

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

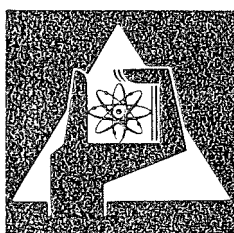
November 1976

KFK 2343

Laboratorium für Isotopentechnik

**Größenanalyse von Verschleißteilchen mit Hilfe von
Radioisotopen**

M. Fautz



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2343

Laboratorium für Isotopentechnik

GRÖSSENANALYSE VON VERSCHLEISSTEILCHEN MIT HILFE VON
RADIOISOTOPEN⁺

M. Fautz

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺vom Fachbereich Energietechnik der Universität
Stuttgart genehmigte Dissertation

Z U S A M M E N F A S S U N G

GRÖSSENANALYSE VON VERSCHLEISSTEILCHEN MIT HILFE VON RADIOISOTOPEN

Bei Verschleißuntersuchungen an Verbrennungsmotoren wird der Einfluß der Abriebteilchen auf das Verschleißverhalten im allgemeinen nicht betrachtet, weil zuverlässige Angaben über die Größe der abgeriebenen Teilchen fehlen. Mit dem beschriebenen Meßverfahren wird es nun möglich, Größenverteilungen von aktivierbaren Teilchen im Bereich zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $0,05\ \mu\text{m}$ zu messen.

Eine Teilchengrößenanalyse besteht aus einer Mengen- und einer Teilchengrößenmessung. Die Mengenbestimmung erfolgt mit Hilfe der Radionuklidtechnik. Die Masse der radioaktiven Verschleißteilchen wird auf einem Gammaskopiermeßplatz bestimmt. Die Teilchengrößen werden mit einer Flüssigfiltration festgestellt. Ausgehend von einer Filtertheorie für Kapillarfilter werden solche Filtrationsbedingungen geschaffen, daß die komplexe Filterabscheidung sich auf eine Siebung reduziert. Es wurde ein spezieller Filtrierapparat entwickelt, der mit einem Ultraschallschwinger ausgerüstet ist. Durch den Ultraschall wird ein Haften der Teilchen an der Filteroberfläche und in den Poren verhindert. Die Teilchen werden nur aufgrund des Siebeffekts abgeschieden. Die Teilchendurchmesser werden dann durch die Porenweiten der verwendeten Kernporenfilter festgelegt.

Die Größenanalysen wurden an Verschleißteilchen, die bei geschmierter und bei trockener Reibung hergestellt wurden, durchgeführt. Alle Versuchsergebnisse zeigen logarithmisch normale extrem breite Verteilungen. Bei trockener Reibung (Verschleißteilchen von einem Stift-Scheibenprüfstand - Verschleißmaterialien: Eisen, Zinn, Molybdän) liegen die Teilchengrößen zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $0,1\ \mu\text{m}$. Bei geschmierter Reibung (Verschleißteilchen von Motorabrieb - Materialien: Kolbenringlaufflächen, -flanken und Büchsen) erstrecken sich die Teilchengrößen von $10\ \mu\text{m}$ bis weit unter die untere Meßgrenze von $0,05\ \mu\text{m}$.

Das Meßverfahren ist geeignet zur Bestimmung von extrem kleinen Massen (bis 10^{-8} g), ist unempfindlich gegenüber Fremdstoffen

und bietet die Möglichkeit, mehrere Materialien gleichzeitig analysieren zu können (selektive Massenbestimmung). Neben metallischen Abriebteilchen ist das Verfahren auch geeignet zur Größenanalyse von anderen Teilchen, sofern deren homogene Aktivierbarkeit möglich ist.

A B S T R A C T

Size Analysis of Wear Particles Using Radioisotopes

In wear studies of internal combustion engines the influence of abraded particles on the wear behaviour is generally left out of consideration for lack of reliable data on the size of abraded particles. The measurement method described here allows to measure the size distributions of particles in the range of 10 μm to 0.05 μm provided they can be activated.

An analysis of the particle size comprises a mass determination as well as particle size measurements. The mass determination is performed by a radionuclide technique. The mass of radioactive wear particles is determined at a gamma-spectroscopic measurement bench. The particle sizes are determined by liquid filtration. Based on a filter theory for capillary filters conditions for filtration are provided such as to allow to reduce the complex filter removal process to sifting alone. A special filtration apparatus was developed which is equipped with a ultrasonic vibrator. Ultrasonics prevent the particles from adhering to the filter surface and in the pores. The particles are removed exclusively by the effect of sifting. The particle diameters are thus determined by the pore widths of the nucleopore filters used.

The size analyses were performed with wear particles generated by lubricated and dry friction. All the experimental results

obtained are distributed in a normal logarithmic mode with an extremely wide scattering. In the case of dry friction (wear particles from a pin-disk (apparatus-materials subject to wear: iron, tin, molybdenum) the particle sizes range from 10 μm to 0.1 μm . The case of lubricated friction (wear particles from combustion engine tests - materials: piston ring running surfaces and flanks as well as cylinder liners) the particle sizes range from 10 μm to well below the 0.05 μm limit of measurement.

The measurement technique is suited for the determination of extremely small masses (down to 10^{-8} g) and insensitive to foreign materials. It offers the possibility of analyzing several materials at the same time (selective mass determination). Besides the analysis of metallic wear particles, the method allows to analyze the size of other particles as well, provided that they can be activated homogeneously.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. EINLEITUNG	8
1.1 Problemstellung	8
1.2 Ziel der Arbeit	9
2. GRUNDLAGEN DER TEILCHENGRÖSSENANALYSE	10
2.1 Kennzeichnung disperser Systeme	10
2.2 Durchführung einer Teilchengrößenanalyse	11
2.3 Grafische Darstellung von Größenverteilungen	11
3. AUSWAHL EINES GEEIGNETEN TEILCHENGRÖSSENANALYSE- VERFAHRENS	14
3.1 Bisherige Kenntnisse über Größenverteilungen von Verschleißteilchen	14
3.2 Diskussion der Analyseverfahren	16
4. DIE VERWENDUNG VON PORENFILTERN ZUR TEILCHEN- GRÖSSENANALYSE	18
4.1 Membranfilter	18
4.1.1 Struktur und Porenverteilung	18
4.1.2 Dispersitätsgröße	20
4.2 Kernporenfilter	21
4.2.1 Struktur und Porenverteilung	21
4.2.2 Filtertheorie	26
4.2.2.1 Abscheidemechanismen	26
4.2.2.2 GesamtfILTERWIRKUNGSGRAD	30
4.2.3 Optimierung der Filtrationsbedingungen	32
4.2.3.1 Abschätzung der Filterwirkungs- grade für definierte Filtrations- bedingungen	32

	Seite
4.2.3.2 Der Einfluß von Haft- und Strömungskräften auf die Filterabscheidung	35
4.2.3.3 Filtration mit Ultraschall	39
4.2.4 Dispersitätsgröße	40
4.3 Die Entwicklung des Filterverfahrens	42
5. MASSENBESTIMMUNG MIT HILFE DER RADIONUKLIDTECHNIK	43
6. VERSUCHSAUFBAU	46
6.1 Filtriergeräte	46
6.1.1 Das Filtriergerät nach Sartorius	46
6.1.2 Der Filtrierapparat mit Ultraschall-schwinger	47
6.2 Der Gamma-Spektroskopiemeßplatz	49
7. MESSUNGEN	51
7.1 Versuchsbeschreibung	51
7.1.1 Materialien	51
7.1.2 Aktivierungen	51
7.1.3 Verschleißteilchenherstellung	52
7.1.4 Filtration	52
7.1.5 Massenbestimmung	55
7.1.6 Auswertung	56
7.2 Filteranalysen mit Testpartikeln	58
7.2.1 Filtertests mit Latexsuspensionen	58
7.2.2 Vergleich von Filter- und Zentrifugenanalyse	63
7.3 Versuchsergebnisse	65
7.3.1 Verschleißteilchen in Motorölen	65
7.3.1.1 Analysen mit Kernporenfiltern	65
7.3.1.2 Analysen mit Membranfiltern	69

	Seite
7.3.2 Verschleißteilchen von trockener Reibung	84
7.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse über Verschleißteilchengrößenanalysen	88
7.4 Fehlerrechnung und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	89
8. ZUSAMMENFASSUNG	91

N O M E N K L A T U R

A	= Hamakerkonstante	J
B	= Beweglichkeit	$s \cdot g^{-1}$
C	= Proportionalitätsfaktor	-
D	= Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
D(x)	= Durchgang	%
D _p	= Porendurchmesser	μm
D _T	= Teilchendurchmesser	μm
E _{el}	= Parameter für elektrostatische Kräfte	-
F	= Fläche	Länge · Breite
F(x)	= Filtrat	%
H	= Haftkraft	N
K	= Korrekturfaktor für Sperreffekt	-
L	= Filterdicke	μm
M(x)	= Masse	g
N(x)	= Verteilungssumme	%
P	= Porosität	-
R	= Reibkraft	N
R _p	= Porenradius	μm
R(x)	= Rückstand	%
Re	= Reynoldszahl	-
T	= Kelvintemperatur	K
T _{1/2}	= Halbwertszeit	h
W	= Widerstandskraft	N
Z	= Zählrate	Impulse · s ⁻¹
Z ₀	= Minimumabstand	nm

a	= Wandabstand	μm
d	= Durchmesser einer Flüssigkeitskugel	cm
d_0	= Hohlraumdurchmesser	cm
f	= Reibkoeffizient	-
g	= Erdbeschleunigung	$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$
h	= Fallhöhe bei der Sedimentation	cm
k	= Stokeszahl	-
k'	= Boltzmannkonstante	J K^{-1}
m	= Teilchenmasse	g
$n(x)$	= Verteilungsdichte	$(\text{Länge})^{-1}$
p^+	= Druck durch Kavitation	bar
p_0	= Außendruck	bar
q	= spezifische Ladung an der Porenkante	$\text{Ladung} \cdot \text{cm}^{-1}$
r	= Teilchenradius	μm
t	= Zeit	s
u	= Porenströmungsgeschwindigkeit	cm s^{-1}
v	= Anströmgeschwindigkeit	cm s^{-1}
x	= Dispersitätsgröße	Länge
α	= Geometriefaktor	-
ε	= Filterwirkungsgrad	%
η	= dynamische Viskosität	$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
K	= Kompressibilität	bar^{-1}
V_e	= Teilchenladung	LE
φ	= Teilchenkonzentration	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\bar{\rho}$	= Dichte	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

I N D I C E S

D	=	Diffusion
KPF	=	Kernporenfilter
MF	=	Membranfilter
S	=	Siebung
Sp	=	Sperreffekt
T	=	Trägheitskraft
Unt	=	Untergrund
el	=	elektrostatisch
ges	=	Gesamtheit
i,j,n	=	allgemeine Laufindices
max	=	maximal
min	=	minimal

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1 J.Fodor Investigations of phenomena affecting engine wear by means of radioactive tracers
Radioisotope tracers in industry and geophysics, Prague, 21.-25.11.1966. Vienna: Int. Atomic Energy Agency 1967. S.41-48
- 2 E.Rabinowicz Friction and Wear of materials
John Wiley and Sons, Inc. New York, 1965
- 3 E.Rabinowicz On the mechanism of polishing with abrasives
Wear, 18 (1971), S.169
- 4 R.Johne Einführung in die Kornanalyse (3.Teil), Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V., Mainz, 1966
- 5 A.Schilling Automobil Engine Lubrication,
Scientific Publications (G.B.) LTD, 1972
- 6 Buttler, Stewart,
Teasley Lube oil filtration effect on diesel engine wear
SAE Paper 710813, USA
- 7 Seifert, Westcott A method for the study of wear particles in lubricating oil
Wear, 21 (1972), S.27
- 8 Frahm Filter GmbH Private Mitteilung vom 2.8.1968
- 9 Filterwerke Mann
und Hummel Private Mitteilung vom 8.8.1968
- 10 Analytical Methods
Committee Classification of methods for determining particle size
The Analyst 88, S.156 (1963)

- 11 K.Spurny,
J.Lodge Die Aerosolfiltration mit Hilfe der
Kernporenfilter
Staub-Reinhalt. Luft 28/1968,5.,S.179
- 12 O.Melo,
C.Phillips Aerosol size spectra by means of mem-
brane filters: a theoretical study
Department of chemical Engineering and
Applied Chemistry, University of Toronto,
Ontario, Canada
Noch unveröffentlichte Arbeit
- 13 M.Fautz Bestimmung der Korngrößenverteilung von
Verschleißteilchen in Verbrennungsmo-
toren mit Hilfe von Radioisotopen
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1971
- 14 Zsigmondy,
Bachmann Anorg. Allgem. Chem., 103, 119 (1918)
- 15 Maier,
Scheuermann Über die Bildungsweise teildurch-
lässiger Membranen
Kolloid-Zeitschrift, 171, 2, S.122 (1960)
- 16 Preußner Elektronenmikroskopische Untersuchungen
an Oberflächen von Membranfiltern
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für
Polymere, Band 218, Heft 2, S.129 (1967)
- 17 V.Hampl,
K.Spurny Analytical methods for determination of
aerosols by means of membrane ultra-
filters
Collection Czechoslov. Chem. Commun.
32 (1967), S.4181
- 18 - Prospekt der Sartorius-Membranfilter
GmbH - Göttingen/Deutschland
- 19 Fleischer, Price,
Walker Tracks of charged particles in solids
Science, 149, Nr.3682, S.383 (1965)

- 20 Fleischer et.al. United States Patent Nr.3713921
- 21 - Prospekt über Mikroporen Membranfilter,
Shandon-Labortechnik GmbH, Frankfurt/M.
- 22 Spurny, Pfeffer-
korn, Blaschke Zur Untersuchung des Aufbaus und der
Eigenschaften analytischer Porenfilter
mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie
Staub-Reinhalt. Luft 31/1971, Nr.8,
S.317
- 23 J.Pich Impaction of aerosol particles in the
neighbourhood of a circular hole
Collection Czechoslov. Chem. Commun.
29 (1964), S.2223
- 24 K.Spurny,
G.Madelaine Efficiency measurement of nuclear pore
filters by means of latex aerosols
Collection Czechoslov. Chem. Commun.
36 (1971), S.2857
- 25 J.Thomas Particle loss in sampling conduits
Symp. Proc. Assessment of airborne
radioactivity, Int. Atomic Energy
Agency, Vienna 1967, S.701
- 26 S.Twomey Equations for the decay by diffusion
of particles in the aerosol flowing
through circular and rectangular
channels
Bulletin de l'observatoire du puy de
dome 1963, S.173
- 27 Zebel A simple model for the calculation of
particle trajectories approaching nucle-
pore filter pores with allowance of
electrical forces
Silikose Forschungsinstitut Bochum
Noch unveröffentlichte Arbeit

- 28 O'Neill A sphere in contact with a plane wall
in a slow linear shear flow
Chemical Engineering Science 1968, 23,
S.1293
- 29 F.Löffler Über die Haftung von Staubteilchen an
Faser- und Teilchenoberflächen
Staub-Reinhalt. Luft 28 (1968), 11,S.456
- 30 Hamaker The London - van der Waals attraction
between spherical particles
Physica IV, 10, S.1058 (1937)
- 31 Krupp Particle adhesion; theory and experi-
ment
Advances Colloid Int. Science 1967, 1,
S.111
- 32 Böhme et.al. Haftung kleiner Teilchen an Feststoffen
Teil III: Immernierte Systeme
Zeitschrift angewandte Phys. 19, S.265
(1965)
- 33 Semmelink Ultrasonically enhanced liquid filtering
Ultrasonics International 1973
Concerence Proceedings, Session 1
- 34 Fairbanks Use of ultrasound to increase filtra-
tion rate
Ultrasonics International 1973
Conference Proceedings, Session 1
- 35 M.Peterson United States Patent Nr.3305481
- 36 Rayleigh The theory of sound
New York, Dover Publication 1945
- 37 Gärtner Über die Möglichkeit der Zerkleinerung
suspendierter Stoffe durch Ultraschall
Acoustica, 3, 153, S.124 (1953)

- 38 W.Kaiser Der Einfluß verschiedener Kolbenring- und Nutformen sowie der Nutwerkstoffe auf den Ring- und Nutverschleiß in einem 6-Zylinder-Dieselmotor
Dissertation Universität Karlsruhe, 1972
- 39 F.Baumgärtner Tabelle zur Neutronenaktivierung
Buchreihe der Atomkernenergie, Band 4,
Thiemig Verlag München 1967
- 40 B.Herkert Die Aktivierung von metallischen Maschinenteilen mit geladenen Teilchen zur Durchführung von Verschleißmessungen
KFK-Bericht Nr.2096 (1975)
- 41 A.Gervé Die wichtigsten Verschleißmeßmethoden der Isotopentechnik
Kerntechnik 14, S.204 (1972)
- 42 K.Szatzschneider Untersuchung der Verschleißigenschaften von Eisen nach der Bestrahlung mit Neutronen und geladenen Teilchen
Dissertation Universität Karlsruhe, 1975
Noch unveröffentlichte Arbeit
- 43 B.Tödte Erstellung und Erprobung einer modifizierten Standardradionuklidmeßanlage zur Erfassung des Verschleißverhaltens von Motorbauteilen im Fahrzeugeinsatz
Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1974
- 44 W.Lausch Referat über "Kurzzeit-Langzeitverschleißverhalten",
FVV (14.12.1973)

1. E I N L E I T U N G

Neben der technischen Überalterung und der Zerstörung durch Bruch stellt die Funktionsunfähigkeit durch Verschleiß einen der wichtigsten Einflußfaktoren auf die Lebensdauer technischer Produkte dar. Der Untersuchung des Verschleißverhaltens von Maschinen kommt aus Gründen der Rohstoffsicherung und Energieeinsparung eine besondere Bedeutung zu. Der Mechanismus des Materialabtrags und das Entstehen von Verschleißteilchen sind sehr kompliziert und theoretisch noch nicht vollständig geklärt. Die Verschleißforschung ist deshalb weitgehend auf Experimente angewiesen.

1.1 Problemstellung

Verschleißuntersuchungen an Verbrennungsmotoren haben die Erforschung und den gezielten Einsatz verschleißmindernder Einflußfaktoren zum Ziel. Im allgemeinen wird die Verschleißmenge oder Verschleißrate einiger ausgewählter Bauteile als Funktion von verschiedenen Parametern (Materialpaarungen, Ölqualität, Motorbelastung, Drehzahl u.a.) festgestellt. Hinzu kommen Oberflächenuntersuchungen von Bauteilen. Die Teilchengrößen der abgeriebenen Verschleißteilchen wurden bisher bei Verschleißuntersuchungen an Verbrennungsmotoren nur unzureichend berücksichtigt. Man begnügte sich mit dem Einbau von Filtern, die schädliche Teilchen aus dem Öl entfernen sollten. Aber gerade für die Arbeitsweise und die Auswahl geeigneter Motorölfilter ist die Kenntnis der Verschleißteilchengröße von Bedeutung. Es sei daran erinnert, daß die Filter vor allem abrasive, also den Verschleiß stark begünstigende Teilchen zurückhalten und dadurch die Lebensdauer der Motoren beträchtlich verlängern können [1]. Die wenigen bekannten Angaben über die Größe der Verschleiß- und Schmutzteilchen in Motorölen beruhen auf Meßmethoden, die noch verbesserungsbedürftig sind.

Da allgemein großes Interesse an Daten über Verschleißteilchengrößen bestand, war man bestrebt, ein geeignetes Meßverfahren zu entwickeln.

Mit der Möglichkeit, Größenverteilungen von Teilchen in Motorenölen bestimmen zu können, wird die Überprüfung der Filterwirksamkeit von Motorölfiltern einfacher und billiger. Solche Untersuchungen können auf einem speziellen Filtermeßplatz durchgeführt werden. Teilchen von bekannter Größe werden in einen Filterkreislauf gebracht, an dem die Wirksamkeit der Ölfilter festgestellt wird. Ein Motor zur Verschleißteilchenerzeugung ist dann nicht mehr erforderlich.

In Verschleißtheorien wird die Entstehung von Verschleißteilchen aus einer Energiebilanz abgeleitet und die Teilchengröße theoretisch errechnet [2,3]. Teilchengrößenanalysen können ein wertvoller Beitrag zur Beurteilung der Verschleißtheorien sein.

1.2 Ziel der Arbeit

Es soll eine Meßmethode erarbeitet werden, mit der quantitative Größenangaben von Verschleißteilchen möglich sind. Da bei Verschleißuntersuchungen an Verbrennungsmotoren einige Motorteile wegen ihrer Bedeutung für Leistung und Lebensdauer des Motors besonders interessieren, sollen selektive Teilchengrößenanalysen möglich sein.

Neben der Größenbestimmung der Verschleißteilchen soll auch der Einfluß, den Betriebsparameter und Einlaufzustand eines Motors auf die Größenverteilung haben, untersucht werden.

Wenn möglich, soll mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse die Filterwirkung einiger Motorölfilter beurteilt werden.

Mit Teilchengrößenanalysen an Verschleißteilchen, die bei trockener Reibung entstehen, sollen einige Schlußfolgerungen aus der Verschleißtheorie überprüft werden. Für die Verschleißforschung ist die Kenntnis von Größenverteilungen von Verschleißteilchen besonders wichtig für die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Verschleißmechanismus und Teilchengröße.

Bei Verschleißmessungen mit Hilfe des Durchflußverfahrens [41] wird die Konzentrationsänderung der radioaktiven Teilchen im Öl gemessen. Durch die Verwendung eines Filtermeßkopfes könnte die Meßanlage so umgebaut werden, daß das radioaktive Material im

Meßkopf aufkonzentriert wird. Damit könnte entweder die Gesamtaktivität geringer gewählt oder die Empfindlichkeit des Verfahrens erhöht werden. Die Messung der Teilchengrößen soll zeigen, ob der Aufbau einer solchen Meßanlage möglich ist.

2. GRUNDLAGEN DER TEILCHEN - GRÖßENANALYSE

Alle dispersen Systeme sind aus Einzelementen von unterschiedlicher Teilchengröße zusammengesetzt. Viele Stoffeigenschaften werden von der Größe der Einzelteilchen bzw. von deren Größenverteilung bestimmt. Zur Überprüfung solcher Stoffeigenschaften bedarf es einer speziellen Meßtechnik - der Teilchengrößenanalyse.

2.1 Kennzeichnung disperser Systeme

Die Einzelemente der dispersen Phase werden nach ihrer Größe in Klassen eingeteilt. Sofern die Teilchengröße nicht direkt (z.B. im Mikroskop) gemessen werden kann, benutzt man zur Teilchengrößenbestimmung meßbare physikalische Eigenschaften (z.B. die Masse, die Oberfläche, die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen, die Maschenweite von Sieben oder die Intensität des von Teilchen gestreuten oder absorbierten Lichts) und ordnet dieser als Dispersitätsgröße oder Feinheitsmerkmal bezeichneten Teilcheneigenschaft einen Äquivalentdurchmesser zu. Der Zusammenhang zwischen Dispersitätsgröße und Äquivalentdurchmesser ist entweder durch die Theorie oder durch eine Kalibrierung bekannt.

Die Einzelemente der Grundgesamtheit sind i.a. unregelmäßig geformt, so daß die Teilchengröße durch eine Durchmesser-

angabe nicht ausreichend bestimmt ist. Man kennzeichnet die Teilchengröße deshalb mit dem Äquivalentdurchmesser (= Durchmesser einer Kugel, die dieselben physikalischen Eigenschaften aufweist wie das unregelmäßig geformte Teilchen) und erfaßt die Abweichung von der Kugelform durch einen Formfaktor. Oft sind Formfaktoren unbekannt, und die Unregelmäßigkeit der Teilchenform wird vernachlässigt. Beim Vergleich von Ergebnissen, die mit verschiedenen Methoden gemessen wurden, ist deshalb der Einfluß, den die Kornform auf die Meßergebnisse haben kann, zu berücksichtigen.

Die in Größenklassen eingeteilten Einzelelemente kommen in der Gesamtheit mit unterschiedlicher Häufigkeit vor. Man unterscheidet nach der Art, wie die Mengen bestimmt werden. Durch Auszählen der Teilchen erhält man als Mengenart eine Anzahl, durch Auswiegen eine Masse. Entsprechend folgt für die Verteilung eine Anzahl- oder eine Massenverteilung.

2.2 Durchführung einer Teilchengrößenanalyse

Die Teilchengrößen disperser Systeme erstrecken sich über einen weiten Bereich - von wenigen hundertstel Mikrometer bis zu Teilchendurchmessern im Millimeterbereich. Wegen der großen Unterschiede hinsichtlich der Durchmesser und der Materialbeschaffenheit der Teilchen wurden verschiedene Methoden zur Teilchengrößenanalyse entwickelt, die alle jeweils nur in einem begrenzten Durchmesserbereich einsetzbar sind. Es muß deshalb immer ein Analyseverfahren ausgewählt werden, das die speziell durch Art und Größe der Teilchen gestellte Aufgabe zu lösen vermag.

Die Grundgesamtheit ist meist zu groß, um sie insgesamt analysieren zu können. Es ist deshalb notwendig, eine Stichprobe zu entnehmen, die für die Gesamtheit repräsentativ sein muß.

Die Probleme, die eine Stichprobenentnahme mit sich bringt, werden in A P V - Korngrößenanalyse [4] beschrieben.

2.3 Grafische Darstellung von Größenverteilungen

Bei einer Teilchengrößenverteilung wird die Häufigkeit, mit der Teilchen im Gesamtkollektiv enthalten sind, als Funk-

tion des Teilchendurchmessers aufgetragen. Üblich sind zwei Darstellungsformen, die in ihrem Informationsgehalt gleichwertig sind:

- a) die Verteilungsdichte
- b) die Verteilungssumme.

In Abb.1 ist eine Verteilungsdichte dargestellt. Auf der Abszisse sind die Teilchendurchmesser aufgetragen. Die Teilmengen der Grundgesamtheit sind als Säulen über den zugehörigen Durchmessern aufgetragen. Die Fläche F_i ist proportional zur Menge der Teilchen für deren Durchmesser gilt:

$$x_i \leq x < x_{i+1}$$

Zur einfacheren mathematischen Behandlung wird oft an Stelle des Säulendiagramms eine glatte Funktion $n(x)$ angenommen. Diese erhält man, wenn die Breite der Kornklassen $x_{i+1} - x_i$ gegen Null geht. Die zur Verteilungsdichte zugehörige Summenkurve ist in Abb.2 dargestellt. Man erhält die Treppenfunktion aus der Summenbildung des Säulendiagramms bzw. die glatte Summenkurve durch Integration von $n(x)$, wobei zur Normierung die Gesamtfläche gleich 1 bzw. gleich 100% gesetzt wird:

$$N(x_j) = \sum_{x_{\min}}^{x_j} F_i = \sum_{x_{\min}}^{x_j} n(x_i) \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (1)$$

$$N(x) = \int_{x_{\min}}^x n(x) dx \quad (2)$$

$$\sum_{x_{\min}}^{x_{\max}} F_i = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} n(x) dx = 1 \quad (3)$$

$N(x)$ = Verteilungssumme; F_i = Fläche der i-ten Säule;
 $n(x)$ = Verteilungsdichte; x = Dispersitätsgröße

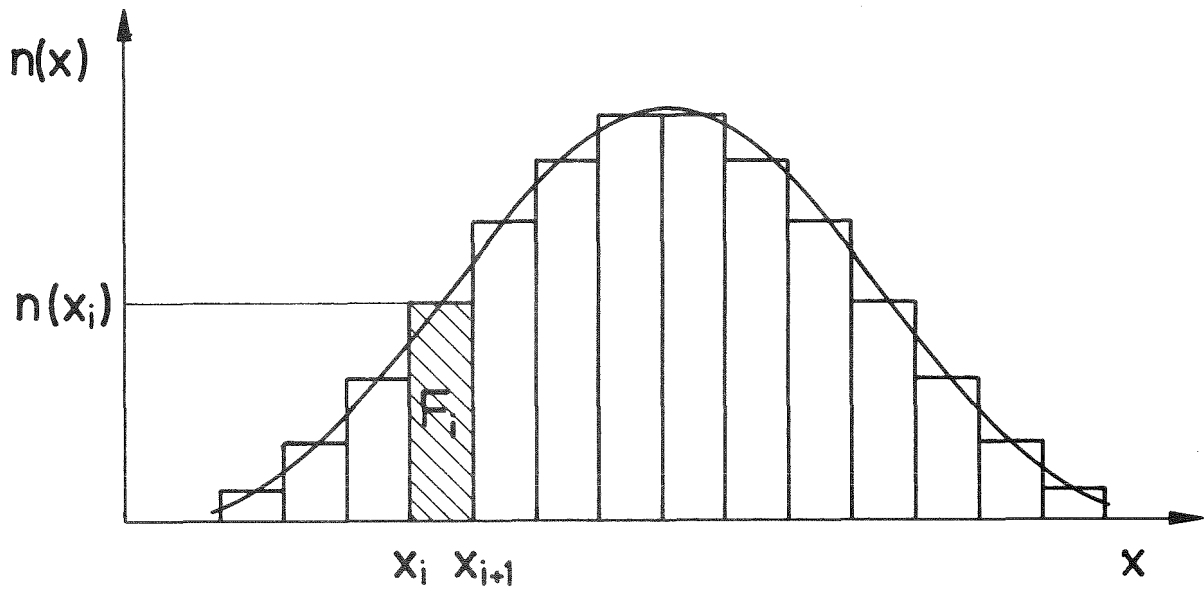


Abb.1: Verteilungsdichte

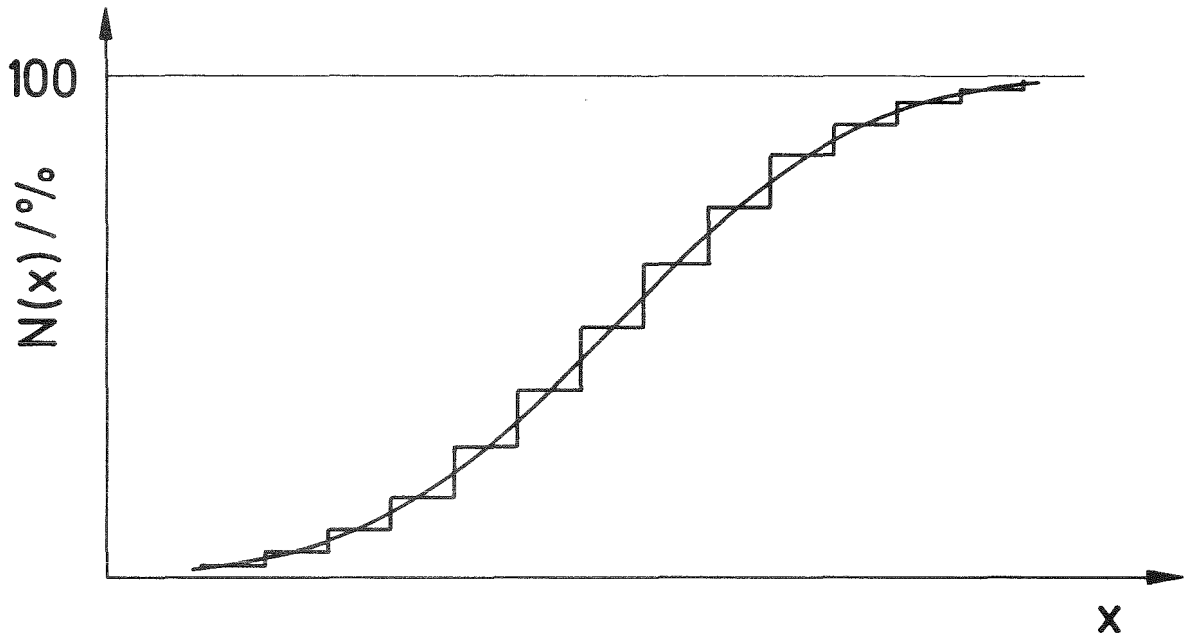


Abb.2: Verteilungssumme

Die Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen ist in DIN 66141 beschrieben.

In der Praxis werden die gemessenen Kornverteilungen, wenn möglich, durch analytische Funktionen beschrieben. Gebräuchlich sind: Die Potenzverteilung, die RRSB-Verteilung und die logarithmische Normalverteilung. In geeigneten Netzpapieren lassen sich diese Verteilungen als Geraden auftragen. Die Anwendung der Netzpapiere ist in den DIN Entwürfen 66143 (Potenzverteilung), 66144 (RRSB-Verteilung) und 66145 (logarithmische Normalverteilung) beschrieben.

3. AUSWAHL EINES GEEIGNETEN TEILCHENGRÖSSENANALYSEVERFAHRENS

3.1 Bisherige Kenntnisse über Größenverteilungen von Verschleißteilchen

Literaturangaben zur Teilchengröße von Verschleißteilchen in Motorölen sind selten und ziemlich ungenau. Auch Firmenangaben von Motorölfilterherstellern sind wenig informativ. Genaue Angaben für Teilchendurchmesser kleiner 1 μm fehlen völlig. Schilling [5] teilt eine Teilchengrößenverteilung von Verschleißteilchen des obersten Kolbenrings eines AV 1-Petter Dieselmotors mit. Die Verteilung ist in Abb.3 dargestellt. Leider fehlen Angaben darüber, wie die Verteilung gemessen wurde. Es ist auch nichts über den Betrieb des Motors bekannt.

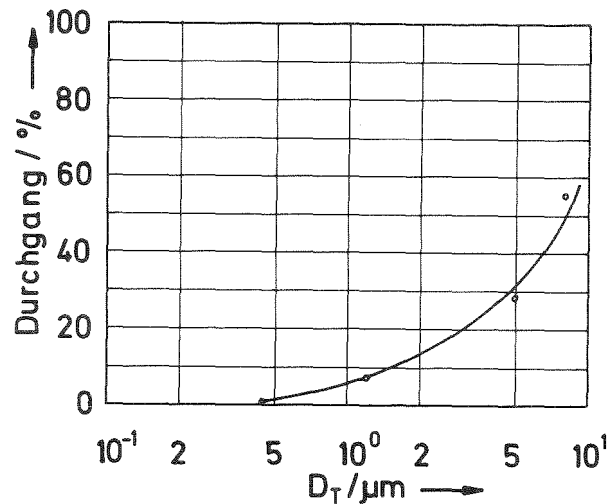


Abb.3: Verteilungssumme von Kolbenringverschleiß, aus Schilling [5]

In einer Studie über die Filterwirkung von Haupt- und Nebenstromfiltern bei Dieselmotoren [6] wurde die Teilchengrößenverteilung der im Motoröl enthaltenen festen Verunreinigungen bestimmt. Die Teilchen wurden auf einem $0,8 \mu\text{m}$ Membranfilter abgeschieden und mit einem optischen Zählverfahren analysiert. Diese Meßmethode erfaßt nicht alle Teilchen zur Auszählung. Das Meßergebnis wird dadurch verfälscht.

Mit dem von Seiffert und Westcott [7] entwickelten Ferrografen ist es möglich, ferromagnetische Teilchen aus dem Motoröl herauszuziehen. Das Gerät wird zur Überwachung von Motoren eingesetzt. Die Konzentration der magnetischen Verschleißteilchen im Öl ist ein Maß für den Zustand des Motors. Teilchengrößenanalysen können mit dem Ferrografen nicht durchgeführt werden. Eine Abschätzung der Teilchengrößen ist möglich.

Für Flugzeugmotoren wird die Teilchengröße der Abriebteilchen zwischen $0,1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ angegeben.

Nach Auskunft der Firma Frahm Filter GmbH [8] wurden von der Firma Ford in Zusammenarbeit mit der Frahm Cooperation in

USA die Verteilung der im Motoröl enthaltenen Schmutzpartikel wie folgt gemessen.

0 - 2 μm	94,5 \pm 2%
2 - 5 μm	5,0 \pm 2%
5 - 10 μm	0,4 \pm 0,1%
> 10 μm	0,08 \pm 0,025%

Die Firma Mann und Hummel teilte auf Anfrage ähnliche Ergebnisse mit [9] :

< 2 μm	80% - 90%
2 - 8 μm	10% - 20%

Die zitierten Ergebnisse sind als Teilchengrößenanalysen nicht brauchbar. Sie können aber als Orientierungshilfe bei der Auswahl geeigneter Meßverfahren dienen. Die Verschleißteilchen können in einem Durchmesserbereich von 10 μm abwärts bis 0,1 μm erwartet werden.

3.2 Diskussion der Analyseverfahren

Im Jahre 1963 wurde vom Analytical Methods Committee eine Zusammenstellung von 74 Methoden und Geräten zur Teilchengrößenanalyse erarbeitet [10] .

In dieser Veröffentlichung sind nahezu alle denkbaren Meßprinzipien zur Teilchengrößenbestimmung aufgeführt. Für jede Teilchengrößenanalyse muß entsprechend der Größe und den Materialeigenschaften der Teilchen ein geeignetes Verfahren ausgesucht oder, falls erforderlich, entwickelt werden.

Aus der großen Anzahl von Teilchen in den Motorölen sollen nur die Verschleißteilchen, die an bestimmten Motorteilen abgerieben werden, analysiert werden. Solche selektive Massenbestimmungen sind nur durch radioaktive Markierungen der Motorteile möglich. Es muß deshalb ein Analyseverfahren ausgewählt werden, bei dem die Mengenbestimmung mit Hilfe der Radionuklidtechnik durchgeführt werden kann.

Die zu erwartende Größenverteilung der Verschleißteilchen schränkt die Anzahl der möglichen Meßverfahren weiter ein. Für Analysen von Teilchen mit Durchmessern kleiner $1 \mu\text{m}$ eignen sich im allgemeinen zwei Analysegeräte: Das Elektronenmikroskop und die Zentrifuge. Das Elektronenmikroskop ist in Verbindung mit der Radionuklidtechnik nicht brauchbar. Sedimentationsanalysen mit Zentrifugen sind möglich. Dabei werden die Teilchendurchmesser über die Sinkgeschwindigkeit und die Masse mit der Radionuklidtechnik bestimmt.

Die hohe Viskosität der Motoröle erfordert sehr große Zentrifugalbeschleunigungen, die mit Ultrazentrifugen erreicht werden können. Diese Geräte besitzen eine hohe Laufruhe und extrem geringe Temperatur- und Drehzahlschwankungen. Sie sind jedoch sehr teuer. Wegen der hohen Investitionskosten wurde die Zentrifugenanalyse nicht weiter verfolgt und ein anderer Lösungsweg gesucht.

Die Filtration ist ein Verfahren, das ebenfalls zur Abscheidung sehr kleiner Teilchen geeignet ist. Wegen der komplexen Trennmechanismen ist eine Anwendung für Teilchengrößenanalysen nicht üblich. Es sind jedoch erste Versuche bekannt geworden [11,12]. In [13] wurden Teilchengrößenanalysen mit Membranfiltern durchgeführt. Die Bestimmung der Dispersitätsgröße, die bei Filteranalysen wegen des Zusammenwirkens mehrerer Trennmechanismen schon problematisch ist, wird durch die ungleichmäßigen Porendurchmesser der Membranfilter noch weiter erschwert. Exakte Teilchengrößenbestimmungen sind mit Membranfiltern nicht zu erwarten. Dagegen sind relative Vergleichsuntersuchungen von ähnlichen Grundsubstanzen möglich.

Kernporenfilter haben im Vergleich zu den Membranfiltern eine wesentlich gleichmäßigere Porenstruktur. Wenn es gelingt, für die Trennung mit Kernporenfiltern eindeutige Dispersitätsgrößen anzugeben, dann können von solchen Filteranalysen Ergebnisse erwartet werden, die auch die Teilchendurchmesser quantitativ beschreiben. Ausgehend von einer Filtertheorie für Kapillarfilter werden Filtrationsbedingungen gesucht, für die die Dispersitätsgrößen eindeutig definierbar sind.

4. DIE VERWENDUNG VON POREN - FILTERN ZUR TEILCHENGRÖSSEN - ANALYSE

4.1 Membranfilter

4.1.1 Struktur und Porenverteilung

Membranfilter werden nach einem von Zsigmondy und Bachmann [14] um 1918 entwickelten Verfahren hergestellt. Die Filterqualität wurde seither laufend verbessert. Die Auswahlmöglichkeit unter den zur Verfügung stehenden Filtermaterialien gewährleistet, daß für alle Filtrierflüssigkeiten resistente Stoffe zur Verfügung stehen.

Die Herstellung von Membranfiltern erfolgt durch einen kolloidchemischen Prozeß, den Maier und Scheuermann [15] ausführlich beschreiben. An dieser Stelle wird nur soviel berichtet, wie zum Verständnis der Porenstruktur erforderlich ist. Als Ausgangsmaterial befinden sich Flüssigkeitstropfen mit einem Kugelmantel aus einem Cellulosederivat in einer zweiten Flüssigkeit. Nachdem diese verdunstet ist, bilden sich die Kugelschalen zu einer gleichmäßigen Kugelpackung aus. Beim nachfolgenden Gellieren der Cellulosederivate entstehen zwischen den Kugelschalen Durchbrüche, so daß die Flüssigkeit aus dem Kugellinneren herausfließen und ebenfalls verdunsten kann. Die gelierten Cellulosederivate stellen die feste Filtermatrix und die Durchbrüche die Poren dar.

Die Abb.4 zeigt die Oberfläche eines Membranfilters. Die Poren besitzen etwa elliptische Form und zeigen eine breite Durchmesser- und Porenkanäle werden von aneinandergereihten Hohlräumen gebildet. Wie Untersuchungen von Preußner [16] und von Hampf und Spurny [17] zeigen, ist die Membranstruktur in der Filtertiefe nicht gleichmäßig ausgebildet.

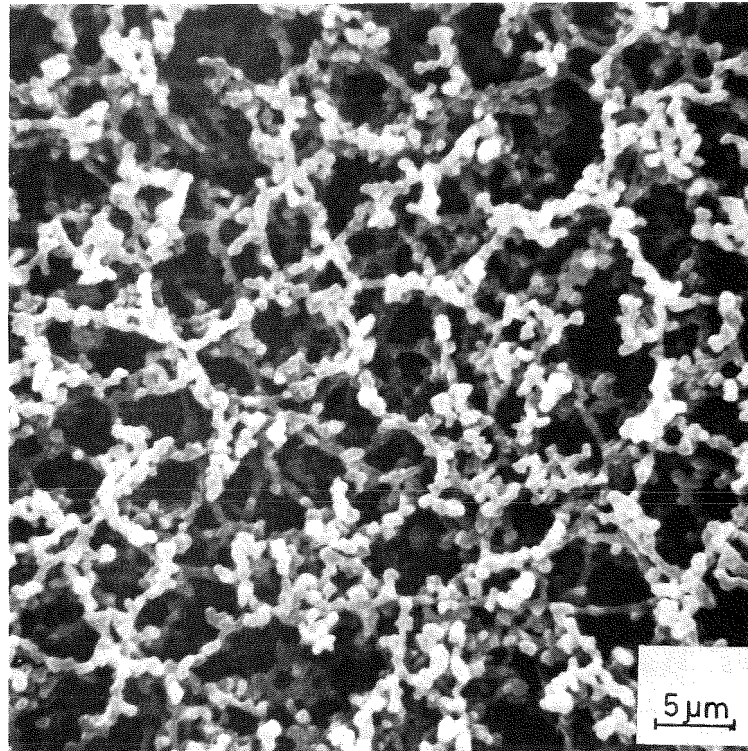


Abb.4: Oberfläche eines Membranfilters

Man unterscheidet drei verschiedene Zonen: Die zwei Oberflächen mit den eigentlichen Poren und das Filterinnere, das weitgehend aus Hohlräumen besteht. Die Abscheidung von Teilchen erfolgt deshalb im dünnen Bereich an Filterober- und -unterseite. Eigene Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop konnten diese Annahme für Membranfilter mit $D_{MF} > 1 \mu\text{m}$ bestätigen.

Von den Filterherstellern werden mittlere Porendurchmesser angegeben (Tabelle 1).

Tabelle 1: Filterdaten über Membranfilter [18]

Mittlere Porendurchmesser in μm :	
nach Hagen-Poiseuille	nach Hg.-Intrusion
5	8
2	3
1	1,2
0,9	0,8
0,8	0,6
0,6	0,45
0,3	0,2
0,2	0,1
0,15	0,05
0,1	0,01

Filterdicke: 100 μm
Porendichte: bis 10^8 Poren/ cm^2
Filtermaterial: Cellulosenitrat

Diese Werte werden mit indirekten Meßmethoden (nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille oder dem Quecksilberintrusionsverfahren) bestimmt. Exaktere Angaben über die Porendurchmesser sind durch Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe eines Elektronenmikroskops möglich. Diese Untersuchungen [16,17] zeigen sehr breite Porenverteilungen.

4.1.2 Dispersitätsgröße

Bei der Filtration mit Membranfiltern wird vereinfachend angenommen, daß nur der Siebeffekt die Abtrennung von Teilchen bewirkt. Als Dispersitätsgröße ergibt sich dann unmittelbar die Porenweite. In 4.1.1 wurde bereits erwähnt, daß eine breite Porendurchmesserverteilung existiert. Deshalb bleibt festzustellen, mit welchem Porendurchmesser eine Trennung am besten gekennzeichnet werden kann. In der Abb.5 ist eine Trennung dargestellt.

$N(D_p)$ sei die Verteilung der Porendurchmesser, $n(D_T)$ die Teilchenverteilung. Durch die Filtration wird $n(D_T)$ in einen Rückstand und einen Durchgang geteilt. Aus der Symmetrie folgt, daß der mittlere Porendurchmesser \bar{D}_{MF} eine ideale Trennung am besten approximiert. Als mittlere Porendurchmesser werden die Werte nach Hagen-Poiseuille (Tabelle 1) angenommen.

Die Vereinfachungen sind erforderlich, um bei der komplizierten Membranstruktur überhaupt eine Dispersitätsgröße definieren zu können.

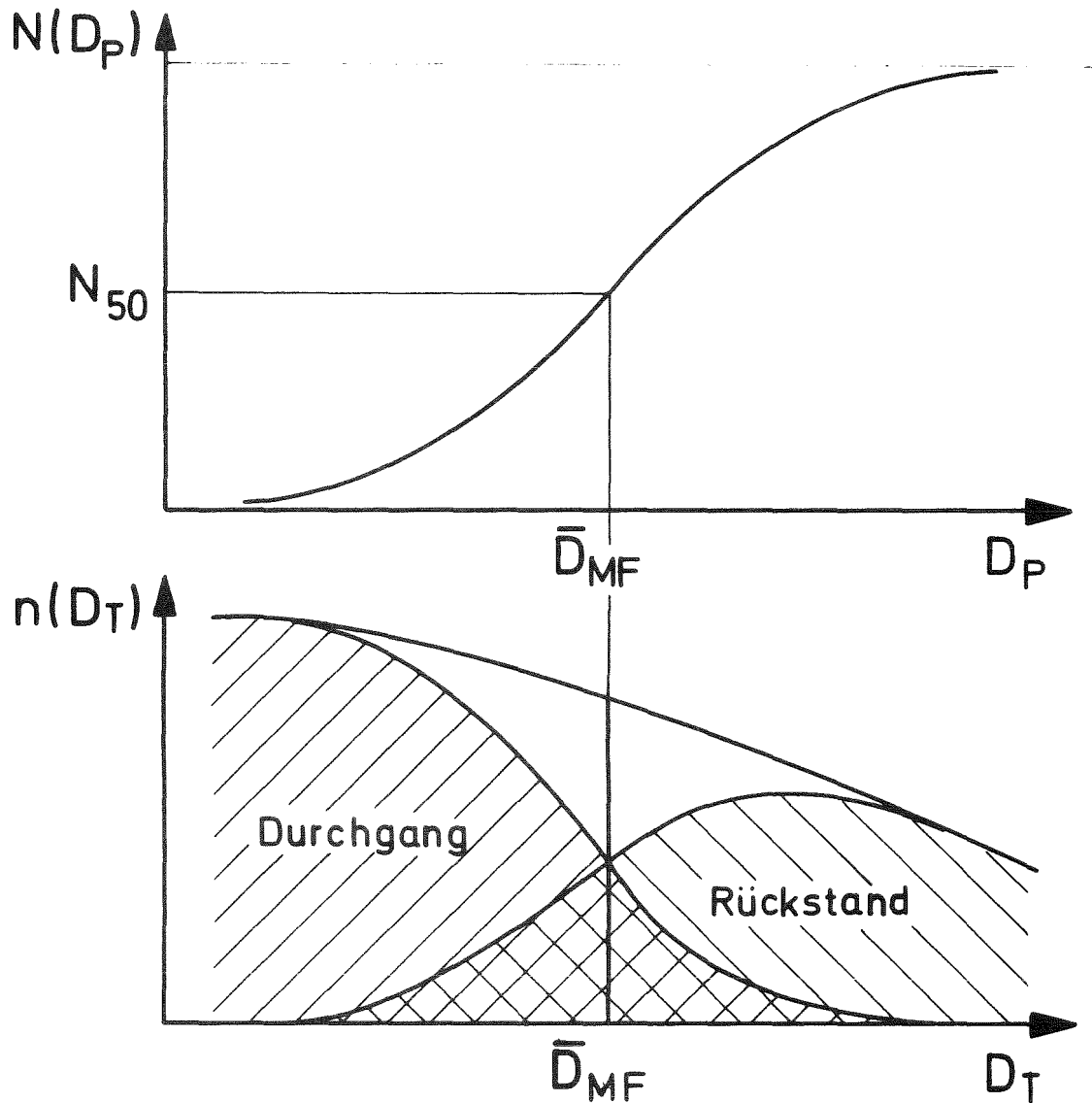


Abb.5: Trennung mit einem Membranfilter

4.2 Kernporenfilter

4.2.1 Struktur und Porenverteilung

Durch die Bestrahlung mit schweren geladenen Teilchen, die bei der Uranspaltung entstehen, werden bestimmte Materialien derart verändert, daß die beschossenen Stellen für Säuren oder Laugen leicht löslich sind [19]. Seit 1966 nutzt die Firma General

Electric (Pleasanton USA) diese physikalische Tatsache zur Filterherstellung⁺.

Kunststoffolien werden im Reaktor bestrahlt. Die Anzahl der Poren wird durch den Bestrahlungsfluß und die -dauer festgelegt. Die Porendurchmesser werden durch die Verweilzeit im Laugenbad bestimmt. Durch Zugabe von oberflächenaktiven Agentien wird die Bildung zylinderförmiger Poren erreicht [20]. Als Trägermaterial werden Folien aus Polykarbonat (Lanex) verwendet. Diese Folien besitzen hohe mechanische Festigkeit, sind thermisch bis 140°C belastbar und resistent gegen die meisten Flüssigkeiten. Die Filter sind transparent und für mikroskopische Untersuchungen geeignet. Die Filterdicke beträgt etwa 10 µm. In Tabelle 2 sind die Filterdaten der Kernporenfilter zusammengestellt.

Tabelle 2: Filterdaten für Kernporenfilter [21]

Maximaler Porendurchmesser in µm	Porosität in %	Porendichte: Poren/cm ²
8,0	5	10 ⁵
5,0	7,8	4 · 10 ⁵
3,0	14,1	2 · 10 ⁶
1,0	15,7	2 · 10 ⁷
0,8	15,1	3 · 10 ⁷
0,6	8,5	3 · 10 ⁷
0,4	12,6	10 ⁸
0,2	9,4	3 · 10 ⁸
0,1	2,4	3 · 10 ⁸
0,08	1,5	3 · 10 ⁸
0,05	1,2	6 · 10 ⁸

Die Abb.6 zeigt die Oberfläche eines Kernporenfilters. Die Porendurchmesser sind nahezu kreisrund und etwa gleichgroß. Die Porengrößenverteilung ist exakt meßbar. Die kapillarartigen Poren verlaufen annähernd senkrecht zur Oberfläche.

⁺Seit 1973 sind Kernporenfilter auch in der BRD (Shandon-Labor-technik, Frankfurt/Main) auf dem Markt.

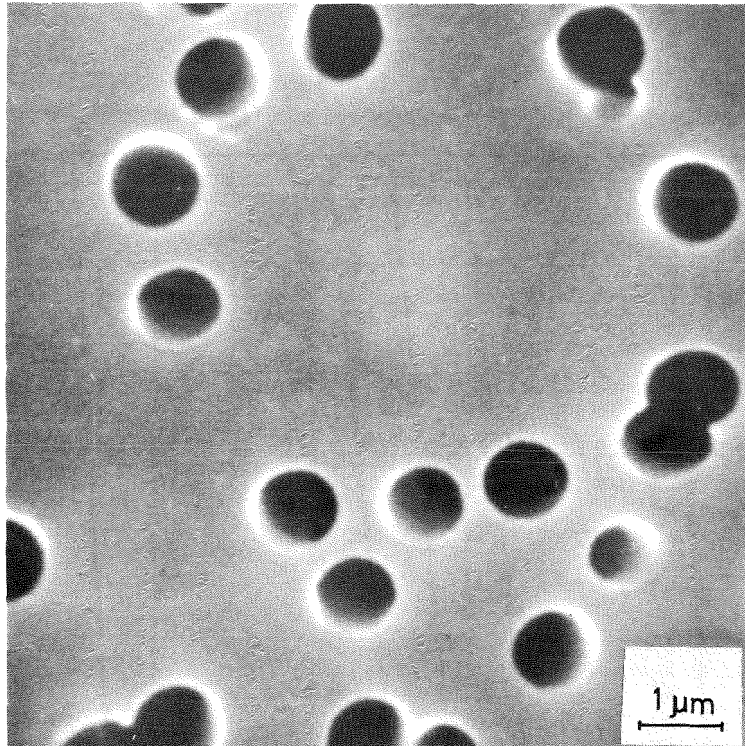


Abb.6: Oberfläche eines Kernporenfilters

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops⁺ wurden Oberflächenaufnahmen von zufällig ausgewählten Stellen von Kernporenfiltern hergestellt. Durch Ausmessen der Porendurchmesser wurden Anzahlverteilungssummen für alle Filterchargen zwischen $8 \mu\text{m}$ und $0,2 \mu\text{m}$ aufgenommen. Für Durchmesserbestimmungen von kleineren Porendurchmessern reichte die Vergrößerung des Elektronenmikroskops nicht aus. Pro Filtertyp wurden zwischen 200 und 350 Porendurchmesser ausgemessen und für die Auswertung berücksichtigt. Die Porendurchmesserverteilungen sind in der Abb.7 dargestellt.

⁺Institut für angewandte Mikroskopie der Fraunhofer Gesellschaft e.V., Karlsruhe

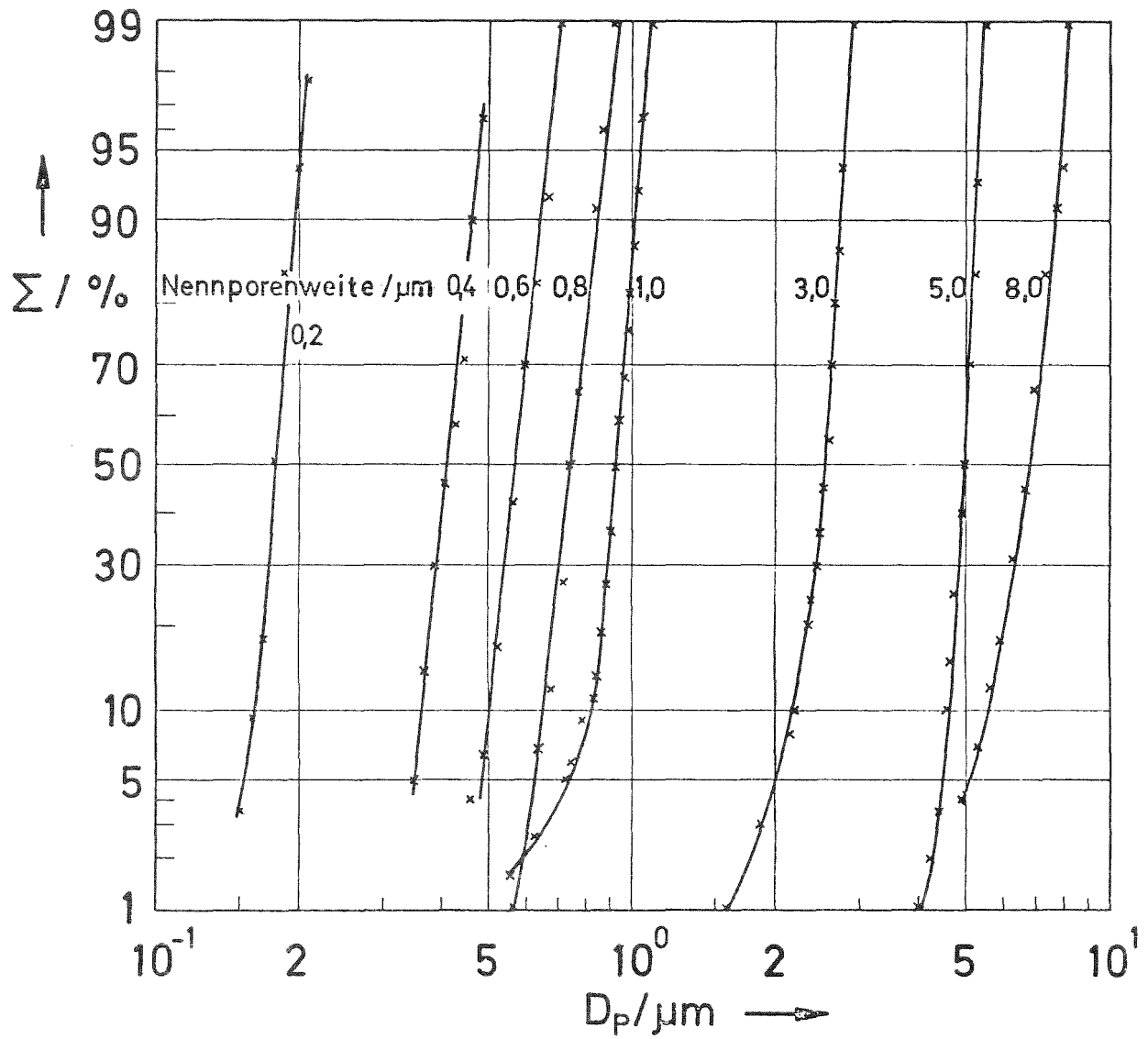


Abb.7: Anzahlverteilungssumme der Kernporendurchmesser

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben. Die Abweichungen liegen mit maximal $\pm 10\%$ im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die Porendurchmesser aller Filtertypen zeigen eine logarithmische Normalverteilung mit einer relativen Standardabweichung von weniger als 0,1. In [22] werden ähnliche Ergebnisse mitgeteilt, wobei Abweichungen bis zu 20% gefunden wurden.

Bei genauer Betrachtung von Abb.6 fällt auf, daß einige Poren als Doppel- oder Mehrfachlöcher ausgebildet sind. Dies ist eine Folge der Bestrahlung im Kernreaktor, da die Beschußstellen auf der Filterfolie statistisch verteilt sind. Diese Doppellöcher verschlechtern die Trennschärfe erheblich, wenn sie in großer Anzahl auftreten und wirksam werden. Der Anteil der Doppel- bzw. Mehrfachporen steigt mit wachsender Gesamtporenzahl an [22]. Die Herstellerfirma gibt an, daß die Poren nicht exakt senkrecht zur Oberfläche und auch nicht parallel verlaufen, so daß die Mehrfachporen sich im Filterinnern in mehrere einzelne Poren verzweigen. Um die Richtigkeit dieser Angabe überprüfen zu können, wurde die Schnittfläche eines Kernporenfilters im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Das Filter wurde in Methacrylat fixiert und mit einem Mikrotom senkrecht zur Oberfläche geschnitten. Die Qualität der Aufnahmen war wegen der geringen Strahlenverträglichkeit von Methacrylat schlecht. Die Skizze in Abb.8 veranschaulicht deshalb an Stelle von Bildern den Verlauf von Doppelporen.

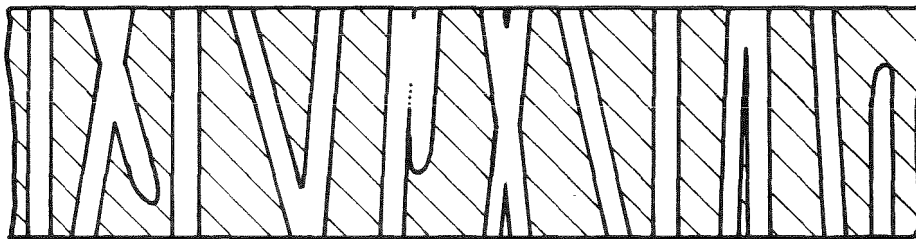


Abb.8: Schnitt durch ein Kernporenfilter (Prinzipskizze zum Verlauf von Doppelporen)

Es kann angenommen werden, daß die Doppel- bzw. Mehrfachporen die Trennschärfe nicht wesentlich beeinflussen. Sie sind deshalb in den Porendurchmesser-Verteilungen (Abb.7) nicht berücksichtigt.

4.2.2 Filtertheorie

Die Abscheidemechanismen an Kernporenfiltern lassen sich mit einem Kapillarmodell gut beschreiben. Die Abscheidewirkungsgrade der verschiedenen Mechanismen sind zunächst nur für eine Filterpore gültig. Man kann diese Rechenmodelle auf ein ganzes Filter übertragen, wenn folgende Voraussetzungen gelten:

1. Die Strömungsverhältnisse sind für alle Poren eines Filters gleich.
2. Alle Poren eines Filters haben gleiche Durchmesser.
3. Alle Poren sind symmetrisch auf dem Filter angeordnet.

Für die Errechnung der Wirkungsgrade wird vollständige Haftung vorausgesetzt, d.h. Teilchen, die auf das Filter auf-treffen, werden am Ort des Aufpralls (Filtervorderseite oder Poren-wand) festgehalten. Die zeitliche Veränderung der Porendurchmesser durch Verstopfen der Poren wird nicht berücksichtigt.

4.2.2.1 Abscheidemechanismen

Die Abscheidung von Teilchen durch Trägheitskräfte wurde von Pich behandelt. Er setzt voraus, daß die Teilchen sich zunächst auf laminaren parallelen Strömungsbahnen bewegen, ehe sie in Porennähe auf Parabelbahnen, deren Maximum auf der Rotations-achse liegt, durch die Pore hindurchzuströmen versuchen. Durch die Trägheitskraft können Teilchen aus der Strömungsbahn her-ausgetragen und auf der Filteroberfläche abgeschieden werden. In Abb.9 ist ein Schnitt durch eine Pore mit zugeordnetem "An-strömzylinder" dargestellt.

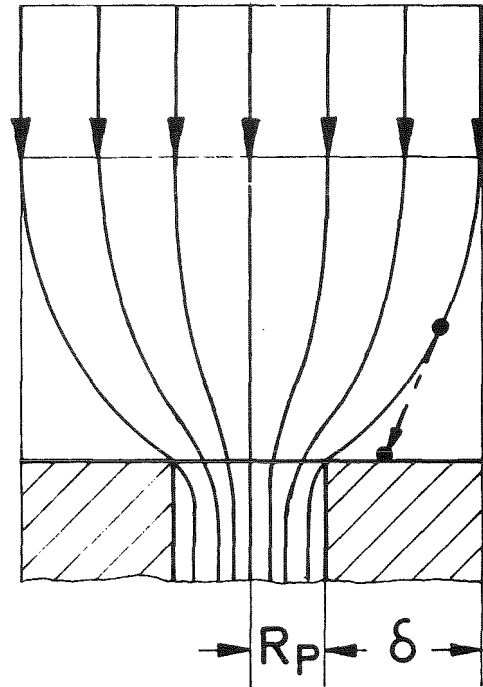


Abb.9: Prinzipskizze zur Trägheitsabscheidung

Der Rechengang ist in [23] ausführlich beschrieben und führt zum Filterwirkungsgrad durch Trägheitseffekt:

$$\epsilon_T = \frac{2 E'}{1+\alpha} - \left(\frac{E'}{1+\alpha}\right)^2 \quad (4)$$

$$E' = 2k \cdot \sqrt{\alpha} + 2k^2\alpha \left(\exp\left(-\frac{1}{k\sqrt{\alpha}}\right) - 1\right)$$

Stokeszahl: $k = \frac{m v}{\pi \eta r R_p}$

Geometriefaktor: $\alpha = \frac{R_p}{\delta}$
 $m =$ Teilchenmasse

$v =$ Anströmgeschwindigkeit

$\eta =$ Viskosität

$r =$ Teilchenradius

$R_p =$ Porenradius

$R_p + \delta =$ Radius des "Anströmzylinders"

Für die Abscheidung von Teilchen durch die Siebwirkung ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Porendurchmesser maßgebend. Für kugelförmige Teilchen und zylindrische Poren gilt für den Filterwirkungsgrad durch den Siebeffekt

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= 100\% \text{ für } \frac{D_T}{D_p} \geq 1 \\ \varepsilon_s &= 0\% \text{ für } \frac{D_T}{D_p} < 1 \end{aligned} \quad (5)$$

D_T = Teilchendurchmesser

D_p = Porendurchmesser

Der Sperreffekt bewirkt, daß Teilchen, die der Porenwand nahe genug kommen, abgeschieden werden. Spurny gibt für den Wirkungsgrad ε_{Sp} eine von Natanson errechnete Formel an, in der nur Teilchen- und Porenabmessungen verwendet werden [11].

$$\varepsilon_{Sp} = \frac{\text{Strömungsquerschnitt, in dem Teilchen zurückgehalten werden}}{\text{Querschnitt der Pore}}$$

$$= \frac{\pi R_p^2 - \pi (R_p - 0,5 \cdot D_T)^2}{R_p^2} = N_{Sp} (2 - N_{Sp}) \quad (6)$$

$$\text{mit } N_{Sp} = \frac{D_T}{D_p} < 1$$

N_{Sp} = Sperrkennzahl

Bei Experimenten wurde festgestellt [24], daß die errechneten Werte von ε_{Sp} zu groß sind. Deshalb wurde ein empirischer Korrekturfaktor $K = \beta^{1-N_{Sp}}$ eingeführt.

Für $\beta = 0,63$ fand man eine gute Übereinstimmung mit den experimentell festgestellten Filterwirkungsgraden. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experimenten lassen sich dadurch erklären, daß nicht alle Teilchen, die an die Porenwand transportiert werden, haften bleiben. Eine Betrachtung der Haftmechanismen folgt in Kap. 4.2.3.2.

Sehr kleine Teilchen werden unter bestimmten Bedingungen (z.B. kleine Strömungsgeschwindigkeit) viel stärker abgeschieden, als dies aufgrund des Sperreffekts zu erwarten ist. Dies hängt mit der Wirkung der Brown'schen Molekularbewegung zusammen. Das Bombardement der Moleküle bewirkt, daß die Teilchen eine Bewegung erfahren, die mit der Brown'schen Molekularbewegung vergleichbar ist. Die Teilchen haben die Tendenz, in Richtung geringerer Teilchenkonzentration (Porenwand) zu wandern. Der Filterwirkungsgrad durch Diffusionswirkung wurde von mehreren Autoren angegeben. Ausgehend von der Diffusionsgleichung

$$D \cdot \Delta \varrho - u \nabla \varrho = 0 \quad (7)$$

errechnet Thomas [25] für den Filterwirkungsgrad:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_D = 1 - \left[0,819 \cdot \exp(-3,657 \cdot N_D) + 0,0975 \cdot \exp(-22,3 \cdot N_D) + \right. \\ \left. + 0,0032 \cdot \exp(-57 \cdot N_D) + 0,0027 \cdot \exp(-123 \cdot N_D) \right. \\ \left. + 0,025 \cdot \exp(-750 N_D) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

$$\text{mit } N_D = \frac{L}{R_p^2} \frac{D}{\bar{u}}$$

N_D = Diffusionskennzahl

$D = \frac{k' T}{6 \pi \eta D_T}$ Diffusionskoeffizient

ϱ = Teilchenkonzentration

\bar{u} = laminare Porenströmungsgeschwindigkeit

$k' = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ Boltzmannkonstante

T = Kelvintemperatur

η = dynamische Viskosität

D_T = Teilchendurchmesser

R_p = Porenradius

L = Porenlänge \sim Filterdicke

Eine ausführliche Ableitung von Gleichung (9) gibt Twomey [26] .

Nach einer von Zebel angegebenen Theorie [27] wird der Einfluß der elektrostatischen Kräfte durch den dimensionslosen Parameter

$$E_{el} = \frac{\nu_e \cdot q \cdot B}{D_p \cdot v} \quad (9)$$

gegeben.

$B = (6\pi\eta \cdot D_T)^{-1}$ = Beweglichkeit des Teilchens

q = Ladung pro Längeneinheit an der Porenkante

ν_e = Anzahl der Elementarladungen pro Teilchen

D_T = Teilchendurchmesser

D_p = Porendurchmesser

v = Anströmgeschwindigkeit

η = dynamische Viskosität

Zebel zeigt, daß die Strömungsbahnen der Teilchen durch ein elektrisches Feld an der Porenkante so beeinflußt werden können, daß ein erhöhter Sperreffekt auftreten kann. Den Berechnungen werden die maximal möglichen Werte $E_{el} = \pm 1$ zugrunde gelegt. (Das sind für die Anzahl der Elementarladungen pro Teilchen $\nu_e = 100 - 200$ und für die Ladung an der Porenkante 10^4 Elementarladungen pro cm). Im allgemeinen beträgt die Anzahl der Elementarladungen pro Teilchen in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ nur wenige Elementarladungen, so daß $E_{el} \ll 1$ wird und der Einfluß der elektrostatischen Kräfte vernachlässigt werden kann.

4.2.2.2 Gesamtfilterwirkungsgrad

Der Wirkungsgrad eines Kapillarfilters ergibt sich aus der Überlagerung aller Filtermechanismen. Zur Vereinfachung des Rechenganges wird angenommen, daß die Abscheidemechanismen gegenseitig ohne Einfluß seien und nacheinander wirksam werden.

An der Filteroberfläche tragen zunächst Trägheitseffekt und Siebwirkung zur Abscheidung von Teilchen bei. In den Filterporen können die übriggebliebenen Teilchen durch Sperreffekt und Diffusionswirkung abgeschieden werden. Die Abscheidewirkung durch elektrostatische Kräfte wird vernachlässigt.

Auf ein Teilchen wirken die Abscheidemechanismen in folgender Reihenfolge:

$$\varepsilon_T \rightarrow \varepsilon_S \rightarrow \varepsilon_{Sp} \rightarrow \varepsilon_D$$

Zur Berechnung von ε_{ges} werden die Wirkungsgrade ε_T , ε_S , ε_{Sp} und ε_D so addiert, daß bereits abgeschiedene Teilchen auf die nachgeschalteten Wirkungsgrade ohne Einfluß bleiben.

ε_{ges} kann daher nicht größer als 1 werden. Die Teilwirkungsgrade sind Korngrößenabhängig, so daß der angegebene Gesamtwirkungsgrad nur für eine Fraktion gültig ist.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ges}(D_T) = & \varepsilon_T(D_T) + [1 - \varepsilon_T(D_T)] \cdot \varepsilon_S(D_T) + \left\{ 1 - [\varepsilon_T(D_T) + \right. \\ & \left. [1 - \varepsilon_T(D_T)] \cdot \varepsilon_S(D_T)] \right\} \cdot \varepsilon_{Sp}(D_T) + \\ & + \left\{ 1 - \left[\varepsilon_T(D_T) + [1 - \varepsilon_T(D_T)] \cdot \varepsilon_S(D_T) + [1 - [\varepsilon_T(D_T) + \right. \right. \\ & \left. \left. + [(1 - \varepsilon_T(D_T)) \cdot \varepsilon_S(D_T)]] \cdot \varepsilon_{Sp}(D_T) \right] \right\} \cdot \varepsilon_D(D_T) \quad (10) \end{aligned}$$

ε_{ges} = Gesamtwirkungsgrad

ε_T = Filterwirkungsgrad durch Trägheitskraft

ε_S = Filterwirkungsgrad durch Siebeffekt

ε_{Sp} = Filterwirkungsgrad durch Sperreffekt

ε_D = Filterwirkungsgrad durch Diffusion

Mit der Gleichung (10) kann man den Gesamtfilterwirkungsgrad bei Kenntnis aller Einflußgrößen angeben und gegebenenfalls Filteranlagen auslegen. Spurny und Madelaine [24] teilen

mit, daß sie gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experimenten bei der Abscheidung von Aerosolen gefunden haben. (Als Abscheidemechanismen sind Trägheit-, Diffusion- und der empirisch korrigierte Sperreffekt berücksichtigt.)

4.2.3 Optimierung der Filtrationsbedingungen

Zur Anwendung in der Teilchengrößenanalyse erscheint die Gleichung (10) zu kompliziert. Für den Massenanteil, der von einem Kapillarfilter mit dem Porendurchmesser D_p zurückgehalten wird, gilt

$$\frac{M(D_p)}{M_{\text{ges}}} = \int_{D_{T \text{ min}}}^{D_{T \text{ max}}} \mathcal{E}_{\text{ges}}(D_T) \cdot n(D_T) dD_T \dots \quad (11)$$

Die gesuchte Verteilungsfunktion $n(D_T)$ steht unter dem Integralzeichen. Deshalb ist nur eine geschlossene Lösung möglich, wenn \mathcal{E}_{ges} keine Funktion von D_T ist. Von den genannten Teilwirkungsgraden ist nur der Siebwirkungsgrad über einen großen Bereich von D_T unabhängig. Es wird deshalb geprüft, ob unter bestimmten Filtrationsbedingungen die Wirkungsgrade \mathcal{E}_T , \mathcal{E}_{S_p} und \mathcal{E}_D vernachlässigbar sind.

4.2.3.1 Abschätzung der Filterwirkungsgrade für definierte Filtrationsbedingungen

Der Wirkungsgrad durch Siebeffekt wird durch das Verhältnis $\frac{\text{Teilchendurchmesser}}{\text{Porendurchmesser}}$ festgelegt und beträgt

$$\mathcal{E}_S = 100\% \text{ (für } \frac{D_T}{D_p} \geq 1) \text{ oder } \mathcal{E}_S = 0 \text{ (für } \frac{D_T}{D_p} < 1)$$

Der Abscheidewirkungsgrad durch Trägheitskräfte kann durch Variation der Anströmgeschwindigkeit beeinflusst werden. Bei genügend kleiner Anströmgeschwindigkeit wird $\mathcal{E}_T \leq 1\%$, d.h. vernachlässigbar klein. Für den Gesamtwirkungsgrad eines Filters spielt es keine Rolle, ob die Teilchen $\frac{D_T}{D_p} \geq 1$ durch den

Siebeffekt oder den Trägheitseinfluß abgeschieden werden. Die Anströmgeschwindigkeit wird deshalb so ausgelegt, daß für Teilchen $D_T \leq D_p$ der Wirkungsgrad $\varepsilon_T \leq 1\%$ wird. In Tabelle 3 sind für alle Porendurchmesser diese Anströmgeschwindigkeiten nach Gleichung (4) zusammengestellt. Für die Bestimmung des Geometriefaktors α wurden die Poren mit den größten Abständen ausgewählt. Es wurde mit folgenden Werten gerechnet:

Teilchendurchmesser $D_T = D_p$

Teilchendichte (Eisen) $\bar{\rho} = 7,8 \text{ g/cm}^3$

Viskosität $\eta = 10^{-2} \text{ g/cm sec}$

Geometriefaktor $\alpha = 0,1$

Tabelle 3: Anströmgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von D_p

D_p (μm)	8	5	3	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,05
v ($\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$)	1,8	2,8	4,8	14	18	24	36	72	144	290
v^* ($\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$)				5	5	1,5	1,5	0,5	0,2	0,05 ⁺

⁺geschätzt

Bei Porendurchmessern kleiner $1 \mu\text{m}$ sind wegen des steigenden Druckwiderstandes die erreichbaren Anströmgeschwindigkeiten geringer als die theoretisch maximal zulässigen Werte. Deshalb wurden aus den Durchflußmengen, die mit Kernporenfiltern bei 1 bar Differenzdruck [21] erreicht werden, die realen Anströmgeschwindigkeiten errechnet und als v^* tabelliert.

Der Abscheidewirkungsgrad ε_D kann ebenfalls durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Leider ist ε_D umgekehrt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, so daß eine Verminderung von v ein Ansteigen von ε_D zur Folge hat. Durch die Bedingung $\varepsilon_T \leq 1\%$ sind die maximalen Strömungsgeschwindigkeiten für alle Porengrößen festgelegt. Mit den in Tabelle 3 errechneten Strömungsgeschwindigkeiten v bzw. v^* erhält man die

kleinstmöglichen ϵ_D -Werte. Die Anströmgeschwindigkeiten v bzw. v^* werden auf mittlere Porenströmungsgeschwindigkeiten \bar{u} umgerechnet. Es gilt

$$\bar{u} = \frac{v}{P} \quad \text{bzw.} \quad \bar{u} = \frac{v^*}{P} \quad (12)$$

\bar{u} = mittlere Porenströmungsgeschwindigkeit

v, v^* = Anströmgeschwindigkeit

P = Porosität

Zur Berechnung von ϵ_D benötigt man folgende Zahlenwerte: Filterdicke $L = 10 \mu\text{m}$; Temperatur $T = 293 \text{ K}$; Viskosität $10^{-2} \text{ g/cm}\cdot\text{sec}$.

Die Größe der diffundierenden Teilchen wird mit $D_T = 0,1 \mu\text{m}$ und $D_T = 0,01 \mu\text{m}$ angenommen. In Tabelle 4 sind die Werte für \bar{u} und ϵ_D in Abhängigkeit vom Porendurchmesser zusammengestellt.

Tabelle 4: Filterwirkungsgrad ϵ_D in Abhängigkeit vom Teilchen- und Porendurchmesser

$D_P / \mu\text{m}$	8	5	3	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,05
$\bar{u} / \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	36	36	34	32	33	18	12	6	8	4
$\epsilon_D (D_T=0,1 \mu\text{m}) / \%$	0,04	0,08	0,17	0,8	1	2	5	23	$\epsilon_S=100$	$\epsilon_S=100$
$\epsilon_D (D_T=0,01 \mu\text{m}) / \%$	0,2	0,4	0,8	4,5	6	8	27	78	89	100

Die ϵ_D -Werte in Tabelle 4 zeigen, daß eine Abscheidung durch Diffusion stark von der Teilchen- und Porengröße abhängig ist. ϵ_D kann unter den vorausgesetzten Filtrationsbedingungen nicht vernachlässigt werden. Ausgenommen sind Filter mit $D_P > 1 \mu\text{m}$.

Der Wirkungsgrad durch den Sperreffekt ist von der Sperrzahl $N_{Sp} = \frac{D_T}{D_P}$ abhängig. Für $N_{Sp} < 0,01$ wird der Wirkungsgrad

ϵ_{Sp} vernachlässigbar klein. Diese Bedingung ist bei den ge-

gebenen Porendurchmessern nur für sehr kleine Teilchen ($< 0,1 \mu\text{m}$) erfüllt, so daß man den Beitrag durch den Sperreffekt im allgemeinen berücksichtigen muß.

4.2.3.2 Der Einfluß von Haft- und Strömungskräften auf die Filterabscheidung

Die Ansätze zur Errechnung der Filterwirkungsgrade basieren auf der Voraussetzung, daß vollständige Haftung vorliegt. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt. Es werden deshalb die Haft- und Strömungskräfte, die auf ein Teilchen an der Porenwand wirken, abgeschätzt.

Die Widerstandskraft, die eine Flüssigkeit auf eine Kugel im unendlich ausgedehnten Medium ausübt, beträgt im Stokes'schen Bereich ($Re < 0,25$).

$$W = 3\pi\eta u D_T \quad (13)$$

W = Widerstandskraft

η = dynamische Viskosität

u = Porenströmungsgeschwindigkeit im Teilchenschwerpunkt

D_T = Teilchendurchmesser

Für die Widerstandskraft einer Kugel bei Haftung an einer Wand gilt nach O'Neill [28]

$$W_{\text{Wand}} = 1,7009 \cdot W \quad (14)$$

Der Widerstandskraft wirkt die Reibkraft, die das Teilchen an der Wand zurückzuhalten versucht, entgegen. Die Reibkraft wird durch eine normal wirkende Haftkraft und einen Reibkoeffizienten beschrieben.

$$R = f \cdot H \quad (15)$$

H = Haftkraft

R = Reibkraft

f = Reibkoeffizient

Als Haftkräfte werden nur die van-der-Waals-Kräfte angenommen. Die elektrostatischen Kräfte sind in Wandnähe um zwei Zehnerpotenzen kleiner [29] und deshalb von geringer Bedeutung. Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken treten bei der Flüssigfiltration nicht auf.

Nach Hamaker [30] gilt für die Haftkraft einer Kugel an einer ebenen Wand

$$H = \frac{A \cdot D_T}{12 \cdot Z_0^2} \quad (16)$$

A = Hamakerkonstante

Z₀ = Minimumabstand

D_T = Teilchendurchmesser

Als Kriterium für das Loskommen eines Teilchens von der Wand gilt:

$$\text{Widerstandskraft} > \text{Reibkraft bzw. } \frac{W_{\text{Wand}}}{R} > 1 \quad (17)$$

Auftriebskräfte werden vernachlässigt.

Mit (14) und (15) in (17) folgt:

$$\frac{3\pi \eta u D_T}{A \cdot D_T \cdot f} \cdot \frac{1,7 \cdot 12 \cdot Z_0^2}{f} > 1 \quad (18)$$

oder

$$u > \frac{A \cdot f}{192,2 \cdot \eta \cdot Z_0^2} \quad (19)$$

Das bedeutet, daß es eine kritische Strömungsgeschwindigkeit gibt, bei der ein Teilchen, unabhängig von seiner Größe, von der Wand losgerissen wird. Die kritische Strömungsgeschwindigkeit wird stark vom Minimumabstand abhängig sein. Mit Z₀ = 0,4 nm (nach Krupp [31]) ist die größtmögliche Haftung gegeben. Bei immigrierten Systemen (besonders nach Zugabe von Dispersionsmitteln) wird ein so geringes Z₀ erst nach sehr langer Zeit

(Wochen bis Monate) erreicht [32]. Für die Abschätzung der kritischen Geschwindigkeit wird mit $Z_0 = 0,6$ nm gerechnet, da eine Strömungsgeschwindigkeit gesucht wird, bei der alle Teilchen mit großer Wahrscheinlichkeit losgerissen werden. Als Hamakerkonstante wird ein mittlerer Wert angenommen: $A = 10^{-20}$ J.

Zahlenwerte für den Reibkoeffizienten f existieren nicht. Es wird deshalb mit dem maximal möglichen Wert $f = 1$ gerechnet. Die Viskosität beträgt 10^{-2} g/cm·s. Nach Einsetzen dieser Zahlenwerte in (19) folgt für die kritische Strömungsgeschwindigkeit:

$$\underline{u_{\text{krit}} > 15 \text{ cm/s}}$$

In Abb.10 sind die laminaren Strömungsprofile der Porenströmungen in Wandnähe zusammen mit u_{krit} dargestellt. Die mittleren Porenströmungsgeschwindigkeiten sind der Tabelle 4 entnommen.

Die kritische Strömungsgeschwindigkeit wird bei fast allen Porendurchmessern bei einem gewissen Abstand a von der Porenwand erreicht. Für Teilchen mit $\frac{D}{2} > a$ ist die Haftung gleich null. Bei kleineren Teilchen ist eine Haftung möglich.

Folglich kann die Abscheidung von Teilchen durch Diffusion und Sperreffekt unter den angenommenen Bedingungen mit Strömungskräften zwar vermindert, aber nicht vollständig verhindert werden.

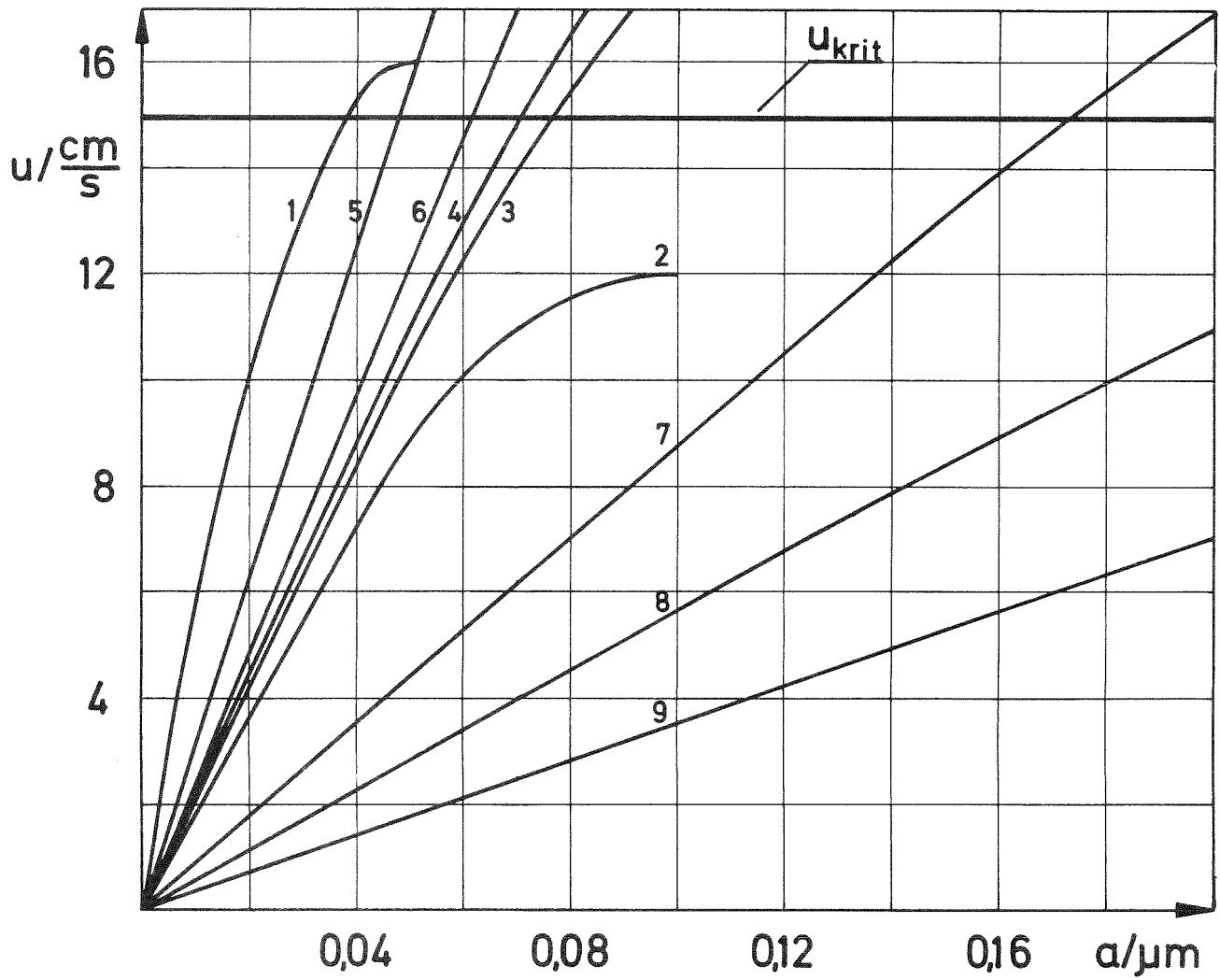


Abb.10: Laminare Strömungsprofile in Wandnähe der Filterporen

Bezeichnungen:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 = 0,1 μm \emptyset | 6 = 1,0 μm \emptyset |
| 2 = 0,2 μm \emptyset | 7 = 3,0 μm \emptyset |
| 3 = 0,4 μm \emptyset | 8 = 5,0 μm \emptyset |
| 4 = 0,6 μm \emptyset | 9 = 8,0 μm \emptyset |
| 5 = 0,8 μm \emptyset | |

4.2.3.3 Filtration mit Ultraschall

Da Strömungskräfte allein nicht ausreichen, um haftende Teilchen mit Sicherheit zu resuspendieren, soll die Filtration mit Ultraschall unterstützt werden. Mehrere Autoren [33,34,35] berichten über verbesserte Filtration durch den Einsatz von Ultraschall. Man betrachtet allgemein die durch Ultraschall ausgelöste Kavitation als die Ursache für höhere Filtrationsraten. Die zur Bildung von Kavitationsblasen notwendige Ultraschallintensität beträgt je nach Reinheit der Flüssigkeit zwischen 0,1 bis 1 W/cm². Durch die starke dynamische Beanspruchung bilden sich in der Filterflüssigkeit während der Zugphase Hohlräume, die in der anschließenden Druckphase wieder zusammenbrechen. Dabei entstehen extrem hohe Drücke. Rayleigh [36] gibt den maximal auftretenden Druck mit

$$p^+ = \sqrt{\frac{2 p_0}{3 \kappa} \cdot \left(\frac{d_0^3}{d^3} - 1\right)} \quad (20)$$

an.

d_0 = Hohlraumdurchmesser

p_0 = Außendruck

d = Durchmesser der Flüssigkeitskugel, die zu Ende der Druckphase entsteht

κ = Kompressibilität der Flüssigkeit

Mit den Zahlenwerten $p_0 = 1 \text{ bar}$, $\kappa = 2 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ und $\frac{d_0}{d} = 30$ ergibt sich für den Maximaldruck: $p^+ > 10\,000 \text{ bar}$. Solch hohe Wechselkräfte reißen an der Wand haftende Teilchen los. Dieser Effekt wird auch zur Reinigung von Oberflächen ausgenutzt. Die Druckkräfte sind sogar in der Lage, Material aus festen Stoffen herauszulösen, wie die Kavitationsschäden an Schiffschrauben beweisen.

In einer Untersuchung über die Zerkleinerung suspendierter Teilchen durch Ultraschall hat Gärtner [37] festgestellt,

daß die zerkleinernde Wirkung erst bei Frequenzen von über 100 kHz mit einem Maximum bei 500 kHz eintritt. Das bedeutet, daß bei den tiefen Frequenzen zwischen 20 bis 40 kHz, die zum Dispergieren üblicherweise verwendet werden, eine Zerstörung der Feststoffteilchen nicht zu erwarten ist.

Die resuspendierende und dispergierende Wirkung von Ultraschall sei durch die folgende Betrachtung der auf ein Teilchen in Wandnähe wirkenden Kräfte abgeschätzt. Die Haftkraft für ein $0,1 \mu\text{m}$ großes Teilchen beträgt nach Gleichung (16) ca. $5 \cdot 10^{-10}$ N. Die Druckstöße durch Kavitation bewirken auf ein gleichgroßes Teilchen eine Kraft von ca. 10^{-5} N, wenn mit dem oben errechneten Druck von 10^4 bar gerechnet wird. Auch bei einem Teilchen mit $D_T = 0,01 \mu\text{m}$ ist die Druckkraft noch 5000 mal so groß wie die Haftkraft.

Zur Bildung von Hohlräumen sind vor allem Grenzschichten, also auch die Grenzschicht zwischen Teilchen und Filterfläche, besonders geeignet. Das hat zur Folge, daß die Krafrichtung infolge dieser Druckstöße der Haftkraft entgegenwirkt und die haftenden Teilchen von der Filteroberfläche weggestoßen werden.

Semmelink [32] berichtet, daß die Durchflußrate von nahezu verstopften Kernporenfiltern spontan auf das 375-fache gesteigert wurde, nachdem die Filteroberfläche mit Ultraschall bestrahlt wurde. Eine Zerstörung des Filtermaterials durch Ultraschall wurde nicht festgestellt.

4.2.4 Dispersitätsgröße

Durch den Einsatz von Ultraschall werden die Abscheidemechanismen so beeinflusst, daß nur noch der Siebeffekt eine Abtrennung von Teilchen bewirkt. Die Trennung wird allein durch die Porendurchmesser bzw. deren Verteilung gekennzeichnet.

Von der Siebung ist bekannt, daß mit zunehmender Siebzeit die Trenngrenze durch immer größere Maschenweiten bestimmt wird. Durch die Schüttelbewegung werden verstopfte Maschen wieder frei und für kleinere Teilchen passierbar. Bei der Filtration kann dieser Effekt mit Ultraschall erreicht werden. Mehr-

maliges Resuspendieren der Teilchen auf Kernporenfiltern mit anschließenden Rückstandsbestimmungen (7.1.5) ergab die in Abb.11 dargestellten diskreten Werte der Rückstandsabnahme.

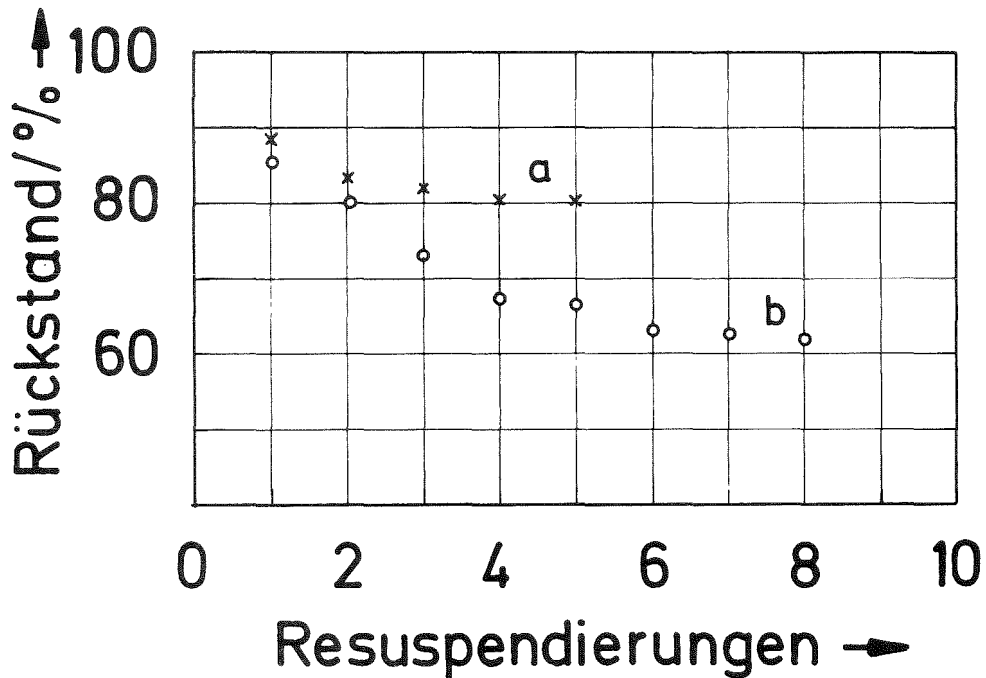


Abb.11: Rückstandsabnahme von zwei unterschiedlichen Teilchenverteilungen (a,b)

Auf der Abszisse ist die Anzahl der Filtrationen aufgezeichnet. Der Rückstand nimmt mit steigenden Filtrationen ab und nähert sich einem konstanten Wert. Wenn dieser Grenzzustand erreicht ist, wird die Trenngrenze vom maximalen Porendurchmesser $D_{p_{max}}$ bestimmt.

In der Abb.12 ist die stetige Verbesserung der Trennschärfe durch wiederholte Filtration dargestellt. Die Pfeilspitze zeigt in Richtung steigender Filtrationen.

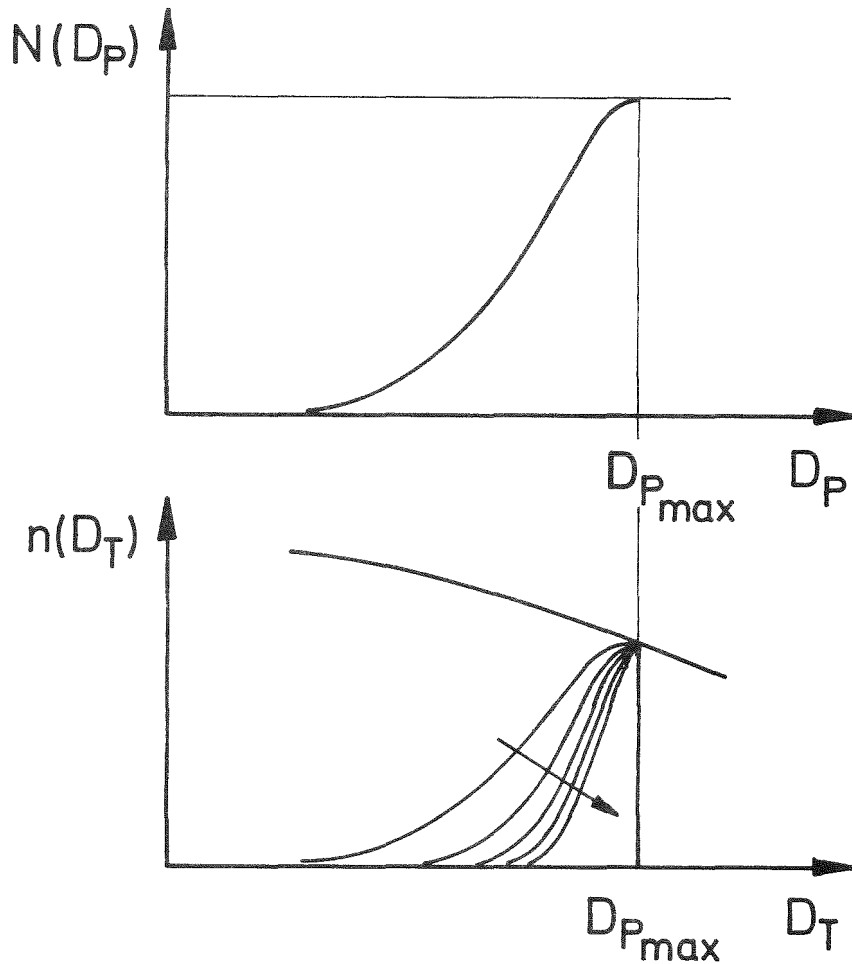


Abb.12: Trennung mit Kernporenfiltern

4.3 Die Entwicklung des Filterverfahrens

Nachdem das Problem der selektiven Massenbestimmung mit Hilfe der Radionuklidtechnik außerordentlich zufriedenstellend gelöst war, mußte eine Meßmethode zur Bestimmung der Teilchendurchmesser erarbeitet werden. Naheliegend war zunächst die Verwendung der bekannten und für solche Zwecke allgemein eingesetzten Membranfilter. Es zeigte sich aber schon bald, daß die Membranfilter für exakte Angaben der Teilchendurchmesser unbrauchbar waren. Während der Suche nach einer exakteren Methode wurde jedoch weiter mit Membranfiltern gearbeitet. Man hoffte zu einem

späteren Zeitpunkt durch zusätzliche Information die Meßergebnisse mit Membranfiltern auch bezüglich genauer Durchmesser beurteilen zu können. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kap. 7.3.1.2 (Abb.25) beschrieben.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Membranfilter durch Kernporenfilter ersetzt. Mit diesem Filtertyp konnte das Problem der genauen Bestimmung der Teilchendurchmesser gelöst werden.

Neben den Ergebnissen, die mit Kernporenfiltern gemessen wurden, werden auch Ergebnisse von Membranfilteranalysen mitgeteilt. Es war nicht möglich, die bereits durchgeführten Verschleißversuche für Kernporenfilteranalysen nochmals zu wiederholen. Andererseits geben die Ergebnisse der Membranfilteranalysen wertvolle Hinweise über die Größenverteilungen von Verschleißteilchen in Abhängigkeit vom Verschleißzustand der Reibpartner.

5. M A S S E N B E S T I M M U N G M I T H I L F E D E R R A D I O N U K L I D T E C H N I K

Die große Empfindlichkeit der Massenbestimmung mit Hilfe der Radionuklidtechnik erlaubt die Messung von extrem kleinen Massen (in günstigen Fällen bis 10^{-8} g). Bedingt durch die selektive Meßmethode können die radioaktiven Materialien bei gleichzeitigem Vorhandensein von Fremdstoffen gemessen werden. Es ist sogar möglich, mit einer Mehrkomponentenmessung verschiedene Materialien gleichzeitig zu analysieren, z.B. die Verschleißteilchen von Kolbenringflanke, -lauffläche und Zylinderlaufbahn [38].

Material kann durch Beschuß von Neutronen oder geladenen Teilchen künstlich radioaktiv gemacht werden. Die radioaktiven Atomkerne sind instabil und zerfallen. Beim Übergang in den Grundzustand wird Energie frei, die oft auch in Form von γ -Quanten abgegeben wird. Die Energie der γ -Quanten besitzt für jedes Isotop diskrete, charakteristische Werte. Auf einem γ -Spektroskopiemeßplatz werden die ankommenden γ -Quanten so verarbeitet, daß Art und Masse des radioaktiven Materials bestimmt werden können. Die Intensität der γ -Strahlung ist unter der Voraussetzung, daß die Radioaktivität homogen verteilt ist, zur Masse proportional. Der Proportionalitätsfaktor C wird durch eine Kalibrierung bestimmt.

Das Blockschaltbild in Abb.13 zeigt schematisch den Aufbau eines Gammaskpektroskopiemeßplatzes. Die vom radioaktiven Material ankommenden γ -Quanten werden in einem NaJ-(Tl)-Kristall mit angeklebtem Photomultiplier in elektrische Impulse umgewandelt. Diese werden verstärkt und einem Einkanalspektrometer zugeführt. Die Amplituden der Impulse sind zu der Energie der γ -Quanten proportional. Das Einkanalspektrometer wird so eingestellt, daß nur Impulse von bestimmter Amplitude passieren können. Dadurch werden nur die für ein vorgewähltes Meßisotop charakteristischen Impulse vom Zähler registriert. Die aufsummierten Impulszählraten sind ein Maß für die radioaktive Masse und werden zu vorgegebenen Zeiten vom Drucker notiert.

Für Mehrkomponentenmessungen benötigt man pro Meßisotop einen Einkanalspektrometer. Zur Kontrolle war auch ein 128-Kanalspektrometer parallel geschaltet. Er gab die Impulse an einen Oszillografen weiter, der das gesamte Spektrum aufzeichnete und das Einstellen der Schwellwerte am Diskriminator erleichterte. Der Stabilisator regelt die durch Hochspannungsschwankungen verursachten Verstärkungsänderungen.

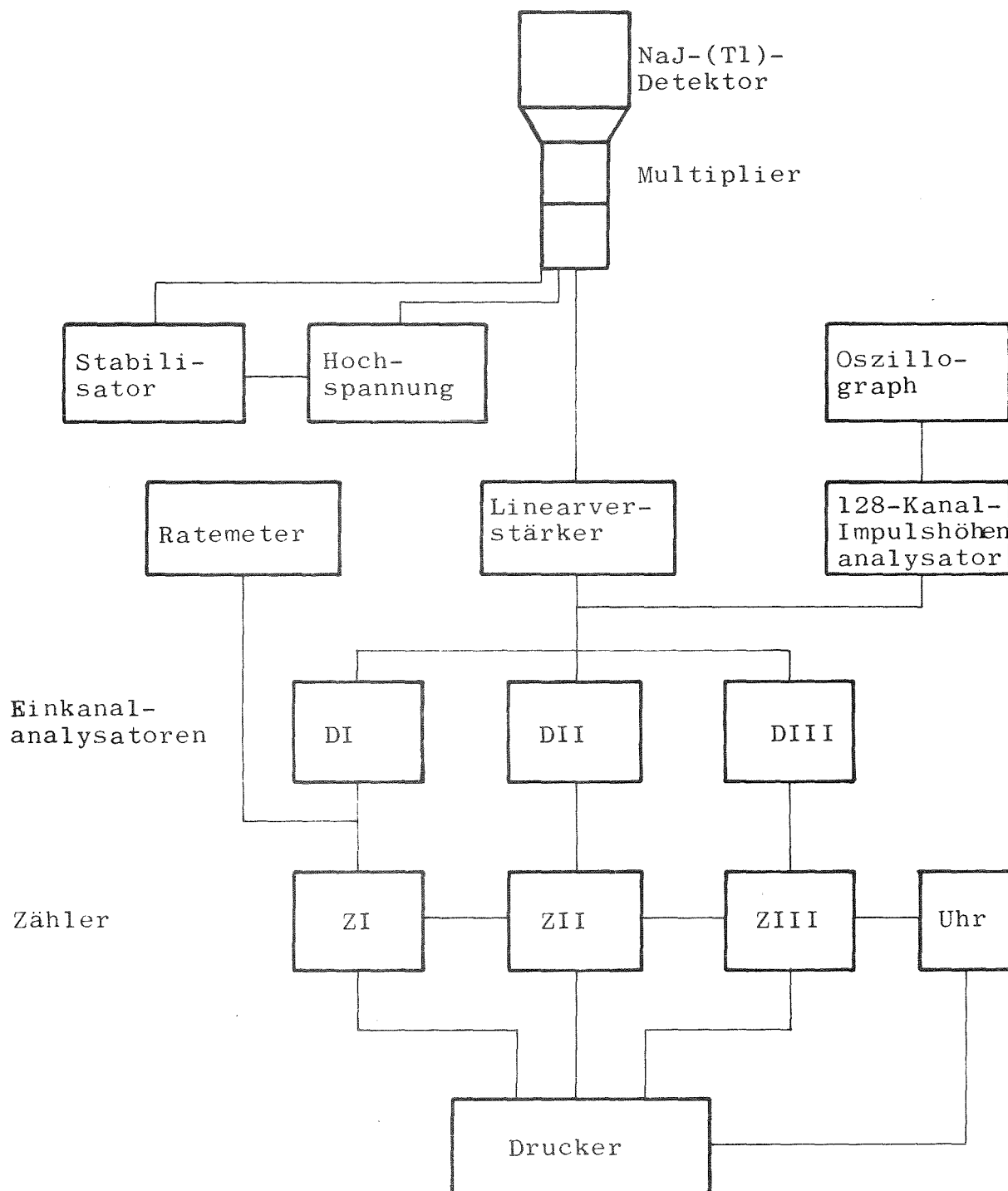


Abb.13: Blockschaltbild des γ -Spektroskopiemeßplatzes

6. V E R S U C H S A U F B A U

6.1 Filtriergeräte

6.1.1 Das Filtriergerät nach Sartorius

Die Filtrationen mit Membranfiltern wurden mit dem in Abb.14 abgebildeten Filtrationsgefäß für Überdruck durchgeführt. Die technischen Daten des Filtriergeräts sind folgende:

Material:	rostfreier Stahl
Fassungsvermögen:	200 ml
Filterdurchmesser:	50 mm
Wirksame Filtrationsfläche:	17 cm ²
Maximaler Druck:	10 bar

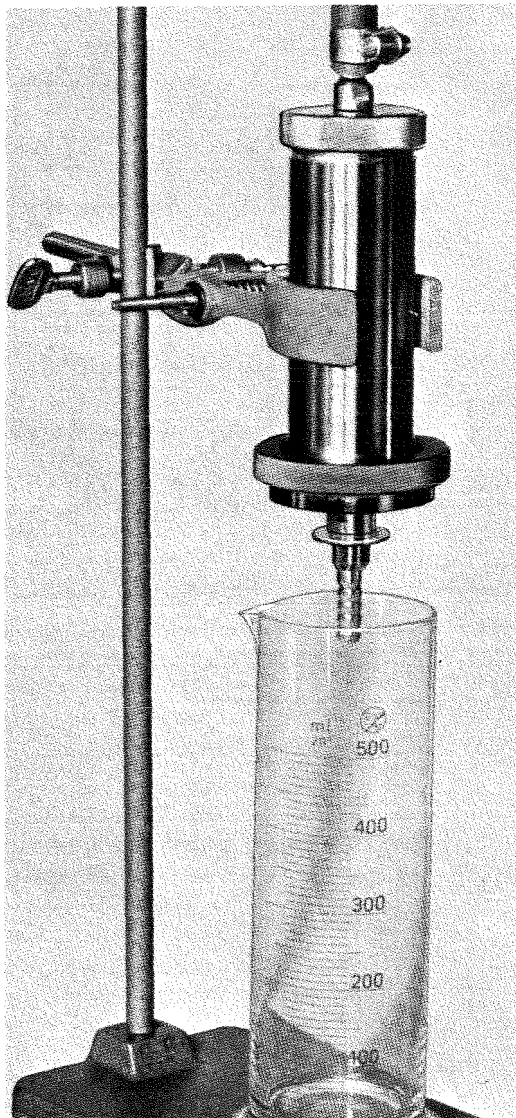


Abb.14: Filtrationsgefäß von Sartorius

Die Filter werden in den unteren Teil des Filtriergeräts, auf einer Fritte liegend, eingespannt. Als Dichtung wird ein O-Ring aus Perbunan verwendet. Nach dem Eingießen der Suspension wird das Gefäß verschlossen und über eine Druckleitung mit einer Stickstoffdruckflasche verbunden. Der Druck ist über ein Ventil regelbar. Das Filtrat wird in einem Becherglas gesammelt. Der Rückstand bleibt auf dem Filter zurück.

6.1.2 Der Filtrierapparat mit Ultraschallschwinger

Die Abb.15 zeigt einen Schnitt durch den Filtrierapparat, der speziell zur Filteranalyse mit Kernporenfiltern konstruiert und gebaut wurde.

Dabei ist man von der Voraussetzung ausgegangen, daß die dispergierende und resuspendierende Wirkung am intensivsten wird, wenn der Ultraschall durch einen Schwingrüssel über die Flüssigkeit auf die Filteroberfläche übertragen wird [33] .

Da die Filtration bei Überdruck durchgeführt werden sollte, mußte der Ultraschallschwinger in den Filtrierapparat eingebaut werden. Das eigentliche Filtriergefäß besteht aus einem Unterteil (1) und einem Rohr (2). Beide werden durch einen Verschlußring (3) zusammengehalten. Das Filter (4) liegt auf einer Metallfritte (5) und wird durch einen O-Ring (6) abgedichtet. Das Rohr (V2A-Stahl) wurde elektrisch poliert, um die Oberfläche möglichst glatt zu gestalten. Die Suspension wird durch eine verschließbare Leitung (7) zugeführt. Das Filtrat wird in einem Becherglas (8) aufgefangen. Der Druck wird aus einer Stickstoffflasche (9) zugeführt und durch ein Ventil (10) geregelt. Über einen Dreiweghahn (11) kann der im Filtriergerät bestehende Druck nach außen abgeleitet werden. Das Filtriergefäß ist am oberen Ende tellerartig erweitert und mit einem Rohr (12) verschweißt. Ein angeschraubter Deckel (13) bildet den oberen Verschluß. Im Inneren des Geräts befindet sich der luftgekühlte Ultraschallkopf (14). Dieser ist an einem Haltering (15) so aufgehängt, daß der Schallrüssel (16) (aus Titan) etwa 5 mm über der Filteroberfläche endet. Die schallabstrahlende Rüsselspitze hat einen Durchmesser von 10 mm. Der Ultraschallschwinger ist an einen Hochfrequenzgenerator

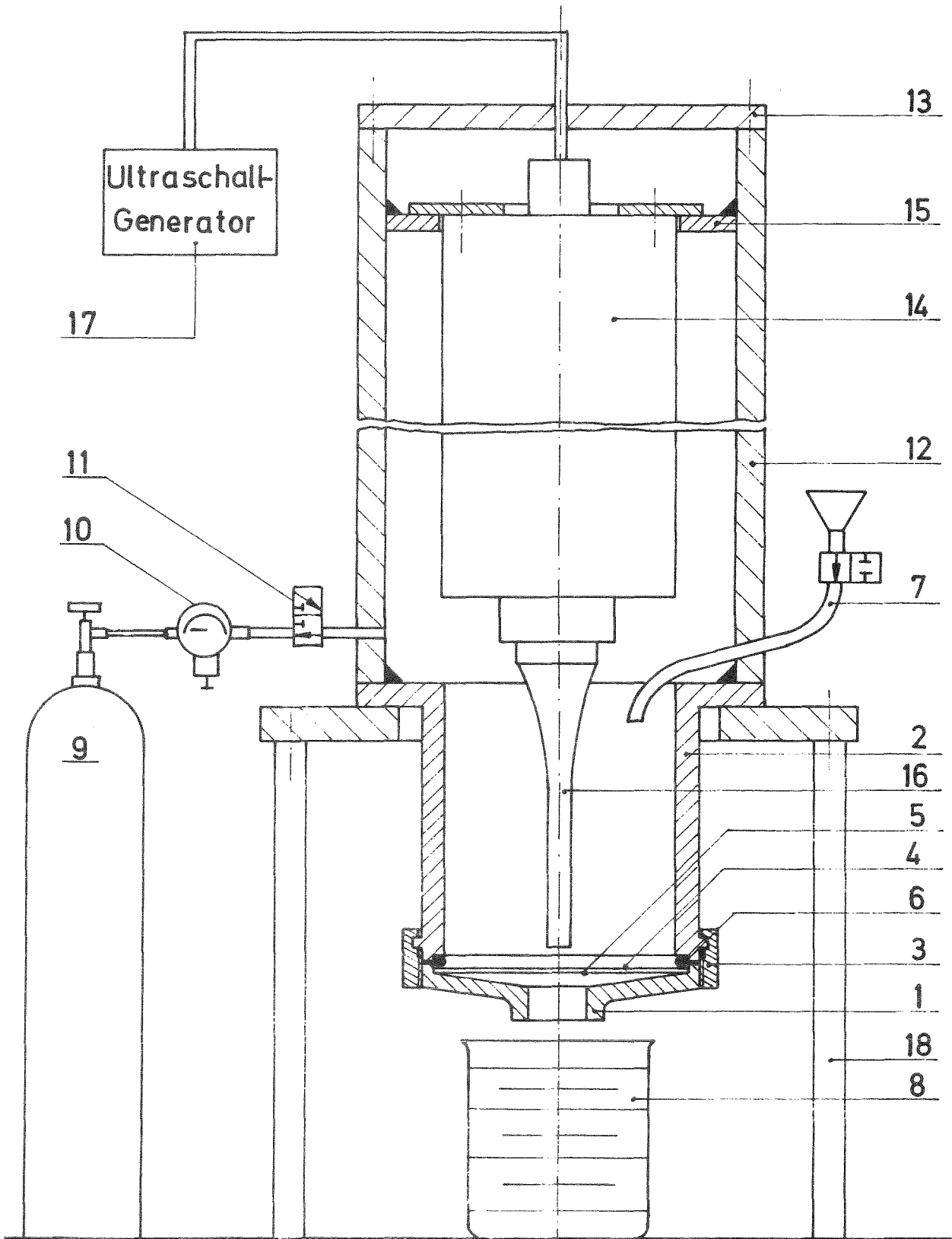


Abb.15: Filtrierapparat mit Ultraschallschwinger

(17) angeschlossen und schwingt mit 21,5 kHz bei einer stufenweise einstellbaren Ausgangsleistung bis maximal 125 Watt. Der Filtrierapparat wird durch ein Stativ (18) gehalten.

6.2 Der Gamma-Spektroskopiemeßplatz

Zur Massenbestimmung wurde ein Gamma-Spektroskopiemeßplatz, wie er in Abb.16 zu sehen ist, aufgebaut.

In der Bleiabschirmung befindet sich ein NaJ-(Tl)-Bohrlochkristall mit Photomultiplier und Auskopplung. Der Bohrlochkristall hat folgende Abmessungen:

Durchmesser:	4"
Höhe:	4"
Durchmesser des Bohrlochs:	20 mm
Tiefe des Bohrlochs:	10 mm

Die Auflösung wird bei 661 keV mit 9% angegeben.

In dem Überrahmen befinden sich die elektronischen Geräte: Hochspannung, Verstärker, Diskriminatoren, Zähler, Steuerstufe, Timer, Drucker, Ratemeter, Analogstabilisator und Oszillograph. Beide Einheiten sind fahrbar.

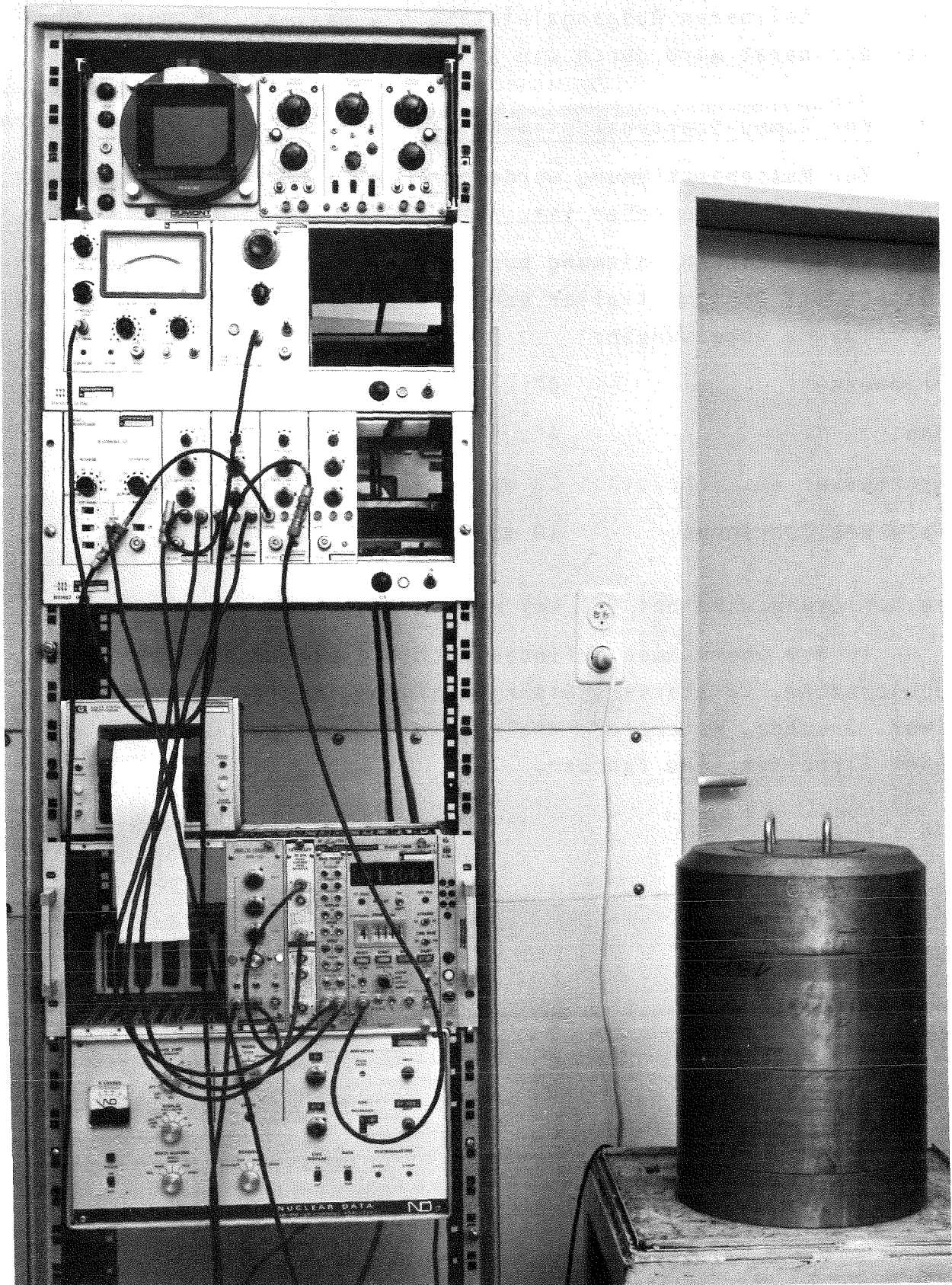


Abb.16: Ansicht des γ -Spektroskopiemeßplatzes

7. M E S S U N G E N

7.1 Versuchsbeschreibung

7.1.1 Materialien

Für Teilchengrößenanalysen mit Membran- und Kernporenfiltern wurden folgende Stoffe verwendet.

1. Mit Latexteilchen (Dow Chemical) und Siliziumkarbid (Elektroschmelzwerke Kempten/Allgäu) wurden Testuntersuchungen an Kernporenfiltern durchgeführt.
2. Größenanalysen von Verschleißteilchen, die in Verbrennungsmotoren entstehen, wurden für folgende Bauteile ausgeführt:
 - Kolbenringlauffläche (verchromt)
 - Kolbenringflanke
 - Zylinderlaufbahn
 - Pleuellager
3. Für Untersuchungen von Verschleißteilchen, die bei trockener Reibung an einem Verschleißprüfstand hergestellt wurden, standen spektralreine Metalle (Goodfellow Metals Ltd., England) zur Verfügung.
 - Eisen
 - Molybdän
 - Zinn.

7.1.2 Aktivierungen

Die Aktivierungen mußten so durchgeführt werden, daß in den Materialien eine homogene Verteilung der radioaktiven Elemente entsteht. Als Meßisotope werden γ -Strahler mit möglichst großer Halbwertszeit ausgesucht (Halbwertszeit groß gegenüber dem Versuchszeitraum). Bei Mehrkomponentenversuchen ist darauf zu achten, daß die γ -Energien der ausgewählten Meßisotope noch getrennt erfaßt werden können. Aus der erforderlichen Aktivität des Materials wird die Bestrahlungszeit errechnet [39,40] .

Die Kolbenringe wurden in wasserdichten Aluminiumbehältern im Swimmingpoolreaktor FRM Garching 40 h bei einem Fluß von 10^{13} n/cm² s bestrahlt. Die Verschleißstifte und das Siliziumkarbidpulver wurden am FR 2 (Kernforschungszentrum Karlsruhe) aktiviert. Die Bestrahlungszeit betrug 2 h bei einem Fluß von $8 \cdot 10^{13}$ n/cm² s. Die Zylinderbüchse und das Pleuellager wurden durch Beschuß mit Deuteronen im Zyklotron des Kernforschungszentrums Karlsruhe aktiviert.

Diese Dünnschichtaktivierung [41] ist bei Verschleißuntersuchungen von großen Teilen besonders vorteilhaft, da trotz hoher spezifischer Aktivität der Verschleißzone die Aktivität des ganzen Bauteils gering bleibt. Die Bestrahlungsdaten für die untersuchten Materialien sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

7.1.3 Verschleißteilchenherstellung

Bei der Bestrahlung entstehen neben den gewünschten Meßisotopen noch weitere radioaktive Kerne mit kurzer Halbwertszeit. Nachdem diese kurzlebigen Isotope abgeklungen waren, wurden die aktivierten Verschleißteile in die Prüfmotoren eingebaut. Es wurden verschiedene Motorprogramme (Einlauf- und Vollastprogramme) gefahren, wobei Drehzahl und Last variiert wurden. Die Verschleißteilchen werden im Motoröl gesammelt und in einem Meßkreislauf, der den Verschleißratenverlauf mißt, umgepumpt [38]. Die Einzelheiten der Motorprogramme sind zusammen mit den Versuchsergebnissen (7.3) beschrieben.

Mit einem Stift-Scheibenprüfstand [42] wurden Verschleißteilchen bei trockener Reibung hergestellt. Radioaktive Stifte aus verschiedenen Materialien wurden bei unterschiedlichen Drehzahlen und Belastungen verschlissen. Die Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre und konstanter Umgebungstemperatur durchgeführt. Die Verschleißteilchen wurden in einem Behälter gesammelt, so daß Verluste ausgeschlossen werden können.

7.1.4 Filtration

Zur Analyse der Verschleißteilchen wurden aus dem Ölkreislauf sofort nach Beendigung eines Programmpunktes Stichproben

Tabelle 5: Aktivierungsdaten [39,40]

Verschleißteil (aktiviertes Element)	Bestrahlung im:	Meß- isotop	Überwiegende Entstehungs- reaktion	T _{1/2}	γ -Energie MeV
Kolbenring- laufläche (Chrom)	Reaktor (FRM)	⁵¹ Cr	⁵⁰ Cr(n, γ) ⁵¹ Cr	27,8 d	0,32
Kolbenring- flanke (Eisen)	Reaktor (FRM)	⁵⁹ Fe	⁵⁸ Fe(n, γ) ⁵⁹ Fe	45 d	1,095 1,292
Kolbenring- laufläche (Molybdän)	Reaktor (FRM)	⁹⁹ Mo	⁹⁸ Mo(n, γ) ⁹⁹ Mo	66,7 h	0,18 0,74
Silizium- karbid (Spuren von Natrium)	Reaktor (FR2)	²⁴ Na	²³ Na(n, γ) ²⁴ Na	15 h	1,369 2,754
Verschleiß- stift - Eisen (Spuren von Kobalt)	Reaktor (FR2)	⁶⁰ Co	⁵⁹ Co(n, γ) ⁶⁰ Co	5,26 a	1,173 1,332
Verschleiß- stift - Zinn (Spuren von Kobalt)	Reaktor (FR2)	⁶⁰ Co	⁵⁹ Co(n, γ) ⁶⁰ Co	5,26 a	1,173 1,332
Pleuellager (Blei)	Zyklotron	²⁰⁵ Bi	²⁰⁴ Pb(d, n) ²⁰⁵ Bi	15,3 d	0,70 1,77
		²⁰⁶ Bi	²⁰⁶ Pb(d, 2n) ²⁰⁶ Bi	6,24 d	0,80 0,88 0,52
Zylinder- laufbahn (Eisen)	Zyklotron	⁵⁶ Co	⁵⁶ Fe(d, 2n) ⁵⁶ Co	77,3 d	0,85 1,04 1,24 1,77

von 25 cm^3 in Reagenzgläser abgefüllt. Die Stichprobe kann als repräsentativ betrachtet werden, da durch das ständige Umwälzen des Motoröls eine Sedimentation verhindert wird.

Bei Siliziumkarbid und Verschleißteilchen von trockener Reibung wurden durch Zugabe von HD Öl und Lösungsmittel zunächst Suspensionen hergestellt und daraus die Stichproben entnommen. Die Gesamtmasse der radioaktiven Teilchen in den Stichproben wurde zunächst auf dem γ -Spektroskopiemeßplatz bestimmt. Dann wurde durch Flüssigkeitszugabe die Viskosität der Stichproben vermindert, um kurze Filtrierzeiten zu erreichen. Als Flüssigkeiten wurden bei Membranfiltern Benzol und bei Kernporenfiltern Cyclohexan verwendet. Die im Motoröl enthaltenen Additive wirken als Dispergiermittel.

Die Teilchenmasse wird wie bei einer Siebanalyse in Fraktionen zerlegt. Die Suspension wird zunächst durch das Filter mit den größten Porendurchmessern gefiltert. Teilchen mit $D_T \geq D_p$ werden auf dem Filter zurückgehalten. Alle Teilchen, die das Filter passiert haben, werden als Aufgabegut für das Filter mit dem nächstkleineren Porendurchmesser verwendet. Dieses Verfahren wird für alle Filter wiederholt. Der Durchgang durch das Filter mit dem kleinsten Porendurchmesser wird in einem Becherglas aufgefangen. Die Filtriergeräte sind so gebaut, daß jeweils nur ein Filter eingelegt werden kann. Dadurch ist man gezwungen, die durchgelaufene Suspension aufzufangen und nach dem Einsetzen des nächstkleineren Filters wieder in das Filtriergerät einzufüllen. Nach jedem Umfüllen müssen die Bechergläser gespült werden, um Teilchenverluste an der Glasoberfläche zu vermeiden. Durch die Flüssigkeitszugaben nimmt das Gesamtvolumen ständig zu. Die leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel werden aus der Suspension herausverdampft, wenn das Volumen zu groß wird (200 cm^3 übersteigt). Nach dem letzten Filtriervorgang wird das Volumen des Filtrats zur Massenbestimmung durch Verdampfen auf 25 cm^3 reduziert.

Die Filtration wird mit Überdruck, der einer Stickstoffdruckflasche entnommen wird, unterstützt. Die Durchströmgeschwindigkeiten werden durch Druckdifferenzen über einen Druck-

minderer und ein Manometer geregelt.

Der Ultraschallschwinger des Filtrierapparats (6.1.2) war während der Filtrationen mit Kernporenfiltern zur Resuspendierung haftender Teilchen eingeschaltet. Filtrierflüssigkeit wurde nach Bedarf zugegeben.

7.1.5 Massenbestimmung

Die Massenbestimmung der radioaktiven Teilchen erfolgt in der Meßapparatur, wie sie in 6.2 beschrieben ist. Die radioaktiven Teilchen werden in das Bohrloch des NaJ-Kristalls gebracht und ausgezählt.

Um Fehler durch Geometrieinflüsse zu vermeiden, müssen die radioaktiven Teilchen im Meßvolumen (25 cm^3) gleichmäßig verteilt sein. Für Ölsuspensionen ist diese Forderung immer erfüllt, da die Sedimentation während der Meßzeit unerheblich ist, wie folgende Abschätzung zeigt. Aus der Gleichung

$$h = \frac{D_T^2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot t}{18\eta} \quad (21)$$

D_T = Teilchendurchmesser

$\Delta\rho$ = Dichtedifferenz

g = Erdbeschleunigung

t = Sedimentationszeit

h = Fallhöhe

η = Viskosität

folgt für die aussedimentierte Strecke eines Eisenteilchens ($D_T = 10 \mu\text{m}$) in Öl ($\eta = 2 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$) bei einer Zeit von $t = 10 \text{ min}$:
 $h \sim 1 \text{ mm}$.

Beim Auszählen der Teilchen auf den Filtern tritt überhaupt keine Sedimentation auf. Die Filter werden so in das Reagenzglas gesteckt, daß die Teilchen das Meßvolumen ziemlich gleichmäßig ausfüllen. Die radioaktive Strahlung des Materials

wird in Impulszählraten umgeformt. Die Zählzeiten werden so gewählt, daß die statistischen Fehler klein bleiben. Für Zählraten von 10^4 bis 10^5 Impulse waren Zählzeiten zwischen 2 und 100 Minuten erforderlich.

Die Zählraten sind nach einer Korrektur ein direktes Maß für die Teilchenmasse.

Mit Hilfe von Proportionalitätsfaktoren (aus Kalibrierungen bekannt) können die Impulszählraten auf Massen umgerechnet werden. Für Teilchengrößenanalysen kann die Umrechnung auf Massen entfallen, da normiert wird: Gesamtzählrate = Gesamtmasse = 100%.

Eine Korrektur der Zählraten ist bei Isotopen mit kurzer Halbwertszeit erforderlich. Entweder wird mit der Gleichung

$$Z(t) = Z(t = 0) \cdot \exp\left(-\frac{0,693 \cdot t}{T_{1/2}}\right) \quad (22)$$

$T(t)$ = Zählrate zur Zeit t

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit

gerechnet oder eine Vergleichsprobe zu allen Zeitpunkten mitgemessen. Bei Mehrkomponentenmessungen werden die Zählraten der Isotope gegenseitig beeinflusst. Man korrigiert diesen Fehler durch Einstreufaktoren, die durch Kalibrierungen bestimmt werden [38]. Bei n -Komponenten erhält man ein Gleichungssystem mit n Unbekannten.

7.1.6 Auswertung

Die Trennung in Fraktionen ist schematisch in Abb.17 dargestellt.

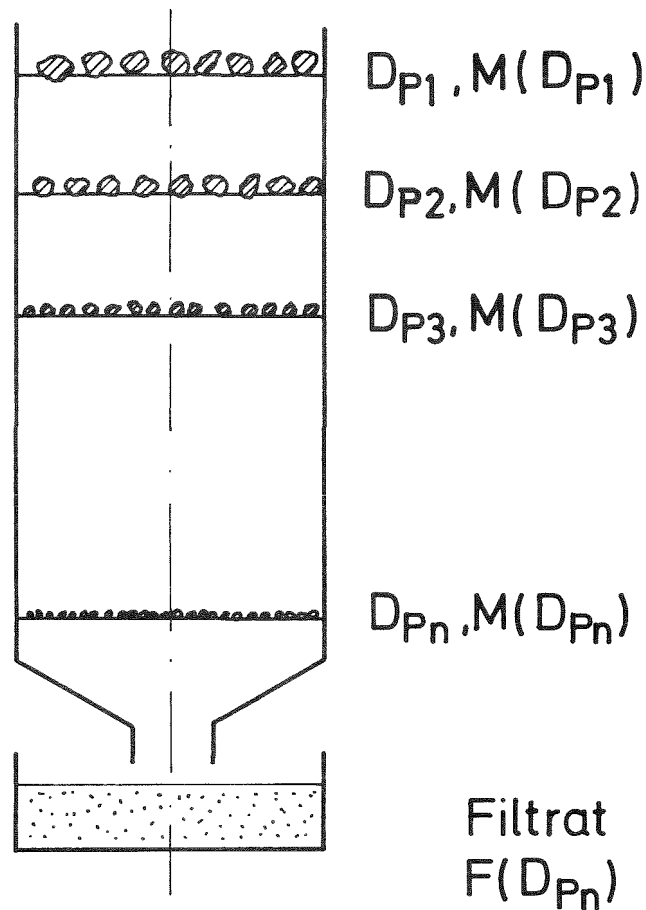


Abb.17: Prinzipskizze zur Filtration

Die Filter sind nach abnehmenden Porendurchmessern untereinander angeordnet. Die Dispersitätsgrößen sind mit D_{P1} bis D_{Pn} ($n = \text{Anzahl der Filter}$) bezeichnet. Die auf den Filtern zurückgehaltenen Massen sind mit $M(D_{P1})$ bis $M(D_{Pn})$ bezeichnet.

Durch Auftragung der normierten Massen über den zugehörigen Porendurchmessern erhält man das Histogramm einer Massenverteilungsdichte. Nach Summierung der Teilmassen, beginnend mit $M(D_{P1})$, erhält man sofort die Rückstandsverteilung

$$R(D_{Pi}) = \frac{\sum_{j=1}^i M(D_{Pj})}{\text{Gesamtmasse}} \quad (23)$$

$R(D_{pi})$ = Rückstand als Funktion des Porendurchmessers

$M(D_{pj})$ = Masse auf dem j-ten Filter

und mit

$$D = 1 - R \quad (24)$$

D = Durchgang

R = Rückstand

die Durchgangsverteilung (Massenverteilungssumme). Über die Beziehung:

$$\text{Gesamtmasse} = \sum_{i=1}^n M(D_{pi}) + F(D_{pn}) \quad (25)$$

$M(D_{pi})$ = Masse auf dem i-ten Filter

$F(D_{pn})$ = Filtrat (Durchgang) nach dem n-ten Filter

konnte ein filtrationsbedingter Massenverlust überprüft werden.

Die Ergebnisse sind ausschließlich als Durchgangsverteilungen dargestellt. Die Messungen mit Kernporenfiltern sind auf logarithmischem Wahrscheinlichkeitspapier aufgetragen.

7.2 Filteranalysen mit Testpartikeln

7.2.1 Filtertests mit Latexsuspensionen

Zur Überprüfung der Trennschärfe der Kernporenfilter wurden Filtrationen mit Teilchen, deren Durchmesser exakt bekannt sind, durchgeführt. Es standen folgende Latex-Fractionen von Dow Chemical (Serva-Feinbiochemica, Heidelberg) zur Verfügung:

Tabelle 6: Latexfraktionen (Herstellerangaben)

Mittlerer Durchmesser/ μm	Mittlere Standardabweichung/ μm
25,7	5,8
5,7	0,015
1,1	0,006
1,011	-
0,807	0,004
0,481	0,0016
0,357	0,006
0,312	0,002
0,234	0,003

Die Konzentration der Suspensionen liegt bei 10% Feststoffanteil. Durch Zugabe von destilliertem Wasser wurden die Konzentrationen der Latexfraktionen soweit vermindert, daß den Filtern etwa 1 Teilchen pro Pore angeboten wurden. Suspensionen mit zwei oder drei verschiedenen Latexfraktionen wurden durch ein Kernporenfilter filtriert. Die Teilchendurchmesser wurden so gewählt, daß sie im Bereich der Porendurchmesser lagen. Teilchen, die das Filter passiert hatten, wurden in einer zweiten Filtration auf einem Absolutfilter abgeschieden. Die erste Filtration wurde durch Ultraschall unterstützt. Auf wiederholte Filtrationen mit Resuspendierung durch Ultraschall wurde verzichtet, weil es nicht sinnvoll ist, zu zeigen, daß Teilchen mit $D_T > D_{p_{\max}}$ mit 100%iger Sicherheit zurückgehalten werden.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop Cambridge S 4 wurden möglichst repräsentative Aufnahmen der Filteroberflächen hergestellt. Durch Auszählen der Teilchen auf gleichgroßen Flächen von Filter und Absolutfilter konnten Durchgang und Rückstand der Latexfraktionen bestimmt werden.

Die gegebenen Latexfraktionen sind leider nicht eng genug abgestuft, um exakte Trennkurven der Kernporenfilter aufnehmen zu können. Es können jedoch Teilchendurchmesser angegeben werden, die vollständig oder aber nur geringfügig auf den Filtern

zurückgehalten werden. In der Tabelle 7 sind diese Teilchendurchmesser mit den zugehörigen Porendurchmessern zusammengestellt.

Tabelle 7: Rückstände verschiedener Latexproben auf Kernporenfiltern

$D_p / \mu\text{m}$	$D_{\text{Latex}} / \mu\text{m}$	
	R = 100%	R 5%
8,0	25,7	5,7
5,0	5,7	1,1
3,0	5,7	1,1
1,0	1,1	0,48
0,8	1,0	0,48
0,6	0,807	0,48
0,4	0,48	0,312

Für das 1,0 μm Kernporenfilter konnte die Trenncharakteristik genauer bestimmt werden. Die Auswertung der Abb.18 und 19 ergibt folgende Trennkurve (Tabelle 8).

Tabelle 8: Trennkurve des 1,0 μm Kernporenfilters

$D_{\text{Latex}} / \mu\text{m}$	Anzahl der gezählten Teilchen	Rückstand Anzahl \cong %	
1,1	31	31	100
1,011	37	32	86
0,807	73	12	16
0,481	366	9	2-3

Die stichprobenartige Überprüfung bestätigt die in Abb.7 dargestellte Summenkurve für das 1,0 μm Kernporenfilter.

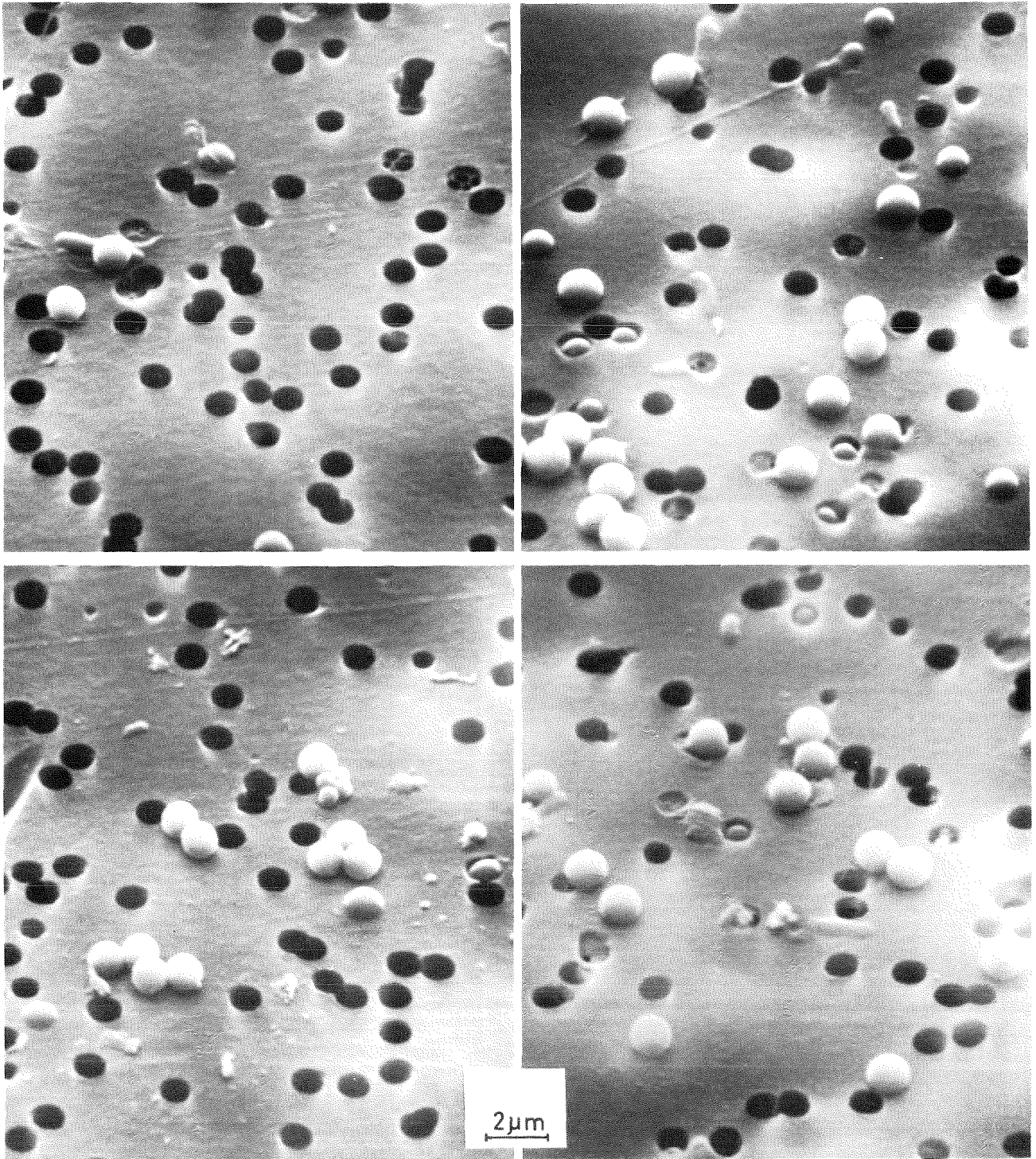


Abb.18: Lattices auf einem $1,0 \mu\text{m}$ Kernporenfilter (Rückstand der $1,1$; $1,01$; $0,8$; $0,48 \mu\text{m}$ Teilchen)

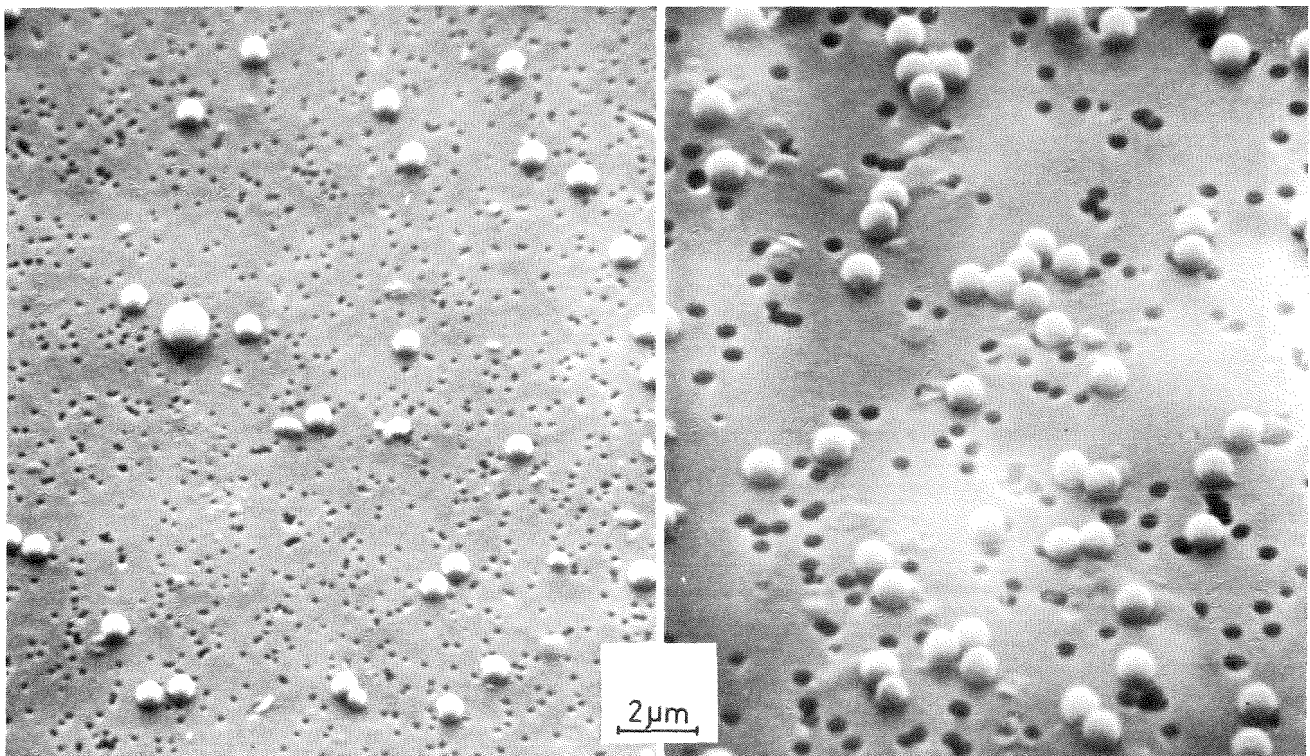
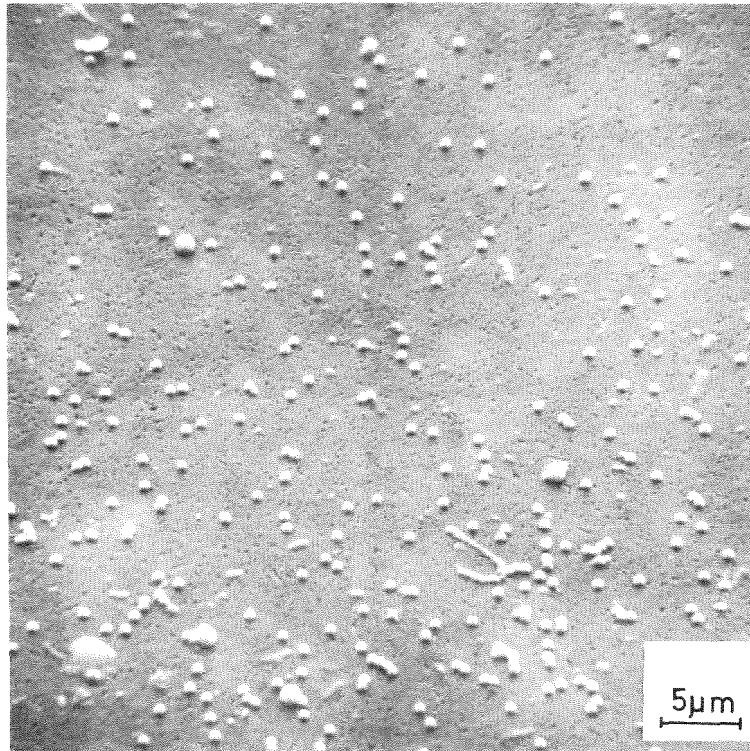


Abb.19: Durchgang zu Abbildung 18

7.2.2 Vergleich von Filter- und Zentrifugenanalyse

Durch die Analyse von Teilchen, deren Größenverteilung bekannt ist, war eine Vergleichsmöglichkeit der Filteranalyse mit einem anderen Meßverfahren gegeben. Die Korngrößenverteilung einer Siliziumkarbidprobe der Elektroschmelzwerke Kempten/Allgäu war im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe mit einer Joyce-Loebl-Scheibenzentrifuge festgestellt worden. Dieses Material war auch für eine Analyse mit Kernporenfiltern geeignet. Durch die Aktivierung im Reaktor entsteht als Meßisotop ^{24}Na . Bei einer Halbwertszeit von 15 h bleibt zur Untersuchung genügend Zeit.

Die Ergebnisse von beiden Analyseverfahren sind in Abb.20 gegenübergestellt. Beide Meßergebnisse stimmen gut überein, was bei verschiedenen Meßmethoden durchaus nicht immer zu erwarten ist. Die geringe Abweichung zwischen den Verteilungsfunktionen von Filter- und Zentrifugenanalyse kann dadurch erklärt werden, daß die Form der Siliziumkarbidteilchen in grober Annäherung als kugelförmig betrachtet werden kann (Abb.21). Mit beiden Meßverfahren wurden logarithmisch normale Verteilungen aufgenommen. Die Medianwerte liegen zwischen 0,8 und 0,9 μm .

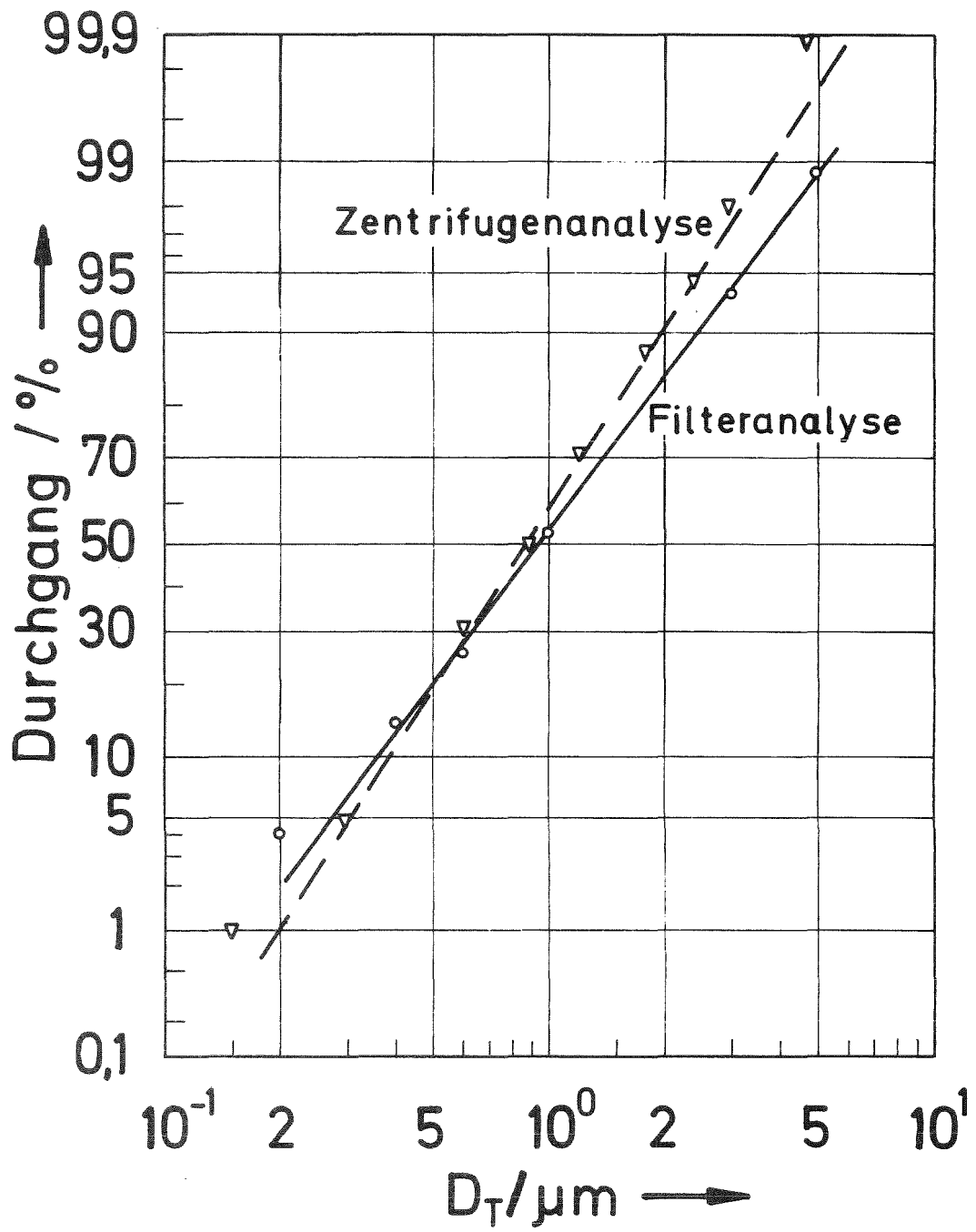


Abb.20: Vergleich von Zentrifugen- und Kernporenfilteranalyse

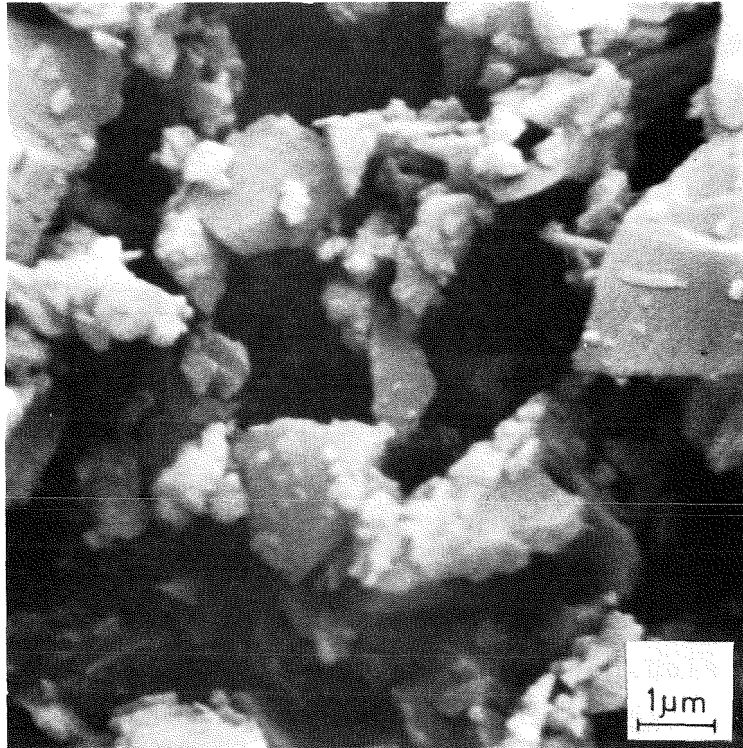


Abb.21: Siliziumkarbid

7.3 Versuchsergebnisse

7.3.1 Verschleißteilchen in Motorölen

7.3.1.1 Analysen mit Kernporenfiltern

Mit dem Radionuklidmeßwagen des Laboratoriums für Isotopentechnik wurden Verschleißversuche am Motor eines fahrenden Fahrzeugs durchgeführt [43]. Diese Fahrversuche wurden als zusätzliche Untersuchungen zu den üblichen Prüfstandtests durchgeführt, um auch Ergebnisse von Versuchsbedingungen, wie sie in der Praxis herrschen, zu erhalten. Im Meßwagen befindet sich ein 4-Zylinder-Otto-Motor (Mercedes-Benz) mit folgenden technischen Daten:

Hub:	92,4 mm	Leistung:	85 PS bei 5000 U/min
Bohrung	87 mm	Ölvolumen:	4 Liter
Hubraum:	2197 cm ³	Ölfilter:	nicht eingebaut

Die Testfahrt führte über 300 km Landstraße, wobei eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 40 km/h gefahren wurde. Der Motor wurde bei wechselnden Drehzahlen und Lasten betrieben, wie es die Verkehrssituation erforderte. Vor Beginn der Testfahrt war ein neuer Kolbenring in den Motor eingebaut worden. Die übrigen Motorteile hatten zu diesem Zeitpunkt schon über 6000 Betriebskilometer und können als eingelaufen bezeichnet werden. Der Materialabtrag an den Ringflanken und der Lauffläche eines radioaktiven Kolbenrings (oberster Kompressionsring im 1.Zylinder) wurde während der Testfahrt kontinuierlich gemessen. Die Abb.22 zeigt den Verschleißschrieb der ersten 300 Kilometer. Nach anfänglich steilem Kurvenverlauf stellt sich eine konstante Steigung der Verschleißkurve ein. Ein konstanter Verschleißratenverlauf besagt, daß die Einlaufphase von neuen Motorteilen bei den gegebenen Betriebsbedingungen beendet ist. Kurzzeitige Last- und Drehzahlwechsel können bei der Anordnung im Meßwagen auf dem Verschleißschrieb nicht festgestellt werden.

Nach 300 km wurde die Testfahrt unterbrochen und aus dem Motoröl eine Stichprobe entnommen. Die Größenverteilungen der Verschleißteilchen des radioaktiven Kolbenrings wurden in der beschriebenen Weise bestimmt.

Die Verteilungen von Kolbenringflanken- und -laufflächenverschleißteilchen sind in der Abb.23 dargestellt. Die Funktionen sind logarithmisch normalverteilt. Die Mittelwerte (Medianwerte) liegen für den Flankenverschleiß bei $0,1 \mu\text{m}$ und für den Laufflächenverschleiß bei $0,05 \mu\text{m}$ (extrapoliert). Die Verteilungen erstrecken sich über mehrere Zehnerpotenzen. Dabei reichen die Teilchendurchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ bis weit unter $0,1 \mu\text{m}$. Ein Großteil der kleinsten Teilchen konnte nicht analysiert werden, weil Filter, die derart kleine Teilchen abtrennen, nicht eingesetzt werden können.

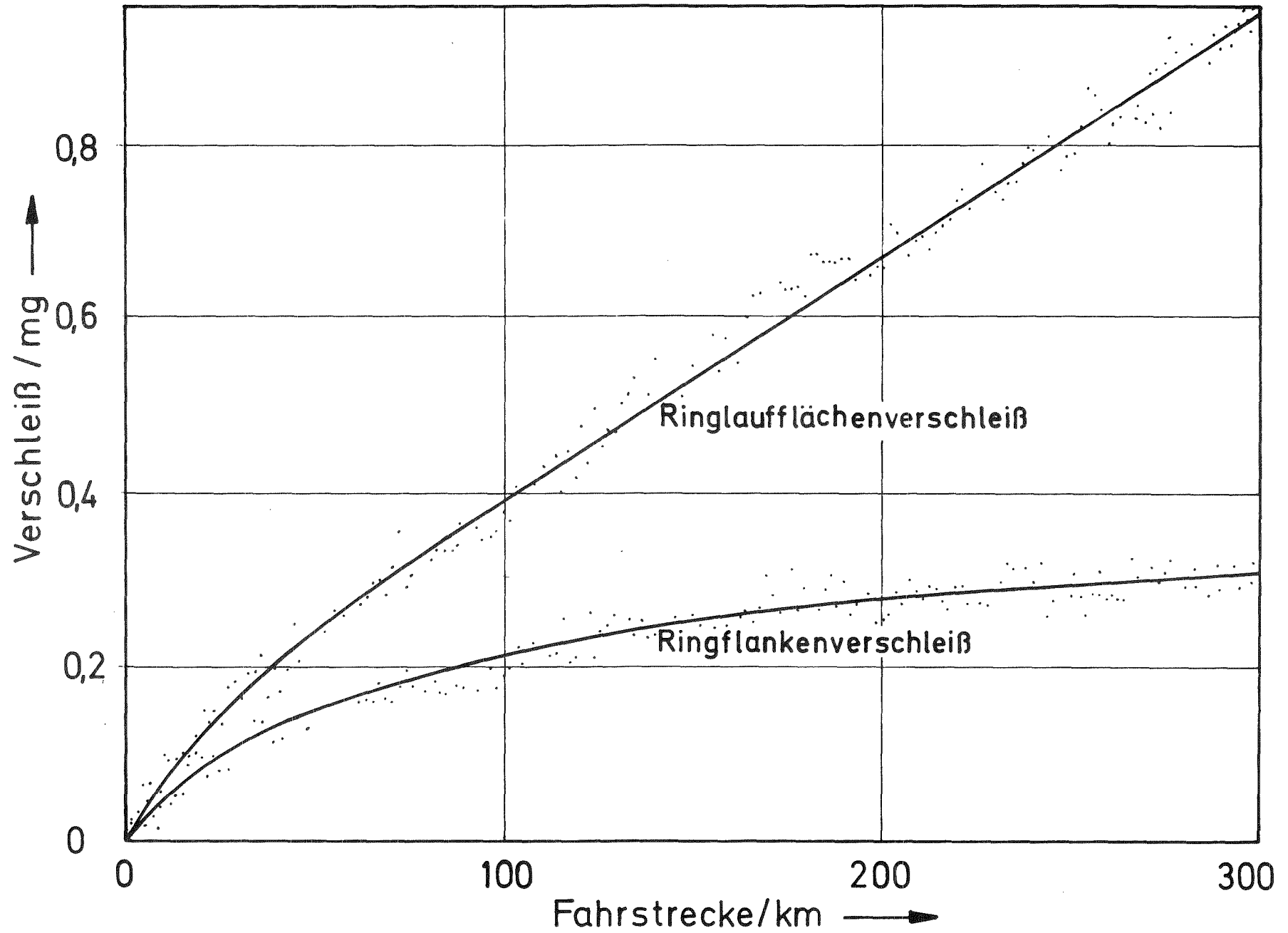


Abb.22: Verschleißschrieb

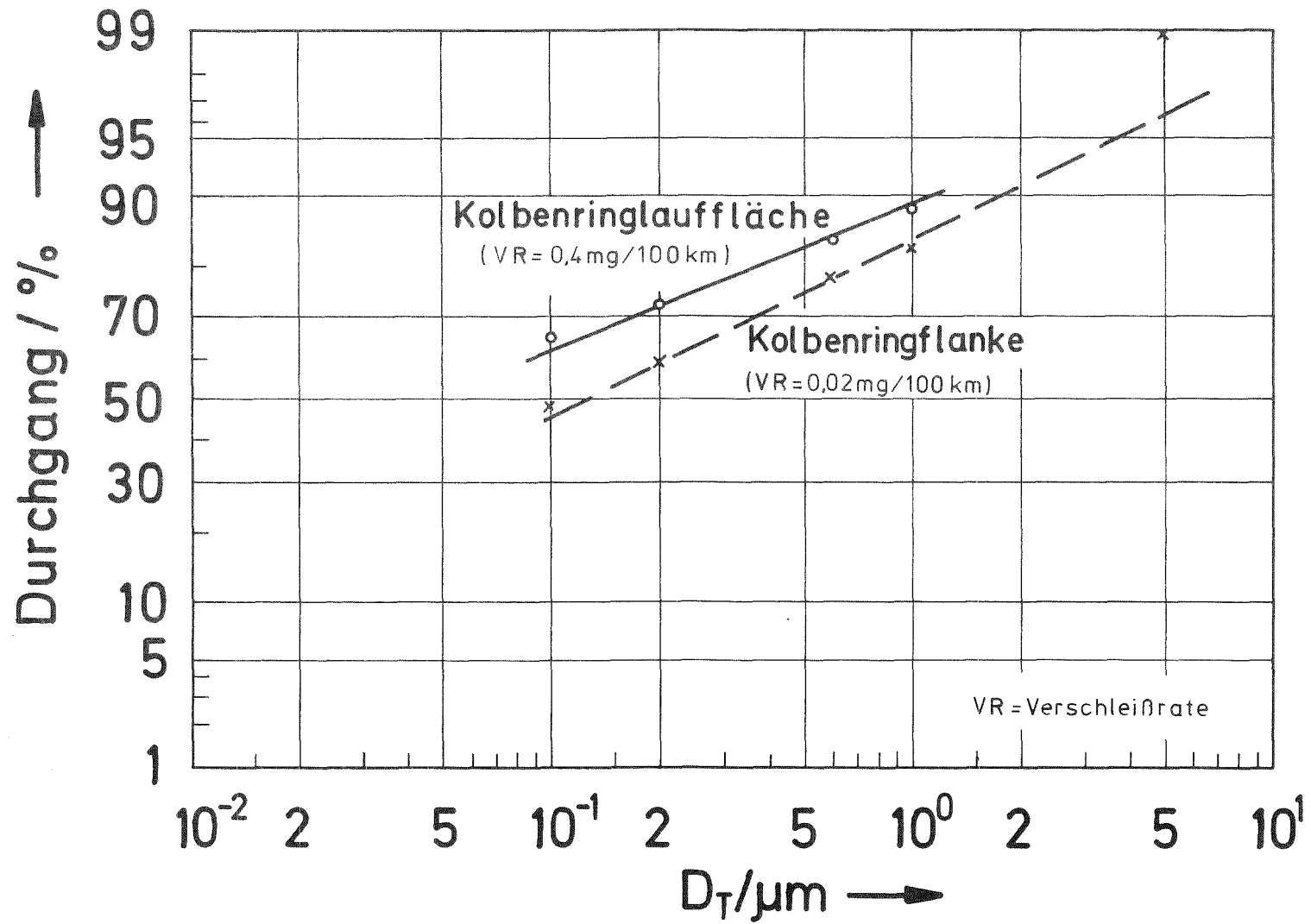


Abb.23: Verteilungen von Kolbenringverschleiß eines 4-Zylinder-Ottomotors

Die Abb.24 zeigt Verschleißteilchenverteilungen von der Kolbenringlauffläche und der Zylinderlaufbahn eines 3-Zylinder Dieselmotors vom Typ D 327/3 (Motorenwerke Mannheim). Die technischen Daten des Motors sind:

Hub:	120 mm	Leistung:	52 PS bei 2350 U/min
Bohrung:	100 mm	Ölvolumen:	8,25 Liter
Hubraum:	2827 cm ³	Ölfilter:	vorhanden

Mit dem Motor werden auf einem Prüfstand Dauerläufe zur Untersuchung des Langzeitverschleißverhaltens durchgeführt [44]. Der Kolbenring und die Zylinderlaufbahn hatten zum Zeitpunkt der Ölprobenentnahme eine Laufzeit von über 2000 Betriebsstunden. Der Motor wurde mit Vollast und Drehzahlen zwischen 1200 und 2350 U/min gefahren. Die Ölwechselintervalle lagen bei etwa 100 h.

Für die Verschleißteilchenverteilungen in Abb.24 gelten prinzipiell die bereits für Abb.23 gefundenen Ergebnisse. Die Verteilungen sind ebenfalls logarithmisch normalverteilt. Die Medianwerte sind zu noch kleineren Teilchendurchmessern verschoben (für den Flankenverschleiß: 0,05 μm , für den Büchsenverschleiß: 0,07 μm). Die Verschiebung wurde vermutlich durch die längere Laufzeit bewirkt.

7.3.1.2 Analysen mit Membranfiltern

Die Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Betriebsparameter auf die Größe der abgeriebenen Verschleißteilchen wurden mit Membranfiltern zu einem Zeitpunkt durchgeführt, als das Meßverfahren zur exakten Teilchengrößenanalyse noch in der Entwicklung stand. Durch Vergleichsmessungen von Kernporen- mit Membranfiltern war eine nachträgliche Bewertung der Durchmesserangaben dieser Membranfilteranalysen möglich. Die Abb.25 zeigt die Verteilungsfunktion von zwei Verschleißproben (a und b) mit stark unterschiedlichen Größenverteilungen. Die Verteilungsfunktionen der Kurve a stellen Verschleißteilchen von der Kolbenringlauffläche, die der Kurve b Verschleißteilchen von einem Getrieberad dar. Die Ergebnisse der Analysen mit Membranfiltern täuschen in beiden Fällen zu große Teilchendurchmesser vor.

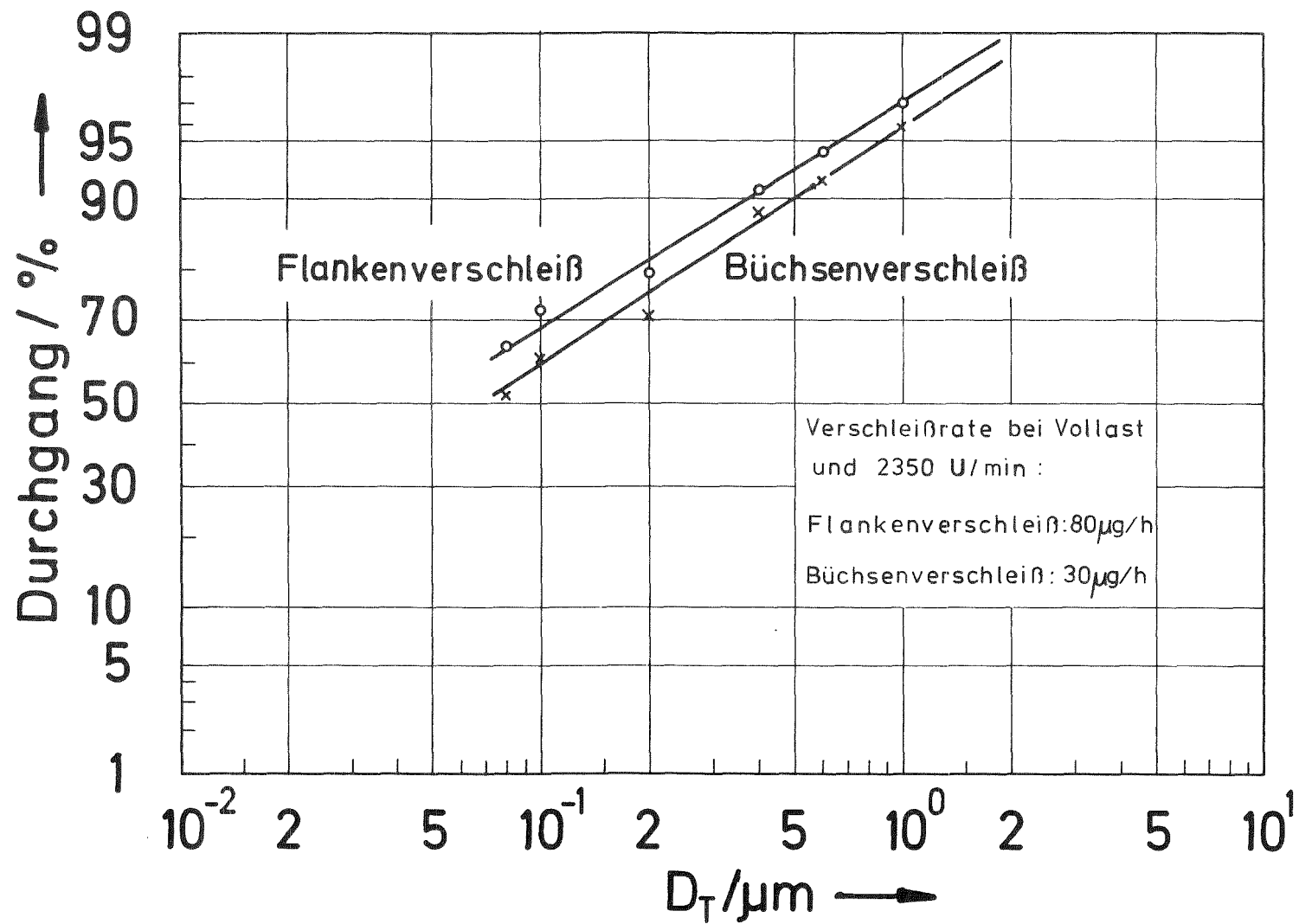


Abb.24: Verteilungen von Ringflanken- und Büchsenverschleiß eines 3-Zylinder-Dieselmotors (D 327/3 MWM)

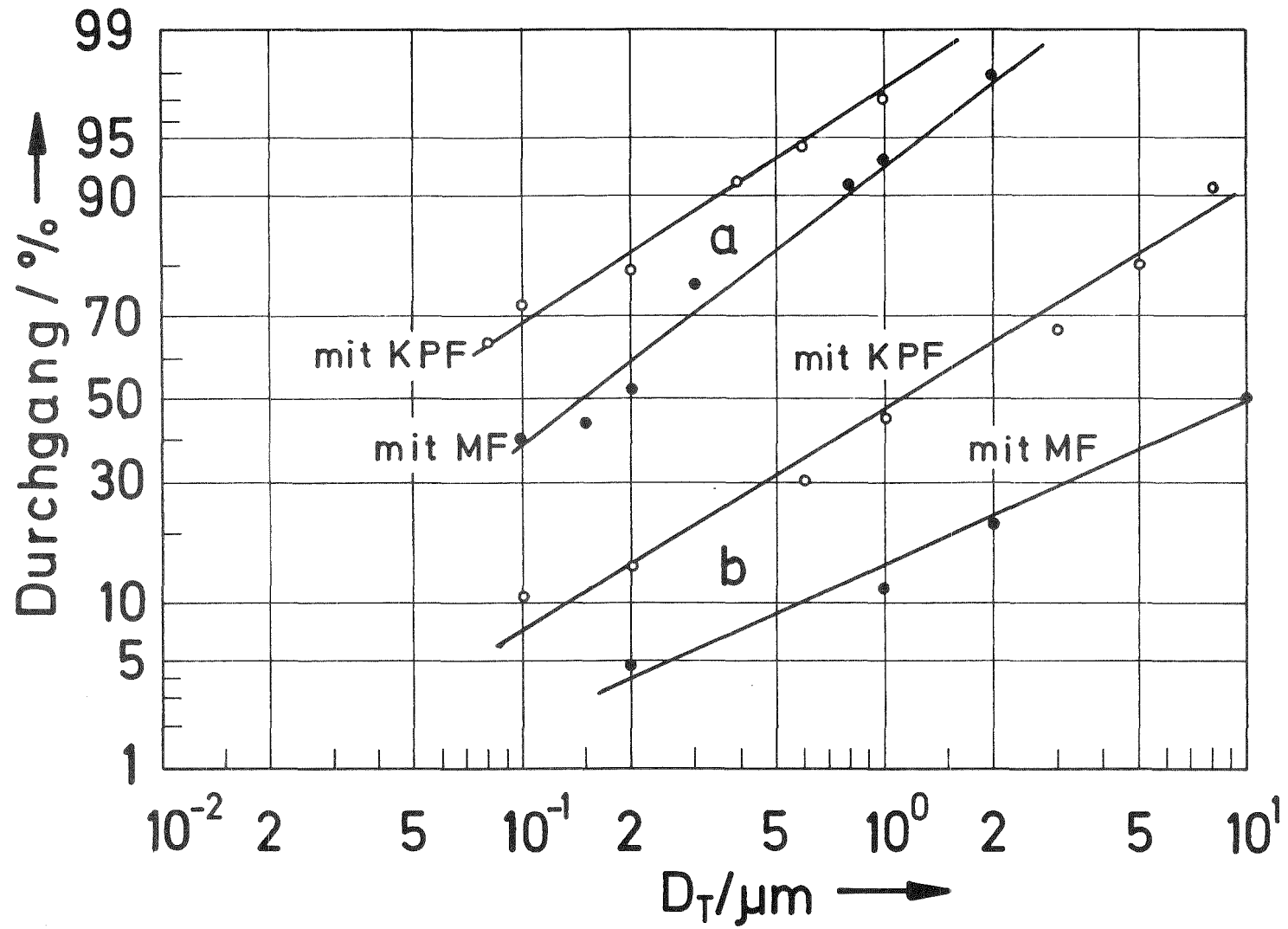


Abb.25: Vergleich von Ergebnissen aus Membran- und Kernporenfilteranalysen

Der Grad der Abweichung ist von der Verteilung der untersuchten Probe abhängig und steigt offenbar mit der Teilchengröße an. Die Mittelwerte \bar{D}_{MF} liegen um das drei- bis zehnfache über den Mittelwerten \bar{D}_{KPF} .

An dem häufig als Prüfmotor eingesetzten Einzylinder-Dieselmotor KD 12 E (MWM) wurde der Einfluß, den der Einlaufzustand auf die Größe von Verschleißteilchen hat, untersucht.

Die technischen Daten des Motors sind:

Hub:	120 mm	Leistung:	11 PS bei 2000 U/min
Bohrung:	95 mm	Ölvolumen:	5 Liter
Hubraum:	850 cm ³	Ölfilter:	nicht vorhanden

Der Motor wurde nach einem speziellen Einlaufprogramm (Abb.26) eingefahren. Nach 1 h und 8 h wurden Ölproben gezogen (durch Pfeile markiert) und in einer Zweikomponentenmessung analysiert.

Untersucht wurden Lauffläche und Flanken des obersten Kolbenrings. Der Motor wurde vor Beginn der Versuche mit einer neuen Büchse und einem neuen Kolbenring bestückt. Nach einer Testserie von 50 Betriebsstunden wurde nochmals ein neuer Kolbenring eingesetzt.

Die Abb.27 zeigt Verteilungsfunktionen von Verschleißteilchen der Kolbenringlauffläche, die wie folgt gekennzeichnet sind:

- 1 (durchgezogene Linie): Neue Bestückung (Kolbenring/Zylinderlaufbahn), Verschleiß nach 1 h Wechsellast
- 2 (strichliert): Neue Bestückung, 2 h Wechsellast und 6 h Vollast
- 3 (strichpunktiert): Kolbenring neu / Zylinderlaufbahn ca. 50 Betriebsstunden, Verschleiß nach 4,5 h Wechsellast
- 4 (punktiert) Kolbenring neu / Zylinderlaufbahn ca. 50 Betriebsstunden, Verschleiß nach 4,5 h Wechsellast und 8 h Vollast.

Die Mittelwerte der Verschleißverteilungen 1 und 3 liegen etwa um einen Faktor zwei höher als die mittleren Teilchendurch-

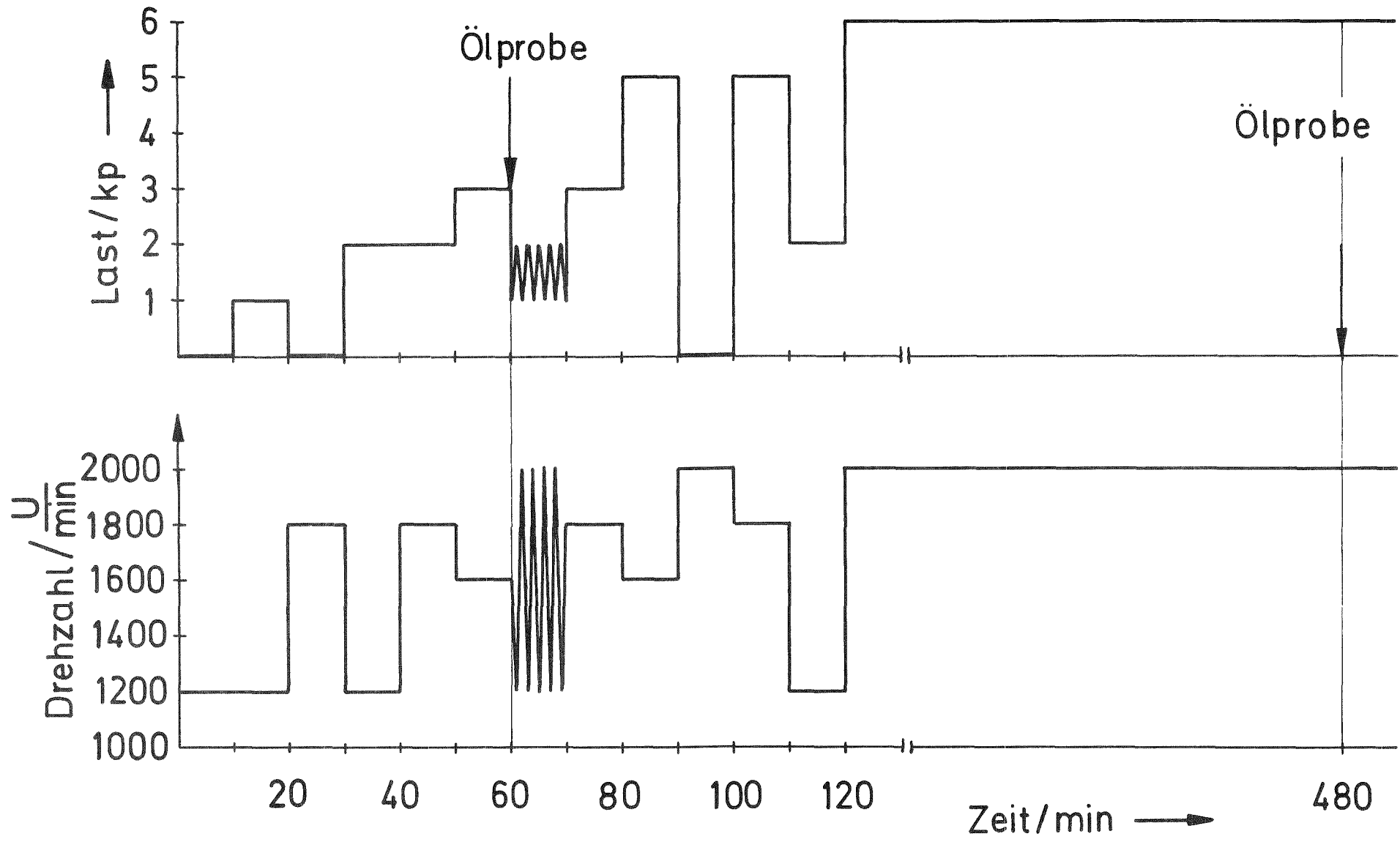


Abb.26: Einlaufprogramm für den Einzylinder-Dieselmotor KD 12 E

messer der Verteilungen 2 und 4. Als Ursache für die unterschiedlichen Verteilungen wird die Oberflächenbeschaffenheit der Reibpartner vermutet. Während des Einlaufvorgangs von völlig neuen Verschleißteilen wird zunächst die Oberflächenrauigkeit geglättet. Dabei entstehen im Mittel größere Verschleißteilchen als im eingelaufenen Zustand.

Auch der Austausch eines Reibpartners hat einen erneuten Einlaufvorgang zur Folge. Als nach über 50 Betriebsstunden ein neuer Kolbenring in den Motor eingebaut wurde (die Zylinderlaufbahn wurde nicht ausgetauscht), stieg die mittlere Teilchengröße wieder auf die anfangs gemessenen Werte an. Mit zunehmender Laufzeit verschiebt sich die Verteilung dann wieder zu kleineren Mittelwerten.

Die Abb.28 zeigt die Verteilungsfunktion von Verschleißteilchen der Kolbenringflanken aus derselben Versuchsreihe. Die Bezeichnungen sind:

- 5 (durchgezogene Linie): Kolbenring neu, Verschleiß nach 1 h Wechsellast
- 6 (strichpunktiert): Kolbenring neu, Verschleiß nach 2 h Wechsellast und 6 h Vollast.

Zum Vergleich von Flanken- und Laufflächenverschleiß ist die Kurve 2 aus Abb.27 nochmals eingezeichnet.

Die Verschleißteilchen der Verteilungen 2 und 6 entstammen derselben Probe. Es wird deutlich, daß bei gleichen Bedingungen an den Flanken größere Verschleißteilchen entstehen als an der Lauffläche. Die Mittelwerte beider Verteilungsfunktionen verhalten sich wie 2 : 1 (Flanke : Lauffläche). Dieses Ergebnis wurde auch mit Kernporenfiltern gemessen (Abb.23).

Auch bei den Ringflanken konnte ein Einfluß des Einlaufzustandes auf die Größe der Verschleißteilchen festgestellt werden. Es gilt prinzipiell, was schon für den Laufflächenverschleiß gefunden wurde. Am neuen Verschleißteil entstehen zunächst große Verschleißteilchen. Mit zunehmender Laufzeit verschiebt sich die mittlere Teilchengröße zu kleineren Durchmessern (vergleiche die Kurven 5 und 6).

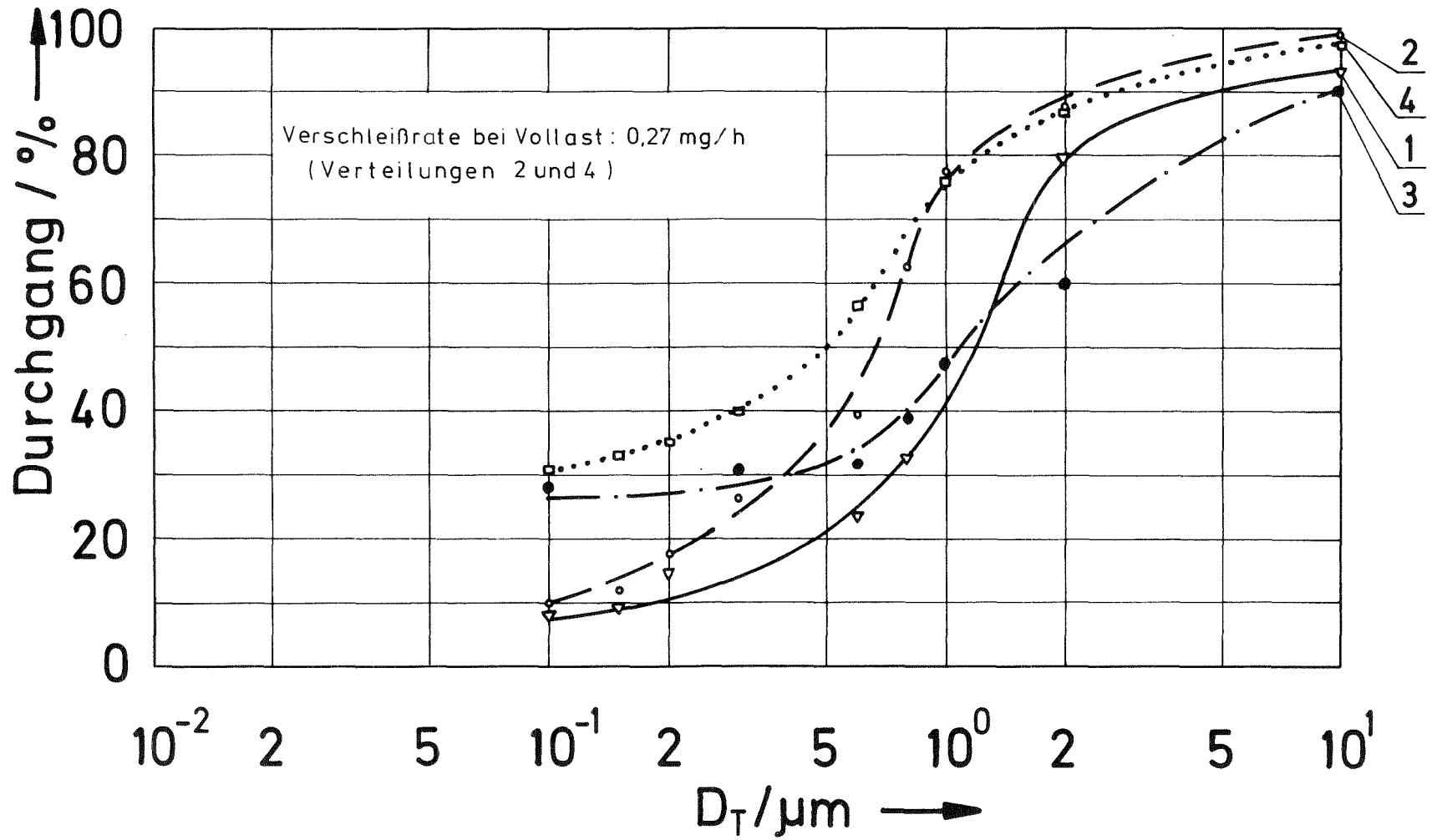


Abb.27: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringlauffläche des Einzylinder-Dieselmotors KD 12 E

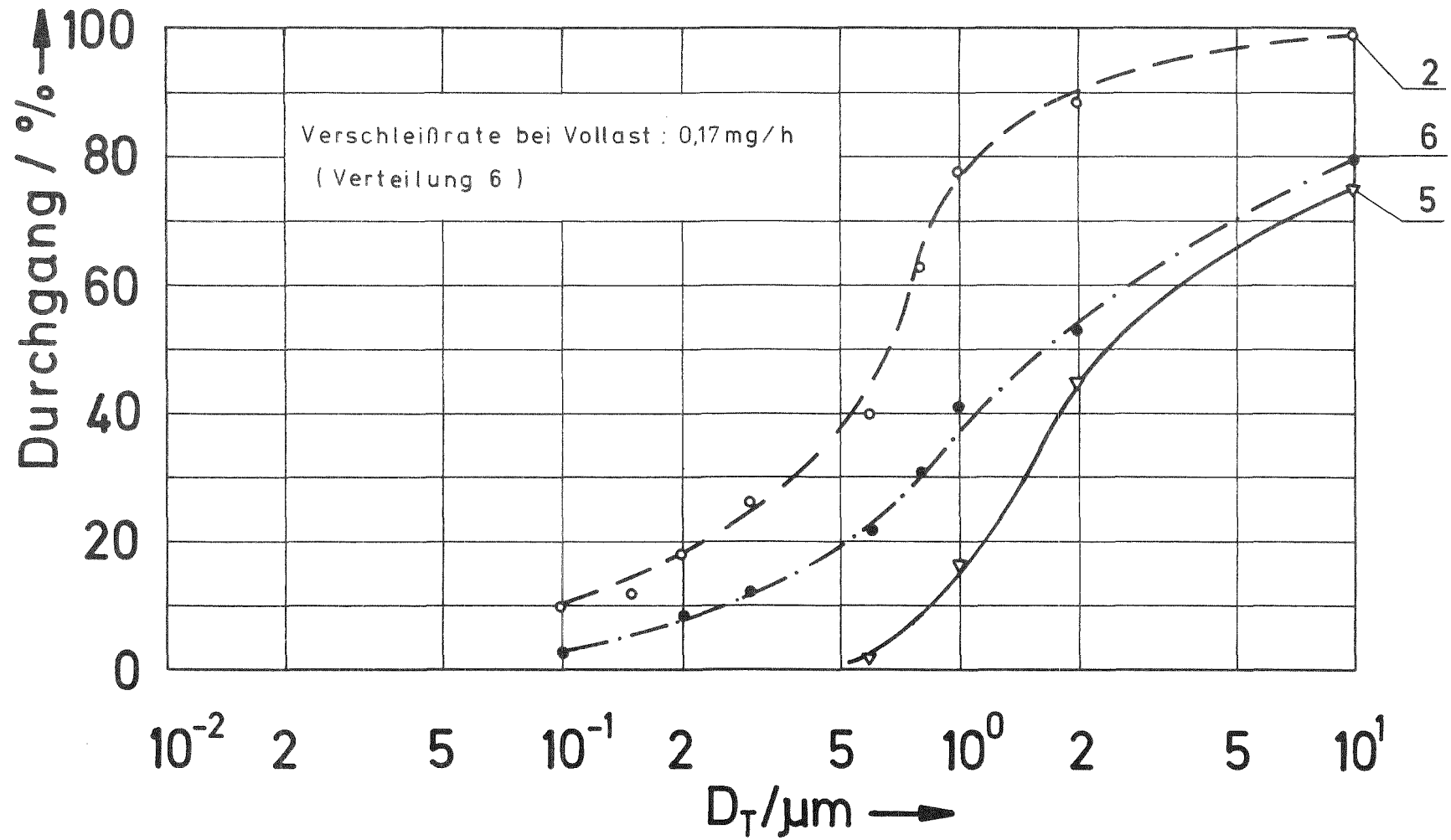


Abb.28: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringflanke des Einzylinder-Dieselmotors KD 12 E

Mit einem 4-Zylinder-Otto-Motor wurde ein Versuchsprogramm mit wechselnder Last und Drehzahl gefahren. Die technischen Daten des 1,9 SH V0 4058 Opel-Motors sind:

Hub:	69,8 mm	Hubraum:	1897 cm ³
Bohrung:	93 mm	Ölfilter:	fehlt
Leistung:	95 PS bei 5100 U/min	Ölinhalt:	6 Liter

Der Motor hatte bei Beginn der Versuche eine Laufzeit von ca. 100 h.

Mit dieser Versuchsreihe sollte festgestellt werden, welchen Einfluß die Betriebsparameter Drehzahl und Last auf die Teilchengröße von Kolbenringverschleiß haben. Das Versuchsprogramm ist in Abb.29 skizziert. Die Drehzahl wurde von 2000 U/min bis zur Maximaldrehzahl (6200 U/min) stufenweise gesteigert. Auf jeder Drehzahlstufe wurde ein Laststufenprogramm bis zur Vollast durchgefahren. Vor jeder Drehzahlsteigerung wurden Ölproben (1 bis 8) aus dem Ölkreislauf entnommen und deren Verschleißteilchenverteilung gemessen. Diese Verteilungsfunktionen sind zur Klärung der genannten Fragestellung nicht direkt geeignet, da es integrale Messungen sind. Durch Differenzbildungen von Verteilungssummen zweier benachbarter Proben entstehen Verteilungsfunktionen, die die Verschleißteilchenverteilungen zwischen zwei Probenahmen beschreiben.

Die Differenzbildungen bewirken große Fehler, wenn die Differenz klein gegenüber dem Subtrahend und dem Minuend sind. Die Proben 7 und 8 konnten aus diesem Grund nicht weiter verarbeitet werden, so daß die Verteilungsfunktionen für $n = 6000$ U/min und $n = 6200$ U/min nicht bestimmt wurden.

In den Abb.30 bis 33 sind die errechneten Teilchenverteilungen von Kolbenringlaufflächen- und -flankenverschleiß dargestellt. Die Bezeichnungen (1 bis 6) sind aus Abb.29 sinngemäß übernommen.

Um die Zuordnung von Teilchengröße und Motorbetriebsdaten besser übersehen zu können, sind in einem weiteren Diagramm (Abb.34) die mittleren Teilchendurchmesser der Verteilungen aus den Abb.30 bis 33 als Funktion von der Drehzahl aufgetragen.

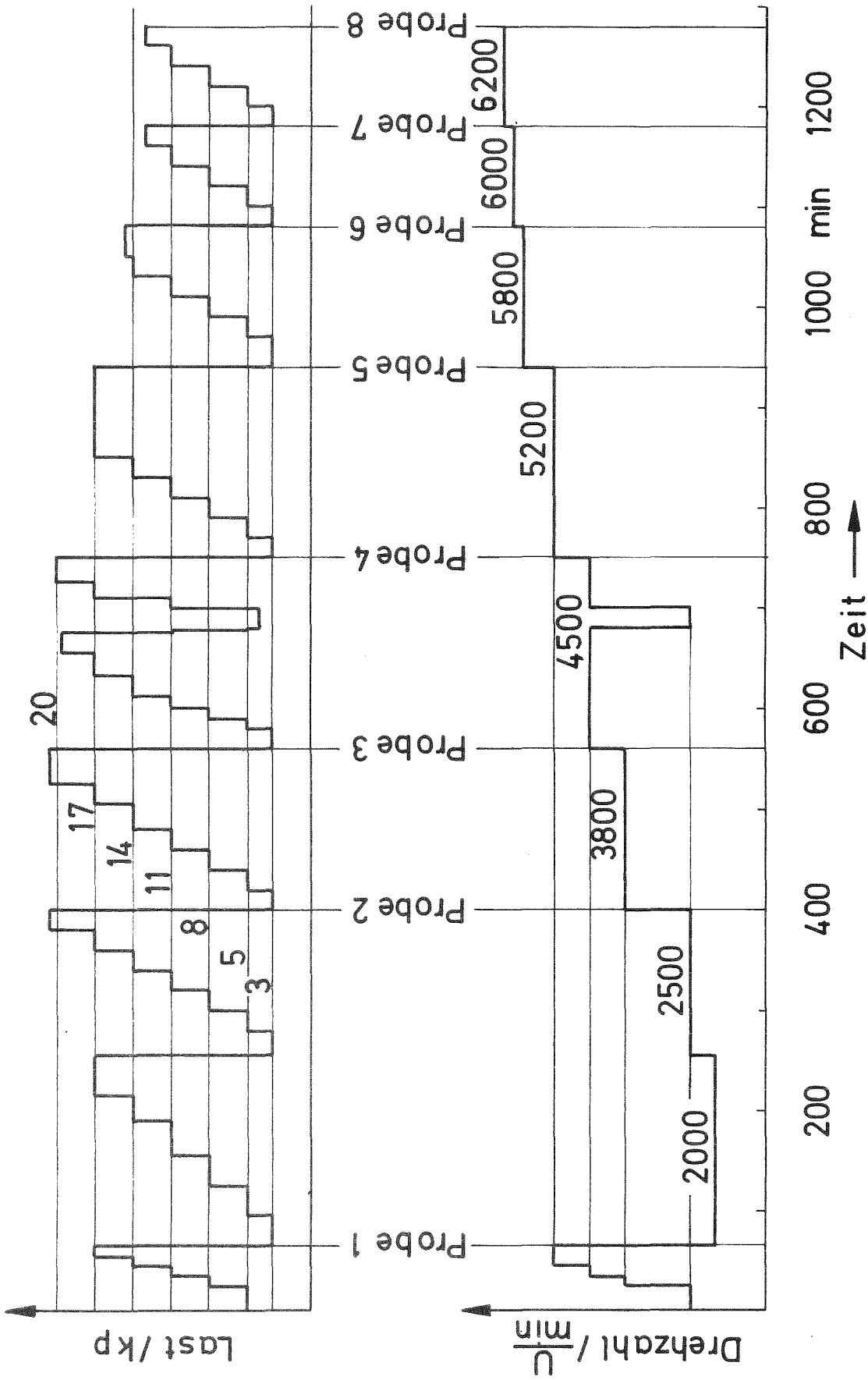


Abb.29: Versuchsprogramm für den 1,9 SH-0pelmotor

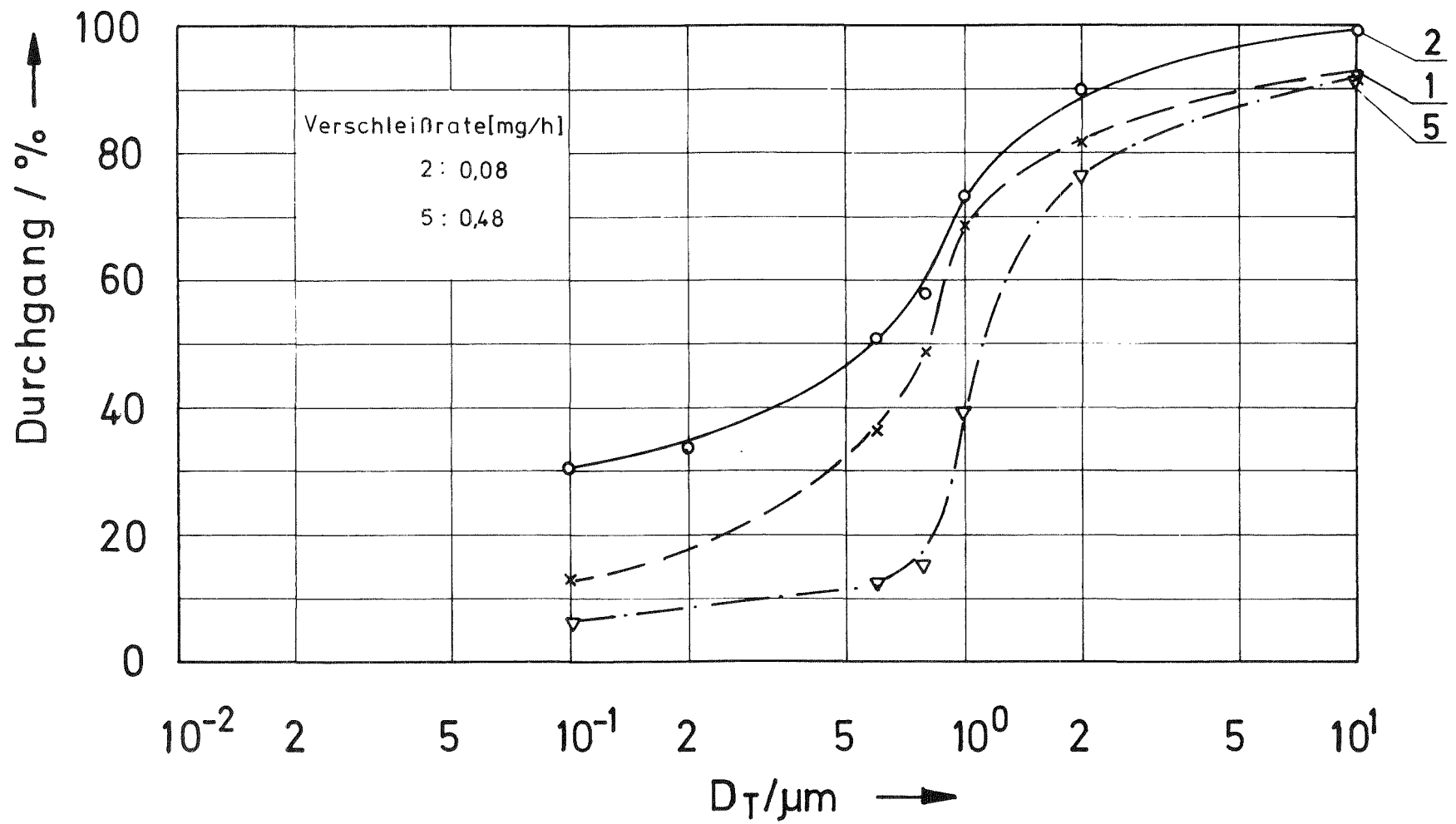


Abb.30: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringlauf­fläche des 1,9 SH-Opelmotors

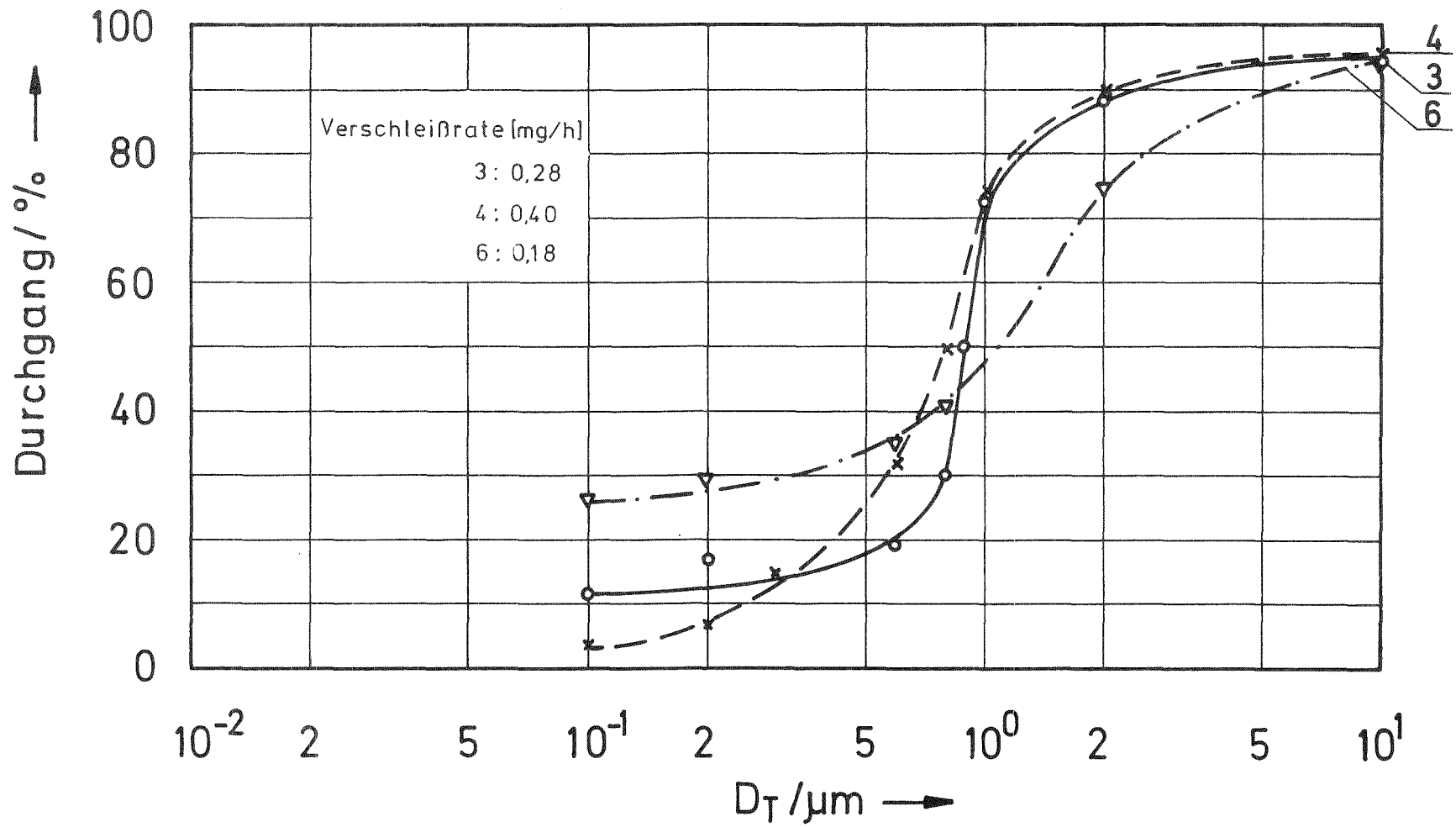


Abb.31: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringlauffläche des 1,9 SH-Opelmotors

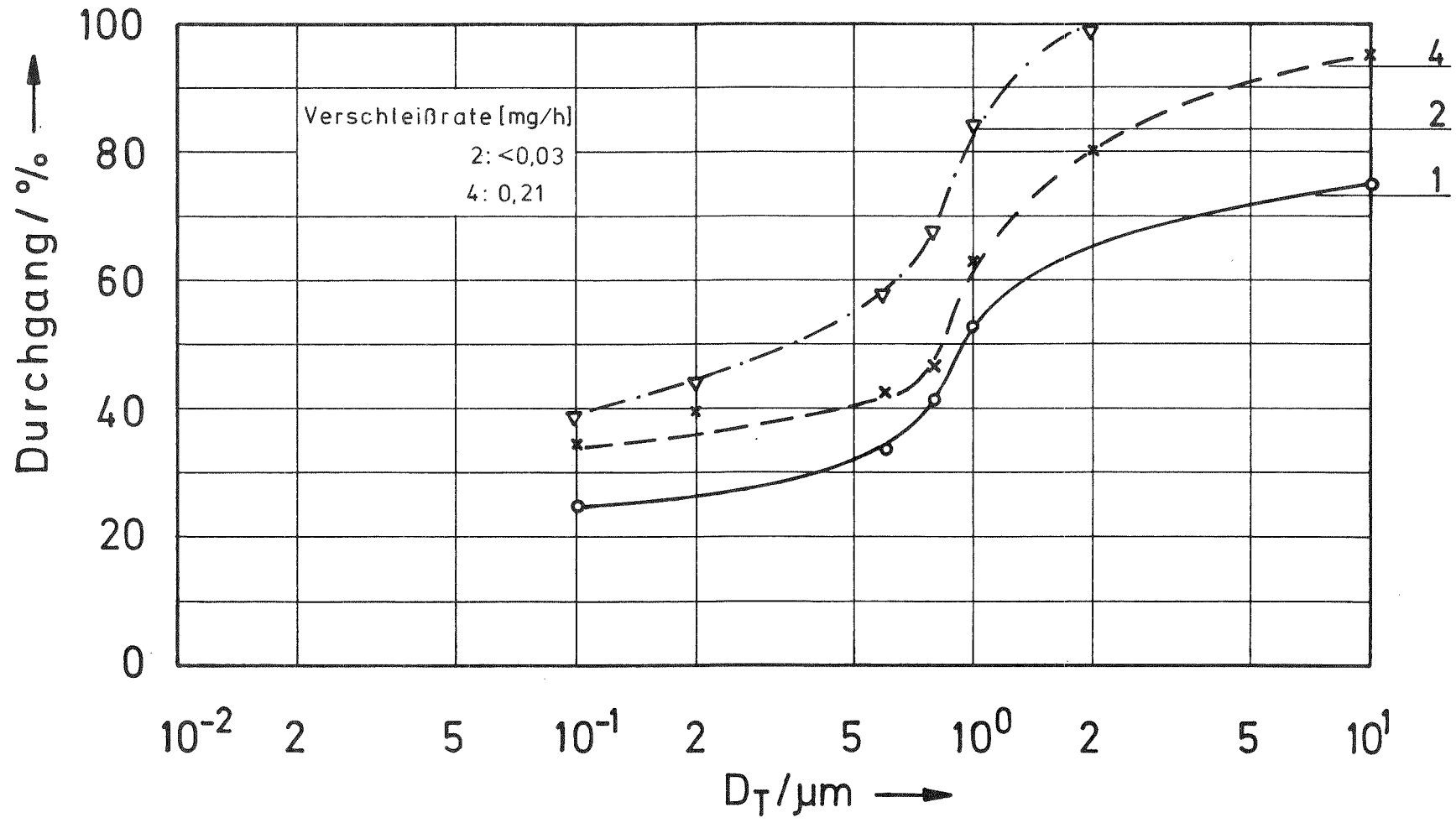


Abb.32: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringflanken des 1,9 SH-Opelmotors

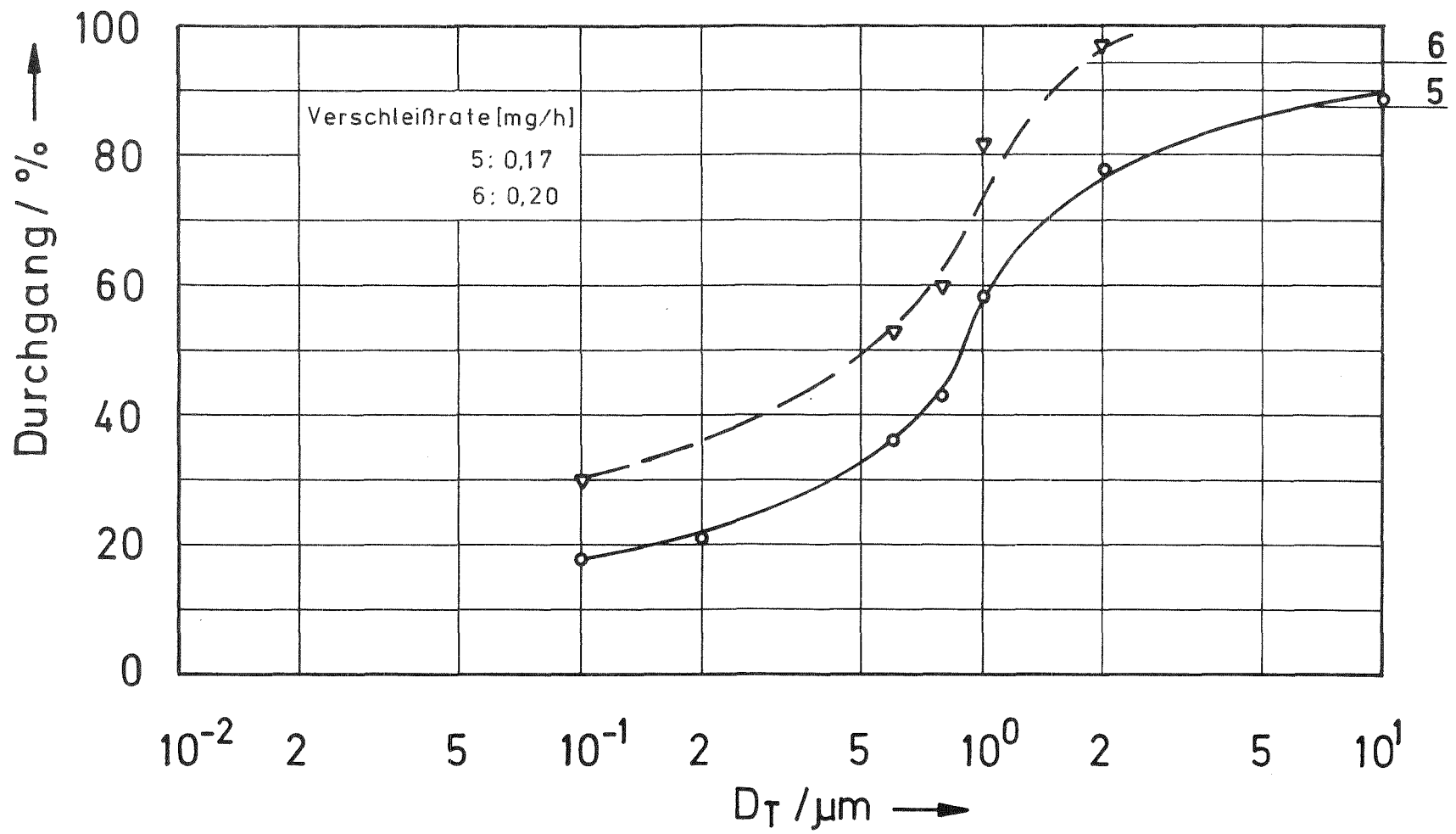


Abb.33: Verschleißteilchenverteilungen der Kolbenringflanken des 1,9 SH-Opelmotors

Die mittleren Durchmesser der Probe 1 können keiner Drehzahl zugeordnet werden. Diese Meßwerte sind in der Abb.34 mit der Bezeichnung "Einlauf" versehen.

Für die Verschleißteilchen der Kolbenringlauffläche folgt aus Abb.34: Die mittlere Größe der Verschleißteilchen steigt mit wachsender Motorbelastung an. Auch beim Flankenverschleiß wurde dieselbe Tendenz festgestellt. Die Erklärung für den geringen Wert bei $n = 5800$ U/min erfolgt weiter unten.

Diese Ergebnisse stehen nicht in Widerspruch zu den Messungen am KD 12 E (abnehmende Größe der Verschleißteilchen bei zunehmender Laufzeit). Im Gegensatz zum KD 12 E, bei dem der Einlaufvorgang schon nach kurzer Zeit beendet ist und sich bei Vollast und Maximaldrehzahl eine konstante Verschleißrate einstellt, benötigt der 1,9 SH Opel-Motor eine längere Einlaufzeit. Durch jede Last- und Drehzahlsteigerung wird eine neue Einlaufsituation hervorgerufen. Die Vergrößerung der mittleren Teilchendurchmesser mit wachsender Belastung ist also nur indirekt vom Motorbetrieb abhängig. Die eigentliche Ursache ist die Anpassung des Materials an den neuen Zustand. Wenn das Einlaufende erreicht ist, d.h., wenn auch bei Vollast die Verschleißrate einen konstanten Wert annimmt, geht die mittlere Teilchengröße auf kleinere Werte zurück. Beim Flankenverschleiß wird dieser Zustand bei $n = 5800$ U/min schon erreicht.

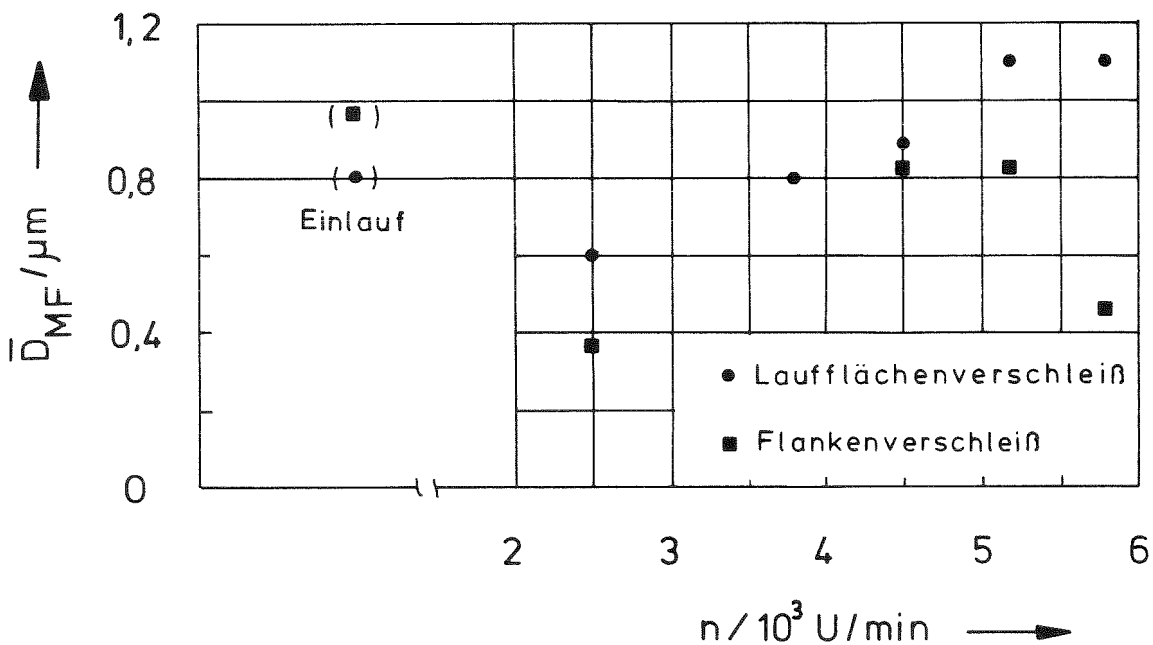


Abb.34: \bar{D}_{MF} in Abhängigkeit von der Motordrehzahl

Bei Verschleißuntersuchungen an Motoren mit eingebautem Ölfilter konnte zusätzlich zur Teilchengrößenanalyse die Wirksamkeit des Motorölfilters abgeschätzt werden. Nach Beendigung der Versuchsläufe wurde die vom Filter zurückgehaltene Masse der radioaktiven Verschleißteilchen in grober Näherung bestimmt. Vom Laufflächenverschleiß eines Kolbenrings konnten etwa 3% im Filter nachgewiesen werden. Die Rückhaltequote von Pleuellagerverschleiß betrug bei einem anderen Motor ca. 20%.

Der Filterwirkungsgrad ist von der Größe der angebotenen Teilchen abhängig. Die Verschleißteilchen der Kolbenringlauf-
fläche sind so klein (Abb.23), daß sie das Filter fast vollständig passieren. Die Teilchengrößen von Pleuellagerverschleiß wurden bisher nur in Motoren mit eingebautem Ölfilter untersucht, so daß eine Aussage über die wirkliche Verschleißteilchengröße nicht möglich ist. Ein Teil der Verschleißteilchen von Pleuellagerverschleiß dürfte jedoch in der Größenordnung der Poren des Ölfilters liegen.

7.3.2 Verschleißteilchen von trockener Reibung

An einem Stift-Scheibenprüfstand [42] wurden Verschleißteilchen durch trockene Reibung erzeugt. Zur Größenbestimmung dieser Teilchen ist die Filteranalyse besonders gut geeignet. Als Verschleißmaterialien wurden Stifte aus spektralreinen Metallen verwendet. Folgende Materialien mit stark unterschiedlichen Stoffeigenschaften wurden untersucht:

Metall	Härte/kp/mm ²	Oberflächenenergie/N/cm
Eisen	136	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Molybdän	260	$2,26 \cdot 10^{-2}$
Zinn	5	$0,45 \cdot 10^{-2}$

Die Verschleißstifte wurden mit Neutronen bestrahlt und in den Prüfstand eingebaut. Um die Strahlenbelastung gering zu halten, wurden Stifte mit kleinen Abmessungen verwendet (Stift-durchmesser: 3 mm, Gewicht: 3,5 mg). Der Reibstift wird durch

eine statische Axialkraft in Richtung der Stiftachse an die drehende Scheibe gedrückt. Die Scheibenfläche läßt sich nahezu senkrecht zur Stiftachse ausrichten (etwa $0,5 \mu\text{m}$ Abweichung bei einer Umdrehung), so daß ein ruhiger Lauf gewährleistet ist. Die Scheibe besteht aus einsatzgehärtetem Stahl 16 Mn Cr 5. Die Vickers-Härte beträgt ca. 750 kp/mm^2 . Vor dem Einsetzen der Stifte wird die Scheibe gereinigt. Die Versuche wurden bei konstanter Temperatur (20°C) und unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt.

Bei den Versuchen wurden die Belastung, die Verschleißgeschwindigkeit und die Materialeigenschaften parametrisiert. Als Belastungen wurden 200 und 700 Pond gewählt. Die Drehzahl betrug 50 und 200 U/min, was einer Verschleißgeschwindigkeit von 20 cm/s bzw. 80 cm/s entspricht. Die Verschleißteilchen des Abriebs der ersten $100 \mu\text{m}$ wurden verworfen. Anschließend wurde jeweils ca. 1 mm Material durch Verschleiß abgetragen, gesammelt und analysiert.

Mit je zwei Parametern für Verschleißgeschwindigkeit und Belastung und drei verschiedenen Materialien ergeben sich insgesamt 12 Meßreihen. In der Abb.35 sind zwei Größenverteilungen von Eisenteilchen dargestellt. Als Belastungen wurden 200 und 700 Pond gewählt. Die Verschleißgeschwindigkeit betrug bei beiden Meßreihen 80 cm/s . Alle übrigen Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten. Die Verteilungsfunktionen von beiden Meßreihen sind fast identisch. Man kann daraus schließen, daß die gewählten Belastungen keinen Einfluß auf die Größe der Verschleißteilchen haben. Die Verteilungen sind logarithmisch normalverteilt und erstrecken sich über zwei Zehnerpotenzen zwischen $0,1$ und $10 \mu\text{m}$. Die Mittelwerte liegen bei ca. $1 \mu\text{m}$.

Mit den Metallen Zinn und Molybdän wurden Versuche unter denselben Bedingungen wie bei Eisen durchgeführt. Auch hier konnte kein Einfluß der Belastung auf die Größenverteilungen der Verschleißteilchen festgestellt werden.

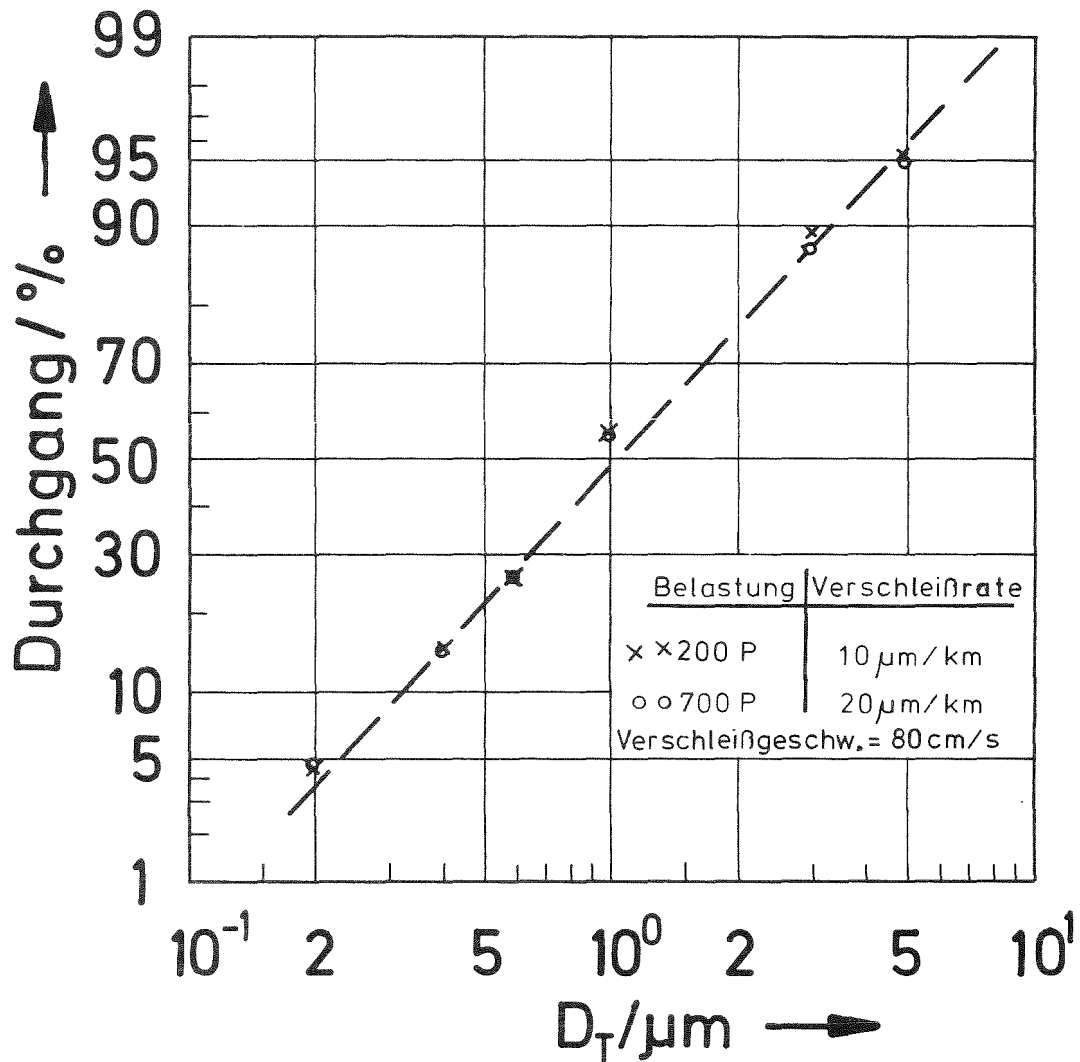


Abb.35: Verschleißteilchenverteilungen von Eisenabrieb, erzeugt bei unterschiedlicher Belastung

Als weitere Variable wurde die Verschleißgeschwindigkeit parametrisiert. Die Analysen der Verschleißteilchen, die bei einer Verschleißgeschwindigkeit von 20 cm/s hergestellt wurden, zeigten den schon bekannten Verlauf (wie Abb.35). Daraus geht hervor, daß auch die Verschleißgeschwindigkeit im gewählten Bereich keinen Einfluß auf die Größe der abgeriebenen Teilchen hat.

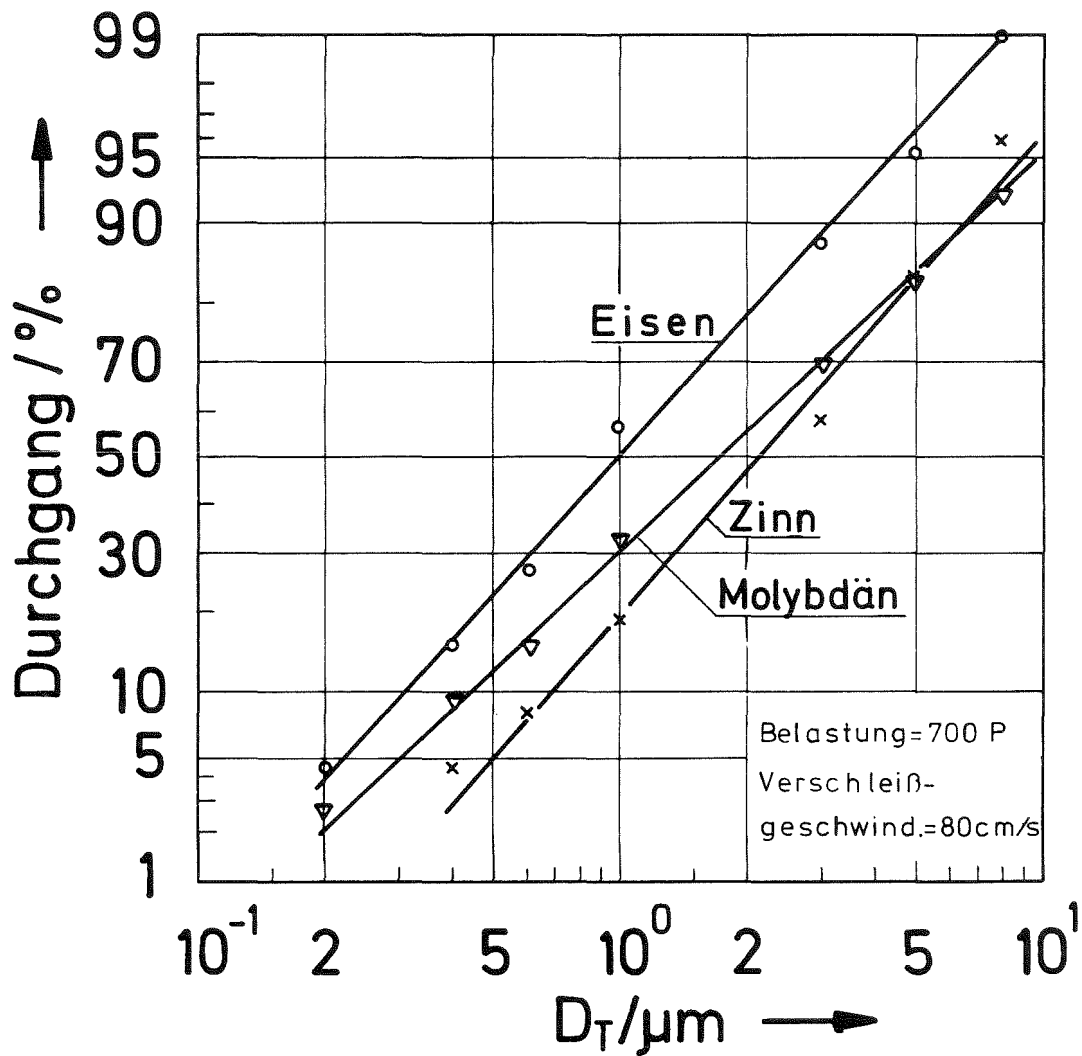


Abb.36: Verschleißteilchenverteilungen verschiedener Metalle

In der Abb.36 sind die Verteilungsfunktionen der drei ausgewählten Metalle gegenübergestellt. Für alle drei Materialien wurden dieselben Verschleißbedingungen gewählt (Belastung 700 Pond, Verschleißgeschwindigkeit 80 cm/s, Temperatur 20°C , Stickstoffatmosphäre). Der Einfluß des Materials auf die Größe der Verschleißteilchen ist eindeutig nachweisbar. Rabinowicz gibt die Größe der Verschleißteilchen nach einer energetischen Abschätzung als proportional zum Quotienten aus Oberflächenenergie durch Härte an:

$$D_T \sim \frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Härte}} \quad (26)$$

Der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors ist vom Verschleißmechanismus abhängig. Bei adhäsivem Verschleiß wird der Faktor mit 60 000 für eine mittlere Teilchengröße angegeben. Für abrasiven Verschleiß errechnete Rabinowicz einen Faktor von 80 für die Größe der kleinsten Teilchen.

Die Ergebnisse in Abb.36 stimmen in grober Näherung mit dem in Gleichung (26) beschriebenen Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Materialeigenschaft überein. Die genannten Proportionalitätsfaktoren können durch die Meßergebnisse nicht gestützt werden, da über den Verschleißmechanismus am Stift-Scheibenprüfstand keine eindeutige Aussage (adhäsiver oder abrasiver Verschleißmechanismus) gemacht werden kann. Zur Klärung dieser Fragen könnte das Filterverfahren eingesetzt werden.

7.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse über Verschleißteilchengrößenanalysen

Die mittlere Teilchengröße der untersuchten Verschleißteile (Kolbenring, Büchse) liegt bei geschmierter Reibung in der Größenordnung von $0,1 \mu\text{m}$. Beim Einlauf von neuen Teilen entstehen größere Verschleißteilchen, da die Oberflächen der Materialpartner geglättet werden. Während der Einlaufphase kann die Teilchengröße durch den Motorbetrieb beeinflusst werden. Die mittlere Teilchengröße verschiebt sich mit wachsender Motorbelastung zu größeren Durchmessern. Im eingelaufenen Zustand geht die Verschleißteilchengröße auf Mittelwerte unter $0,1 \mu\text{m}$ zurück. Neben dem Oberflächenzustand wird die Größe der Verschleißteilchen vor allem durch die Art der Bauteile selbst bestimmt. Die Unterschiede zwischen Kolbenringlaufflächen-, -flanken- und Büchsenverschleiß sind deutlich meßbar.

Die Mittelwerte von Verschleißteilchenverteilungen, die bei trockener Reibung entstehen, liegen bei 1 bis $2 \mu\text{m}$ - sie sind also eine Größenordnung höher als die Mittelwerte die bei geschmierter Reibung gemessen werden. Die Größe der Teilchen ist

ausschließlich vom Verschleißmaterial abhängig und kann weder durch Belastung noch durch die Verschleißgeschwindigkeit beeinflusst werden. Als charakteristischer Wert für die Größe der kleinsten Verschleißteilchen gilt der Quotient aus Oberflächenenergie durch Materialhärte.

Die Verschleißteilchenverteilungen von trockener und geschmierter Reibung sind annähernd logarithmisch normal verteilt. Die Verteilungen sind sehr breit, so daß sie sich über zwei (trockene Reibung) bzw. drei und mehr (geschmierte Reibung) Zehnerpotenzen erstrecken. Die Teilchen mit Durchmessern unter $0,05 \mu\text{m}$ konnten nicht analysiert werden. Bei den Verschleißteilchen, die bei geschmierter Reibung entstehen, beträgt ihr Anteil bis zu 50% der Gesamtmasse.

7.4 Fehlerrechnung und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Systematische Fehler:

1. Verluste von Teilchen an den Wänden des Filtriergerätes und des Becherglases durch Haftkräfte
2. Verteilung der Filterporen

Zufällige Fehler:

3. Geometrieeinflüsse bei der Massenbestimmung im Bohrlochkristall
4. Statistischer Prozeß des Kernzerfalls.

Zu 1.: Die Verluste von Teilchen sind gering, wenn man durch Zugabe von Dispersionsmittel die Haftkräfte so weit wie möglich herabsetzt und die reinigende Wirkung des Ultraschalls verwendet. Der Massenverlust beträgt bei 7 - 9 Filterstufen etwa 2% der Gesamtmasse.

Zu 2.: Die Porenverteilungen der Kernporenfilter wurden in 4.2.1 bestimmt. Die Abweichungen der gemessenen maximalen Porenweiten von den Herstellerangaben liegen zwischen -8 und + 10% (bei einem Filtertyp + 20%). Die Genauigkeit dieser Messungen liegt bei $\pm 10\%$, bedingt durch Ablesefehler bei der Bestimmung der Porendurchmesser.

Zu 3.: Die Genauigkeit der Massenbestimmung ist von der geometrischen Anordnung der Teilchen im Bohrlochkristall abhängig. Wenn gewährleistet ist, daß die Teilchen nicht aussedimentieren, bleibt als weitere Fehlerquelle die Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Reagenzglas. Bei einer Einstellgenauigkeit von ± 1 mm ergibt sich ein Fehler von $\pm 1\%$ [13].

Zu 4.: Die Meßfehler durch die Kernzerfälle lassen sich wie folgt errechnen:

Die Zählrate auf dem i-ten Filter sei Z_i .

Die Untergrundzählrate sei Z_{Unt} .

Die Gesamtzählrate sei Z_{ges} .

Die Masse auf dem i-ten Filter ist

$$M(D_{Pi}) = C \cdot (Z_i - Z_{Unt}) \quad (27)$$

Der absolute Fehler ist

$$\Delta M = C \cdot \sqrt{Z_i + Z_{Unt}} \quad (28)$$

Der relative Fehler bleibt auch bei ungünstigen Zählraten (z.B. $Z_i = 1000$, $Z_{Unt} = 200$) unter $\pm 5\%$.

Für die Summenverteilungen gilt

$$D(D_{Pj}) = 1 - \sum_{i=1}^j \left(\frac{Z_i - Z_{Unt}}{Z_{ges} - Z_{Unt}} \right) \quad (29)$$

Der absolute Fehler beträgt nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta D = \sqrt{\sum_{i=1}^j \frac{Z_i}{(Z_{ges} - Z_{Unt})^2} + \frac{(Z_i - Z_{Unt})^2}{(Z_{ges} - Z_{Unt})^2} \cdot \frac{Z_{ges}}{(Z_{ges} - Z_{Unt})^2} + \frac{(Z_{ges} - Z_i)^2}{(Z_{ges} - Z_{Unt})^2} \cdot \frac{Z_{Unt}}{(Z_{ges} - Z_{Unt})^2}} \quad (30)$$

Die prozentualen Fehler bleiben bei den üblichen Gesamtzählraten von $Z_{\text{ges}} = 20\ 000$ unter $\pm 2\%$.

Alle Meßergebnisse basieren auf zwei Analysen. Die Durchgangswerte der Verteilungssummen wurden miteinander verglichen. Bei Abweichungen unter 5% wurden die Mittelwerte als Ergebnis übernommen. Bei größeren Abweichungen wurden weitere Analysen durchgeführt.

8. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Teilchengrößenanalyse ist ein wichtiges Hilfsmittel bei Verschleißuntersuchungen. Die Kenntnisse über die Größe von Verschleißteilchen in Motorölen waren bisher gering. Mit dem neu entwickelten Meßverfahren können Größenverteilungen von Verschleißteilchen zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $0,05\ \mu\text{m}$ aufgenommen werden.

Die Mengenbestimmungen werden mit Hilfe der Radionuklidtechnik durchgeführt. Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgt durch Flüssigfiltration mit Porenfiltern. Zwei Filtertypen wurden eingesetzt. Zunächst wurde mit Membranfiltern gearbeitet, die aber wegen der ungleichmäßigen Porenstruktur nur qualitative Ergebnisse erbrachten. Die Verwendung von Kernporenfiltern führte dann durch eine geschickte Filtrationstechnik zu Filteranalysen, die bezüglich der Größenangaben von Teilchen quantitativ sind. Ausgehend von einer Theorie für Kapillarfilter wurden die Filtrationsbedingungen so gestaltet, daß der komplexe Vorgang der Filterabscheidung sich auf eine Siebung reduziert. Dies wurde durch eine an die Porendurchmesser angepaßte Strömungsgeschwindigkeit und durch den Einsatz von Ultraschall erreicht.

Die Porenverteilungen der Kernporenfilter wurden bestimmt. Dabei wurden Abweichungen von den Herstellerangaben von ca. $\pm 10\%$ gefunden. Diese Werte liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Durch die ultraschallbedingte Kavitation werden haftende Teilchen resuspendiert, so daß die größten Porendurchmesser D_p die Trennung charakterisieren und als Dispersitätsgröße verwendet werden können. Ein Filtrierapparat mit eingebautem Ultraschallschwinger wurde konstruiert und gebaut.

Als besondere Vorteile des Verfahrens seien genannt:

1. Die hohe Empfindlichkeit, die Massenbestimmungen bis 10^{-8} g ermöglicht.
2. Die selektive Massenbestimmung. Bis zu drei verschiedene Materialien können gleichzeitig untersucht werden.
3. Die Unempfindlichkeit gegenüber Fremdstoffen.

Die Massenbestimmungen auf der Grundlage der Radionuklid-technik sind für alle Stoffe, die sich homogen aktivieren lassen, möglich. Die Halbwertszeit der Isotope sollte größer als ca. 10 h sein. Diese beiden Bedingungen erfüllen viele Materialien eines Verbrennungsmotors, insbesondere alle Metalle, so daß das Verfahren zur Analyse aller möglichen Verschleißteilchen eingesetzt werden kann. Darüberhinaus sind auch Teilchengrößenanalysen von anderen Stoffen möglich, sofern die beiden oben genannten Bedingungen erfüllt sind.

Zur Beurteilung der Eignung der Filteranalyse wurde Siliziumkarbid-Pulver, dessen Kornverteilung bereits mit einer Joyce-Loebl-Scheibenzentrifuge untersucht war, analysiert. Die Ergebnisse beider Verteilungen stimmen gut überein.

Die Teilchengrößenanalysen der Verschleißteilchen von Kolbenring und Zylinderlaufbahn brachten folgende Ergebnisse: Die Größenverteilung der Verschleißteilchen erstreckt sich über mehrere Zehnerpotenzen. Im Bereich zwischen $10 \mu\text{m}$ und $0,05 \mu\text{m}$ wurden logarithmisch normale Verteilungen gemessen. Die Teilchengrößen unter $0,05 \mu\text{m}$ konnten nicht mehr analysiert werden, so daß über diesen Anteil, der bis 50% der Gesamtmasse betragen

kann, keine Angaben gemacht werden können. Die Mittelwerte der Verteilungen sind von dem Verschleißzustand (Einlaufzustand) des Materials abhängig. Mit zunehmender Laufzeit nimmt die Größe der Verschleißteilchen ab. Während des Einlaufs wurde eine deutliche Vergrößerung der Verschleißteilchen des Kolbenrings mit steigender Belastung des Motors festgestellt.

Als weiteres Beispiel für die Anwendung des Meßverfahrens wurden Verschleißteilchen, die bei trockener Reibung entstehen, analysiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Teilchengröße unabhängig von der Belastung und der Reibgeschwindigkeit ist. Dagegen konnte eine Materialabhängigkeit der Verschleißteilchengröße deutlich nachgewiesen werden. Die Verteilungen sind logarithmisch normal verteilt und im Mittel eine Größenordnung größer als die Verteilungen von Teilchen, die bei geschmierter Reibung entstehen.

Die Konstruktion einer Meßanlage mit einem Filtermeßkopf kann nicht die erhoffte Verbesserung der Empfindlichkeit bei Verschleißmessungen an Motorteilen bringen. Es ist nicht möglich, alle Verschleißteilchen mit Hilfe eines Filters oder einer Zentrifuge aus dem Schmieröl zu entfernen. Nur ein Teil des radioaktiven Materials kann bei der Massenbestimmung erfaßt werden, was zu fehlerhaften Ergebnissen führt.

Über die Wirksamkeit von Ölfiltern in Motorölen kann mit den gewonnenen Ergebnissen noch nichts endgültiges ausgesagt werden. Die Teilchengrößenanalysen wurden noch nicht für alle verschleißenden Materialteile eines Motors durchgeführt. Es kann aber aufgrund der Größenverhältnisse von Verschleißteilchen ($\ll 10 \mu\text{m}$) und der Nennporenweite der Ölfilter (~ 5 bis $30 \mu\text{m}$) angenommen werden, daß der Abscheidegrad für Teilchen der genannten Größe gering ist. Zur Klärung dieses Fragenkomplexes sind weitere Untersuchungen nötig, für die das neu geschaffene Verfahren eine geeignete Grundlage bietet.