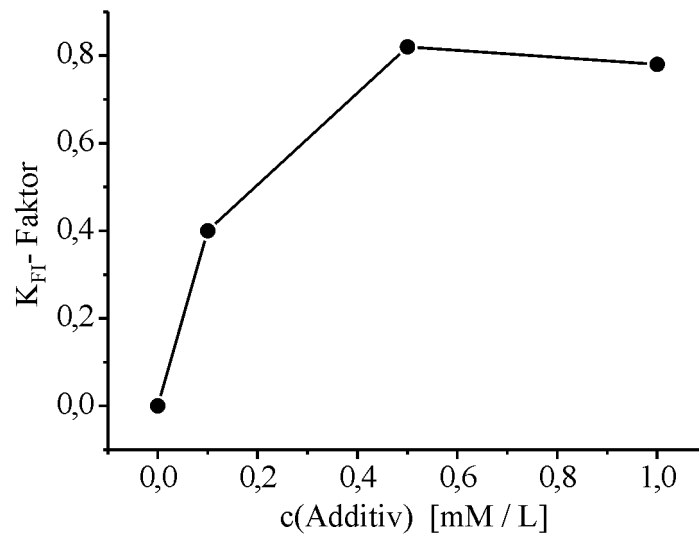


Abbildung 3.32: Verlauf des Flow-Improvement-Faktors mit zunehmender Additivkonzentration an C-14 Quat

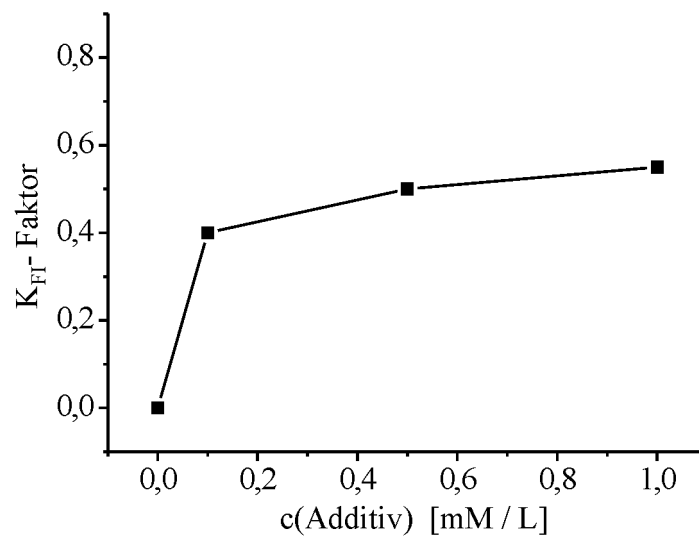


Abbildung 3.33: Verlauf des Flow-Improvement-Faktors mit zunehmender Konzentration an C-12 Quat(PEG)

3.4 Statische Additiveffekte

Für die Überlegung, wie die eingesetzten Additive die Strömung mechanistisch verändern, muss überprüft werden, ob die Reduzierung der Grenzstromdichten auf Adsorption der Additive und damit der Blockierung von Elektrodenbereichen basiert oder allein durch Strömungseffekte zu erklären ist. Hierzu wurden folgende Methoden zur Untersuchung eingesetzt:

- Impedanzspektrometrie
- Zyklovoltammetrie

Mit Hilfe der Impedanzspektrometrie lassen sich die Kapazitäten der Doppelschicht ermitteln. Adsorbiert ein Additiv an der Oberfläche, so wird erwartet, dass die Kapazität der Doppelschicht sinkt. Bei der Zyklovoltammetrie wird direkt die Stromdichte in Abhängigkeit des angelegten Potentials aufgenommen. Findet eine Adsorption und damit eine Blockierung reaktiver Zentren statt, so resultiert bei gleicher angelegter Spannung ein geringerer Strom.

3.4.1 Impedanzspektrometrie

Experimenteller Aufbau

Für die Impedanzspektrometrie wurde der in Abbildung 3.34 dargestellte Versuchsaufbau gewählt. Es wurde ein Dreielektrodensystem bestehend aus einer Quecksilberacetat- Referenzelektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Gold-Mikroelektrode auf dem Mikroelektrodenarray-Chip eingesetzt.

Messlösung war die bei den Strömungsmessungen verwendete Hexacyanoferrat(II/III)-Lösung. Die Bestimmung der Impedanzen erfolgte durch ein Gerät der Firma Voltec (VOLTEC Frequenz Response Analyzer TF 2000). Als

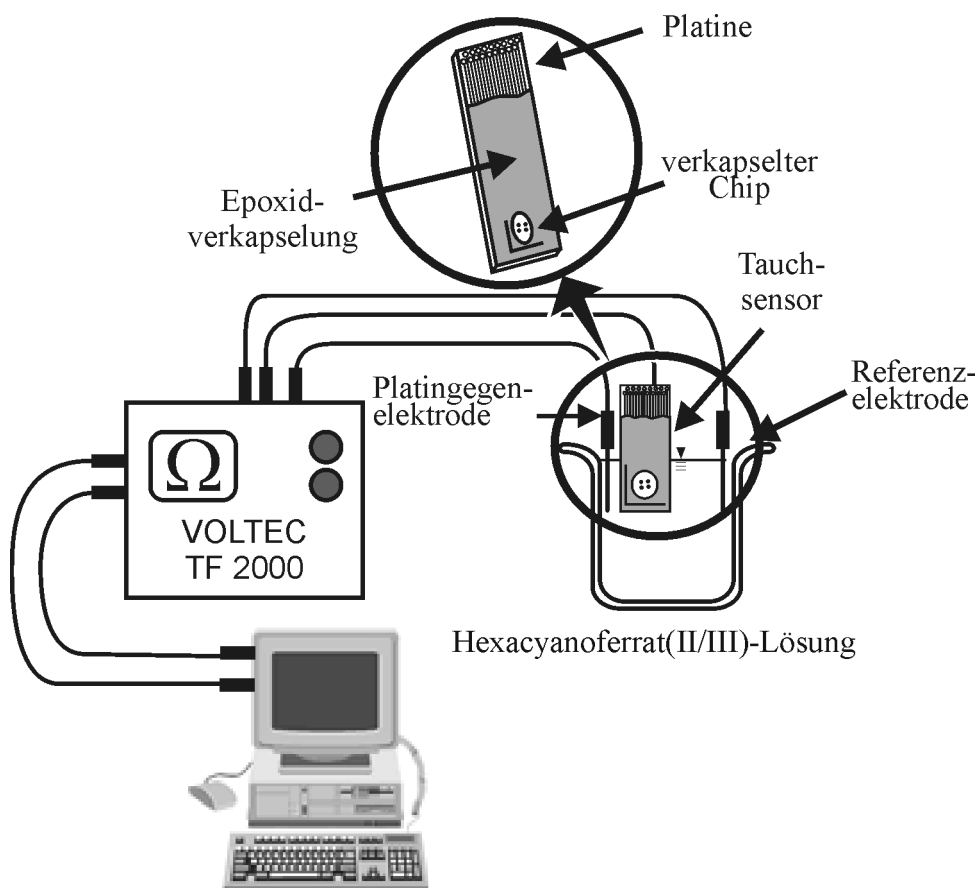


Abbildung 3.34: Versuchsaufbau für Impedanzspektroskopie und Zykelvoltammogramm

Sollspannung wurden 0 bzw. -100 mV_H vorgegeben, die Auslenkung des eingestellten Potentials betrug 10 mV . Die ausgewählten Additive waren C-14 Quat und C-12 Quat(PEG) in einer Konzentration von 1 mM. Die Impedanzspektren und die zugehörigen Phasenwinkel wurden über einen Frequenzbereich von 0,1 bis 10000 Hz ermittelt und im sogenannten Bode-Plot über die Frequenzen aufgetragen. Die mehrfache Aufnahme der Spektren zeigte eine sehr gute Reproduzierbarkeit (Abb. 3.35, 3.36, 3.37, 3.38).

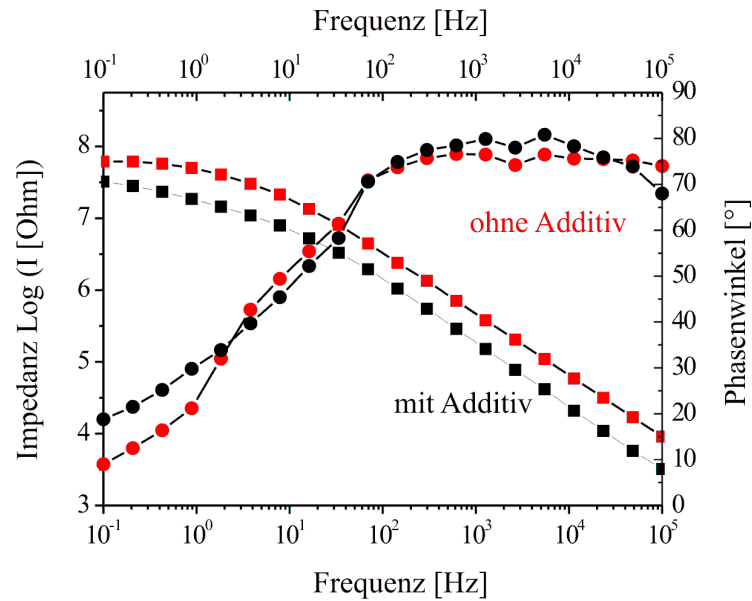


Abbildung 3.35: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) C-14 Quat bei $U = 0 \text{ mV}_H$, vgl. Abb. 3.20, S. 68

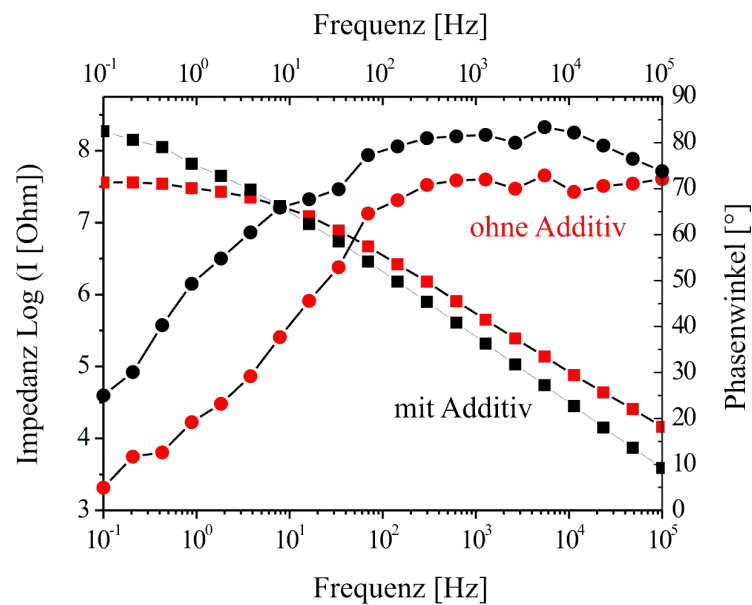


Abbildung 3.36: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) C-14 Quat bei $U = -100 \text{ mV}_H$, vgl. Abb. 3.20, S. 68

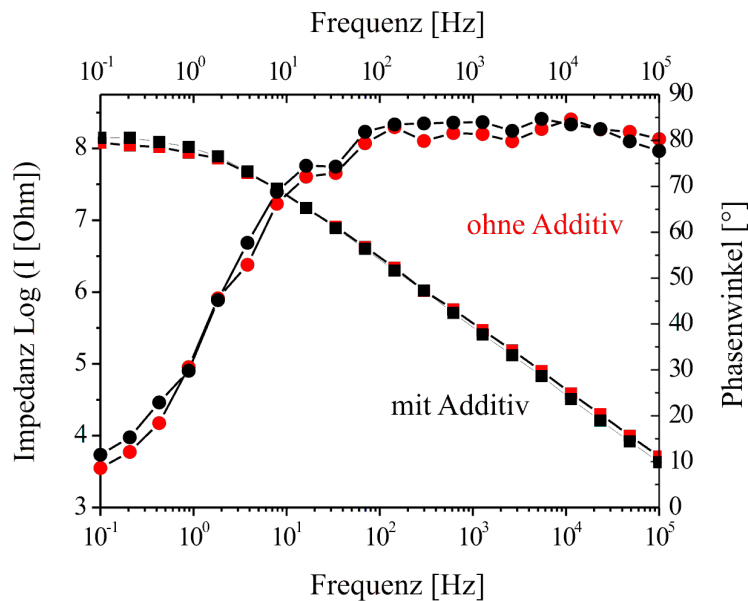


Abbildung 3.37: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) C-12 Quat(PEG) bei $U = 0$ mV_H, vgl. Abb. 3.20, S. 68

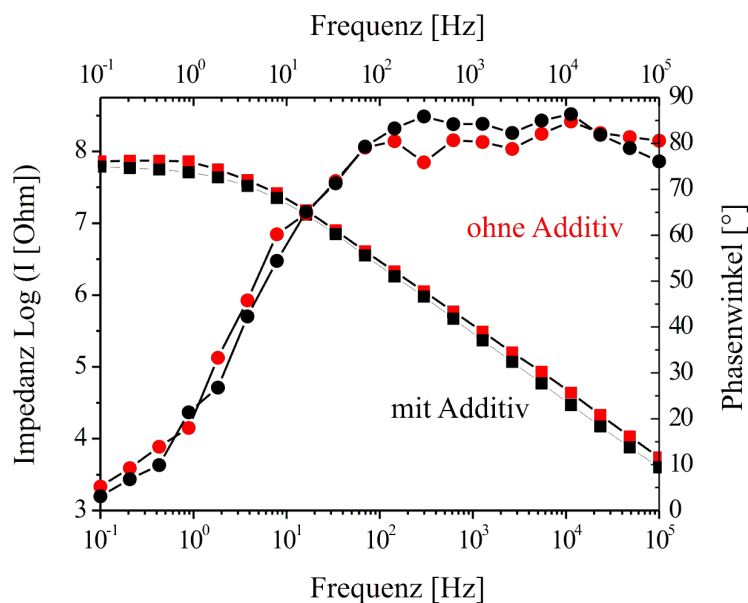


Abbildung 3.38: Bode-Diagramm des Impedanzspektrums der Messlösung mit (schwarz) und ohne (rot) C-12 Quat(PEG) bei $U = -100$ mV_H, vgl. Abb. 3.20, S. 68

Ergebnisse der Impedanzspektrometrie

Es wurden die Impedanzspektren mit und ohne Additivzusatz aufgezeichnet und die Ergebnisse in Abbildung 3.35 und Abbildung 3.36 dargestellt. Zwar sind insbesondere bei der Wahl des Potentials von -100 mV_H erhebliche Abweichungen zu erkennen, doch verlaufen die Kurven ähnlich. Da die Impedanz (Quadrate) im hochfrequenten Bereich (10^4 Hz) nicht 0 erreicht und somit nicht rein kapazitiv ist, liegt eine Adsorption durch Hexacyanoferrat-Anionen vor. Diese Adsorption wird durch die Zugabe des C-14 Quat weiter unterstützt, kleinere Bereiche der Elektrode können hierdurch blockiert sein. Einen dominierenden Adsorptionseffekt besitzt die Zugabe des C-14-Quats jedoch nicht. Anders als C-14-Quat zeigte C-12 Quat(PEG) keinerlei zusätzliche Adsorptionseigenschaften. Die Verläufe der Impedanzspektren mit und ohne Additiv (Abb. 3.37, 3.38) stimmen gut überein, punktuelle Unterschiede sind auf Messbereichsumschaltungen zurückzuführen.

3.4.2 Zykvoltammogramm

Experimenteller Aufbau

Für die Aufnahme der Zykvoltammogramme wurde der gleiche Versuchsaufbau wie bei der Impedanzspektrometrie (vgl. Abb. 3.34) sowie identische Messlösungen gewählt. Das Zykvoltammogramm wurde im Bereich von -600 mV_H bis $+600 \text{ mV}_H$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s aufgezeichnet.

Ergebnisse der Zykvoltammogramme

Die Ergebnisse der Zykvoltammetrie sind in Abb. 3.39 bzw. 3.40 illustriert. Hier bestätigen sich die Eindrücke, die sich aus den impedanzspek-

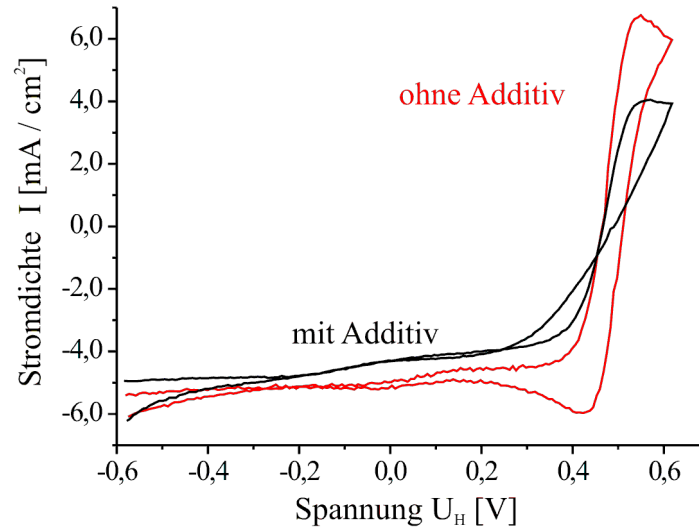


Abbildung 3.39: Zyklovoltammogramm der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) C-14 Quat

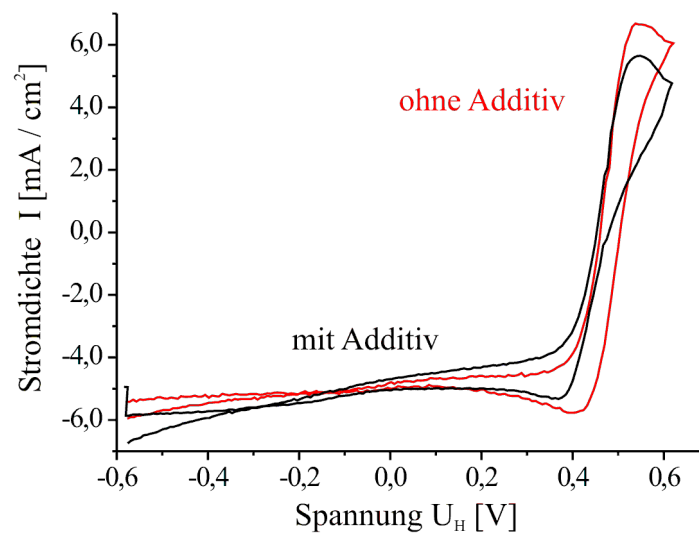


Abbildung 3.40: Zyklovoltammogramm der Messlösung mit (rot) und ohne (schwarz) C-12 Quat(PEG)

trokopischen Messungen ergeben: Während C-14 Quat offensichtlich den Elektrolyt- und damit auch den Durchtrittswiderstand leicht erhöht, reduziert C-12 Quat(PEG) den Grenzstrom im negativen Polarisationsbereich nicht. Lediglich bei positiver Polarisation ist eine Erhöhung des Widerstandes zu erkennen. Dies bedeutet, dass im Fall A (C-14 Quat) offensichtlich eine Adsorption in Form einer Blockierung von Teilen der Elektrodenoberfläche stattfindet, während im Fall B C-12 Quat(PEG) im Messbereich (0 mV_H) keinerlei Veränderungen zu finden sind. Bis hierhin bleibt es jedoch fraglich, ob die Adsorption des C-14 Quat strömungsstabil ist. Zusammenfassend kann man feststellen, dass ein Großteil der gemessenen Grenzstromverminderung auf strömungsverbessernde Eigenschaften der Additive und weniger auf eine Oberflächenadsorption an der Goldelektrode zurückzuführen ist.

3.5 Interpretation des Grenzstromrauschens

In den vorherigen Kapiteln konnten anhand von klassischen Berechnungsmethoden gemittelte Schubspannungen für Strömungssysteme mit und ohne Additiveinfluss via Diffusionsgrenzstrommessungen bestimmt werden. Die ermittelten Grenzströme waren jedoch starken Fluktuation unterworfen (vgl. Abb. 3.41).

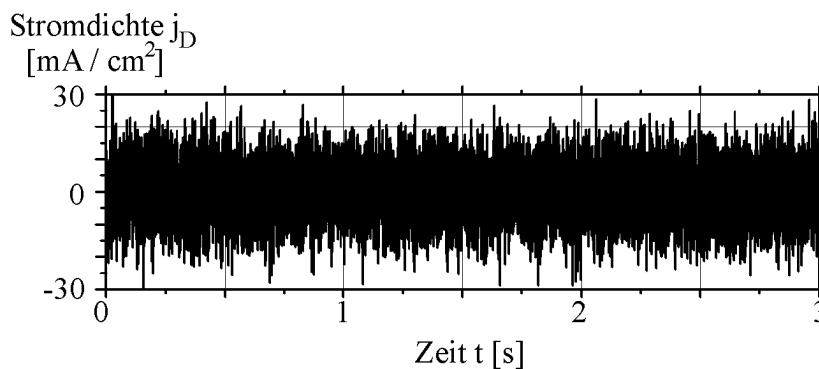


Abbildung 3.41: Normiertes Grenzstromrauschen bei 10 m/s Düsenaustrittsgeschwindigkeit, Hexacyanoferrat(II/III)-System

Diese basieren auf lokalen, offenbar zeitlich nicht konstanten hydrodynamischen Vorgängen in der viskosen Unterschicht bzw. in ihrer unmittelbaren Nähe. Zentrales Element dieses Kapitels ist die Fragestellung: Weisen die Fluktuationen der Grenzstromdichten auf große, auf die Wand ausgeübte Impulse und Energien hin?

In einem ersten Schritt wird zunächst ein einfaches Modell entworfen, dass Zusammenhänge zwischen Grenzstromrauschen und rheologischen Vorgängen in der viskosen Unterschicht illustriert. In einem zweiten Schritt werden auf Basis der Messdaten Prognosen zum Verhalten der wandnahen Strömung erstellt.

3.5.1 Beeinflussung der viskosen Unterschicht durch wandnahe Wirbel

Wirbel in der Nähe der Phasengrenze beeinflussen die Ausdehnung und Geschwindigkeitsverteilung der viskosen Unterschicht, denn es ist nicht zu erwarten, dass die mitunter starken Fluktuationen in Geschwindigkeit und Strömungsrichtung der Flüssigkeitsteilchen abrupt an der Grenze aufhören. Ein wandnaher Wirbel wird sofort von der Mikroelektrode erfasst. Durch die Verminderung der Grenzschichtdicke und / oder Erhöhung des Geschwindigkeitsgradienten erhöht sich die Diffusionsgrenzstromdichte. Nachdem der Wirbel die Reichweite der Elektrode verlassen hat, kann das System wieder relaxieren (Abb. 3.42).

Neben der Erhöhung des Grenzstromes sind natürlich auch andere Szenarien denkbar. Löschen sich beispielsweise die Geschwindigkeitsvektoren zweier Wirbel in Grenzschichtnähe aus, so wächst die viskose Grenzschicht an; es resultiert eine Erniedrigung des Stroms. Mit den Fluktuationen der Grenzstromdichte verändern sich auch gemäß Gleichung 2.21 die lokalen Schubspannungen. Es gilt also Gl. 3.13:

$$\frac{d\tau}{dt} = k \cdot j_{D,max}^3 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.13)$$

Gleichzeitig erklären sich die sehr unterschiedlichen Amplituden der Schwankungen durch die Tiefe der Wirbelinvasion bzw. durch die Erhöhung des Geschwindigkeitsgradienten in der laminaren viskose Unterschicht (Abb. 3.43).

Demnach sollten die Grenzströme sinusoidal den Fluktuationen der viskosen Unterschicht folgen.

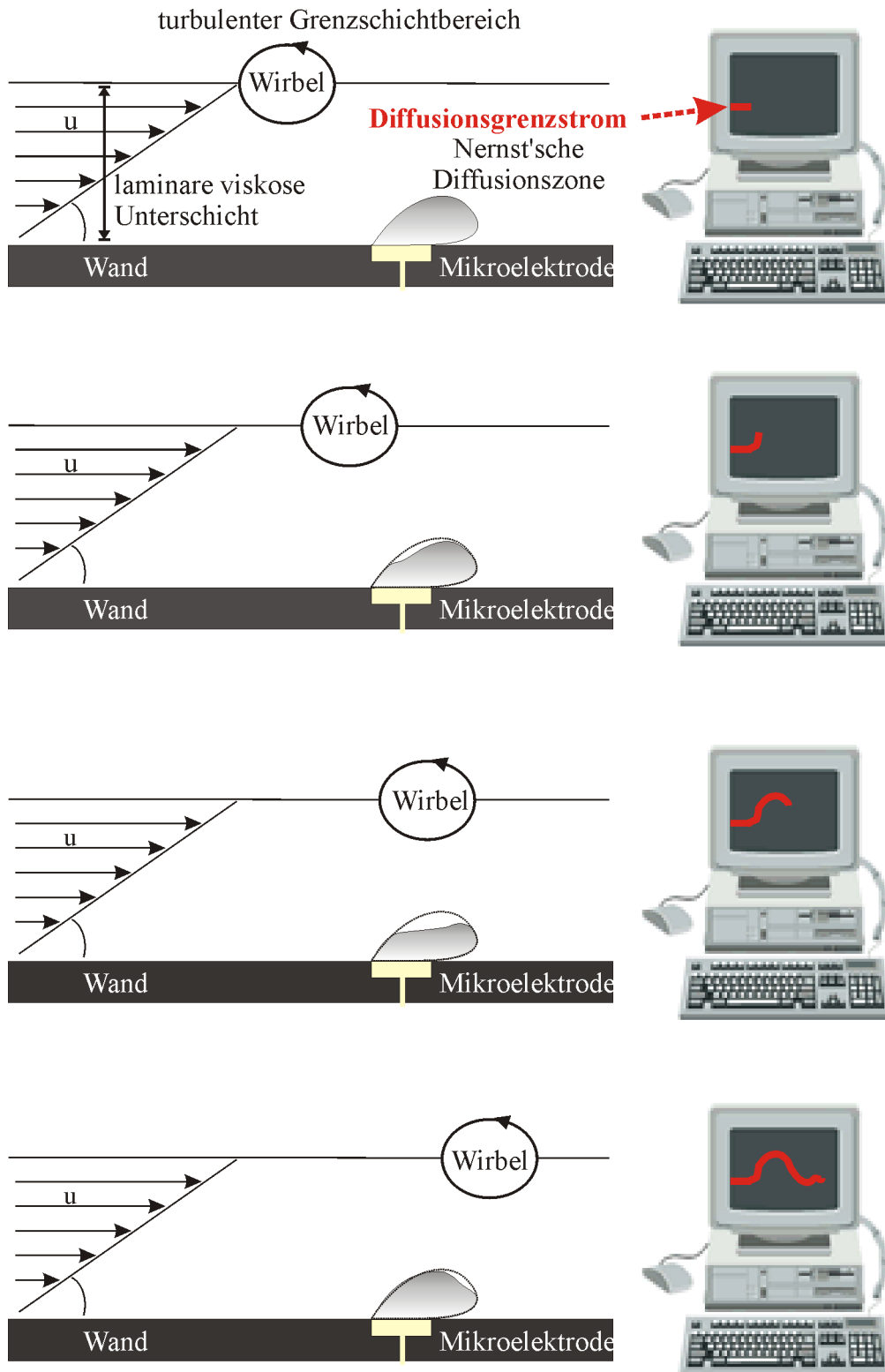


Abbildung 3.42: Beeinflussung der Grenzstromdichte durch wandnahe Wirbel

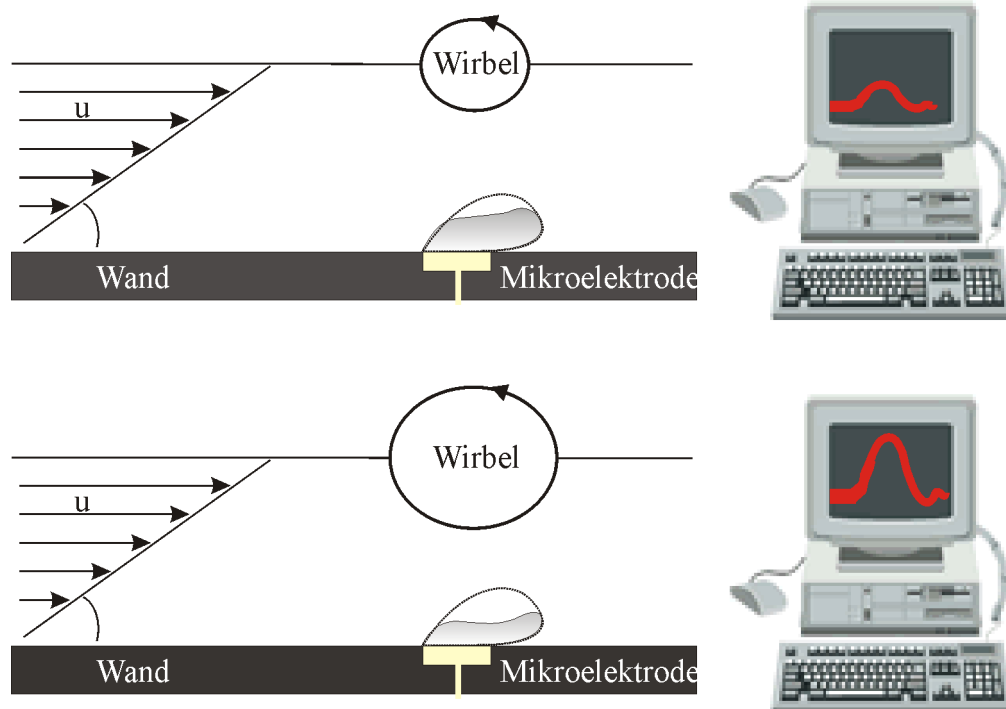


Abbildung 3.43: Einfluss der Wirbelgröße auf die Stromfluktuation

3.5.2 Abgleich des Modells mit Messergebnissen

Zur Verarbeitung von Signalen $x(t)$ als Funktionen der Zeit wird häufig die Fourier-Analyse oder harmonische Analyse herangezogen. Jede stückweise stetig differenzierbare Funktion $f(\tau)$ mit der Periode 2π lässt sich als Summe einfacher harmonischer Funktionen darstellen, d.h. als Überlagerung von Grund- und Oberschwingungen [44, 65]. Würde es sich bei den Fluktuationen um periodisch wiederkehrende hydrodynamische Effekte handeln, so resultierten im Fourier-Spektrum diskrete Frequenzen mit endlichen Amplituden (Abb. 3.44). In den FFT-Spektren ist jedoch zu erkennen, dass lediglich eine breite Frequenzverteilung vorliegt. Dieses breite Frequenzband spricht gegen eine geordnete Periodizität der Dicke der viskosen Unterschicht. Die Zugabe von Additiven ändert im Fall von C-14-Quat bzw. C-12 Quat(PEG) lediglich die Amplituden, führt aber dennoch nicht zu diskreten Frequenzen (Abb. 3.44).

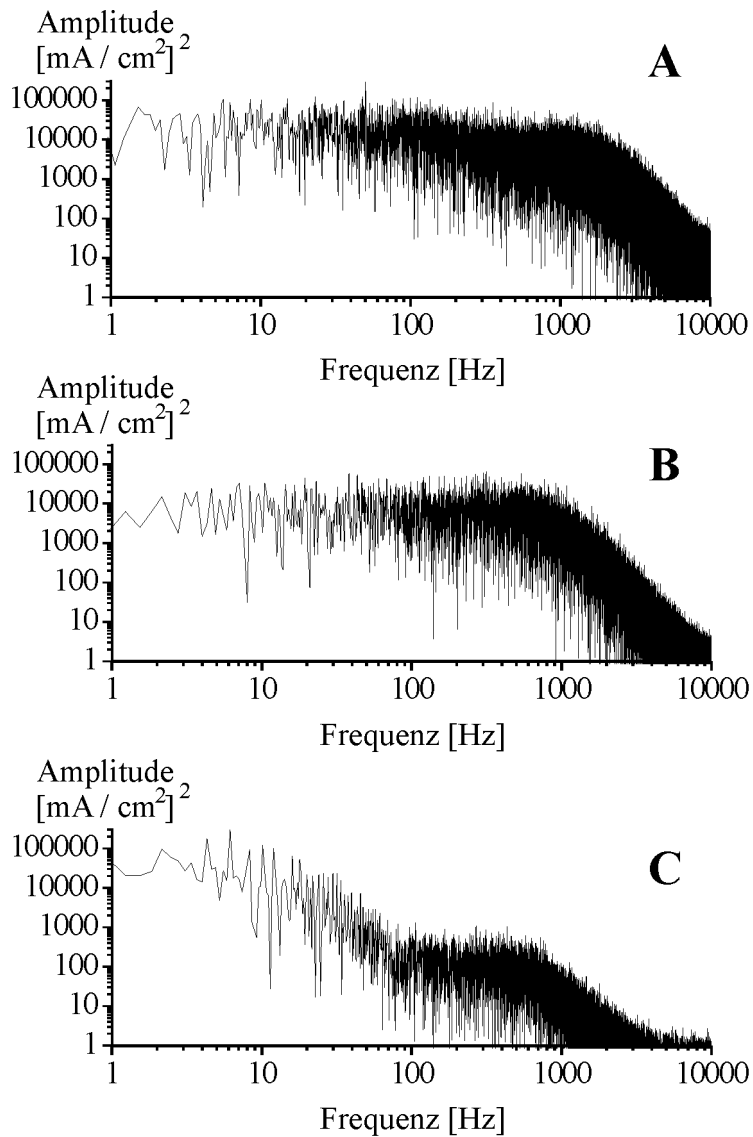


Abbildung 3.44: Fourierspektren für die Düsenaustrittsgeschwindigkeit 10 m/s; (A) ohne Additiv, (B) 1 mM C-12 Quat(PEG), (C) 1 mM C-14 Quat

Allerdings kann basierend auf dem oben diskutierten Modell geschlossen werden, dass die Additive die Rheologie in Wandnähe entsprechend dem Modell schonender gestalten, denn die reduzierten Amplituden korrelieren direkt mit einer Verminderung der Schubspannung.

Die fehlenden diskreten Frequenzen im Fourier Spektrum lassen auf einen nicht linearen und damit chaotischen Charakter der Unterschicht-Fluktuationen schließen.

Zur Überprüfung dieses Ansatzes wird die statistische Methode der Autokorrelation eingesetzt. Hiermit kann deterministisches Chaos von periodischen Vorgängen und 'weißem Rauschen' (vollkommen statistisch zusammengesetzte Frequenzen) unterschieden werden. Die Autokorrelation vergleicht die entwickelten Funktionen zu verschiedenen Zeitpunkten mit einer Ausgangsfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ (Gl. 3.14):

$$\text{corr}(f, f) = a(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t + \tau) f(t) dt \quad (3.14)$$

Während sich im Fourier-Spektrum chaotisches Verhalten durch ein breites kontinuierliches Band von Frequenzen mit eventuell auftretenden einzelnen charakteristischen Spitzen [23] andeutet, liefert die Autokorrelation eine direkte Charakterisierung des Systems. Die Autokorrelation zeigt einen gegen 0 tendierenden Kurvenverlauf (Abb. 3.45). Dies bedeutet, dass der Zusammenhang zwischen zwei Signalreihen zum Zeitpunkt t und $t + \tau$ für große Zeitdifferenzen verloren geht, aber über kurze Zeiträume erhalten bleibt. Dies entspricht einem typischen Verlauf für chaotische Systeme. Eine auf einer periodischen Schwankung basierende Fluktuation würde sich hierbei als regelmäßige Kurve abbilden; weißes Rauschen als Balken am Nullpunkt, ohne jedoch über ein irgendwie geartetes funktionelles Gedächtnis (z.B. Periodizität) zu verfügen (Abb. 3.46). In chaotischen Systemen, die auf deterministischen Gesetzmäßigkeiten beruhen, geht wie hier die zeitliche Korrelation zwischen

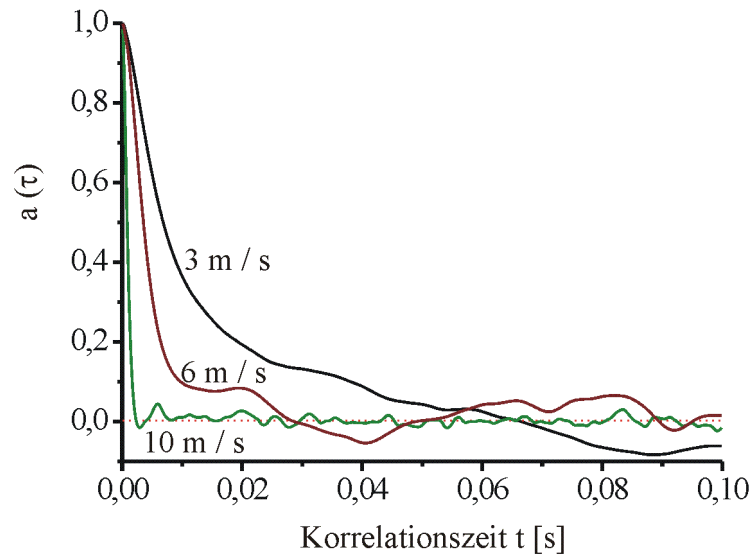


Abbildung 3.45: Autokorrelationen für Messdatenrauschen bei Düsenaustrittsgeschwindigkeiten von a) 3 m/s b) 6 m/s und c) 10 m/s

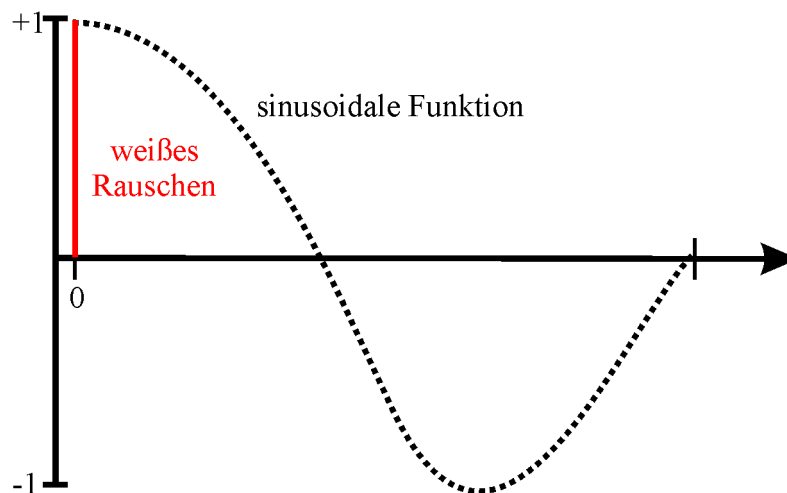


Abbildung 3.46: Exemplarisches Ergebnis einer Autokorrelation für eine Sinusfunktion und weißem Rauschen

den Signalen $f(t)$ und $f(t + \tau)$ nach und nach verloren. Man spricht hier auch von einem Gedächtnisverlust.

Der Vergleich der Autokorrelation untereinander zeigt außerdem, dass das System mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit (Abb. 3.45) einen schnelleren Gedächtnisverlust erleidet. Dies beweist, dass hier ein chaotisches Verhalten der wandnahen Grenzschicht vorliegt.

3.5.3 Zeitaufgelöste Frequenzanalyse

Hinter den Zeit-Frequenz-Analysen steht die Idee, zeitliche Veränderungen der Frequenz und damit eventuell verbundene Singularitäten zu detektieren, die in der gängigen Fourier-Transformation untergehen würden. Prinzipiell kann dies durch eine Stückelung der Frequenzuntersuchung erreicht werden.

Bei der Windowed- oder auch Short Term Fourier-Transformation (STFT) werden beispielsweise Zeitfenster (window) durch eine gaußartige oder sinusoidale Funktion $W(t - t')$ festgelegt [67]. t ist hierbei die Zeit im nichttransformierten Spektrum, t' die Anfangszeit eines jeden Fensters im transformierten. Die Berechnungsgleichung für die STFT lautet analog zur Fourier-Transformation [67].

$$STFT_f^w(t', \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(t) \cdot W^*(t - t')] e^{-i\omega t} dt \quad (3.15)$$

Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass nicht gleichzeitig Zeit und Frequenz (Heisenberg'sche Unschärferelation) angegeben werden können. Somit ist bei der STFT die Frequenzauflösung durch die Fensterbreite begrenzt: Bei geringen Fenstergrößen ist die Zeitauflösung gut, die der Frequenz jedoch schlecht, bei großen Fenstern geht die Zeitauflösung verloren, jedoch erhöht sich hier die Frequenzauflösung.

Einen anderen Ansatz verfolgt die Wavelet-Transformation. Hierbei reduziert sich der relative Fehler durch die Variation der Fenstergröße mit der Frequenz.

Bei großen Frequenzen kann somit eine genaue Zeitangabe, bei niedrigen Frequenzen eine genaue Frequenzangabe erreicht werden. Dazu wird die Funktion $f(t)$ mit einem Mutter-Wavelet $\Psi\left(\frac{t-\tau}{s}\right)dt$ multipliziert. Bei diesem handelt es sich um eine Funktion, die abhängig von der Translation τ (ein Parameter, der angibt, wie weit das Wavelet weiter zu verschieben ist), der Skala s (entspricht dem linearen oder logarithmischen Kehrwert der Frequenz ω) und von der Zeit t ist. Die Gleichung der Wavelet-Transformierten Welle Ψ lautet:

$$\Psi_f^\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot \psi\left(\frac{t-\tau}{s}\right) dt \quad (3.16)$$

3.5.4 Short-Term-Fourier Transformation (Windowed Fourier)

Für beide Messdatenanalysensysteme wurden Auswerteroutinen auf Basis von Labview (National Instruments) entwickelt. Im Verlaufe der STF-Transformation wurden für jede Messung Matrizen errechnet, deren Spektren im Folgenden diskutiert werden (Abb. 3.47 und 3.48).

Das mit einer Abtastfrequenz von 20 kHz aufgenommene Grenzstromrauschen wurden im Bereich von 1 - 2000 Hz analysiert und zweidimensional dargestellt. Die Amplituden zeichnen sich durch Färbung aus.

Bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten zeigen insbesondere niedrige Frequenzen eine große Amplitude, bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten verlagern sich die Maxima zu höheren Frequenzen (ca. 1000 Hz, Abb. 3.47). Das farblich gekennzeichnete Quadrat der Amplituden reicht bis in den Bereich von $10^5 \text{ mA}^2/\text{cm}^4$. Gleichzeitig zeigt diese zeitaufgelöste Form der Fourieranalyse, dass weder zu einem bestimmten Zeitpunkt ein gleiches Frequenzspektrum vorherrscht, noch dass die einzelnen Frequenzen zeitlich nacheinander erscheinen. Für das Modell bedeutet dies, dass zu jedem Zeitpunkt t viele

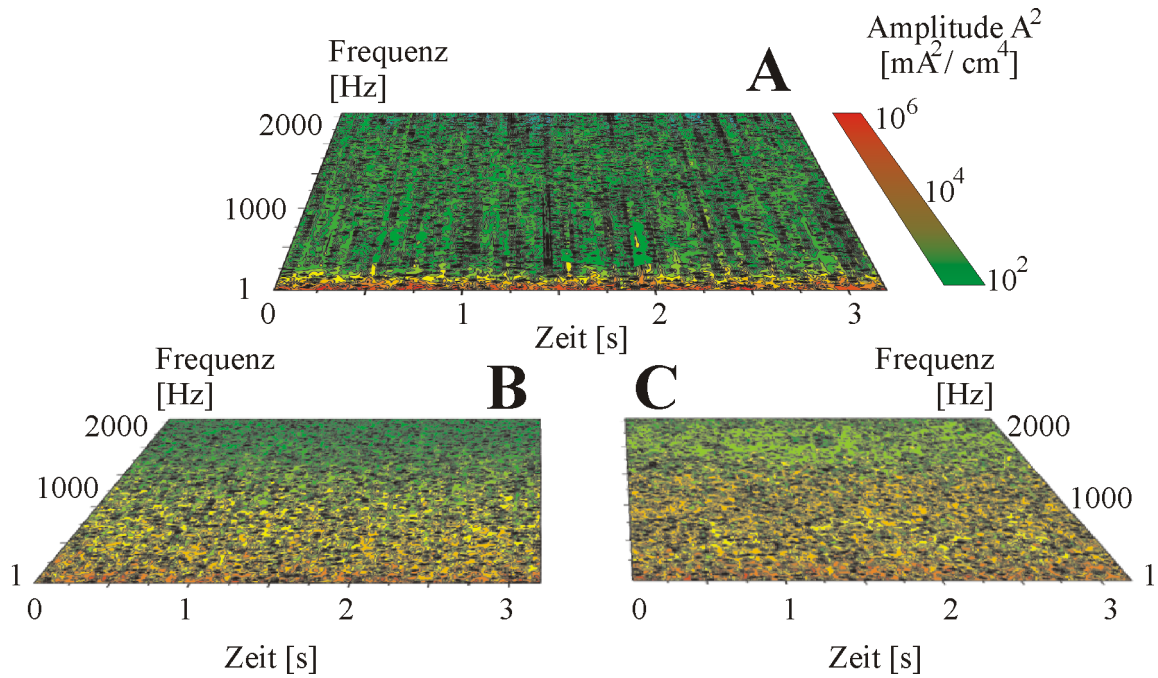


Abbildung 3.47: STF-Transformation des Messdatenrauschens im getauchten Jet: **A** $u = 3,3 \text{ m/s}$; **B** $u = 6,6 \text{ m/s}$; **C** $u = 10 \text{ m/s}$

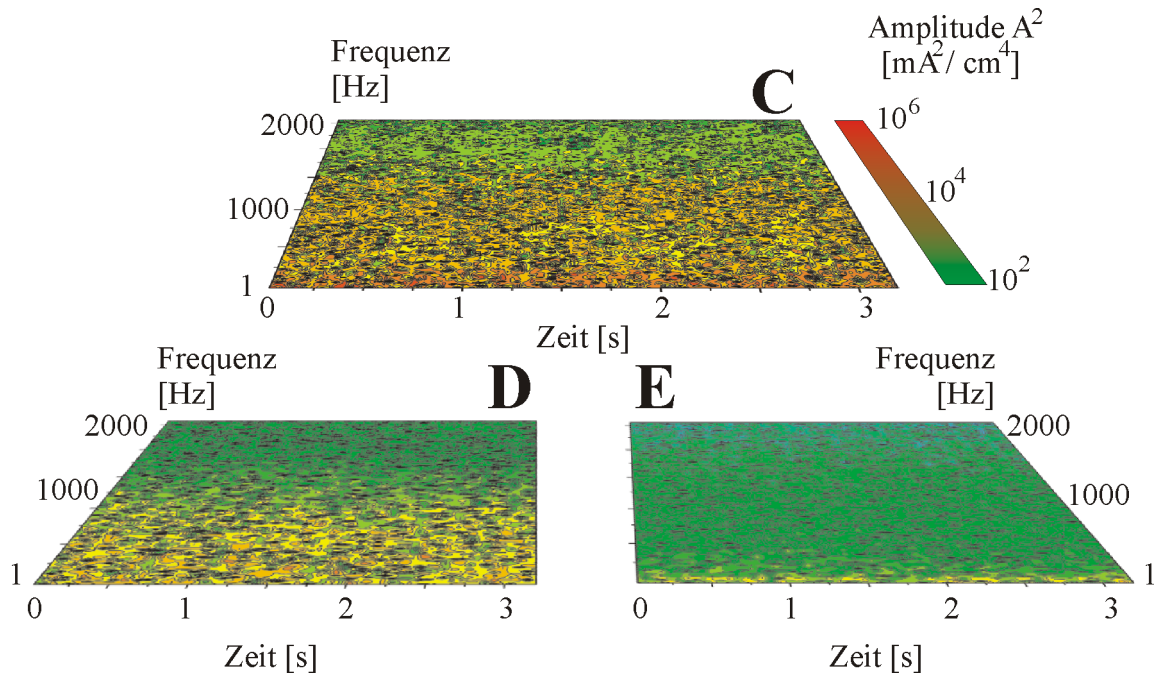


Abbildung 3.48: STF-Transformation des Messdatenrauschens im getauchten Jet bei Düsenaustrittsgeschwindigkeit $u = 10 \text{ m/s}$: **C** ohne Additiv; **D** mit 1 mM C-12 Quat (PEG); **E** 1 mM C-14-Quat

Turbulenzelemente zu einem momentanen Abbild der Strömungsverhältnisse beitragen, welches aber auf der Zeitskala keineswegs konstant ist (Abb. 3.49). Werden nun Additive zugesetzt, so ergibt sich im Falle des C-12 Quat(PEG)

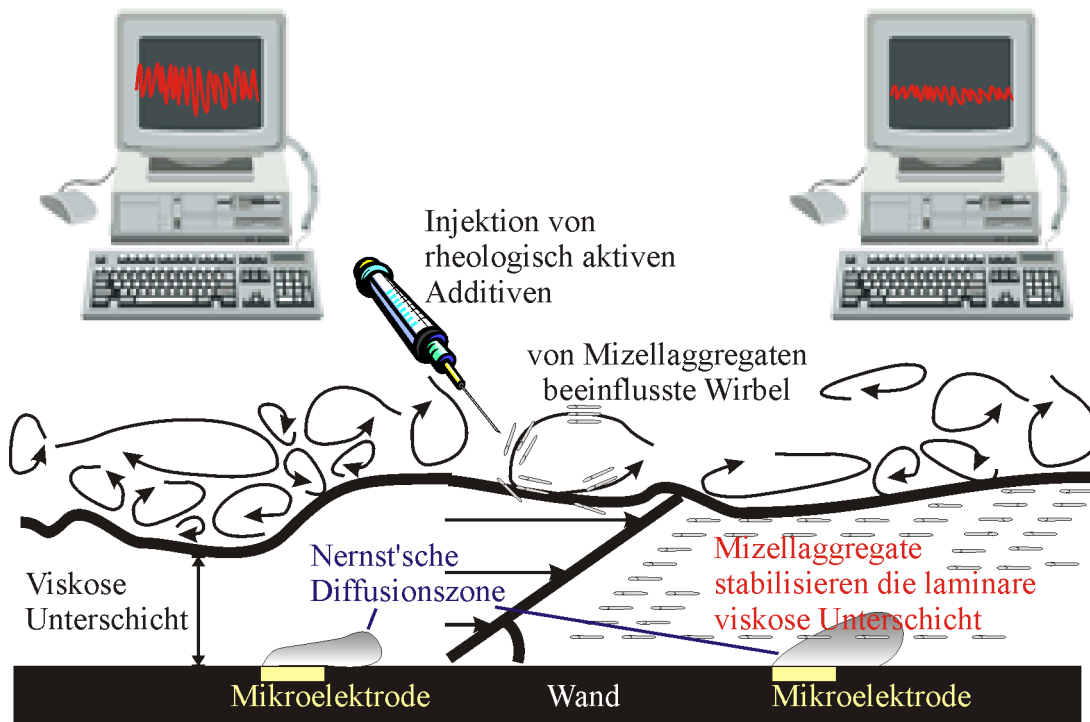


Abbildung 3.49: Überlagerung vieler Turbulenzelemente führt zu einem breiten zeitlich nicht konstanten Frequenzspektrum; Dämpfung wandnaher Turbulenzelemente durch Mizellaggregate

und des C-14-Quats eine deutliche Reduzierung der Amplituden. Bei C-14-Quat ist diese Tendenz erheblich stärker ausgeprägt (Abb. 3.48). Für das beschriebene Modell bedeutet dies, dass offensichtlich eine additivabhängige Dämpfung stattfindet. Spekulativerweise könnte durch die Bildung von scher-induzierten Strukturen den Turbulenzelementen Rotationsenergie entzogen werden [76]. Alternativ hierzu ist nachgewiesen worden, dass Mizellen sich in der ansonsten laminaren Grenzschicht in einer Ordnungsstruktur arrangieren (Abb. 3.49) [32, 47, 46], damit den Strömungseinschlag auf die Oberfläche dämpfen und die Strömung in der viskosen Unterschicht laminarisieren.

3.5.5 Wavelet-Transformation

Um die in den STFT-Analysen gewonnenen Erkenntnisse zu verifizieren wurden die Daten auch der Wavelet-Transformation unterworfen. Wie schon im Fall der STF-Transformation wurde hierfür eigens eine Untersuchungsroutine auf Basis von Labview 5.0 (National Instruments) entwickelt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.50 und 3.51 dargestellt. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit erscheinen die maximalen Amplituden bei immer höheren Frequenzen (1000-1500 Hz, Abb. 3.50). Diese Amplitudenmaxima können durch gezielte Zugabe von Additiven erheblich gesenkt werden (Abb. 3.50). Gleichzeitig existiert zu jedem Zeitpunkt ein breites Frequenzspektrum, welches allerdings auf der Zeitachse variabel ist; insgesamt verlaufen Wavelet- und Short-Term-Fourier-Transformation gleichartig und zeigen gleiche Tendenzen.

Fraglich bleibt allerdings, welche Auswirkungen die ermittelten Frequenzen und Amplituden besitzen. In den folgenden Kapiteln steht diese Frage im Zentrum des Interesses.

3.5.6 Numerische Simulation auf Basis der Wavelet-Analyse

In den vorherigen Kapiteln hat sich gezeigt, dass die Frequenzspektren mitunter starken Amplitudenfluktuationen unterliegen. Die Ergebnisse der Wavelet-Transformation zeigen ferner, dass auch bei hoher zeitlicher Auflösung keine diskreten Frequenzen zu erkennen sind. Deswegen werden auf Basis dieser breiten Frequenzspektren Simulationen durchgeführt. Ziel der Simulationen war es zu überprüfen, ob die erhaltenen Frequenzspektren Singularitäten hoher Intensität provozieren, die erheblich über das normale Stromrauschen heraus-

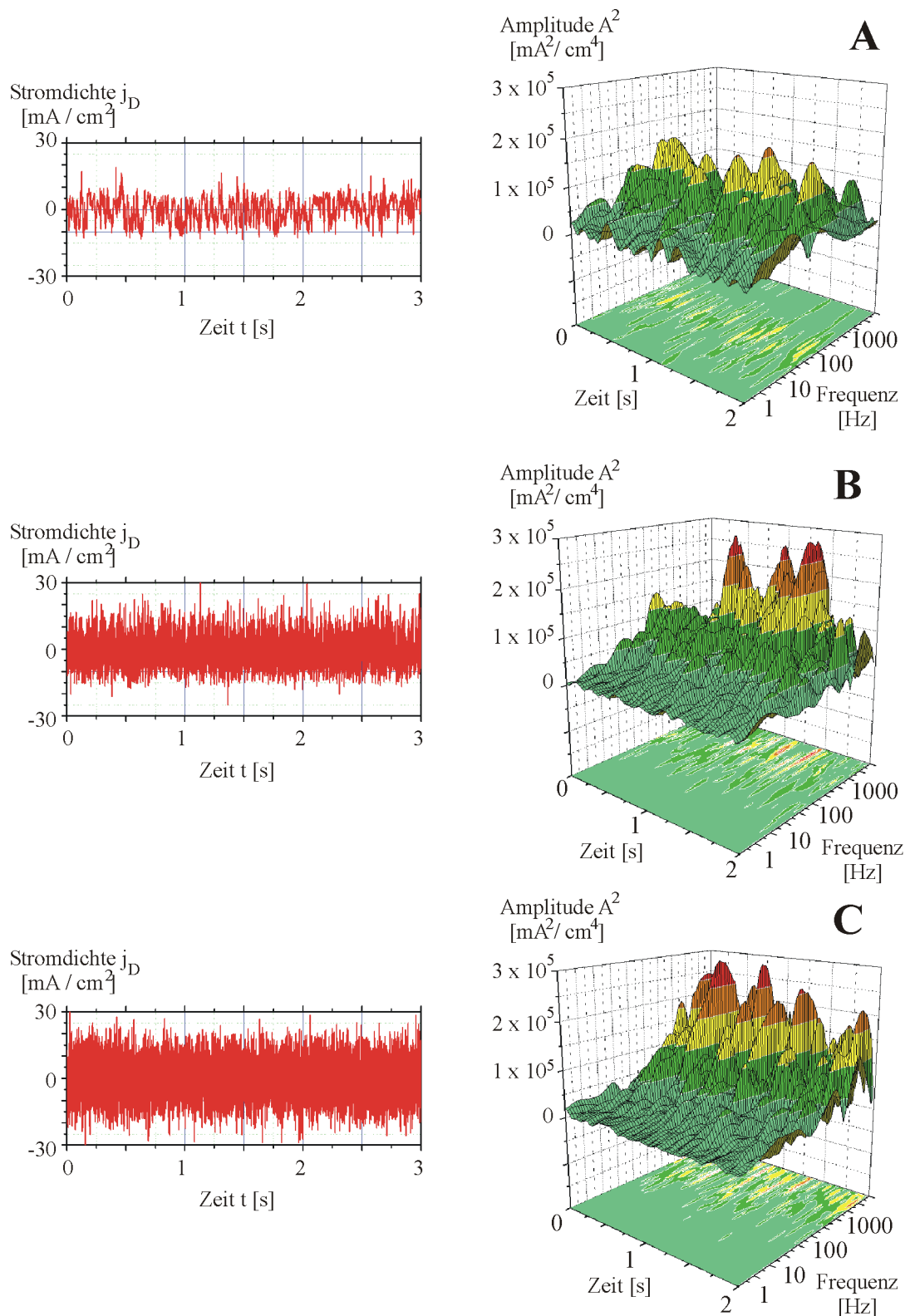


Abbildung 3.50: Wavelet-Transformation des Messdatenrauschens (links) im getauchten Jet: **A** $u = 3,3$ m/s; **B** $u = 6,6$ m/s; **C** $u = 10$ m/s

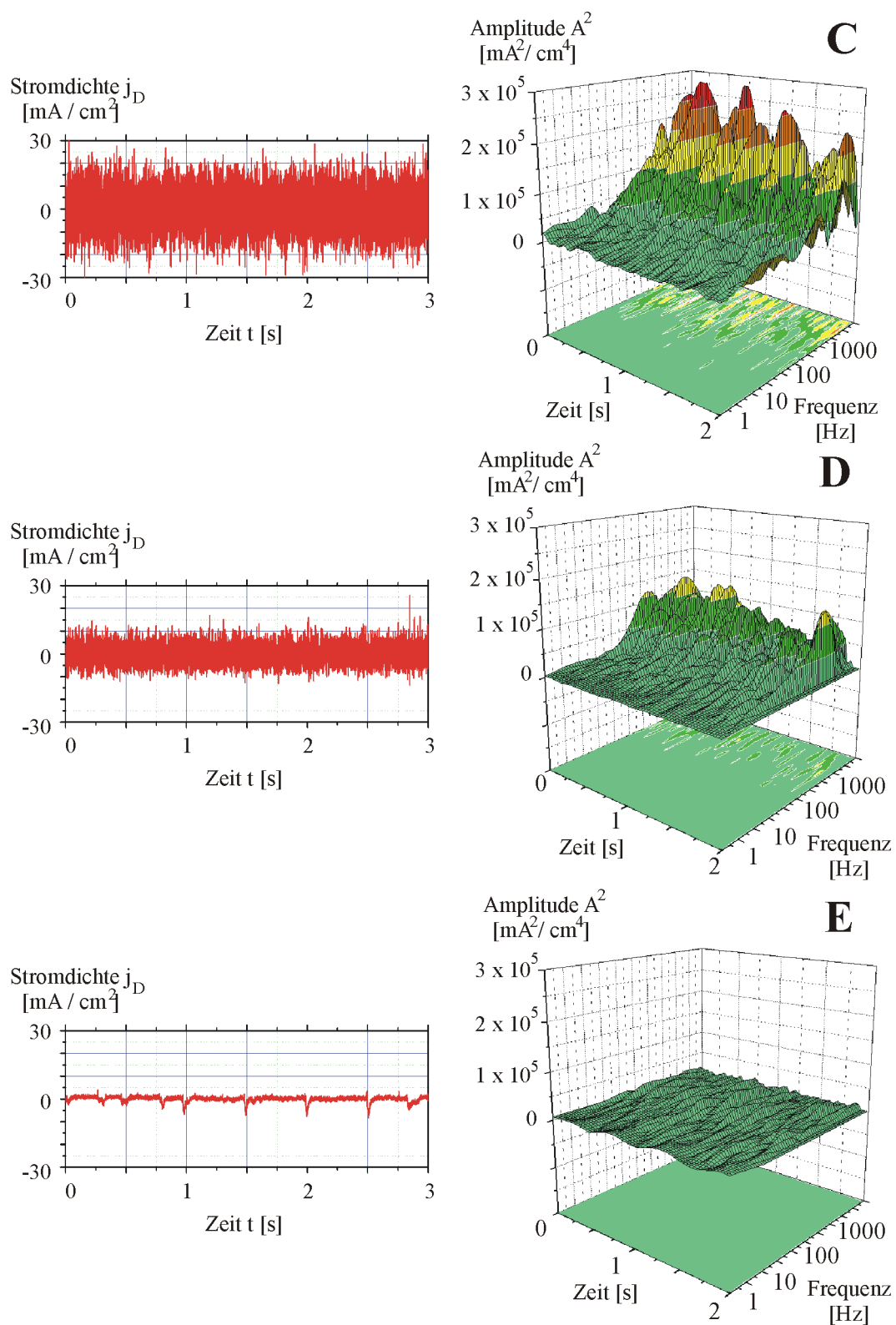


Abbildung 3.51: Wavelet-Transformation des Messdatenrauschens im getauchten Jet bei Düsenaustrittsgeschwindigkeit $u = 10$ m / s: **C** ohne Additiv; **D** mit 1 mMol / l C-12 Quat(PEG); **E** 1 mMol / l C-14-Quat

ragen. Hierzu wurden aus den erhaltenen Frequenzen Grenzstromdichten für einen Zeitpunkt t generiert und aufsummiert:

$$j_D = \sum_{\omega} A(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t)_{t0} \quad (3.17)$$

Um die zugehörige Amplitude und den Aufsummierungsbereich zu erhalten, wird eine Fläche aus der linearen Wavelet-Transformation ausgeschnitten (Abb. 3.52) und der Kurvenverlauf mittels eines Polynoms nachgezeichnet (Abb. 3.53). Das Polynom wird für die Amplitude A in die obige Formel eingesetzt. Der Aufsummierungsbereich wird so definiert, dass sich in diesem alle Frequenzen mit relevanten Amplituden wiederfinden (z.B. 1 - 2200 Hz, vgl. Abb. 3.51).

Entsprechend Gleichung 3.17 und der berechneten Funktion für die Amplituden wird in einem Bereich von 1 - 2200 Hz aufsummiert. Diese Prozedur wird für eine große Anzahl von Zeitpunkten in kleinen Schrittweiten (hier 1 / 250000 s) wiederholt. Das Resultat dieser Berechnung ist in Abb. 3.54 dargestellt. Der Graph zeigt ein signifikantes Maximum in der Umgebung um $t = 1$ s. Dieses Maximum überragt das *normale* Rauschen um Größenordnungen; das Maximum liegt bei ca. 550.000 mA/cm². Dieses Phänomen tritt reproduzierbar stets bei ganzzahligen Zeitabständen auf. Die Bedeutung dieses Peaks erschließt sich aus der y-Achse. Bei den Berechnungen handelt es sich prinzipiell um Rückberechnungen von Messdaten auf Basis der Wavelet-Transformation. Demzufolge entspricht die y-Achse einer Stromdichte und damit einer Wellenerscheinung in der viskosen Unterschicht. In Anlehnung an die Untersuchungen zu ozeanischen gigantischen Wellenerscheinungen [5, 9, 15, 6, 105] werden diese Erscheinungen im Folgenden als *Freak-Wave* bzw. *Rougue-Wave* [37, 63, 64] bezeichnet.

Eine konstruktive Überlagerung einzelner wandnaher Turbulenzelemente führt kurz vor bzw. hinter dem Zeitpunkt $t = 1$ (oder auch ganzzahligen Viel-

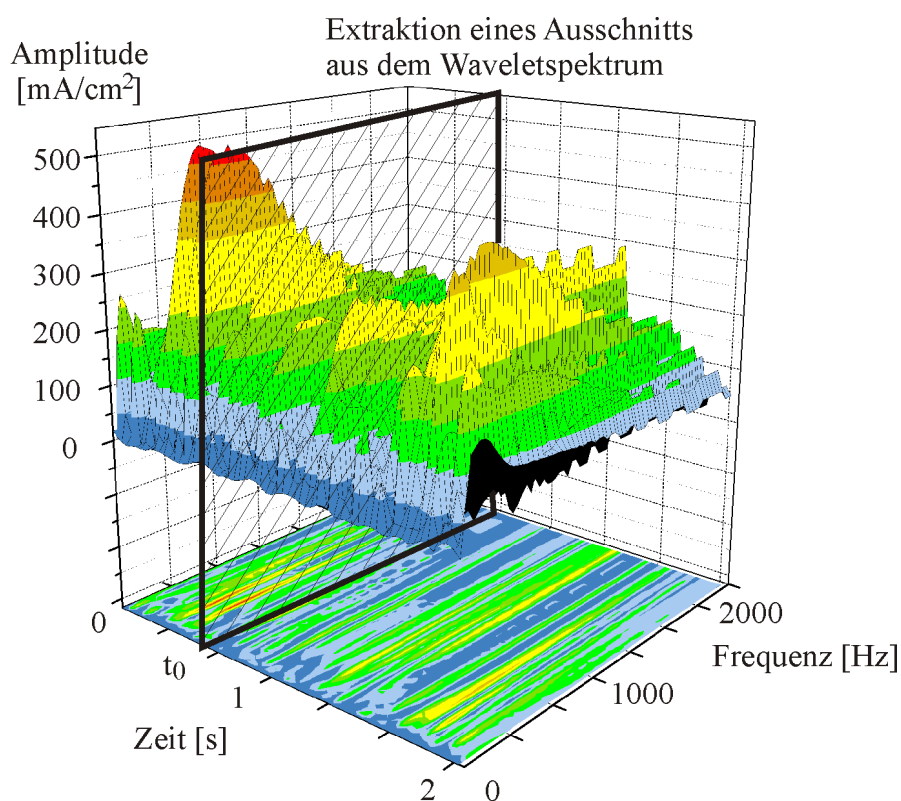


Abbildung 3.52: Lineare Wavelet-Transformation eines Datensatzes bei 10 m/s (Hexacyanoferrat(II/III)-System) mit Schnittebene für die Modellierung

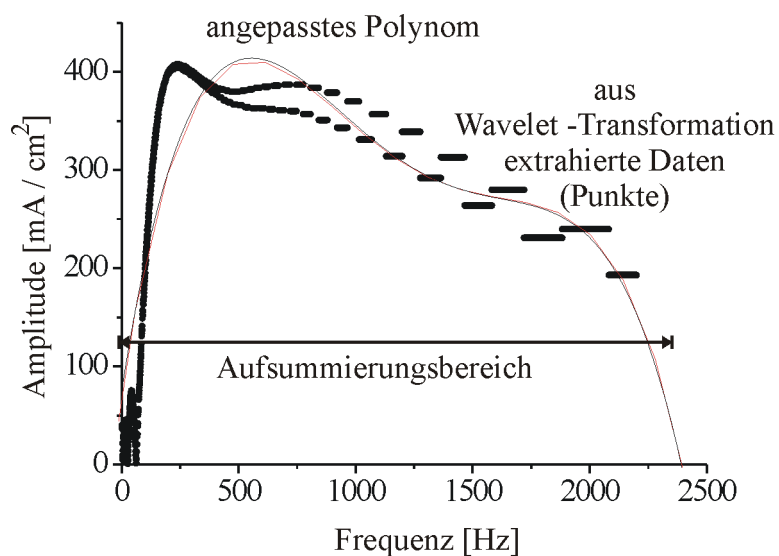


Abbildung 3.53: Anpassung eines Polynoms 4. Grades an den Wavelet-Verlauf

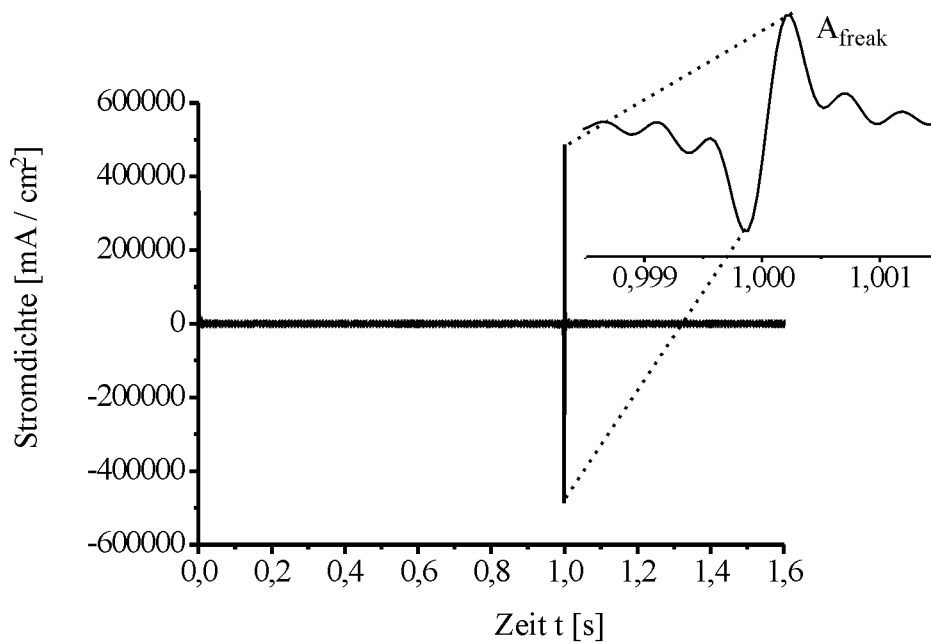


Abbildung 3.54: Simulation der Stromdichte auf Basis des Wavelet-Transformationsdatensatzes mit Einphasung im Bereich um $t = 1$ s

fachen von 1) zu einem gigantischen Maximum bzw. Minimum. Dies zeigt, dass offensichtlich bei den gegebenen Frequenzen und einer fatalen Strömungskonstellation gemäß Gleichung 3.13 ein gravierender Energieübertrag auf die Oberfläche möglich ist. Fraglich ist, welche Auswirkungen dieses Ereignis auf die Oberfläche haben kann.

3.5.7 Freak-Wave in viskoser Unterschicht

Für die weitere Betrachtung wird die Grenze der viskosen Unterschicht zur turbulenten Zone als wellig betrachtet. Unabhängig von der Tatsache, ob Turbulenzelemente selber in viskoser Unterschicht und Diffusionsgrenzschicht

vorhanden sind, sollten durch die Freak-Wave große Energieübertragungen möglich sein (Abb.: 3.55).

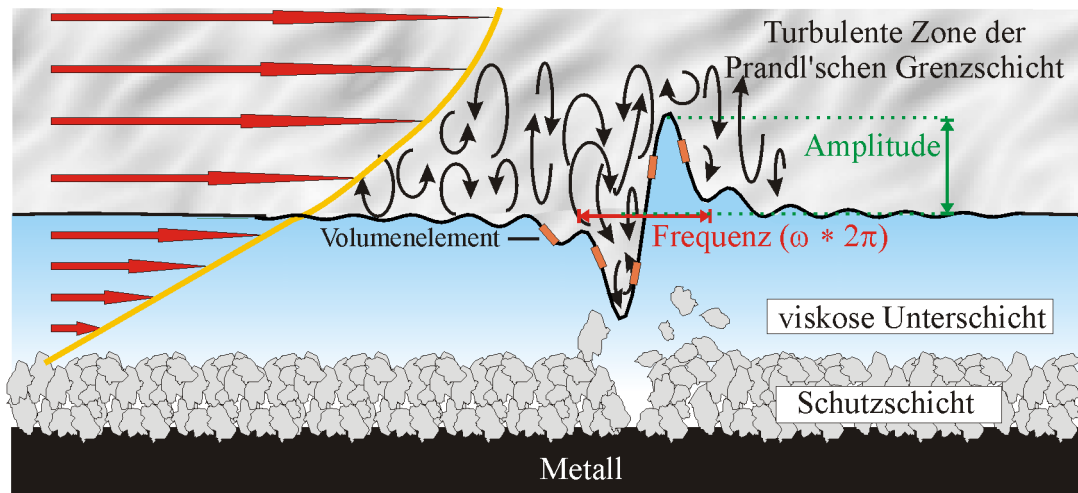


Abbildung 3.55: Modell zur Impulsübertragung der Freak-Wave auf eine schutzschichtbehaftete Oberfläche

Mit Hilfe von Gleichung 3.18 können die übertragenen Energien bestimmt werden [38, 24].

$$w = \frac{dE}{dV} = \frac{1}{2} \rho \cdot A^2 \omega^2 \quad (3.18)$$

Die Energiedichte w besitzt die Einheit eines Druckes (Pascal). Ein Messgrößenvergleich ergibt, dass Energiedichte und Schubspannung die gleichen Einheiten besitzen. Deswegen können entsprechend der Gleichungen von Leveque, Deslouis und Tribollet (Gl. 2.45) und der Kalibrierung bei den gemittelten Schubspannungen (Gl.: 3.12, S. 77) die Energiedichten der Fluktuationen bestimmt werden (Abb. 3.56). Für den in Abb. 3.54 geschilderten Fall (Maximum ca. 550.000 mA / cm²) ergeben sich Energiedichten von ca. 4 GPa (vgl. Abb. 3.58), die ausreichend sind, um Eisencarbonatdeckschichten auf Stahl in CO₂-Systemen zu zerstören (Bruchspannungen $\sigma_y = 1400$ MPa an Eisencarbonateinkristallen abgeschätzt bzw. 100 MPa an realen Deckschichten gemessen [82, 84]).

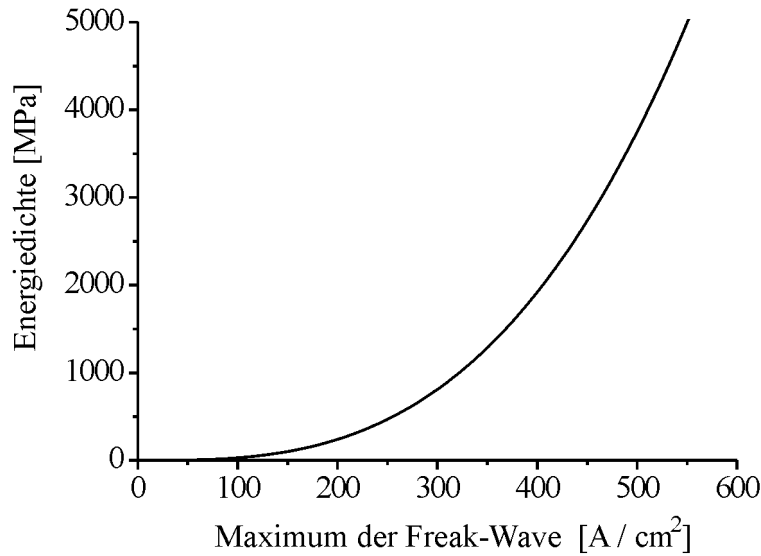


Abbildung 3.56: Kalibrierung der Schubspannungen bzw. Energiedichten für die Freak-Wave-Maxima, basierend auf Gl.: 3.12 (S. 77)

Damit ergibt sich ein zeit- und messsystemabhängiges Gesetz, welches quantitativ die maximal mögliche übertragene Energiedichte und Schubspannung beschreibt:

$$w_{freak} = \tau_{freak} = K_{Red/Ox} \cdot \dot{j}_{D,freak}(t)^3 \quad (3.19)$$

Mit $K_{Red/Ox} = K_{Hex}$ (Gl.: 3.12, S.77) gilt:

$$\tau_{freak} = K_{Hex} \cdot \left(\sum_{\omega} A(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t_{freak}) \right)^3 \quad (3.20)$$

Damit wird Gleichung 2.46 durch eine zeitabhängige Komponente ergänzt.

Bruchspannungen und Schubspannung können so miteinander korreliert werden. Übersteigt die Energiedichte der Freak-Wave die Bruchspannung so wird SILK initiiert, ist sie geringer, so bleibt die Deckschicht stabil.

Konsequenterweise stellt sich nunmehr die Frage nach den Additiveinflüssen. Die Wavelet und Fouriertransformationen haben gezeigt, dass sich das Fre-

quenzspektrum bei Vorhandensein von Additiven erheblich ändert. Somit ist auch mit Effekten bezüglich des sog. Freak-Wave Maximums zu rechnen. Hierzu werden wie vorher beschrieben die linearen Wavelet-Transformationen entwickelt, ein Ausschnitt des Wavelet-Spektrums durch ein Polynom angenähert und daraus eine Zeitreihe entwickelt. Die Ergebnisse der Simulationen finden sich in Abb. 3.57. Die berechneten Stromdichtemaxima unterscheiden sich erheblich in der Höhe. C-12 Quat(PEG) reduziert das Maximum um etwa 50 %, C-14 Quat sogar um fast 90 %. Die Auswirkungen auf die übertragbaren Energiedichten sind in Abb. 3.58 dargestellt. Ohne Additive sind die übertragenen Energien problemlos in der Lage, die Deckschichten zu zerstören.

Wird C-12 Quat(PEG) als Additiv hinzugegeben, reduzieren sich zwar die übertragenen Energiedichten drastisch, dennoch sind diese groß (ca. 300 MPa) genug, um zumindest die experimentell ermittelte Bruchspannung (ca. 70 - 100 MPa [82, 84]) aufzubringen. Folglich ist auch hier mit Erosionskorrosion zu rechnen.

C-14 Quat zeigt erwartungsgemäß die größte Reduktion der Energieübertragung. In der dargestellten Zeitreihe ist das Maximum maßstabsbedingt nicht mehr visualisierbar. Dennoch ist die übertragene Energiedichte mit ca. 5-6 MPa nicht zu vernachlässigen, da hier durch wenige Einschläge eine Ermüdung der Deckschicht, so wie sie SCHMITT UND BOSCH formulierten, denkbar ist [78].

Grundsätzlich sollten sich solche Singularitäten auch in den Rohdaten wieder spiegeln, da die Messtechnik dies bei einer Aufzeichnungsfrequenz von 200 kHz erlauben würde. Allerdings kann die Mikroelektrode eine solch kurzfristige und dramatische Fluktuation des Grenzstroms nicht bewältigen, da damit der Widerstand der Lösung quasi auf das Niveau eines metallischen Leiters sinken würde. Somit wird es auch in Zukunft nur schwer möglich sein, eine solche Freak-Wave direkt zu identifizieren.

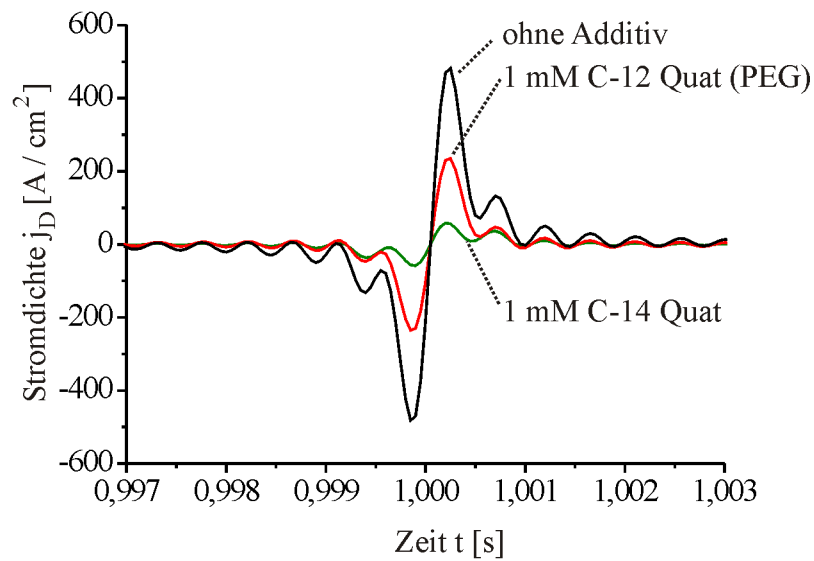


Abbildung 3.57: Stromdichten an den Freak-Wave-Maxima mit und in Abwesenheit von Additiven, Jetgeschwindigkeit $u = 10 \text{ m/s}$; gemittelte Schubspannung $\overline{\tau_w} = 90 \text{ Pa}$

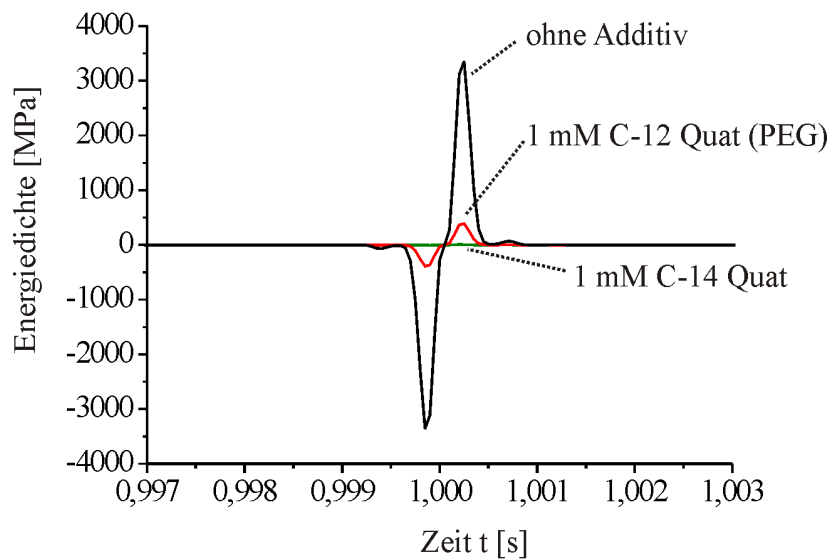


Abbildung 3.58: Energiedichten an den Freak-Wave-Maxima mit und in Abwesenheit von Additiven, Jetgeschwindigkeit $u = 10 \text{ m/s}$; gemittelte Schubspannung $\overline{\tau_w} = 90 \text{ Pa}$

3.5.8 Entwicklung der Freak-Wave

Bislang wurden Strömungssituationen auf Basis von Messdaten analysiert. In diesem Kapitel soll nun prinzipiell untersucht werden, wie es zu einer solchen Freak-Wave kommt. Hierzu wurde ein Frequenzspektrum (1 bis 5000 Hz) gewählt, in dem jede Amplitude gleich 1 gesetzt wird (Abb. 3.59). Dadurch

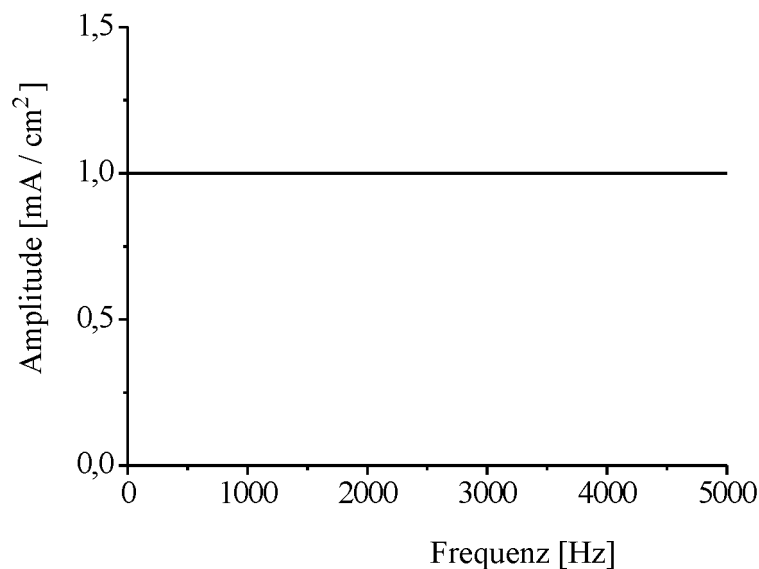


Abbildung 3.59: Vorgegebene Amplitudenverteilung für die Freak-Wave Simulationen; alle Amplituden werden für die Simulationen gleich 1 gesetzt

wurde gewährleistet, dass sämtliche Frequenzen bei den Berechnungen den gleichen Stellenwert besitzen. Auf Basis dieses Frequenzspektrums wurden zwei Simulationsalgorithmen entwickelt, die aufzeigen sollen, ob für die Entstehung der Freak-Wave alle oder nur einige Frequenzen verantwortlich sind.

- Im ersten Algorithmus werden, angefangen von sehr kleinen Frequenzbändern (1 - 100 Hz), schrittweise immer größere Frequenzberei-

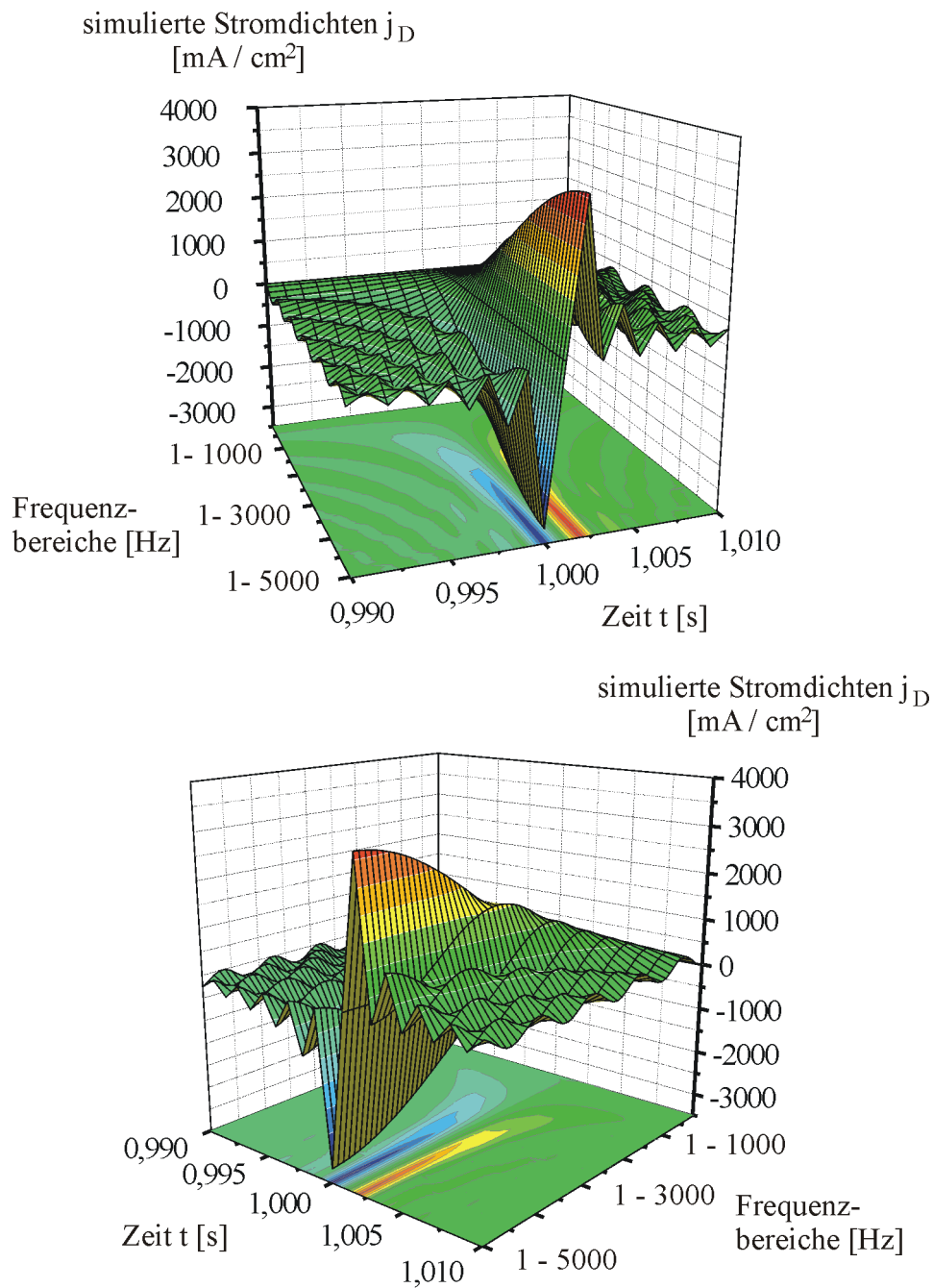


Abbildung 3.60: Entwicklung der Freak-Wave mit immer größer werdendem Frequenzbereich; Ansicht aus zwei verschiedenen Perspektiven

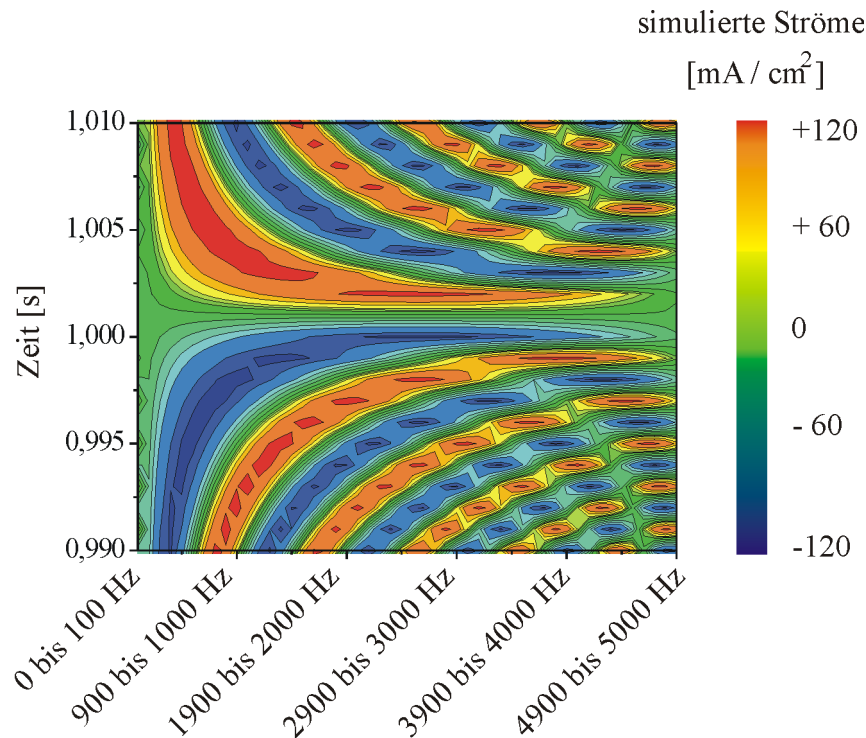


Abbildung 3.61: Observation einzelner Frequenzbereiche

che (bis zu 1 - 5000 Hz) simuliert und die Ergebnisse in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt.

- Der zweite Algorithmus beschränkt sich auf eng limitierte Frequenzbereiche, d. h. es werden beispielsweise Frequenzbänder von 1 bis 100 Hz mit denen von 3000 bis 3100 Hz verglichen.

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in den Abbildungen 3.60 und 3.61 dargestellt. Es wird deutlich, dass allein auf Basis der Frequenzbereiche, in denen die wandnahen Strömungsfluktuationen ermittelt werden konnten, sich zwangsläufig diese Freak-Wave in Form einer Singularität entwickelt. Dabei wird das Maximum umso höher und schärfer, je größer der Frequenzbereich wird. Allerdings führt die Erweiterung des Frequenzbereiches zu der Annäherung an einen Grenzwert (Abb. 3.60). Bei einem gleichmäßigen Spek-

trum, wie es hier modellhaft eingesetzt worden ist, übersteigt die Freak-Wave die Amplitude der einzelnen Frequenz um das bis zu 3000-fache. In der Umgebung der Singularität ist eine erhöhte Rauigkeit der Wellen zu erkennen, die jedoch auch erhebliche Höhen erreichen können.

Die Observation einzelner kleiner Frequenzbereiche (Abb. 3.61) verfestigt diese Eindrücke. Frequenzen oberhalb von 4000 Hz tragen nur noch minimal zur Ausbildung der Freak-Wave bei, da die hochfrequenten Wellen sich gegenseitig auslöschen. Dies erklärt den Grenzwert in Abb. 3.61. Bei niedrigeren Frequenzen ist ein breites Maximum zu erkennen, dass mit Auswahl eines höheren Frequenzbereichs immer mehr Steilheit gewinnt (bis ca. 3500 Hz).

Für die Strömungsmessungen bedeutet dies, dass eine Freak-Wave bei den ermittelten Frequenzen zwangsläufig auftritt und es sich hierbei nicht um ein Messartefakt handelt. Gleichzeitig sind die wichtigsten Frequenzen im Bereich bis zu 3500 Hz zu suchen.

3.6 Elektrochemische Messungen im Mikrokanal

Bislang wurde mit der Jet-Apparatur ein bekanntes, rechnerisch zugängliches System betrachtet. Da es sich bei den betrachteten rheologischen Zusammenhängen um die Schnittstelle Wand / Flüssigkeit handelt, wurde innerhalb dieser Arbeit auch ein System untersucht, in welchem Wandeffekte eine zentrale Rolle spielen: *der Mikroströmungskanal*.

Mikrokanäle und Mikroreaktoren spielen in der Chemie- und Biotechnologie eine immer größere Rolle. So führt der Einsatz von Mikroreaktoren in der Ethylenoxidherstellung zu einem enormen Zuwachs an Selektivität, bei gleichzeitiger Reduzierung der Kosten (z.B. durch höhere Reaktionstemperaturen [54]). Auf Mikrotechnologie basierende Wärmetauscher zeigen einen um Größenordnungen besseren Wärmetransfer als klassische makroskopische Wärmetauscher [54]. Grund für diese außergewöhnlichen Eigenschaften ist, dass sich jedes Fluidteilchen immer in Wandnähe befindet. Bislang wurden die Vorgänge innerhalb von Mikrokanälen durch modifizierte makroskopische Gesetze angenähert. Innerhalb dieses letzten Teils der Arbeit wird die in der Jetzelle bewährte Mikroelektrodenteknologie zum Studium von Strömungen in Mikrokanälen eingesetzt.

3.6.1 Erstellung der Mikrokanäle

Für die Grenzstrommessungen in Mikrokanälen mussten die gängige Mikrosystemtechnologie und die Mikroelektrodenarrays in geeigneter Form kombiniert werden. Hierbei bot sich insbesondere die Foturanglas-Technologie an [34, 17, 18]. FoturanglasTM ist ein fotosensitives Glas, das sich hervorragend für die Erzeugung von Mikrostrukturen eignet [26, 25]. Dieses Material vereinigt Glaseigenschaften (Transparenz, Härte, chemische und thermische Re-

sistenz [8, 33]) und die Möglichkeit sehr feine Strukturen im Mikrometerbereich mit sehr hohem Aspektverhältnis (Lochtiefe / Lochbreite) zu erzeugen. Prozessierbar sind hier Strukturen bis $25\ \mu\text{m}$ bei Wandrauigkeiten von etwa $1\ \mu\text{m}$. Wie schon bei der Beschreibung der Prozessierung der Silizium-Wafer wird auch hier zunächst eine kurze Übersicht über die Prozessschritte gegeben⁵ (Abb. 3.62) :

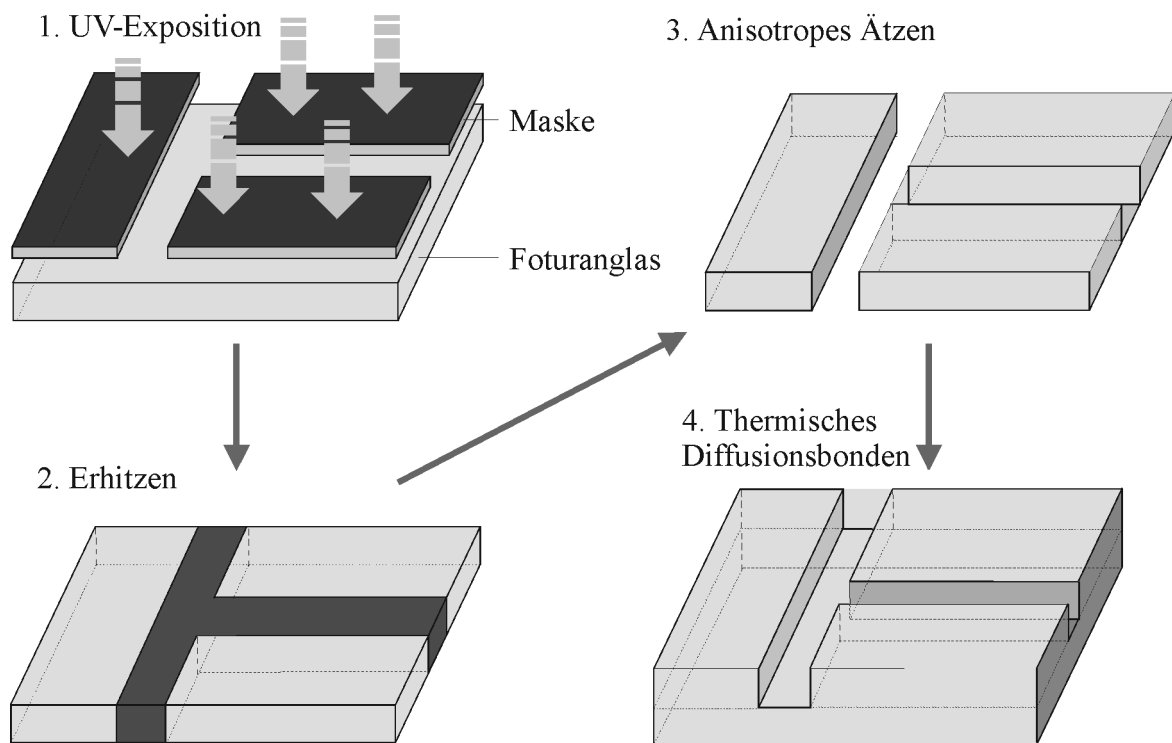


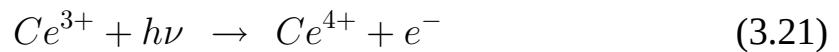
Abbildung 3.62: Technologische Schritte zur Erstellung der Mikrokanäle [53]

UV-Belichtungen des Foturanglases

Das Spezialglas wird mit UV-Licht der Wellenlänge 290 - 330 nm durch eine Maske belichtet (Abb. 3.62, 1. Schritt). Dies ist bis zu Materialdicken von 2

⁵Die genauen Prozessparameter sind Eigentum der Mikroglas GmbH

mm möglich. Der hier zu strukturierende Glaswafer besaß eine Dicke von 1 mm. Damit war eine Leistungsdichte von 2 J/cm^2 ausreichend, um die Foturanplatte zu strukturieren. Die durch die Belichtung provozierten chemischen Vorgänge innerhalb des Glases werden in den folgenden Gleichungen geschildert.



Die im Glas befindlichen $\text{Ce}(3+)$ -Ionen werden durch die Bestrahlung mit UV-Licht zu $\text{Ce}(4+)$ oxidiert. Das freiwerdende Elektron reduziert die im Glas befindlichen Silberionen.

Tempern

Durch den Prozessschritt der UV-Belichtung werden Silberatome in den belichteten Bereichen gebildet. Während des Temperprozesses bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C (vgl. Abb. 3.63) kristallisiert das Glas um die Silberkeime aus (Abb. 3.62, 2. Schritt)

Ätzen

Die kristallinen Bereiche zeigen beim Ätzen in 10%iger Flusssäure bei 25°C eine bis zu 20-fache Ätzrate gegenüber nicht belichteten glasigen Bereichen. Damit ist diese Form des strukturierenden Ätzens in hohem Maße anisotrop.

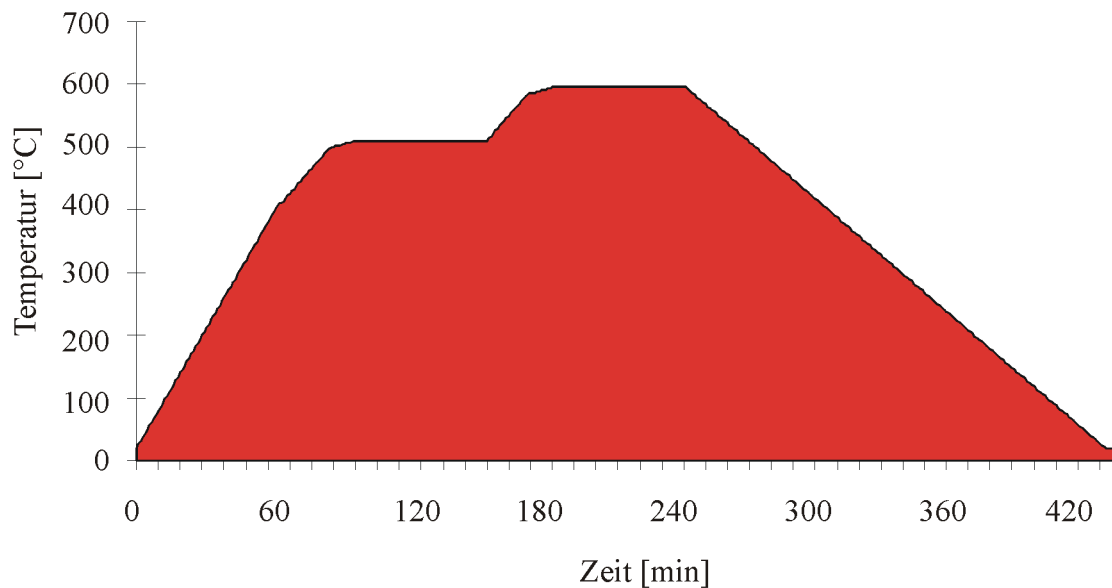


Abbildung 3.63: Temperaturprogramm für den Temperprozess [53]

Thermisches Bonden der Anschlussstrukturen

Um aus den zunächst zweidimensionalen Strukturen ein dreidimensionales Kanalsystem zu entwickeln, werden unterschiedlich gestaltete Schichten prozessiert (vgl. Abb. 3.64).

Die größeren Kanalzuführungen werden thermisch miteinander verschmolzen (Abb. 3.62). Diese Methode ist allerdings nur für relativ große Strukturen applizierbar, da hier während des thermischen Bondprozesses Unebenheiten entstehen.

Um die Glaselemente miteinander zu verschmelzen, mussten diese aufeinander positioniert werden. Hierzu wurde die glatte Glasoberfläche mit einem Tropfen Wasser benetzt und die zweite bzw. die dritte Schicht aufgelegt (Abb. 3.64, obere drei Schichten). Die Adhäsionskräfte des Wassers erlaubten noch geringe Verschiebungen in der Ebene. Die positionierte Glaseinheit wurde dann im Ofen verschmolzen.

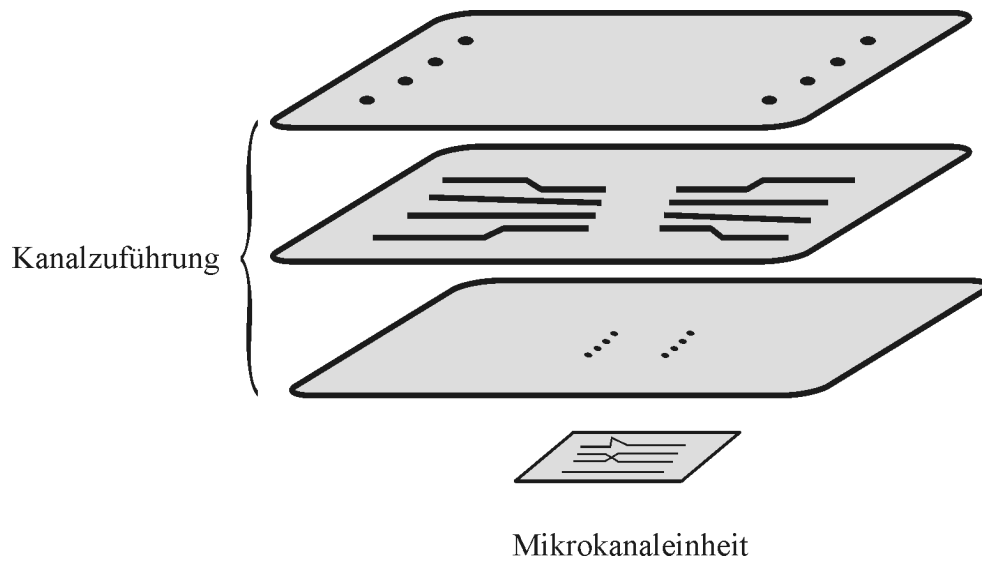


Abbildung 3.64: Ebenen der Mikrokanaleinheit

Kleben der Mikrostruktur

Bevor die Verbindung der Zuleitung zum eigentlichen Mikrokanal erstellt werden konnte, musste die thermisch gebondete Zuleitungseinheit zunächst mikropoliert werden. Die Verbindung zwischen Glaschip und Zuleitung erfolgte durch UV-härtenden Klebstoff (Vitalit 1558, Fa. Elosol). Hierzu wurde der mikrostrukturierte Chip auf eine dünn mit Klebstoff befilmte glatte Glasplatte gegeben (Abb. 3.65).

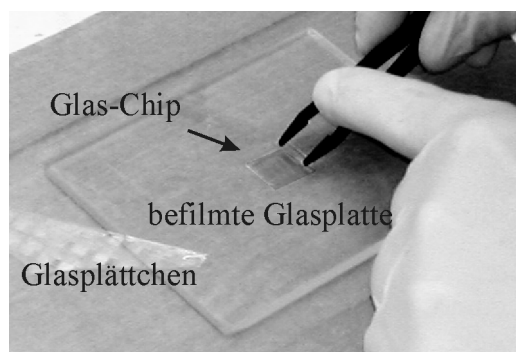


Abbildung 3.65: Befilmung des Glasstücks mit UV-härtendem Klebstoff

Mit einem feinen Glasplättchen konnte so der Kleber herangeschoben werden, der den Kanalchip anschließend unterwanderte. Der befilmte Chip wurde von der Glasplatte abgehoben und auf die größeren, gebondeten Strukturen aufgesetzt und unter einem Lichtmikroskop positioniert. Die Klebeverbindung wurde dann unter UV-Licht ca. 5 min ausgehärtet.

Zum Aufkleben des auf einer Platine kalt gebondeten Mikroelektrodenarrays wurde der Vorgang wiederholt (Abb. 3.66).

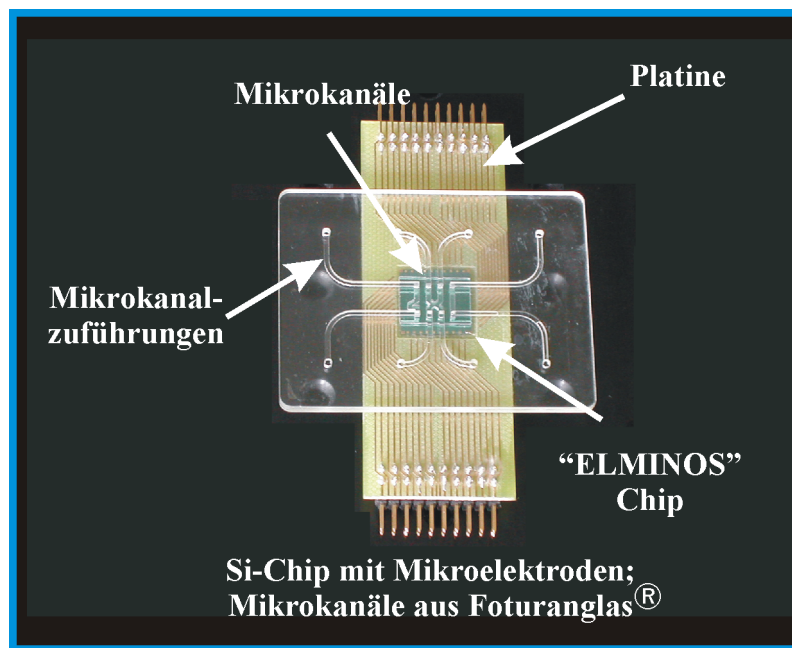


Abbildung 3.66: Mikroströmungskanal auf Si-Mikroelektrodenarray

3.6.2 Experimentelles

Systematik des Messaufbaus

Für die Messungen in den Mikroströmungskanälen wurde das gleiche Chip-layout benutzt wie im Falle der Jet-Apparatur. Es stehen pro Chip 20 in den Kanälen liegende Mikroelektroden mit einem Durchmesser von $15\ \mu\text{m}$ zur

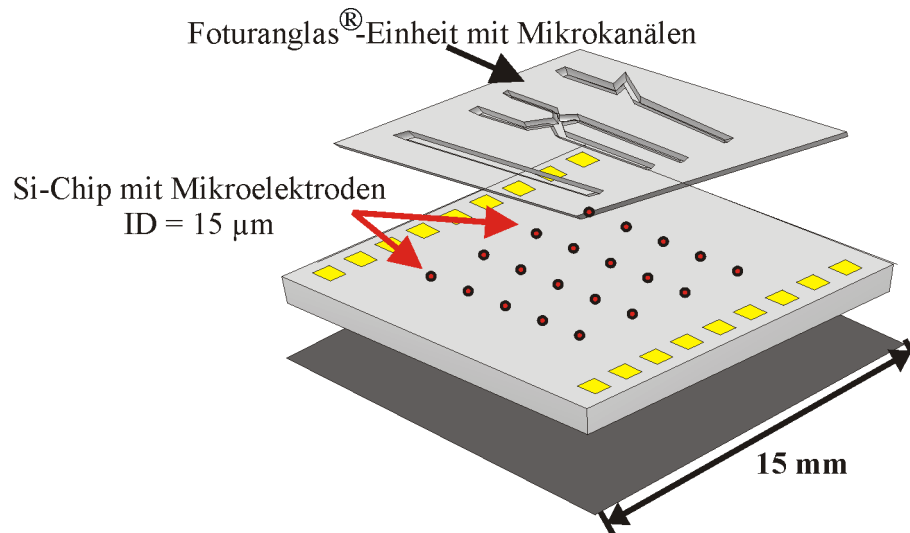


Abbildung 3.67: Layout des Kanals und Sensorchips

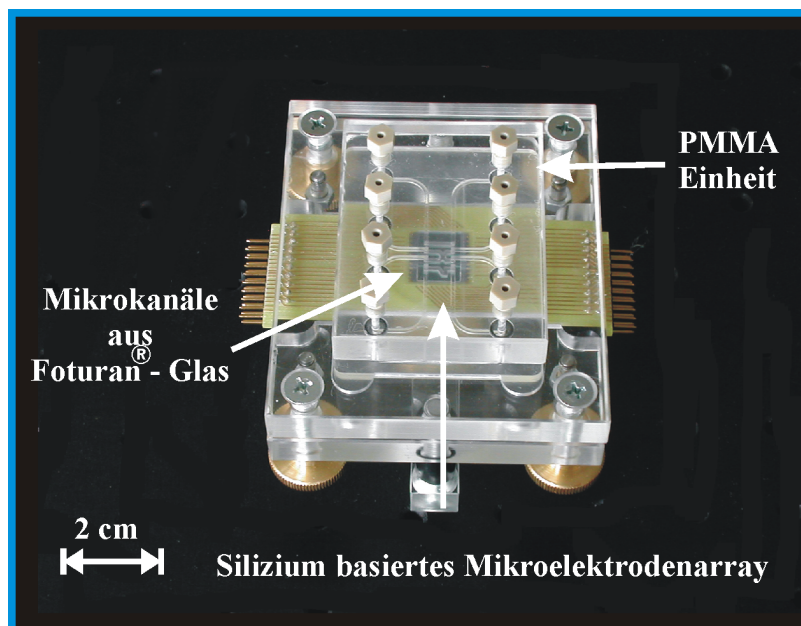


Abbildung 3.68: Mikroströmungskanal in Plexiglas Messzelle

Verfügung, die einzeln kontaktiert werden konnten. Die aufgeklebten Mikrokanäle besitzen Kanäle mit Randmaßen von 1000 x 1000, 500 x 500 und 100 x 1000 μm^2 . Die Anordnung und Geometrie der Kanäle sowie die Lage der Elektroden sind aus Abbildung 3.67 zu entnehmen. Die geklebte Chipereinheit wurde in eine eigens entwickelte Plexiglasform gelegt (Abb. 3.68) und samt Potenziostaten in einem Faraday-Käfig positioniert. Wie schon in der Jet-Apparatur erfolgte die Messung potenziostatisch über ein Drei-Elektroden System (Abb. 3.69). Der Flüssigkeitsstrom wird durch eine Spritzenpumpe (Perfusor, Braun Melsungen) erzeugt. Die Messlösung entsprach dem schon in der Jet-Apparatur eingesetzten Hexacyanoferrat(II/III)-System (vgl. Tab. 3.6). Die übrigen Versuchsparameter sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Parameter für die Versuche im Mikroströmungskanal

Versuchstemperatur	25°C
vorgewähltes Potenzial	- 100 mV _H
Gegenelektrode	Platindraht ID 0,5 mm
Referenzelektrode	Ag/AgCl Glaselektrode
Additive	C-12 Quat (PEG) C-14 Quat

Tabelle 3.9: Physikalische Daten der Messlösung (Hexacyanoferrat(II/III), vgl. Tab. 3.6, S. 64) [29, 30]

Dichte	1,053 g/ml
kin. Viskos.	$1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatur	$20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

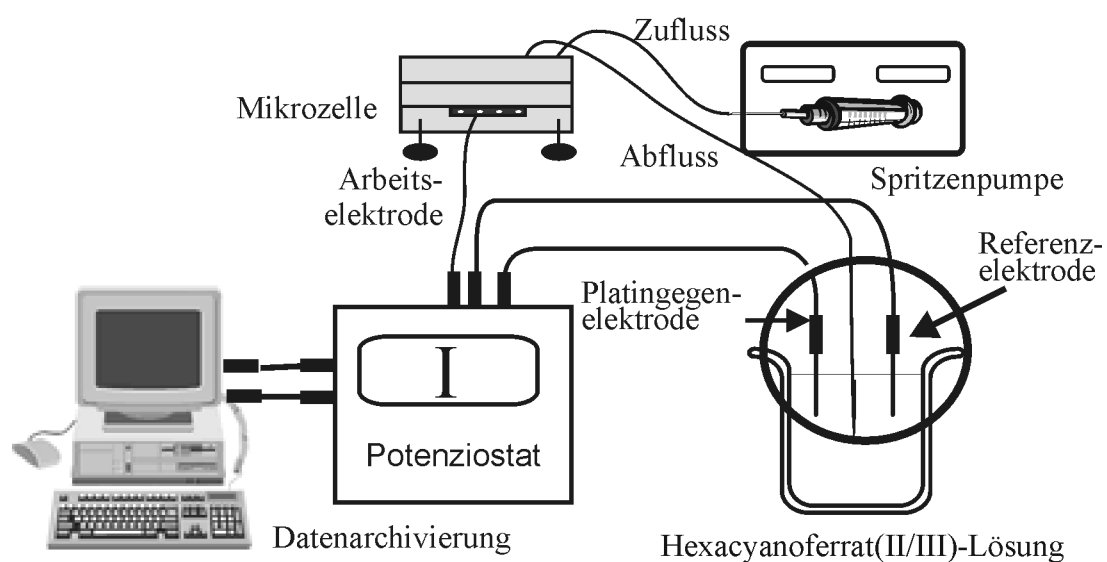
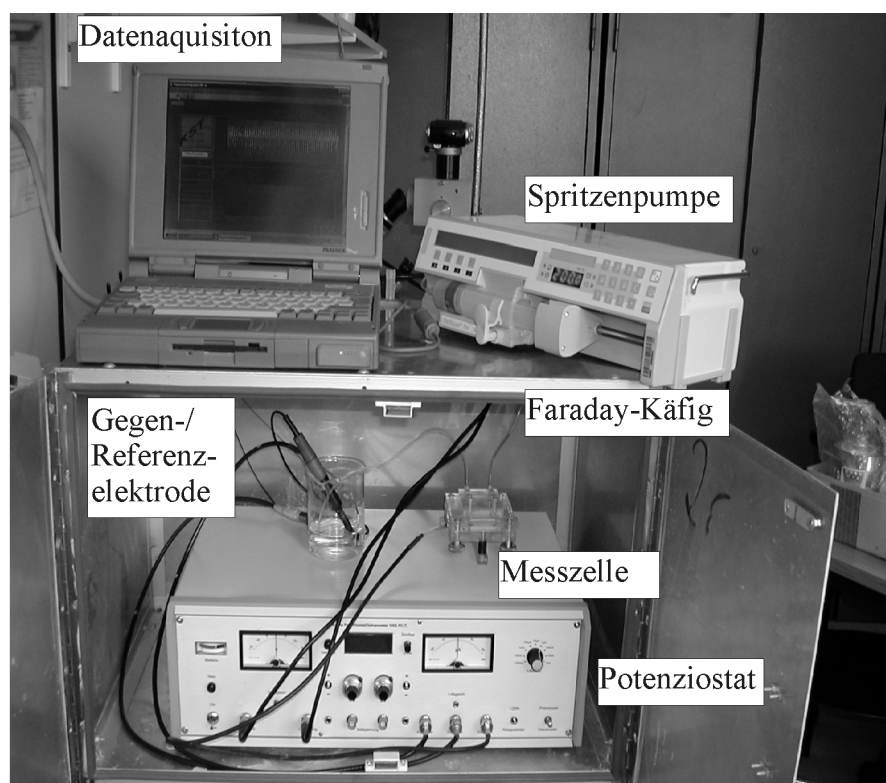


Abbildung 3.69: Messaufbau für den Mikroströmungskanal

Versuchsdurchführung

Nach dem Verbinden der Referenz- und Gegenelektrode mit dem Potenziostat und Anschluss des Perfusors an das Mikrokanalsystem wurden die Kanäle mit der Messlösung bei einer Flussrate von 1000 ml/h gespült. Am Potenziostaten wurde ein Potenzial von 0 mV_H gewählt, anschließend die Messelektrode angeschlossen, ein Volumenstrom an der Spritzenpumpe eingestellt (200 bis 1800 ml/h) und das Grenzstromrauschen mit HypernoiseAq.vi bei einer Aufzeichnungsfrequenz von 200 kHz aufgezeichnet.

3.6.3 Ergebnisse der Strömungsmessung im Mikrokanal

Die Untersuchungen der Strömungsverhältnisse lassen sich unter zwei Überschriften fassen

- Bestimmung der gemittelten Strömungsverhältnisse.
- Untersuchung des Strömungsrauschens.

In einem ersten Schritt werden, wie schon bei den Versuchen in der Jet-Apparatur, die gemittelten Stromdichten mit der Strömungsgeschwindigkeit bzw. mit den Reynoldszahlen (vgl. Abb. 3.70 mit Tab. 3.9) korreliert und auf Basis der Kalibrierung die korrespondierenden Schubspannungen errechnet und gegebenenfalls Additiveinflüsse bestimmt (Abb. 3.71).

Die Ergebnisse sind in Abb. 3.71 dargestellt. Es sind mehrere deutliche Effekte zu erkennen. Zum einen sind die betraglichen Grenzstromdichten in den Kanälen mit geringem Querschnitt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit erheblich größer als im größten Kanal, zum anderen führen die eingesetzten Additive lediglich im größten eingesetzten Kanal (1 mm x 1 mm) zu einer Redu-

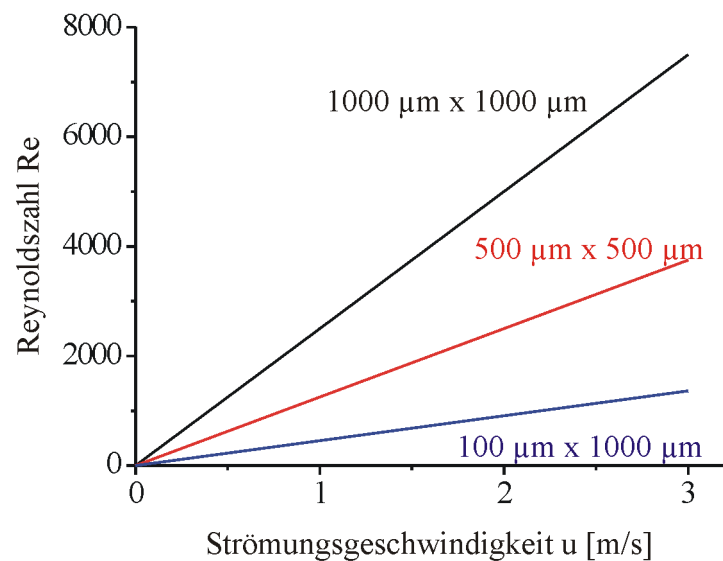


Abbildung 3.70: Abhängigkeit der Reynoldszahl von der Strömungsgeschwindigkeit

zierung der Grenzstromdichte und zu einer Reduktion der Schubspannung. Damit zeigt der größte Kanal noch eine gute Übereinstimmung mit der Makrowelt, während die Strömungsverhältnisse bei den kleinsten Durchmessern offensichtlich gänzlich anders gelagert sind. Die erhöhten Stromdichten verwundern nicht, da in Mikrokanälen das Größenverhältnis zwischen Außenströmung und Grenzschicht erheblich geringer ausfällt als in Makrosystemen. Der Geschwindigkeitsgradient (damit auch Schubspannung und Grenzstromdichte) muss zur Gewährleistung der Durchflussgeschwindigkeit erheblich größer sein (vgl. Abb. 3.72). Allerdings überrascht, dass in den kleinen Kanälen die Additive keinen Einfluss wie in Makrokanälen auf die Strömung ausüben. Dies muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

In einem zweiten Schritt wird wieder das Rauschen des Grenzstromes einer Wavelet-Analyse unterworfen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.73, 3.74, 3.75 dargestellt. Der größte Kanal zeichnet das Bild nach, wel-

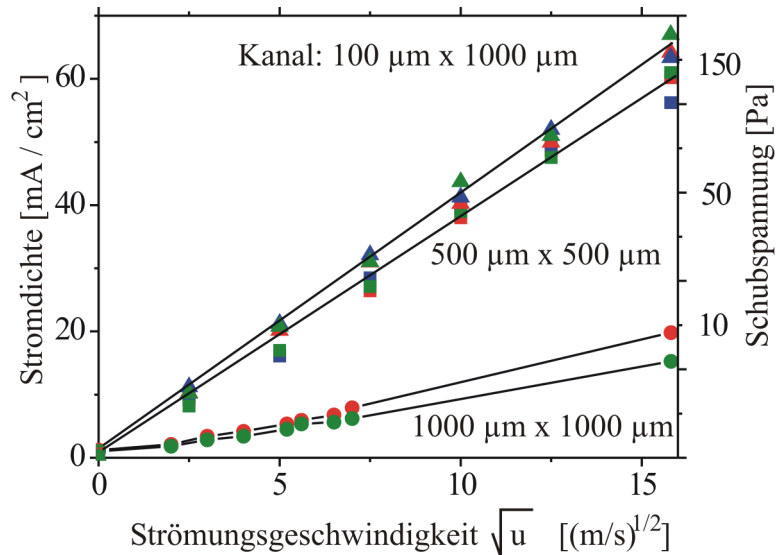


Abbildung 3.71: Abhängigkeit der Stromdichten (bzw. Schubspannung) von der Strömungsgeschwindigkeit und Additivkonzentration: rot: ohne Additiv, blau: 1 mM C-12 Quat (PEG); grün: 1 mM C-14 Quat

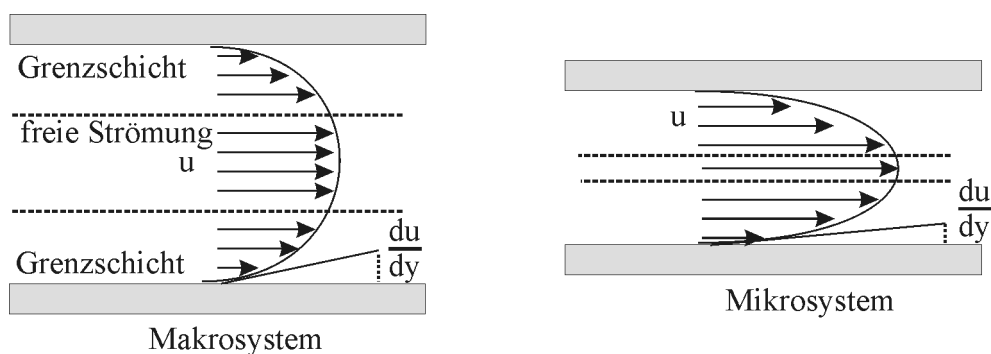


Abbildung 3.72: Vergrößerung des Geschwindigkeitsgradienten bzw. der Schubspannung in Mikrokanalströmungen

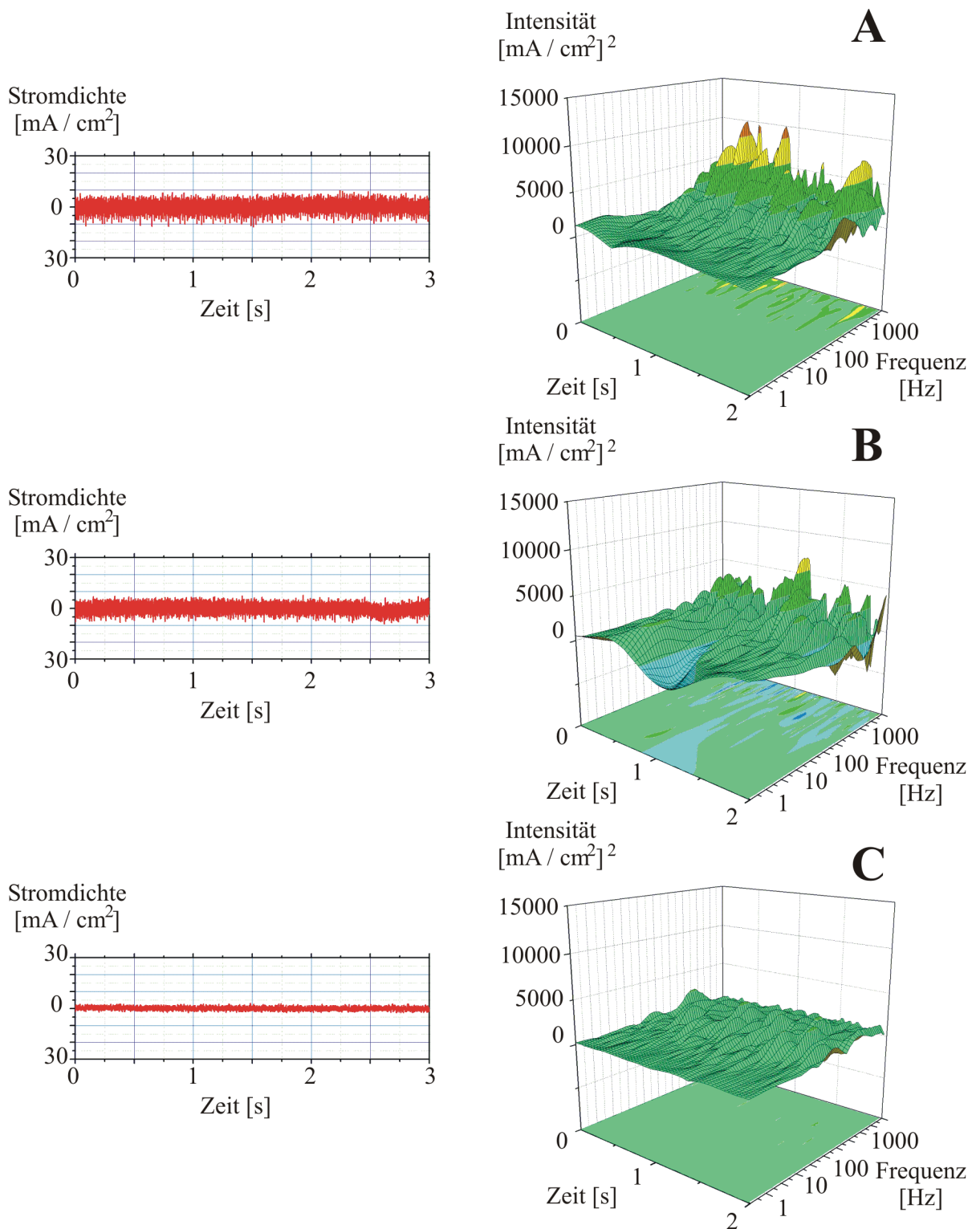


Abbildung 3.73: Wavelet-Spektren für $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ Kanal bei $u = 2,5 \text{ m/s}$; A: ohne Additiv; B: 1 mM C-12 Quat (PEG); C: 1 mM C-14 Quat

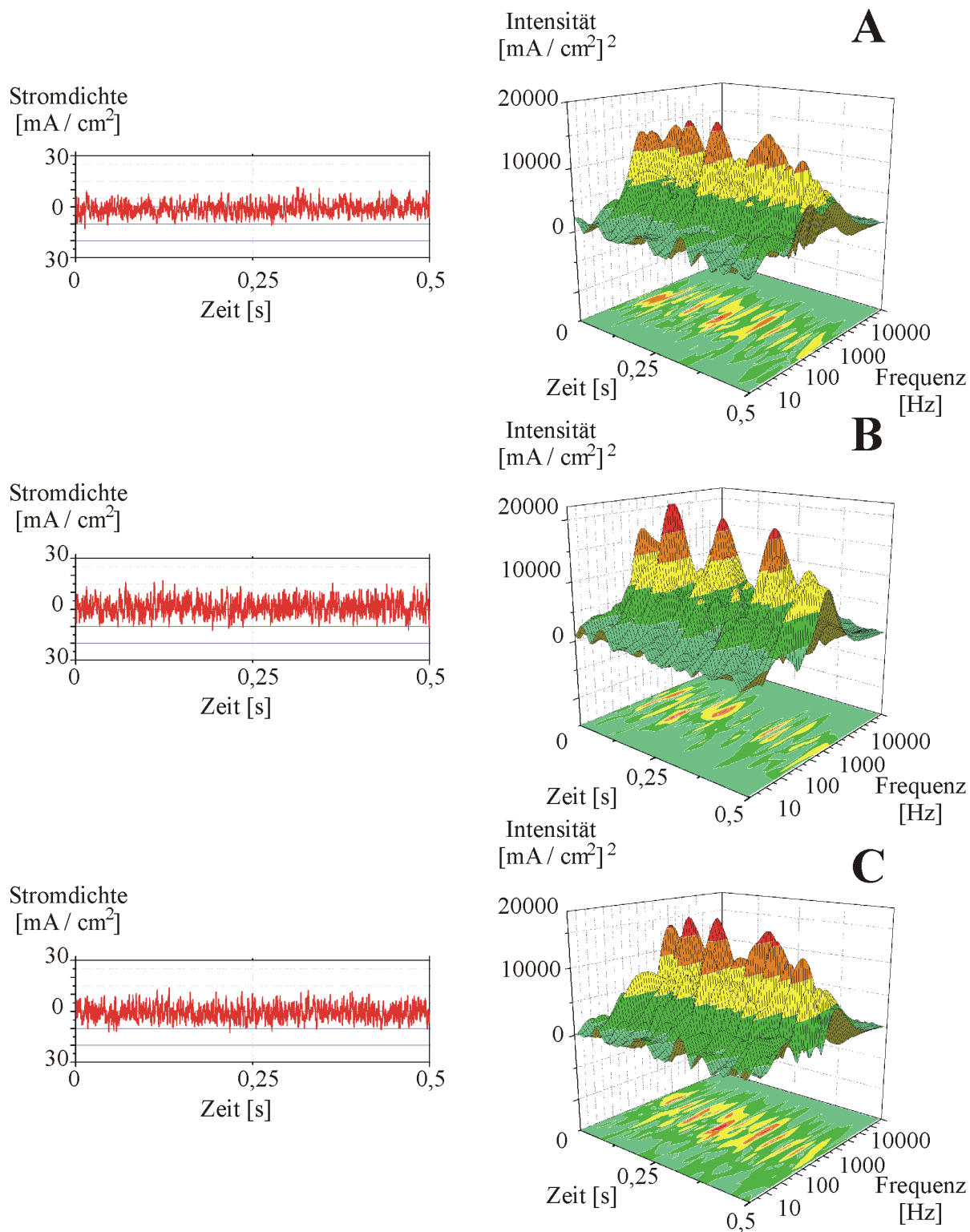


Abbildung 3.74: Wavelet-Spektren für 500 μm x 500 μm Kanal bei $u = 2,5$ m/s ; A: ohne Additiv; B: 1 mM C-12 Quat (PEG); C: 1 mM C-14 Quat

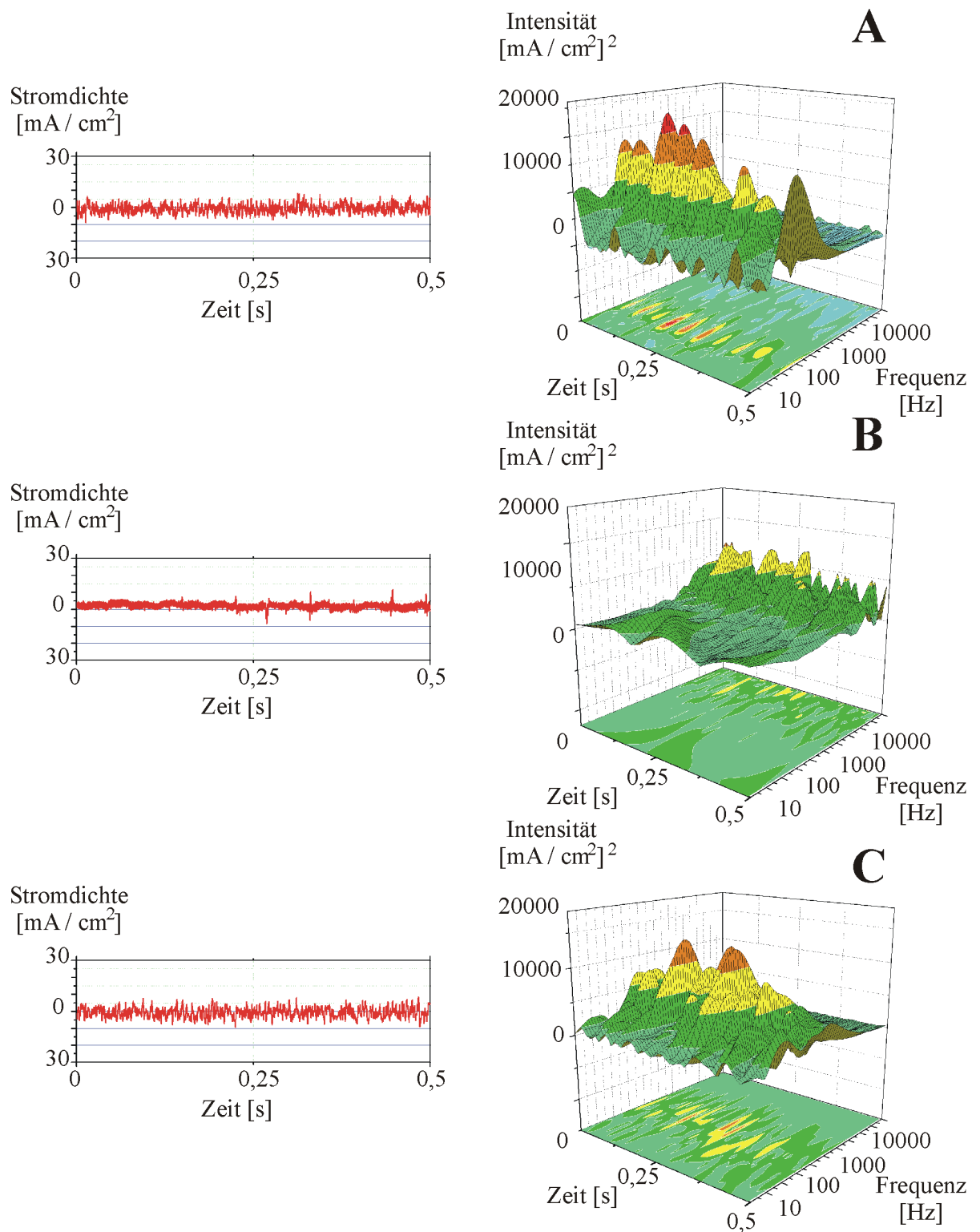


Abbildung 3.75: Wavelet-Spektren für 100 μm x 1000 μm Kanal bei $u = 2,5$ m/s ; A: ohne Additiv; B: 1 mM C-12 Quat (PEG); C: 1 mM C-14 Quat

ches sich schon bei den Versuchen in der Jet-Apparatur abzeichnete. Es zeigen sich breite Frequenzbänder bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 m/s. Die ermittelten maximalen Amplituden entsprechen im Maximum etwa 10% der in der Jet-Apparatur ermittelten. Sowohl C-12 Quat (PEG) als auch C-14 Quat reduzieren die Amplituden, wenngleich letzteres erheblich effektiver arbeitet. Anders sind die Verhältnisse in den kleineren Kanälen: Zwar sind die Strömungen nach gängiger Einschätzung laminar, dennoch kann mit der Verminderung des Kanalquerschnitts nicht von einer Laminarisierung die Rede sein. Obwohl die Reynoldszahlen teilweise erheblich unterhalb der kritischen Größe von 2300 liegen, zeigen sich Fluktuationsbilder, die für starke Turbulenzen typisch sind. Dies deutet darauf hin, dass die gängige Ähnlichkeitsbetrachtung, wie sie bei der Verwendung der Reynoldszahl angestellt wird, nicht mehr ihre volle Gültigkeit besitzt.

Möglicherweise sind diese starken Fluktuationen eine Folge von der Vermengung von angrenzenden oder gegenüberliegenden turbulenten Grenzschichten. Turbulenzelemente können sich so gegenseitig beeinflussen und damit kommt es zu starken Turbulenzen (vgl. Abb. 3.76).

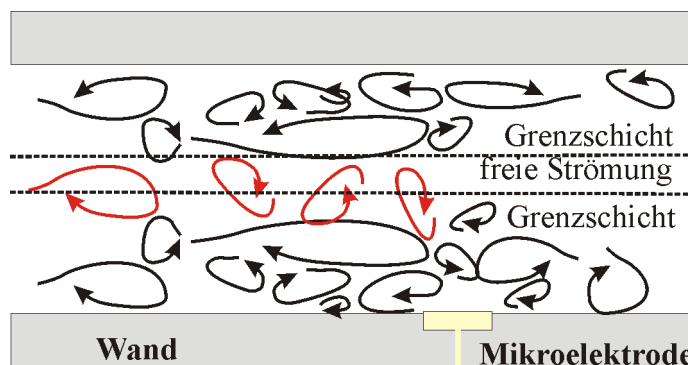


Abbildung 3.76: Beeinflussung der Grenzschicht durch Wechselwirkung der Turbulenzelemente mit denjenigen anderer Grenzschichten

Additive besitzen wiederum keinerlei signifikante Effekte. Es scheint sogar, dass ein schwacher Anstieg der Amplituden in Fließsystemen mit Additiven zu

verzeichnen ist. Die Unterschiede in den Spektren sind aber so gering, dass endgültige Aussagen über die Trends nicht getroffen werden können.

Man kann als Schluss ziehen, dass starke Fluktuationen innerhalb der viskosen Unterschicht auch in Mikrokanalsystemen existieren und damit auf stark turbulente Strömungen innerhalb der Strömung hinweisen. Außerdem resultieren in kleinen Kanälen bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit erheblich höhere Stromdichten, was auf ein verändertes Strömungsprofil hinweist. Im Makroströmungssystem wirksame schubspannungsvermindernde Additive verlieren diese Eigenschaft im Mikrokanal. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die in Kapitel 3.4 ermittelte unter Stagnationsbedingungen erhaltene Adsorption durch die Strömung eliminiert werden kann und sowohl hier als auch unter den Bedingungen des getauchten Jets ausschließlich strömungsmodifizierende Effekte der Additive eine Rolle spielen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Geringe Mengen makromolekularer Stoffe oder supramolekularer Aggregate (z.B. Mizellen) können die Friktion zwischen strömenden Fluiden und Wänden erheblich absenken. Die Mechanismen werden derzeit noch kontrovers diskutiert. Schubspannungsmessungen nach klassischen Verfahren (Druckverlust, Rotationsviskosimetrie) führen nämlich häufig zu völlig anderen Ergebnissen als nach elektrochemischen Methoden. Offenbar stammen die Messdaten von molekularkinetisch unterschiedlichen Vorgängen, da sie in stark unterschiedlicher Entfernung von der Phasengrenze generiert werden: mikroelektrochemisch in nanoskaliger, klassisch in mikroskaliger Entfernung.

Die klassisch mechanischen Verfahren erlauben gute Prognosen über integrale Größen wie den Druck- und Energieverlust entlang einer gewählten Förderstrecke. Nicht erklären können sie die Entstehung von sehr lokalen Phänomenen wie strömungsinduzierter Lokalkorrosion (kurz SILK). Ausgehend von der akzeptierten Vorstellung, dass SILK immer dann initiiert wird, wenn die strömungsimmanenten fluiddynamischen Kräfte groß genug sind, um vorhandene Schutzschichten zu zerstören, wurden Korrelationen zwischen der Schubspannung als leicht empirisch zugängliches Maß für die kritische Strömungsintensität erstellt, oberhalb derer mit SILK zu rechnen ist. Ein Größenvergleich praktisch auftretender Schubspannungen zeigte allerdings, dass diese um Größenordnungen zu gering sind, um die Deckschichten zu zerstören. Offenbar handelt es sich hierbei um ein Phänomen, welches direkt an der Phasengrenze bzw. in der viskosen Unterschicht stattfindet. Prädestiniert für den Einsatz zur Untersuchung dieses Phänomens waren also elektrochemi-

sche Grenzstromdichtemessungen mit einem sowohl örtlich als auch zeitlich sehr sensiblen Sensorsystem, den Mikroelektroden.

In einem ersten Schritt wurde hierfür ein Gold-Mikroelektrodenarray auf Basis der Si-Planartechnologie mit zum Teil Rückseitenanbindung entwickelt, welches in die verschiedenen untersuchten Strömungssysteme integriert werden konnte.

Um den prinzipiellen Zusammenhang zwischen Ergebnissen der elektrochemischen Strömungsmessungen und strömungsabhängigen Korrosionserscheinungen zu überprüfen, wurde der Sensor in eine Jet-Apparatur integriert. Als Indikator-Redoxsystem wurde die diffusionskontrollierte Reduktion von Kohlensäure erstmals für Strömungsmessungen appliziert, da diese ein gängiges Korrosionssystem darstellt. Im hochturbulenten Bereich des getauchten Jet-Systems wurden die Zusammenhänge $\tau \sim j^3$ und $\tau \sim u^2$ für Systeme mit und ohne Additiv gefunden. Durch Zugabe von C-14 Quat (N-Tetradecyl-N, N, N-Trimethylammoniumbromid) oberhalb der kritischen Mizellbildungskonstante wurde die Schubspannung um bis zu 65 % reduziert und damit die Strömung wand schonender gestaltet. Korrosionsuntersuchungen unter gleichen Elektrolytbedingungen folgten dem Trend.

Bei den Messungen im CO₂-System degradierten die verwendeten Elektroden schon nach kurzer Zeit. Deshalb wurde ein elektrodenschonenderes elektrochemisches Redoxsystem für die weiteren Messungen ausgewählt: Hexacyanoferrat(II/III). Unter den Bedingungen des getauchten Jets konnten die im CO₂-Redoxsystem gewonnen Erkenntnisse verifiziert werden. C-14 Quat erwies sich auch hier als effektiver Strömungsverbesserer. Ein weiteres Additiv mit amphipathischer Struktur, C-12 Quat (PEG) (5 PEG Cocomonium methosulfat), ebenfalls ein quartäres Ammoniumsalz, zeigte erheblich weniger ausgeprägte strömungsverbessernde Eigenschaften.

Insgesamt wurde aber auch deutlich, dass die so ermittelten Schubspannungen ebenfalls um Größenordnungen zu gering waren, um in der Lage zu

sein, die nötige Energiedichte auf eine Oberfläche zu übertragen, so dass eine Deckschicht mit gängiger Festigkeit mechanisch zerstört wird. Deswegen stand im zweiten Teil der Arbeit die Interpretation des Grenzstromrauschens im Zentrum des Interesses. Hierzu wurde ein Modell entworfen, welches das Rauschen des Grenzstroms als Fluktuation der Dicke der viskosen Unterschicht beschreibt. Aus Fourier- und Autokorrelationsuntersuchungen ergab sich, dass die Fluktuationen nicht von regelmäßiger, sondern von chaotischer Natur sind. Mit Hilfe von zeitaufgelösten Frequenzanalysen wie Short-Term-Fourier- und Wavelet-Transformation konnten zeitabhängige Frequenzspektren ermittelt werden, mit deren Hilfe Strömungssimulationen erfolgen konnten. Diese ergaben, dass die Fluktuationsfrequenzen sich so überlagern können, dass eine singuläre Welle mit extrem großer Amplitude in der viskosen Unterschicht entstehen kann. Diese Welle, auch als Freak-Wave bezeichnet, kann Energiedichten auf die Oberfläche übertragen, die problemlos ausreichen, um eine Schutzschicht durch einen einzelnen Impuls zu zerstören. Sogar schwache Strömungsverbesserer wie C-12 Quat (PEG) sind nicht in der Lage, die übertragenen Energien soweit zu reduzieren, dass die Schutzschicht unbeschädigt bleibt. Erst der Zusatz eines gut wirkenden Additivs wie C-14 Quat, welches im Modell durch scherinduzierte mizellare Strukturen Wirbeln Energie entziehen und die laminare Strömung in der viskosen Unterschicht stabilisieren kann, lässt die übertragenen Energiedichten unter die kritischen Bruchspannungen sinken. Mit Hilfe des messdatenunterstützten Freak-Wave Modells konnten so zum ersten Mal Strömungs- und Korrosionphänomene quantitativ miteinander korreliert und ein zeit- und fluktuationsfrequenzabhängiges Gesetz für die Initiierung der strömungsinduzierten Lokalkorrosion formuliert werden. Zur Verstärkung von Wandeffekten wurden im letzten Schritt Messungen in Mikrokanälen mit glatten festen Wandungen durchgeführt. Hierzu wurden auf Basis der FoturanglasTM-Technologie Kanalsysteme mit unterschiedlichen Geometrien und Durchmessern entwickelt. Messungen in $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$

Kanälen bestätigten allgemein die Zusammenhänge in den Makrosystemen. Der Zusatz von Additiven reduzierte nicht nur die mittleren Grenzstromdichten, sondern auch die Amplituden der Fluktuationen in der viskosen Unterschicht. Wurden die Kanalgeometrien auf 500×500 bzw. $100 \times 1000 \mu\text{m}^2$ verringert, ergaben sich keinerlei strömungsverbessernde durch Additive hervorgerufene Effekte. Die strömungsgeschwindigkeitsabhängigen mittleren Grenzstromdichten lagen außerdem um Faktor drei höher als im Makrokanal. Demzufolge sollte grundsätzlich die Gültigkeit der makroskopischen Strömungsmodelle für den Einsatz in Mikrokanalsystemen überprüft werden. Die Strömungsverhältnisse in Mikrokanalsystemen sollten somit Gegenstand weiterer Forschungen - gegebenenfalls mit anderen Untersuchungsmethoden - sein. Hierzu bietet sich der Einsatz einer ebenfalls nicht strömungsinvasiven Methode an: Untersuchung der Strömungsverhältnisse mittels NMR-Velocimetrie.

A Anhang

A.1 Variablen

Variable	Beschreibung	Einheit
c	Konzentration	[mol/l]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
f	Frequenz	[Hz]
F_s	Oberflächenreibungskraft	[N/m ²]
F	Faraday-Konstante	[C]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h	geodätische Höhe, Abstand Düse / Sensor	[m]
i_D	Diffusionsgrenzstrom	[A]
j_D	Diffusionsgrenzstromdichte	[A/m ²]
K	mittlere Höhe der Wandrauigkeit	[m]
L, B	Länge, Breite	[m]
l_ν	viskose Länge	[m/s]
l_m	Mischlänge	[m]
m	Masse	[kg]
p	Druck	[Pa]
Pe	Peclet-Zahl	
Re	Reynoldszahl	
r	Radius	[m]
Sc	Schmidt-Zahl	

t	Zeit	[s]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
u_0	Strömungsgeschwindigkeit der Außenströmung	[m/s]
u^*	Schubspannungsgeschwindigkeit	[m/s]
w	Energiedichte	[Pa]
W^*	konjugiert komplexe Funktion des Zeitfensters	
x, y	Abstand	[m]
δ_{Pr}	Grenzschichtdicke	[m]
Δp	Druckdifferenz	[Pa]
ϵ	relative Rauigkeit	
μ	dynamische Viskosität	[Pas]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ω	Kreisfrequenz	[Hz]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
τ_0	Schubspannung	[Pa]
$\tau_{w,krit}$	kritische Schubspannung	[Pa]
ζ	Widerstandsbeiwert	

Index

- Autokorrelation, 94
- Bernoulli-Gleichung, 4
- Blasius, 5
- Bruchspannung, 106
- Chaos, 94
- CO₂-Redoxsystem, 63
- Deckschicht, 20
- Diffusionsfeld, 33
- Diffusionsgrenzschicht, 105
- Duplex-Passivierung, 52
- ELMINOS, 40
- Energiedichte, 106
- Erosionskorrosion, 19
- Fick'sches Gesetz, 28, 33
- Flow-Improvement Faktor, 73, 77
- Fotolithografie, 44, 46
- Fourierspektrum, 92
- Freak-Wave, 103, 108
- Geschwindigkeitsprofil, 11
- Grenzschicht, 7
- Grenzstromrauschen, 89
- Hexacyanoferrat(II/III)-Redoxsystem, 63
- Hydrodynamik, 3
- Impedanzspektrometrie, 82, 86
- Isotropie, 4
- Jet-Strömung, 25
- laminar, 8, 9
- Lift-Off, 49
- Lokalkorrosion, 19
- Mikroelektrode, 32, 90
- Mikroelektrodenarray, 40
- Mikrostrukturierung, 44
- nasschemisches Ätzen, 47
- Navier-Stokes, 10, 27
- Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht, 28

Newton'sches Reibungsgesetz, 4
nichtlinear, 94

Oberflächenreibungskraft, 11

PECVD, 50

Prandtl'schen Grenzschicht, 29

PVD, 47

relative Rauigkeit, 6

Reynoldszahl, 5, 6, 8

RIE, 56

Schubspannung, 21

Schubspannungsgeschwindigkeit, 13

Short-Term-Fourier-Transformation,
96, 100

Short-Term-Fourier-Transformation (STFT),
97

Si-Planartechnologie, 40

Stromdichte-Potenzialkurve, 68

Stromrauschen, 100

thermische Nassoxydation, 43

Transportgleichung, 27

turbulent, 8

Turbulente Außenzone, 17

turbulente Grenzschicht, 12

Turbulente Innenzone, 17

turbulente Strömung, 5

viskose Unterschicht, 13, 89

Wandschubspannung, 12

Wavelet, 100

Widerstandsbeiwert, 5

Wirbelinvasion, 90

Zyclovoltammetrie, 82

Zyklovogramm, 86

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.av.fh-koeln.de/professoren/rieckmann/chemischeprozesstechnik/>.
- [2] <http://www.webmail.ifh.uni-karlsruhe.de/hydro/>.
- [3] ISO 8044, Kapitel Korrosion der Metalle, allgemeine Begriffe. Beuth-Verlag, Berlin, 1982.
- [4] *Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten, DIN 50920 Teil 1*. Beuth-Verlag Berlin, 1986.
- [5] *Freak Wave*. BBC Horizon, (2002).
- [6] *Rätsel der Riesenwellen*. Westdeutscher Rundfunk, Quarks & Co, (28.8.2003).
- [7] BAUER, H. R.: *Untersuchungen zur Verminderung der Wandreibung in turbulent strömenden Medien durch Zusätze amphipathischer Substanzen*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [8] BAUMGART, H., A. EHRHARDT, A. HARNISCH und D. HÜLSENBERG: *Mikrostrukturierbarer Glaswerkstoff und deren mechanische Eigenschaften*. 43. Int. Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, 1998.
- [9] BITNER-GREGERSEN, E. M. und M. EKNES: *Ship Accidents due to Severe Weather*. Det Norske Veritas-Report, 2001.

- [10] BOSCH, C.: *Studium der Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion in deckschichtbehafteten Systemen am Beispiel der Untertage-Sauergaskorrosion*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [11] BURSTEIN, G. T. und K. SASAKI: *Detecting Electrochemical Transients in Localised Corrosion*. EMCR'2000, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Hungary, (2000) No. K03.
- [12] BUSS, G.: *Mikroelektrodenarrays auf Basis der Siliziumplanartechnologie*. Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000.
- [13] DAVIES, J.T.: *Eddy Transfer Near Solid Surfaces, Turbulence Phenomena*. Academic Press, 2 (1972) 121-143.
- [14] DAWSON, J. L., C. C. SHI, D. G. JOHN und D.A. EDEN: *Electrochemical testing of differential flow induced corrosion using jet impingement rigs*. CORROSION'87, NACE, Houston, Texas, (1987) Paper 453.
- [15] DEAN, R. G.: *Water Wave Kinematics*. Kluwer, Academic Publishing, Amsterdam, 1990.
- [16] DESLOUIS, C., B. TRIBOLLET, R. CROMOLET und G. VLACHOS: *Sur une méthode électrochimique pour l'étude des films d'eau en écoulement sur une plan*. La Houille Blanche, 6 (1987) 459-467.
- [17] DIETRICH, T. R.: *OTTI-Technologie-Kolleg Zukunft Glas, Kapitel Glas in der Mikrosystemtechnik*. Regensburg, 1997.
- [18] DIETRICH, T. R., W. EHRFELD, M. LACHER, M. KRÄMER und B. SPEIT: *Fabrication technologies for microsystems utilizing photo-etchable glass*. Microelectronic Engineering, 30 (1996) 497-504.

- [19] DURST, F., J. JOVANOVIC und J. SENDER: *LDA Measurements in the Near Wall Region of a Turbulent Pipe-Flow*. J. Fluid Mech., 295 (1995) 305-335.
- [20] EFIRD, K. D., E. J. WRIGHT, J.A. BOROS und T. G. HAILEY: *Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests*. CORROSION'93, NACE, Houston, Texas, (1993) Paper 81.
- [21] FASSBENDER, F., G. SCHMITT, H. LÜTH, GERRIT BUSS und J.W. SCHULZE: *Optimization of passivation layers for corrosion protection of silicon based microelectrode array*. Sensors and Actuators B, 65 (2000) 284-287.
- [22] FASSBENDER, F. H.: *Erhöhung der Beständigkeit von Sensorchips gegen Elektrolytkontakt durch Passivierungsschichten mit verbesserter Barrierewirkung*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2000.
- [23] FARMER, J. D., J. CHRUTCHFIELD, J. FOELING, H. PACKARD und R. SHAW: *Power spectra and mixing properties of strange attractors*. Nonlinear dynamics, Hellemann, R. H. G., Annals New York Academy of Sciences, 357 (1980) 453-472.
- [24] FEYNMAN, R. P., R. B. LEIGHTON und M. SANDS: *Vorlesung über Physik*. Oldenburg Verlag München Wien, 2001.
- [25] FREITAG, A., T. R. DIETRICH und R. SCHOLZ: *Glass as a Material for Microreaction Technology*. IMRET, Topical Conference Proceedings, 4 (2000) 48-54.
- [26] FREITAG, A., D. VOGEL, R. SCHOLZ und T. R. DIETRICH: *Microfluidic Devices Made of Glass*. JALA, Journal of the Association for Laboratory Automation, 6 (2001) 45-49.

- [27] GIRALT, F. und O. TRASS. *Can. J. Chem. Eng.*, 53 (1975) 505.
- [28] GIRALT, F. und O. TRASS. *Can. J. Chem. Eng.*, 54 (1976) 148.
- [29] GMELIN: *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 14 C3 (1990).
- [30] GMELIN: *Handbook of Inorganic Chemistry*. Deutsche Chemische Gesellschaft, Springer Verlag, Berlin, System-Nr. 21: Natrium, Ergänzung 7 (1990).
- [31] GOTTE, E. und M. SCHWUGER. *Tenside*, 3 (1969) 131.
- [32] GYR, A. und H. W. BEWERSDORFF: *Drag Reduction of Turbulent Flows by Additives*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- [33] HARNISCH, A. und D. HÜLSENBERG: *Mechanical Properties of Microstructurable Glasses*. Glass Science and Technology, (2000) 73.
- [34] HARNISCH, A., D. HÜLSENBERG, K. FEINDT und E. KALLENBACH: *Anwendungen von Mikrostrukturierbaren Gläsern*. TU Ilmenau, 1995.
- [35] HEINZE, J.: *Elektrochemie mit Ultramikroelektroden*. Angew. Chemie, 105 (1993) 1327-1349.
- [36] HEINZE, J.: *Determination of diffusion coefficients by electrochemical current time measurements*. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem., 84 (1980) 785.
- [37] HENDERSON, K. L., D. H. PEREGRINE und J. W. DOLD. *Wave Motion*, 29 (1999) 341-361.
- [38] HERING, EKBERT, ROLF MARTIN und MARTIN STOHRER: *Physik für Ingenieure*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1992.

- [39] HOFFMANN, H. und G. EBERT: *Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene*. Angew. Chem., 100 (1988) 933-933.
- [40] KIM, D. S. und Y. H. LEE: *Annealing Effects on a α -SiC:H and α -SiC:H(F) Thin Films deposited by PECVD at Room Temperature*. Thin Solid Films, 261 (1995) 192-201.
- [41] KRISHNA, R. und J. A. WESELING: *The Maxwell-Stephan Approach to Mass Transfer*. Chem. Eng. Sci 52, 52 (1997) 861-911.
- [42] LANGE, H. *Tenside*, 12 (1975) 27.
- [43] LEVICH, V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962.
- [44] LIGHTHILL, M. J.: *Einführung in die Theorie der Fourier-Analyse und der verallgemeinerten Funktionen*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1983.
- [45] LINDNER, P., H. W. BEWERSDORFF, R. HEEN, P. SITTART, H. THIEL, J. LANGOWSKI und R. OBERTHÜR: *Drag Reducing Surfactants Solutions in Laminar and Turbulent Flow Investigated by Small-Angle Neutron Scattering and Light Scattering*. Prog. Colloid Polym. Sci, 81 (1990) 107.
- [46] LIN, Z., L. C. CHOU, B. LU, Y. ZHENG, H. T. DAVIS, L. E. SCRIVEN, Y. TALMON und J. L. ZAKIN: *Experimental Studies on Drag Reduction and Rheology of Mixed Cationic Surfactants with Different Chain Lengths*. Rheol. Acta, 39 (2000) 354-359.
- [47] LIN, Z., Y. ZHENG, H. T. DAVIS, L. E. SCRIVEN, Y. TALMON und J. L. ZAKIN: *Unusual Effects of Counterion to Surfactant Effects on*

- Hexadecyltrimethylammonium Dichlorobenzoate Micelles*. Langmuir, 6 (1990) 1609.
- [48] LUSH, P. A., S. P. HUTTON, J. C. ROWLANDS und D. ANGELL: *The relation between impingement corrosion and fluid turbulence*. 6th Europ. Congr. Metallic Corrosion, (1977) 137.
- [49] MALKOC, Ü.: *Mikrostrukturierung von Siliziumoberflächen und deren Charakterisierung für Sensoranwendungen*. Diplomarbeit, FH Aachen, Aachen, 1997.
- [50] MARTEMIANOV, S. A., N.V. PETROVSKIY und B. M. GRAFOV: *Turbulent Pulsations of the Microelectrode Limiting Diffusion Current*. J. Appl. Electrochemistry, 21 (1991) 1099-1102.
- [51] MATSUMURA, M., Y. OKA, S. OKUMOTO und H. FURUYA: *Laboratory Corrosion Tests and Standards, ASTM STP 866*. American Society for Testing Materials, 1985.
- [52] MCBAIN, J. und J. MARTIN. *J. Chem. Soc.*, 105 (1914) 957.
- [53] MGT-MIKROGLAS: <http://www.mikroglas.com>.
- [54] MIKROTECHNIK MAINZ, INSTITUT FÜR: <http://www.imm-mainz.de>.
- [55] MÜLLER, M.: *Untersuchungen zum Mechanismus und der Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion in CO₂-haltigen Wässern*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2000.
- [56] MYERS, D.: *Surfactant Science and Technolgy*. VCH Publishers, New York, 1988.
- [57] NADOLINK, R. H., J. MYSKA und Z. CHARA: *New Limiting Drag Reduction and Velocity Profile Asymptodes for Nonpolymeric Additives System*. Amer. Soc. Mech. Eng.: Appl. Mech Rev, 48 (1995) 351-460.

- [58] NEPOMUCENO, H.G. und R.M. LUEPTOW: *Pressure and Shear Stress Measurements at the Wall in a Turbulent Boundary Layer on a Cylinder*. Phys. Fluids, 9 (1997) 2732-2739.
- [59] NEWMAN, J. S.: *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
- [60] NGUYEN, S. V.: *Plasma assisted chemical vapor deposited thin films for microelectronic applications*. J. Vac. Sci. Technol., B 4 (1986) 1159-1167.
- [61] NGUYEN, V. S., S. BURTON und P. PAN: *The variation of physical properties of plasma-deposited SiN and SiON with their composition*. J. Electrochem. Soc., 110 (1984) 2348-2353.
- [62] OBERLACK, M.: *A Unified Approach for Symmetries in Plane Parallel Turbulent Shear Flows*. J. Fluid. Mech., 427 (2001) 299-328.
- [63] ONORATO, M., A. R. OSBORNE, M. SERIO und S. BERTONE: *Freak Waves in Random Oceanic Sea States*. Phys. Rev. Letters, 25 (2001) 5831-5834.
- [64] OSBORNE, A. R., M. ONORATO und M. SERIO: *The nonlinear dynamics of rogue waves and holes in deep water gravity trains*. Phys. Lett., A 275 (2000) 386-393.
- [65] PAPOULIS, A.: *The Fourier integral and its application*.
- [66] PINI, G. und J. WEBER. *Technische Rundschau Sulzer*, 2 (1979) 69.
- [67] POLIKAR, R.: *The Wavelet Tutorial I-III*: <http://ccrma-www.stanford.edu/ujung/mylec/WTpart1.html>. (1996).

- [68] POLLERT, J. und R. H. J. SELLIN: *Drag Reduction in Fluid Flows - Techniques for Friction Control*, Kapitel Mechanical Degradation of Drag Reducing Polymer and Surfactant Additives: A Review Paper, Seiten 179–188. Ellis Horwood Ltd, Chichester, England, 1989.
- [69] RATHNASINGHAM, R. und K. S. BREUER: *System Identification and Control of a Turbulent Boundary Layer*. Phys. Fluids, 9 (1997) 1867.
- [70] ROSENFELD, J. L.: *Corrosion Inhibitors*. McGraw-Hill Inc., New York, 1981.
- [71] ROSEN, M.: *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [72] ROTHMANN, B.: *Zum Mechanismus der Korrosion von Stahl in kohlendioxidhaltigen, sauerstofffreien Wässern*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1977.
- [73] SASSELLA, A., A. BORGHESI, F. CORNI, A. MONELLI, G. OTTAVIANI, R. TONINI, B. PIVAC, M. BACCHETTA und L. ZANOTTI: *Infrared study of Si-rich silicon oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol., A 15 (1997) 377-389.
- [74] SCHLICHTING, H.: *Grenzschichttheorie*. Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1982.
- [75] SCHMITT, G.: *Fundamental Aspects of CO₂-Corrosion*. CORROSION'83, NACE, Houston, Texas, (1983) Paper 43.
- [76] SCHMITT, G.: *Drag reduction by corrosion inhibitors - A neglected option for mitigation of flow induced localized corrosion*. Materials and Corrosion, 52 (2001) 329-343.

- [77] SCHMITT, G.: *Drag Reduction - A Widely Neglected Property of Corrosion Inhibitors*. Proc. 9th Europ. Symp. Corrosion Inhibitors (9SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez. V., Suppl. N. 11 (2000) 1089.
- [78] SCHMITT, G., C. BOSCH und M. MÜLLER: *Modelling of the probability of flow induced localized corrosion from critical hydrodynamic data and fracture mechanical data of scales from CO₂-corrosion of steel*. EFC Publication, Advances in Materials for Corrosion Control in Oil and Gas Production, 26 (1999) 24.
- [79] SCHMITT, G., C. BOSCH, M. MÜLLER und H. BAUER: *Modelling of drag reduction effect of CO₂ corrosion inhibitors*. CORROSION'2000, NACE International, Houston, Texas, (2000) Paper 0001.
- [80] SCHMITT, G., C. BOSCH, M. MÜLLER, F. FASSBENDER und C. WERNER. *Proc. 15th Interfinish World Congress, 12th-15th Sept. 2000, Garmisch Partenkirchen, Germany, publiziert von DGO Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V., Düsseldorf, Deutschland*, (2000) Paper 96.
- [81] SCHMITT, G. und T. GUDDE: *Local Mass Transport Coeffizients and Local Wall Shear Stresses at Flow Disturbance*. CORROSION'95, NACE International, Houston/Texas, (1995) Paper 102.
- [82] SCHMITT, G., T. GUDDE und E. STROBEL-EFFERTZ: *Fracture Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Product Scales and their Relation to Localized Corrosion*. CORROSION'96, NACE, Houston, Texas, (1996) Paper 46.
- [83] SCHMITT, G., T. GUDDE und E. STROBEL-EFFERTZ: *Fracture Mechanical Properties of CO₂-Corrosion Product Scales and their Relation*

- to Localized Corrosion*. CORROSION'96, NACE International, Houston/Texas, (1996) Paper 96003.
- [84] SCHMITT, G., M. MÜLLER, M. PAPENFUSS und E. STROBEL-EFFERTZ: *Understanding Localized CO₂ Corrosion of Carbon Steel from Physical Properties of Iron Carbonate Scales*. CORROSION'99, NACE Houston, Texas, (1999) Paper 38.
- [85] SCHMITT, G. und B. ROTHMANN: *Corrosion of steel in oxygen-free carbon dioxide solution*. Proc 6th European Congress on Metallic Corrosion, London, (1977) 321.
- [86] SCHMITT, G., D. STEINMETZ, D. ENGELS und W. BRUCKHOFF: *Investigations on localized corrosion of low alloy steels in sweet gas production*. International Symposium of Oilfield and Geothermal Chemistry, Phoenix, Arizona, (1985) SPE 13553.
- [87] SELLIN, R. H. J. und R. T. MOSES (HERAUSG.): *Drag Reduction in Fluid Flows - Techniques for Friction Control*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, England, 1989.
- [88] SHINODA, K.: *Colloidal surfactants*. Academic Press, New York, 1962.
- [89] SILVERMAN, D. C.: *Rotating cylinder elektrode - An approach for predicting velocity sensitive corrosion*. CORROSION'90, NACE, Houston, Texas, (1990) Paper 13.
- [90] SMITH, D. L., A. S. ALIMONDA, C.-C. CHEN, S.E. READY und B. WACKER: *Mechanism of SiN_xH_y deposition from NH₃ - SiH₄-plasma*. J. Electrochem. Soc, 2 (1990) 614-623.
- [91] STULIK, KAREL und VERA PACAKOVA: *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids*. Ellis Hornwood Limited, Chichester, 1986.

- [92] TIHON, J., C. DESLOUIS und B. TRIBOLLET: *Structure of near-wall turbulence in drag-reducing channel flows studied by the electrochemical technique*. Proc. 2nd Cost F2 Workshop 'Local Flow Effects in Hydrodynamic Systems', Aachen, 2002.
- [93] TOMS, B. A.: *Some Observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers*. Proc. 1st Intern. Congr. on Rheology, Amsterdam, Netherlands, 2 (1945) 135.
- [94] TRABANELLI, G. und F. MANSFELD (EDITOR): *Corrosion Mechanism*. Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- [95] VDI-WÄRMEATLAS: *Druckverlust bei der Strömung durch Rohre*. VDI, 1997, 8. Auflage.
- [96] VIRK, P. S. *AIChE Journal*, 21 (1975) 625.
- [97] VIRK, P.S.: *Drag reduction fundamentals*. J. Amer. Inst. Chem. Eng, 21 (1975) 625-656.
- [98] VIRK, P. S.: *Drag reduction in rough pipes*. J. Fluid Mech., 45 (1971) 225-246.
- [99] VIRK, P. S.: *An elastic sublayer model for drag reduction by dilute solutions of linear macromolecules*. J. Fluid Mech., 45 (1971) 417-440.
- [100] WAHL, G.: *Chemical vapour deposition: principles and applications*, Kapitel Protective Coatings. K. F. Jensen, Academic Press, 1993.
- [101] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [102] WELLS, C. S.: *Viscous drag reduction*. Plenum Press, New York, 1969.

- [103] WERNER, C.: *Beeinflussung der Mikrofluidik turbulent strömender Medien durch Zusatz amphipathischer Verbindungen*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2000.
- [104] WERNER, C. und G. SCHMITT: *Microelectrochemical Quantification of Drag Reducing Properties of Corrosion Inhibitors*. ISE'2001, San Francisco, (2001) Paper 588.
- [105] WHITE, A. *Nature*, (1967) 214.
- [106] XU, C, Z. ZANG und J.M.J. DEN TOONDER: *Origin of high kurtosis levels in the viscous sublayer. Direct numerical simulation and experiment*. *Phys. Fluids*, 8 (1996) 1938-1944.
- [107] ZAKIN, J. L., J. MYSKA und Z. CHARA: *New Limiting Drag Reduction and Velocity Profile Asymptodes for Nonpolymeric Additives Systems*. *AIChE Journal*, 42 (1996) 3544-3546.
- [108] ZHENG, A., Z. LIN, J. L. ZAKIN, Y. TALMON, H.T. DAVIS und L.E. SCRIVEN: *Cryo-TEM Imaging the Flow-Induced Transition from Vesicles to Threadlike Micelles*. *J. Phys. Chem., B*. 104 (2000) 5263-5271.
- [109] ZOSKY, C. G., A. M. BOND, E. T. ALLISON und K. B. OLDHAM: *How long does it take a microelectrode to reach a voltammetric steady state*. *Anal. Chem.*, 62 (1990) 37-45.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christoph Werner

26.11.1971 geboren in Aachen als Sohn der Eheleute Horst und Margret Werner, geb. Pauquet

Schulbildung, Wehrdienst, Studium

1978–1982 Katholische Grundschule Kornelimünster

1982–1991 Bischöfliches Pius-Gymnasium Aachen

Mai 1991 Abitur

1991–1992 Wehrdienst Lüneburg, TSH FSHT Aachen

WS 1992 Inmatrikulation an der RWTH Aachen, Fachrichtung Chemie

10/1995 Diplom-Vorprüfung

9/1999 Diplom-Hauptprüfung

10/1999–3/2000 Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema "Beeinflussung der Mikrofluidik turbulent strömender Medien durch Zusatz amphipathischer Verbindungen"

31.3.2000 Verleihung des akademischen Grades eines Diplom-Chemikers

4/2000 Beginn der Dissertation

1.12.2003 Tag der mündlichen Doktorprüfung

