



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7358

Herstellung und Charakterisierung hoch poröser nanostrukturierter Filtermembranen

M. Mertler

Institut für Technische Chemie

Dezember 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7358

Herstellung und Charakterisierung hoch poröser
nanostrukturierter Filtermembranen ^{*)}

Michael Mertler

Institut für Technische Chemie

^{*)} von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Stuttgart genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073589

Herstellung und Charakterisierung hoch poröser nanostrukturierter Filtermembranen

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung der
Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Mertler

aus Lugosch, Rumänien

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Seifert

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Piesche

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2007

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe

2007

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorand am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe. Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. H. Seifert für die Förderung dieser Arbeit und die wissenschaftlichen Freiheiten, die er mir gelassen hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. M. Piesche danke ich für die Übernahme des Korreferats und sein damit verbundenes Interesse an meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Hans Leibold und allen Kollegen in seiner Gruppe für die aktive Mitgestaltung meiner Arbeit durch anregende Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft.

Weiterhin bedanke ich mich für die Hilfe zahlreicher Wissenschaftler außerhalb des Instituts: Dr. Günter Beuchle (ITC-WGT bzw. später ITC-TAB) danke ich für die vielen aufopferungsvollen Stunden am ESEM, Roland Machts (BTI) und Beate Rabsch (IMF I) für die Präparation der Nanomembranquerschleife, Dr. Stefan Wahlheim, Dipl.-Phys. Thomas Koch (beide INT) sowie Leo Hörner und Dr. Alexander Welle (beide IBG) für die Messzeit an den Kontaktwinkelmessgeräten, Margarethe Offermann und Dr. Joachim Binder (beide IMF III) für die Dilatometermessungen, Dr. Torsten Koker (IAI) für die AFM-Messungen, Dr. Bernd Köhler (ebenfalls IAI) für die Einweisung und die Messzeit am Lichtmikroskop, Dr. Ruth Schwaiger (IMF II) und Dr. Erica Lilleodden (GKSS) für die Nanoindentermessungen und Otto Jacobi (IMF III) für die Rauigkeitsmessungen.

Meinen Studenten Anja Fürbach, Gesine Lindemann, Tobias Amann, Mohamed Essafi, David Henriques, Annett Möbius, Xianghui Zhou und Johanna Kutzer sei gedankt für ihre wesentlichen Beiträge zu dieser Arbeit.

Meiner Schwiegermutter Gabriele Rink danke ich für das aufmerksame Korrekturlesen der Dissertation.

Meiner lieben Frau Patricia danke ich ganz besonders für ihre liebevolle Unterstützung und das akribische Korrekturlesen. Meiner lieben Mutter Rosemarie Mertler danke ich von Herzen dafür, dass sie alles getan hat, um mir diesen Weg zu ermöglichen. Euch beiden widme ich diese Arbeit.

Freinsheim, 30. Oktober 2007

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden hoch poröse, nanostrukturierte Filtermembranen untersucht und ihre Eigenschaften charakterisiert. Diese Nanomembranen bieten einen erfolgversprechenden Ansatz zur Minimierung der Haftkräfte von stark adhäsiven Stäuben auf der Membranoberfläche. Dies wird einerseits durch die Verringerung der Korngrößen der Nanomembranen und andererseits durch die Bereitstellung von nur wenigen Kontaktstellen auf der Nanomembran angestrebt.

Die Nanomembranen wurden als Beschichtung durch Dispergierung, Trocknung und Filtration von nanoskaligen keramischen Al_2O_3 bzw. TiO_2 Membrankörnern aus Suspensionen auf porösen, keramischen Substraten hergestellt. Die Suspensionen wurden mit dynamischer und statischer Lichtstreuung charakterisiert. Die Größenverteilungen der dispergierten Membrankörner wurden in der Gasphase mit einem DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) bzw. einem Laserstreulichtspektrometer gemessen. Im Anschluss an die Filtration wurden die Nanomembranen zur mechanischen Verfestigung gesintert.

Die Strukturen ungesinteter und gesinteter Nanomembranen wurden anhand von raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen charakterisiert. Zur Herstellung der Querschliffe wurden die Strukturen der Nanomembranen zunächst mit Cyanacrylat in der Gasphase fixiert und anschließend in ein Gießharz eingebettet. Nach der Aushärtung des Gießharzes wurden die Querschliffe angefertigt, poliert und mittels Ionendünnung geglättet bzw. geätzt. Die Oberflächen- und Querschliffaufnahmen der Nanomembranen wurden mit einem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) gemacht. Aus den Aufnahmen wurden die Korngrößenverteilungen, Porengrößenverteilungen, Porositäten und Schichtdicken der Nanomembranen bildanalytisch bestimmt.

Die Untersuchung zum Aufbau von Nanomembranen wurde mit zwei unterschiedlichen Al_2O_3 Suspensionen durchgeführt. Die Suspensionen hatten eine mittlere Korngröße von 98 nm und 155 nm. Es wurde beobachtet, dass die Schichtdicke der Nanomembranen linear mit der Filtrationszeit ansteigt. Die Filtrationsgeschwindigkeit war proportional zum Schichtwachstum der Nanomembranen. Der Anstieg war unter Verwendung der 155 nm großen Membrankörner wesentlich steiler als bei den 98 nm großen Membrankörnern. Es wurde zudem untersucht, ob bei Filtrationsgeschwindigkeiten zwischen 2,5 cm/s und 8,75 cm/s die Diffusionsabscheidung der Membrankörner beeinflusst werden kann und damit die Steuerung der filtrierte Membranstruktur möglich ist. Es wurde nur eine geringe Abnahme der Permeabilitäten, der Porengrößen und der Porositäten bei den 155 nm großen Membrankörnern mit zunehmender Filtrationsgeschwindigkeit gefunden. Bei der mittleren Korngröße von 98 nm war kein signifikanter Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit auf die Struktur der filt-

rierten Nanomembranen messbar. Die Nanomembranen mit 98 nm mittlerem Korndurchmesser hatten Porositäten um 0,86 und mittlere Porengrößen von 200 nm. Die Al_2O_3 Nanomembranen mit einem mittleren Korndurchmesser von 155 nm hatten geringfügig höhere Porositäten von 0,94 und Porengrößen von im Mittel 300 nm.

Die ungesinterten Nanomembranen sind äußerst fragil. Durch das Sintern gewinnen die Nanomembranen an Festigkeit, jedoch kann sich ihre Struktur auch deutlich ändern. Die Sinterbedingungen der Al_2O_3 und TiO_2 Nanomembranen wurden aus Literaturwerten und Dilatometrien kompakterter Al_2O_3 und TiO_2 Nanopartikeln mit einer mittleren Korngröße von 155 nm bzw. 196 nm abgeleitet. Die TiO_2 Nanomembranen sintern bereits bei 1000 °C und einer Haltedauer von 5 h. Beim Al_2O_3 wurde eine erhöhte Sinteraktivität bei Sintertemperaturen von 1130 °C und 1250 °C über Sinterzeiten von 10 h gefunden. Bei diesen beiden Temperaturen wurden filtrierte Al_2O_3 Nanomembranen jeweils Haltezeiten von 2 h, 5 h, 7 h und 10 h ausgesetzt. Es war erkennbar, dass die Schichtdicke der Nanomembranen mit zunehmender Haltezeit um bis zu 27 % bei 1130 °C und sogar bis zu 50 % bei 1250 °C abnimmt. Bei der Sintertemperatur von 1130 °C waren selbst bei der Haltedauer von 10 h nur lokal gesinterte Bereiche vorhanden; der überwiegende Teil der Nanomembranen war nur schwach oder gar nicht gesintert. Bei 1250 °C erhielt man eine vollständig gesinterte Nanomembran mit kettenförmig versinterten Membrankörnern bei Haltezeiten von mehr als 7 h. Die Strukturanalysen der Nanomembranen ergaben, dass durch das Sintern starkes Korn- und Porenwachstum resultiert, was auf die Phasenumwandlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und die Sinterhalsbildung zurückzuführen ist. Die mittlere Porengröße von 200 nm einer ungesinterten Nanomembran stieg auf bis zu 700 nm bei der Sintertemperatur von 1250 °C und einer Haltedauer von 10 h an. Die hohe Porosität mit Werten größer als 0,9 blieb jedoch bei allen untersuchten Nanomembranen erhalten. Eindruckversuche mit einem Nanoindenter zeigten, dass gut gesinterte Nanomembranen bei einer Sintertemperatur von 1250 °C und einer Haltedauer von 10 h eine zehn mal höhere Festigkeit als schwach gesinterte Nanomembranen aufweisen.

Die van der Waals Haftkräfte von monodispersen, sphärischen Modellstaubpartikeln im μm -Bereich auf Nanomembranen wurden mit der Zentrifugenmethode gemessen. Haftkräfte von Partikeln sind auf technischen Oberflächen zumeist verteilte Größen, abhängig von der Anzahl an Kontaktstellen und den Kontaktstellengeometrien. Es wurden zunächst harte Modellstaubpartikeln mit glatten und rauen Oberflächen zur Haftkraftmessung auf gesinterten Al_2O_3 Nanomembranen mit einer mittleren Korngröße von 210 nm verwendet. Die Haftkraft von glatten Modellstaubpartikeln nahm zwischen 1,88 μm und 9,78 μm linear mit dem Partikeldurchmesser zu. Dieser Zusammenhang wurde auf vermehrt auftretende Kontaktstellen und Nichtkontaktkräfte mit steigendem Partikeldurchmesser zurückgeführt. Bei den rauen Modellstaubpartikeln war zwischen 2,25 μm und 9,74 μm keine Abhängigkeit der Haftkraft vom Partikeldurchmesser erkennbar. Rauigkeiten könnten die Haftkraft durch Abstandsver-

größerung erniedrigen oder durch vermehrte Ausbildung von Kontaktstellen erhöhen. Weiche Carnaubawachspartikeln wurden mit einem Kondensations-Aerosolgenerator hergestellt und simulieren den in der Realität häufig vorkommenden Fall von stark adhäsiven Staubpartikeln bei hohen Filtrationstemperaturen. Sie hatten einen Partikeldurchmesser von $2,6 \mu\text{m}$ und waren streng monodispers. Sie hafteten deutlich stärker auf den Al_2O_3 Nanomembranen als die harten Modellstaubpartikeln mit vergleichbarem Durchmesser. Die erforderliche Zentrifugalkraft zum Ablösen von 10 % der harten Modellstaubpartikeln war fast sechs mal kleiner als die notwendige Trennkraft zur Ablösung des gleichen Prozentsatzes an Carnaubawachspartikeln. Dies wurde durch elastische, plastische und viskoelastische Deformation der Kontaktstellen zwischen den Carnaubawachspartikeln und der Nanomembran erklärt.

Zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Struktur der Nanomembranen und der van der Waals Haftkraft von Staubpartikeln wurden vier unterschiedliche Al_2O_3 Nanomembranen mit mittleren Korngrößen zwischen 210 nm und 700 nm sowie drei TiO_2 Nanomembranen mit Korngrößen zwischen 290 nm und 780 nm hergestellt. Die Haftkräfte wurden mit harten, rauen Modellstaubpartikeln mit einem Partikeldurchmesser von $9,74 \mu\text{m}$ gemessen. Zwischen 210 nm und 400 nm war kein Unterschied in der mittleren Haftkraft der Al_2O_3 Nanomembranen erkennbar. Bei der mittleren Korngröße von 700 nm wurde ein deutlicher Anstieg der mittleren Haftkraft auf ca. 23 nN festgestellt. Die Haftkraft auf den TiO_2 Nanomembranen war von der mittleren Korngröße unabhängig, was mit der asphärischen Kornform zusammenhängen könnte. Die Nanomembranen mit den kleinsten Korngrößen hatten jedoch die engsten Haftkraftverteilungen. Durch Nanomembranen konnte die mittlere Haftkraft der $9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln im Vergleich zu einem kommerziellen Heißgasfilter mit einer mittleren Korngröße von $12 \mu\text{m}$ um den Faktor zwei bis fünf reduziert werden. Die Trennkraft zum Ablösen von 90 % der Modellstaubpartikeln war bei den Nanomembranen sogar bis zu sechs mal kleiner als beim keramischen Heißgasfilter. Die gemessenen Haftkräfte lagen in der Größenordnung der aus Theorien berechneten Haftkräfte. Die Haftkraftverteilungen konnten durch die existierenden Modelle allerdings nicht wiedergegeben werden.

Zur Modellierung der Partikelhaftung auf Nanomembranen wurde diese als Monolage polydispers verteilter Kugeln mit konstanten Gitterabständen modelliert. Die Haftkraftberechnung der auf Adhäsionsabstand angenäherten Kugel, also des Modellstaubpartikels, erfolgte mit dem Hamaker Kugel-Kugel Modell. Die Haftkräfte von 1000 glatten Modellstaubpartikeln wurden an zufällig festgelegten Stellen der simulierten Nanomembran in einem C++ Programm berechnet und zu einer Haftkraftverteilung klassiert. Parameterstudien zeigten, dass bei kleinen Gitterabständen vermehrt Nichtkontaktkräfte auftraten, welche größere Haftkraftverteilungen verursachten. Die mittlere Korngröße hatte den deutlichsten Einfluss auf die simulierten Haftkräfte, da die Haftkraft im Einzelkontakt proportional zum Korndurchmesser ist. Aus breiteren Korngrößenverteilungen resultierten auch breitere Haftkraftverteilungen.

Simulationen mit monodispersen Membrankörnern ergaben eine Haftkraftkurve, die sich mit einer Weibull-Verteilung beschreiben lässt. Die Haftkraftverteilung der glatten Modellstaubpartikeln auf der Al_2O_3 Nanomembran mit einer mittleren Korngröße von 210 nm wurde mit einer logarithmisch normalverteilten Korngrößenverteilung simuliert. Die stoffspezifischen Hamaker-Konstanten wurden in dieser Arbeit experimentell mittels Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergien der Feststoffe ermittelt. Der Vergleich von Simulation und Experiment ergab, dass durch die idealisierte Beschreibung der Membran- und Partikelstruktur die simulierte Haftkraftverteilung enger verteilt und geringfügig kleiner als die gemessene Trennkraftkurve ist.

ABSTRACT**Production and Characterization of Highly Porous Filter Membranes**

Highly porous, nanostructured filter membranes were investigated and their properties characterized. These nanomembranes promise to minimize adhesion forces of strongly adhesive dusts to the membrane surface. This is achieved by reducing the grain sizes of the nanomembranes and by making available a few contact points on the nanomembrane only.

The nanomembranes were produced in the form of a coating by dispersion, drying, and filtration of nanoscaled ceramic Al_2O_3 or TiO_2 membrane grains from suspensions on porous, ceramic substrates. The suspensions were characterized by means of dynamic and static light scattering. The size distributions of the dispersed membrane grains were measured in the gas phase by a DMPS (differential mobility particle sizer) or by a laser scattering light spectrometer. Following filtration, the nanomembranes were sintered for mechanical solidification. The structures of non-sintered and sintered nanomembranes were characterized by scanning electron microscopy. To produce the cross-sections, the structures of the nanomembranes were first fixed with cyanacrylate in the gas phase and then embedded in a cast resin. After hardening of the cast resin, the cross-sections were cut, polished, and smoothed or etched by ion thinning. Microscopies of the nanomembrane surfaces and cross-sections were made using an ESEM (environmental scanning electron microscope). From these microscopies, the grain size distributions, pore size distributions, porosities, and layer thicknesses of the nanomembranes were determined by image analyses.

Build-up of nanomembranes was investigated using two different Al_2O_3 suspensions. The suspensions had a mean grain size of 98 nm and 155 nm, respectively. The layer thickness of the nanomembranes was observed to increase linearly with the filtration time. The filtration rate was proportional to the growth rate of the nanomembranes. Using the 155 nm membrane grains, this increase was much steeper compared to the membrane grains of 98 nm in size. It was also studied whether the diffusion deposition of the membrane grains could be influenced at filtration rates between 2.5 cm/s and 8.75 cm/s and whether it was possible to control the filtrated membrane structure in this way. For the 155 nm large membrane grains, permeabilities, pore sizes, and porosities were found to decrease slightly with an increasing filtration rate. At a mean grain size of 98 nm, no significant influence of the filtration rate on the structure of the filtrated nanomembranes could be measured. The nanomembrane with a mean grain diameter of 98 nm had porosities around 0.86 and mean pore sizes of 200 nm. The Al_2O_3 nanomembranes with a mean grain diameter of 155 nm had slightly higher porosities of 0.94 and pore sizes of 300 nm on the average.

The non-sintered nanomembranes are extremely fragile. By sintering, the nanomembranes gain strength, but their structure could change significantly. The sintering conditions of the Al_2O_3 and TiO_2 nanomembranes were derived from literature values and dilatometries of compacted Al_2O_3 and TiO_2 nanoparticles with a mean grain size of 155 nm and 196 nm, respectively. The TiO_2 nanomembranes sintered at 1000 °C already with a dwell time of 5 hr. Al_2O_3 exhibited an increased sintering activity at sintering temperatures of 1130 °C and 1250 °C over a sintering duration of 10 hr. At both temperatures, filtrated Al_2O_3 nanomembranes were subjected to dwell times of 2 hr, 5 hr, 7 hr, and 10 hr, respectively. It could be seen that the layer thickness of the nanomembranes decreased with increasing dwell time by up to 27% at 1130°C and by up to 50% at 1250°C. At a sintering temperature of 1130°C, only locally sintered regions existed even for a dwell time of 10 hr. The predominant part of the nanomembranes was weakly sintered or not sintered at all. At 1250°C, a completely sintered nanomembrane with chained membrane grains was obtained at dwell times of more than 7 hr. Structural analysis of the nanomembranes revealed that sintering resulted in strong grain and pore growth, which was attributed to the phase conversion of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sintering-induced bridge formation. At a sintering temperature of 1250°C and a dwell time of 10 hr, the mean pore size of the non-sintered nanomembrane increased from 200 nm up to 700 nm. The high porosity in excess of 0.9, however, was maintained for all nanomembranes studied. Indentation tests with a nanoindenter revealed that well-sintered nanomembranes had a strength that was ten times higher than that of weakly sintered nanomembranes at a sintering temperature of 1250°C and a dwell time of 10 hr.

The van der Waals adhesion forces of monodisperse, spherical model dust particles in the μm range to nanomembranes was measured with the centrifuge method. Adhesion forces of particles to technical surfaces mostly are distributed variables that depend on the number of contact points and contact point geometries. First, hard model dust particles with smooth and rough surfaces were used to measure the adhesion forces to sintered Al_2O_3 nanomembranes with a medium grain size of 210 nm. Between 1.88 μm and 9.78 μm , adhesion force of smooth model dust particles increased linearly with the particle diameter. This relationship was attributed to an increasing number of contact points and non-contact forces with increasing particle diameter. For rough model dust particles, no dependence of adhesion force on the particle diameter was noticed between 2.25 μm and 9.74 μm . Roughnesses might reduce the adhesion force by increasing the distance or by an increased formation of contact points. Soft Carnuba wax particles were produced by means of a condensation-type aerosol generator and used to simulate the rather frequently occurring strongly adhesive dust particles at high filtration temperatures. These particles had a diameter of 2.6 μm and were strongly monodisperse. Their adhesion to the Al_2O_3 nanomembranes was far stronger than that of the hard model dust particles of comparable diameter. The centrifugal force required to detach 10% of the hard model dust particles was six times smaller than the separation force required to de-

tach the same percentage of Carnauba wax particles. This was explained by the elastic, plastic, and viscoelastic deformation of the contact points between the Carnauba wax particles and the nanomembrane. To understand the relationship between the structure of the nanomembranes and the van der Waals adhesion force of dust particles, four different Al_2O_3 nanomembranes with mean grain sizes between 210 nm and 700 nm and three TiO_2 nanomembranes with grain sizes ranging from 290 nm to 780 nm were produced. Adhesion forces were measured using hard, rough model dust particles of 9.74 μm in diameter. Between 210 nm and 400 nm, no difference of the mean adhesion force of the Al_2O_3 nanomembranes could be noticed. At a mean grain size of 700 nm, the mean adhesion force was found to increase significantly to about 23 nN. The adhesion force to the TiO_2 nanomembranes was independent of the mean grain size, which may be due to the aspherical grain shape. The nanomembranes with the smallest grain sizes, however, had the closest adhesion force distributions. Compared to a commercial hot gas filter with a mean grain size of 12 μm , use of the nanomembranes reduced the mean adhesion force of the 9.74 μm large model dust particles by a factor of 2 to 5. The force needed to separate 90% of the model dust particles in case of nanomembranes was up to 6 times smaller than for the ceramic hot gas filter. The adhesion forces measured were in the order of adhesion forces calculated theoretically. Using existing models, however, the adhesion force distributions could not be reproduced.

To model particle adhesion to nanomembranes, the latter were modeled as a monolayer of polydispersely distributed spheres with constant lattice distances. Adhesion force of the sphere at adhesion distance, i.e. of the model dust particle, was calculated using the Hamaker sphere-sphere model. Adhesion forces of 1000 smooth model dust particles were determined at randomly chosen locations of the simulated nanomembrane by using a C++ program and classified in an adhesion force distribution. Parameter studies revealed that non-contact forces occurred mainly at small lattice distances, which resulted in higher adhesion force distributions. The mean grain size had the most pronounced influence on the simulated adhesion forces, as the latter were proportional to the grain diameter in individual contact. Broader grain size distributions also resulted in broader adhesion force distributions. Simulations with monodisperse membrane grains yielded an adhesion force curve that could be described by a Weibull distribution. The adhesion force distribution of the smooth model dust particles to the Al_2O_3 nanomembrane with a mean grain size of 210 nm was simulated by a log-normally distributed grain size distribution. The material-specific Hamaker constants were determined experimentally by contact angle measurements to obtain the surface energies of the solids. Comparison of simulation and experiment showed that the idealized description of the membrane and particle structure resulted in a closer distribution of the simulated adhesion force and in an adhesion force somewhat below the measured separation force curve.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Betriebsverhalten und Charakterisierung von Filtermedien	3
2.1.1	Abscheidemechanismen von Filtermedien	4
2.1.2	Kuchenbildende Filtration	8
2.1.3	Beschreibungsparameter von Filtermedien	10
2.2	Haftkräfte - Ursachen und Auswirkungen	11
2.2.1	Van der Waals Wechselwirkungen	12
2.2.1.1	Mikroskopisches Modell nach HAMAKER	12
2.2.1.2	Makroskopisches Modell nach LIFSHITZ	16
2.2.1.3	Modell nach JOHNSON, KENDALL und ROBERTS (JKR)	17
2.2.1.4	Modell nach DERJAGUIN, MÜLLER und TOPOROV (DMT)	17
2.2.1.5	Modelle unter Berücksichtigung nicht ideal glatter Körper	18
2.2.2	Flüssigkeitsbrücken	21
2.2.3	Elektrostatische Kräfte	23
2.2.4	Haftkräfte bei erhöhten Temperaturen, Schmelz- und Sinterbrücken	25
2.2.5	Diskussion der Haftkräfte	25
2.3	Die Oberflächenenergie als Mittel zur Bestimmung der Hamaker-Konstante	27
2.3.1	Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Hamaker-Konstante	27
2.3.2	Das Dreiphasengleichgewicht und die Youngsche Gleichung	28
2.3.3	Interpretation der Oberflächenenergien	29
3	Experimentelle Methoden und Materialien	31
3.1	Herstellung der Nanomembranen	31
3.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Suspensionen	32
3.1.2	Charakterisierung der Substrate	35
3.1.3	Aerosolgeneration, Filtration und Aerosolmesstechnik	36
3.1.4	Sintern der Nanomembranen	37
3.2	Strukturanalyse der Nanomembranen	37
3.2.1	Bildanalytische Bestimmung der Korngrößenverteilungen	37
3.2.2	Strukturparameter aus Querschliffanalysen der Nanomembranen	38
3.2.2.1	Fixierung	39
3.2.2.2	Laserschneiden	40
3.2.2.3	Keramographische Querschliffpräparation	41
3.2.2.4	Ätzen mit Ionen	41
3.2.2.5	Quantitative Bildanalyse	42

3.3	Dilatometrie.....	45
3.4	Festigkeitsmessung mit dem Nanoindenter.....	46
3.5	Haftkraftmessung mit der Zentrifugenmethode.....	47
3.5.1	Messprinzip der Zentrifugenmethode.....	48
3.5.2	Ultrazentrifuge und Probenträger.....	49
3.5.3	Zentrifugierbedingungen.....	50
3.6	Charakterisierung der verwendeten Modellstaubpartikeln.....	51
3.6.1	Partikelgrößenverteilung und Trockendispergierung der Modellstaubpartikeln... 51	
3.6.2	Oberflächenrauigkeit der Modellstaubpartikeln.....	53
3.7	Messung der Oberflächenenergien und Hamaker-Konstanten.....	55
3.7.1	Präparation glatter Feststoffoberflächen.....	55
3.7.2	Kontaktwinkelmessung mit dem Sessile Drop-Verfahren.....	56
4	Ergebnisse und Diskussion.....	59
4.1	Eigenschaften ungesinterter Nanomembranen.....	60
4.1.1	Herstellungsprozess ungesinterter Nanomembranen durch Filtration.....	60
4.1.2	Schichtdicke und Schichtwachstum der Nanomembranen.....	63
4.1.3	Permeabilität der Nanomembranen.....	65
4.1.4	Porosität und Porengrößenverteilung.....	68
4.2	Eigenschaften gesinterter Nanomembranen.....	71
4.2.1	Dilatometrie zur Abschätzung der Sinterparameter.....	73
4.2.2	Schichtdicke gesinterter Nanomembranen.....	75
4.2.3	Strukturanalyse gesinterter Nanomembranen.....	76
4.3	Haftung von monodispersen Modellstaubpartikeln auf Nanomembranen.....	82
4.3.1	Oberflächenenergien und Hamaker-Konstanten der verwendeten Materialien....	83
4.3.2	Charakterisierung der hergestellten Nanomembranen.....	86
4.3.3	Einfluss der Membranstruktur auf die Haftung von Staubpartikeln.....	93
4.3.4	Einfluss der Staubpartikelgröße und Oberflächenrauigkeit auf die Haftkraft auf Nanomembranen.....	99
4.3.5	Haftung von weichen Carnaubawachspartikeln auf Nanomembranen.....	104
5	Modellierung der van der Waals Haftung von Partikeln auf Nanomembranen.....	107
5.1	Modellannahmen.....	108
5.2	Umsetzung des Modells.....	109
5.3	Parameterstudien.....	111
5.4	Vergleich von Trennkraftkurven und simulierten Haftkraftkurven.....	114
6	Ausblick.....	117
7	Literaturverzeichnis.....	119
8	Anhang.....	129

8.1	Herstellungparameter der Nanomembranen	129
8.2	Definitionen der Oberflächenrauigkeit.....	130
8.3	Ergänzende experimentelle Methoden und Stoffdaten.....	131
8.3.1	Stoffdaten der Keramiken	131
8.3.2	Oberflächenspannungen der verwendeten Testflüssigkeiten	131
8.3.3	Fließbild der Laborfiltrationsanlage RT-LISA.....	133
8.3.4	Verdünnungsfaktoren der VKL-10 Verdüner	134
8.3.5	Schleifen und Polieren glatter Keramikoberflächen zur Kontaktwinkelmessung.....	135
8.4	Ergänzende Ergebnisse.....	136
8.4.1	Durchströmungsmessungen von AluC und W630x Nanomembranen.....	136
8.4.2	Korngrößenverteilungen der dispergierten Suspensionen.....	137
8.4.3	Reproduzierbarkeit der Trennkraftkurven.....	139
8.5	Simulierte Haftkraftverteilungen der glatten Typ II Modellstaubpartikeln	140

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2-1	Haftmechanismen zwischen Feststoffteilchen in gasförmiger Umgebung mit und ohne Materialbrücke [STI95]	12
Tab. 3-1	Bezeichnung, Kristallstruktur und charakteristische Größen der Ausgangssuspensionen zur Herstellung von Nanomembranen	34
Tab. 3-2	Auflistung der Schleif- und Polierschritte zur Herstellung von Querschleifen	41
Tab. 3-3	Herstellungs- und Versuchsbedingungen der Dilatometrien für die untersuchten Al ₂ O ₃ - und TiO ₂ -Pellets	46
Tab. 3-4	Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Modellstaubpartikeln	52
Tab. 3-5	AFM-Messungen der Oberflächenrauigkeiten R _a und R _q von Typ I und Typ II Modellstaubpartikeln	54
Tab. 4-1	Schichtdicken ΔL_2 und Übergangszeiten t_U der AluC und W630x Nanomembranen	64
Tab. 4-2	Sinterbedingungen der TiO ₂ Nanomembranen und der Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der Sinterbedingungen auf die Struktur von Al ₂ O ₃ Nanomembranen	74
Tab. 4-3	Oberflächenenergetische Parameter der Feststoffe und die daraus berechneten Hamaker-Konstanten	85
Tab. 4-4	Strukturparameter der Membranen, die für die Haftkraftmessungen verwendet wurden	93
Tab. 8-1	Indizierung und Herstellungsparameter der Nanomembranen	129
Tab. 8-2	Kristallsystem, Dichte und Schmelztemperatur der verwendeten keramischen Stoffe	131
Tab. 8-3	Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten bei 20 °C; die grau markierten Literaturdaten der Testflüssigkeiten wurden in dieser Arbeit verwendet	132
Tab. 8-4	Schleif- und Polierbedingungen zur Herstellung glatter Keramikoberflächen	135

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1	Abscheidemechanismen von Partikeln durch Diffusion, Trägheit, Sperreffekt und Elektrostatik an einem Kollektor [SCM98]	4
Abb. 2-2	Auftreffgrade für keramische nanoskalige Partikeln durch Diffusion und Sperreffekt bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten. $\rho_P = 3000 \text{ kg/m}^3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0,5$ und $d_K = 12 \text{ }\mu\text{m}$	8
Abb. 2-3	Schematische Darstellung der Druckverlustkurve während der kuchenbildenden Filtration	10
Abb. 2-4	Modifiziertes Rumpf-Modell von Rabinovich zur Beschreibung der Partikelhaftung auf nanoskaligen rauen Oberflächen [RAB00a]	20
Abb. 2-5	Stäbe-Modell nach GÖTZINGER [GOE04a]	21
Abb. 2-6	Haftung eines Partikels auf einer Feststoffoberfläche verursacht durch Kapillarkräfte [ISR98]	22
Abb. 2-7	Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Partikeln [EBE04]	23
Abb. 2-8	Gewichtskraftbezogene Haftkräfte als Funktion des Partikeldurchmessers für die Haftpartner Kugel-Platte (links) und Kugel-Kugel (rechts). $\rho_P = 1498 \text{ kg/m}^3$, $A_{12} = 10 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $a_0 = 0,4 \text{ nm}$, $\theta = 0^\circ$, $\Phi = 20^\circ$, $\gamma_{lg} = 72,8 \text{ mN/m}$, $\varepsilon_r = 1$, $U_K = 0,5 \text{ V}$, $\zeta_{\max} = 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$	26
Abb. 2-9	Ausbildung des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens an der Dreiphasengrenzlinie fest – flüssig – gasförmig	29
Abb. 3-1	Schema der Herstellung von Nanomembranen als Beschichtung auf keramischen Substraten	32
Abb. 3-2	Dichte- und Summenverteilung der verwendeten Membrankörner, gemessen mit PCS	33
Abb. 3-3	Dichte- und Summenverteilung der verwendeten nanoskaligen Membrankörner, gemessen mit statischer Lichtstreuung	34
Abb. 3-4	ESEM-Aufnahme eines Substratquerschliffs mit dem SiC-Träger, der Mullit-Zwischenlage und der oberen Mullitbeschichtung	35
Abb. 3-5	Bestimmung der Korngrößenverteilung von Nanomembranen aus ESEM-Oberflächenaufnahmen mit dem Krumbeinschen Durchmesser als Äquivalentdurchmesser	38
Abb. 3-6	Schematische Darstellung der Präparationsschritte zur Herstellung von Membranquerschliffen	39
Abb. 3-7	Fließbild der Cyanacrylat-Fixierungsanlage	40
Abb. 3-8	Nanomembranquerschliff einer keramographisch bearbeiteten Probe mit anschließender Besputterung (oben) und einer keramographisch bearbeiteten und ionengeätzten Probe ohne Besputterung (unten)	42

Abb. 3-9	Querschliffaufnahme einer eingebetteten Nanomembran zur Vermessung der Schichtdicke ΔL_2	43
Abb. 3-10	ESEM-Aufnahme eines Querschliffs der Nanomembran (a), das binarisierte Bild mit den Schnittsehnen (b) und die klassierten Sehnenlängen (c)	45
Abb. 3-11	Kraft-Eindringkurve eines elastisch-plastischen Materials (a) und Skizze des verwendeten Flat Punch Prüfkörpers (b)	47
Abb. 3-12	Schematische Darstellung der auf ein Partikel wirkenden Kräfte während des Zentrifugierens	48
Abb. 3-13	3D-Ansicht des Probenträgers mit eingesetztem Stützfenster	50
Abb. 3-14	Partikelgrößenverteilung der Carnaubawachs-Partikeln, optisch gemessen mittels Bildanalyse und LAS-X	53
Abb. 3-15	Topografie eines rauen mit Polypyrrol beschichteten Modellstaubpartikels mit $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ (Typ I, links) und eines glatten Melaminharz Modellstaubpartikels mit $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ (Typ II, rechts), AFM-Messungen im Non-Contact Modus	54
Abb. 4-1	Gliederung der Diskussion der Ergebnisse	59
Abb. 4-2	DMPS-Messungen der Korngrößenverteilungen von Degussa W630x und Degussa AluC Körner nach der Dispergierung	61
Abb. 4-3	REM-Aufnahme eines mit AluC Membrankörnern beladenen Substrats in der Verstopfungsphase (links) und nach Oberflächenfiltration (rechts)	62
Abb. 4-4	Entwicklung des Druckverlusts während der Filtration der AluC und W630x Membrankörner bei den jeweiligen Filtrationsgeschwindigkeiten v_F	62
Abb. 4-5	Wachstumsgeschwindigkeit der W630x und AluC Nanomembranen	64
Abb. 4-6	Permeabilitäten als Funktion der Filtrationsgeschwindigkeit der AluC und W630x Nanomembranen inklusive eines Reproduktionsversuchs von AluC bei $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$. Die markierten Nanomembranen wurden für eine detaillierte Struktur-analyse ausgewählt	66
Abb. 4-7	Pecletzahlen $Pe(d_K)$ für die Abscheidung von Membrankörnern an bereits abgeschiedenen Membrankorn-Kollektoren	67
Abb. 4-8	Relative und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen sowie Zahlenwerte der Flächenporositäten der W630x Nanomembranen, hergestellt bei $v_F = 2,5 \text{ cm/s}$ und $v_F = 8,75 \text{ cm/s}$	69
Abb. 4-9	Relative und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen sowie Zahlenwerte der Flächenporositäten der AluC Nanomembranen, hergestellt bei $v_F = 2,5 \text{ cm/s}$ und $v_F = 8,75 \text{ cm/s}$	70
Abb. 4-10	Zeitabhängige relative axiale Längenänderung der zwei Al_2O_3 -Pellets (Degussa AluC, Sintertemperatur $T_{S,1} = 1130 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{S,2} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$) und des TiO_2 -Pellets (Degussa TiO_2 -P25, Sintertemperatur $T_S = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)	73
Abb. 4-11	Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Haltedauer t_H und Sintertemperatur T_S der Nanomembranen mit Anpassungskurven (—).	

	Oberflächenaufnahmen der mit a) bis d) markierten Nanomembranen siehe Abb. 4-12	75
Abb. 4-12	ESEM-Oberflächenaufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen und Haltedauern gesinterten Nanomembranen	76
Abb. 4-13	Gemittelte relative Häufigkeit und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ gesinterner Nanomembranen (AluC , $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$) und Variation der Haltedauer t_H (0 h, 2 h, 5 h, 7 h und 10 h)	77
Abb. 4-14	Gemittelte relative Häufigkeit und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ gesinterner Nanomembranen (AluC , $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$) und Variation der Haltedauer t_H (0 h, 2 h, 5 h, 7 h und 10 h)	78
Abb. 4-15	Abhängigkeit der mittleren Sehnenlänge von der Sintertemperatur T_S (1130 °C und 1250 °C) und der Sinterhaltungsdauer t_H (variiert zwischen 2 und 10 h) für AluC Nanomembranen	79
Abb. 4-16	ESEM-Oberflächenaufnahme in 1000 facher (links) und 10000 facher (rechts) Vergrößerung der bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ für $t_H = 5 \text{ h}$ isotherm gesinterten Nanomembran	80
Abb. 4-17	Nanoindentermessungen von gesinterten AluC Nanomembranen bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ und $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$	81
Abb. 4-18	ESEM-Aufnahme und EDX-Spektren des Übergangs Epoxidharz - TiO_2	84
Abb. 4-19	Interpretation der Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergien	84
Abb. 4-20	Volumengewichtete Korngrößenverteilungen der gesinterten Al_2O_3 Nanomembranen mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilungen (—)	87
Abb. 4-21	ESEM-Aufnahme von AA04 Membrankörnern, die aus der Gasphase auf einem Glasfasermedium abgeschieden wurden	88
Abb. 4-22	ESEM-Oberflächenaufnahmen der Al_2O_3 Nanomembranen. a: AluC ($d_{K/50,3} = 210 \text{ nm}$), b: APA 0.5 ($d_{K/50,3} = 310 \text{ nm}$), c: AA04 ($d_{K/50,3} = 400 \text{ nm}$), d: MR70 ($d_{K/50,3} = 700 \text{ nm}$)	88
Abb. 4-23	Volumengewichtete Korngrößenverteilungen der gesinterten TiO_2 Nanomembranen mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilungen (—)	89
Abb. 4-24	ESEM-Oberflächenaufnahmen der TiO_2 Nanomembranen. a: $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($d_{K/50,3} = 290 \text{ nm}$), b: HomRu ($d_{K/50,3} = 660 \text{ nm}$), c: HomAn ($d_{K/50,3} = 780 \text{ nm}$)	90
Abb. 4-25	Korngrößenverteilung (links) und ESEM-Oberflächenaufnahme der mullitischen Kornkeramik DIA Schumalith 3-20 (rechts)	90
Abb. 4-26	Flächenporosität über dem mittleren Korndurchmesser als Merkmal der hergestellten Nanomembranen und der kommerziellen kornkeramischen Filtermembran	91

Abb. 4-27	Gemessene Sehnenlängenverteilungen der Nanomembranen (links Al ₂ O ₃ , rechts TiO ₂) und der kommerziellen DIA Schumalith Kornkeramik	92
Abb. 4-28	Trennkraftkurven von d _p = 9,74 μm Modellstaubpartikeln (Typ I) auf Al ₂ O ₃ Nanomembranen mit Anpassungskurven	94
Abb. 4-29	Trennkraftkurven von d _p = 9,74 μm Modellstaubpartikeln (Typ I) auf TiO ₂ Nanomembranen mit Anpassungskurven	95
Abb. 4-30	„Einnisten“ von Partikeln zwischen Rauigkeiten einer Oberfläche, wodurch die tatsächliche Kontaktfläche und die Haftkraft deutlich ansteigt[POD98]	96
Abb. 4-31	Haftkraft (links) und Interquartilabstand (rechts), als Funktion des mittleren Korndurchmessers für d _p = 9,74 μm Typ I Modellstaubpartikeln und berechnete van der Waals Haftkraft nach dem Rabinovich-Modell [RAB00a] mit A _{PPY/Al₂O₃} = 10,3·10 ⁻²⁰ J und A _{PPY/TiO₂} = 9,79·10 ⁻²⁰ J	97
Abb. 4-32	Trennkraft F _{Z,90} der Al ₂ O ₃ und TiO ₂ Nanomembranen und einem kommerziellen Heißgasfilter DIA Schumalith 3-20	98
Abb. 4-33	Trennkraftkurven von Typ II Modellstaubpartikeln auf einer gesinterten AluC Nanomembran (v _F = 7,5 cm/s, T _{S,2} = 1250 °C, t _H = 10 h) mit Korrelationen	100
Abb. 4-34	Trennkraftkurven von Typ I Modellstaubpartikeln auf einer gesinterten AluC Nanomembran (v _F = 7,5 cm/s, T _{S,2} = 1250 °C, t _H = 10 h) mit Korrelationen	100
Abb. 4-35	Haftkräfte der Modellstaubpartikeln bezogen auf die Hamaker-Konstanten, aufgetragen über dem Durchmesser der Modellstaubpartikeln und berechnet aus dem Rabinovich-Modell (……)	101
Abb. 4-36	Glatte Modellstaubpartikeln (siehe a und b) bilden mit zunehmendem Partikeldurchmesser vermehrt Nichtkontaktkräfte aus, wodurch die gesamte Partikelhaftkraft steigt. Rauigkeiten können die Haftkraft sowohl erhöhen, als auch reduzieren (siehe c und d)	103
Abb. 4-37	Trennkraftkurve der Carnaubawachspartikeln mit d _p = 2,6 μm mit Extrapolation (……) und Typ II Modellstaubpartikeln mit d _p = 1,88 μm auf einer AluC Nanomembran (Herstellungsparameter: v _F = 7,5 cm/s, T _{S,2} = 1250 °C, t _H = 10 h) mit Modellrechnungen der Haftkräfte nach Hamaker und JKR	105
Abb. 5-1	Querschliff einer gesinterten AluC Nanomembran und einem haftenden Typ I Modellstaubpartikel mit d _p = 2,25 μm. Rot eingekreist sind die Kontaktstellen zwischen dem Modellstaubpartikel und den Membrankörnern	107
Abb. 5-2	Haftung eines Modellstaubpartikels auf einer Monolage der Nanomembran mit polydispers verteilten Membrankörnern	108
Abb. 5-3	Simulierte Koordinaten P _x und P _y der Modellstaubpartikeln mit d _p = 9,78 μm auf der modellierten Nanomembran	110
Abb. 5-4	Simulierte Haftkraftverteilungen Q(F _{vdW}) bei Variation von l ₅₀ (a), d _p (b), d _{K/50} (c) und s _K /d _{K/50} (d) mit A ₁₂ = 9,2·10 ⁻²⁰ J und a ₀ = 0,4 nm	112
Abb. 5-5	Gemessene und angepasste Korngrößenverteilung für die Simulation	114

Abb. 5-6	Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran	115
Abb. 8-1	Fließbild der Anlage RT-LISA zur Beschichtung von kornkeramischen Substraten mit Nanomembranen; die relevanten Anlagenteile sind blau gekennzeichnet	133
Abb. 8-2	Versuchsaufbau zur hydrodynamischen Bestimmung der Verdünnungsverhältnisse U_i der verwendeten Verdüner [KOC88]	134
Abb. 8-3	Zusammenhang zwischen dem Vordruck und den Verdünnungsfaktoren mit Korrelationen (—)	135
Abb. 8-4	Durchströmungsmessung des Substrats und des mit W630x Nanomembranen beschichteten Substrats bei Raumtemperatur (20 °C)	136
Abb. 8-5	Durchströmungsmessung des Substrats und des mit AluC Nanomembranen beschichteten Substrats bei Raumtemperatur (20 °C)	137
Abb. 8-6	DMPS-Messung der dispergierten Degussa TiO ₂ -P25 Membrankörner im Aerosol und Anpassung der Dichteverteilung (—)	138
Abb. 8-7	Korngrößenverteilungen der dispergierten Suspensionen, gemessen im Aerosol mittels LAS-X mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilung (—)	138
Abb. 8-8	Trennkraftkurven von $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln auf einer APA 0.5 Nanomembran mit unterschiedlichen Anzahlen an Gesamtpartikeln n_{ges} und Korrelationen (—)	139
Abb. 8-9	Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 1,88 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran	140
Abb. 8-10	Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 5,25 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran	140
Abb. 8-11	Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 7,19 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran	141

SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN
Lateinische Symbole

a	Adhäsionsabstand	[m]
a_0	Kontaktabstand	[m]
A, A_{ii}, A_{iii}	Hamaker-Konstante	[J]
A_F	Angeströmte Fläche des Filtermediums / des Substrats	[m ²]
A_p	Partikelablösegrad	[-]
A_{proj}	Projizierte Kontaktfläche bei Nanoindentermessungen	[m ²]
B_1	Permeabilität des Filtermediums / des Substrats	[m ²]
B_2	Permeabilität des Filterkuchens / der Nanomembran	[m ²]
c_p	Partikelkonzentration im Aerosol	[kg/m ³]
C_{disp}	London- bzw. Dispersionskoeffizient	[J·m ⁶]
C_{indu}	Debye- bzw. Induktionskoeffizient	[J·m ⁶]
C_{orie}	Keesom- bzw. Orientierungskoeffizient	[J·m ⁶]
C_{vdW}	van der Waals Wechselwirkungskoeffizient	[J·m ⁶]
C_u	Cunningham-Korrektur	[-]
d, d_1, d_2	Durchmesser	[m]
DG1, DG4	Dispersionsgrad DG1 bzw. DG4	[-]
$d_{K,max}, d_K$	(Maximaler) Korndurchmesser	[m]
$d_{Kollektor}$	Kollektordurchmesser	[m]
d_p	Partikeldurchmesser	[m]

Symbole und Abkürzungen

d_r	Durchmesser einer Rauigkeitserhebung	[m]
D	Mobilitätsdurchmesser	[m]
DG4	Dispersionsgrad 4	[-]
D_p	(Partikel)Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E	Gesamtabscheidegrad	[-]
f	Drehzahl der Zentrifuge	[1/s]
$F_{el,L}$	Elektrostatische Kraft zwischen el. Leitern	[N]
$F_{el,Iso}$	Elektrostatische Kraft zwischen el. Isolatoren	[N]
F_G	Gewichtskraft	[N]
F_{Indent}	Eindruckkraft bei Nanoindentermessungen	[N]
$F_{Indent,max}$	Maximale Eindruckkraft bei Nanoindentermessungen	[N]
F_{Kap}	Kapillarkraft	[N]
F_H	Haftkraft	[N]
$F_{l,v}$	Kraft aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[N]
F_p	Kraft aufgrund des Kapillardrucks der Flüssigkeitssäule	[N]
F_{vdW}	van der Waals Kraft	[N]
F_Z	Zentrifugalkraft	[N]
h	Haftanteil	[-]
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum	[J·s]
$\hbar\omega, \hbar\omega_{ii}, \hbar\omega_{iii}$	Lifshitz-Konstante	[J]
H	Materialhärte	[N/m ²]

H_0	Axiale Länge eines kompaktierten Pellets	[m]
ΔH	Axiale Längenänderung eines Pellets	[m]
I	Interquartilabstand	[N]
k_B	Boltzmann-Konstante	[J/K]
K_1	Spezifischer Widerstand des Filtermediums /des Substrats	[1/m]
K_2	Spezifischer Widerstand des Filterkuchens / der Nanomembran	[m/kg]
$K_{x,i}, K_{y,i}, K_{z,i}$	Koordinaten eines Membrankorns	[m]
l	Sehnenlänge	[m]
l_{50}	Mittlere Sehnenlänge	[m]
ΔL_1	Schichtdicke des Filtermediums / des Substrats	[m]
ΔL_2	Schichtdicke des Filterkuchens / der Nanomembran	[m]
n, n_{ges}, n_0	Anzahl, gesamte Anzahl, Anfangszahl	[-]
N	Partikelanzahl im Aerosol pro Volumeneinheit	[1/m ³]
Pe	Pecletzahl	[-]
p_{vor}	Vordruck am Verdünner	[Pa]
Δp	Gesamtdruckverlust	[Pa]
Δp_1	Druckverlust des Filtermediums / des Substrats	[Pa]
Δp_2	Druckverlust des Filterkuchens / der Nanomembran	[Pa]
P_x, P_y, P_z	Koordinaten des Modellstaubpartikels	[m]
q_3	Volumengewichtete Dichteverteilung	[1/m]
Q	Summenhäufigkeit	[-]

Symbole und Abkürzungen

Q_3	Volumengewichtete Summenverteilung	[-]
$r, r_i, r_{i,\min}$	Charakteristischer Abstand bzw. Mindestabstand	[m]
r_1	Hauptkrümmungsradius der freien Oberfläche	[m]
r_Z	Abstand zwischen der Rotationsachse und der Oberfläche	[m]
R	Sperreffektparameter	[-]
R_a	Mittlere Rauigkeit	[m]
R_q	Quadratische Rauigkeit (bzw. rms-Rauigkeit)	[m]
R_z	Gemittelte Rautiefe	[m]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
$R\ddot{U}$	Partikelrückstand	[-]
s_K, s_P	Standardabweichung der Membrankörner bzw. der Partikeln	[m]
$\Delta s, \Delta s_{\max}$	Eindringtiefe, max. Eindringtiefe eines Prüfkörpers	[m]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
t_F	Filtrationszeit	[s]
t_H	Sinterhaldedauer	[h]
$t_{\ddot{U}}$	Filtrationszeit Verstopfungsphase – Oberflächenfiltration	[s]
T	Temperatur	[°C]
T_S	Isotherme Sintertemperatur	[°C]
T_{schmelz}	Schmelztemperatur	[°C]
u_1, u_2	Dipolmoment	[C·m]

U_i	Verdünnungsfaktor	[-]
U_K	Kontaktpotenzial	[V]
v_D	Durchströmungsgeschwindigkeit	[m/s]
v_F	Filtrationsgeschwindigkeit	[m/s]
W_{disp}	Energie durch Dispersionswechselwirkung	[J]
W_{indu}	Energie durch Induktionswechselwirkung	[J]
W_{orie}	Energie durch Orientierungswechselwirkung	[J]
W_{vdW}	van der Waals Wechselwirkungsenergie	[J]
W	Flächenmasse	[kg/m ²]
W_{ii}	Kohäsionsarbeit bzw. Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit	[N/m]
y_{max}	Maximale Höhe einer Rauigkeit	[m]

Griechische Symbole

$\alpha_{0,1}, \alpha_{0,2}$	Elektronische Polarisierbarkeit von Atomen / Molekülen	[C ² ·m ² /J]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
β_i	Winkel	[°]
$\gamma_{lg}, \gamma_{lg}^D, \gamma_{lg}^P$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit; gesamt, dispers und polar	[N/m]
$\gamma_{ls}, \gamma_{ls}^D, \gamma_{ls}^P$	Grenzflächenspannung flüssig-fest; gesamt, dispers und polar	[N/m]
δ	Gitterabstand zwischen benachbarten Nanomembrankörnern	[m]
ε	Porosität	[-]
ε_A	Flächenporosität	[-]

Symbole und Abkürzungen

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	[C/(V·m)]
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante	[-]
$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_{\max}$	Flächenladungen	[e/m ²]
η	Auftreffgrad	[-]
η_D	Auftreffgrad durch Diffusion	[-]
η_R	Auftreffgrad durch Sperreffekt	[-]
θ	Kontaktwinkel	[°]
λ	Abstand zwischen kugelförmigen Rauigkeitserhebungen	[m]
μ	Dynamische Viskosität	[kg/(m·s)]
ν_1, ν_2	Anregungsfrequenz von Atomen / Molekülen	[1/s]
ρ'_1, ρ'_2	Anzahldichte von Atomen / Molekülen	[1/m ³]
ρ_P	Feststoffdichte der Partikeln	[kg/m ³]
ρ_{Fluid}	Dichte des Fluids	[kg/m ³]
φ	Abscheidegrad	[-]
$\sigma_{ii}, \sigma_{ii}^D, \sigma_{ii}^P$	Oberflächenenergie des Feststoffs; gesamt, dispers und polar	[N/m]
Φ	Öffnungswinkel	[°]
ψ	Trägheitsparameter	[-]
ω_Z	Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge	[1/s]

Abkürzungen

AFM	<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
CPC	<u>C</u> ondensation <u>P</u> article <u>C</u> ounter
DMA	<u>D</u> ifferential <u>M</u> obility <u>A</u> nalyzer
DMPS	<u>D</u> ifferential <u>M</u> obility <u>P</u> article <u>S</u> izer
DMT	<u>D</u> erjaguin- <u>M</u> üller- <u>T</u> oporov
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -Ray
ESEM	<u>E</u> nvironmental <u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope
ITC-TAB	<u>I</u> nstitut für <u>T</u> echnische <u>C</u> hemie–Bereich <u>T</u> hermische <u>A</u> bfall <u>b</u> ehandlung
JKR	<u>J</u> ohnson- <u>K</u> endall- <u>R</u> oberts
LINCE	<u>L</u> inear <u>I</u> nter <u>C</u> ept
NSFM	<u>N</u> ano <u>S</u> trukturierte <u>F</u> iltrations <u>M</u> embran
PCS	<u>P</u> hoton <u>C</u> orrelation <u>S</u> pectroscopy
REM	<u>R</u> aster <u>E</u> lektronen <u>M</u> ikroskop
RT-LISA	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur- <u>L</u> aboranlage zur <u>I</u> nfiltration von <u>S</u> taub und <u>A</u> breinigung
TEM	<u>T</u> ransmissions <u>E</u> lektronen <u>M</u> ikroskopie

1 Einleitung

Die Heißgasfiltration industrieller Prozessabgase aus der Rückstandsbehandlung, der Energiewandlung und der chemischen Prozesstechnologie bietet eine Reihe von Vorteilen in Bezug auf Prozesseffizienz, Wärmerückgewinnung und Schutz von Anlagenkomponenten [PEU98]. Die Partikeln in den Prozessgasen sind häufig sehr klein, zudem können teerhaltige Komponenten enthalten sein, die vor allem grobkörnige keramische Filtermedien häufig irreversibel verstopfen können. Ein langzeitstabiler Filtrationsbetrieb, bestehend aus zyklischer Filtration und Abreinigung der adhäsiven Staubkuchen, ist mit solchen Filtermedien oft nicht oder nur eingeschränkt möglich. Zur besseren Abreinigbarkeit klebriger und backender Staubkuchen bei Heißgasfiltrationsprozessen wurden in der letzten Zeit optimierte Abreinigungsverfahren mit Druckluftstößen von der Rückseite der Filtermedien entwickelt. Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Abreinigung ist die Entwicklung neuartiger Filtermedien.

Hoch poröse, nanostrukturierte Filtermembranen, kurz Nanomembranen, bieten einen erfolgversprechenden Ansatz zur Minimierung der Haftkraft zwischen der Filteroberfläche und dem Staubkuchen. Gleichzeitig muss die Nanomembran beständig gegen korrosive Abgase und hohe Temperaturen sein, weshalb nur keramische Nanopartikeln als Membrankörner eingesetzt werden können. Sie haben durch eine enge Porengrößenverteilung und die hohe Porosität ein exzellentes Filtrationsverhalten [ZIE99]. Irreversible Verklebungen in der Tiefe der Filtermembran sind nahezu ausgeschlossen.

Haftkräfte werden durch van der Waals und elektrostatische Wechselwirkungen, Feststoffbrücken sowie durch kapillare Kräfte bedingt. Ihre Stärke ist von den Stoffkonstanten und der Struktur der Haftpartner, durch welche die real ausgebildete Kontaktfläche bestimmt ist, abhängig. Eine materialunspezifische Reduktion der Haftkraft im Einzelkontakt eines Staubpartikels mit der Filtermembran lässt sich durch die Verringerung der Korngröße der Nanomembran erzielen. Zudem wird die Haftkraftreduktion eines Staubpartikels durch die Bereitstellung von nur wenigen Kontaktstellen auf der Nanomembran, d. h. durch eine hohe Porosität erreicht. Diese Vorstellungen können analog auf die Haftung eines Staubkuchens auf einer Nanomembran übertragen werden.

Die primäre Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Nanomembran mit einer optimalen Struktur hinsichtlich minimierter Oberflächenhaftkraft. Die Nanomembranen werden durch Filtration gasgetragener keramischer Nanopartikeln auf poröse keramische Substrate hergestellt. Zur mechanischen Verfestigung der fragilen Membranstrukturen werden sie nach der Filtration gesintert. Die in dieser Arbeit weiterentwickelte Strukturanalyse von Nanomembranen basiert auf dem Verfahren der quantitativen Bildanalyse eingebetteter Staubkuchen [SCM91] und wurde um zusätzliche Präparationsschritte erweitert. Die Herstellungspa-

parameter von Nanomembranen wurden gezielt anhand ausgewählter Parameter variiert, um die Einflüsse der Filtrationsgeschwindigkeit, der Korngrößenverteilung und der Sinterbedingungen auf die Struktur von Nanomembranen zu klären. Basierend auf diesen Untersuchungen konnten definiert Nanomembranen aus Al_2O_3 und TiO_2 mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen und mittleren Korngrößen zwischen ca. 200 nm und 800 nm hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Der Hauptteil dieser Arbeit widmet sich Haftkraftmessungen von mikroskaligen Modellstaubpartikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen, Oberflächenrauigkeiten und Materialeigenschaften auf diesen Nanomembranen mit der Zentrifugenmethode. Es wird ein Zusammenhang zwischen den Strukturparametern der Nanomembranen und den gemessenen Haftkräften gesucht. Insbesondere wird erwartet, dass eine feinskaligere Korngröße zu einer deutlichen Reduktion der Partikelhaftkraft führt.

Die Partikelhaftkräfte und die Beobachtung von Haftkraftverteilungen auf Nanomembranen werden mit einem einfachen geometrischen Modell simuliert. Die modellierte Nanomembran beinhaltet die experimentell ermittelten Strukturparameter und die Haftkräfte werden mit den in dieser Arbeit ermittelten Stoffkonstanten berechnet.

2 Grundlagen

Die Nanomembranen werden durch Filtration gasgetragener Nanopartikeln hergestellt. Zur Diskussion möglicher Einflussgrößen auf die Membranstrukturen wird im folgenden Grundlagenkapitel 2.1 die Filtration kurz und nur die relevanten Teile behandelt. Es werden die notwendigen Gleichungen zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Druckverlustes und der Strukturparameter von Filtermedien und Filterkuchen erwähnt. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung der Partikelhaftung auf Nanomembranen. Auf den Ursprung und die Berechnungsansätze von Haftkräften wird im Kap. 2.2 ausführlich eingegangen. Der Fokus liegt auf van der Waals Haftkräften, da sie häufig die Haftung von Filterkuchen und Staubpartikeln auf Filtermedien dominieren. Der Zusammenhang zwischen den Oberflächenenergien von Feststoffen, den Adhäsionsenergien und den stoffspezifischen Hamaker-Konstanten, die in Gleichungen zur Berechnung der van der Waals Haftkräfte einfließen, werden schließlich im Kapitel 2.3 diskutiert. Aus den Abhängigkeiten können die stoffspezifischen Hamaker-Konstanten aus bekannten Oberflächenenergien bestimmt werden.

2.1 Betriebsverhalten und Charakterisierung von Filtermedien

Abreinigungsfilter werden vorwiegend bei der Entstaubung heißer Abgase, vor allem bei hohen Staubkonzentrationen, bei der Abscheidung von abrasiven und bzw. oder chemisch aggressiven Stäuben eingesetzt. Dabei sind die chemische und mechanische Resistenz und die Beständigkeit gegenüber hohem Druck und hohen Temperaturen sowie das Regenerierungsverhalten des Filtermediums wichtig [LOE88].

Ein feststoffbeladener Gasvolumenstrom wird durch ein poröses Filtermedium geleitet und dort unter der Wirkung verschiedener Abscheidemechanismen zurückgehalten. Auf die einzelnen Mechanismen wird in Kap. 2.1.1 näher eingegangen. Die Abscheidung der Partikeln mit Oberflächenfiltern findet generell in zwei unterschiedlichen Phasen statt (siehe Kap. 2.1.2). Die erste Phase ist die sogenannte Verstopfungsphase. Hier werden die meisten Feststoffpartikeln im Inneren des Filtermediums abgeschieden. In der zweiten Phase, dem Filterkuchenaufbau, werden Partikeln an bereits aufgebauten Partikelschichten abgeschieden.

2.1.1 Abscheidemechanismen von Filtermedien

Ein Kollektor kann sowohl ein Korn einer Schüttung, als auch eine Faser eines Filtermediums sein. Der Abscheidegrad φ ist in den Auftreffgrad η , der das Partikel zum Kollektor führt und den Haftanteil h , der die Erfüllung der Haftbedingung beschreibt, unterteilt:

$$\varphi = \eta \cdot h \quad (2-1)$$

Der Auftreffgrad beschreibt den Kontakt eines Partikels mit dem Kollektor und kann prinzipiell durch Diffusion (Brownsche Bewegung um die Stromlinie), Trägheitskräfte, durch den Sperreffekt, Schwerkraft oder elektrische Kräfte erfolgen [LEE82].

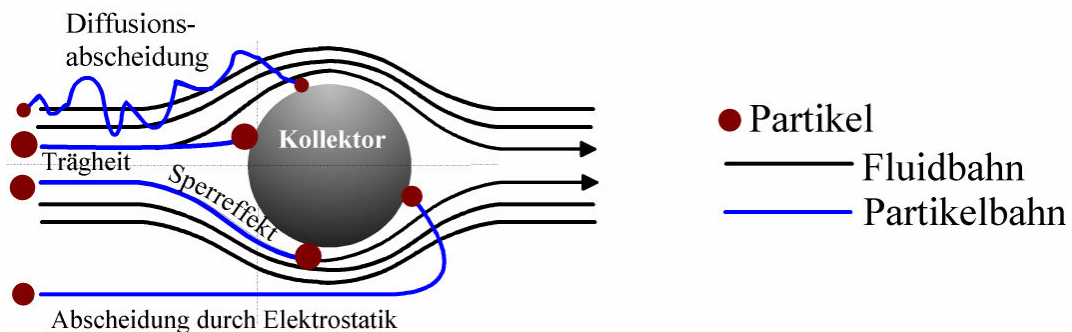


Abb. 2-1 Abscheidemechanismen von Partikeln durch Diffusion, Trägheit, Sperreffekt und Elektrostatik an einem Kollektor [SCM98]

Die Abscheidemechanismen von Partikeln an Kollektoren innerhalb des Filtermediums sind nur für neue, unbestaubte Medien und die kurzen Phasen nach einer eventuellen Regenerierung von Bedeutung [LOE88]. Andererseits zeigen Monte Carlo Simulationen, dass die Abscheidung von Partikeln an Fasern und Oberflächen im diffusionskontrollierten Bereich zu weit offeneren Strukturen höherer Porosität und verschiedenen Morphologien führt als unter Bedingungen, wo die Brownsche Bewegung keine Rolle spielt [MEA83].

Diffusion

Die Brownsche Molekularbewegung zwingt ein Partikel zu einer regellosen Bewegung um die Fluidbahn. Dadurch kommen die Partikeln mit der Oberfläche eines Schüttgutkorns in Kontakt. Die Abscheidung durch Diffusion ist für Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ maßgeblich [LEH05]. Der Auftreffgrad durch Diffusion η_D wird mit Hilfe der dimensionslosen Pecletzahl beschrieben:

$$Pe = \frac{v_F \cdot d_{\text{Kollektor}}}{D_p} \quad (2-2)$$

Dabei ist v_F die Filtrationsgeschwindigkeit, $d_{\text{Kollektor}}$ der Durchmesser des Kollektors und D_p der Diffusionskoeffizient des Partikels, für den gilt:

$$D_p = \frac{C_u \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_p} \quad (2-3)$$

In Gleichung (2-3) ist C_u die Cunningham-Korrektur, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, μ die dynamische Viskosität und d_p der Durchmesser des abzuscheidenden Partikels.

Unter der Annahme einer Kugel als Kollektor und für den Fall größerer Pecletzahlen ($Pe \geq 1000$) gilt folgende analytische Lösung für η_D [LOE88]:

$$\eta_D = 4 \cdot \frac{Sh}{Pe} \quad (2-4)$$

Dabei steht Sh für die Sherwood-Zahl mit dem Stoffübergangskoeffizient β :

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_p}{D_p} \quad (2-5)$$

Ein empirischer Ansatz für den Auftreffgrad durch Diffusion wird mit der porositätsabhängigen Korrekturfunktion $g(\varepsilon)$ gegeben [LOE88]:

$$\eta_D = 4 \cdot g(\varepsilon) \cdot Pe^{-2/3} \quad (2-6)$$

Gemäß den Gleichungen (2-6) und (2-2) nimmt der Diffusionseinfluss mit zunehmender Filtrationsgeschwindigkeit und zunehmendem Partikeldurchmesser ab. Der Diffusionseffekt ist generell im Partikelgrößenbereich von $d_p < 500$ nm und bei Filtrationsgeschwindigkeiten $v_F < 10$ cm/s wirksam [LOE88].

Sperreffekt

Partikeln, die sich im Abstand $d_p/2$ dem Kollektor nähern, berühren diesen an seiner Oberfläche. Der Abscheidemechanismus durch den Sperreffekt wird mit dem Sperreffektparameter R beschrieben:

$$R = \frac{d_p}{d_{\text{Kollektor}}} \quad (2-7)$$

Der Auftreffgrad durch den Sperreffekt η_R ist für den Fall $R \leq 0,01$ empirisch gegeben:

$$\eta_R = 1,5 \cdot g(\epsilon)^3 \cdot R^2 \quad (2-8)$$

Der Sperreffekt gewinnt mit zunehmendem Durchmesser Verhältnis von Partikel zu Kollektor an Bedeutung. Er ist vor allem im Bereich der Diffusion wirksam [LOE88]. Somit gilt für den gesamten Auftreffgrad unter Berücksichtigung der Diffusion:

$$\eta = \eta_D + \eta_R \quad (2-9)$$

Weitere Abscheidemechanismen

Bei größeren Partikeln mit $d_p > 1 \mu\text{m}$ und niedrigen Anströmgeschwindigkeiten werden Partikeln von ihrer Stromlinie durch Gravitationskräfte abgelenkt. In dieser Arbeit werden sehr kleine Partikeln ($d_p < 1 \mu\text{m}$) verwendet, sodass die Abscheidung durch die Schwerkraft irrelevant ist.

Bei höheren Geschwindigkeiten und Partikelgrößen können die Partikeln aufgrund ihrer Trägheit nicht der Stromlinie folgen, was zum Kontakt mit dem Kollektor führen kann. Die Trägheitsabscheidung ist ebenfalls für Partikeln mit $d_p > 1 \mu\text{m}$ von Bedeutung.

Die elektrische Kraft tritt nur bei geladenen Partikeln auf. Sie führt zu einer Ablenkung der Partikeln zum Kollektor, wenn dieser entgegengesetzt geladen ist. Sie kann eine erhebliche Verbesserung der Abscheidung bewirken. Die Ladung kann durch Aufladung der Partikeln und / oder des Kollektors aufgebracht werden [LOE88]. Die Ladung der Partikeln und die des Kollektors müssen bekannt sein, damit eine Quantifizierung der elektrostatischen Kräfte möglich wird, was in der Praxis relativ schwierig ist. Da in dieser Arbeit die Aerosolpartikeln nicht aufgeladen sind, wird auf diesen Effekt nicht näher eingegangen.

Haftanteil

Damit die Partikeln an der Kollektoroberfläche haften bleiben, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [LOE88]:

- die Ablöseenergie des Partikels nach der Stoßphase muss kleiner als die Haftenergie sein
- Zerkleinerung ist ausgeschlossen
- bereits abgeschiedene Partikeln dürfen durch den Aufprall mit nachfolgenden Partikeln nicht wieder abgelöst werden
- die Widerstandskraft der Strömung muss kleiner als die Haftkraft sein

Diese Bedingungen sind bei gängigen Filtrationsgeschwindigkeiten immer erfüllt [LOE88]. Da eine vielfältige Möglichkeit der Einflussgrößen auf den Haftanteil, insbesondere die Haftung zwischen den Partikeln und dem Kollektor selbst existiert, wurde von HILLER zur Abschätzung des Haftanteils eine Approximationsfunktion für Faserfilter gefunden [HIL80]. Diese Gleichung ist für Stoffkombinationen mineralischer Stäube gültig und lautet [LOE88]:

$$h = 1,368 \cdot \psi^{-1,09} \cdot \text{Re}^{-0,37} \quad (2-10)$$

Gleichung (2-10) gilt für Reynoldszahlen $0,01 < \text{Re} < 10$ und einem Trägheitsparameter $1 < \psi < 10$, der durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\psi = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_F}{18 \cdot \mu \cdot d_{\text{Kollektor}}} \quad (2-11)$$

Modellrechnungen des Auftreffgrades von nanoskaligen Partikeln auf einem Kollektor mit $d_{\text{Kollektor}} = 12 \mu\text{m}$ infolge von Diffusion und Sperreffekt für keramische nanoskalige Partikeln mit einer angenommenen Feststoffdichte von 3000 kg/m^3 bei Raumtemperatur zeigen, dass die Diffusion bei Partikeln kleiner 500 nm der dominierende Abscheidemechanismus ist (siehe Abb. 2-2). Die Filtrationsgeschwindigkeit beeinflusst in diesem Bereich den Auftreffgrad maßgeblich. Im Abscheidebereich der Diffusion wäre somit eine Strukturbeeinflussung durch die Filtrationsgeschwindigkeit, zumindest in der Anfangsphase der Beladung, denkbar. Bei größeren Partikeln gewinnt der Sperreffekt an Bedeutung, welcher von der Filtrationsgeschwindigkeit unabhängig ist.

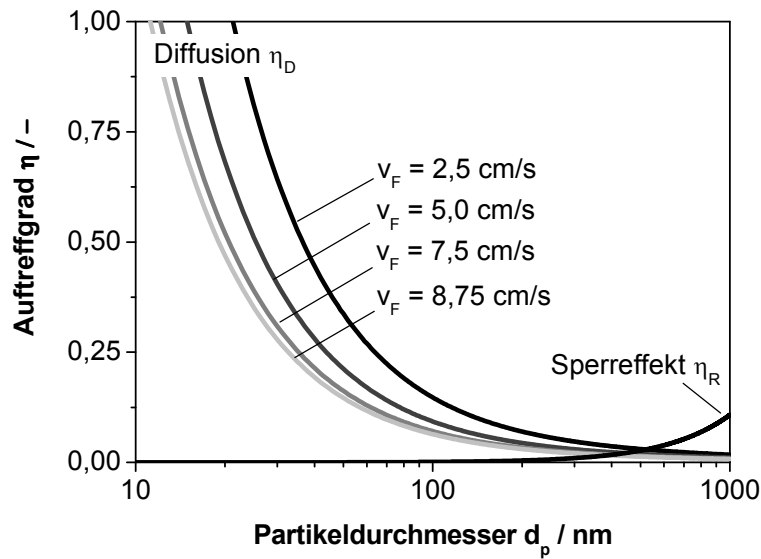


Abb. 2-2 Auftreffgrade für keramische nanoskalige Partikeln durch Diffusion und Sperreffekt bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten. $\rho_p = 3000 \text{ kg/m}^3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0,5$ und $d_K = 12 \text{ }\mu\text{m}$

2.1.2 Kuchenbildende Filtration

Das Betriebsverhalten eines Filtermediums wird meist über den zeitlichen Verlauf des Druckverlustes beschrieben. Das Durchströmungsgesetz nach DARCY postuliert einen linearen Zusammenhang zwischen Volumenstrom und dem resultierenden Druckverlust bei der laminaren Durchströmung eines porösen Haufwerks ($Re < 1$).

Basierend auf dem Gesetz von DARCY wird der Druckverlust Δp bei der kuchenbildenden Filtration in einen Anteil des Filtermediums Δp_1 und einen zeitabhängigen Anteil Δp_2 des Filterkuchens unterteilt, die sich additiv zusammensetzen [BER95], [HEM01]. Aus der Darcy-Gleichung für eine laminare Strömung eines inkompressiblen Fluids ergibt sich die bekannte Beziehung [LOE88]:

$$\Delta p(t_F) = \frac{\Delta L_1}{B_1} \cdot \mu \cdot v_F + \frac{\Delta L_2(t_F)}{B_2} \cdot \mu \cdot v_F \quad (2-12)$$

In Gleichung (2-12) ist ΔL_1 und ΔL_2 die Schichtdicke des Filtermediums bzw. des Filterkuchens, B_1 und B_2 die Permeabilität von Filtermedium und Filterkuchen zur Filtrationszeit t_F .

Die zeitabhängige Schichtdicke des Filterkuchens ergibt sich aus einer Massenbilanz um den Filterkuchen mit der Partikelkonzentration c_p , der Partikeldichte ρ_p und dem Gesamtabscheidungsgrad E :

$$\Delta L_2(t_F) = \frac{c_p \cdot t_F \cdot v_F \cdot E}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p} \quad (2-13)$$

Durch Umformungen und Einbringung neuer Variablen ergibt sich die Filtergleichung [HEM01]:

$$\Delta p(t_F) = K_1 \cdot \mu \cdot v_F + K_2 \cdot \mu \cdot v_F \cdot W(t_F) \quad (2-14)$$

$$K_1 = \frac{\Delta L_1}{B_1}, \quad K_2 = \frac{\Delta L_2(t_F)}{B_2}, \quad W(t_F) = \Delta L_2(t_F) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p = c_p \cdot t_F \cdot v_F \cdot E \cdot A_F$$

K_1 und K_2 sind die spezifischen Widerstände des Filtermediums und des Filterkuchens und W die Flächenmasse mit der angeströmten Fläche des Filtermediums A_F .

Die kuchenbildende Filtration kann in die Verstopfungs- und Oberflächenfiltration gegliedert werden [LOE88]. In der Verstopfungsphase werden die Partikeln im Inneren des Filtermediums eingelagert. Mit zunehmender Filtrationszeit ist ein Zuwachsen der Filteroberfläche zu beobachten, d. h. der Filterkuchen wächst auf bereits abgeschiedenen Filterschichten auf. In dieser Filtrationsphase werden die Partikeln durch die geometrische Sperrwirkung des Filterkuchens, der sich selbst als hoch wirksames Filter verhält, abgeschieden [SCM98]. Der Druckverlust nimmt konstant mit der Filtrationszeit zu. Schematisch lässt sich der Vorgang gemäß Abb. 2-3 darstellen. Die Zeit $t_{\bar{U}}$ markiert den Übergang von der Verstopfungsphase zur Oberflächenfiltration. Solche Druckverlustzunahmen wurden u. a. von HEMMER [HEM01] während eines Filtrationszyklus von Rindenasche kurz vor der Abreinigung beobachtet.

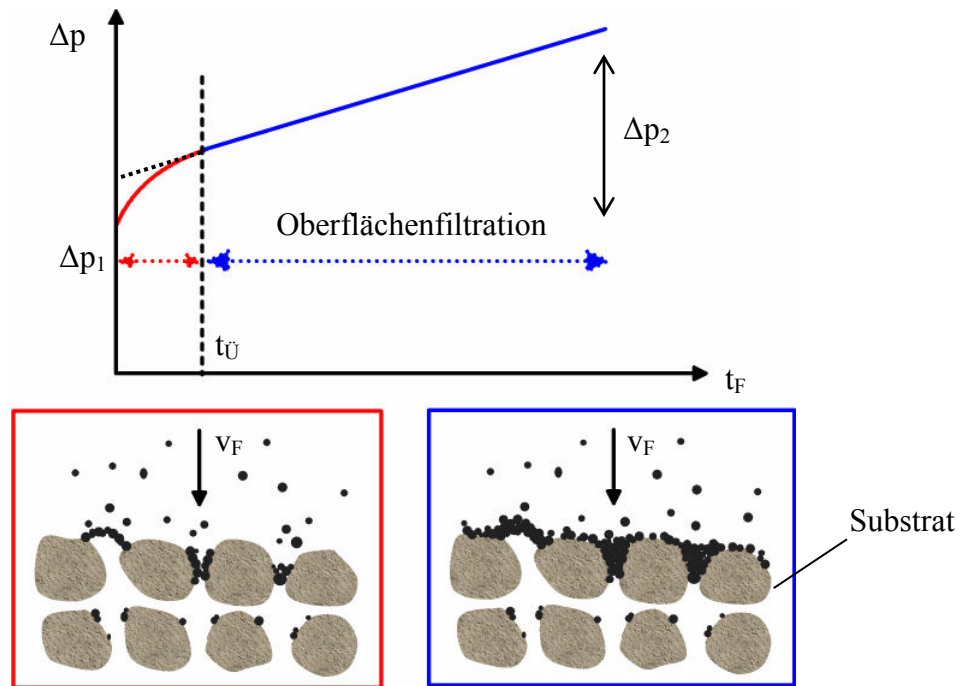


Abb. 2-3 Schematische Darstellung der Druckverlustkurve während der kuchenbildenden Filtration

2.1.3 Beschreibungsparameter von Filtermedien

Untersuchungen von Oberflächenfiltern haben gezeigt, dass die Schichtdicke und die Struktur eines Filterkuchens einen wesentlichen Einfluss auf den Filtrationsvorgang haben [BER95]. Der Druckverlust wird in der Praxis häufig als Maß herangezogen, da er leicht zugänglich ist. Die experimentelle Gewinnung von aussagekräftigen Strukturdaten ist meist sehr zeitaufwändig und damit kostenintensiv [SCM91].

Ein Filterkuchen wird häufig wie eine Schüttung behandelt, sodass für seine Beschreibung Kennzeichnungsparameter eines Haufwerks gelten. Neben der Höhe der Schüttung, der Partikelgrößenverteilung ist die Porosität der wichtigste Beschreibungsparameter. Weitere Parameter sind die in Kap. 2.1.2 beschriebene Permeabilität, die Porengrößenverteilung, die Koordinationszahlen der Partikeln und die fraktale Dimension.

Um die Struktur eines Filterkuchens experimentell zu bestimmen, hat SCHMIDT [SCM91] eine Präparationstechnik angewandt, mit welcher der Filterkuchen in ein aushärtbares Harz eingebettet wird. Querschliffe des Filterkuchens wurden fotografiert und quantitativ ausgewertet. Anhand dieser Aufnahmen konnten die Porosität, die Partikel- und Porengrößenverteilung, sowie die fraktale Dimension bestimmt werden. Die Porosität eines Teilvolumens lässt sich bei Vorliegen einer Zufallspackung durch die Flächenporosität ϵ_A in einer Schnittfläche ersetzen [LOE92].

Nicht alle Poren sind gleich. Die Klassifizierung von Poren wird häufig anhand der Zugangsmöglichkeit eines externen Fluids definiert [SCB00]. Geschlossene Poren sind demnach von der Umgebung total isoliert. Offene Poren sind im Gegensatz dazu zugänglich, z. B. nur einseitig. Obwohl ein Fluid diese Poren penetrieren kann, ist der Beitrag zum Transport des Fluids vernachlässigbar [DUL92]. Andere Poren sind anhand ihrer geometrischen Form definiert, wie zylindrische Poren, Tintenfassporen, Trichter- oder Schlitzporen.

2.2 Haftkräfte - Ursachen und Auswirkungen

Die Haftung von Partikeln auf Oberflächen oder an anderen Partikeln ist ein zentrales Thema in der Feststoffverfahrenstechnik. Haftvorgänge, die sich auf interatomare oder -molekulare Wechselwirkungen zurückführen lassen, beeinflussen viele verfahrenstechnische Unit-Operations, wie Agglomerieren, Filtrieren, Dispergieren und Mischen.


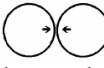

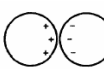
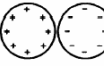



Gemäß KRUPP ist die Haftkraft als die im Schwerpunkt eines Feststoffs angreifende minimale Kraft definiert, die notwendig ist, um zwei aneinander haftende Feststoffpartner zu trennen [KRU67] und wirkt normal zur Berührungsfläche [POL71]. Die Art und Größe der Haftkraft ist vom Umgebungsmedium abhängig.

Das makroskopische Haftverhalten von Feststoffpartnern wird wesentlich durch die Wechselwirkungen im mikroskopischen Grenzbereich geprägt [HOF03]. Diese Wechselwirkungen sind einerseits von Stoffeigenschaften und andererseits von den Bedingungen in den Kontaktstellen selbst, wie Teilchenform, Oberflächentopografie, Temperatur und Kontaktzeit bestimmt [POL71].

Die verschiedenen Mechanismen zur Haftung zwischen Feststoffen in gasförmiger Umgebung lassen sich gemäß SCHUBERT in Bindemechanismen mit und ohne Materialbrücken unterteilen und sind in Tab. 2-1 dargestellt [SCH79].

Aufgrund der vielfältigen Möglichkeit an Bindungsmechanismen, unregelmäßig geformten Partikeln und Oberflächen mit rauen Kontaktflächen und mikroskopischen Inhomogenitäten der Oberflächen- und Stoffeigenschaften, ist die exakte Berechnung von Haftkräften nicht möglich. Es muss daher auf Modelle mit einfacher Geometrie oder auf Versuche zurückgegriffen werden [LOE92].

Tab. 2-1 Haftmechanismen zwischen Feststoffteilchen in gasförmiger Umgebung mit und ohne Materialbrücke [STI95]

Mit Materialbrücke	Ohne Materialbrücke
Festkörperbrücken	Anziehungskräfte
 Sinter- und Schmelzbrücken	 Van der Waals Kraft
 Auskristallisierte Feststoffe, aushärtende Bindemittel	 Elektrostatik (Isolator)
Flüssigkeitsbrücken	 Elektrostatik (Leiter)
 Sorbatschichten	Formschlüssige Bindungen
 Bewegliche Flüssigkeitsbrücken (Kapillarität)	

2.2.1 Van der Waals Wechselwirkungen

Van der Waals Kräfte beruhen auf der Wechselwirkung von Dipolmomenten der Atome oder Moleküle und stellen die universellste Bindungsart dar, da sie praktisch immer wirksam sind [LOE92]. Die van der Waals Wechselwirkung beschreibt die Interaktion zwischen elektrisch neutralen Feststoffen. Möglichkeiten zur Berechnung der van der Waals Kraft wurde erstmals von HAMAKER 1937 [HAM37] aus mikroskopischen und von LIFSHITZ 1956 [LIF56] aus makroskopischen Betrachtungen abgeleitet [KAU01]. Darüber hinaus ist eine thermodynamische Beschreibung der Wechselwirkungskräfte, die von der freien Adhäsionsenergie ausgeht, möglich (JKR- [JOH71] oder DMT- Theorie [DER75]) [POL71].

2.2.1.1 Mikroskopisches Modell nach HAMAKER

Gemäß der mikroskopischen Theorie nach HAMAKER werden die Wechselwirkungen der einzelnen Atome und Moleküle betrachtet und über alle Paare von Atomen und Molekülen integriert [HAM37]. Im Wesentlichen werden drei Wechselwirkungen unterschieden:

- London- bzw. Dispersionswechselwirkung

- Keesom- bzw. Orientierungswechselwirkung
- Debeye- bzw. Induktionswechselwirkung

London- bzw. Dispersionswechselwirkung

Die London- bzw. Dispersionswechselwirkung wird durch wechselseitig induzierte Dipole verursacht. Die Elektronendichte um den Atomkern schwankt räumlich und zeitlich. Dies führt zu einer Schwankung der Ladungsverteilung um die Atomkerne und zur Ausbildung fluktuierender Dipole. Die Wechselwirkungsenergie $w_{\text{disp}}(r)$ lautet für zwei unterschiedliche Atome bzw. Moleküle 1 und 2 im Abstand r zueinander [ISR98], [BUT06]:

$$w_{\text{disp}}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{0,1} \cdot \alpha_{0,2}}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2} \frac{h \cdot \nu_1 \cdot \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{\text{disp}}}{r^6} \quad (2-15)$$

$\alpha_{0,1}$ und $\alpha_{0,2}$ ist die elektrische Polarisierbarkeit der Atome bzw. Moleküle, ν_1 und ν_2 ihre Anregungsfrequenz und C_{disp} der spezifische London- bzw. Dispersionskoeffizient.

Keesom- bzw. Orientierungswechselwirkung

Die ebenfalls mit der sechsten Potenz des Abstands r zwischen den Atomen bzw. den Molekülen abnehmende Keesom-Wechselwirkung lautet mit den Dipolmomenten u_1 und u_2 [ISR98], [BUT06]:

$$w_{\text{orie}}(r) = -\frac{1}{3} \frac{u_1^2 \cdot u_2^2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot k_B \cdot T} \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{\text{orie}}}{r^6} \quad \text{für } k_B \cdot T > \frac{u_1 \cdot u_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \frac{1}{r^3} \quad (2-16)$$

Sie beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei permanenten Dipolen aufgrund ihrer Orientierung zueinander mit dem Orientierungskoeffizient C_{orie} .

Debeye- bzw. Induktionswechselwirkung

Der dritte zur van der Waals Wechselwirkung beitragende Anteil ist die Debeye- bzw. Induktionswechselwirkung. Sie beruht auf der dipolinduzierten Dipolenergie zwischen zwei permanenten Dipolen u_1 und u_2 [ISR98], [BUT06]:

$$w_{\text{indu}}(\mathbf{r}) = -\frac{u_1^2 \cdot \alpha_{0,2} + u_2^2 \cdot \alpha_{0,1}}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2} \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{\text{indu}}}{r^6} \quad (2-17)$$

C_{indu} ist der Induktionskoeffizient.

Die van der Waals Wechselwirkungsenergie w_{vdW} nach HAMAKER berechnet sich aus der Addition der oben beschriebenen Wechselwirkungsanteile Dispersion, Orientierung und Induktion [ISR98], [BUT06]:

$$w_{\text{vdW}}(\mathbf{r}) = -\frac{C_{\text{vdW}}}{r^6} = -\frac{C_{\text{disp}} + C_{\text{orie}} + C_{\text{indu}}}{r^6} \quad (2-18)$$

Häufig wird jedoch nur die Dispersionswechselwirkung (London-Anteil) zur Berechnung der van der Waals Wechselwirkung berücksichtigt, da sie immer und zwischen allen -selbst ungeladenen- Molekülen wirksam ist [ISR98]. Unter der von HAMAKER getroffenen Annahme lassen sich für die Integration oder Aufsummierung der Wechselwirkungsenergien der Atome bzw. der Moleküle eines Materials 1 und eines ungleichen Materials 2 geometrieabhängige Gleichungen ableiten, die jedoch immer die Hamaker-Konstanten A_{12} beinhalten. Für die Hamaker-Konstante gilt [ISR98]:

$$A_{12} = \pi^2 \cdot \rho'_1 \cdot \rho'_2 \cdot C_{\text{vdW}} \quad (2-19)$$

wobei ρ'_1 und ρ'_2 die Anzahldichte der Atome bzw. der Moleküle ist. Sind die Hamaker-Konstanten A_{ii} eines Materials bekannt, so berechnet sich die Hamaker-Konstante für Haftsysteme in Abhängigkeit der beteiligten Feststoffe 1, 2 und des Umgebungsmediums 3 folgendermaßen [ISR98]:

Zwei Feststoffe 1 (A_{11}) und 2 (A_{22}) im Vakuum:

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}} \quad (2-20)$$

Haftsystem aus Feststoff 1 (A_{11}) umgeben von einem Fluid 3 (A_{33}):

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - 2 \cdot A_{13} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (2-21)$$

Zwei Feststoffe 1 (A_{11}) und 2 (A_{22}) umgeben von einem Fluid 3 (A_{33}):

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2-22)$$

Als Problem des Hamaker-Ansatzes erweist sich, dass bisher lediglich wenige Hamaker-Konstanten bestimmt worden sind. Die publizierten Werte unterscheiden sich stark. Es gibt unterschiedliche Berechnungs- und Messmethoden, die in der Literatur diskutiert werden [MEH03]. Deshalb ist eine große Abweichung der veröffentlichten Werte der Hamaker-Konstante zu erklären [VIS72]. Beispielsweise wird in der Literatur für Titandioxid in der Rutil-Phase eine Hamaker-Konstante von $31 \cdot 10^{-20}$ J [VIS72] und $15,3 \cdot 10^{-20}$ J [BRG97] angegeben, was einer Abweichung von nahezu Faktor 2 entspricht.

Die indirekte Messung der Hamaker-Konstante ist über die relativ einfache Bestimmung der Oberflächenenergie des Feststoffes möglich. Durch die Messung des Kontaktwinkels von Flüssigkeitstropfen bekannter Oberflächenspannung auf einer Feststoffoberfläche kann die Oberflächenenergie des Feststoffes bestimmt werden (vgl. [HIE97], [EBE04], [WEI03]). Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit zur Bestimmung der Hamaker-Konstanten der verwendeten Feststoffoberflächen angewandt (siehe Kap. 2.3 und Kap. 4.3.1).

Aus den beschriebenen Ansätzen zur Beschreibung der van der Waals Wechselwirkung ergeben sich folgende Berechnungsansätze zur Bestimmung der van der Waals Haftkraft F_{vdW} für idealisierte Körper wie Kugel und Platte [ISR98], wobei hier auf die Indizierung der Hamaker-Konstante verzichtet wird:

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A}{12 \cdot a^2} \cdot d \quad (2-23)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A}{12 \cdot a^2} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (2-24)$$

Neben dem Partikeldurchmesser d bzw. d_1 und d_2 sowie der Hamaker-Konstante geht noch der sogenannte Adhäsionsabstand a in die Gleichungen (2-23) und (2-24) ein. Nach KRUPP resultiert aufgrund der Bornschen Abstoßung ein minimaler Haftabstand von 0,4 nm (also etwa einem Atomdurchmesser) für kolloidale Partikeln im Vakuum, für den die Haftkraft zwischen zwei Körpern ihren Maximalwert erreicht [KRU67]. Der Adhäsionsabstand a im Kontaktzustand wird üblicherweise mit $a_0 = 0,3 \dots 0,4$ nm angegeben. Bei größeren Entfernungen zwischen den Kontaktpartnern (ab ca. 5 nm) kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung der Wechselwirkungen, der sogenannten Retardierung, weshalb der Berechnungsansatz gegebenenfalls korrigiert werden muss [ISR98].

2.2.1.2 Makroskopisches Modell nach LIFSHITZ

Die makroskopische Theorie nach LIFSHITZ [LIF56] leitet die Wechselwirkungen direkt aus der Energiedissipation der Ladungsfluktuationen ab und berücksichtigt somit die elektromagnetischen Felder, die sich von einem Körper ausgehend in die Umgebung ausbreiten [POL71]. Die maßgebliche Stoffkonstante ist die Lifshitz-Konstante $\hbar\omega$, die theoretisch und experimentell aus den komplexen, frequenzunabhängigen Dielektrizitätskonstanten der Körper ermittelt werden kann [LOE92]. Darüber hinaus geht der Partikeldurchmesser d bzw. d_1 und d_2 sowie der Adhäsionsabstand a in die nach LIFSHITZ berechnete van der Waals Haftkraft ein (ohne Indizierung der Lifshitz-Konstante):

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{\hbar\omega}{16 \cdot \pi \cdot a^2} \cdot d \quad (2-25)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{\hbar\omega}{16 \cdot \pi \cdot a^2} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (2-26)$$

Der Mindestabstand bei Berührung zwischen den Haftpartnern wird zu $0,3 \text{ nm} < a_0 < 0,4 \text{ nm}$ abgeschätzt (siehe Kap. 2.2.1.1).

Die Lifshitz-Konstante $\hbar\omega$ für zwei Feststoffe 1 und 2, die von einem Fluid 3 umgeben sind, berechnet sich näherungsweise aus der Dielektrizitätskonstante der beiden Haftpartner ϵ_1 und ϵ_2 sowie der Dielektrizitätskonstante des Fluids ϵ_3 durch Integration über die imaginäre Frequenz ξ [KRU67]:

$$\hbar\omega_{132} = \hbar \cdot \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)}{\epsilon_1(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)} \cdot \frac{\epsilon_2(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)}{\epsilon_2(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)} d(i\xi) \quad (2-27)$$

Im Vakuum kann ϵ_3 gleich 1 gesetzt werden, in Luft näherungsweise 1. Für viele Materialien ist der Verlauf der dielektrischen Materialeigenschaften jedoch noch nicht vermessen.

Es kann eine gemeinsame Lifshitz-Konstante gebildet werden, wobei mit einem Fehler von etwa 5% zu rechnen ist [KRU67]:

$$\hbar\omega_{12} = \sqrt{\hbar\omega_{11} \cdot \hbar\omega_{22}} \quad (2-28)$$

Lifshitz-Konstanten liegen üblicherweise im Bereich zwischen 0,9 und 9 eV.

Ein Vergleich der Gleichungen (2-23) mit (2-25) und (2-24) mit (2-26) zeigt, dass die Lifshitz-Konstante zur Hamaker-Konstante in folgender Beziehung steht:

$$\hbar\omega_{ii} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot A_{ii} \quad (2-29)$$

2.2.1.3 Modell nach JOHNSON, KENDALL und ROBERTS (JKR)

Aus Versuchen mit weichen Kugeln (Gelatine und Gummi) und theoretischen Überlegungen beruhend auf der Hertz-Theorie (vgl. z. B. [HER81]) beschreibt das JKR-Modell [JOH71] die Deformation des Adhäsionskontakts. Zur Haftkraft zwischen den Körpern trägt nur der Anteil in der deformierten Kontaktstelle bei. Basierend auf dem Prinzip der freien Oberflächenenergie folgt für die Trennkraft zur Überwindung der van der Waals Anziehungskraft F_{vdW} nach JKR:

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{vdW} = \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot W_{12} \cdot d \quad (2-30)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{vdW} = \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot W_{12} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (2-31)$$

Die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit W_{12} wird in Kap. 2.3 näher erläutert und kann aus den Oberflächenenergien der Feststoffe σ_{11} und σ_{22} mit Gleichung (2-45) und (2-47) abgeschätzt werden (vgl. auch [GEO06]):

$$W_{12} \approx 2 \cdot \sqrt{\sigma_{11} \cdot \sigma_{22}} \quad (2-32)$$

Während der Separation nimmt der Kontaktradius zunächst mit zunehmendem Abstand der Haftpartner ab. Ab 63 % des ursprünglichen während der Adhäsion ausgebildeten Kontaktradius findet die Trennung spontan statt [HOR87].

2.2.1.4 Modell nach DERJAGUIN, MÜLLER und TOPOROV (DMT)

In der DMT-Theorie [DER75] wird die Kontaktdeformation einer Kugel nach der Hertz-Theorie und im Gegensatz zur JKR-Theorie auch unter Berücksichtigung der van der Waals

Anziehungskräfte der Haftpartner in einer ringförmigen Zone außerhalb des Adhäsionskontakts beschrieben. Die DMT-Theorie wurde ebenfalls wie die JKR-Theorie basierend auf dem Prinzip der freien Oberflächenenergie modelliert [POD98]. Für die Trennkraft nach der DMT-Theorie aufgrund von van der Waals Wechselwirkungen F_{vdw} gilt:

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{vdw} = \pi \cdot W_{12} \cdot d \quad (2-33)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{vdw} = \pi \cdot W_{12} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (2-34)$$

Im Gegensatz zur JKR-Theorie nimmt der Kontaktradius beim DMT-Modell bis zum Wert Null mit zunehmendem Abstand der Haftpartner ab. Erst dann findet die Trennung der Körper statt.

Trotz widersprüchlicher Ergebnisse in der Beschreibung des Kontaktradius und der Trennkraft, haben sowohl das JKR- als auch das DMT-Modell ihre Gültigkeit. Das mathematische Modell von MAUGIS beschreibt die Übergangsphase zwischen den beiden Modellen [MAU92]. Das JKR-Modell ist demnach gültig für weiche Körper mit hohen Oberflächenenergien. Dagegen soll das DMT-Modell für harte Körper mit geringen Oberflächenenergien verwendet werden.

2.2.1.5 Modelle unter Berücksichtigung nicht ideal glatter Körper

In den Modellen von HAMAKER, LIFSHITZ, DMT und JKR werden van der Waals Kräfte zwischen idealisierten Feststoffoberflächen beschrieben. Ideal glatte Oberflächen liegen in der Realität jedoch nicht vor. Mikro- und nanoskalige Rauigkeiten können die van der Waals Kraft zwischen den Haftpartnern durch Verringerung der effektiven Kontaktfläche bei gleichzeitiger Vergrößerung ihres Abstands erheblich reduzieren, ohne selbst zur Haftkraft beizutragen [SCU76]. RUMPF entwickelte ein Modell zur Beschreibung der van der Waals Haftkraft eines Partikels mit einer halbkugelförmigen Rauigkeitserhebung des Durchmessers d_r auf einer ideal glatten Platte. Es berücksichtigt die Wechselwirkung der kugelförmigen Rauigkeit mit der Platte und die der Kugel mit der Platte. Der Abstand zwischen der Kugel und der Platte wird dabei um $d_r/2$ vergrößert [RUM74]. Das Rumpf-Modell beschreibt also die van der Waals Haftkraft im und außerhalb des Adhäsionskontakts.

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A}{12} \cdot \left[\frac{d}{\left(a_0 + \frac{d_r}{2}\right)^2} + \frac{d_r}{a_0^2} \right] \quad (2-35)$$

RABINOVICH [RAB00a] griff das Rumpf-Modell mit dem Prinzip von Kontakt- und Nichtkontaktkräften auf, um die Haftkraft einer ideal glatten Kugel auf einer rauen Oberfläche zu modellieren. Die Oberfläche wird aus sich periodisch wiederholenden monodispersen Kugeldurchmessern d_r modelliert. Neben dem Durchmesser der Rauigkeitskugeln, ist ein weiterer Parameter, der Abstand λ , zwischen den Rauigkeitserhebungen erforderlich. Zudem liegen im Rabinovich-Modell die Zentren der halbkugelförmigen Rauigkeitserhebungen nicht unbedingt in der Ebene der Oberfläche. Die folgende Gleichung (2-36) dient als Basis, um die in der Realität schwer bestimmbareren Rauigkeitsspitzen durch den einfach messbaren Wert der quadratischen Rauigkeit R_q , auch rms-Rauigkeit (root-mean-squared roughness) genannt, zu ersetzen (Definition der Rauigkeitswerte siehe Kap. 8.2).

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A}{12} \cdot \frac{d}{a_0^2} \cdot \left[\frac{d_r}{d_r + d} + \frac{1}{\left(1 + \frac{y_{\text{max}}}{a_0}\right)^2} \right] \quad (2-36)$$

mit $y_{\text{max}} = \frac{\lambda^2}{16 \cdot d_r}$ (gültig für kleine Rauigkeitserhebungen d_r und große Abstände λ)

Das Modell beschreibt nur die van der Waals Wechselwirkungen unter Annahme starrer Feststoffe. Es wurde unter Berücksichtigung elastischer Deformation und des Konzepts der Oberflächenenergie erweitert [RAB00b]. Das Rabinovich-Modell wurde erst kürzlich auf raue Partikeln und eine modifizierte Modelloberfläche von GEORGE erweitert [GEO06]. Ein Vorschlag für das Rabinovich-Modell zur Beschreibung von van der Waals Kräften zwischen rauen Partikeln und Kontaktdeformation ist in [LI06] zu finden.

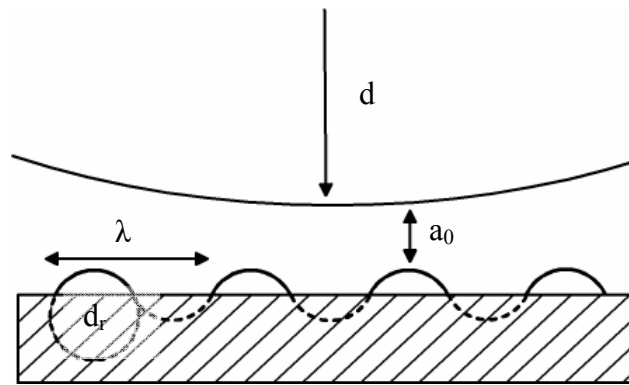


Abb. 2-4 Modifiziertes Rumpf-Modell von Rabinovich zur Beschreibung der Partikelhaftung auf nanoskaligen rauen Oberflächen [RAB00a]

Ein einfaches Modell zur Beschreibung der van der Waals Haftkraft eines glatten und eines rauen Partikels auf einer rauen Oberfläche hat GÖTZINGER entwickelt [GOE03], [GOE04b]. Die Rauigkeit auf dem Partikel wird darin mit einer Kugel ähnlich dem Rumpf-Modell beschrieben. Die Oberfläche besteht aus kubisch dichtest gepackten Rauigkeitskugeln. Die laterale Position des Partikels wird 1681 mal variiert; als Schließbedingung gilt der Adhäsionsabstand a_0 zur rauen Oberfläche. Je nach Position des glatten bzw. rauigkeitsbehafteten Partikels ergibt sich eine Verteilung der van der Waals Haftkraft. Im Fall einer glatten Kugel auf dem rauen Substrat kann die Haftkraftverteilung mit einer Weibull-Verteilung angenähert werden. Experimentelle Ergebnisse dazu stimmen sehr gut mit dem Modell überein. Eine raue Kugel auf dem rauen Substrat führt dem Modell zufolge zu einer Bimodalverteilung der Haftkraft, die ebenfalls experimentell bestätigt wurde. Dieses Modell wurde in dieser Arbeit aufgegriffen, um die van der Waals Haftkraft von Staubpartikeln auf Nanomembranen zu beschreiben. Es wurde auf polydisperse Rauigkeitskugeln erweitert, die auch einen gewissen Abstand zueinander haben können und nicht nur in kubisch dichtester Kugelpackung vorliegen (siehe Kap. 5).

Reale Partikelgeometrien, Adsorbatschichten und die Deformation der Kontaktstelle des Partikels können mit dem Stäbe-Modell, ebenfalls von GÖTZINGER vorgestellt, beschrieben werden [GOE04a]. Dazu muss das Partikel jedoch sehr gut charakterisiert sein, was mit der AFM-Technik inzwischen möglich ist. Die Partikelgeometrie wird mit Stäben nachgebildet und ihr jeweiliger Abstand zur Oberfläche berechnet (siehe Abb. 2-5). Der oberflächennahe Stab hat Adhäsionsabstand a_0 . Anschließend werden die van der Waals Kräfte zwischen jedem Stab und der Oberfläche mit einer analytischen Gleichung berechnet und zur gesamten Partikelhaftkraft aufsummiert.

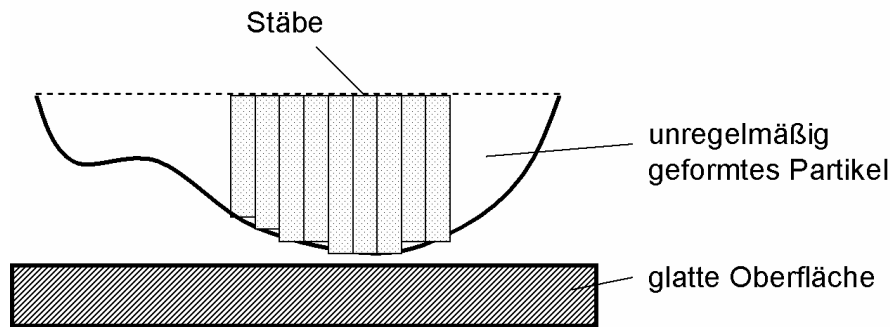


Abb. 2-5 Stäbe-Modell nach GÖTZINGER [GOE04a]

Eine Studie zur Modellierung der van der Waals Haftkraft zwischen einem beliebig geformten Partikel und einer rauen Oberfläche wurde von COOPER vorgestellt. Das Partikel wird aus einem Bild dreidimensional rekonstruiert. Ebenso wird die Oberfläche mit zufällig generierten, halbkugelförmigen Rauigkeiten in Anlehnung an AFM-Messungen der Rauigkeit rekonstruiert. Der Kontakt und die Kontaktdeformation zwischen Partikel und Oberfläche wird bestimmt und anschließend die van der Waals Haftkraft durch das Prinzip der paarweisen Addition berechnet. Dabei wird das Partikel, vergleichbar mit dem Stäbe-Modell von GÖTZINGER, durch zylindrische Volumenelemente mit 1 nm Durchmesser beschrieben [COO01].

2.2.2 Flüssigkeitsbrücken

Unter dem Begriff Flüssigkeitsbrücken sind Haftkräfte aufgrund von Sorbatschichten sowie kapillare Haftkräfte zu verstehen [SCH79]. Die Ausbildung von Sorbatschichten kann im Kontakt mit Luft in Abhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte selbst an ursprünglich trockenen Oberflächen beobachtet werden. Adsorbierter Wasserdampf auf dem Feststoff kann beim Trocknen Festkörperbrücken durch gelöste Moleküle bilden, was zur Haftkraftverstärkung führen kann. Unter atmosphärischen Bedingungen ist davon auszugehen, dass die adsorbierten Wasserschichten hinreichend dünn und nicht frei beweglich sind [EBE04].

Kapillare Effekte entstehen durch angesammelte Flüssigkeit sowie durch Kondensation von Wasser in vornehmlich gekrümmten Oberflächen, z. B. in den Poren von hydrophilen, porösen Materialien. Kapillareffekte bestimmen zu einem erheblichen Teil die Haftkraft in mikroskopischen Partikelsystemen. Ihre Stärke ist von der Geometrie der Haftpartner, dem Material bzw. der Benetzungseigenschaften (Oberflächenenergie und Oberflächenrauigkeit) sowie insbesondere der relativen Luftfeuchte abhängig [HOF03]. Aufgrund des Laplace-Druckunterschieds zwischen dem Flüssigkeitsinneren und dem umgebenden Fluid sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, haften Partikeln als Folge des entstandenen kapillaren Unterdrucks auf der Oberfläche [SCH82]. Die Kapillarkraft setzt sich aus der Kraft F_p , verursacht durch den Kapillardruck, der im Inneren der Flüssigkeitsbrücke gegen die Umgebung

entsteht, und einer Kraft $F_{l,v}$, die durch die Oberflächenspannung an der Phasengrenzlinie hervorgerufen wird, zusammen.

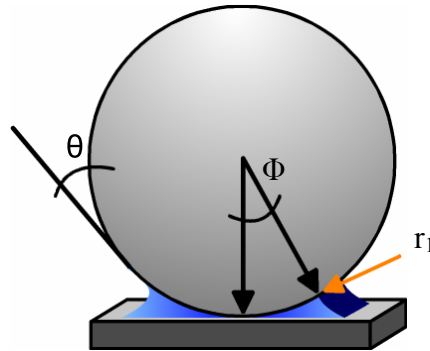


Abb. 2-6 Haftung eines Partikels auf einer Feststoffoberfläche verursacht durch Kapillarkräfte [ISR98]

Für das Haftsystem Kugel-Platte mit dem theoretischen Abstand $a = 0$ berechnet sich die Kapillarkraft F_{Kap} gemäß SCHUBERT durch Addition dieser beiden Anteile [SCH82]:

$$F_p = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (2-37)$$

$$F_{l,v} = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{lg} \cdot \sin \phi \cdot \sin(\theta + \phi) \quad (2-38)$$

Es gehen der Partikeldurchmesser d , die Oberflächenspannung $\sigma_{l,g}$, der Öffnungswinkel Φ sowie der Kontaktwinkel θ ein. Unter der Annahme einer vollständig benetzenden Flüssigkeit mit $\cos \theta = 1$ vereinfacht sich die Gleichung für F_{Kap} mit den Gleichungen (2-37) und (2-38):

$$F_{Kap} = F_{l,v} + F_p = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{lg} \cdot (\sin^2 \phi + 1) \quad (2-39)$$

Für das System Kugel-Kugel wird die Kapillarkraft mit den Partikeldurchmessern d_1 und d_2 , der Oberflächenspannung $\gamma_{l,g}$, dem Kontaktwinkel θ und dem Adhäsionsabstand a gemäß folgender Gleichung berechnet [ISR98]:

$$F_{Kap} = \frac{\pi \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot \gamma_{lg} \cdot \cos \theta}{\frac{1}{2} \cdot (d_1 + d_2) \cdot \left(1 + \frac{a}{d}\right)} \quad (2-40)$$

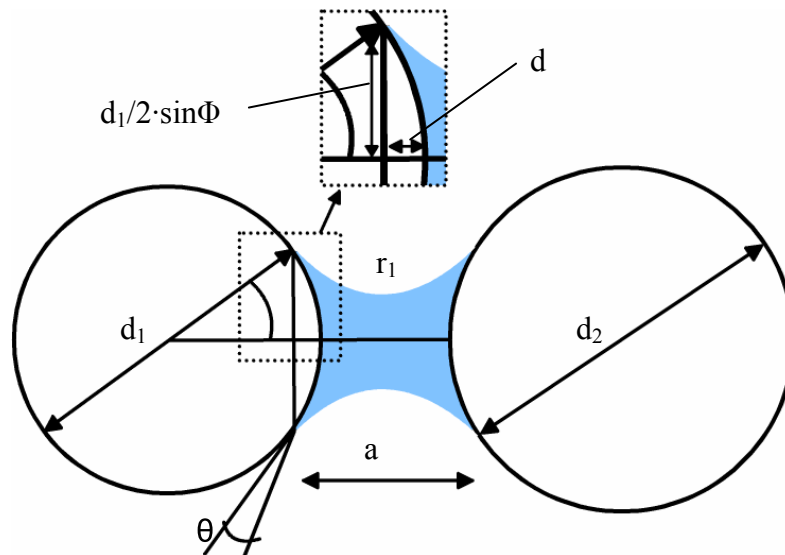


Abb. 2-7 Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Partikeln [EBE04]

In der Realität ist die Kapillarkraft häufig geringer als der berechnete Wert, da die Kontaktfläche durch die Rauigkeiten realer Oberflächen verringert wird (siehe auch Kap. 2.2.1.5), kapillare Kondensation jedoch nur an den Berührungspunkten stattfindet [ISR98].

Kondensation von Feuchtigkeit in der Lücke zwischen Partikel und Oberfläche findet, in Abhängigkeit der Hydrophilität der Stoffe, ungefähr ab einer relativen Luftfeuchte von 50 % statt, wobei es auch unterhalb dieser Luftfeuchte zur Ausbildung von Sorbatschichten kommen kann. Oberhalb einer relativen Luftfeuchte von 65 % dominieren die Kapillarkräfte die Haftung [POD98].

2.2.3 Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte wirken immer dann, wenn gegenüberliegende Oberflächen unterschiedliche elektrische Potenziale aufweisen. Unterschiedliche Potenziale können entweder durch Übertritt von Elektronen (Kontaktpotenzial) oder durch triboelektrische Aufladungen infolge von Reibung, Zerkleinerung oder Adsorption von Ladungsträgern entstehen.

Ursache für das Kontaktpotenzial ist die unterschiedliche Elektronenaustrittsarbeit der Kontaktpartner [SCH79]. Die Elektronenaustrittsarbeit ist diejenige Arbeit, die benötigt wird, um ein Elektron von der Oberfläche eines Körpers ins Unendliche zu transportieren. Ist die Austrittsarbeit klein, so ist eine leichte Elektronenabgabe an einen Körper mit größerer Elektronenaustrittsarbeit möglich. Das Elektron tritt in das andere Material ein, sodass eine gegenpolige Ladung entsteht, die in der Anziehung der Materialien resultiert. Je nach Ladungsverhalten und nach Stärke der entstehenden Wechselwirkung wird zwischen Leitern und Isolatoren unterschieden (siehe auch Tab. 2-1).

Da bei elektrischen Leitern die Ladungen beweglich sind und sich im Kontaktbereich konzentrieren, ist die elektrostatische Wechselwirkung größer als bei Isolatoren. Sie berechnet sich für Abstände $a < d$ nach der Theorie des Plattenkondensators zu

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{\text{el,L}} = \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d \cdot \frac{U_K^2}{2 \cdot a} \quad (2-41)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{\text{el,L}} = \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{U_K^2}{2 \cdot a} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} \quad (2-42)$$

Neben den Dielektrizitätskonstanten gehen die Partikelgröße d bzw. d_1 und d_2 , der Adhäsionsabstand a und das Kontaktpotenzial U_K ein. Das Kontaktpotenzial U_K ist ein Maß für die Elektronenaustrittsarbeit der Festkörper und wird häufig mit Werten zwischen $0,05 < U_K < 0,5$ V angegeben. Für Abstände $a \gg d$ nehmen die Anziehungskräfte mit zunehmendem Abstand ab, da keine Ladungsverschiebung auf der Feststoffoberfläche mehr stattfindet [SCH79].

Häufiger in der Verfahrenstechnik sind nicht oder nur schwach leitfähige Partikeln, die durch Zerkleinerung, Transport oder Wandstöße elektrostatische Ladungen erfahren. Hier wird eine Überschussladung beobachtet, die im Fall von gegenpoligen Ladungen zu Anziehungskräften führt. Die maximale Überschussladung beträgt $\zeta_{\text{max}} \approx 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$ (jedes 100. Atom oder Molekül trägt eine Elementarladung). Bei diesen sogenannten Isolatoren konzentriert sich die Ladung nicht auf der Oberfläche, sondern dehnt sich bis zu einer Tiefe von etwa $1 \mu\text{m}$ unter die Oberfläche aus [LOE92].

Unter der Voraussetzung, dass die Ladungen auf der Feststoffoberfläche gleichverteilt sind, können die Anziehungskräfte mit den Flächenladungen ζ_1 und ζ_2 der beiden Haftpartner berechnet werden:

$$\text{Kugel-Platte} \quad F_{\text{el,Iso}} = \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 \cdot \frac{d^2}{2} \quad (2-43)$$

$$\text{Kugel-Kugel} \quad F_{\text{el,Iso}} = \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 \cdot \frac{\left(\frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2}\right)^2}{\left(1 + \frac{2 \cdot a}{d_1 + d_2}\right)^2} \quad (2-44)$$

Bei realen Partikeln ist die Voraussetzung einer gleichverteilten Oberflächenladung häufig nicht gegeben, weshalb eine Abstandsabhängigkeit der Anziehungskräfte beobachtet werden kann [SCH79].

2.2.4 Haftkräfte bei erhöhten Temperaturen, Schmelz- und Sinterbrücken

Haftkräfte in Abhängigkeit der Temperatur sind bisher nur wenig untersucht worden. Von POLKE (vgl. [POL68], [KRU69], [POL71]) liegen Haftkraftmessungen von Goldpartikeln auf Feststoffoberflächen bei Temperaturen zwischen 20 °C und 400 °C mit der Zentrifugemethode vor. Es wurde ein zunächst flacher Anstieg der mittleren Haftkraft mit zunehmender Sintertemperatur beobachtet, wobei nicht bei der Sintertemperatur, sondern bei Raumtemperatur gemessen wurde. Dieser Anstieg lässt sich mit der plastischen Verformung der Kontaktstelle aufgrund sinkender Viskosität der Haftpartner begründen. Der anschließende steile Anstieg der Haftkraft mit der Sintertemperatur ist auf einen begünstigten Materialtransport in die Kontaktzone mit gleichzeitiger Verfestigung begründet [POL68]. Die Haftkraft sinkt jedoch sehr stark mit zunehmenden Messtemperaturen durch wärmeaktivierte Verformungsvorgänge [KRU69]. Eine Abnahme der Haftkraft einer SiN-Spitze auf einem modifizierten Si-Wafer mit steigender Messtemperatur wurde mit AFM-Messungen von LIU im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 125 °C gezeigt [LIU03]. Ähnliche Ergebnisse eines Al₂O₃ Partikels auf einer Al₂O₃ Feststoffoberfläche wurde von GÖTZINGER zwischen ca. -10 °C und ca. 80 °C gezeigt, während keine Abnahme der Haftkraft eines Goldpartikels auf einem Graphitsubstrat beobachtet wurde [GOE05]. Er führt die Haftkraftreduktion mit steigender Enthftungstemperatur auf die Fadenbildung beim Enthftungsvorgang zurück, obwohl die van der Waals Haftkraft nach der Hamaker-Theorie wegen der temperaturabhängigen Hamaker-Konstante ansteigt. Beim System Gold-Graphit würden die Dispersionswechselwirkungen über die Fadenbildung dominieren. Die Fadenbildung bei der Trennung von Haftpartnern hat er mit molekulardynamischen Simulationen gezeigt [GOE04a].

2.2.5 Diskussion der Haftkräfte

Modellrechnungen zu den vorgestellten Haftkräften ohne Materialbrücke sind für das Haftsystm Kugel-Platte und Kugel-Kugel gewichtskraftbezogen als Funktion des Partikeldurchmessers in Abb. 2-8 dargestellt. Die Kapillarkräfte dominieren die Haftung eines gedachten Staubpartikels über den gesamten Größenbereich, wenn die relative Luftfeuchte ausreichend hoch ist (vgl. Kap. 2.2.2). Bei Filtrationsprozessen, insbesondere bei der Heißgasfiltration,

spielt die Luftfeuchtigkeit eine untergeordnete Rolle, weshalb beim Abreinigen von Staubschichten die van der Waals Kräfte am stärksten sind.

Die van der Waals Kraft eines auf einer glatten Platte oder einer glatten Kugel mit $d = 200 \text{ nm}$ haftenden Staubpartikels ist im Größenbereich $d_p < 500 \text{ }\mu\text{m}$, mit dem Hamaker-Ansatz berechnet, bis zu sechsmal größer als die elektrostatische Kraft. Bei hohen Temperaturen können Staubpartikeln plastifizieren, wodurch sich die Kontaktstellen vergrößern und die van der Waals Haftkräfte deutlich ansteigen können (vgl. JKR- und DMT-Theorie in Kap. 2.2.1.3 und 2.2.1.4). Überschreitet die Betriebstemperatur der Filtration die Schmelztemperatur der Staubpartikeln, so bilden sich Schmelzbrücken aus. Werden sie als Kapillarkräfte interpretiert, können sie die Haftung dominieren. Dieses Betriebsverhalten kann für Filtermedien durch irreversible Einlagerung von geschmolzenen Stäuben problematisch sein, weshalb häufig unter der Schmelztemperatur filtriert und abgereinigt wird. Konsequenterweise liegt der Fokus dieser Arbeit in der Untersuchung der Haftung von Staubpartikeln auf Filtermembranen, verursacht durch van der Waals Wechselwirkungen.

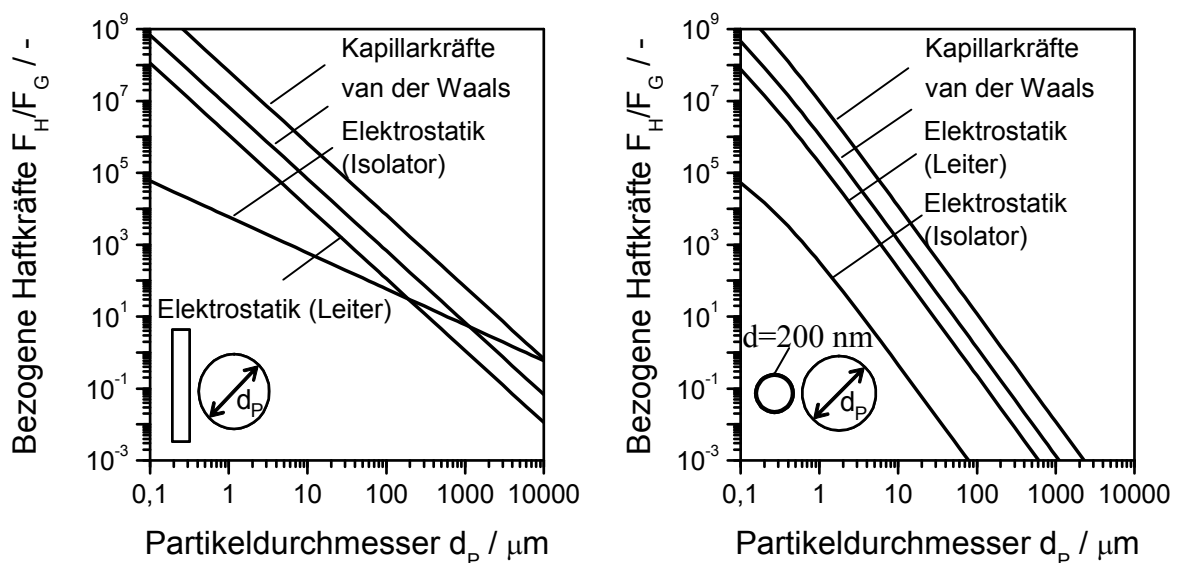


Abb. 2-8 Gewichtskraftbezogene Haftkräfte als Funktion des Partikeldurchmessers für die Haftpartner Kugel-Platte (links) und Kugel-Kugel (rechts). $\rho_p = 1498 \text{ kg/m}^3$, $A_{12} = 10 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $a_0 = 0,4 \text{ nm}$, $\theta = 0^\circ$, $\Phi = 20^\circ$, $\gamma_{lg} = 72,8 \text{ mN/m}$, $\epsilon_r = 1$, $U_K = 0,5 \text{ V}$, $\zeta_{\text{max}} = 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$

Der Einsatz von nanostrukturierten und hoch porösen Filtermedien scheint Erfolg versprechend. Die Modellrechnungen belegen, dass der Absolutwert aller Haftkräfte durch Substitution einer Platte mit einer Kugel als Haftpartner, hier als Membrankorn mit $d = 200 \text{ nm}$ gedacht, deutlich reduziert werden kann.

2.3 Die Oberflächenenergie als Mittel zur Bestimmung der Hamaker-Konstante

Van der Waals Wechselwirkungen, die Oberflächenenergie, die Adhäsionsarbeit und die Hamaker-Konstante stehen in einem funktionalen Zusammenhang, wie im Folgenden dargestellt wird. Zur quantitativen Betrachtung von van der Waals Haftkräften müssen sie bekannt sein.

2.3.1 Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Hamaker-Konstante

Die Begriffe Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung (auch Grenzflächenenergie bzw. -spannung genannt) beschreiben physikalische Effekte, die an den Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen Medien auftreten. Durch intermolekulare Wechselwirkungen (siehe Kap. 2.2.1.1) entstehen Kohäsionskräfte, die sich im Inneren eines Stoffes für Atome bzw. Moleküle durch die umgebenden Nachbaratome bzw. -moleküle ausgleichen. An der Ober- bzw. Grenzfläche des Stoffes sind diese nicht allseitig abgesättigt, weshalb eine Kraft entsteht, die ins Innere des Stoffes gerichtet ist. Im Gegensatz zur Kohäsionskraft beschreibt die Adhäsionskraft die Anziehung von Teilchen verschiedener Stoffe.

Die Adhäsionsarbeit pro Fläche W_{12} ist die reversible Energie, die benötigt wird, um zwei miteinander verbundene Flächen unterschiedlichen Materials 1 und 2 der Oberflächenenergie σ_{11} und σ_{22} im Vakuum vom Kontakt aus ins Unendliche zu trennen [ISR98]. Sind die Materialien gleich, wird entsprechend von der Kohäsionsarbeit gesprochen. Es gilt:

$$W_{12} = \sigma_{11} + \sigma_{22} - \sigma_{12} \quad (2-45)$$

σ_{12} ist die Oberflächenenergie der Grenzfläche von Material 1 und 2. Um eine neue Oberfläche einer Flächeneinheit zu bilden, müssen also zwei halbe Flächeneinheiten vom Kontakt ins Unendliche getrennt werden:

$$\sigma_{12} = \frac{W_{12}}{2} \quad (2-46)$$

Zur Abschätzung der Oberflächenenergie σ_{12} aus den Oberflächenenergien der reinen Materialien σ_{11} und σ_{22} kann folgende Gleichung herangezogen werden [ISR98]:

$$\sigma_{12} = \sigma_{11} + \sigma_{22} - 2 \cdot \sqrt{\sigma_{11} \cdot \sigma_{22}} = (\sqrt{\sigma_{11}} - \sqrt{\sigma_{22}})^2 \quad (2-47)$$

Unter Annahme von van der Waals Wechselwirkungen (siehe Gleichung (2-18)) ergibt sich die Interaktionsenergie, also die Adhäsionsarbeit zwischen zwei unendlich ausgedehnten Oberflächen:

$$W_{12} = \frac{\pi \cdot C_{\text{vdW}} \cdot \rho'_1 \cdot \rho'_2}{12 \cdot r^2} \quad (2-48)$$

Mit der Definition der Hamaker-Konstante aus Gleichung (2-19) und Gleichsetzen von Gleichung (2-46) und (2-48) steht die Oberflächenenergie mit der Hamaker-Konstante in folgendem Zusammenhang [ISR98]:

$$W_{12} = \frac{A_{12}}{12 \cdot \pi \cdot r^2} = 2 \cdot \sigma_{12} \quad (2-49)$$

Für zwei gleiche und ideale Oberflächen im Kontakt ist r nicht der Kontaktabstand a_0 , da aufgrund der Integration nach HAMAKER Oberflächenatome „verschmiert“ werden. Zudem ist das Lifshitz-Kontinuumsmodell, das Hamaker-Konstanten ähnlich dem Hamaker-Ansatz vorhersagt, nicht für atomare Abstände gültig [ISR98]. Aus einer molekularen Betrachtung heraus sowie unter der Annahme, dass die Oberflächen aus Atomen bzw. Molekülen in dichtester Kugelpackung vorliegen und im Kontakt stehen, kann r zu $r \approx a_0/2,5$ abgeschätzt werden [ISR98]. Gleichung (2-49) beschreibt unter diesen Voraussetzungen eine Methode, die Hamaker-Konstante aus der Oberflächenenergie abzuschätzen:

$$A_{11} \approx \sigma_{11} \cdot 24 \cdot \pi \cdot (0,165\text{nm})^2 \approx \sigma_{11} \cdot 2,053 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \quad (2-50)$$

2.3.2 Das Dreiphasengleichgewicht und die Youngsche Gleichung

Ein Flüssigkeitstropfen auf einer ideal glatten Feststoffoberfläche umgeben von einer Gasphase gibt durch seine Form und damit durch seinen Kontakt- bzw. Benetzungswinkel die herrschenden Verhältnisse an dieser Dreiphasengrenzlinie wieder [CHU95], [KWO99], [TAB77] (siehe Abb. 2-9).

Das Dreiphasengleichgewicht zwischen der Oberflächenenergie des Feststoffs σ_{sg} , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{lg} und der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff γ_{ls} wird mit der Youngschen Gleichung beschrieben [DOE94]:

$$\sigma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{ls}} + \gamma_{\text{lg}} \cdot \cos\theta \quad (2-51)$$

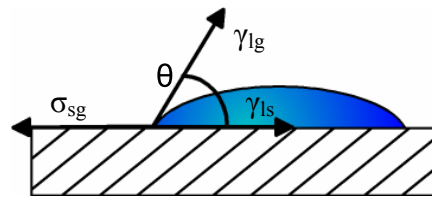


Abb. 2-9 Ausbildung des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens an der Dreiphasengrenzlinie fest – flüssig – gasförmig

Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto besser wird die Feststoffoberfläche mit dem Flüssigkeitstropfen benetzt. In Abhängigkeit des sich einstellenden Kontaktwinkels wird zwischen

- nicht benetzenden ($\theta > 90^\circ$)
- teilweise benetzenden ($0^\circ < \theta < 90^\circ$)
- und vollständig benetzenden ($\theta = 0^\circ$)

Flüssigkeiten unterschieden. Befindet sich die Phasengrenzlinie flüssig / gasförmig im Gleichgewicht, so wird vom statischen Kontaktwinkel gesprochen.

2.3.3 Interpretation der Oberflächenenergien

Neben dem unbekanntem, jedoch messbaren Kontaktwinkel θ ist auch die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff γ_{ls} unbekannt und muss durch Näherungsverfahren ermittelt werden. Die Oberflächenspannungen γ_{lg} der Testflüssigkeiten sind bekannt. Grundlage und Ausgangspunkt zur Bestimmung der Oberflächenenergien ist immer die Youngsche Gleichung (2-51). Im Folgenden werden nur die in dieser Arbeit benutzte Interpretation nach OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE und die Interpretation nach FOWKES ausführlicher vorgestellt. Die Verfahren nach ZISMAN [FOX52], [WU82], der „Equation of State“ [KWO99], nach WU [WU80] und das Acid-Base Verfahren nach OSS und GOOD [OSS88] sind in weiterführender Literatur zu finden.

Interpretation nach FOWKES

FOWKES nahm an, dass es zwei Beiträge zur Oberflächenenergie gibt, einen dispersen und einen spezifischen Anteil. Der disperse Anteil stellt den van der Waals Anteil dar, der spezifische Anteil die polaren Wechselwirkungen, verursacht durch Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen u. a. [GOE05]. In einem System, in dem nur Londonsche Dispersionswechselwirkungen vorhanden sind, ergibt sich die Grenzflächenspannung γ_{ls} aus dem geometrischen Mittel des dispersen und polaren Anteils:

$$\gamma_{ls} = \sigma_{sg} + \gamma_{lg} - 2 \cdot \sqrt{\sigma_{sg}^D \cdot \gamma_{lg}^D} \quad (2-52)$$

Die Verknüpfung der Gleichung (2-52) mit der Youngschen Gleichung (2-51) und Auflösung nach $\cos\theta$ folgt:

$$\cos\theta = 2 \cdot \sqrt{\sigma_{sg}^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_{lg}^D}} - 1 \quad (2-53)$$

Aus der Steigung dieser Geradengleichung kann der disperse Anteil der Oberflächenenergie des Feststoffs berechnet werden. Bei dieser Methode sollten die Testflüssigkeiten überwiegend aus dispersen Anteilen bestehen [KWO99].

Interpretation nach OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE

Ausgehend von FOWKES unterteilten OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE [OWE69] die Oberflächenenergie bzw. –spannung jeder Phase in einen polaren und einen dispersen Anteil [OWE69].

$$\gamma_{lg} = \gamma_{lg}^D + \gamma_{lg}^P \quad (2-54)$$

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sg}^D + \sigma_{sg}^P \quad (2-55)$$

Mit Gleichung (2-52) folgt aus dieser Betrachtung für die Grenzflächenspannung γ_{ls} :

$$\gamma_{ls} = \gamma_{lg} + \sigma_{sg} - 2 \cdot (\sqrt{\sigma_{sg}^D \cdot \gamma_{lg}^D} + \sqrt{\sigma_{sg}^P \cdot \gamma_{lg}^P}) \quad (2-56)$$

Aus Kontaktwinkelmessungen mit mindestens zwei Testflüssigkeiten mit bekanntem polaren und dispersen Anteil der Oberflächenspannung kann aus folgender Gleichung, die analog durch Einsetzen von Gleichung (2-56) in die Youngsche Gleichung (2-51) entsteht, der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie des Feststoffs bestimmt werden:

$$\frac{(1 + \cos\theta) \cdot \gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^D}} = \sqrt{\sigma_{sg}^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^P}{\gamma_{lg}^D}} + \sqrt{\sigma_{sg}^D} \quad (2-57)$$

3 Experimentelle Methoden und Materialien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien und die Messtechniken zur Herstellung von Nanomembranen werden in Kap. 3.1 behandelt. Die weiterentwickelten Methoden zur Strukturanalyse von Nanomembranen werden ausführlich in Kap. 3.2 erläutert. Die Dilatometrie zur Abschätzung der Sinterparameter von Nanomembranen wird in Kap. 3.3 erwähnt. Festigkeitsmessungen mit dem Nanoindenter wurden in dieser Arbeit nur am Rande an ausgewählten Nanomembranen gemacht, weshalb die Methode in Kap. 3.4 nur kurz behandelt wird (weiterführende Literatur siehe z. B. [FIS04]). Die Haftkraftmessung mit der Zentrifugenmethode wird in Kap. 3.5 beschrieben. Die verwendeten Modellstaubpartikeln für die Haftkraftmessungen werden in Kap. 3.6 vorgestellt und charakterisiert. Um die Haftkräfte von unterschiedlichen Staubpartikel–Nanomembran Stoffkombinationen vergleichbar zu machen und für Modellrechnungen, wurden die Hamaker-Konstanten der verwendeten Materialien über die Messung der Oberflächenenergien bestimmt. Die Vorbereitung der Materialien und die Kontaktwinkelmessung behandelt Kap. 3.7.

3.1 Herstellung der Nanomembranen

Die Nanomembranen wurden als Beschichtung im Labormaßstab durch Filtration gasgetragener, keramischer, nanoskaliger Membrankörner auf keramischen Substraten hergestellt (siehe Abb. 3-1). Bei dem Substrat handelt es sich um eine poröse, kornkeramische Filterrönde eines konventionellen Heißgasfilters. Die meist in Pulverform erhältlichen Membrankörner wurden in einem organischen Suspensionsmittel dispergiert. Diese Suspension wurde mittels einer Zweistoffdüse zerstäubt und anschließend getrocknet, wodurch die Membrankörner ohne starke Agglomerationsneigung und damit Größenwuchs in die Gasphase überführt werden konnten. Die Filtration erfolgte an der Laborfiltrationsanlage RT-LISA, wo anhand des Druckverlusts über dem Substrat der Aufbau der Nanomembran verfolgt wurde. Zur mechanischen Verfestigung wurden die Nanomembranen mit dem Substrat gesintert (siehe Abb. 3-1).

Neben der Korngrößenverteilung in Suspension bei konstanter Feststoffkonzentration wurde die Filtrationsgeschwindigkeit variiert. Höhere Filtrationsgeschwindigkeiten können der Theorie zufolge kompaktere Strukturen hervorrufen [MEA83]. Der Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit als Variationsparameter auf die Struktur der Nanomembranen wurde zwischen 2,5 und 8,75 cm/s für je zwei verschiedene Korngrößenverteilungen ausgewählter Al_2O_3 -Nanopartikeln untersucht (siehe Kap. 4.1).

Durch das Sintern wachsen große Membrankörner auf Kosten der Kleineren, wodurch sich die Korngröße, die Porengröße und die Porosität merklich ändern können. Der Einfluss der Sintertertemperatur T_S und der Sinterhaltedauer t_H auf die Struktur wurden ebenfalls an ausgewählten Nanomembranen in Kap. 4.2 untersucht.

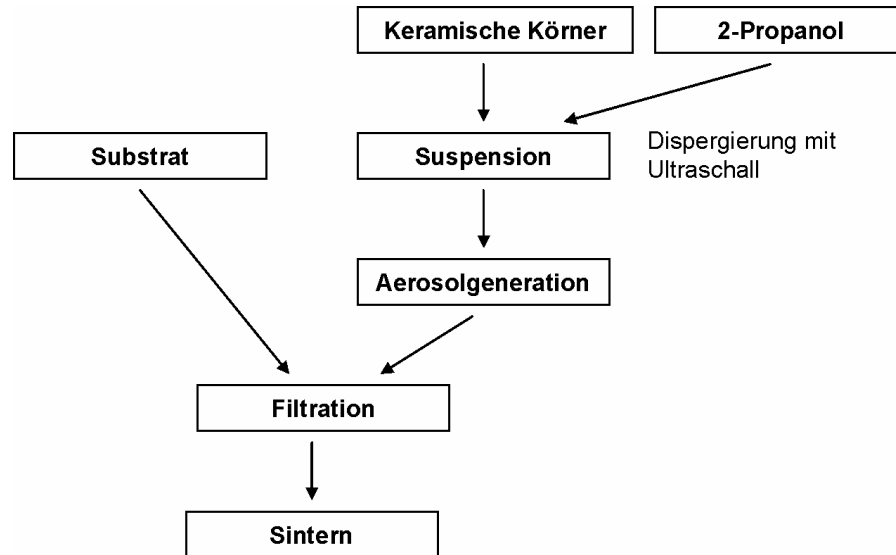


Abb. 3-1 Schema der Herstellung von Nanomembranen als Beschichtung auf keramischen Substraten

3.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Suspensionen

In dieser Arbeit wurden kommerzielle, keramische, nanoskalige Partikeln aus Al_2O_3 und TiO_2 als Membrankörner verwendet. Nanopartikeln sind in stabilisierten Suspensionen mit gemahlene Korngrößen unter 100 nm z. B. als Aerosdisp. W630x von der Fa. Degussa AG verfügbar. Das in diesem Fall wässrige Suspensionsmittel wurde durch Zentrifugation (Ultrazentrifuge Sorvall Discovery 90 SE und Titanrotor T-890, siehe Kap. 3.5.2) und Redispergierung des Filterkuchens mit Ultraschall (Ultraschallfinger UP 50 H, Fa. Hielscher Ultrasonics GmbH) gegen leichtflüchtiges 2-Propanol getauscht. Die mittleren Ausgangskorngrößen zur Herstellung von Al_2O_3 Nanomembranen wurden zwischen 100 nm und 1,2 μm variiert. Die mittleren Korngrößen der TiO_2 Nanomembranen schwankten zwischen 200 und 760 nm. In Vorversuchen hatte sich eine Feststoffkonzentration von 2 g/l zur langzeitstabilen Aerosolgeneration als geeignet herausgestellt, die für alle verwendeten Suspensionen beibehalten wurde.

Die Korngrößenverteilung in Suspension wurde mit dynamischer Lichtstreuung / PCS (LB-500, Fa. Horiba GmbH) für Membrankörner kleiner 250 nm und mit statischer Lichtstreuung

(LA-920, Fa. Horiba GmbH) für Korngrößen größer als 250 nm gemessen. Die gemessenen Korngrößenverteilungen sind in Abb. 3-2 und Abb. 3-3 dargestellt.

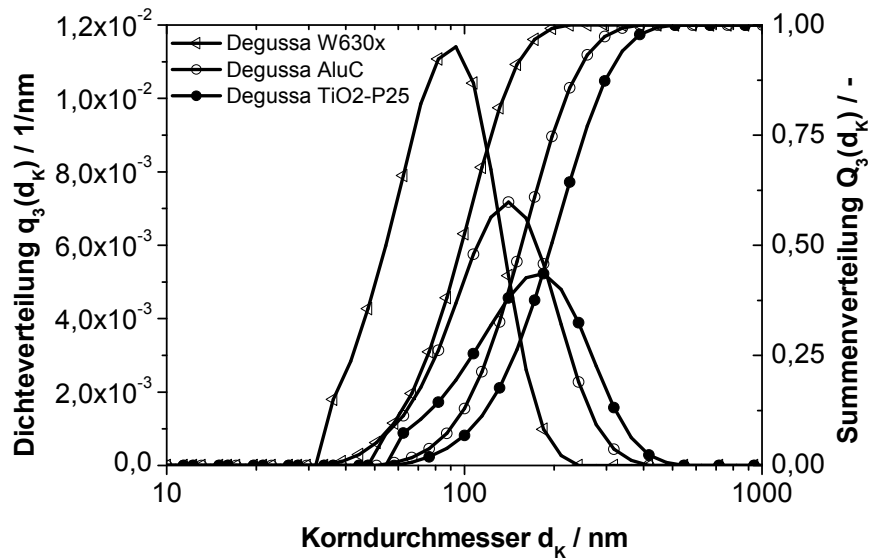


Abb. 3-2 Dichte- und Summenverteilung der verwendeten Membrankörner, gemessen mit PCS

Erwartungsgemäß hat W630x die kleinste mittlere Korngröße von Al_2O_3 mit knapp unter 100 nm, gefolgt von AluC mit ca. 160 nm und dem TiO_2 mit der Bezeichnung TiO2-P25, ebenfalls von der Fa. Degussa AG und einer mittleren Korngröße von ca. 200 nm. Die Al_2O_3 Suspensionen haben einen parallel verschobenen Verlauf der Summenverteilung, was auf die gleiche Verteilungsbreite schließen lässt. Das TiO_2 Pulver weist einen höheren Feinanteil auf.

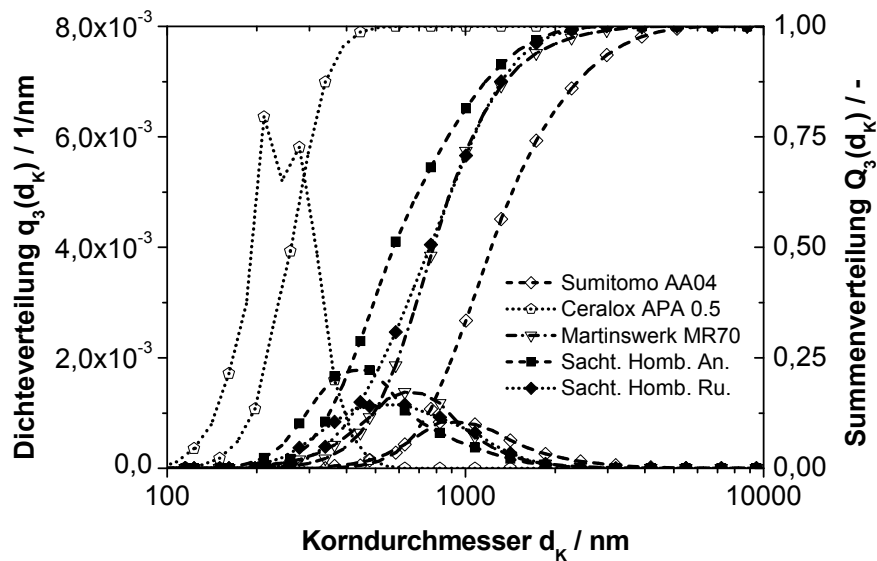


Abb. 3-3 Dichte- und Summenverteilung der verwendeten nanoskaligen Membrankörner, gemessen mit statischer Lichtstreuung

Die in Abb. 3-3 dargestellten Korngrößenverteilungen sind nanoskalig, nur das Pulver AA04 der Fa. Sumitomo besitzt einen höheren Grobanteil. Die Korngrößenverteilungen der beiden Hombitan TiO_2 Pulver der Fa. Sachtleben unterscheiden sich nur geringfügig. Der größte Unterschied liegt in der metastabilen Anatas- bzw. thermodynamisch stabilsten Rutil-Phase der Hombitane. Während alle Al_2O_3 Pulver mit Korngrößen über 200 nm in der thermodynamisch stabilsten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase vorliegen, ist die Phase der AluC und W630x Membrankörner die metastabile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase. Zusammenfassend sind die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Membrankörner in Tab. 3-1 aufgelistet.

Tab. 3-1 Bezeichnung, Kristallstruktur und charakteristische Größen der Ausgangssuspensionen zur Herstellung von Nanomembranen

Bezeichnung	Hersteller	Material	$d_{k/50,3}$ / nm	$s_K/d_{K50,3}$ / -
W630x	Degussa AG	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **)	97,6	0,355
AluC	Degussa AG	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ **)	155,5	0,377
APA 0.5	Sasol Inc.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ **)	260,0	0,261
MR70	Martinswerk GmbH	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ **)	781,2	0,637
AA04	Sumitomo Corp.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ **)	1221,6	0,699
TiO2-P25	Degussa AG	TiO_2 Anatas / Rutil 80 / 20 *)	195,9	0,400
HOMBAN	Sachtleben GmbH	TiO_2 Anatas **)	574,5	0,704
HOMBRU	Sachtleben GmbH	TiO_2 Rutil **)	760,0	0,549

*) Schriftenreihe Fine Particles, Nummer 80, Titandioxid P 25 Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen, Degussa AG (Hrsg.)

**) Herstellerangaben

3.1.2 Charakterisierung der Substrate

Die Substrate wurden im Hinblick auf eine technische Anwendung der Nanomembranen als Beschichtung kornkeramischer Filterkerzen ausgewählt. Es sind planare Filterronden des Filterkerzentyps DIA Schumalith 3-20 der Fa. Pall Filtersystems GmbH mit den Abmessungen 3,6 x 45 mm (Höhe x Durchmesser) und bestehen aus drei porösen Schichten:

- einem grobkörnigen SiC-Träger, ca. 3,3 mm dick
- einer Zwischenlage aus größeren Mullitkörnern, ca. 50 – 100 μm dick
- und einer feinkörnigeren Mullitlage als Filtrationsoberfläche, ca. 200 μm dick

Eine ESEM-Aufnahme des Substratquerschliffs ist in Abb. 3-4 dargestellt. Darin sind der grobkörnige SiC-Träger und die feinkörnigeren Mullitbeschichtungen gut erkennbar.

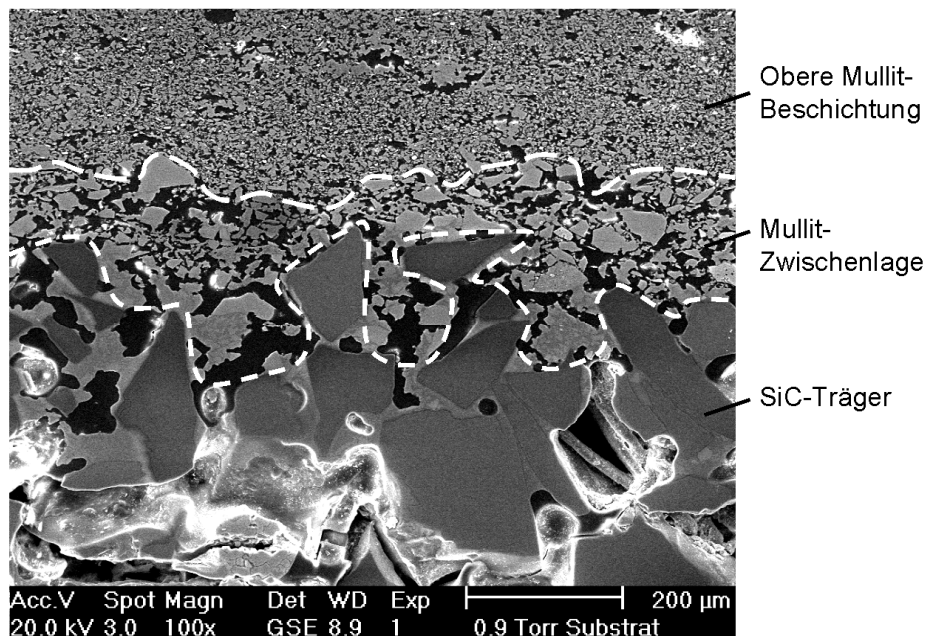


Abb. 3-4 ESEM-Aufnahme eines Substratquerschliffs mit dem SiC-Träger, der Mullit-Zwischenlage und der oberen Mullitbeschichtung

Die Flächenporosität der oberen Mullitbeschichtung liegt bei ca. 0,5 ($\epsilon_A = 0,491 \pm 0,032$; bestimmt mittels Strukturanalyse). Die mittlere Korngröße der Substratoberfläche beträgt $d_{K/50,3} = 12 \mu\text{m}$ (siehe Kap. 4.3.2 und Abb. 4-25). Die Substrate sind temperaturstabil bis 1250 $^{\circ}\text{C}$. Bei höheren Temperaturen erweicht der zur Verfestigung eingesetzte Binder.

3.1.3 Aerosolgeneration, Filtration und Aerosolmesstechnik

Die Beschichtung der Substrate wurde an der ITC-TAB Laboranlage RT-LISA durchgeführt (siehe Kap. 8.3.3). Die Substrate wurden mit Moosgummidichtungen belegt und durch Verspannen über den Klemmring des Filterhalters abgedichtet. Die kreisförmige Beschichtungsfläche hat einen Durchmesser von 32 mm. Eine Pumpe saugt einen konstanten Volumenstrom, eingestellt und gemessen mit einem Laminar Flow Element, durch das Substrat. Der Volumenstrom wird mit einem Mass Flow Controller geregelt. Der Differenzdruck Δp wird über dem Substrat mit einer Druckmessdose bestimmt und während der Beschichtung kontinuierlich aufgezeichnet.

Zur Erzeugung des Aerosols wurde der Aerosolgenerator AGF2.0Z der Fa. Palas GmbH verwendet. Die Suspension wird mit einer extern mischenden Zweistoffdüse mit Luft als Trägergas zerstäubt. Über den Luftvordruck wird sowohl der Aerosolvolumenstrom als auch der Suspensionsdurchsatz eingestellt. Über die Mikrometerschraube der Zweistoffdüse kann das Luft- zu Suspensionsverhältnis gesteuert werden. Die zerstäubten Suspensionströpfchen werden tangential in einen Zyklon geleitet, wo Tröpfchen größer als 2 μm durch die Fliehkräfte abgeschieden werden. Eine nachgeschaltete Beheizung entlang der Flugstrecke der Partikeln, temperiert auf 90 °C, sorgt für eine vollständige Verdampfung des leichtflüchtigen 2-Propanols. Der Aerosolvolumenstrom wird im Überschuss gefahren, damit für die parallel betriebene Membranherstellung und Aerosolmessung immer eine ausreichende Menge zur Verfügung steht.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen im Aerosol wurden abhängig vom Größenbereich der zu messenden Nanomembrankörner zwei verschiedene Messgeräte eingesetzt: ein Laserstreulichtspektrometer LAS-X des Herstellers P.M.T. GmbH mit 16 Messkanälen und einem Messbereich zwischen 100 und 7500 nm und ein DMPS, bestehend aus einem Kaskadenimpaktor, einem Neutralisator, einem DMA und einem CPC mit einem Messbereich zwischen 10 und 980 nm und 44 Kanälen (vgl. [WIN91]). Sowohl zum Schutz der Messgeräte gegen Partikelablagerungen als auch zur Einhaltung der Koinzidenzgrenzen wurden drei Verdünnungsstufen des Typs VKL-10 der Fa. Palas GmbH vorgeschaltet. Jede Verdünnungsstufe soll das eingehende Aerosol um den Faktor 10, also insgesamt um Faktor $U_{\text{ges,th}} = 1000$, verdünnen. Der experimentell nachgemessene Verdünnungsfaktor von $U_{\text{ges,exp}} = 1400$ bei einem Betriebsvordruck von $p_{\text{vor}} = 2,5$ bar liegt erheblich über dem angegebenen Verdünnungsfaktor (siehe Kap. 8.3.4).

3.1.4 Sintern der Nanomembranen

Die Nanomembranen wurden schließlich zur Erhöhung der Festigkeit in einem Hochtemperaturofen HT 12/16 der Fa. Nabertherm GmbH isotherm über eine definierte Haltedauer gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlungsraten betragen jeweils 300 °C/h und wurden nicht variiert. Die Sintertemperaturen T_S und Sinterhaltedauern t_H der Nanomembranen wurden aus Literaturdaten und experimentell aus Dilatometermessungen kompaktierter Al_2O_3 und TiO_2 Pellets (siehe Kap. 4.2.1) ermittelt.

3.2 Strukturanalyse der Nanomembranen

Die Korngrößenverteilung in den gesinterten Nanomembranen ist von zentraler Bedeutung für die Haftung von Staubpartikeln. Sie wurde aus elektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen, die in dieser Arbeit mit dem ESEM angefertigt wurden, durch Vermessung der Membrankörner bestimmt. Die Vorgehensweise wird im folgenden Kapitel 3.2.1 vorgestellt.

Die Schichtdicke, die Porosität und die Porengrößenverteilung wurden aus elektronenmikroskopischen Querschliffaufnahmen der Nanomembranen ermittelt. Bedingt durch die hohe Porosität der Nanomembranen und die sehr dünne Beschichtung auf dem Substrat sind insbesondere die Porosität und Porengrößenverteilung mit gängigen Verfahren, wie der Quecksilberporosimetrie, nicht zu erhalten. Die fragile Struktur könnte während der Quecksilberintrusion zerstört werden. Zudem dominieren die wesentlich größeren Poren des Substrats die gesamte Porengrößenverteilung. In dieser Arbeit wurde das von SCHMIDT [SCM91] vorgestellte Verfahren zur Querschliffpräparation von Staubkuchen für die Nanomembranen weiterentwickelt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen müssen bei wesentlich höheren Vergrößerungen gemacht werden, weshalb die präparierte Querschlifffläche äußerst glatt und die Nanomembrankörner freigeätzt sein müssen. Die Präparationstechnik und die Analysemethode von Querschliffen der Nanomembranen werden in Kapitel 3.2.2 erläutert.

3.2.1 Bildanalytische Bestimmung der Korngrößenverteilungen

Die Korngrößenverteilungen gesintertter Nanomembranen wurden anhand des Krumbeinschen Durchmessers als längste Sehne durch die Projektionsfläche eines Korns ermittelt (vgl. [VDI3491]). Aus ESEM-Oberflächenaufnahmen wurden mindestens 1000 vollständig identifizierbare Membrankörner ausgewertet und in volumengewichtete Summen- und Dichteverteilungen $Q_3(d_K)$ bzw. $q_3(d_K)$ klassiert. Eine definierte Messrichtung wurde stets eingehalten.

Als Hilfsmittel wurde das Programm LINCE (entwickelt am Institut für Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe der TU Darmstadt) benutzt.

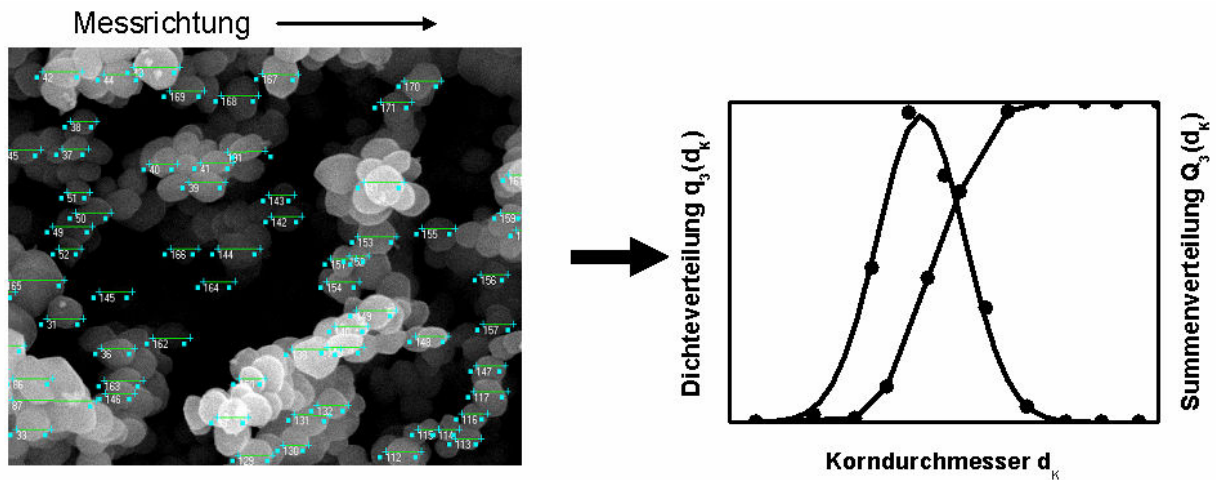


Abb. 3-5 Bestimmung der Korngrößenverteilung von Nanomembranen aus ESEM-Oberflächenaufnahmen mit dem Krumenbeinschen Durchmesser als Äquivalentdurchmesser

Zur Beschreibung der Verteilungsbreite kann einer der Dispersionsgrade herangezogen werden. Hier wird der Dispersionsgrad DG4 verwendet, der wie folgt definiert ist:

$$DG4 = \frac{d_{K/75,3}}{d_{K/25,3}} \quad (3-1)$$

Es gilt: $DG4 < 1,2$ monodispers, $1,2 < DG4 < 1,7$ quasimonodispers, $DG4 > 1,7$ polydispers [VDI3491]

3.2.2 Strukturparameter aus Querschliffanalysen der Nanomembranen

Die Strukturanalyse von Membranquerschliffen ist sehr aufwändig. Mit der hier beschriebenen Methode ist jedoch ein nahezu vollständiger Satz an Strukturparametern zur Charakterisierung der Nanomembranen zugänglich. Schichtdicken, Porengrößenverteilungen und Porositäten der Nanomembranen können mit dieser Methode gleichzeitig und an nahezu beliebigen Stellen in den Nanomembranen ermittelt werden.

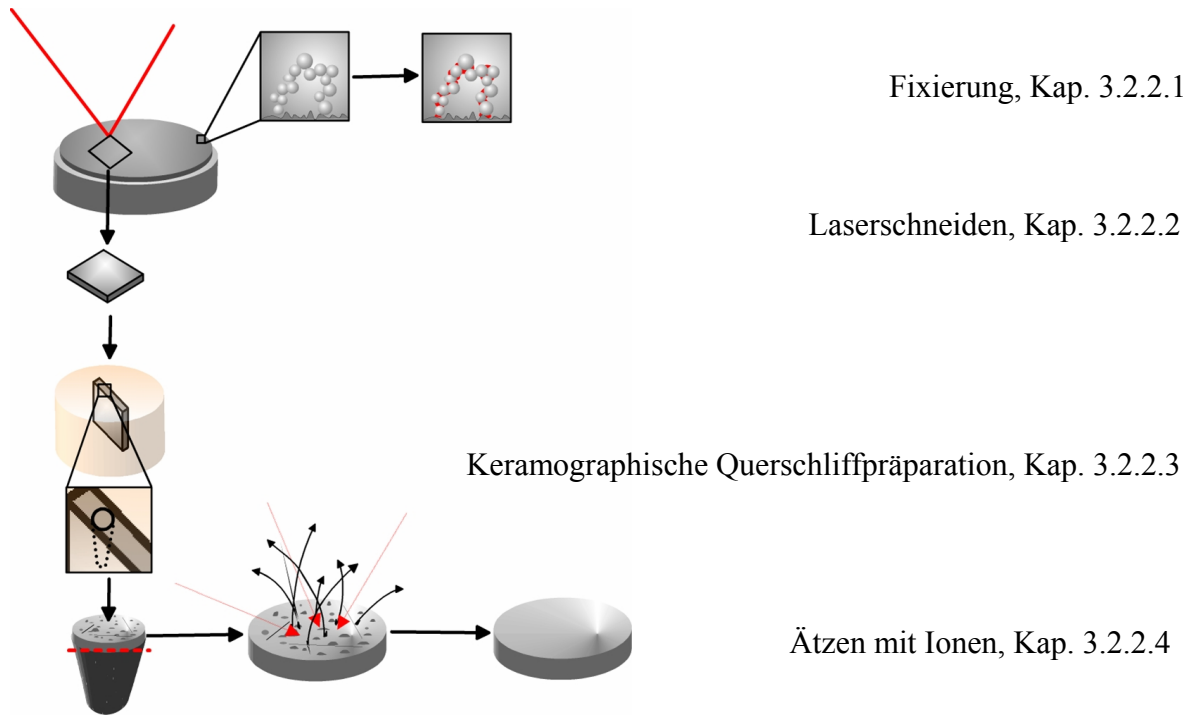


Abb. 3-6 Schematische Darstellung der Präparationsschritte zur Herstellung von Membranquerschliffen

Auf die einzelnen Präparations- und Analyseschritte (siehe Abb. 3-6) wird in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen.

3.2.2.1 Fixierung

Vor der Einbettung der fragilen Nanomembran in ein Gießharz muss die Struktur der Nanomembran stabilisiert werden. Die mechanische Stabilisierung erfolgte durch die Fixierung der Struktur mit Cyanacrylat in einer speziellen Cyanacrylat-Fixierungsanlage (siehe Abb. 3-7).

Das nanobeschichtete Substrat befindet sich im Probenhalter (2) und wird von einem befeuchteten Stickstoffstrom durch die Befeuchtungsstrecke (I) über 20 Minuten durchströmt. Durch das ansteigende Temperaturprofil in der Befeuchtungsstrecke wird Kondensation des Wasserdampfs auf der Probe vermieden. Nach der definierten Befeuchtung der Probe wird ein trockener Stickstoffstrom (II) durch ein Verdampfungsgefäß, das ca. 1 ml Cyanacrylat (Loctite 401, Fa. Henkel KGaA) enthält, geleitet. Das verdampfte Cyanacrylat im Stickstoff wird ebenfalls zur Vermeidung von Kondensation entlang eines ansteigenden Temperaturprofils zur Probe über 30 Minuten transportiert. In Anwesenheit des adsorbierten Wassers in der Probe polymerisiert das Cyanacrylat aus und fixiert somit die Struktur. Die Fixierung findet be-

vorzuzug an den Schwachstellen, also in den Zwickeln der Nanomembran statt, da hier der Dampfdruck des Wassers und Cyanacrylats am höchsten ist.

Der Befeuchtungs- und Fixierungsschritt wird einmal wiederholt. Anschließend wird mit einem Tropfen Wasser am Rand der Nanomembran das Fixierungsergebnis überprüft. Spreitet der Tropfen, so ist die Struktur nicht ausreichend fixiert und die Fixierung muss gegebenenfalls noch einmal wiederholt werden.

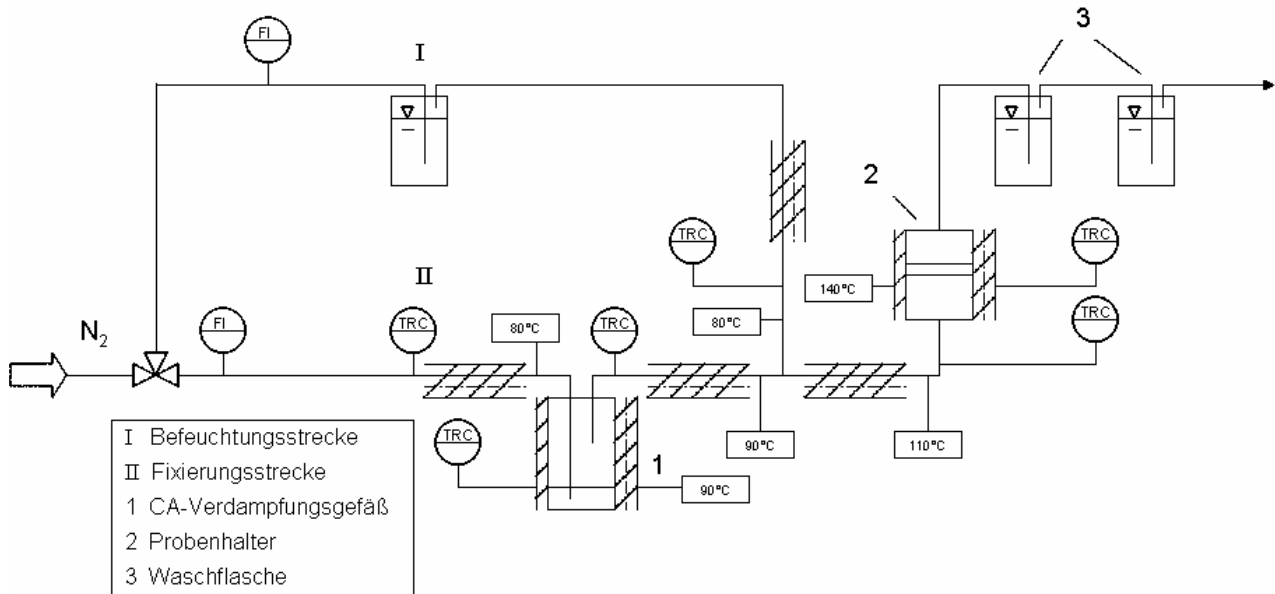


Abb. 3-7 Fließbild der Cyanacrylat-Fixierungsanlage

3.2.2.2 Laserschneiden

Zur Strukturanalyse und insbesondere zur Haftkraftmessung war es notwendig, die Filterronde in Segmente zu unterteilen. Daher wurde die Nanomembran nach der abgeschlossenen Herstellung in vier Segmente mittels Laserschmelzschnitten zerteilt (Festkörperlaser, Fa. Trumpf). Stickstoff mit einem Druck von 6 bar diente zum Austragen der Schmelze aus der Schnittlinie. Die Proben wurden von der Rückseite des Substrats geschnitten, um eventuelle Beschädigungen der Nanomembranen zu vermeiden. Ein Segment hatte die Abmessungen von 10,8 mm x 10,8 mm x 3,5 mm, um es in den Probenträger zur Haftkraftmessung einbringen zu können (siehe Kap. 3.5.2).

3.2.2.3 Keramographische Querschliffpräparation

Nach der Fixierung und Zerteilung der Proben wurde je ein Segment in sehr niedrig viskoses Epoxidharz (R1164, Agar Low Viscosity Resin Hard, Fa. Agar Scientific) eingebettet. Das aus drei Komponenten bestehende Harz wurde in einem auf 60 °C temperierten Wasserbad gemischt und anschließend über ein Druckgefäß bei 300 mbar Unterdruck über einen Schlauch in eine zylindrische Form mit dem sich darin befindenden Segment gesaugt. Das Segment wurde vom Epoxidharz infiltriert, wobei das Vakuum 20 Minuten aufrecht erhalten wurde, damit alle Luftblasen aus dem Harz entweichen konnten. Anschließend wurde die Probe in einem Ofen bei 70 °C für zwei Tage ausgehärtet.

Zur Querschliffpräparation mussten die ausgehärteten Proben keramographisch bearbeitet werden. Dazu wurde eine automatische Schleifmaschine des Typs Jean Wirtz Phönix 4000 verwendet. Die Schleifscheiben und Poliertücher wurden nach dem in Tab. 3-2 angegebenen Präparationsverfahren gewechselt, das nur ansatzweise an die empfohlenen keramographischen Präparationsschritte poröser Keramiken angelehnt ist (siehe [PET94]).

Tab. 3-2 Auflistung der Schleif- und Polierschritte zur Herstellung von Querschliffen

Schleif- / Poliermittel	Druck [bar]	Drehzahl [1/min]	Schmiermittel	Zeit [min]
75 µm Scheibe	2,0	150	viel Wasser	30
40 µm Scheibe	1,4	150	viel Wasser	20
20 µm Scheibe	1,5	150	viel Wasser	40
15 µm R-Tuch	1,7	150	15 µm Susp. *)	20
6 µm R-Tuch	1,7	150	6 µm Susp. *)	15
3 µm R-Tuch	1,7	150	3 µm Susp. *)	15
1 µm R-Tuch	1,7	150	1 µm Susp. *)	3

*) Hersteller: Fa. Struers GmbH

3.2.2.4 Ätzen mit Ionen

Die erzielte Qualität der Querschliffe nach dem Schleifen und Polieren ist zur Darstellung einzelner Nanopartikel in der Epoxidharzmatrix nicht ausreichend. Insbesondere bei den erforderlichen hohen Auflösungen im REM sind die Inhomogenitäten der polierten Oberfläche zu stark ausgeprägt. Daher musste die polierte Seite der Querschliffe geglättet und die Nanopartikel frei geätzt werden. Dazu wurde ein Präzisions-Ionenpoliersystem (PIPS), Modell 691 der Fa. Gatan Inc. benutzt, das üblicherweise zur Präparation von TEM-Proben verwendet wird. Anlagenbedingt müssen die Proben einen Durchmesser von 3 mm haben, wes-

halb mit einem Hohlbohrer ($\varnothing_i = 3 \text{ mm}$) Zylinder der benötigten Geometrie aus der Querschleifform präpariert wurden. Zur Einhaltung der erforderlichen Höhe eines solchen Zylinders wurden sie auf 80 bis 200 μm Dicke geschliffen. Die Zylinder wurden mit der polierten Seite zu den zwei Ionenquellen des PIPS eingesetzt und mit Ionen bestrahlt.

3.2.2.5 Quantitative Bildanalyse

Die Bildaufnahme der Nanomembranquerschliffe ist mit gewöhnlichen REM nicht möglich. Die dazu notwendige Besputterung mit Kohlenstoff, Gold und selbst mit Platin führt dazu, dass der Elektronenstrahl abgeschwächt wird und der sehr geringe Materialkontrast der Nanopartikeln in der Epoxidharzmatrix zur Bildgebung nicht mehr ausreicht. Zudem führt die Insel- und Strukturbildung der Sputterschicht zu Fehlinterpretationen bei der Bildanalyse (siehe Abb. 3-8).

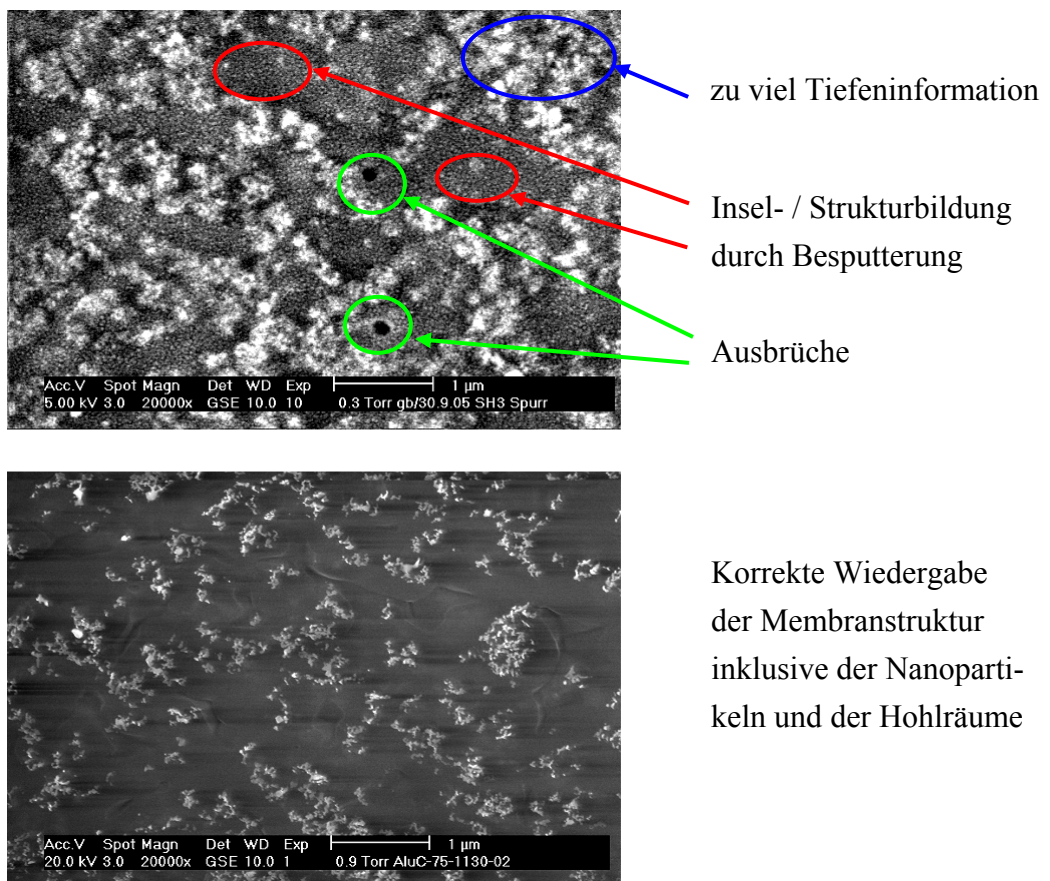


Abb. 3-8 Nanomembranquerschliff einer keramographisch bearbeiteten Probe mit anschließender Besputterung (oben) und einer keramographisch bearbeiteten und ionengeätzten Probe ohne Besputterung (unten)

Die Besputterung der Querschliffe kann durch Aufnahmen im ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope, XL 30 ESEM-FEG, Fa. Philips) umgangen werden. Das ESEM kann sowohl im Hochvakuumbetrieb wie ein gewöhnliches REM, als auch bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken betrieben werden (vgl. [DAN88]). Die Wassermoleküle leiten die Sekundärelektronen zum Detektor. Folgende Betriebsbedingungen wurden für die Aufnahmen eingestellt:

- Arbeitsabstand 10 mm
- Beschleunigungsspannung 20 kV
- Wasserdampfpartialdruck 1 Torr
- Detektor Sekundärelektronen im H₂O-Modus (GSE)

Die Querschliffaufnahmen wurden einer quantitativen Bildanalyse zur Bestimmung der Schichtdicke, der Porosität und der Porengrößenverteilung unterzogen. Dazu wurde das Bildbearbeitungsprogramm Digitrace V 2.28 der Fa. Imatec GmbH mit einem angepassten Makro zur schnellen und hochwertigen Binarisierung der Bilder verwendet.

Zur Bestimmung der Schichtdicke der Nanomembranen ΔL_2 wurden vertikale, parallele Linien in vergleichsweise niedrig vergrößerte Querschliffaufnahmen gelegt (1000 fache Vergrößerung), welche von der oberen Kante Einbettmasse–Nanomembran bis zur unteren Kante Nanomembran–Substrat reichen (siehe Abb. 3-9).

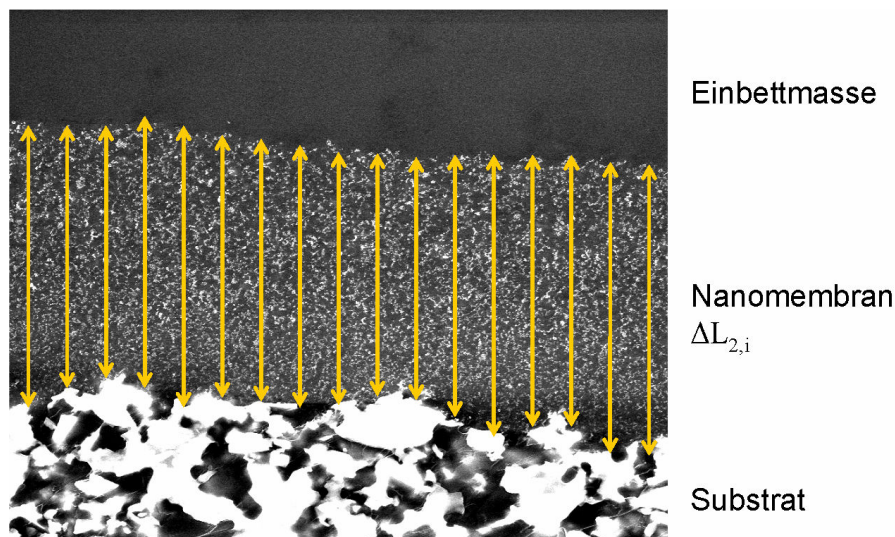


Abb. 3-9 Querschliffaufnahme einer eingebetteten Nanomembran zur Vermessung der Schichtdicke ΔL_2

Ihre absoluten Längen sind über den ESEM-Skalierungsbalken festgelegt. Die Linien wurden zu einer mittleren Schichtdicke ΔL_2 zusammengefasst:

$$\Delta L_2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \Delta L_{2,i}}{n} \quad (3-2)$$

Zur Analyse der Porengrößen der Nanomembranen wurden horizontale, parallele Sehnen in eine Querschliffaufnahme mit höherer Vergrößerung gelegt (10000 fache Vergrößerung), die bei einem Schwarz-Weiß-Übergang, also Porenraum–Membrankorn, unterbrochen sind. Mit der Skalierung über den ESEM-Balken ist ebenfalls ihre Länge bestimmbar. Ein selbst geschriebenes Analysenmakro wertet die Sehnenlängen und die Flächenporosität der binarisierten Bilder aus. Die Flächenporosität ε_A ist der Anteil der schwarzen Pixel an der gesamten Anzahl der Bildpixel. Die Flächenporosität des Querschliffs ist äquivalent zur Volumenporosität der Nanomembran, wenn die Membrankörner als Zufallspackung vorliegen (vgl. [LOE92]). Diese Annahme ist bei den hier hergestellten Nanomembranen nicht zwangsläufig gültig, da insbesondere durch das Sintern lokal strukturelle Inhomogenitäten auftreten können. Daher wurde in dieser Arbeit bewusst auf die Interpretation der Flächenporosität als Volumenporosität der Nanomembranen verzichtet.

Der Abstand der Sehnen betrug immer vier Pixel. Somit war ein guter Kompromiss zwischen der Bildauflösung und einer statistisch abgesicherten Anzahl an Sehnen gegeben. Die Porengrößenverteilung wurde anhand der relativen Häufigkeit und der Summenhäufigkeit der Sehnenlängen ausgedrückt (siehe Abb. 3-10), wobei eine Klassierung mit einem geometrischen Gruppierungsmodul von $\sqrt[10]{10}$ mit 25 Klassen verwendet wurde (vgl. z. B. [EXN72]).

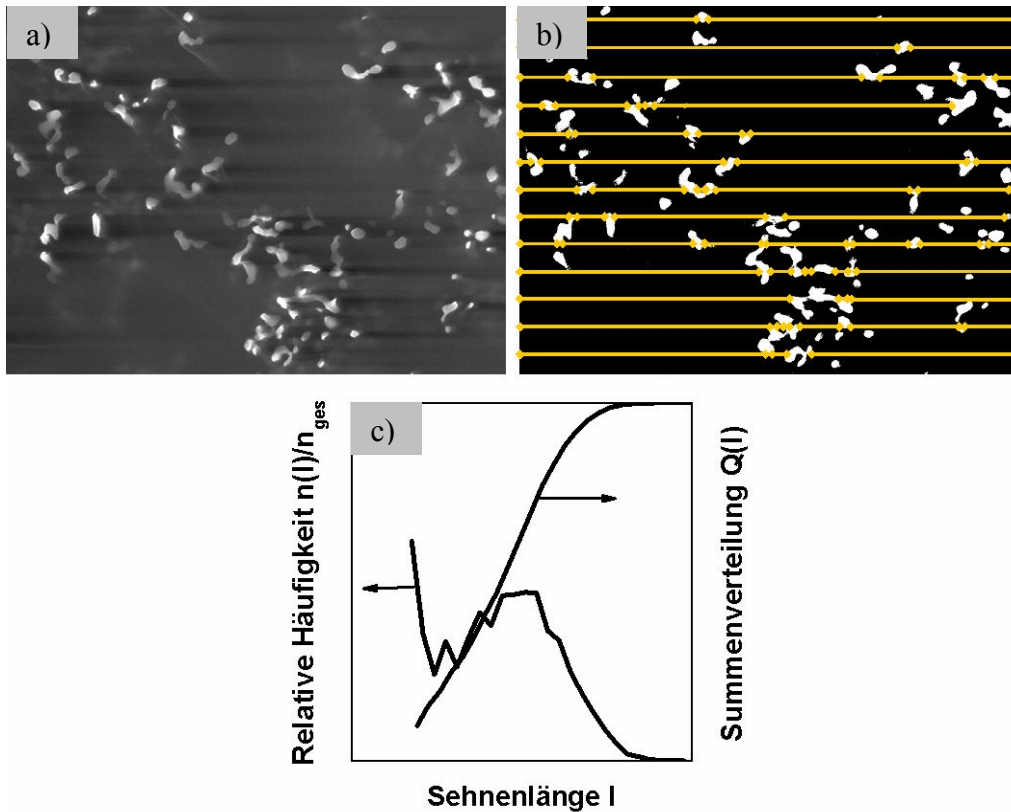


Abb. 3-10 ESEM-Aufnahme eines Querschliffs der Nanomembran (a), das binarisierte Bild mit den Schnittsehnen (b) und die klassierten Sehnenlängen (c)

3.3 Dilatometrie

Dilatometrien an ausgewählten nanoskaligen Al_2O_3 und TiO_2 Pulvern wurden zur Abschätzung der Sinterparameter, also der Sintertemperatur und der Haltedauer, der Nanomembranen gemacht. Dabei wurden die relativen thermischen Längenänderungen $\Delta H(T)/H_0$ von kompaktierten Al_2O_3 - und TiO_2 -Pellets mit einem DIL 402 C der Fa. Netzsch GmbH an synthetischer Luft mit einem Al_2O_3 -Probenhalter gemessen. Die Pellets wurden durch Vorgranulierung in einer Präzisionshydraulik-Pressen der Fa. Paul Otto Weber GmbH bei einem Pressdruck von 45 MPa und anschließender Verpressung zum Pellet bei 50 MPa hergestellt. Die Al_2O_3 -Pellets bestanden aus Degussa AluC Nanopulver und ein TiO_2 -Pellet wurde aus Degussa TiO₂-P25 Nanopulver gefertigt (Korngrößen und Phasenzusammensetzung siehe Tab. 3-1). Die experimentellen Daten sind in Tab. 3-3 zusammengefasst.

Tab. 3-3 Herstellungs- und Versuchsbedingungen der Dilatometrien für die untersuchten Al₂O₃- und TiO₂-Pellets

Pellet	AluC (1)	AluC (2)	TiO ₂ -P25
Pressdruck Vorgranulierung [MPa]	45	45	45
Ø des Pellets [mm]	6,59	6,59	6,59
Länge H ₀ des Pellets [mm]	8,670	8,062	4,594
Pressdruck des Pellets [MPa]	50	50	50
Phasenzusammensetzung	γ-Al ₂ O ₃ *)	γ-Al ₂ O ₃ *)	80 % Anatas 20% Rutil *)
Primärkorngröße [nm]	13 *)	13 *)	21 *)
Aufheizrate [°C/h]	300	300	300
Haltetemperatur [°C]	1130	1250	1000
Haltedauer [h]	10	10	5
Abkühlungsrate [°C/h]	300	300	300
Atmosphäre	synth. Luft	synth. Luft	synth. Luft

*) Herstellerangaben

3.4 Festigkeitsmessung mit dem Nanoindenter

Mit dem Nanoindenter kann das mechanische Verhalten dünner Filme und kleiner Materialvolumina untersucht werden [FIS04]. Wegen der hohen Kraftauflösung im nN-Bereich und der hohen Ortsauflösung, die üblicherweise kleiner als 1 nm ist, eignet sich der Nanoindenter hervorragend zur Festigkeitsmessung der äußerst fragilen Nanomembranen. Die Festigkeit und das mechanische Verhalten von Nanomembranen sind zur Beurteilung der Sinterbedingungen der Nanomembranen erforderlich.

In einem typischen Eindruckexperiment wird das zu untersuchende Material elastisch-plastisch mit einem sphärischen oder pyramidenförmigen Diamantprüfkörper belastet und anschließend wieder entlastet, während Kraft und Eindringtiefe kontinuierlich gemessen werden. Aus den Kraft-Eindringkurven müssen generell systematische Fehler korrigiert werden, um die Elastizitätsmodule oder die Härte der Materialien zu bestimmen [FIS04]. In Abb. 3-11 (a) ist eine typische Kraft-Eindringkurve für elastisch-plastisches Materialverhalten schematisch dargestellt. Bei rein elastischem Verhalten verläuft die Entlastungskurve deckungsgleich zur Belastungskurve, während bei ideal plastischem Verhalten keine Rückverformung beobachtet wird. In diesem Fall würde die Entlastungskurve senkrecht bei Δs_{\max} abfallen.

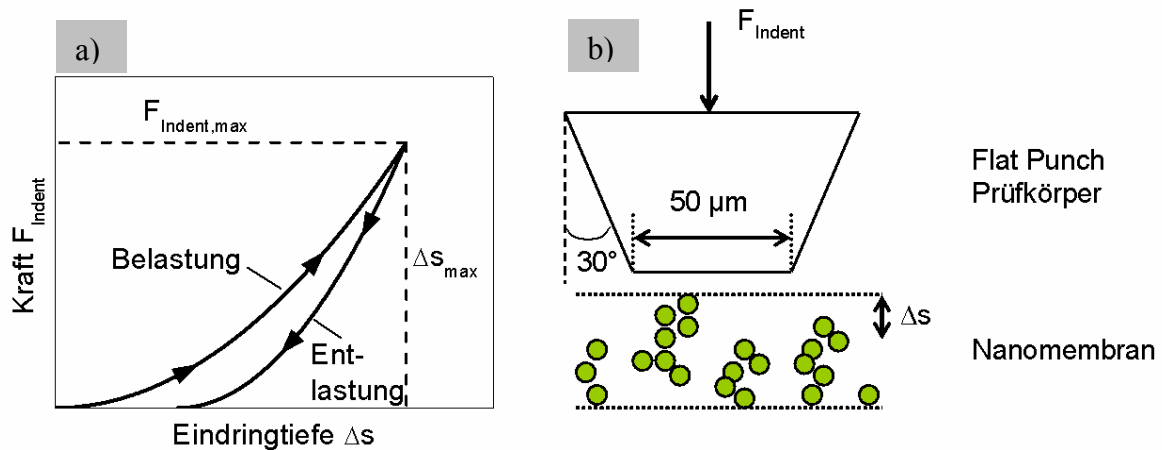


Abb. 3-11 Kraft-Eindringkurve eines elastisch-plastischen Materials (a) und Skizze des verwendeten Flat Punch Prüfkörpers (b)

Der mittlere Kontaktdruck und somit die Materialhärte H ist definiert als die maximale Eindruckkraft $F_{\text{Indent,max}}$ bezogen auf die projizierte Kontaktfläche bei voller Belastung A_{proj} :

$$H = \frac{F_{\text{Indent,max}}}{A_{\text{proj}}} \quad (3-3)$$

Neben der Materialhärte H kann auch eine Eindruckkraft F_{Indent} bei einer bestimmten Eindringtiefe Δs zur Beurteilung der Festigkeit der Membranstrukturen herangezogen werden.

Der in dieser Arbeit eingesetzte Nanoindenter trägt die Bezeichnung NanoXP der Fa. MTS Systems Corp.. Als Prüfkörper diente ein sogenannter Flat Punch (siehe Abb. 3-11 (b)) mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$, um einen weitestgehend flächigen Kontakt des Prüfkörpers mit der Oberfläche der Nanomembran zu erzielen.

3.5 Haftkraftmessung mit der Zentrifugenmethode

Die Zentrifugenmethode zur Messung von Haftkräften beruht auf der Ablösung von Partikeln oder Oberflächen von einer mechanisch fixierten Testoberfläche unter Wirkung von Zentrifugalkräften. Die Zentrifugenmethode kann sowohl zur Haftkraftmessung von Partikeln auf Oberflächen der Nanomembran selbst als auch von Staubschichten auf Filteroberflächen (vgl. [PIL95]) eingesetzt werden. Mit der Zentrifugenmethode werden die Trennkräfte gemessen, bei der die Zentrifugalkraft senkrecht zur Testoberfläche angreift, definitionsgemäß also Haftkräfte [KRU67]. Reibungskräfte von Partikeln auf Oberflächen können analog dazu bei parallelem Angriff der Zentrifugalkraft zur Testoberfläche gemessen werden.

3.5.1 Messprinzip der Zentrifugenmethode

In Abb. 3-12 sind schematisch Einzelpartikeln auf einer Oberfläche dargestellt. Bei gleichförmiger Rotation mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω_Z wirkt auf ein anhaftendes Partikel die Haftkraft F_H und in entgegengesetzter Richtung die Zentrifugalkraft F_Z . Die Gewichtskraft des Partikels spielt bei Partikeldurchmessern unter $100 \mu\text{m}$ keine Rolle [POL71]. Abhängig von der Anzahl an Kontaktstellen und der Kontaktstellengeometrie haben selbst identische Partikeln auf der Oberfläche unterschiedliche Haftkräfte.

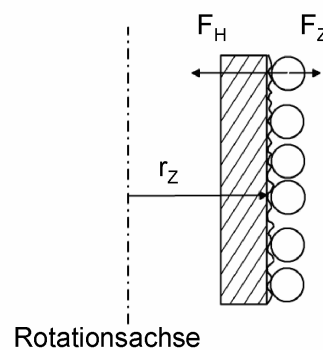


Abb. 3-12 Schematische Darstellung der auf ein Partikel wirkenden Kräfte während des Zentrifugierens

Für die Zentrifugalkraft gilt mit dem Abstand r_Z zwischen dem Mittelpunkt des Partikels und der Rotationsachse:

$$F_Z = \frac{\pi \cdot (\rho_P - \rho_{\text{Fluid}}) \cdot d_P^3}{6} \cdot r_Z \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^2 \approx \frac{\pi \cdot \rho_P \cdot d_P^3}{6} \cdot r_Z \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^2 \quad (3-4)$$

In Gleichung (3-4) kann die Fluidichte ρ_{Fluid} in gasförmiger Umgebung gegen die Feststoffdichte des Partikels ρ_P vernachlässigt werden.

Wesentliche Ungenauigkeiten dieser Messmethode sind:

- Abweichung des Partikeldurchmessers der Modellstaubpartikeln vom Mittelwert
- Fehler bei der Bestimmung der Feststoffdichte
- Toleranzfehler des wirksamen Rotorradius
- Genauigkeit der Drehzahlregelung

Eine Fehlerbetrachtung mit den in dieser Arbeit verwendeten monodispersen Modellstaubpartikeln führt zu einem Gesamtfehler von maximal 6 %.

Ausgehend von der optisch ausgezählten Anzahl an Ausgangspartikeln auf der Oberfläche n_0 , werden diese mit stufenweise zunehmender Zentrifugalkraft abgeschleudert und ihre verbliebene Anzahl nach jedem Zentrifugierschritt $n(F_Z)$ bestimmt. Alternativ kann die Anzahl an abgeschleuderten Partikeln auf einem Target, hier auf einem Si-Wafer aufgefangen und ausgezählt werden (siehe [SCU79]). Beide Vorgehensweisen führen zu demselben Ergebnis. Der Partikelrückstand $R\ddot{U}$ (vgl. [WEI03]) bzw. der Ablösegrad A_p ist dann:

$$A_p = 1 - R\ddot{U} = \frac{n_0 - n(F_Z)}{n_0} \quad \text{mit} \quad R\ddot{U} = \frac{n(F_Z)}{n_0} \quad (3-5)$$

Der Partikelablösegrad A_p hat den Vorteil, dass er die Anzahl der abgeschleuderten Partikeln, deren Haftkraft kleiner als die Trennkraft ist, explizit angibt. Somit stellt der Partikelablösegrad, aufgetragen über der Zentrifugalkraft, gewissermaßen die Summenverteilung der Trennkraften der Partikeln dar. Die Größe und die Breite der Trennkraftkurve ist systemabhängig (Art und Größe bzw. Größenverteilung der verwendeten Partikeln, Art und Beschaffenheit der Oberfläche, Luftfeuchte, Elektrostatik, usw.). Daraus lassen sich charakteristische Größen ableiten, wie die mittlere Haftkraft F_H , die häufig als die Zentrifugalkraft zum Abschleudern von 50 % der Partikeln definiert ist.

$$F_H \equiv F_Z(A_p = 0,5) = F_Z(R\ddot{U} = 0,5) \quad (3-6)$$

Der Interquartilabstand I nach PODCZECK [POD97] beschreibt die Breite der Trennkraftkurve gemäß:

$$I \equiv F_Z(A_p = 0,75) - F_Z(A_p = 0,25) = F_Z(R\ddot{U} = 0,25) - F_Z(R\ddot{U} = 0,75) \quad (3-7)$$

Der Einsatz der Zentrifugenmethode ist limitiert auf Partikelgrößen, die sich unter Wirkung der Zentrifugalkraft noch ablösen lassen. Diese liegen in Abhängigkeit der Feststoffdichte der Partikeln im μm -Bereich.

3.5.2 Ultrazentrifuge und Probenträger

Die Haftkräfte wurden mit einer Ultrazentrifuge Sorvall Discovery 90SE der Fa. Kendro Laboratory Products gemessen. Der verwendete Schrägwinkelrotor mit der Bezeichnung T-890 erlaubt Drehzahlen bis 90000 1/min. Bei einem wirksamen Zentrifugalradius von $r_Z = 64,9$ mm (vgl. Abb. 3-12) und unter Verwendung des konstruierten Probenträgers entspricht dies

einer Maximalbeschleunigung von ca. $5,9 \cdot 10^5 \cdot g$. Die Drehzahl lässt sich in 100 1/min Stufen zwischen 1000 1/min und 90000 1/min einstellen und wird nach Erreichen der Drehzahl auf ± 10 1/min genau über den gesamten Drehzahlbereich geregelt. Die Temperatur kann zwischen 0°C und 40°C in $0,1^\circ\text{C}$ Schritten variiert werden.

Der Schrägwinkelrotor T-890 weist einen festen Winkel von 25° gegenüber der Rotationsachse auf. Da zur Haftkraftmessung die Zentrifugalkraft senkrecht zur Oberfläche angreifen muss, wird der Schrägwinkel durch den Probenträger wieder ausgeglichen (siehe Abb. 3-13 und Konstruktionen von WEIGL [WEI03]).

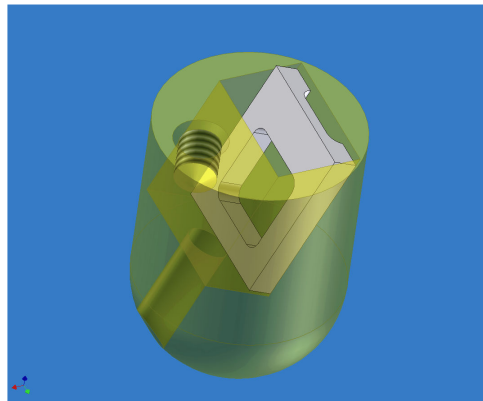


Abb. 3-13 3D-Ansicht des Probenträgers mit eingesetztem Stützfenster

Die Probe wird mit der Oberfläche zum Abschleuderraum hin in den Probenträger eingebracht und senkrecht zur Rotationsachse in den Schrägwinkelrotor eingesetzt. Ein Stützfenster als Rahmen auf der Testoberfläche bietet vier Auflageflächen, was höhere Zentrifugalkräfte ohne Bruch der porösen keramischen Testoberflächen ermöglicht. Die Abmessungen der Proben von $10,8 \text{ mm} \times 10,8 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm}$ (L x B x H) müssen eingehalten werden. Mit den verwendeten mullitischen Substraten kann eine maximale Drehzahl von 40000 1/min nicht überschritten werden, da die Biegekräfte bei darüber hinausgehenden Drehzahlen zum Brechen des porösen Substrats führen.

3.5.3 Zentrifugierbedingungen

Die Haftkraftmessungen wurden in Luft durchgeführt. Da die Untersuchung der van der Waals Haftkräfte im Vordergrund stand (siehe Kap. 2.2.5) mussten Störgrößen, wie Haftkräfte durch kapillare Effekte und elektrostatische Wechselwirkungen, vermieden werden. Zur Vermeidung kapillarer Effekte soll die relative Luftfeuchte generell kleiner als 50 % sein [POD98]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Haftkraftmessung sind alle bei relativen Luftfeuchten zwischen 10 und 30 % gemacht worden.

Triboelektrische Aufladungen der Partikeln durch Reibung, bevorzugt an Polymeroberflächen, wurden vermieden. Untersuchungen von ZHOU [ZHO03] haben gezeigt, dass die mittleren Haftkräfte elektrisch geladener 10 µm großer Partikeln um 300 nN größer als die ungeladener Partikeln sind.

3.6 Charakterisierung der verwendeten Modellstaubpartikeln

Die verwendeten Modellstaubpartikeln haben einen Durchmesser zwischen ca. 2 und 10 µm. Aus wissenschaftlicher Sicht sind nahezu sphärische und monodisperse Partikeln von Vorteil, da die Gleichungen zur Haftkraftberechnung häufig vereinfachend kugelförmige Geometrien beinhalten. Es wurden monodisperse, sehr glatte Melaminharzpartikeln und vergleichsweise raue, mit Polypyrrol beschichtete Melaminharzpartikeln ausgewählt. Damit soll der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die van der Waals Haftung der Modellstaubpartikeln auf Nanomembranen gezeigt werden. Die Plastifizierung in den Kontaktstellen zwischen den Partikeln und der Nanomembran sollen durch Haftkraftmessungen mit Carnaubawachspartikeln im µm-Bereich simuliert werden.

3.6.1 Partikelgrößenverteilung und Trockendispergierung der Modellstaubpartikeln

Die Größe der verwendeten Modellstaubpartikeln variiert zwischen 2 µm und 10 µm in vier Schritten, jeweils für raue und glatte Partikeloberflächen. Der Hersteller microparticles GmbH, liefert sowohl glatte, monodisperse und sphärische Partikeln aus Melaminharz (Typ II), als auch raue, monodisperse und sphärische Partikeln aus einem Melaminharz Grundmaterial und einer Polypyrrol-Beschichtung (Typ I). Die relative Standardabweichung der Partikelgrößenverteilungen $DG1 = s_p/d_p$, auch Dispersionsgrad 1 genannt, ist bei allen Modellstaubpartikeln kleiner als 0,022. Ein Partikelkollektiv ist monodispers für $DG1 < 0,14$ [VDI3491], was für die hier verwendeten Partikeln zutrifft.

Die Typ I Partikeln wurden bevorzugt für Haftkraftmessungen verwendet, da sie schwarz und somit unter dem Lichtmikroskop leicht auszählbar waren. Die Unterteilung in Typ I und Typ II Partikeln erfolgt nicht nur durch die Oberflächenmaterialien sondern auch durch die Oberflächenrauigkeit, die mit dem AFM charakterisiert wurde (siehe Kap. 3.6.2). Die Herstellerangaben zu den Partikelgrößenverteilungen, Feststoffdichten und Materialien sind in Tab. 3-4 aufgelistet.

Tab. 3-4 Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Modellstaubpartikeln

Bezeichnung	Typ und Material	Feststoffdichte ρ_p [kg/m ³]	Durchmesser d_p [μ m]
MF-Ppy-2250	I (Polypyrrol)	1498	$2,25 \pm 0,04$
MF-Ppy-5330	I (Polypyrrol)	1498	$5,33 \pm 0,09$
MF-Ppy-7130	I (Polypyrrol)	1498	$7,13 \pm 0,08$
MF-Ppy-9740	I (Polypyrrol)	1498	$9,74 \pm 0,19$
MF-F-1880	II (Melaminharz)	1510	$1,88 \pm 0,04$
MF-F-5250	II (Melaminharz)	1510	$5,25 \pm 0,08$
MF-F-7190	II (Melaminharz)	1510	$7,19 \pm 0,09$
MF-F-9780	II (Melaminharz)	1510	$9,78 \pm 0,17$

Die Partikeln wurden trocken als Einzelpartikeln auf die Nanomembranen zur Haftkraftmessung dispergiert. Die Modellstaubpartikeln mit 9,74 μ m und 9,78 μ m Durchmesser wurden mit einem Analysesieb mit einer Maschenweite von 25 μ m (Fa. Haver & Boecker) auf die Probenoberfläche dispergiert. Trotz der mehr als doppelt so großen Maschenweite des Siebes lagen sie vorwiegend als Einzelpartikeln vor. Die kleineren Modellstaubpartikeln wurden mit einem Druckgefäß auf die Testoberflächen gebracht. Dazu wurde die zu bestaubende Probe in das Druckgefäß gelegt und ein Vakuum von ca. 450 mbar erzeugt. Die Öffnung des Druckgefäßes wurde mit einer dünnen, partikelbestaubten Folie abgedichtet. Die Penetration der Folie mit einer Kanüle sorgte dafür, dass die Partikeln in das Druckgefäß gesaugt und dabei dispergiert wurden. Das Vorliegen einzelner Modellstaubpartikeln wurde vor der Haftkraftmessung lichtmikroskopisch überprüft.

Die Carnaubawachspartikeln wurden mit einem Kondensations-Aerosolgenerator SLG 250 der Fa. Topas GmbH hergestellt und sofort auf die Oberflächen aufgebracht. Die Herstellungsparameter sind in Abb. 3-14 neben der Partikelgrößenverteilung aufgelistet. Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Bildanalyse (siehe Kap. 3.2.1) und LAS-X (siehe Kap. 3.1.3) bestimmt.

Die LAS-X Messung liefert eine fehlerhafte mittlere Partikelgröße und Verteilungsbreite. Im unteren Messbereich wird ein hoher Anteil an Partikeln gezählt, erkennbar an der hohen Dichteverteilung in der ersten Klasse des LAS-X. Dieser Feinanteil ist auf unvollständig aufge-

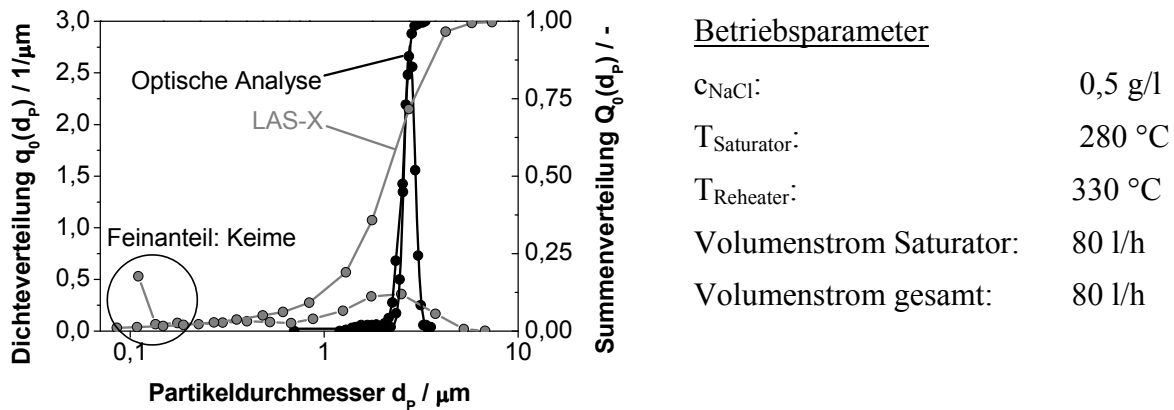


Abb. 3-14 Partikelgrößenverteilung der Carnaubawachs-Partikeln, optisch gemessen mittels Bildanalyse und LAS-X

wachsene Carnaubawachspartikeln in den wandnahen Zonen der Kondensationsstrecke zurückzuführen. Die optische Zählung und Klassierung der Wachspartikeln anhand von REM-Aufnahmen gibt die tatsächliche, für die Haftkraftmessung relevante Partikelgrößenverteilung, wieder. Daraus ist ersichtlich, dass die Wachspartikeln monodispers verteilt sind und einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_p = 2,6 \mu\text{m}$ aufweisen.

Die Wachspartikeln wurden auf die Nanomembranen aufgebracht, indem diese für zwei Minuten gegen die Aerosolströmung gehalten wurden. Die Partikeln liegen dann in einer ausreichenden Menge, nahezu nur als Einzelpartikeln, auf der Oberfläche vor.

3.6.2 Oberflächenrauigkeit der Modellstaubpartikeln

Die Oberflächenrauigkeit der Modellstaubpartikeln ist von Bedeutung, da viele Gleichungen zur Berechnung der van der Waals Haftkraft auf idealisierten Annahmen, wie einer ideal glatten Partikeloberfläche, beruhen. Aufgrund des Herstellungsprozesses der Melaminharz-Partikeln (Typ II) und deren Beschichtung mit Polypyrrol (Typ I) ist davon auszugehen, dass signifikante Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit vorhanden sind. Die Rauigkeiten wurden exemplarisch mit einem AFM (XE-100 der Fa. PSIA Inc.) an einem Melaminharz-Partikel des Durchmessers $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ und einem Polypyrrol-Partikel des Durchmessers $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ gemessen. Dazu wurde ein Si-Wafer mit einer dünnen Schicht eines handelsüblichen Klebstoffs beschichtet und die Partikeln durch Trockendispergierung über ein Analysesieb aufgebracht. Die AFM-Messungen konnten dadurch ohne Verschiebung der Partikeln

durch die AFM-Spitze durchgeführt werden. Die Topografiemessungen der Oberflächen wurden im berührungslosen Non-Contact Modus gemacht (siehe Abb. 3-15). Die Krümmung der Partikeln wurde mit der AFM-Software (XEI, Fa. PSIA Inc.) auf eine ebene Fläche umgerechnet und die charakteristischen Rauigkeitswerte der Partikeloberflächen bestimmt.

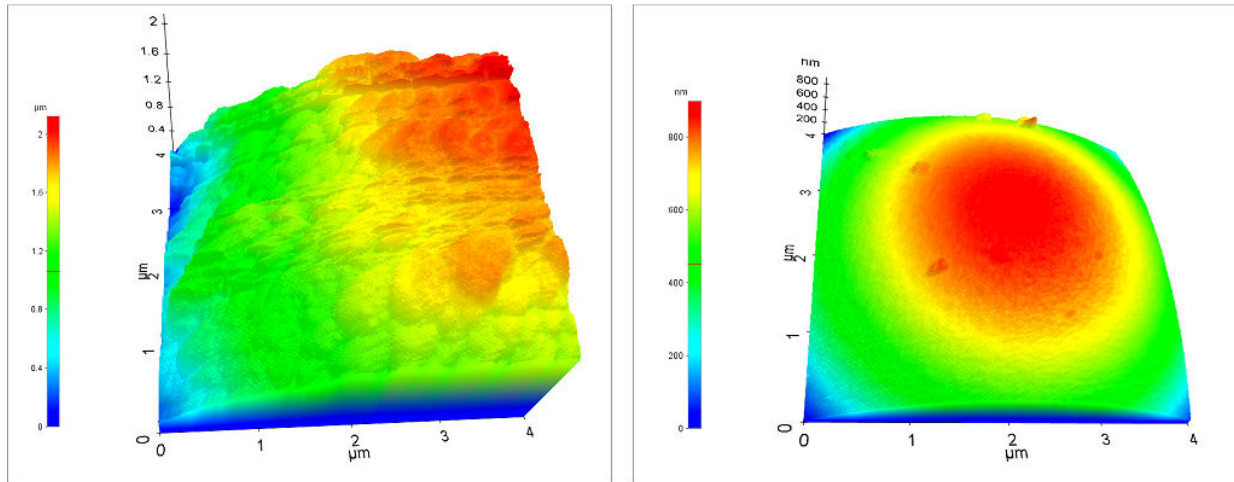


Abb. 3-15 Topografie eines rauhen mit Polypyrrol beschichteten Modellstaubpartikels mit $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ (Typ I, links) und eines glatten Melaminharz Modellstaubpartikels mit $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ (Typ II, rechts), AFM-Messungen im Non-Contact Modus

Die mittlere Rauigkeit R_a und die quadratische Rauigkeit R_q (auch rms-Rauigkeit genannt) der untersuchten Partikeloberflächen sind in Tab. 3-5 zusammengefasst.

Tab. 3-5 AFM-Messungen der Oberflächenrauigkeiten R_a und R_q von Typ I und Typ II Modellstaubpartikeln

Partikel	Mittlere Rauigkeit R_a [nm]	Quadratische Rauigkeit R_q [nm]
Typ I ($d_p = 9,74 \mu\text{m}$)	83,48	107,26
Typ II ($d_p = 9,78 \mu\text{m}$)	9,92	14,14

Aus Tab. 3-5 und Abb. 3-15 sind die deutlich unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten ersichtlich. Die Einteilung der Modellstaubpartikeln ist demnach nicht nur aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenmaterialien sondern auch aufgrund der sich bis zum Faktor 10 unterscheidenden Rauigkeitskenngrößen sinnvoll. Dies ist für die Interpretation der gemessenen van der Waals Haftkräfte der Modellstaubpartikeln auf Nanomembranen wichtig (siehe Kap. 4.3.4).

3.7 Messung der Oberflächenenergien und Hamaker-Konstanten

Literaturwerte zu Oberflächenenergien unterscheiden sich selbst für die gleiche Charakterisierungsmethode mittels Kontaktwinkelmessung geringfügig voneinander (vgl. z. B. Messungen von [FRA99] und [GOE05]). Häufig sind Verschmutzungen und Feststoffinhomogenitäten, Oberflächenrauigkeiten, verwendete Tropfengrößen oder unterschiedliche Auswertungsmethoden Ursachen dafür. Eine wesentlich größere Diskrepanz herrscht in der Literatur bei Werten für die Hamaker-Konstanten. Hamaker-Konstanten können über dielektrische Funktionen der Feststoffe, mittels inverser Gaschromatographie oder wie in dieser Arbeit aus den Oberflächenenergien abgeleitet werden. Die verschiedenen Analysemethoden führen zu Zahlenwerten, die sich zum Teil um den Faktor zwei voneinander unterscheiden. Eine einheitliche Methode zur Bestimmung der Hamaker-Konstanten ist daher sinnvoll, um vergleichende Haftkraftmessungen durchführen zu können. Zudem sind keine Angaben zur Oberflächenenergie von Polypyrrol in der Literatur verzeichnet.

3.7.1 Präparation glatter Feststoffoberflächen

Die Kontaktwinkelmessung mit der Methode des liegenden Tropfens zur Bestimmung der Oberflächenenergie erfordert eine homogene, d. h. aus einer Materialkomponente und Phasenzusammensetzung bestehende, nicht poröse und möglichst glatte Oberfläche. Rauigkeiten können den makroskopisch messbaren Kontaktwinkel stark beeinflussen [PAL01]. Gemäß BUSSCHER [BUS84] haben Rauigkeiten von Polymeroberflächen mit R_a -Werten unter $0,1 \mu\text{m}$ keinen Einfluss mehr auf den makroskopischen Kontaktwinkel.

Die in dieser Arbeit verwendeten Feststoffoberflächen lassen sich in die Gruppen der Keramiken und Polymere unterteilen, die eine angepasste Vorgehensweise bei der Herstellung erfordern.

Bei den Polymeren handelt es sich um die Materialien der verwendeten Modellstaubpartikeln:

- Polypyrrol (Fa. microparticles GmbH)
- Epoxidharz (Epofix Resin und Epofix Hardener, Fa. Struers GmbH)
- Carnaubawachs

Polypyrrol wurde vom Hersteller als Beschichtung auf einem Glasobjektträger geliefert. Das Epoxidharz wurde angemischt und nach dessen Aushärtung eine glatte Oberfläche mit den im Anhang beschriebenen Schleif- und Polierschritten präpariert (siehe Kap. 8.3.5). Das

Carnaubawachs wurde bei 90 °C in einer glatten Glasschale aufgeschmolzen, wieder abgekühlt, anschließend von der Glasschale abgelöst und die Kontaktwinkel auf der glatten Seite gemessen.

Bei den Keramiken handelt es sich um die Materialien, aus denen die Nanomembranen und die kommerzielle Filtermembran aus Mullit bestehen:

- Al_2O_3 (Aeroxide AluC, Fa. Degussa AG)
- TiO_2 (Aeroxide TiO_2 P25, Fa. Degussa AG)
- Mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (DIA-03, Fa. Pall Schumacher GmbH)

Aus den Pulvern wurden mit einer 2-Säulen-Laborpresse PW 10 der Fa. Paul-Otto Weber GmbH Grünkörper mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst. Bei der Herstellung der Grünkörper wurde auf eine ausreichende Dicke und Festigkeit geachtet. Die Al_2O_3 - und TiO_2 -Presslinge wurden bei 1100 °C mit einer Haltedauer von 20 h gesintert, da hier bei allen drei Stoffsystemen die Hochtemperaturphase vorliegt. Die Mullit-Presslinge wurden bei einer Temperatur von 1280 °C ebenfalls für 20 h gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen jeweils

5 °C/min. Um eine möglichst niedrige Oberflächenrauigkeit der gesinterten Presslinge zu erzielen, wurden sie in Epoxidharzformen eingebettet, um sie auf der automatischen Schleif- und Poliermaschine Jean Wirtz Phönix 4000 unter einfacher Handhabung auf Rauigkeitswerte kleiner als 0,1 µm zu schleifen bzw. zu polieren. Die einzelnen Arbeitsschritte sind in Tab. 8-4 dargestellt.

3.7.2 Kontaktwinkelmessung mit dem Sessile Drop-Verfahren

Die Kontaktwinkelmessungen wurden durch Absetzen eines Tropfens fünf ausgewählter Testflüssigkeiten auf den präparierten Oberflächen durchgeführt (Methode des liegenden Tropfens, Sessile-Drop-Methode, vgl. z. B. [DOE94]). Das verwendete Kontaktwinkelmessgerät Contact Angle System OCA 20 der Fa. DataPhysics GmbH besteht aus einem elektronisch verstellbaren Probenstisch, einem Mehrfachdosiersystem mit zwei elektronischen Spritzenmodulen, einer CCD-Videokamera und einem PC mit der dazu gehörenden Auswertesoftware. Als Testflüssigkeiten wurden VE-Wasser, Formamid, α -Bromnaphthalin, Dimethylsulfoxid und Diiodmethan verwendet (siehe Kap. 8.3.2).

Die Einhaltung definierter Standardbedingungen erlaubt die reproduzierbare Messung von Kontaktwinkeln. Das Tropfenvolumen der Testflüssigkeiten betrug immer 1 µl. Vor dem Ab-

setzen des Tropfens wurden die Oberflächen mit Ethanol und VE-Wasser gründlich gereinigt und anschließend getrocknet. Zur Entfernung von organischen Resten auf den Proben wurden diese drei Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt (Lampenleistung 400 W, Lampenspannung 145 V). Je Probe wurden mindestens fünf Kontaktwinkel mit jeder Testflüssigkeit gemessen.

Mit der Auswertesoftware wird durch eine Analyse der Graustufenwerte die tatsächliche Tropfenkontur und die Kontaktlinie des Tropfens auf der Feststoffoberfläche (Basislinie) ermittelt. Die Tropfenkontur wird mit mathematischen Modellen beschrieben und daraus der Kontaktwinkel zur Basislinie berechnet. Das aufwändigste, theoretisch aber genaueste und in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Anpassung der Tropfenform, ist die Laplace-Young-Fitting Methode. Hier wird die gesamte Tropfenkontur ausgewertet. Bei der Anpassung der Kontur wird die Deformation des Tropfens aufgrund seines Eigengewichts berücksichtigt. Der Kontaktwinkel θ wird dann aus der Steigung der Konturlinie am Dreiphasenkontaktpunkt ermittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von der Charakterisierung der Suspensionen wurde das Al_2O_3 Pulver AluC als Standardpulver für die Herstellung und Analyse der Nanomembranen ausgewählt. Es weist im Vergleich zu den anderen Al_2O_3 Pulvern ein feineres Korn. Die Suspension W630x hat zwar eine noch feinere Korngrößenverteilung, scheidet aber wegen des aufwändigen Austauschs der dispersen Phase als Standardsuspension aus (vgl. Kap. 3.1.1). Daher wurden für alle Untersuchungen in dieser Arbeit AluC Nanomembranen verwendet. Zur Untersuchung der Eigenschaften ungesinterter Nanomembranen sind W630x Nanomembranen dennoch von wissenschaftlichem Interesse. Gleichfalls ist die Variation der Kornform und der Korngrößenverteilung für Haftkraftmessungen von Modellstaubpartikeln auf Nanomembranen nur mit unterschiedlichen TiO_2 und Al_2O_3 Ausgangspulvern möglich.

Die Diskussion der Ergebnisse ist in drei wesentliche Teile gegliedert (siehe Abb. 4-1).

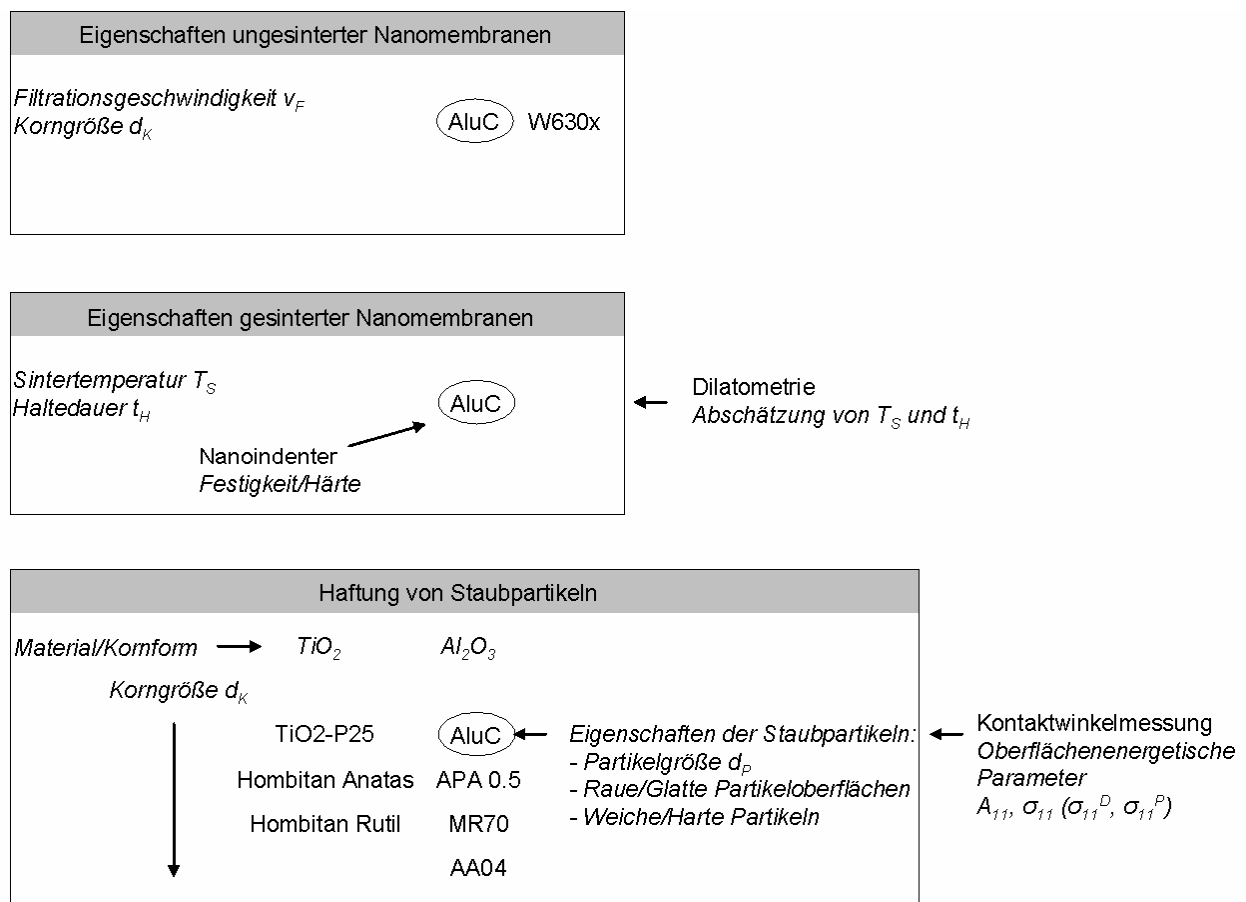


Abb. 4-1 Gliederung der Diskussion der Ergebnisse

In Kap. 4.1 werden die Eigenschaften ungesinterter Nanomembranen diskutiert. Es wird der Strukturaufbau von W630x und AluC Nanomembranen aufgrund des Filtrationsvorgangs gezeigt. Je kleiner die zu filtrierenden Nanopartikel sind, desto eher kann der Strukturaufbau

der Nanomembranen aufgrund der hohen Partikeldiffusion durch die Filtrationsgeschwindigkeit gesteuert werden (vgl. Kap. 2.1.1). In Kap. 4.2 werden die Einflüsse der Sinterbedingungen auf die Struktur von AluC Nanomembranen behandelt. Die relevanten Sinterbedingungen wurden anhand von vorausgehenden Dilatometermessungen kompaktierter Al_2O_3 -Pellets eingegrenzt. Zur Herstellung von TiO_2 Nanomembranen wurde der Sinterbereich analog aus der Dilatometermessung eines kompaktierten TiO_2 -Pellets abgeschätzt. Die Verfestigung durch das Sintern wurde anhand ausgewählter Nanomembranen mittels Nanoindentermessungen überprüft (siehe Abb. 4-1). Ergebnisse zum Einfluss von Strukturparametern der Nanomembranen auf die Partikelhaftkraft werden in Kap. 4.3 gezeigt. Die Struktur der Nanomembranen wurde durch Verwendung unterschiedlicher Ausgangspulver variiert. Neben Al_2O_3 Nanomembranen sind auch TiO_2 Nanomembranen wegen ihrer asphärischen Kornformen interessant. Auf den AluC Nanomembranen wurden die Haftkräfte von harten (jeweils mit glatten und rauen Partikeloberflächen) als auch von weichen Modellstaubpartikeln bestimmt. Zur Einordnung der absoluten Höhe der Haftkräfte sind die oberflächenenergetischen Parameter der Feststoffe bestimmt worden (siehe Abb. 4-1).

4.1 Eigenschaften ungesinterter Nanomembranen

Die Struktur ungesinterter Nanomembranen kann durch die Filtrationsbedingungen, vornehmlich durch die Filtrationsgeschwindigkeit und die Korngrößenverteilung der Membrankörner, zumindest am Anfang des Filtrationsvorgangs beeinflusst werden (siehe Kap. 2.1.1). Der Einfluss der Korngrößenverteilung wird am Beispiel von W630x und AluC gezeigt. Durch Variation der Filtrationsgeschwindigkeit zwischen $2,5 \text{ cm/s} < v_F < 8,75 \text{ cm/s}$ wird maßgeblich das Verhältnis von Diffusion und Sperreffekt als wirksame Abscheidemechanismen untersucht (vgl. Abb. 2-2 mit $dp \equiv d_K$).

4.1.1 Herstellungsprozess ungesinterter Nanomembranen durch Filtration

In Abb. 4-2 sind DMPS-Messungen der redispergierten Korngrößenverteilungen von W630x und AluC dargestellt. Die Korngrößenverteilungen im Aerosol stimmen gut mit den in Suspension gemessenen Verteilungen überein (siehe Abb. 3-2). Der mittlere Korndurchmesser von W630x und AluC ist 75 nm bzw. 150 nm groß. Die Redispergierung der Nanopulver mit dem Aerosolgenerator ist somit sehr effektiv. Die Messungen zeigen jedoch, dass Schwankungen in den redispergierten Korngrößenverteilungen über die Messzeit von vier Stunden vorhanden sind. Die Suspensionen neigen aufgrund der geringen Feststoffkonzentration und der kleinen Korngrößen nicht zur Agglomeration und infolgedessen zur Sedimentation wäh-

rend der Versuchsdauer. Die Schwankungen sind somit auf die Zerstäubungsbedingungen des Aerosolgenerators zurückzuführen, da der Vordruck an der Düse durch Druckschwankungen in der Druckluftleitung nicht konstant war. Über längere Versuchszeiten wurden zudem zunehmende Feststoffablagerungen am Ringspalt der Düse beobachtet, die das Sprühbild beeinträchtigen können. Die drei Verdüner VKL 10 wurden mit derselben Druckluft gespeist. Bei dem eingestellten Vordruck von 2,5 bar an den Verdünnern sind die jeweiligen Verdünnungsfaktoren jedoch konstant (siehe Kap. 8.3.4).

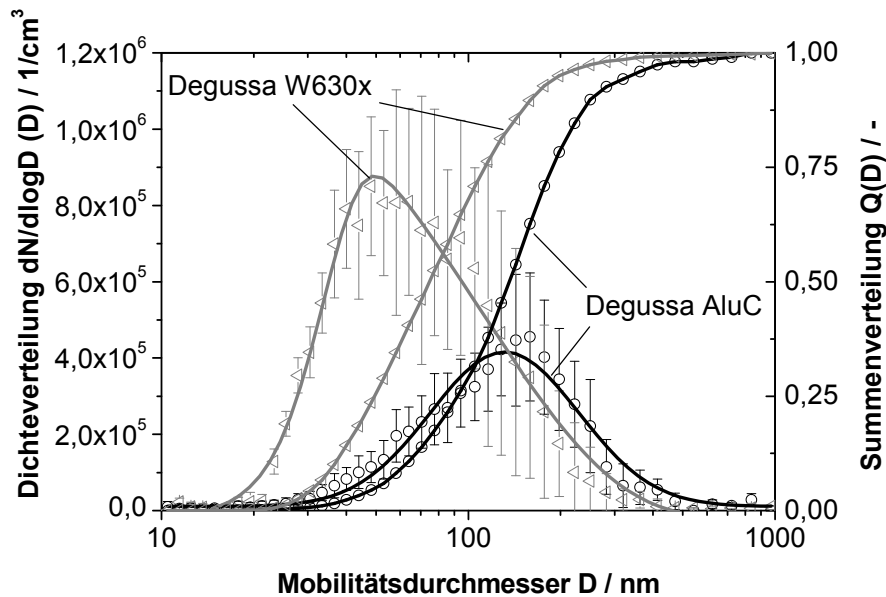


Abb. 4-2 DMPS-Messungen der Korngrößenverteilungen von Degussa W630x und Degussa AluC Körner nach der Dispergierung

Dass die Aerosolkonzentrationen als konstant angesehen werden können, zeigen die gemessenen Differenzdrücke Δp über dem Substrat während der Filtration der Nanomembranen. Bei konstanter Filtrationsgeschwindigkeit v_F muss bei konstanter Beladung des Substrats der Druckverlust linear zunehmen, vorausgesetzt es findet Oberflächenfiltration statt (siehe Gleichung (2-14)). Am Beispiel von W630x bzw. AluC und den vier untersuchten Filtrationsgeschwindigkeiten ist dies auch der Fall (siehe Abb. 4-4). Alle Druckverlustkurven zeigen zu Beginn der Beschichtung einen nichtlinearen Anstieg während der Verstopfungsphase. Die Membrankörner werden im Substratinneren abgeschieden (Tiefenfiltration) und / oder überbrücken die großen Poren des Substrats. Dies zeigen REM-Aufnahmen von Substratoberflächen, die nur bis zur Verstopfungsphase mit Membrankörnern beladen wurden (Abb. 4-3, links). Nach der Verstopfungsphase findet die Abscheidung anfiltrierter Membrankörner an bereits abgeschiedenen Membrankörnern statt und es schließt sich die Oberflächenfiltration an (Abb. 4-3, rechts). Bei konstanten Filtrationsbedingungen wächst die Schichtdicke der Na-

nomembran damit linear mit der Filtrationszeit an (siehe Gleichung (2-13) mit der vereinfachenden Annahme, dass der Gesamtabscheidegrad $E = 1$ ist).

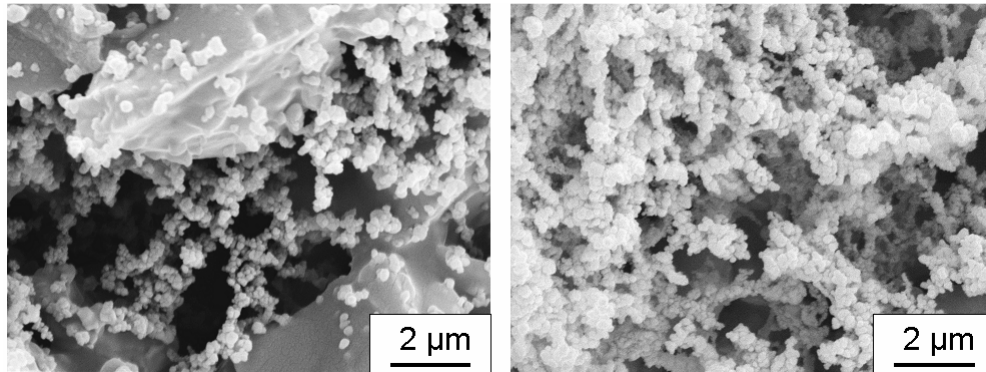


Abb. 4-3 REM-Aufnahme eines mit AluC Membrankörnern beladenen Substrats in der Verstopfungsphase (links) und nach Oberflächenfiltration (rechts)

Aus den Druckverlustkurven in Abb. 4-4 ist erkennbar, dass die Steigung des Druckverlusts mit zunehmender Filtrationsgeschwindigkeit zunimmt. Eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit führt zu einer proportionalen Zunahme des Druckverlusts entsprechend der Darcy-Gleichung. Zudem nimmt die abgeschiedene Menge an Membrankörnern linear mit der Filtrationsgeschwindigkeit zu.

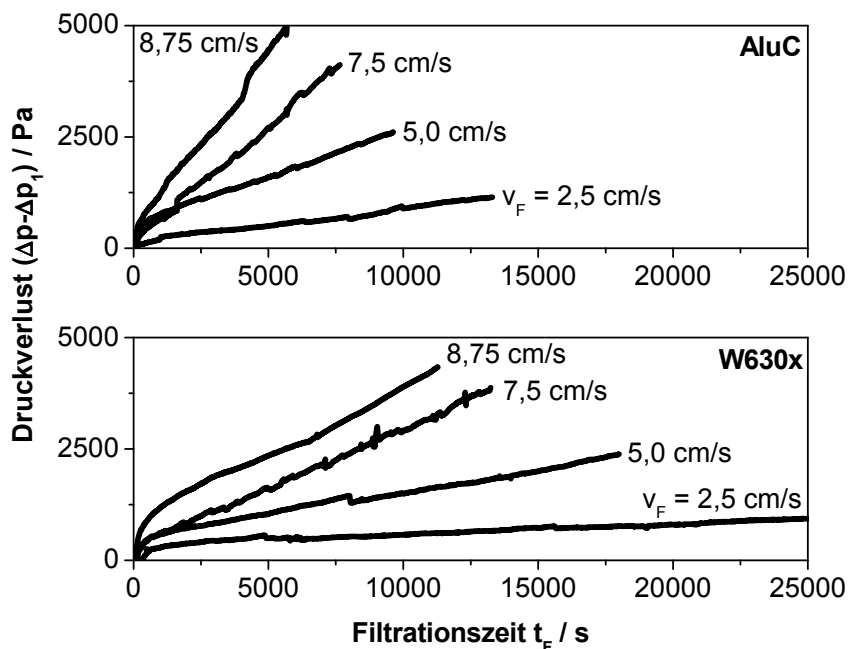


Abb. 4-4 Entwicklung des Druckverlusts während der Filtration der AluC und W630x Membrankörner bei den jeweiligen Filtrationsgeschwindigkeiten v_F

Die Herstellung der W630x Nanomembranen dauert wesentlich länger als die AluC Nanomembranen, erkennbar an den längeren Filtrationszeiten, um vergleichbare Enddifferenzdrücke ($\Delta p - \Delta p_1$) bei gleicher Filtrationsgeschwindigkeit zu erzielen. Die Ursachen dafür sind strukturbedingt. Die Porositäten bzw. die Porengrößenverteilungen und somit die Permeabilitäten der W630x und AluC Nanomembranen unterscheiden sich. Auch die Schichtdicken der W630x Nanomembranen sind kleiner als die der AluC Nanomembranen, wie die folgenden Kapitel 4.1.2 bis 4.1.4 zeigen. Alleine aus den Druckverlustkurven können diese Aussagen nicht getroffen werden.

4.1.2 Schichtdicke und Schichtwachstum der Nanomembranen

Die Schichtdicken konnten online nicht gemessen und damit erst nach Fertigstellung der Nanomembranen bestimmt werden. Als Abbruchkriterium der Herstellung wurde ein Druckverlust bezogen auf die Filtrationsgeschwindigkeit von $\Delta p_2/v_F = 360 - 550 \text{ Pa}/(\text{cm}/\text{s})$ herangezogen. Der genaue Wert schwankt aufgrund des online beobachteten Druckverlustanstiegs. War der Druckverlustanstieg während der Herstellung zu langsam, z. B. durch ein Substrat niedriger Oberflächenqualität, so wurde die betreffende Nanomembran länger anfiltriert, um die notwendige Homogenität zu gewährleisten. Im Gegensatz dazu konnte die Filtration bei qualitativ einwandfreien Substraten bereits bei $\Delta p_2/v_F = 400 \text{ Pa}/(\text{cm}/\text{s})$ abgeschlossen werden. Dieser Wert wird in vorausgegangenen Arbeiten als Maß für eine homogene Nanomembran genannt [ZIE99].

Die Schichtdicken wurden bestimmt, indem parallele Linien senkrecht zur Substratoberfläche in ESEM-Aufnahmen eingebetteter Querschliffe gelegt wurden (siehe Kap. 3.2.2.5). Daraus wurde eine mittlere Schichtdicke ΔL_2 bestimmt. Für W630x schwanken die mittleren Schichtdicken zwischen $27 \mu\text{m}$ und $37 \mu\text{m}$, während für AluC mittlere Schichtdicken zwischen $53 \mu\text{m}$ und $63 \mu\text{m}$ resultieren. Die Abweichung von den angegebenen Mittelwerten liegt bei maximal 11 %. Die gemessenen Schichtdicken sind in Tab. 4-1 dargestellt.

Für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit der Nanomembranen bei reiner Oberflächenfiltration $\Delta L_2/(t_{F,Ende} - t_0)$ wird die charakteristische Filtrationszeit t_0 am Übergang der Verstopfungsphase zur Oberflächenfiltration benötigt. Die Übergangszeit t_0 ergibt sich durch Anlegen einer linearen Ausgleichsgerade an die Druckverlustkurven in Abb. 4-4 im Bereich der Oberflächenfiltration (vgl. Abb. 2-3). Sie schwankt stark aufgrund der Qualität der Substrate. Bei höheren Filtrationsgeschwindigkeiten ist die Übergangszeit einfach abzulesen, während sie bei $v_F = 2,5 \text{ cm}/\text{s}$ durch den langsamen Anstieg des Druckverlusts schwerer zu ermitteln ist.

Tab. 4-1 Schichtdicken ΔL_2 und Übergangszeiten $t_{\ddot{U}}$ der AluC und W630x Nanomembranen

Bezeichnung	v_F [cm/s]	$t_{F,Ende}$ [s]	$t_{\ddot{U}}$ [s]	ΔL_2 [μm]
NSFM-AluC-25	2,5	13300	1230	$53,13 \pm 2,05$
NSMF-AluC-50	5,0	9630	590	$63,80 \pm 3,2$
NSFM-AluC-75	7,5	7650	210	$54,31 \pm 2,03$
NSFM-AluC-875	8,75	5680	250	$54,60 \pm 4,34$
NSFM-W630x-25	2,5	25150	6020	$29,89 \pm 1,36$
NSFM-W630x-50	5,0	18000	1460	$27,00 \pm 2,6$
NSFM-W630x-75	7,5	13240	430	- *)
NSFM-W630x-875	8,75	11280	1360	$37,60 \pm 4,14$

*) Nanomembran wurde durch nicht ausreichende Cyanacrylat-Fixierung bei der Einbettung in Epoxidharz zerstört

Die aus Tab. 4-1 berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten der W630x und AluC Nanomembranen sind in Abb. 4-5 über der Filtrationsgeschwindigkeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass trotz der ähnlichen Anzahlkonzentrationen an Aerosolpartikeln, die AluC Nanomembranen schneller als die W630x Nanomembranen bei vergleichbarer Filtrationsgeschwindigkeit aufgebaut werden. Daher steigen auch die Druckverluste bei der Herstellung von W630x Nanomembranen langsamer als bei AluC Nanomembranen an (siehe Abb. 4-4).

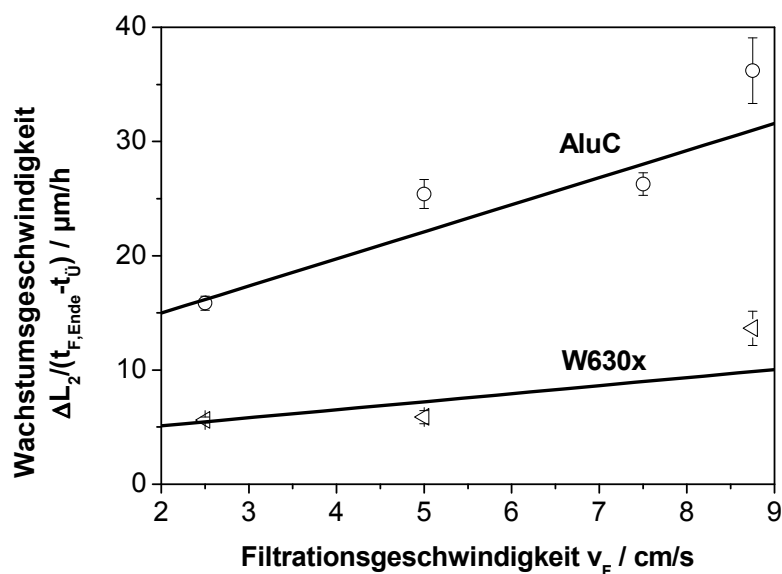


Abb. 4-5 Wachstumsgeschwindigkeit der W630x und AluC Nanomembranen

Die Wachstumsgeschwindigkeiten zeigen, dass die Variation der Korngröße und somit der Volumenkonzentration einen starken Einfluss auf die resultierende Schichtdicke hat. Die Ergebnisse aus Abb. 4-5 können zur Herstellung von Nanomembranen reproduzierbarer Schichtdicke, z. B. für Sinterexperimente (siehe Kap. 4.2) oder zur Kalibrierung einer Online-Schichtdickenmessung, herangezogen werden. Die Schichtdicken sind ebenfalls zur Berechnung der Permeabilität der Nanomembranen notwendig.

4.1.3 Permeabilität der Nanomembranen

Zur Bestimmung der Permeabilität der Nanomembranen B_2 müssen die Durchströmbarkeiten $d(\Delta p_2)/dv_D$ bekannt sein. Ausgehend von Gleichung (2-12) gilt dann für die Permeabilität B_2 mit $v_F \equiv v_D$:

$$B_2 = \frac{\Delta L_2(t_F = t_{F,Ende}) \cdot \mu}{\frac{\partial(\Delta p_2)}{\partial v_D}} \quad (4-1)$$

Da die Nanomembranen als Beschichtung auf den Substraten vorliegen, kann ihre Durchströmbarkeit nicht direkt gemessen werden. Unter der Annahme, dass der Gesamtdruckverlust Δp in den Substratdruckverlust Δp_1 und den Druckverlust der Nanomembran Δp_2 aufgespalten werden kann, wurden die Druckverluste über dem Substrat vor und nach der Filtration der Nanomembranen bei mehreren Durchströmungsgeschwindigkeiten v_D gemessen (siehe Abb. 8-4 für W630x und Abb. 8-5 für AluC). Um Schäden der fragilen Nanomembranen zu vermeiden, wurden die Durchströmungsmessungen der filtrierten Nanomembranen nur bei Geschwindigkeiten v_D kleiner oder gleich der jeweiligen Filtrationsgeschwindigkeit gemacht, da SCHMIDT über Kompressionsvorgänge in vergleichsweise grobdispersen Staubkuchen aus Kalkstein mit $d_{K/50,3} = 3,5 \mu\text{m}$ berichtet, diese systematisch untersucht [SCM93] und modelliert [SCM97]. Dies erklärt die wenigen Messpunkte bei $v_F = 2,5 \text{ cm/s}$ für W630x und AluC. Die Fehlerbalken der berechneten Permeabilitäten in Abb. 4-6 repräsentieren die Schwankungen der Schichtdicken um ihren Mittelwert. Ebenfalls eingetragen ist ein Reproduktionsversuch einer AluC Nanomembran bei $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$. Es ist zu erkennen, dass die Permeabilitäten bei der Reproduzierung des Ergebnisses nur um 6,5 % voneinander abweichen und im Rahmen der Messgenauigkeit liegen. Mit der beschriebenen Methode kann somit mit hoher Genauigkeit die Permeabilität ungesinterter Nanomembranen reproduzierbar bestimmt werden.

Mit steigender Filtrationsgeschwindigkeit ist eine Abnahme der Permeabilitäten von AluC Nanomembranen in Abb. 4-6 zu sehen. Die Permeabilität ist bei $v_F = 2,5 \text{ cm/s}$ um 25 % grö-

ber als bei $v_F = 8,75$ cm/s. Eine Abnahme der Permeabilität der W630x Nanomembran von $v_F = 2,5$ cm/s auf $v_F = 8,75$ cm/s ist ebenfalls erkennbar. Hier beträgt die Abnahme der Permeabilität ca. 20 %. Der Anstieg der Permeabilität der W630x Nanomembran von $v_F = 5$ cm/s auf $v_F = 8,75$ cm/s liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. Die höheren Permeabilitäten für das AluC weisen im Gegensatz zu den Permeabilitäten der kleineren W630x Membrankörner auf eine durchlässigere Struktur hin. Inwieweit die Struktur der Nanomembranen hier eine Rolle spielt, wird im folgenden Kapitel untersucht.

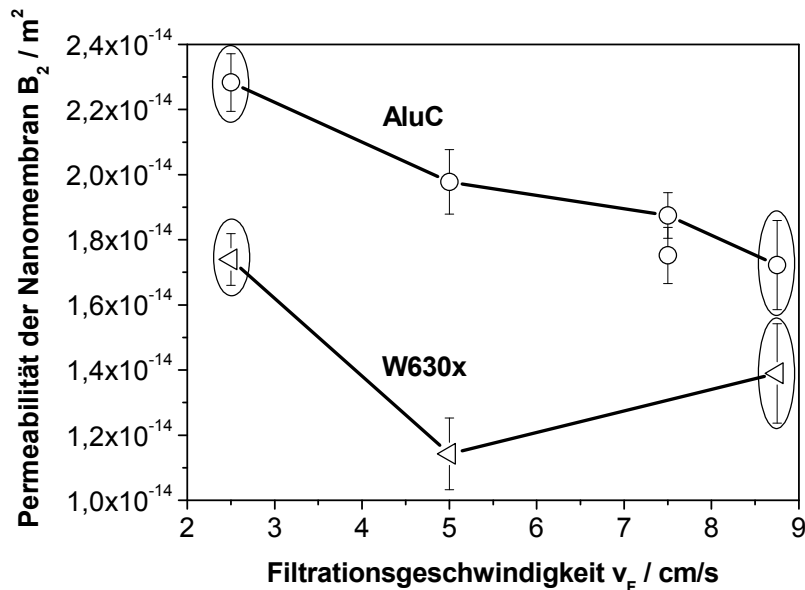


Abb. 4-6 Permeabilitäten als Funktion der Filtrationsgeschwindigkeit der AluC und W630x Nanomembranen inklusive eines Reproduktionsversuchs von AluC bei $v_F = 7,5$ cm/s. Die markierten Nanomembranen wurden für eine detaillierte Struktur-analyse ausgewählt

Dass die Steuerung der Struktur durch Variation der Filtrationsgeschwindigkeit möglich ist, kann zumindest für AluC Nanomembranen anhand der Permeabilität gezeigt werden. Unter Verwendung von W630x Membrankörnern ist der Effekt der Filtrationsgeschwindigkeit nur schwach vorhanden. Für die Abscheidung von Membrankörnern in der Oberflächenfiltration, also an bereits abgeschiedenen Membrankörnern, muss der Abscheidegrad durch Diffusion $\eta_D(Pe)$ mit der Membrankorn-Pecletzahl $Pe(d_{\text{Kollektor}} \equiv d_K)$ und nicht, wie in Abb. 2-2, mit der Substrat-Pecletzahl gebildet werden. Die Pecletzahlen $Pe(d_K)$ wurden in Abb. 4-7 für $1 \text{ nm} < d_K < 1000 \text{ nm}$ und $v_F = 2,5$ cm/s bzw. $v_F = 8,75$ cm/s berechnet. Für $Pe < 1$ werden die Membrankörner überwiegend diffusionsgesteuert zu den Kollektoren transportiert. Für $Pe > 1$ erfolgt der Transport zu den Kollektoren vermehrt advektiv, d.h. mit der Umströmung der Kollektoren.

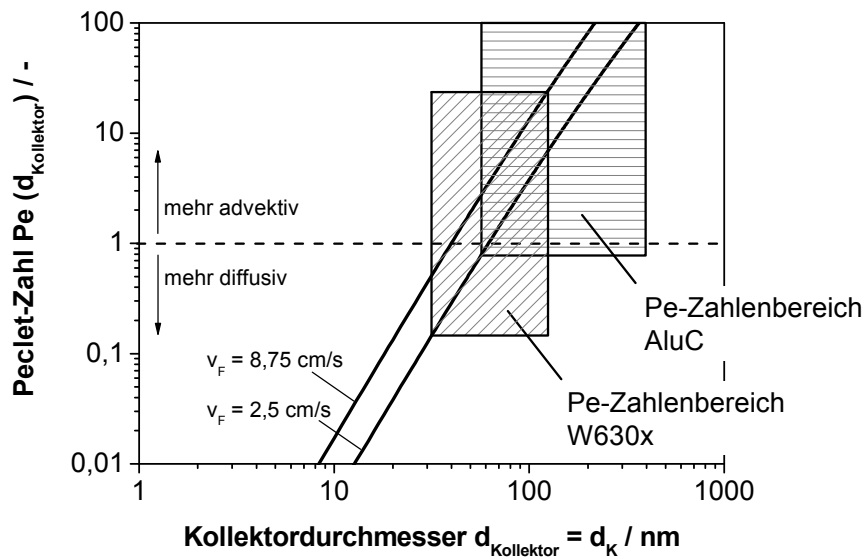


Abb. 4-7 Pecletzahlen $Pe(d_K)$ für die Abscheidung von Membrankörnern an bereits abgetrennten Membrankorn-Kollektoren

Der Pecletzahlenbereich von AluC wurde aus der gemessenen Korngrößenverteilung (siehe Abb. 3-2) gebildet und zeigt, dass nur dessen Feinanteil bei $v_F = 2,5$ cm/s Pecletzahlen von $Pe < 1$ aufweist. Dieser Feinanteil kann bei $v_F = 2,5$ cm/s bevorzugt diffusionsgesteuert abgeschieden werden; bei $v_F = 8,75$ cm/s findet überwiegend advektiv dominierte Abscheidung statt. Dadurch resultiert die kleinere Permeabilität der AluC Nanomembranen mit zunehmender Filtrationsgeschwindigkeit. Der Pecletzahlenbereich von W630x liegt sowohl für $v_F = 2,5$ cm/s als auch für $v_F = 8,75$ cm/s im Bereich des diffusions- und advektionskontrollierten Transports der Membrankörner zu den Kollektoren. Daher ist aufgrund der Überlagerung der beiden Transportmechanismen nur ein schwacher und nicht eindeutig zuzuordnender Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit auf die Permeabilität erkennbar. Genauere Untersuchungen müssten in diesem Zusammenhang mit monodispersen, nanoskaligen Aerosolen gemacht werden.

Die Permeabilitäten sind mit Werten von $1,2 \cdot 10^{-14}$ bis $2,3 \cdot 10^{-14}$ m² bis zu 1000 fach kleiner als die Permeabilitäten kommerzieller Faser / Korn (z. B. DIA Schumalith F40) bzw. Korn / Kornkeramischer (z. B. DIA Schumalith 10-20) Filtermedien, die Permeabilitäten von $2,5 \cdot 10^{-11}$ m² bzw. $6,3 \cdot 10^{-12}$ m² (Herstellerangaben; siehe auch [MAI99]) aufweisen. Dies liegt an den wesentlich kleineren Porengrößen der Nanomembranen. Die Porengrößen von kornkeramischen Filtermedien liegen deutlich über 1 μ m (siehe Abb. 4-27). Mit Nanomembranen beschichtete kommerzielle Filterkerzen haben somit einen deutlich höheren Gesamtdruckverlust.

4.1.4 Porosität und Porengrößenverteilung

An ausgewählten Nanomembranen wurde die Sehnenlängenverteilung als Maß für die Porengrößen mittels der in Kap. 3.2 beschriebenen Strukturanalyse ermittelt. Dies sind die W630x und AluC Nanomembranen, die jeweils bei der Filtrationsgeschwindigkeit von $v_F = 2,5$ cm/s und $v_F = 8,75$ cm/s hergestellt wurden. Den unterschiedlichen Permeabilitäten zufolge sind die Strukturunterschiede dieser Nanomembranen am deutlichsten ausgeprägt. Die ungesinteren Nanomembranen sind sehr homogen und isotrop. Es hat sich erwiesen, dass fünf ESEM-Bilder zur vollständigen Beschreibung der Porengrößenverteilungen und Flächenporositäten ϵ_A ausreichend sind.

In Abb. 4-8 und Abb. 4-9 sind die relativen Häufigkeiten und Summenhäufigkeiten der Sehnenlängen der untersuchten W630x und AluC Nanomembranen aufgetragen. Erkennbar ist ein hoher Anteil an kleinen Schnittsehnen um 30 nm. Sie resultieren aus den geringen Abständen der geschnittenen Membrankörner in dendritischen Materialansammlungen. Ein Pixel hat bei den verwendeten 10000 fachen Vergrößerungen eine Länge von 12 nm und es wird mit einem Fehler von mindestens zwei Pixeln bei der Binarisierung der ESEM-Aufnahmen gerechnet. Schnittsehnen unter 30 nm werden im Rahmen der Messgenauigkeit der Sehnenlängen bei den vorliegenden ESEM-Aufnahmen nicht berücksichtigt. Mit zunehmender Sehnenlänge sind die relativen Häufigkeiten normalverteilt und beschreiben den Porenraum zwischen den dendritischen Strukturen in der Schliffebene. Falls die rasterelektronenmikroskopische Auflösung des Porenraums in den Agglomeraten bzw. Aggregaten der Membrankörner möglich wäre, so könnte die gesamte relative Häufigkeit der Sehnenlängen durch eine Bimodalverteilung beschrieben werden.

Die Summenverteilungen der Sehnenlängen haben einen typischen sigmoiden Verlauf. Ihre Startpunkte liegen klassierungsbedingt nicht im Achsenursprung. Die mittleren Sehnenlängen der untersuchten Nanomembranen liegen zwischen 200 nm und 300 nm. Die größten Sehnen der W630x Nanomembranen sind ca. 4 μm lang, während die AluC Nanomembranen größere maximale Sehnen mit Längen bis zu 7 μm besitzen.

Die Flächenporositäten der binarisierten Bilder einer Nanomembran unterscheiden sich um maximal 3 %. Daraus ist die hohe Präzision der Strukturanalyse zur Generierung zuverlässiger, reproduzierbarer Daten und die homogene Struktur der Nanomembranen ersichtlich. Die mittleren Flächenporositäten der AluC-Nanomembranen sind mit 0,91 bzw. 0,94 geringfügig höher als die der W630x Nanomembranen mit Werten von 0,89 bzw. 0,86. Die Flächenporositäten repräsentieren aufgrund der Analyseverfahren nur die strukturbedingte Porosität der Nanomembranen. Die verwendeten Membrankörner besitzen jedoch auch eine intrinsische Agglomerat- bzw. Aggregatporosität. Würde der Beitrag der Agglomeratporosität in die Poro-

sität der Nanomembranen zusätzlich einfließen, wäre die gesamte Porosität deutlich höher, als die aus der Strukturanalyse angegebenen Werte.

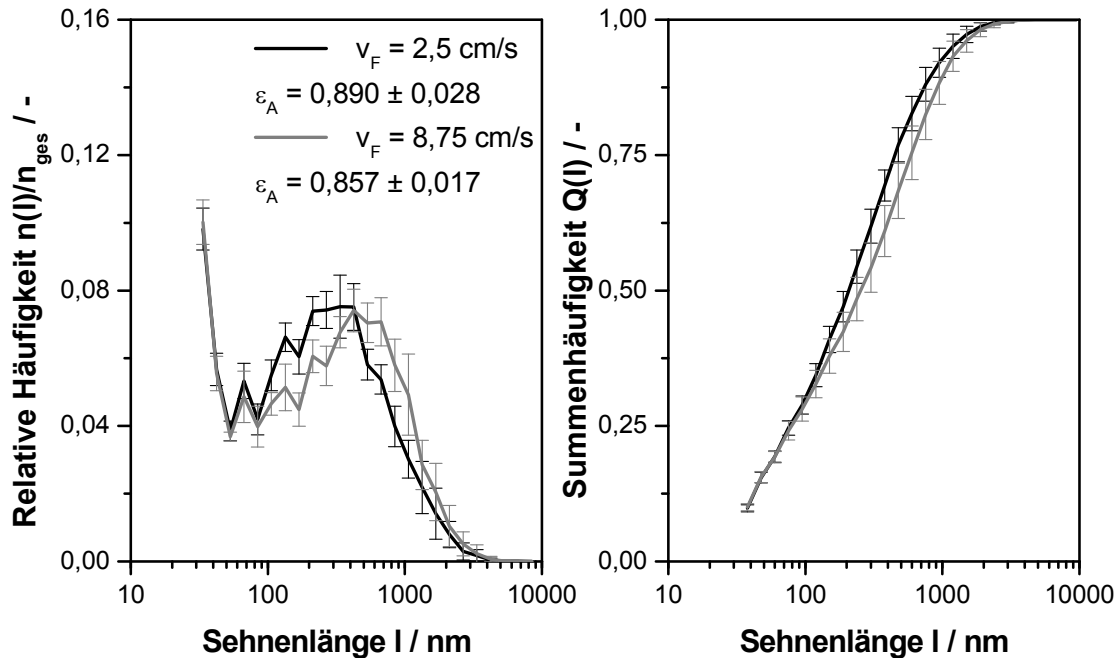


Abb. 4-8 Relative und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen sowie Zahlenwerte der Flächenporositäten der W630x Nanomembranen, hergestellt bei $v_F = 2,5$ cm/s und $v_F = 8,75$ cm/s

Ein signifikant messbarer Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit auf die Sehnenlängenverteilung ist für die beiden untersuchten W630x Nanomembranen nicht festzustellen. An der relativen Häufigkeit ist zu erkennen, dass die bei $v_F = 2,5$ cm/s hergestellte Nanomembran eine geringfügig höhere Anzahl kleinerer Sehnen hat, verglichen mit der bei $v_F = 8,75$ cm/s filtrierte Nanomembran. Jedoch sind die Schwankungen in den einzelnen Häufigkeitsklassen deutlich ausgeprägt, weshalb keine eindeutige Aussage über den Struktureinfluss der Filtrationsgeschwindigkeit möglich ist. Dass bei $v_F = 8,75$ cm/s keine porösere Struktur vorliegt, zeigen die Flächenporositäten. Die mittlere Flächenporosität bei $v_F = 8,75$ cm/s ist kleiner als die bei $v_F = 2,5$ cm/s hergestellte Nanomembran. Auch hier ist anhand der Schwankung der Flächenporosität um den Mittelwert keine eindeutige Aussage möglich. Die Strukturanalyse lässt sich jedoch sehr gut in Bezug zu den Permeabilitäten der W630x Nanomembranen setzen, die ebenfalls nur schwach von der Filtrationsgeschwindigkeit abhängig sind.

Den Permeabilitäten der AluC Nanomembranen zufolge hat die Filtrationsgeschwindigkeit einen stärkeren Einfluss auf die Membranstrukturen. Die Strukturanalyse der AluC Nanomembran bei $v_F = 2,5$ cm/s und $v_F = 8,75$ cm/s bestätigt dies. Die niedrigere Filtrationsge-

schwindigkeit $v_F = 2,5$ cm/s bewirkt eine geringfügig porösere Struktur und eine deutliche Verschiebung der Sehnenlängen bzw. Porengrößen zu höheren Werten, verglichen mit $v_F = 8,75$ cm/s (siehe Abb. 4-9). Dadurch wird dem durchströmenden Gas weniger Widerstand entgegengesetzt und die Membran ist folgerichtig permeabler.

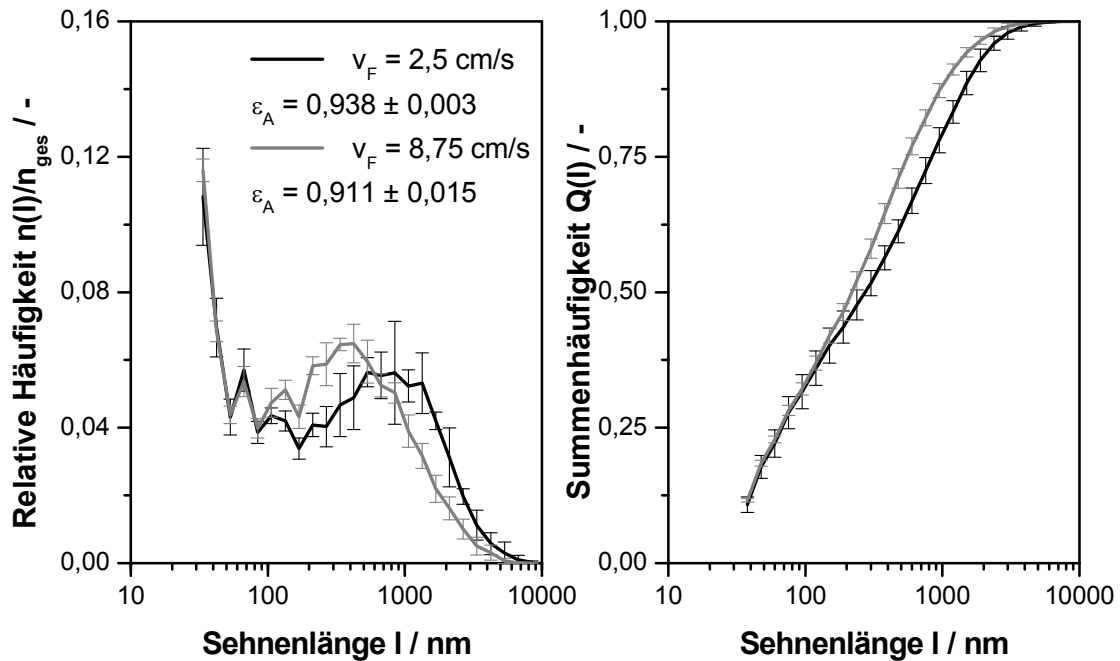


Abb. 4-9 Relative und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen sowie Zahlenwerte der Flächenporositäten der AluC Nanomembranen, hergestellt bei $v_F = 2,5$ cm/s und $v_F = 8,75$ cm/s

Die Betrachtung der Strukturparameter der Nanomembranen bei gleicher Filtrationsgeschwindigkeit zeigt, dass die Nanomembranen aus den kleineren W630x Membrankörnern ($D_{50} = 75$ nm) im Vergleich zu den größeren AluC Membrankörnern ($D_{50} = 150$ nm) auch kleinere Sehnenlängen haben. Ebenfalls ist die Porosität der W630x Nanomembranen deutlich kleiner als die der AluC Nanomembranen, was auch die kleineren Permeabilitäten der W630x Nanomembranen erklärt.

Fazit

Die vollständige Charakterisierung der Strukturen ungesinterter Nanomembranen ist mittels DMPS (Korngrößenverteilung) und der Strukturanalyse (Schichtdickenmessung, Flächenporosität und Sehnenlängenverteilung als Maß der Porengrößenverteilung) möglich. Aus Durchströmungsmessungen in Kombination mit den Schichtdickenmessungen konnten die Permeabilitäten als zusätzlicher struktureller Parameter bestimmt werden. Abhängig von der

Filtrationsgeschwindigkeit und den Korngrößen konnten die Strukturparameter der Nanomembranen geringfügig gesteuert werden. Es entstanden Nanomembranen mit Porositäten zwischen 0,86 und 0,94 und mittleren Sehnenlängen von 200 nm - 300 nm. Über die Filtrationszeit konnte die Schichtdicke der Nanomembranen eingestellt werden.

Die ungesinterten Nanomembranen sind sehr fragil. Durch das Sintern kann die mechanische Festigkeit der Nanomembranen erhöht werden. Das Sintern geht mit Kornwachstum, Verdichtung und damit häufig auftretender Rissbildung einher (siehe Sinterexperimente von ANDERSEN an Al_2O_3 Nanomembranen [AND00]) und ist daher stets mit einer Strukturänderung verbunden. Die Einflüsse der Sinterbedingungen (Sintertemperatur T_S und Haltedauer t_H) auf die Membranstrukturen werden anhand ausgewählter AluC Nanomembranen im folgenden Kapitel untersucht.

4.2 Eigenschaften gesinterter Nanomembranen

Wegen der sehr hohen Porosität der Nanomembranen ist die Struktur äußerst fragil und gegenüber starker Beanspruchung, z. B. während der Abreinigung, empfindlich. Eine ausreichende mechanische Festigkeit ist zudem bei der Handhabung von Nanomembranen als Beschichtung auf Filterkerzen unerlässlich. Maßnahmen zur Erhöhung der Festigkeit dürfen allerdings die Funktion der Nanomembranen als hoch poröses und effizientes Filtermedium mit minimierter Oberflächenhaftkraft nicht beeinträchtigen. Das Sintern der Nanomembranen ohne Sinterhilfsmittel bzw. Bindephasen ist ein kostengünstiges Verfahren, um die Festigkeit der Nanomembranen durch Bildung von Sinterbrücken deutlich zu erhöhen und dabei die Membranstruktur weitestgehend zu erhalten. Bei moderaten Sintertemperaturen findet diffusives Sintern mit den Materialtransportmechanismen Verdampfung / Kondensation, Korngrenzdiffusion, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion statt [THU93]. Die Materialtransportmechanismen sind temperaturabhängig. Bei vergleichsweise niedrigen Sintertemperaturen wird vornehmlich Oberflächen- und Korngrenzdiffusion beobachtet. Bei höheren Temperaturen ist hingegen, bedingt durch die hohe Aktivierungsenergie, die Volumendiffusion dominant. Nur aufgrund der Volumendiffusion verdichtet sich der Sinterkörper, während z. B. durch die Oberflächendiffusion das Halswachstum und die Glättung des Materials ohne Verdichtung erfolgen [THU93].

Gezielte Versuche zum Einfluss der Sintertemperatur T_S und der Sinterheldauer t_H auf die Struktur der Nanomembranen wurden exemplarisch mit den AluC Nanomembranen mit einem mittleren Korndurchmesser von $d_{K/50,3} = 150$ nm gemacht. Die Nanomembranen wurden bei $v_F = 7,5$ cm/s filtriert. Als Abbruchkriterium der Herstellung wurde eine Druckverlustzunahme von $\Delta p_2 = 3000$ Pa, entsprechend $\Delta p_2/v_F = 400$ Pa/(cm/s), gewählt. Es wurden zwei

Sintertemperaturen $T_{S,1}$ und $T_{S,2}$ untersucht. Versuchsreihen bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ wurden gemacht, da WU anhand von Dilatometrien an ultrafeinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pulver mit einer Primärkorngröße von 10 - 20 nm eine hohe Verdichtungsrate zwischen 1125 °C und 1170 °C festgestellt hat [WUS96]. Das Sintern der Nanomembranen bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ ist zugleich die maximal zulässige Temperatur der verwendeten kornkeramischen Substrate, da bei höheren Temperaturen der beigesetzte Tonerdebinder erweicht.

Das Sinterverhalten von TiO_2 Nanomembranen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht. Da TiO_2 häufig eine stäbchenförmige, asphärische Kornform hat, sind diese Membranen für Haftkraftmessungen interessant. Die dafür verwendeten Nanomembranen wurden bei $T_S = 1000 \text{ °C}$ gesintert. Untersuchungen von HAHN zeigen, dass nanostrukturiertes TiO_2 mit einer mittleren Primärkorngröße von 12 nm in der Rutil-Phase bei 1000 °C drucklos gesintert werden kann [HAH93]. Dilatometermessungen von TiO_2 -Pellets, gepresst aus Degussa $\text{TiO}_2\text{-P25}$, belegen, dass bei 1000 °C eine verstärkte Sinteraktivität vorhanden ist (siehe Kap. 4.2.1).

Die Sintertemperaturen liegen in der Größenordnung der technischen Sintertemperatur einphasiger Feststoffe, die häufig zwischen $\frac{2}{3} \cdot T_{\text{schmelz}} < T_S < \frac{4}{5} \cdot T_{\text{schmelz}}$ angegeben wird [SCA92]. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur mit abnehmender Korngröße wurde nicht berücksichtigt, obwohl bei Primärkorngrößen im Nanometerbereich der Effekt deutlich ausgeprägt ist (vgl. z. B. [PEP75]). Je feiner der Primärkorndurchmesser der Nanomembranen ist, desto niedriger kann die Sintertemperatur gewählt werden.

Die Sinterhaltedauer t_H wurde nicht aus Literaturdaten abgeleitet, da das Ziel des Sinterns zumeist eine starke Verdichtung des Grünkörpers bis zur theoretischen Feststoffdichte ist. Voruntersuchungen mit Dilatometermessungen von Al_2O_3 -Pellets und den oben vorgeschlagenen Sintertemperaturen von 1130 °C bzw. 1250 °C für 10 h wurden als Anhaltspunkte für geeignete Haltedauern t_H verwendet (siehe Kap. 4.2.1). Außerdem wurde ein TiO_2 -Pellet bei der Haltetemperatur von $T_S = 1000 \text{ °C}$ für $t_H = 5 \text{ h}$ untersucht, um zumindest die Sinterhaltedauer von TiO_2 Nanomembranen abzuschätzen. Die Aufheiz- und Abkühlungsraten betragen jeweils 300 °C/h .

Das Sinterergebnis der Parameterstudien der Al_2O_3 Nanomembranen wurde anhand der Schichtdicke (siehe Kap. 4.2.2), der Sehnenlängenverteilung und der Flächenporosität (siehe Kap. 4.2.3) beurteilt. Es wurden jeweils zehn Bilder in der oberen Lage der Nanomembran ausgewertet und der Strukturanalyse unterzogen bzw. aus drei Bildern bei kleinerer Vergrößerung die Schichtdicken ermittelt.

4.2.1 Dilatometrie zur Abschätzung der Sinterparameter

Die Schwindung der Al_2O_3 und TiO_2 Pellets sind als relative axiale Längenänderung $\Delta H(T)/H_0$ über der Zeit in Abb. 4-10 aufgetragen. Die Haltetemperaturen sind darin jeweils als isotherme Linien markiert. Erkennbar ist, dass die Schwindung des TiO_2 -Pellets mit nahezu 27 % am deutlichsten ausgeprägt ist, obwohl die Haltetemperatur und Haltedauer wesentlich kürzer als die der beiden Al_2O_3 -Pellets sind. Bereits in der Aufheizphase, also bei Temperaturen deutlich unter 1000 °C , schrumpft das Pellet stark. Bis zum Erreichen der Sintertemperatur ist das Pellet nahezu auf die Länge nach Versuchsende geschrumpft. Während der Haltedauer von 10 h schreitet die Schwindung so gut wie nicht mehr fort. In der Abkühlungsphase zieht sich das Pellet aufgrund seiner Wärmeausdehnung noch geringfügig zusammen.

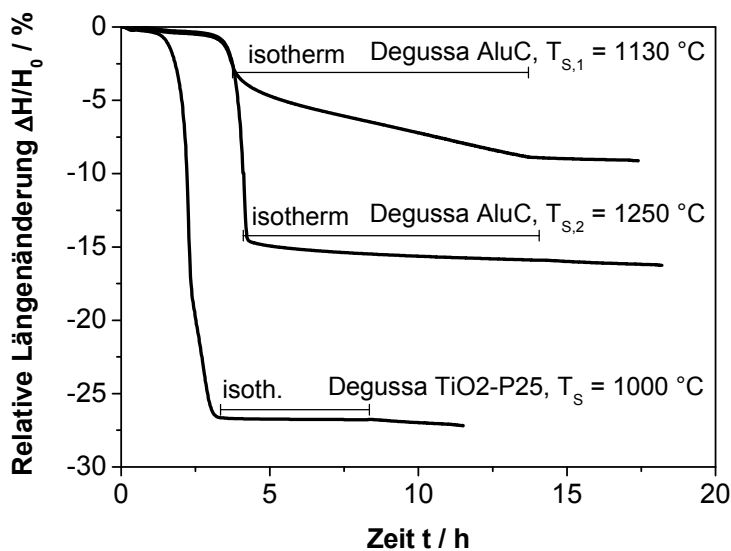


Abb. 4-10 Zeitabhängige relative axiale Längenänderung der zwei Al_2O_3 -Pellets (Degussa AluC, Sintertemperatur $T_{S,1} = 1130\text{ °C}$ und $T_{S,2} = 1250\text{ °C}$) und des TiO_2 -Pellets (Degussa TiO_2 -P25, Sintertemperatur $T_S = 1000\text{ °C}$)

Eine Sinterung über mehrere Stunden ist dennoch zu empfehlen, da die Umwandlung der metastabilen Anatas-Phase in die thermodynamisch stabile Rutil-Phase stark zeitabhängig ist. Dies geht auf Untersuchungen von SHANNON zurück, der die Kinetik der Anatas-Rutil-Phasenumwandlung von kommerziellen Anatas-Pulvern untersucht hat. Er hat festgestellt, dass bei einer Temperatur von 1050 °C die Phasenumwandlung des Anatas-Pulvers an Luft selbst nach 10 h nicht vollständig abgeschlossen ist und noch ca. 10 % Anatas im Gefüge vorhanden ist [SHA65].

Die Schwindung der beiden Al_2O_3 -Pellets sind nicht so deutlich ausgeprägt wie die des TiO_2 -Pellets. Die gesamte Längenänderung des auf 1250 °C aufgeheizten und für 10 h isotherm

gehaltenen Pellets beträgt ca. 16 %, während das auf 1130 °C aufgeheizte Pellet lediglich um 9 % schrumpft. Die Schwindung setzt bei beiden Pellets bei knapp über 1000 °C ein und ist bei 1250 °C nahezu abgeschlossen. Während der Haltetemperatur von 1250 °C schrumpft das Pellet annähernd linear mit der Zeit um weitere ca. 2 %. Das auf 1130 °C geheizte Pellet vermindert seine Länge nur um ca. 3 % während der Aufheizphase und verdichtet sich am deutlichsten während der isothermen Haltephase um weitere 6 %. Insbesondere bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ ist es deshalb empfehlenswert, Sinterversuche von Al_2O_3 Nanomembranen durch Variation der Haltedauer bis zu 10 Stunden durchzuführen. Bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ wird den Dilatometermessungen zufolge zwar fortschreitendes Sintern während den 10 h stattfinden, welches aber nicht so stark ausgeprägt ist wie bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$. Dennoch ist auch hier die Untersuchung der Sinterbedingungen auf die resultierende Membranstruktur durchzuführen, da im Gegensatz zu den kompaktierten Pellets Nanomembranen hoch porös sind und damit ein weitestgehend unbekanntes Sinterverhalten haben. Untersuchungen von GRESKOVICH an sehr porösen MgO dotierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit Porositäten von 0,5 und 0,69 und engen Korngrößenverteilungen um 300 nm zeigten bei 1470 °C ein sehr stark ausgeprägtes Kornwachstum. MgO wird häufig zur Hemmung des Al_2O_3 -Kornwachstums während des Sinterns eingesetzt (vgl. z. B. [KUA97]). Die beobachtete Kornform ist zunächst kettenförmig, dann länglich und schließlich äquiaxial [GRE72]. BOWEN beschreibt, dass durch das Sintern von metastabilem Al_2O_3 eine schnelle Zunahme der Korngröße während der Phasenumwandlung in die thermodynamisch stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase auftritt. Beispielsweise wandeln sich 20 nm große $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körner in 70 nm - 150 nm große $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körner um [BOW02].

Aus den Dilatometermessungen und Anhaltswerten aus der Literatur sind die Versuchsreihen zur Untersuchung des Sinterverhaltens von Al_2O_3 Nanomembranen in Tab. 4-2 aufgeführt. Ergänzend sind die in dieser Arbeit verwendeten Sinterparameter der TiO_2 Nanomembranen angegeben. Die Aufheiz- und Abkühlungsraten wurden, der Vergleichbarkeit wegen, aus den Dilatometermessungen mit je 300 °C/h übernommen.

Tab. 4-2 Sinterbedingungen der TiO_2 Nanomembranen und der Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der Sinterbedingungen auf die Struktur von Al_2O_3 Nanomembranen

	Al_2O_3 (Versuchsreihen)	TiO_2
Aufheizrate [°C/h]	300	300
Isotherme Sinter Temperatur T_S [°C]	1130 / 1250	1000
Haltedauer t_H [h]	2 / 5 / 7 / 10	5
Abkühlungsrate [°C/h]	300	300
Atmosphäre	Luft	Luft

4.2.2 Schichtdicke gesinterter Nanomembranen

Die mittleren Schichtdicken und die Schwankungsbreiten sind in Abb. 4-11 dargestellt. Die Schichtdicken nehmen bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ und $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ mit zunehmender Haltedauer t_H geringfügig ab. Die mittleren Schichtdicken der bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ gesinterter Nanomembranen sind deutlich kleiner als bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$. Dies bedeutet, dass der Sinterfortschritt bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ deutlicher ausgeprägt ist als bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$. Dies wird durch ESEM-Oberflächenaufnahmen in Abb. 4-12 bestätigt und wurde bereits bei den Dilatometermessungen als relative axiale Längenänderung festgestellt (siehe Abb. 4-10).

Die Schichtdicke einer ungesinterter Nanomembran wurde aus den Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt (vgl. Kap. 4.1.2). Während die Schichtdicke bei der Sintertemperatur von $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ um maximal ca. 21 % abnimmt, ist die Schicht der Nanomembran bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ und $t_H = 10 \text{ h}$ Haltedauer nur noch halb so dick wie vor dem Sintern. Dies muss bei der Herstellung von Nanomembranen mit definierten Eigenschaften berücksichtigt werden.

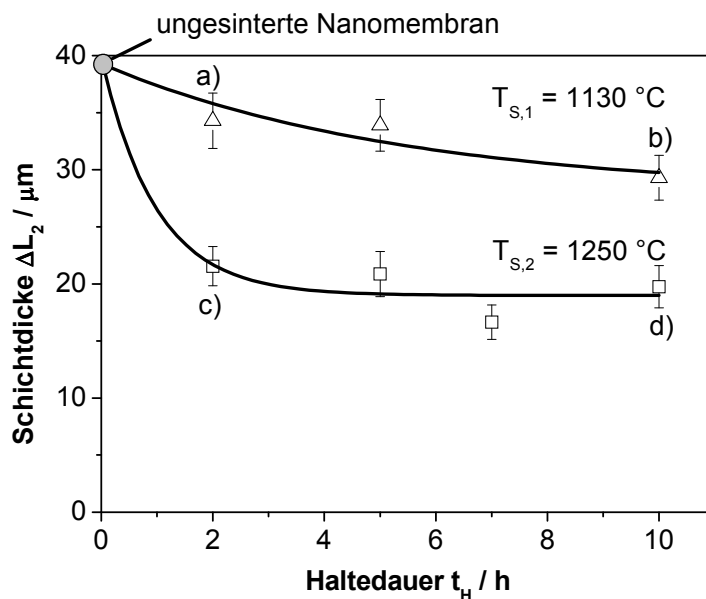


Abb. 4-11 Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Haltedauer t_H und Sintertemperatur T_S der Nanomembranen mit Anpassungskurven (—). Oberflächenaufnahmen der mit a) bis d) markierten Nanomembranen siehe Abb. 4-12

Bei einer Sintertemperatur von $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ und einer Haltedauer von $t_H = 2 \text{ h}$ (c) ist im Gegensatz zu $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ und $t_H = 2 \text{ h}$ Haltedauer (a) deutlich die Sinterhalsbildung der Membrankörner erkennbar. Die innere Kornporosität nimmt ab und das Material verdichtet sich, erkennbar an der glatten Oberflächenstruktur der gesinterter Nanomembrankörner. Bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ und $t_H = 10 \text{ h}$ Haltedauer (b) ist ebenfalls lokal Sintern an den kettenförmig

verknüpften Membrankörnern erkennbar (vgl. auch [GRE72]). Bei $T_{S,2} = 1250\text{ °C}$ und $t_H = 10\text{ h}$ Haltedauer ist die Nanomembran durch homogene Kornvergrößerung und Sinterhalsbildung zwischen den Membrankörnern komplett gesintert. Die gesinterten Membrankörner sind deutlich größer als die flockigen Membrankörner ungesintert oder schwach gesintert Nano-membranen.

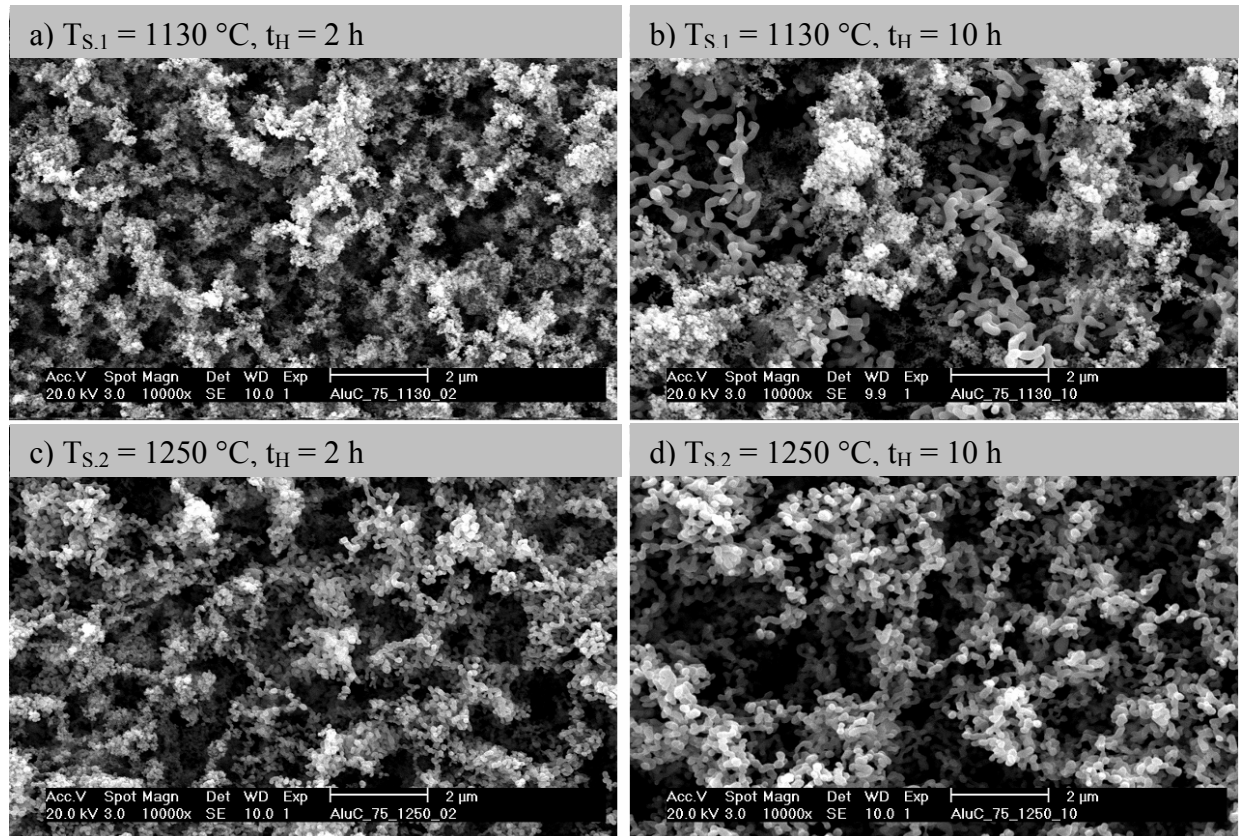


Abb. 4-12 ESEM-Oberflächenaufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen und Haltedauern gesinterten Nanomembranen

Wie aus den Oberflächenaufnahmen in Abb. 4-12 ersichtlich ist, ändern sich durch das Sintern die Korn- und Porengrößen der Nanomembranen. Die Ergebnisse des Sinterns auf die Porengrößenverteilung der Nanomembranen werden im folgenden Kapitel anhand von Strukturanalysen eingehend diskutiert.

4.2.3 Strukturanalyse gesintertter Nanomembranen

Die relative Häufigkeit und die Summenhäufigkeit der mittleren Sehnenlängen der gesinterten Nanomembranen sind für die Sintertemperatur $T_{S,1} = 1130\text{ °C}$ in Abb. 4-13 dargestellt. In den Diagrammen sind auch die mittleren Flächenporositäten eingetragen. Neben den gesinterten

Nanomembranen bei 2 h, 5 h, 7 h und 10 h Haltedauer ist zum Vergleich die Porengrößenverteilung einer ungesinterten Nanomembran (schwarze Kurve) abgebildet.

Die Flächenporositäten der bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ isotherm gesinterten Nanomembranen sind ebenso wie die der ungesinterten Nanomembran größer als 0,9. Die gesamten Sinterbedingungen führen demnach nicht zur Abnahme der Porosität. Es sei auch an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass aufgrund des fehlenden Auflösungsvermögens des ESEMs die innere Membrankornporosität nicht in die ermittelte Flächenporosität einfließt.

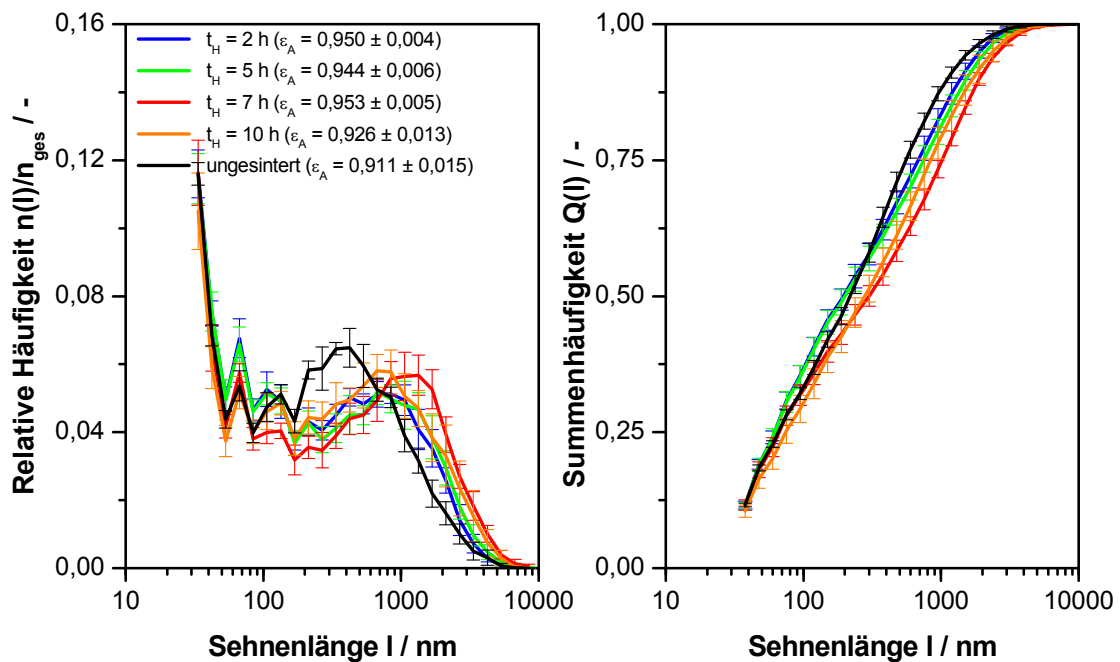


Abb. 4-13 Gemittelte relative Häufigkeit und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen bei $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ gesinterner Nanomembranen (AluC, $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$) und Variation der Haltedauer t_H (0 h, 2 h, 5 h, 7 h und 10 h)

Aus der Sehnenlängenverteilung ist ein Anteil von ca. 12 % sehr kleiner Sehnen um 30 nm erkennbar. Dieser Anteil an Schnittsehnen repräsentiert den Porenraum zwischen benachbarten Membrankörnern. Er bleibt mit zunehmender Haltedauer bei der Sintertemperatur $T_{S,1} = 1130 \text{ °C}$ nahezu konstant, was auf eine nicht messbare Zentrumsannäherung benachbarter Membrankörner hinweist. Die relative Verteilung der Sehnenlängen der ungesinterten Nanomembran hat ihr Maximum bei ca. 400 nm, welches sich jedoch mit zunehmender Haltedauer zu größeren Werten um 1000 nm verschiebt. Die Verteilung wird gleichzeitig breiter. Dies ist auch an der Verschiebung der andeutungsweise bimodalen Summenhäufigkeit zu größeren Sehnenlängen, insbesondere bei 7 h und 10 h Haltedauer, erkennbar. Dass bei diesen Haltedauern das Sintern zumindest lokal stattgefunden hat, belegt die Abnahme der jeweiligen

Schichtdicke und die auf ESEM-Aufnahmen sichtbaren Sinterhalse bei $t_H = 10$ h (siehe Abb. 4-12, b). Die innere Porosität der Membrankörner wird durch das Sintern abgebaut, wodurch sich die Nanomembranen ohne merkliche Korngrößenänderung oder durchgängige Sinterhalsbildungen verdichten.

In Abb. 4-15 ist als charakteristische Größe die mittlere Sehnenlänge l_{50} bei der Summenhäufigkeit von $Q(l) = 0,5$ der untersuchten Nanomembranen abgebildet. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass ein merklicher Struktureinfluss durch das Sintern erst ab einer Haltedauer von 7 h bei $T_{S,1} = 1130$ °C vorhanden ist.

Die Flächenporositäten der bei $T_{S,2} = 1250$ °C gesinterten Nanomembranen sind ebenfalls größer als 0,9, was für die Funktionserhaltung der hoch porösen Nanomembranen wichtig ist. Die Unterschiede der mittleren relativen Häufigkeiten und der Summenhäufigkeiten der Sehnenlängen (siehe Abb. 4-14) sind mit zunehmender Haltedauer erwartungsgemäß deutlicher ausgeprägt als bei der Sintertemperatur von $T_{S,1} = 1130$ °C (siehe auch Ergebnisse der Dilatometermessungen in Kap. 4.2.1). Als Vergleich ist in Abb. 4-14 die Sehnenlängenverteilung einer ungesinterten Nanomembran als schwarze Kurve eingezeichnet.

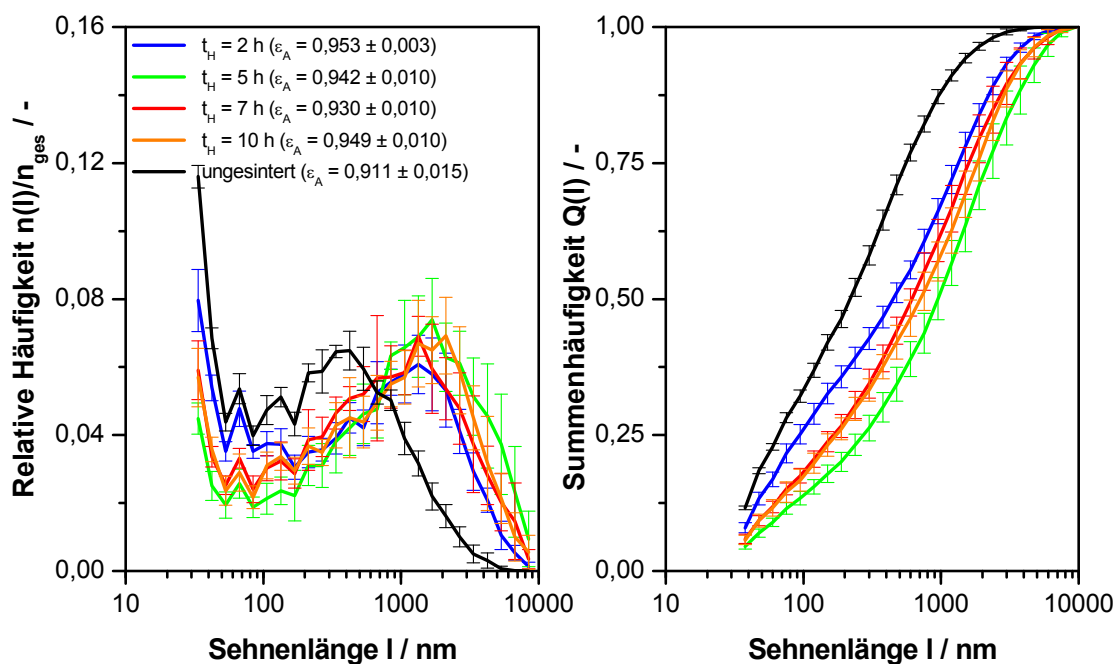


Abb. 4-14 Gemittelte relative Häufigkeit und Summenhäufigkeit der Sehnenlängen bei $T_{S,2} = 1250$ °C gesintertter Nanomembranen ($AluC$, $v_F = 7,5$ cm/s) und Variation der Haltedauer t_H (0 h, 2 h, 5 h, 7 h und 10 h)

Der kleine Anteil an Sehnen um 30 nm verringert sich durch das Sintern bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ von 12 % auf ca. 6 %. Dies weist auf die Verringerung des Porenraums benachbarter Membrankörner durch Zusammenwachsen der dendritisch verknüpften Membrankörner infolge des Sinterprozesses hin. Das Maximum der relativen Häufigkeit verschiebt sich von 400 nm auf Sehnenlängen zwischen 1050 nm und 1100 nm. Die Verschiebung der Summenhäufigkeiten zu größeren Sehnenlängen ist sehr deutlich sichtbar und bei der Sinterhaltedauer von $t_H = 5 \text{ h}$ (grün) am stärksten. Die Sehnenlängen der gesinterten Membranen haben eine deutlich breitere Verteilung. Mit zunehmender Sinterhaltedauer von 7 h (rot) und 10 h (orange) verlagert sich die Sehnenlängenverteilung wieder zu kleineren Sehnen und ist auch enger verteilt als bei $t_H = 5 \text{ h}$. Die bei $t_H = 2 \text{ h}$ gesinterte Nanomembran hat erwartungsgemäß eine kleinere Sehnenlängenverteilung als die bei $t_H = 7 \text{ h}$ und $t_H = 10 \text{ h}$ gesinterten Nanomembranen.

Die mittlere Sehnenlänge l_{50} ist auch für $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ als Funktion der Haltedauer in Abb. 4-15 aufgetragen. Die mittlere Sehnenlänge nimmt bis zur Haltedauer $t_H = 5 \text{ h}$ deutlich auf ca. 900 nm zu. Mit fortschreitender Haltedauer geht sie danach wieder auf Werte von 600 nm bis 700 nm zurück.

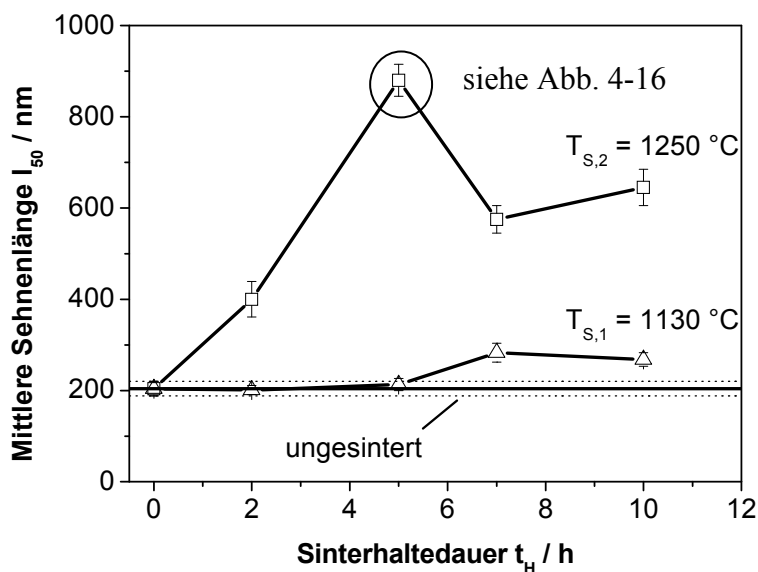


Abb. 4-15 Abhängigkeit der mittleren Sehnenlänge von der Sintertemperatur T_S (1130 °C und 1250 °C) und der Sinterhaltedauer t_H (variiert zwischen 2 und 10 h) für AluC Nanomembranen

Die ungewöhnlich starke Zunahme der Sehnenlängen bei $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$ und $t_H = 5 \text{ h}$ verdeutlicht eine ESEM-Aufnahme der Oberfläche dieser Nanomembran in Abb. 4-16. Durch das Sintern findet zunächst lokal eine Materialverdichtung an bevorzugten Stellen statt. Dadurch entstehen lokale Risse bzw. Löcher in schwach oder nicht gesinterten Bereichen, die Längen bis zu 10 μm haben können. Wird die Haltedauer weiter erhöht, sintern auch diese Bereiche

der Nanomembran, wodurch sich auch die Struktur wieder vergleichmäßigt. Die bei $t_H = 5$ h noch vorhandenen kleinen, nicht gesinterten Membrankörner (siehe helle Körner in Abb. 4-16, rechts) wandeln sich vollständig in die typisch kettenförmigen Strukturen durch Sinterhalsbildung und Kornvergrößerung um.

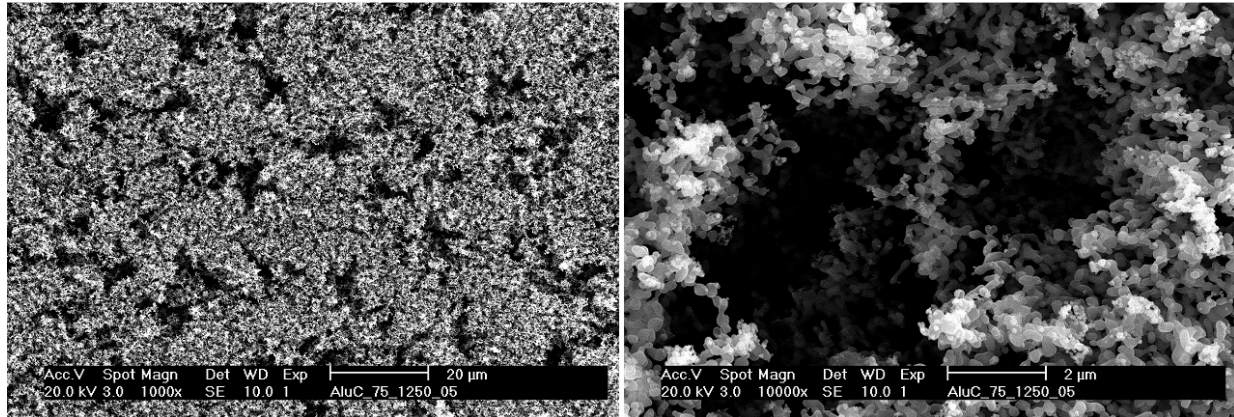


Abb. 4-16 ESEM-Oberflächenaufnahme in 1000 facher (links) und 10000 facher (rechts) Vergrößerung der bei $T_{S,2} = 1250$ °C für $t_H = 5$ h isotherm gesinterten Nanomembran

Das Porenwachstum durch den Sintervorgang kann entgegengesetzt zur Verdichtung ablaufen, wenn eine Verringerung der Oberflächenenergie resultiert [WHI74]. Eine mögliche Erklärung für das initiale Porenwachstum ist die Phasenumwandlung des metastabilen γ - Al_2O_3 in die thermodynamisch stabile α - Al_2O_3 Phase. Aufgrund der höheren Feststoffdichte des α - Al_2O_3 (siehe Kap. 8.3.1) kann das Porenwachstum einsetzen. Nach oder bereits während der Phasenumwandlung sintern die Membrankörner, wodurch sich das Material zwar lokal verdichtet, andererseits aber auch Porenraum geschaffen wird. Das Porenwachstum kann mit Zusätzen von MgO verlangsamt bzw. unterbunden werden [WHI74].

Zur Charakterisierung der Festigkeitszunahme der Nanomembranen durch das Sintern wurden die bei $T_{S,2} = 1250$ °C für $t_H = 2$ h und $t_H = 10$ h sowie die bei $T_{S,1} = 1130$ °C und $t_H = 10$ h gesinterten Nanomembranen ausgewählt. Diese Nanomembranen sind am besten bzw. am schwächsten gesintert worden. Mit dem in Kap. 3.4 vorgestellten Nanoindenter wurden Kraft-Eindringkurven $F_{\text{Indent}} - \Delta s$ aufgezeichnet, die in Abb. 4-17 zu finden sind. Die vorgestellten Messergebnisse sind rein qualitativ zu betrachten, da bisher nur wenig über die mechanischen Eigenschaften von hochdispersen, nanostrukturierten Feststoffen bekannt ist. Die Kraft-Eindringkurve der bei $t_H = 2$ h und $T_{S,2} = 1250$ °C gesinterten Nanomembran steigt, verglichen mit der 10 h gesinterten Nanomembran bei gleicher Sintertemperatur, viel flacher an. Die Kraft-Eindringkurve der bei $T_{S,1} = 1130$ °C für 10 h gesinterten Nanomembran hat fast den gleichen Verlauf wie die bei $T_{S,2} = 1250$ °C und $t_H = 2$ h. Die notwendige Druckkraft F_{Indent} , um den Prüfkörper um $\Delta s = 4000$ nm in die Nanomembran einzudrücken, ist für die $t_H = 2$ h gesinterte Nanomembran bei $T_{S,2} = 1250$ °C mit 0,08 mN um fast eine Größenordnung

kleiner als die 0,7 mN der $t_H = 10$ h gesinterten Nanomembran. Ähnlich ist es bei der für 10 h bei $T_{S,1} = 1130$ °C gesinterten Nanomembran. Hier ist die Kraft zum Eindringen des Stempels um 4000 nm mit 0,05 mN am kleinsten. Die Härteprüfungen bestätigen die Erkenntnisse aus ESEM-Oberflächenaufnahmen und Strukturanalysen, dass erst bei einer Sintertemperatur $T_{S,2} = 1250$ °C und einer Haltedauer von mindestens $t_H = 7$ h das Sintern der AluC Nanomembranen merklich fortgeschritten ist.

Der unstetige Kurvenverlauf während der Belastung der für 10 h bei $T_{S,2} = 1250$ °C gesinterten Nanomembran deutet auf das Brechen von Sinterhalsen oder Membrankörnern hin. Nach dem spontanen Bruch einzelner oder mehrerer Strukturen dringt der Stempel ohne weitere Krafterhöhung tiefer in die Nanomembran ein, bis wieder Material einen mechanischen Widerstand entgegensetzt. Dies ist bei den für 2 h bei $T_{S,2} = 1250$ °C und 10 h bei $T_{S,1} = 1130$ °C vergleichsweise schwach gesinterten Nanomembranen nicht zu beobachten, da das Auflösungsvermögen der Eindruckkraft vermutlich nicht ausreicht, um auch hier das Brechen einzelner Strukturen sichtbar zu machen.

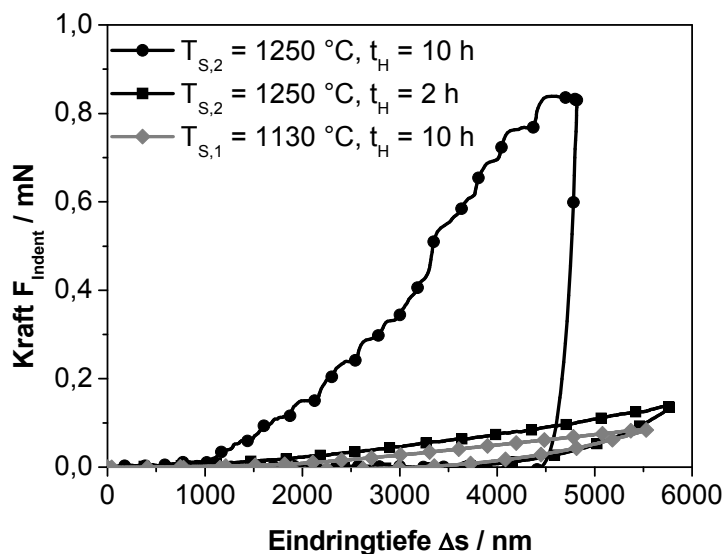


Abb. 4-17 Nanoindentermessungen von gesinterten AluC Nanomembranen bei $T_{S,1} = 1130$ °C und $T_{S,2} = 1250$ °C

Da keine Untersuchungen des mechanischen Verhaltens so hoch poröser Systeme vorliegen und die Bruch- bzw. Deformationsmechanismen nicht ausreichend geklärt sind, wurde auf die Ableitung von Kenngrößen, wie Festigkeit und Härte, aus diesen Messungen verzichtet. Es ist jedoch bei der Entlastung der schwach gesinterten Nanomembranen gut erkennbar, dass sie einen großen Teil der Deformation zurückgewinnen, während die Verformung der stark gesinterten Nanomembran aufgrund der gebrochenen Strukturen bleibt.

Fazit

Das Sintern von γ - Al_2O_3 Nanomembranen bewirkt eine wesentlich stärkere Strukturänderung als die in Kap. 4.1 untersuchten Filtrationsbedingungen. Anhand der Sehnenlängenverteilung wurde eine, je nach den eingestellten Sinterbedingungen, mehr oder weniger deutliche Verschiebung der Sehnenlängen und damit der Porengrößen zu höheren Werten beobachtet. Bei der Sintertemperatur von 1130 °C ist selbst nach 10 h Haltedauer die Nanomembran nicht vollständig gesintert. Neben den typisch kettenförmig versinterten Membrankörnern sind dann immer noch viele ungesinterte Bereiche vorhanden. Bei 1130 °C sind somit selbst über 10 h keine homogen gesinterte Nanomembranen herstellbar und die Sintertemperatur ist folglich zu niedrig. Die bei 1250 °C für 7 h und 10 h gesinterten Nanomembranen sind vollständig gesintert. Die Porengröße steigt von ca. 200 nm einer ungesinterten Nanomembran auf mittlere Porengrößen zwischen 600 nm und 700 nm. Bis 5 h Haltedauer ist die Nanomembran unvollständig gesintert und dementsprechend inhomogen mit starker Rissbildung. Sie hat demnach viele große Schnittsehnen, die auch sehr breit verteilt sind. Die Porositäten sind größer als 0,9 bei allen untersuchten Sinterparametern. Die Schichtdicke nimmt bei 1130 °C im Vergleich zu einer ungesinterten Nanomembran um maximal 27 % ab, während sie bei 1250 °C um bis zu 50 % schwindet. Im Gegensatz zu den Variationsparametern bei der Filtration ist mit den Sinterbedingungen eine sehr starke Strukturmodifikation, insbesondere bei 1250 °C und mindestens 7 h Haltedauer, möglich. Aus der locker filtrierte Membranstruktur wird eine kettenförmige Struktur infolge der Phasenumwandlung des γ - Al_2O_3 , des Kornwachstums und der Sinterhalsbildung. Es wurde gezeigt, dass durch die höhere Sintertemperatur von 1250 °C und die längste Haltedauer von 10 h eine Festigkeitserhöhung um fast eine Größenordnung möglich ist.

4.3 Haftung von monodispersen Modellstaubpartikeln auf Nanomembranen

Nanomembranen haben bedingt durch ihre hoch poröse Struktur wenige Kontaktstellen für anhaftende Staubpartikeln. Wenn die Abmessung des Membrankorns wesentlich kleiner als die des Staubpartikels ist, nimmt die Haftkraft im Einzelkontakt gemäß dem Hamaker Kugel-Kugel Modell nach Gleichung (2-24) mit dem Korndurchmesser ab. Die hohe Porosität und die nanoskalige Struktur der Nanomembranen sollten in der Summe zu einer drastischen Verringerung der Haftkräfte führen. Die Frage, welcher Membrankorndurchmesser und welche Kornmorphologie einen minimierenden Effekt auf die van der Waals Haftkraft haben und ob das Material der Membrankörner einen merklichen Einfluss auf die van der Waals Haftkraft hat, wird anhand unterschiedlich strukturierter Al_2O_3 und TiO_2 Nanomembranen in Kap. 4.3.3 untersucht. Zum Vergleich wurden Haftkraftmessungen an einer kommerziell erhältlichen kornerkeramischen Filtermembran durchgeführt. Da die stoffspezifischen Hamaker-Konstanten

bzw. Oberflächenenergien einen Beitrag zur absoluten van der Waals Haftkraft haben, wurden sie für alle Materialien der Modellstäube und Nanomembranen indirekt mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt (siehe Kap. 4.3.1).

Die Korngrößenverteilungen der Membranen wurden anhand von ESEM-Oberflächenaufnahmen ausgewertet. Die Flächenporositäten und Sehnenlängenverteilungen wurden mit der beschriebenen Querschliifanalyse ausgewertet (siehe Kap. 4.3.2.).

Liegen die Durchmesser der Modellstaubpartikeln nicht in der gleichen Größenordnung wie die der Membrankörner, sagen die Kugel-Kugel-Modelle nach HAMAKER, JKR und DMT keine oder eine nur sehr geringe Abhängigkeit der van der Waals Haftkraft von dem Staubpartikeldurchmesser voraus. Untersuchungen dazu wurden mit streng monodispersen und starren Modellstaubpartikeln von ca. 2 μm bis ca. 10 μm durchgeführt (siehe Kap. 4.3.4). Die resultierenden Trennkraftverteilungen sind somit größtenteils auf die Struktur der Nanomembran und nicht auf die Größenverteilung der Staubpartikeln zurückzuführen. Die zwei eingesetzten Typen an Modellstaubpartikeln unterscheiden sich in ihrer Oberflächenrauigkeit (siehe Kap. 3.6.2), die einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die van der Waals Haftkraft durch Abstandsvergrößerung haben kann.

Haftkraftmessungen mit Carnaubawachs werden in Kap. 4.3.5 vorgestellt. Da die Carnaubawachspartikeln deutlich weicher als die starren Melaminharzpartikeln sind, ist mit Abplattungen in den Kontaktstellen und damit deutlich stärkerer Haftung dieser Partikeln auf Nanomembranen zu rechnen (siehe Kap. 4.3.5). Das Elastizitätsmodul von Melaminharz und anderen harten Polymeren liegt zwischen 0,2 GPa und 3,6 GPa [ACE87], während das Elastizitätsmodul von Carnaubawachs lediglich 1,81 MPa beträgt [CRA67].

4.3.1 Oberflächenenergien und Hamaker-Konstanten der verwendeten Materialien

Die Qualität der präparierten keramischen Oberflächen wurde vor der Kontaktwinkelmessung mit dem ESEM (siehe Kap. 3.2.2.5) bewertet. Es ist zu sehen, dass die Oberflächen sehr glatt und dicht gesintert sind und ein deutlicher Übergang zwischen Einbettmasse und Keramik sichtbar ist (siehe exemplarisch Abb. 4-18 für die TiO_2 -Oberfläche). Dies belegt auch die EDX (energiedispersive Röntgenanalytik) auf die Elemente Titan und Kohlenstoff. Es wird nur ein vernachlässigbarer Anteil an Kohlenstoff auf den Keramikoberflächen nachgewiesen, der vermutlich von Kohlenstoffablagerungen aus der Luft kommt.

Die Oberflächenrauigkeiten wurden entlang einer Messstrecke von 5,6 mm in x- und y-Richtung nach DIN 4287 gemessen [DIN4287]. Unzureichend polierte Proben mit zu hohen Oberflächenrauigkeiten wurden individuell nachpoliert.

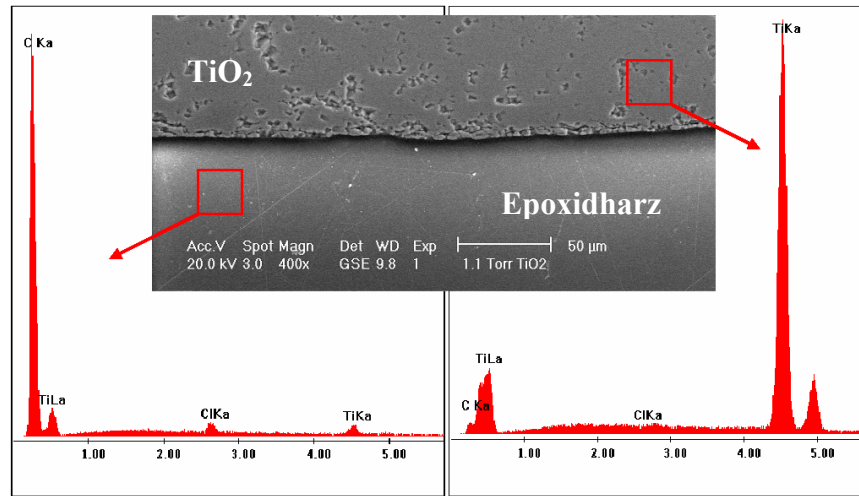


Abb. 4-18 ESEM-Aufnahme und EDX-Spektren des Übergangs Epoxidharz - TiO₂

Die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergien wurden mit dem Verfahren nach OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE interpretiert (siehe Kap. 2.3.3). Durch Auftragen der Geradengleichung (2-57) für die gemessenen Kontaktwinkel wird aus dem Achsenabschnitt der disperse Anteil der Oberflächenenergien der Feststoffe σ_{11}^D und aus der Steigung der polare Anteil der Oberflächenenergien der Feststoffe σ_{11}^P bestimmt (siehe Abb. 4-19).

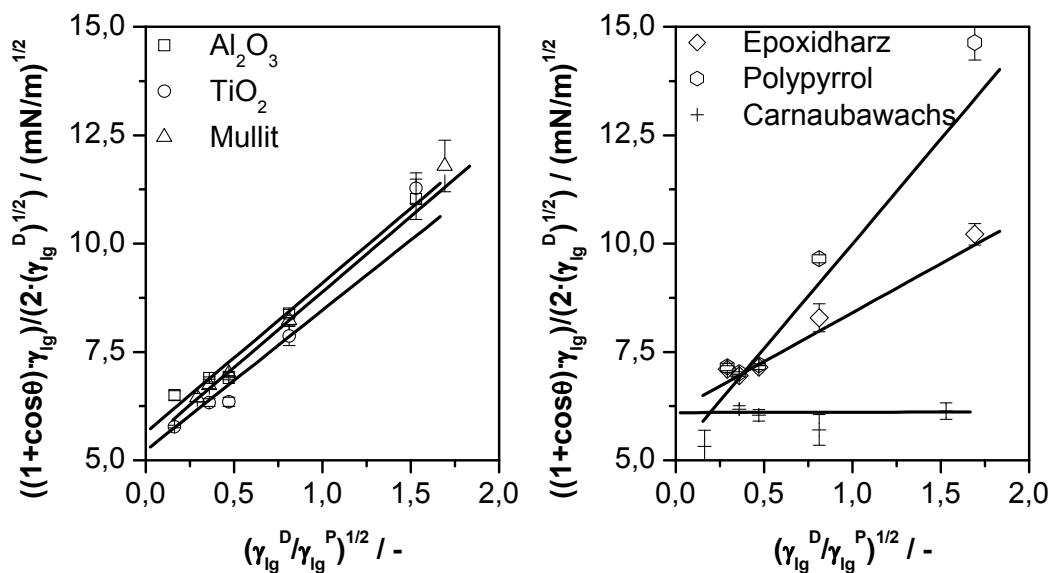


Abb. 4-19 Interpretation der Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergien

Mit den Oberflächenenergien wurden die Hamaker-Konstanten der Feststoffe A_{11} aus den gesamten Oberflächenenergien σ_{11} mit Gleichung (2-50) berechnet und sind in Tab. 4-3 zusammengefasst.

Tab. 4-3 Oberflächenenergetische Parameter der Feststoffe und die daraus berechneten Hamaker-Konstanten

Material	Rauigkeit [μm]		Oberflächenenergie [mN/m]			Hamaker-Konstante A_{11} [$\cdot 10^{-20}$ J]
	R_a	R_z	dispers σ_{11}^D	polar σ_{11}^P	gesamt σ_{11}	
Al ₂ O ₃ p *)	0,36	1,60	36,62 ± 0,35	8,83 ± 0,88	45,44 ± 1,23	9,30 ± 0,25
Al ₂ O ₃ np *)	0,10	0,90	31,83 ± 0,58	11,89 ± 2,04	43,71 ± 2,62	9,00 ± 0,54
Al ₂ O ₃ uv *)	0,10	0,90	32,59 ± 0,51	15,22 ± 0,61	47,81 ± 1,12	9,80 ± 0,23
TiO ₂ p	0,75	20,00	28,27 ± 0,59	10,35 ± 3,20	38,61 ± 3,79	7,90 ± 0,78
TiO ₂ np	0,44	2,80	22,70 ± 0,01	17,10 ± 1,95	39,80 ± 1,95	8,20 ± 0,40
TiO ₂ uv	0,44	2,80	33,64 ± 0,47	12,03 ± 1,35	45,68 ± 1,81	9,40 ± 0,37
Mullit p	0,15	3,20	27,77 ± 0,92	14,58 ± 2,87	42,35 ± 3,79	8,70 ± 0,78
Mullit uv	0,15	3,20	29,65 ± 0,14	14,12 ± 1,92	43,77 ± 2,05	9,00 ± 0,42
Polypyrrol	0,12	-	23,06 ± 0,48	30,92 ± 2,95	53,98 ± 3,43	11,70 ± 0,73
Epoxidharz	0,07	0,90	38,66 ± 0,30	5,64 ± 0,77	44,29 ± 1,08	9,10 ± 0,22
Carnauba-wachs	-	-	32,17 ± 2,71	0,09 ± 0,01	32,27 ± 2,70	6,6 ± 0,55

*) p: poliert; np: nachpoliert; uv: UV-belichtet

Die Oberflächenrauigkeit hat nur eine geringfügige Auswirkung auf die gemessene Oberflächenenergie. Die nachpolierten Probenkörper des Al₂O₃ und TiO₂ haben etwas niedrigere disperse, aber höhere polare Anteile im Vergleich zu den raueren Proben. Experimente von PALZER mit Wasser als Testflüssigkeit belegen die beobachtete Abnahme des Kontaktwinkels mit abnehmender Rauigkeit [PAL01]. Die Einflüsse des R_a -Wertes auf den Kontaktwinkel sind jedoch gering [PAL01], [HOS80]. Mit der UV-Belichtung werden die mittels EDX nachgewiesenen Kohlenstoffverunreinigungen entfernt. Dieser Reinigungsschritt führt bei den keramischen Oberflächen ebenfalls zu einer Zunahme der Oberflächenenergien, am deutlichsten im Fall des TiO₂. Die UV-Belichtung wird in dieser Arbeit zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen auf Nanomembranen nicht eingesetzt. Deshalb werden die grau markierten Werte in Tab. 4-3 zur Berechnung der Hamaker-Mischkonstanten der verwendeten Feststoffe benutzt.

Die gemessenen Oberflächenenergien stimmen nur teilweise mit publizierten Werten überein. Am Beispiel von TiO₂ soll dies gezeigt werden. Von GÖTZINGER wird ein Wert von $\sigma_{11} = 39,3$ mN/m ($\sigma_{11}^D = 26,0$ mN/m und $\sigma_{11}^P = 13,3$ mN/m) gemessen [GOE05], während FRANT

[FRA99] $\sigma_{11} = 42,2 \text{ mN/m}$ ($\sigma_{11}^D = 32,4 \text{ mN/m}$ und $\sigma_{11}^P = 7,8 \text{ mN/m}$) angibt. Die hier ermittelten Werte bestätigen die Ergebnisse von FRANT. Er hat dasselbe Auswerteverfahren nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelbe mit fünf unterschiedlichen Testflüssigkeiten angewandt. Die Feststoffe wurden auch, ähnlich wie in dieser Arbeit, durch Sintern von Pulvern zu höchster Dichte hergestellt. GÖTZINGER hat hingegen die oberflächenenergetischen Parameter aus Messungen mit nur zwei Testflüssigkeiten mit der Methode nach WU interpretiert. Die experimentelle Herangehensweise und die Interpretation der Messergebnisse zeigt, wie sensitiv die Kontaktwinkelmessung zur Ableitung von Oberflächenenergien von Feststoffen ist. Der Vergleich von Oberflächenenergien für Al_2O_3 und Mullit mit Ergebnissen von FRANT zeigt 11 % bzw. 18 % Abweichung der gesamten Oberflächenenergie. FRENCH gibt für Al_2O_3 einen Wert von $\sigma_{11} = 71 \text{ mN/m}$ an [FRE00]. Dies ist annähernd das Zweifache des hier bestimmten Werts von $\sigma_{11} = 44 \text{ mN/m}$. Verlässliche Literaturangaben zu oberflächenenergetischen Parametern von Polypyrrol und Carnaubawachs fehlen bisher.

Die berechneten Hamaker-Konstanten weichen von Literaturangaben noch deutlich stärker als die Oberflächenenergien ab. BERGSTRÖM [BRG97] leitet für TiO_2 einen Wert von $A_{11} = 14,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ aus dem dielektrischen Frequenzspektrum der Feststoffe mit der LIFSHITZ-Theorie (siehe Kap. 2.2.1.2) ab, während EBER die Oberflächenenergie von TiO_2 aus der Kontaktwinkelmessung mit nur einer Testflüssigkeit Diiodmethan bestimmt und daraus eine mehr als halb so große Hamaker-Konstante von $A_{11} = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ berechnet [EBE04]. VISSER bestätigt in seinem Übersichtsartikel, dass Hamaker-Konstanten, die aus dielektrischen Funktionen bzw. aus Oberflächenenergien folgern, beträchtlich voneinander abweichen können [VIS72]. Er begründet die Abweichung der Werte durch die Tatsache, dass es sich bei der Oberflächenenergie um eine reine Oberflächeneigenschaft handelt, während die Dielektrizitätsfunktion eine Materialeigenschaft ist [VIS72]. Die großen Unterschiede in den Literaturwerten rechtfertigen somit die hier durchgeführte einheitliche Bestimmung der Hamaker-Konstanten, um relative Aussagen zu machen.

4.3.2 Charakterisierung der hergestellten Nanomembranen

Die vier Al_2O_3 Nanomembranen aus AluC, APA 0.5, AA04 und MR70 Membrankörnern und die drei TiO_2 Nanomembranen aus TiO2-P25, Hombitan Anatas und Hombitan Rutil Membrankörnern wurden durch Filtration mit den in Tab. 3-1 aufgelisteten Suspensionen hergestellt. Alle Nanomembranen wurden gesintert und die Sinterbedingungen so gewählt, dass die Nanomembranen eine ausreichende Festigkeit zur Haftkraftmessung mit der Zentrifugenmethode haben. Dadurch kann, bedingt durch das Kornwachstum während des Sinterns, ein minimaler Korndurchmesser von $d_{K/50,3} \approx 200 \text{ nm}$ nicht unterschritten werden. Die maximale mittlere Korngröße ist auf $d_{K/50,3} \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$ beschränkt, damit während der filtrierenden

Beschichtung der Substrate nur die Diffusion und der Sperreffekt als strukturbildende Abscheidemechanismen dominieren. Trägheitseffekte sind für Korngrößen kleiner als 1 μm vernachlässigbar.

Die aus ESEM-Oberflächenaufnahmen vermessenen Korngrößenverteilungen der Al_2O_3 Membranen sind in Abb. 4-20 dargestellt. Durch das Sintern sind die mittleren Korngrößen geringfügig größer als in Suspension. Dies trifft vor allem auf AluC und APA 0.5 zu, die durch ihre sehr feinen Korngrößen eine hohe Sinteraktivität haben. Die engste, monodisperse Korngrößenverteilung hat die APA 0.5 Nanomembran, während die MR70 Nanomembran eine sehr breite, polydisperse Korngrößenverteilung besitzt.

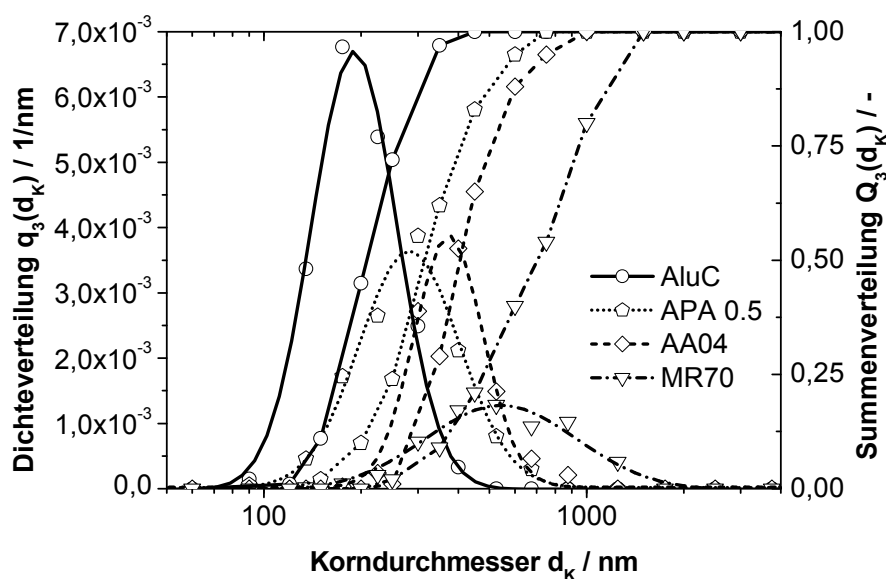


Abb. 4-20 Volumengewichtete Korngrößenverteilungen der gesinterten Al_2O_3 Nanomembranen mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilungen (—)

Erstaunlich ist, dass für die Nanomembran aus AA04 eine wesentlich kleinere mittlere Korngröße von $d_{K/50,3} \approx 400 \text{ nm}$ nach dem Sintern bestimmt wird, als der in Suspension gemessene Wert von $d_{K/50,3} \approx 1,2 \mu\text{m}$. LAS-X Messungen des dispergierten Aerosols bestätigen den mit ca. $1,4 \mu\text{m}$ gemessenen Mittelwert in Suspension (siehe Abb. 8-7, links). Zur Überprüfung der Messwerte wurden dispergierte AA04 Membrankörner aus der Gasphase an einem Glasfaserfilter abgeschieden und ESEM-Aufnahmen davon angefertigt (siehe Abb. 4-21). Es wird deutlich, dass die AA04 Suspension tatsächlich primäre Korngrößen von $d_{K/50,3} \approx 400 \text{ nm}$ hat, die allerdings als harte Agglomerate im μm -Bereich vorliegen und die mit den angewandten Methoden der Dispergierung nicht zerstört wurden. Die verwendeten Streulichtspektrometer messen die Agglomeratkorngröße, während durch die Auswertung von ESEM-Aufnahmen die tatsächliche Membrankorngröße zugänglich ist.

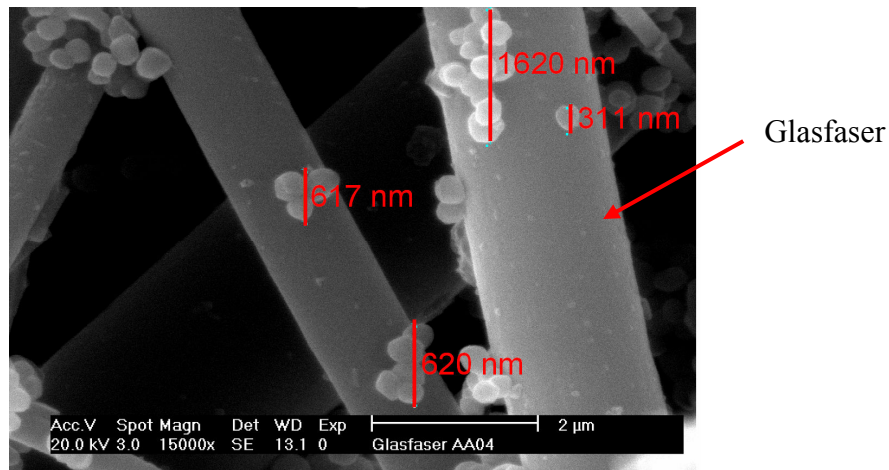


Abb. 4-21 ESEM-Aufnahme von AA04 Membrankörnern, die aus der Gasphase auf einem Glasfasermedium abgeschieden wurden

Die AluC, AA04 und APA 0.5 Membrankörner haben eine glatte und sphärische Form (siehe Abb. 4-22). Die kettenförmig durch Sinterhalse verknüpften Membrankörner der AluC Nanomembran sind gut erkennbar. Die MR70 Nanomembran hat sowohl sphärische als auch ellipsoide Membrankörner.

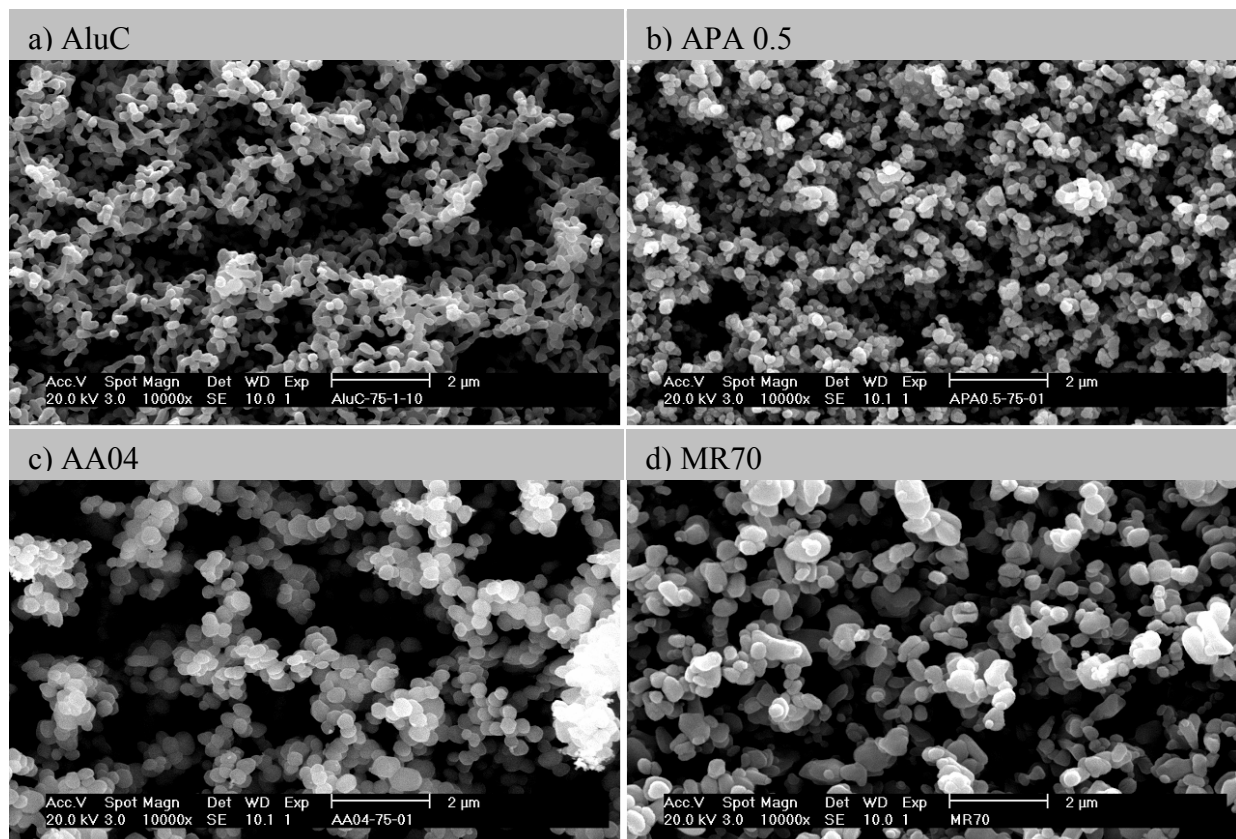


Abb. 4-22 ESEM-Oberflächenaufnahmen der Al_2O_3 Nanomembranen. a: AluC ($d_{K/50,3} = 210$ nm), b: APA 0.5 ($d_{K/50,3} = 310$ nm), c: AA04 ($d_{K/50,3} = 400$ nm), d: MR70 ($d_{K/50,3} = 700$ nm)

Die Korngrößenverteilungen der drei TiO₂ Nanomembranen sind in Abb. 4-23 dargestellt. Die Hombitan Anatas Membrankörner sind demzufolge von ca. 570 nm im Mittel vor dem Sintern auf ca. 780 nm nach dem Sintern angewachsen. Hombitan Rutil liegt mit $d_{K/50,3} = 660$ nm nahe an der mittleren Korngröße der Hombitan Anatas Membran. TiO₂-P25 hat mit einer mittleren Korngröße von 290 nm einen geringfügig größeren Wert als die mit dynamischer Lichtstreuung in Suspension gemessenen 200 nm.

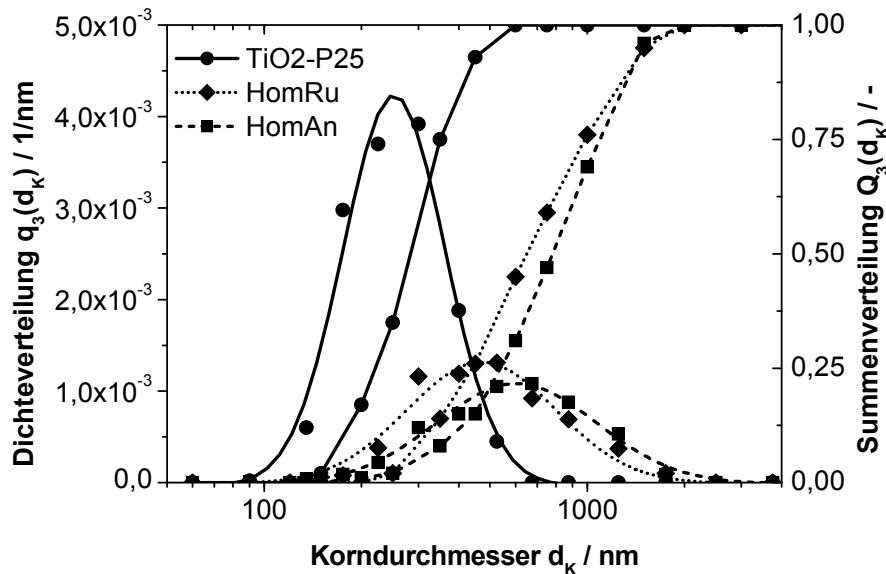


Abb. 4-23 Volumengewichtete Korngrößenverteilungen der gesinterten TiO₂ Nanomembranen mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilungen (—)

Die Membrankörner der Hombitan TiO₂ Nanomembranen sind polydispers verteilt, die des TiO₂-P25 sind quasimonodispers. Am breitesten ist die Hombitan Rutil Nanomembran verteilt. Die Membrankörner der TiO₂ Nanomembranen sind sehr gut gesintert (siehe Abb. 4-24). Eine Kornvergrößerung ist optisch nur zwischen TiO₂-P25 und den Hombitan Nanomembranen erkennbar. Zudem ist die deutlich breitere Korngrößenverteilung der Hombitan Rutil Nanomembran im Gegensatz zur Hombitan Anatas Nanomembran sichtbar. Die Kornform der Hombitan Nanomembranen ist stark asphärisch. Rutilkörner weisen häufig eine nadelförmige Struktur auf [STL03]. Dennoch sind auch sphärische Membrankörner, vermutlich infolge der Kornglättung während des Sinterns, vorhanden. Die TiO₂-P25 Nanomembran hat im Gegensatz dazu eine mit der AluC Nanomembran vergleichbare Struktur mit kettenförmig zusammengesinterten, nahezu sphärischen Membrankörnern.

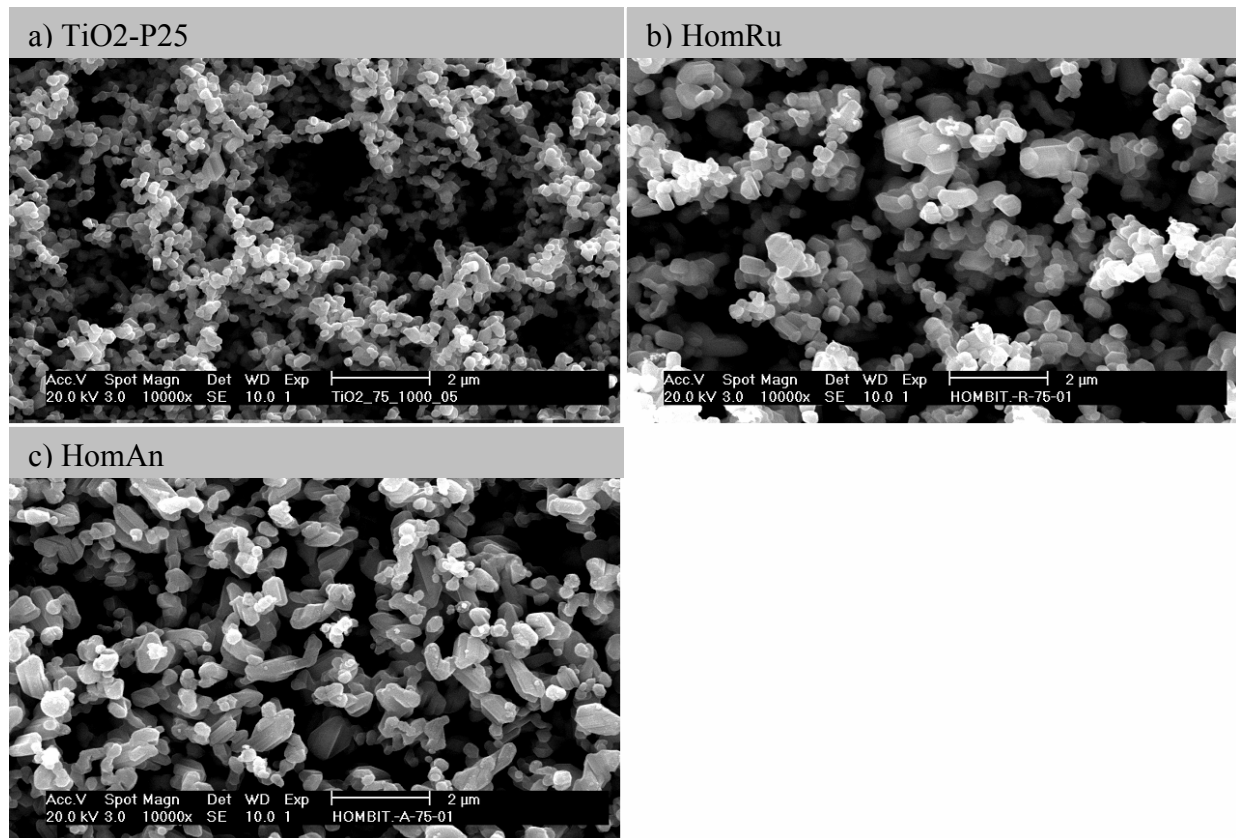


Abb. 4-24 ESEM-Oberflächenaufnahmen der TiO₂ Nanomembranen. a: TiO₂-P25 ($d_{K/50,3} = 290$ nm), b: HomRu ($d_{K/50,3} = 660$ nm), c: HomAn ($d_{K/50,3} = 780$ nm)

Die Haftkräfte von Staubpartikeln auf Nanomembranen werden mit Haftkräften auf einer mullitischen Kornkeramik DIA Schumalith 3-20 verglichen. Es wurde in dieser Arbeit als Substrat für die Nanomembranen verwendet und wird in der Praxis als abreinigbares Heißgasfilter eingesetzt. Es hat eine vergleichsweise grobe Struktur mit polydispers verteilten Membrankörnern zwischen 1 µm und 30 µm (siehe Abb. 4-25).

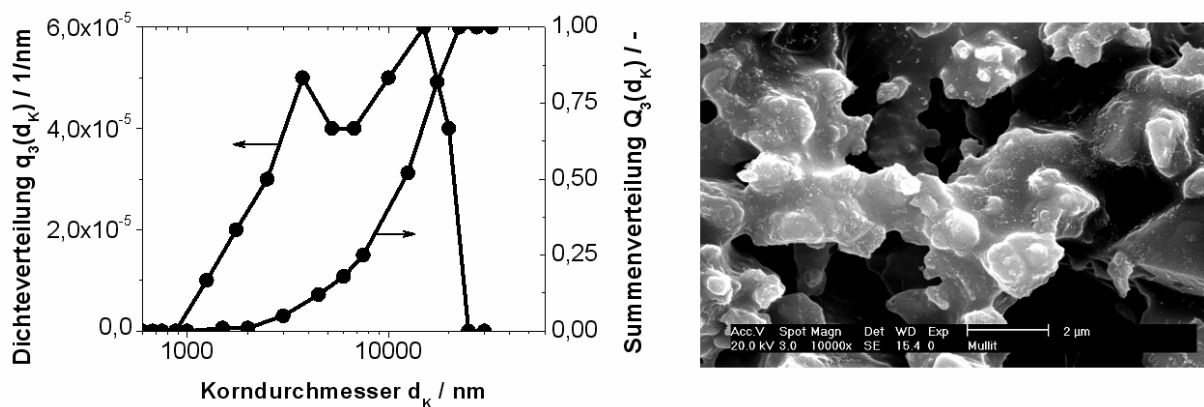


Abb. 4-25 Korngrößenverteilung (links) und ESEM-Oberflächenaufnahme der mullitischen Kornkeramik DIA Schumalith 3-20 (rechts)

Die mittlere Korngröße von DIA Schumalith 3-20 liegt bei $d_{K/50,3} = 12 \mu\text{m}$, die Flächenporosität ist $\varepsilon_A = 0,491 \pm 0,032$.

Die aus Querschliffanalysen ermittelten Flächenporositäten der Al_2O_3 und TiO_2 Nanomembranen sind in Abb. 4-26 graphisch dargestellt. Mit den Al_2O_3 Membrankörnern sind geringfügig porösere Strukturen herstellbar als mit den TiO_2 Membrankörnern. Die Flächenporositäten der Al_2O_3 Nanomembranen liegen zwischen $0,82 < \varepsilon_A < 0,95$, die der TiO_2 Nanomembranen zwischen $0,65 < \varepsilon_A < 0,84$. Durch die asphärische Kornformen und breite Korngrößenverteilungen der TiO_2 Nanomembranen werden dichter gepackte Primärstrukturen als bei Al_2O_3 anfiltriert, welche durch das Sintern noch dichter werden.

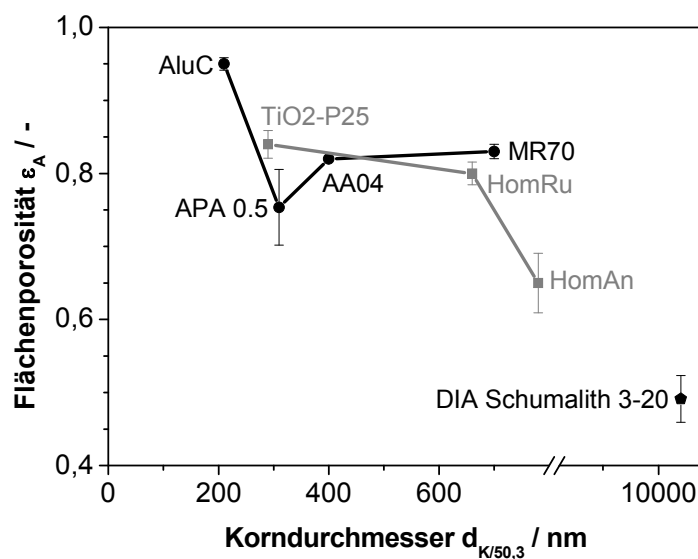


Abb. 4-26 Flächenporosität über dem mittleren Korndurchmesser als Merkmal der hergestellten Nanomembranen und der kommerziellen kornkeramischen Filtermembran

Mit zunehmenden mittleren Korndurchmessern nehmen die mittleren Flächenporositäten der Nanomembranen auch geringfügig ab. Die Flächenporosität des kommerziellen Heißgasfilters ist herstellungsbedingt deutlich kleiner als die der Nanomembranen.

Die Sehnenlängenverteilungen der Membranen sind in Abb. 4-27 zur vollständigen Beschreibung der Membranstrukturen abgebildet. Zur besseren Übersicht sind nur die Summenverteilungen der Sehnenlängen $Q(l)$ dargestellt. Größere Sehnenlängen bedeuten, dass die Abstände zwischen den Membrankörnern größer sind und Staubpartikeln in diesen Lücken bzw. Porenräumen viele Kontaktstellen auf der betreffenden Nanomembran vorfinden. Die Haftkraft von eingelagerten Staubpartikeln kann deutlich höher sein als von solchen, welche aufgrund wesentlich kleinerer Sehnenlängen nur wenige Kontaktstellen auf den Nanomembranen haben. Die Haftung von Staubkuchen auf Nanomembranen wird wesentlich stärker mit der Flächen-

porosität der Nanomembranen korrelieren und zwar umso stärker, je kompakter die Staubkuchenstruktur ist. Zwischen einer hoch porösen Nanomembran und einem Staubkuchen sind nur wenige Kontaktstellen vorhanden und die Haftung daher minimal. Untersuchungen von PILZ bestätigen, dass die Haftung zwischen Staubkuchen und Filtermedien mit abnehmender Porosität des Staubkuchens aufgrund der Vergrößerung der relevanten Kontaktflächen zunimmt [PIL95].

Die Sehnenlängen von Nanomembranen nehmen mit steigender Sintertemperatur und Halte-dauer stark zu, wie in Kap. 4.2.3 gezeigt wurde. Je feiner die filtrierten Membrankörner sind, desto höher ist ihre Sinteraktivität. Die Sehnenlängen der kleinsten AluC und TiO₂-P25 Nanomembranen sind daher auch am größten. Je breiter die Korngrößenverteilungen sind, desto breiter sind auch die Sehnenlängen verteilt, was an Hombitan Anatas und APA 0.5 gut zu sehen ist. Die Sehnenlängenverteilung des kommerziellen DIA Schumalith ist annähernd um den Faktor 10 größer als die der selbst hergestellten Nanomembranen.

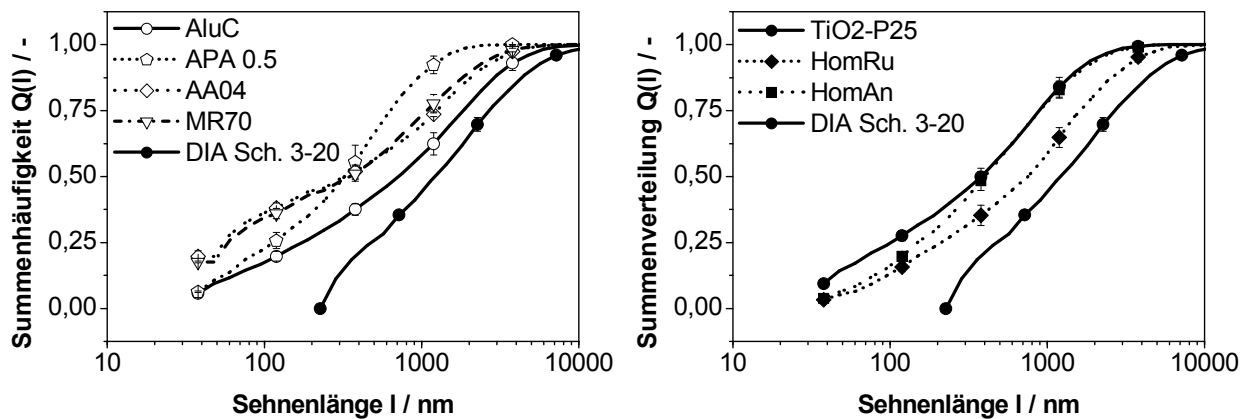


Abb. 4-27 Gemessene Sehnenlängenverteilungen der Nanomembranen (links Al₂O₃, rechts TiO₂) und der kommerziellen DIA Schumalith Kornkeramik

Die zur Interpretation der Haftkraftmessungen wichtigen Strukturparameter der Membranen mittlere Korngröße $d_{K/50,3}$, Verteilungsbreite als Dispersionsgrad DG4 und die mittlere Sehnenlänge l_{50} sind in Tab. 4-4 zusammengefasst.

Tab. 4-4 Strukturparameter der Membranen, die für die Haftkraftmessungen verwendet wurden

Membran	Korngröße $d_{K/50,3}$ [nm]	Dispersionsgrad DG4 [-]	Sehnenlänge l_{50} [nm]
AluC	210	1,53 (q) ^{*)}	645
APA 0.5	320	1,2 (m, q) ^{*)}	280
AA04	400	1,52 (q)	320
MR70	700	1,96 (p)	350
TiO ₂ -P25	290	1,67 (q)	390
HomRu	660	2,25 (p)	750
HomAn	780	2,17 (p)	400
DIA Schuma- lith 3-20	12000	2,13 (p)	1200

^{*)} m: monodispers, q: quasimonodispers, p: polydispers

4.3.3 Einfluss der Membranstruktur auf die Haftung von Staubpartikeln

Um vergleichende Aussagen über die Staubpartikelhaftung auf den Nanomembranen zu machen, wurden immer dieselben rauen Typ I Modellstaubpartikeln mit $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ verwendet. Sie sind unter dem Lichtmikroskop aufgrund ihrer schwarzen Oberfläche sehr gut sichtbar und werden bei höheren Zentrifugalkräften nahezu vollständig abgelöst. Die Trockendispersierungen und Haftkraftmessungen erfolgten bei niedrigen relativen Luftfeuchten unter 40 %, um Haftkraftverstärkungen, etwa durch kapillarkondensiertes Wasser, zu vermeiden. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wurden immer mindestens 1000 Einzelpartikeln auf die Nanomembranen dispergiert. Unter Einhaltung dieser Bedingungen ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Trennkraftkurven gegeben (siehe Kap. 8.4.3).

Die Trennkraftkurven der Al₂O₃ Nanomembranen in Abb. 4-28 haben einen sigmoiden Kurvenverlauf, der mit Anpassungskurven (Konfidenzintervall von 95 %) sehr gut beschrieben werden kann. Daraus können die Trennkraft F_Z einfacher ihren Ablösegraden zugeordnet werden, beispielsweise die bereits erwähnte mittlere Haftkraft $F_H = F_{Z,50}$ oder der Interquartilabstand $I = F_{Z,75} - F_{Z,25}$.

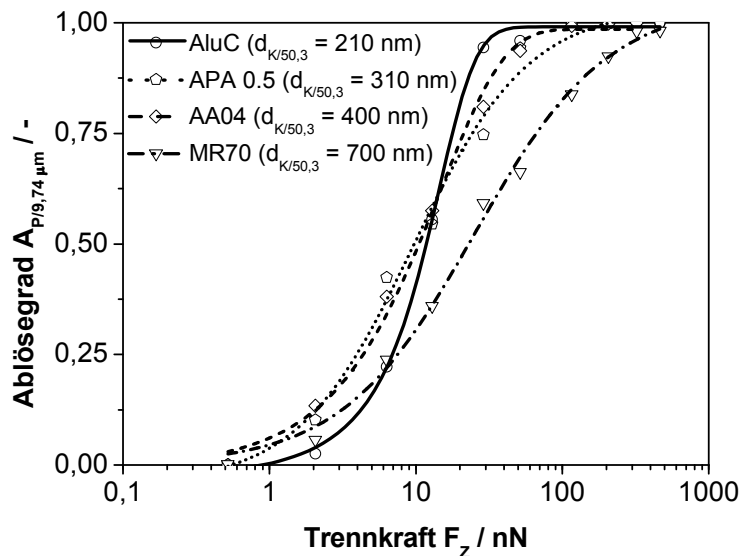


Abb. 4-28 Trennkraftkurven von $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln (Typ I) auf Al_2O_3 Nanomembranen mit Anpassungskurven

Es ist zu sehen, dass die AluC Nanomembran mit dem kleinsten mittleren Korndurchmesser nicht zwangsläufig die kleinste Haftkraft F_H hat. Dennoch ist die Trennkraftkurve am steilsten und eine vollständige Ablösung nahezu aller Partikeln bei ca. 30 nN erreicht. Die Korngrößenverteilungen der APA 0.5 und AA04 Membranen unterscheiden sich nur geringfügig, weshalb auch ihre Trennkraftkurven fast identische Verläufe haben. MR70 mit der größten mittleren Korngröße und breitesten Korngrößenverteilung hat die breiteste Trennkraftkurve und weist die höchste Haftkraft auf. Erst bei Zentrifugalkräften größer als 100 nN ist eine vollständige Partikelablösung möglich. Haftkraftmessungen von GÖTZINGER mit einem Al_2O_3 Partikel auf Monolagen von SiO_2 -Kugeln mit 30 nm, 110 nm und 240 nm zeigen das Gegenteil [GOE05]. Demnach hat die 30 nm Beschichtung die größte mittlere Haftkraft und die Haftkräfte sind am breitesten verteilt, gefolgt von der 110 nm und 240 nm Beschichtung. Die höchste mittlere Haftkraft wird auch von GÖTZINGER bei ca. 100 nN beobachtet. Es werden jedoch keine näheren Erklärungen der Messergebnisse geliefert.

Die TiO_2 Nanomembranen haben vergleichbare Trennkraftkurven wie die Al_2O_3 Nanomembranen (siehe Abb. 4-29). Sie liegen sehr nahe beieinander, wobei zur Ablösung der Modellstaubpartikeln von der Hombitan Rutil Nanomembran die höchste mittlere Zentrifugalkraft benötigt wird, obwohl sie nicht die größte mittlere Korngröße $d_{K/50,3} = 660 \text{ nm}$ besitzt. Die TiO_2 -P25 Nanomembran und die Hombitan Anatas Nanomembran haben eine nahezu gleiche Trennkraftkurve, obwohl die Membrankörner von TiO_2 -P25 halb so groß sind. Eine vollständige Partikelablösung ist aber auf der Hombitan Anatas Nanomembran erst bei ca. 300 nN möglich. Hier ist der ungünstige Einfluss großer Membrankörner auf den Ablösegrad sichtbar.

Obwohl die mittlere Korngröße der MR70 Nanomembran ähnlich groß wie die der Hombitan Anatas und Hombitan Rutil Nanomembranen ist, sind die Trennkraften der TiO₂ Nanomembranen wesentlich kleiner und enger verteilt. TiO₂-P25 und AluC, die ähnlich große Membrankörner haben, unterscheiden sich in ihren Trennkraftkurven nur geringfügig.

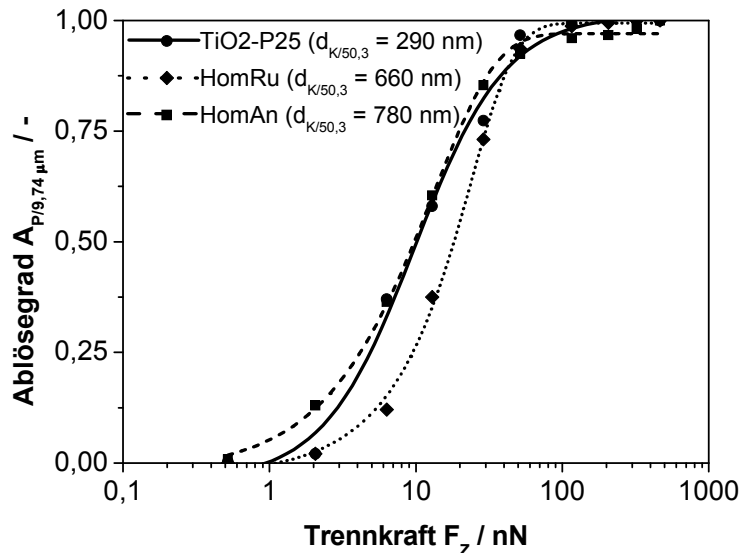


Abb. 4-29 Trennkraftkurven von $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln (Typ I) auf TiO₂ Nanomembranen mit Anpassungskurven

Die mittleren Haftkräfte und Interquartilabstände der $9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln sind in Abb. 4-31 links bzw. rechts zusammenfassend für alle untersuchten Nanomembranen über dem mittleren Korndurchmesser aufgetragen. Das Rabinovich-Modell wurde zur Beschreibung der Partikelhaftung auf nanoskalig rauen Oberflächen entwickelt. Wird der Rauigkeitsdurchmesser als mittlerer Korndurchmesser $d_{K/50,3}$ interpretiert, so postuliert das Rabinovich-Modell nach Gleichung (2-36) eine lineare Zunahme der van der Waals Haftkraft mit zunehmendem Korndurchmesser (siehe Abb. 4-31 links). In der Literatur wird die verallgemeinerte Aussage getroffen, dass Oberflächenrauigkeiten die Partikelhaftkräfte durch Verringerung der Kontaktstellen reduzieren (siehe [POD98] und vgl. Experimente von [IID93], [GOE05], [FUL75]). Dennoch sind keine Angaben über die absolute Abnahme der Haftkräfte mit Rauigkeitskennwerten wie z. B. R_a und R_z vorhanden, da auch das Verhältnis von Rauigkeit zur Partikelgröße entscheidend sein kann. Sind die Partikeln um ein Vielfaches größer als die Rauigkeitserhebungen, finden sie nur wenige Kontaktstellen vor. Partikeln, die vergleichbare Größen wie die Rauigkeitsabstände haben, können in den Lücken der Rauigkeitserhebungen haften, wodurch die Haftkraft ebenfalls zunehmen kann (siehe Abb. 4-30). Dieser Effekt wird als „Einnisten“ bezeichnet [POD98].

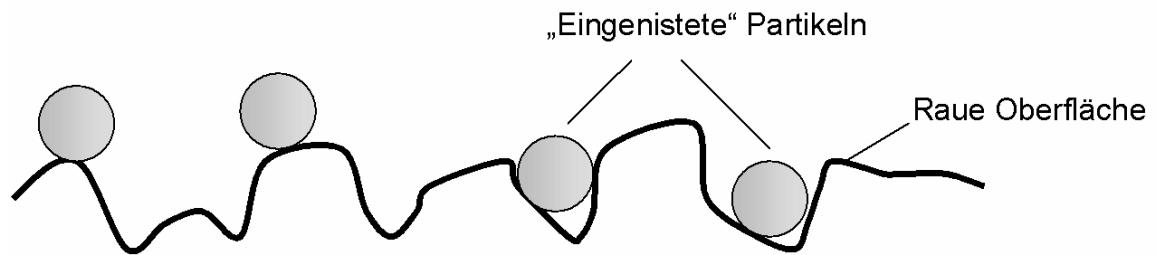


Abb. 4-30 „Einnisten“ von Partikeln zwischen Rauigkeiten einer Oberfläche, wodurch die tatsächliche Kontaktfläche und die Haftkraft deutlich ansteigt[POD98]

Aus Abb. 4-31 wird deutlich, dass keine lineare Beziehung zwischen der Haftkraft und dem mittleren Korndurchmesser gegeben ist. Demzufolge muss die Partikelhaftung auf den Nanomembranen von weiteren Einflussgrößen abhängig sein. Die AluC, APA 0.5 und AA04 Nanomembranen haben fast die gleiche mittlere Haftkraft um 10 nN. Der Interquartilabstand der Al₂O₃ Nanomembranen steigt, ausgehend von AluC zu AA04 und APA 0.5, nur unwesentlich an (Abb. 4-31, rechts). Die ähnlich strukturierten AA04 und APA 0.5 Nanomembranen, mit vergleichbarer Korngrößenverteilung und mittlerer Sehnenlänge, haben deshalb dasselbe Haftungsverhalten. Mit dem Porenraum kann die nahezu gleich große Partikelhaftkraft auf der AluC und den AA04 bzw. APA 0.5 Nanomembranen erklärt werden, obwohl die mittlere Korngröße von AluC fast halb so groß ist. Die breite Sehnenlängenverteilung von AluC impliziert eine beträchtliche Anzahl von großen Poren, in denen sich die Modellstaubpartikeln „einnisten“ können und somit viele Kontaktstellen vorfinden. Die Haftkraft der Modellstaubpartikeln kann, trotz der kleineren Haftkraft im Einzelkontakt, höher als bei den AA04 und APA 0.5 Nanomembranen sein. Die MR70 Nanomembran hat den höchsten Interquartilabstand von $I \approx 60$ nN und in Summe die höchste Haftkraft gegenüber den 9,74 µm Modellstaubpartikeln. Hier sind die Korngröße und die breite Verteilung für die Haftkraft maßgeblich.

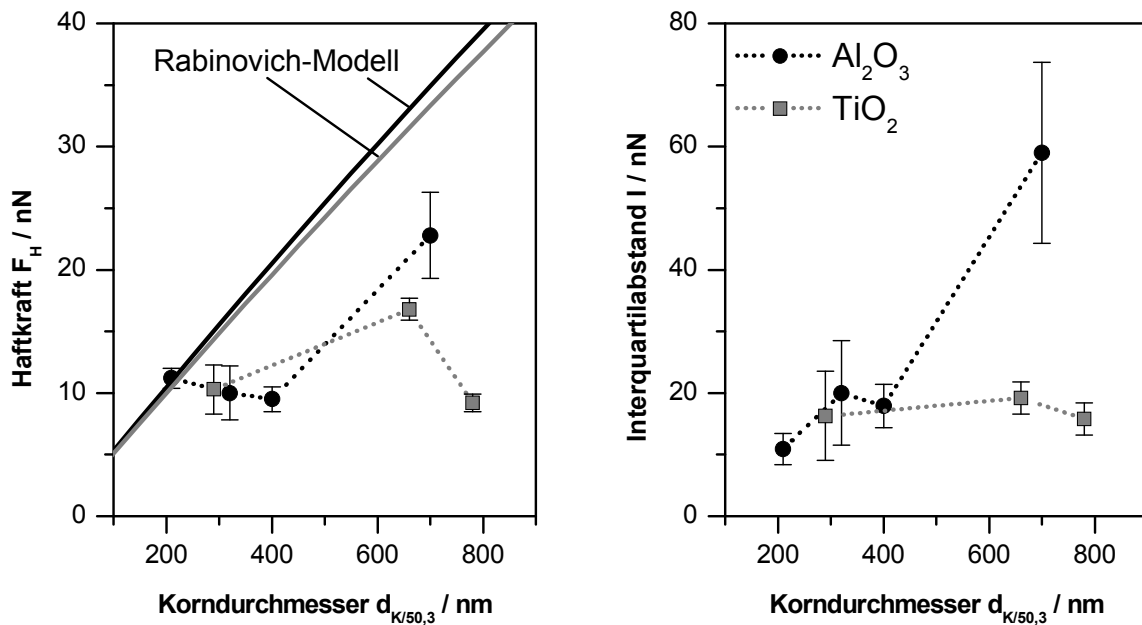


Abb. 4-31 Haftkraft (links) und Interquartilabstand (rechts), als Funktion des mittleren Korndurchmessers für $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ Typ I Modellstaubpartikeln und berechnete van der Waals Haftkraft nach dem Rabinovich-Modell [RAB00a] mit $A_{PPY/Al_2O_3} = 10,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ und $A_{PPY/TiO_2} = 9,79 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Ein Zusammenhang zwischen den mittleren Haftkräften und Korndurchmessern der TiO_2 Nanomembranen ist nicht erkennbar. Dies gilt auch für den Interquartilabstand, der bei den drei untersuchten Nanomembranen ähnliche Werte hat. Die asphärische Kornform der TiO_2 Nanomembranen scheint die Haftung der Modellstaubpartikeln zu dominieren. Partikeln, die auf Kanten oder Spitzen der TiO_2 Membrankörner haften, können gegebenenfalls bei deutlich kleineren Zentrifugalkräften abgelöst werden. Partikeln, die auf flachen Seiten der TiO_2 Membrankörner haften, würden den idealen Kugel-Platte-Modellen zufolge eine höhere Trennkraft zur Ablösung benötigen. Die Trennkraftkurven der TiO_2 Nanomembranen könnten dieser Überlegung nach maßgeblich von der Sphärizität der Membrankörner und nicht von der Korngröße abhängig sein. Die höchste Haftkraft der Hombitan Rutil Nanomembran kann analog zu AluC mit der sehr breiten Sehnenlängenverteilung von im Mittel $l_{50} = 750 \text{ nm}$ und den polydispers verteilten Membrankörnern begründet werden. Die Modellstaubpartikeln finden in Lücken viele Kontaktstellen vor und haben damit eine höhere Haftkraft. Dies verdeutlichen Haftkraftmessungen auf dem kommerziellen Heißgasfilter mit den gleichen Typ I Modellstaubpartikeln mit $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ (vgl. [MER06]). Diese verhältnismäßig grobkörnige keramische Filtermembran (siehe Abb. 4-25) besitzt eine stark asphärische Körnung mit $d_{K/50,3} = 12 \mu\text{m}$ und einer mittleren Sehnenlänge von $l_{50} = 1,5 \mu\text{m}$. Die vielen Kontaktstellen in den großen Poren und die im Vergleich zu den Nanomembranen deutlich höhere Korngröße ergibt eine Haftkraft von $F_H \approx 50 \text{ nN}$. Die Haftkraft von konventionellen Filtermembranen kann

durch die Verwendung nanostrukturierter Membranen demzufolge um mehr als den Faktor zwei verringert werden. Die Hamaker-Konstante des Mullits $A_{\text{Mullit}} = 8,7 \cdot 10^{-20}$ J ist geringfügig kleiner als die Hamaker-Konstante von Al_2O_3 und TiO_2 (siehe Kap. 4.3.1). Trotz der günstigen oberflächenenergetischen Eigenschaft von Mullit ist die Haftung aufgrund der groben Membranstruktur, verglichen mit Nanomembranen, sehr hoch.

Für einen kontinuierlichen Betrieb eines Abreinigungsfilters ist eine möglichst vollständige Abreinigbarkeit der Filterstäube notwendig. Wird statt der mittleren Partikeltrennkraft $F_{Z,50}$ die erforderliche Trennkraft $F_{Z,90}$ zur Ablösung von 90 % an Modellstaubpartikeln betrachtet, wird der Vorteil der Nanomembranen noch deutlicher (siehe Abb. 4-32). Die Trennkraften $F_{Z,90}$ der Al_2O_3 Nanomembranen mit $d_{K/50,3} < 400$ nm und aller hier untersuchten TiO_2 Nanomembranen sind bis zu einem Faktor von sechs kleiner als die des kommerziellen DIA Schumalith 3-20 Heißgasfilters. Anhand der $F_{Z,90}$ Werte der TiO_2 Nanomembranen wird aufgezeigt, dass die Haftung der Modellstaubpartikeln nahezu unabhängig von der Korngröße ist. Die kleineren Haftkräfte der TiO_2 Nanomembranen sind vermutlich der asphärischen Kornform zuzuordnen.

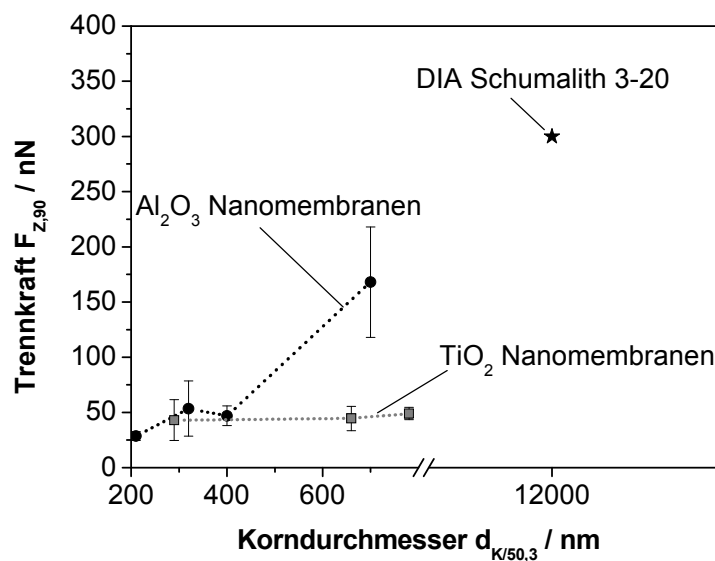


Abb. 4-32 Trennkraften $F_{Z,90}$ der Al_2O_3 und TiO_2 Nanomembranen und einem kommerziellen Heißgasfilter DIA Schumalith 3-20

Fazit

Der Zusammenhang zwischen der Struktur von Nanomembranen und der Partikelhaftung ist äußerst komplex. Die häufig sphärischen Membrankörner Al_2O_3 Nanomembranen zeigen bei einer mittleren Korngröße von $d_{K/50,3} = 700$ nm einen deutlichen Anstieg der mittleren Haftkraft und des Interquartilabstands. Zwischen $210 \text{ nm} < d_{K/50,3} < 400$ nm ist kein Unterschied

in der mittleren Haftkraft feststellbar, jedoch steigt der Interquartilabstand mit dem Korndurchmesser leicht an. Neben dem mittleren Korndurchmesser können auch die Korngrößenverteilung und die Porenräume einen Einfluss auf die Partikelhaftung haben. Große Poren und breit verteilte Korngrößen können die Kontaktstellenanzahl der Staubpartikeln vervielfachen, wodurch sich trotz geringerer Haftkraft im Einzelkontakt eine höhere gesamte Partikelhaftkraft ausbilden kann. Die Partikelhaftung auf den TiO₂ Nanomembranen wird nicht von der mittleren Korngröße bestimmt. Die TiO₂ Nanomembran mit der größten Sehnenlänge hat allerdings den größten Interquartilabstand, was vermutlich auf die günstigeren Kontaktgeometrien der Modellstaubpartikeln durch viele stabile Positionen mit mehreren Kontaktstellen auf der Membran zurückzuführen ist. Obwohl die Unterschiede in der mittleren Haftkraft und im Interquartilabstand der untersuchten Membranen gering sind, haben die Nanomembranen mit der kleinsten mittleren Korngröße, also AluC bei den Al₂O₃ Nanomembranen und TiO₂-P25 bei den TiO₂ Nanomembranen auch die kleinsten mittleren Haftkräfte und Interquartilabstände. Durch den Einsatz von Nanomembranen kann die mittlere Haftkraft der 9,74 µm Modellstaubpartikeln im Vergleich zu kommerziellen Heißgasfiltern um den Faktor zwei bis fünf reduziert werden. Die Trennkraft zum Ablösen von 90 % der Modellstaubpartikeln ist bei den Nanomembranen sogar bis zu sechs mal kleiner.

4.3.4 Einfluss der Staubpartikelgröße und Oberflächenrauigkeit auf die Haftkraft auf Nanomembranen

Der Einfluss der Partikelgröße und Oberflächenbeschaffenheit auf die Haftung kann für die Auslegung von Abreinigungsbedingungen der Nanomembranen von Interesse sein. Die Haftkraftmessungen mit den starren Modellstaubpartikeln (siehe Tab. 3-4) wurden auf gesinterten AluC Nanomembranen durchgeführt. Die Strukturdaten dieser Nanomembran sind Tab. 4-4 zu entnehmen. Die Trennkraftkurven der vier glatten Typ II Modellstaubpartikeln in Abb. 4-33 haben alle einen typischen sigmoiden Verlauf und lassen sich mit Korrelationsfunktionen sehr gut anpassen. Der Ablösegrad der $d_p = 1,88 \mu\text{m}$ großen Modellstaubpartikeln erreicht nur einen Wert von $A_{P/1,88 \mu\text{m}} = 0,61$. Eine Zentrifugendrehzahl von 40000 1/min kann mit den Probenmaterialien nicht überschritten werden, da das poröse Substrat zerstört und Teile der Nanomembranen abplatzen können. Die auf die 1,88 µm großen Staubpartikeln wirkenden Beschleunigungskräfte F_Z können daher nicht alle Partikeln vollständig ablösen. Aus den Trennkraftkurven der Typ II Partikeln ist ersichtlich, dass die Haftkräfte mit dem Partikeldurchmesser ansteigen, ungeachtet ob die mittleren Haftkräfte bei $F_{Z,50}$ oder Trennkkräfte bei beliebig anderen Ablösegraden betrachtet werden.

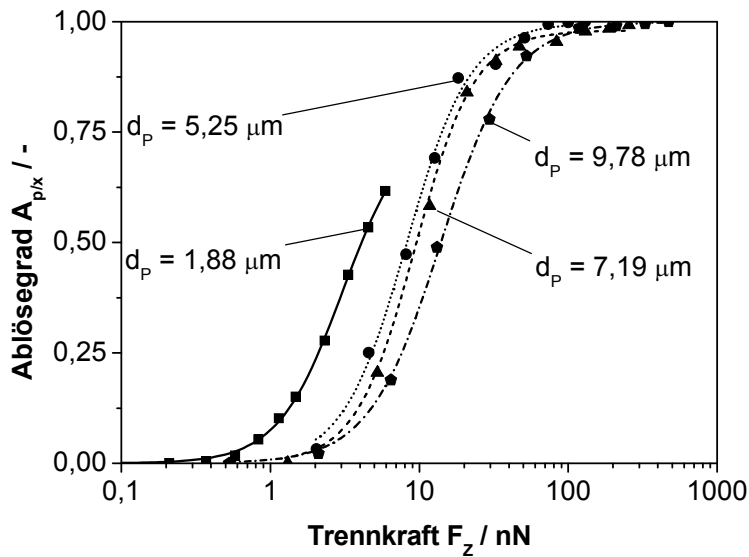


Abb. 4-33 Trennkraftkurven von Typ II Modellstaubpartikeln auf einer gesinterten AluC Nanomembran ($v_F = 7,5 \text{ cm/s}$, $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$, $t_H = 10 \text{ h}$)

Die Trennkraftkurven der rauen Typ I Modellstaubpartikeln können den Partikeldurchmessern nicht eindeutig zugeordnet werden (siehe Abb. 4-34). Die unvollständig abgelösten $2,25 \mu\text{m}$ großen Partikeln haben höhere Haftkräfte als die Modellstaubpartikeln mit $d_p = 5,33 \mu\text{m}$. Die Trennkraftkurve der $7,13 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln liegt rechts von der Trennkraftkurve der $9,74 \mu\text{m}$ Partikeln.

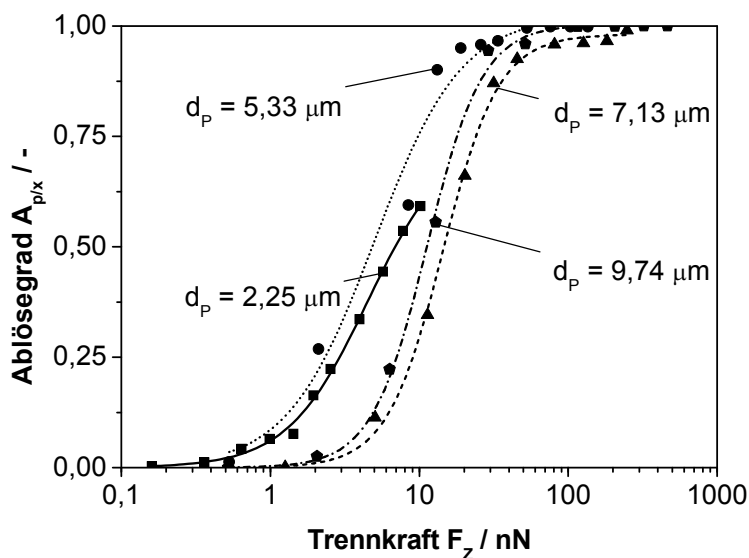


Abb. 4-34 Trennkraftkurven von Typ I Modellstaubpartikeln auf einer gesinterten AluC Nanomembran ($v_F = 7,5 \text{ cm/s}$, $T_{S,2} = 1250 \text{ °C}$, $t_H = 10 \text{ h}$)

GÖTZINGER hat in seiner Arbeit drei Typen von Haftkraftverteilungen identifiziert. Haftkräfte von glatten Partikeln auf mit 110 nm Kügelchen beschichteten Substraten lassen sich mit einer Weibull-Verteilung beschreiben. Eine Beschichtung mit 30 nm Kügelchen liefert, wenn die Substratrauigkeit in der Größenordnung der Partikelrauigkeit liegt, eine bimodale Verteilung der gemessenen Haftkräfte. In technischen Systemen sind die Haftkräfte jedoch verteilte Größen. Aufgrund von geometrischen Variationen und Heterogenitäten in der Kontaktzone lassen sich Partikelhaftkräfte mit einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben [GOE05]. Wird diese Sichtweise aufgegriffen, so sind die ermittelten Trennkraftverteilungen in dieser Arbeit auf geometrische Heterogenitäten, welche durch die Korngrößen- und Porengrößenverteilungen der Nanomembranen entstehen, zurückzuführen. Durch die Oberflächenrauigkeiten der Typ I Modellstaubpartikeln werden jedoch keine bimodalen Verteilungen beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass die Struktur der Nanomembranen für den Verlauf der Trennkraftkurven entscheidend ist. Wäre primär die Partikelstruktur für die Haftkraftverteilung verantwortlich, so müssten die Trennkraftkurven auf den unterschiedlich strukturierten Nanomembranen in Kap. 4.3.3 identisch sein.

Die mittleren Haftkräfte F_H der Modellstaubpartikeln sind in Abb. 4-35 über dem Staubpartikeldurchmesser d_p aufgetragen. Um die oberflächenenergetischen Parameter für die Diskussion auszuklammern, wurden die Haftkräfte auf die Hamaker-Mischkonstanten A_{PPY/Al_2O_3} und $A_{\text{Epoxydharz}/Al_2O_3}$ bezogen.

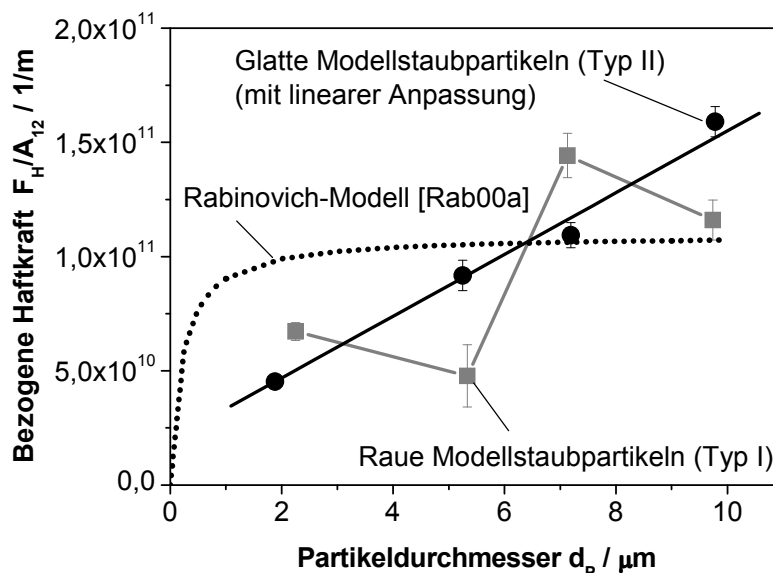


Abb. 4-35 Haftkräfte der Modellstaubpartikeln bezogen auf die Hamaker-Konstanten, aufgetragen über dem Durchmesser der Modellstaubpartikeln und berechnet aus dem Rabinovich-Modell (.....)

Ergänzend ist in Abb. 4-35 die erwartete Partikelhaftkraft nach dem Rabinovich-Modell mit Gleichung (2-36) und $y_{\max} = d_{K/50,3}/2 = 105 \text{ nm}$ eingetragen. Das Rabinovich-Modell geht bei Rauigkeitsdurchmessern um 210 nm in das Kugel-Kugel Modell von Hamaker über. Nach diesem Modell hat der Durchmesser der großen Kugel, also hier der Durchmesser des Modellstaubpartikels einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Haftkraft für $d_p > 4 \text{ }\mu\text{m}$. Eine Zusammenstellung von Experimenten zur Bestimmung des Einflusses der Partikelgröße auf die Haftkraft lässt keine einfachen und allgemeingültigen Aussagen zu [ZIM82]. Neben der Oberflächenrauigkeit, bzw. allgemein der Oberflächenstruktur und der Partikelgröße, trägt auch die Partikelstruktur entscheidend zum Haftungsvorgang bei [POD98]. Für vergleichsweise große Partikeln mit $d_p > 20 \text{ }\mu\text{m}$ auf nominell glatten Substraten wird von einem Anstieg der Haftkraft mit der Partikelgröße berichtet (vgl. z. B. [LAM92]). Für kleinere Partikeln mit $d_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$ wird sowohl eine Zunahme der Haftkraft mit der Partikelgröße [GOE05], als auch eine Abnahme, insbesondere bei Partikeln mit $d_p < 1 \text{ }\mu\text{m}$ [BUN93], beobachtet. PODCZECK begründet die unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur mit dem „Einnisten“ von Partikeln zwischen Oberflächenrauigkeiten, wodurch die Kontaktflächen und damit die Haftkräfte zunehmen können [POD98].

Die mittlere Haftkraft der rauen Modellstaubpartikeln schwankt um die berechneten Haftkräfte. Es ist keine eindeutige Abhängigkeit der Haftkraft mit zunehmendem Partikeldurchmesser erkennbar. Eine mögliche Ursache dafür können herstellungsbedingt unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten der Typ I Modellstaubpartikeln sein. Wegen der aufwändigen Charakterisierung mit dem AFM sind nur die Rauigkeitswerte der 9,74 μm Typ I Partikeln und der 9,78 μm Typ II Partikeln bestimmt worden. Die Rauigkeiten der anderen Typ I Chargen könnten davon abweichen. Somit ist denkbar, dass aufgrund der verschiedenen Oberflächenrauigkeiten unterschiedliche Kontaktgeometrien zwischen den rauen Partikeloberflächen und der Nanomembran zustande kommen. Rauigkeiten können abstandsvergrößernd wirken, weshalb die van der Waals Haftkraft stark vermindert wird. Sie könnten aber auch selbst, beispielsweise zwischen zwei Membrankörnern, zu einer erhöhten Anzahl an Kontaktstellen und Wechselwirkungen mit tiefer in der Nanomembran liegenden Membrankörnern führen, wodurch die gesamte van der Waals Haftkraft ansteigen könnte (siehe Abb. 4-36). Dies hätte die Schwankungen der mittleren Haftkraft und der Haftkraftverteilung der Typ I Modellstaubpartikeln zufolge.

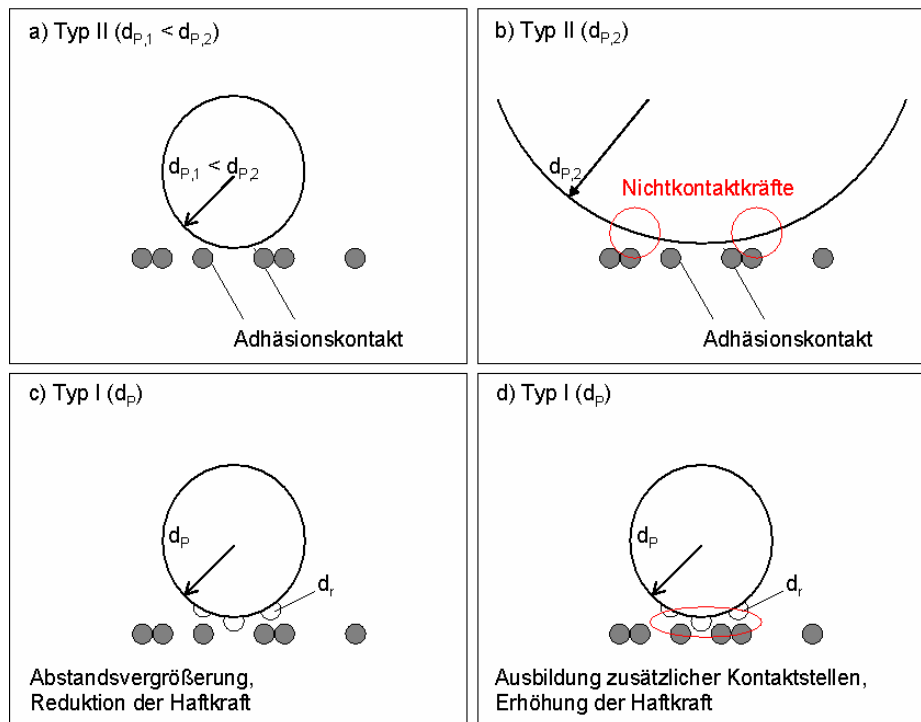


Abb. 4-36 Glatte Modellstaubpartikeln (siehe a und b) bilden mit zunehmendem Partikeldurchmesser vermehrt Nichtkontaktkräfte aus, wodurch die gesamte Partikelhaftkraft steigt. Rauigkeiten können die Haftkraft sowohl erhöhen, als auch reduzieren (siehe c und d)

Die glatten Typ II Melaminharzpartikeln sollten sich herstellungsbedingt in ihrer Oberflächenrauigkeit nicht unterscheiden, was die gut korrelierbaren Trennkraftverteilungen und den linearen Anstieg der mittleren Haftkraft mit zunehmendem Partikeldurchmesser erklärt. Mit steigendem Partikeldurchmesser wird die Krümmung an den Kontaktstellen der Nanomembran kleiner, weshalb insbesondere Nichtkontaktkräfte zur gesamten van der Waals Haftkraft beitragen können (siehe Abb. 4-36).

Fazit

Die Haftkraft von glatten Modellstaubpartikeln auf gesinterten AluC Nanomembranen steigt im untersuchten Größenbereich zwischen $1,88 \mu\text{m} < d_p < 9,78 \mu\text{m}$ linear mit dem Partikeldurchmesser an. Ursache dafür können neben mehreren Kontaktstellen auch Nichtkontaktkräfte sein, die mit größerem Partikeldurchmesser vermehrt auftreten können. Haben die Modellstaubpartikeln eine ausgeprägte Oberflächenrauigkeit, so ist keine Abhängigkeit der Haftkraft vom Partikeldurchmesser erkennbar. Es wird vermutet, dass die rauen, polypyrrolbeschichteten Modellstaubpartikeln unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten haben. Rauigkeiten könnten die Haftkraft durch Abstandsvergrößerung erniedrigen oder durch vermehrte Kontaktstellen erhöhen. Deshalb kann keine Korrelation der Haftkraft mit dem Partikeldurchmesser angegeben werden.

4.3.5 Haftung von weichen Carnaubawachspartikeln auf Nanomembranen

Die Haftkraftmessungen mit den weichen Carnaubawachspartikeln sind ein Beispiel für ein haftkraftverstärkendes System. Sie wurden analog zu den Haftkraftmessungen mit den starren Modellstaubpartikeln auf der gesinterten AluC Nanomembran aus Kap. 4.3.3 durchgeführt. Carnaubawachspartikeln simulieren die Haftung von Stäuben auf Filtermedien bei erhöhten Temperaturen deutlich besser als die starren Modellstaubpartikeln. Durch elastische, plastische und viskoelastische Deformation der Kontaktstellen können die Kontaktstellenanzahlen zwischen den Partikeln und der Nanomembran zunehmen. In der Kontaktzone kann es lokal zur Aufschmelzung des Carnaubawachses kommen, wodurch sich sogar Flüssig- oder Feststoffbrücken ausbilden, welche die Haftkraft deutlich erhöhen können (vgl. Kap. 2.2.5). Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen als ein erster Schritt zum besseren Verständnis der Haftung von „klebrigen“ Stäuben auf Nanomembranen verstanden werden.

Die Trennkraftkurve von $d_p = 2,6 \mu\text{m}$ großen Carnaubawachspartikeln in Abb. 4-37 zeigt, dass nur ca. 13,5 % der Partikeln bei der höchsten Trennkraft von $F_Z = 7,78 \text{ nN}$ abgelöst werden. Diese Trennkraft entspricht annähernd der nach dem Hamaker Kugel-Kugel Modell postulierten Haftkraft eines Carnaubawachspartikels auf einem Nanomembrankorn mit $d_{K/50,3} = 210 \text{ nm}$, wenn die Hamaker-Mischkonstante $A_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Carnaubawachs}}$ aus den gemessenen Werten (siehe Kap. 3.7) berechnet wird.

Die Carnaubawachspartikeln haften deutlich besser auf der AluC Nanomembran als die härteren Modellstaubpartikeln, obwohl die Oberflächenenergie bzw. die Hamaker-Konstante der starren Modellstaubpartikeln höher ist (siehe Tab. 4-3). Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4-37 die Trennkraftkurve der glatten Typ II Modellstaubpartikeln mit einem etwas kleineren Partikeldurchmesser von $d_p = 1,88 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Ursache des geringen Ablösegrades der Carnaubawachspartikeln liegt an der verstärkten Haftkraft zu den Membrankörnern. Theorien, welche eine Haftkraftverstärkung durch Deformation der Kontaktstellen der Haftpartner beschreiben, werden in Kap. 2.2.1 vorgestellt. Für weiche Materialien ist das JKR-Modell geeignet [MAU92]. Aus der extrapolierten Trennkraftkurve der Carnaubawachspartikeln kann eine mittlere Haftkraft von $\sim 20 \text{ nN}$ abgeschätzt werden. Der Wert liegt zwischen $7,78 \text{ nN}$, berechnet aus dem Hamaker Kugel-Kugel Modell und $34,4 \text{ nN}$, berechnet aus dem JKR Kugel-Kugel Modell.

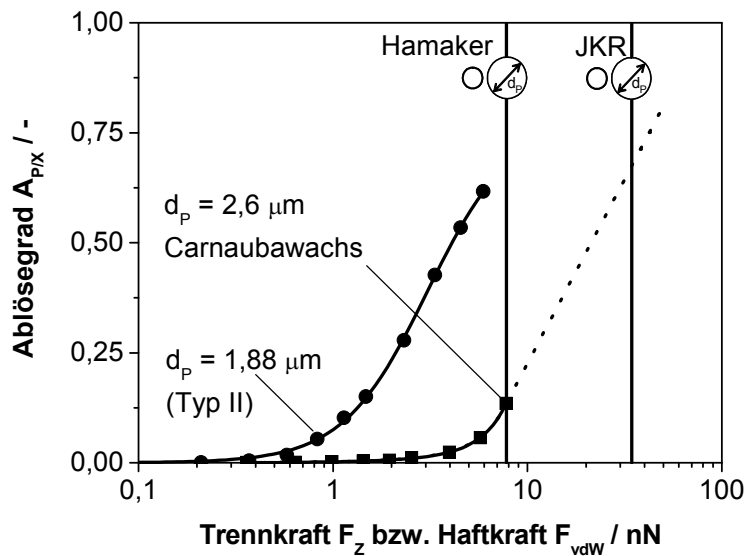


Abb. 4-37 Trennkraftkurve der Carnaubawachspartikeln mit $d_p = 2,6 \mu\text{m}$ mit Extrapolation (.....) und Typ II Modellstaubpartikeln mit $d_p = 1,88 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran (Herstellungparameter: $v_F = 7,5 \text{ cm/s}$, $T_{S,2} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_H = 10 \text{ h}$) mit Modellrechnungen der Haftkräfte nach Hamaker und JKR

Genauere Untersuchungen müssen mit bruchfesteren Substraten durchgeführt werden, um die mittlere Haftkraft und den Interquartilabstand der Carnaubawachspartikeln zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, dass mit wesentlich höheren Haftkräften mit weichen oder erweichenden Staubpartikeln zu rechnen ist, die eine zuverlässige Abreinigung von Filtermedien erschweren werden.

Fazit

Weiche Carnaubawachspartikeln haften deutlich stärker an gesinterten AluC Nanomembranen. Die Ursache der Haftkraftverstärkung ist vermutlich auf Plastifizierungsvorgänge in den Kontaktstellen zurückzuführen. Die Trennkraft beim Ablösegrad $A_{P/1,88 \mu\text{m}} = 0,1$ der starren Modellstaubpartikeln ist mit ungefähr 1,1 nN fast sechs mal kleiner als die Trennkraft beim Ablösegrad $A_{P/2,6 \mu\text{m}} = 0,1$ der Carnaubawachspartikeln mit ca. 6 nN. Zur Messung der mittleren Trennkraft der Carnaubawachspartikeln sind entweder größere monodisperse Partikeln herzustellen und zu verwenden und / oder bruchfestere Substrate als Träger der Nanomembranen einzusetzen, damit höhere Zentrifugalkräfte möglich werden. Das Kugel-Kugel Modell nach Hamaker eignet sich nicht zur Abschätzung der Haftkraft, während das Kugel-Kugel Modell nach JKR vermutlich zu hohe mittlere Haftkräfte vorhersagt.

5 Modellierung der van der Waals Haftung von Partikeln auf Nanomembranen

Mit dem im Folgenden vorgestellten Modell soll die Grundlage zur phänomenologischen Beschreibung der Haftung von Partikeln auf Nanomembranen gelegt werden. Der Modellierung der Nanomembran liegen stark vereinfachte Annahmen zugrunde, ebenso wie zur Berechnung der van der Waals Haftkräfte mit dem Kugel-Kugel Modell nach HAMAKER. Das Kugel-Kugel Modell wurde ausgewählt, weil durch die hohe Porosität nur wenige Membrankorn – Modellstaubpartikel Kontakte vorhanden sind (siehe Abb. 5-1). Kürzlich vorgestellte Rauigkeitsmodelle zur Beschreibung der van der Waals Partikelhaftkraft auf technischen Oberflächen mit Rauigkeitskenngrößen (z. B. [RAB00a]) erscheinen nicht sinnvoll, da die Definition und vor allem die Messung der Rauigkeit von Nanomembranen nicht möglich ist. Zudem ist das Ergebnis eine mittlere van der Waals Haftkraft. Die Beschreibung einer Haftkraftverteilung ist mit diesen Modellen nicht möglich und auch nicht vorgesehen.

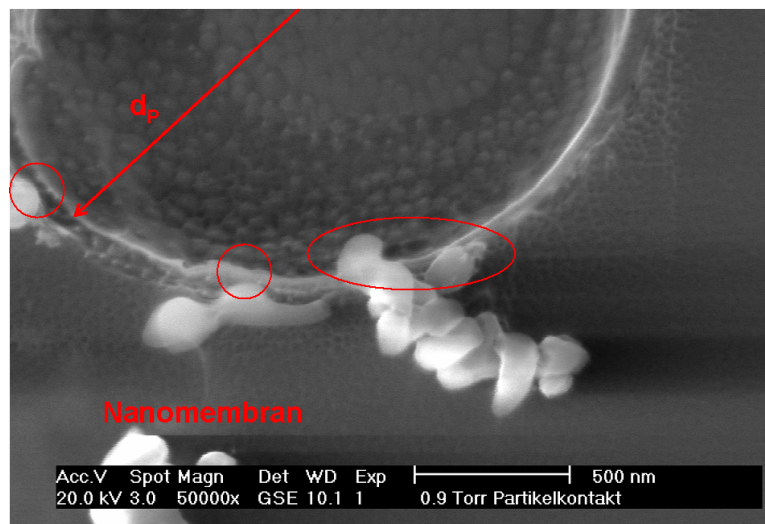


Abb. 5-1 Querschnitt einer gesinterten AluC Nanomembran und einem haftenden Typ I Modellstaubpartikel mit $d_p = 2,25 \mu\text{m}$. Rot eingekreist sind die Kontaktstellen zwischen dem Modellstaubpartikel und den Membrankörnern

Bei genauer Betrachtung von Abb. 5-1 sind Membrankörner erkennbar, die nicht Kontakt mit dem Modellstaubpartikel haben. Dennoch können diese Membrankörner, vor allem wenn sie sich sehr nahe am Modellstaubpartikel befinden, ebenfalls zur gesamten Haftkraft beitragen und sollen im Modell als Nichtkontaktkräfte berücksichtigt werden. Das Kugel-Kugel Modell bietet hier durch die reziproke quadratische Abstandsabhängigkeit der Haftkraft (siehe Gleichung (2-24)) eine hervorragende Basis, da große Abstände zwischen den Membrankörnern und dem Modellstaubpartikel einen vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamthaftkraft haben.

Neben den aus Strukturanalysen gewonnenen Parametern, wie der mittleren Korngröße $d_{K/50,3}$ und der Korngrößenverteilung, beinhaltet das Modell auch die bestimmten Hamaker-Konstanten A_{ii} der Materialien der Nanomembranen und der Modellstaubpartikeln (siehe Kap. 4.3.1).

5.1 Modellannahmen

Dem Modell zur Beschreibung der van der Waals Haftkraft eines einzelnen Staubpartikels auf der Nanomembran liegt das Kugel-Kugel Modell nach HAMAKER zugrunde (siehe Gleichung (2-24)). Dieses Modell hat GÖTZINGER vorgeschlagen (siehe Kap. 2.2.1.5 und Veröffentlichungen [GOE03], [GOE04b]) und soll in dieser Arbeit zur Beschreibung der Partikelhaftung auf Nanomembranen erweitert werden. Es werden sowohl Korngrößenverteilungen als auch Abstände zwischen den Membrankörnern implementiert.

In Abb. 5-2 sind schematisch die Modellvorstellungen, die relevanten Modellparameter und die Zusammenhänge skizziert.

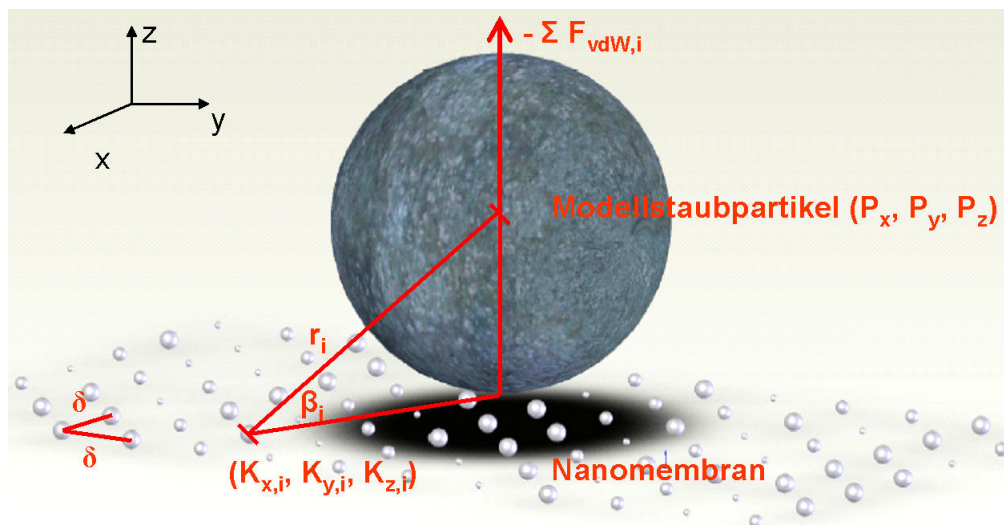


Abb. 5-2 Haftung eines Modellstaubpartikels auf einer Monolage der Nanomembran mit polydispers verteilten Membrankörnern

Die Nanomembran wird stark vereinfacht modelliert. Einen effektiven Beitrag zur van der Waals Haftkraft liefert nur die oberste Monolage der Nanomembran. Sie wird als planare Fläche angenommen. Die Mittelpunkte aller Membrankörner liegen auf definierten und äquidistanten Gitterpunkten in der Fläche. Der Gitterabstand δ zwischen den Membrankörnern muss so groß sein, dass keine Überschneidung der Membrankörner möglich ist. Die Membrankörner sind sphärisch und sie besitzen keine eigene Oberflächenrauigkeit. Die Korndurchmesser können sowohl monodispers sein oder, ausgedrückt durch eine Verteilungsfunktion, um einen

Mittelwert schwanken. Aus der Beschreibung der Nanomembranoberfläche mit polydispersen Membrankörnern ergibt sich automatisch auch eine Verteilung der Abstände zwischen den Membrankörnern bei festgelegtem Gitterabstand δ . Zudem ist die Oberfläche durch unterschiedlich hoch aus der Ebene herausragenden Membrankörner nicht planar.

Die Staubpartikeln sind sphärisch und streng monodispers in Anlehnung an die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 4.3. Die Partikeloberflächen sind ideal glatt. Ihre Koordinaten in der Ebene (P_x , P_y) werden mit einem Zufallsgenerator festgelegt. Es gilt Adhäsionsabstand a_0 zum Nanomembrankorn mit dem geringsten Abstand. Mit der Position P_x und P_y und dem Adhäsionsabstand a_0 ist auch die z-Position eines Staubpartikels P_z determiniert. Umlagerungen, wodurch sich die Kontaktstellen erhöhen und die van der Waals Haftkraft zunimmt, werden nicht berücksichtigt.

Da für die Berechnung der van der Waals Haftkraft das Kugel-Kugel Modell nach HAMAKER verwendet wird, findet somit keine Kontaktdeformation statt. Berücksichtigt werden sowohl die Kontakthaftkraft zwischen der Nanomembran und dem Modellstaubpartikel, als auch die Haftkräfte im Nichtkontakt zwischen jedem Membrankorn und dem Modellstaubpartikel. Die Gesamthaftkraft F_{vdW} ergibt sich aus der Aufsummierung der Einzelhaftkräfte. Modellergebnis ist der Anteil der Gesamthaftkraft senkrecht zur Oberfläche der Nanomembran, also eine Trennkraft (siehe Abb. 5-2).

5.2 Umsetzung des Modells

Das Modell wurde in der Programmiersprache C++ (Bloodshed Dev-C++ 4.9.9.2) geschrieben. Der Quellcode besteht aus Routinen der Erstellung der Nanomembran, der Zufallspositionierung der Modellstaubpartikeln und Haftkraftberechnung.

Die Monolage der Nanomembran besteht aus 60000 Membrankörnern. Diese werden durch das Simulationsprogramm aus einer Textdatei einzeln eingelesen und entlang festgelegter Gitterplätze der Länge δ positioniert. Zur Vermeidung der Überschneidung von Membrankörnern wird der Gitterabstand δ aus einem Mindestabstand, abgeschätzt mit der mittleren Sehnenlänge l_{50} , und dem maximalen Korndurchmesser $d_{K,max}$, als Parameter definiert:

$$\delta = l_{50} + d_{K,max} \tag{5-1}$$

Der maximale Korndurchmesser $d_{K,max}$ wird mit einem einfachen Suchalgorithmus ermittelt.

Auf der Oberfläche der Nanomembran werden nicht 1000 Modellstaubpartikeln positioniert, da sehr große Nanomembranoberflächen und somit sehr lange Berechnungszeiten die Folge wären. Es wird stattdessen eine relativ kleine Nanomembranoberfläche modelliert und die Koordinaten nur eines Modellstaubpartikels 1000 mal mit einem Zufallszahlengenerator in x- und y- Richtung variiert. Die Koordinaten P_x und P_y sind zum Rand der Nanomembran hin mit einem Durchmesser d_p des Modellstaubpartikels begrenzt, damit keine Randeffekte auftreten. In Abb. 5-3 sind die Partikelkoordinaten P_x und P_y nach einer Simulation abgebildet. Mit dem Zufallszahlengenerator wird die Partikeladhäsion auf der gesamten Nanomembran erfasst und Randeffekte werden minimiert.

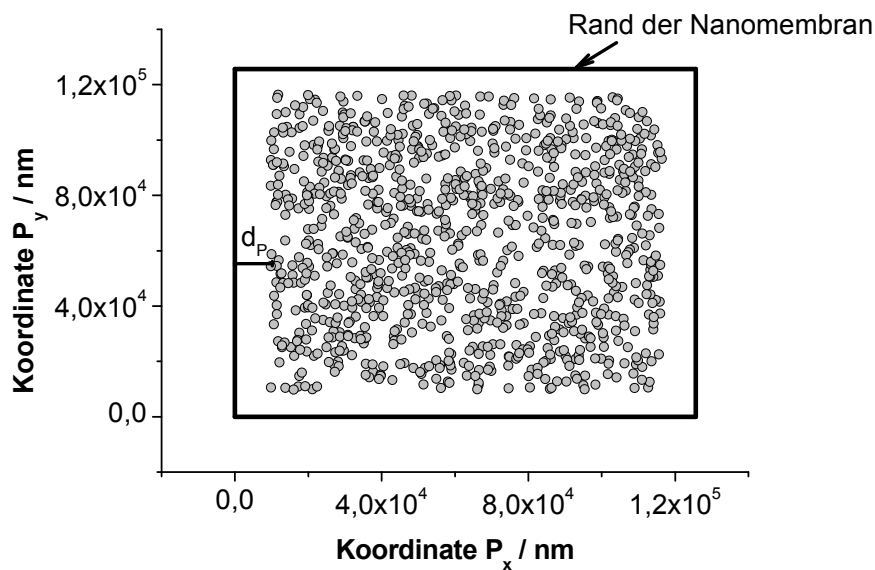


Abb. 5-3 Simulierte Koordinaten P_x und P_y der Modellstaubpartikeln mit $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ auf der modellierten Nanomembran

Die z-Position P_z^* wird zunächst so groß gewählt, dass das Modellstaubpartikel über der Nanomembran schwebt, also keinen Membrankontakt hat. Anschließend werden alle Abstände r_i^* zwischen jedem Mittelpunkt der Nanomembrankörner ($K_{x,i}$, $K_{y,i}$, $K_{z,i}$) und dem Mittelpunkt des Modellstaubpartikels (P_x , P_y , P_z^*) aus den Koordinaten der Membrankörner und des Modellstaubpartikels berechnet:

$$r_i^* = \sqrt{(P_x - K_{x,i})^2 + (P_y - K_{y,i})^2 + (P_z^* - K_{z,i})^2} \quad (5-2)$$

Mit einem Suchalgorithmus wird das Membrankorn mit dem minimalen Abstand $r_{i,\min}^*$ bestimmt und das Modellstaubpartikel auf Adhäsionskontakt a_0 an das betreffende Membrankorn angenähert:

$$r_{i,\min} \equiv d_p / 2 + d_{K,\min} / 2 + a_0 \quad (5-3)$$

Mit $r_{i,\min}$ aus Gleichung (5-3) liegt die tatsächliche Koordinate des Modellstaubpartikels im Adhäsionskontakt P_z fest und berechnet sich zu:

$$P_z = \sqrt{r_{i,\min}^2 - (P_x - K_{x,\min})^2 - (P_y - K_{y,\min})^2} + K_{z,\min} \quad (5-4)$$

Alle tatsächlichen Abstände r_i werden mit den Koordinaten des Staubpartikels nach Gleichung (5-2) berechnet. Die Winkel β_i werden anschließend aus den Koordinaten der Membrankörner und des Staubpartikels sowie ihren Abständen r_i zueinander neu berechnet (für eine Monolage der Nanomembran ist $K_{z,i} = 0$):

$$\sin \beta_i = \frac{P_z - K_{z,i}}{r_i} \quad (5-5)$$

Mit den geometrischen Daten, den Hamaker-Konstanten A aus Kap. 3.7 und den Membrankorndurchmessern werden die einzelnen Haftkräfte zwischen allen Membrankörnern und dem Modellstaubpartikel berechnet. Alle Daten der Membrankörner wie x-, y-, z-Position, Korndurchmesser $d_{K,i}$, Abstand zum Modellstaubpartikel r_i , Winkel β_i , Haftkraft $F_{vdW,i}$ werden in Feldern abgelegt und zur Gesamthaftkraft aufsummiert:

$$F_{vdW} = \sum_i F_{vdW,i} \cdot \sin \beta_i = \sum_i \frac{A}{12 \cdot (r_i - d_p / 2 - d_{K,i} / 2)^2} \cdot \frac{d_p \cdot d_{K,i}}{(d_p + d_{K,i})} \cdot \sin \beta_i \quad (5-6)$$

Die Haftkräfte von 1000 Modellstaubpartikeln werden berechnet und vom Simulationsprogramm ausgegeben. Die Haftkräfte können zu einer Summenverteilung $Q(F_{vdW})$ aus den Simulationsdaten klassiert werden (vgl. [GOE05] und [SON05]).

5.3 Parameterstudien

Parameterstudien zum Einfluss des Membrankornabstands l_{50} , des mittleren Korndurchmessers $d_{K/50}$, der relativen Standardabweichung $s_K/d_{K/50}$ und des Partikeldurchmessers d_p auf die Haftkraftverteilung sind in Abb. 5-4 dargestellt.

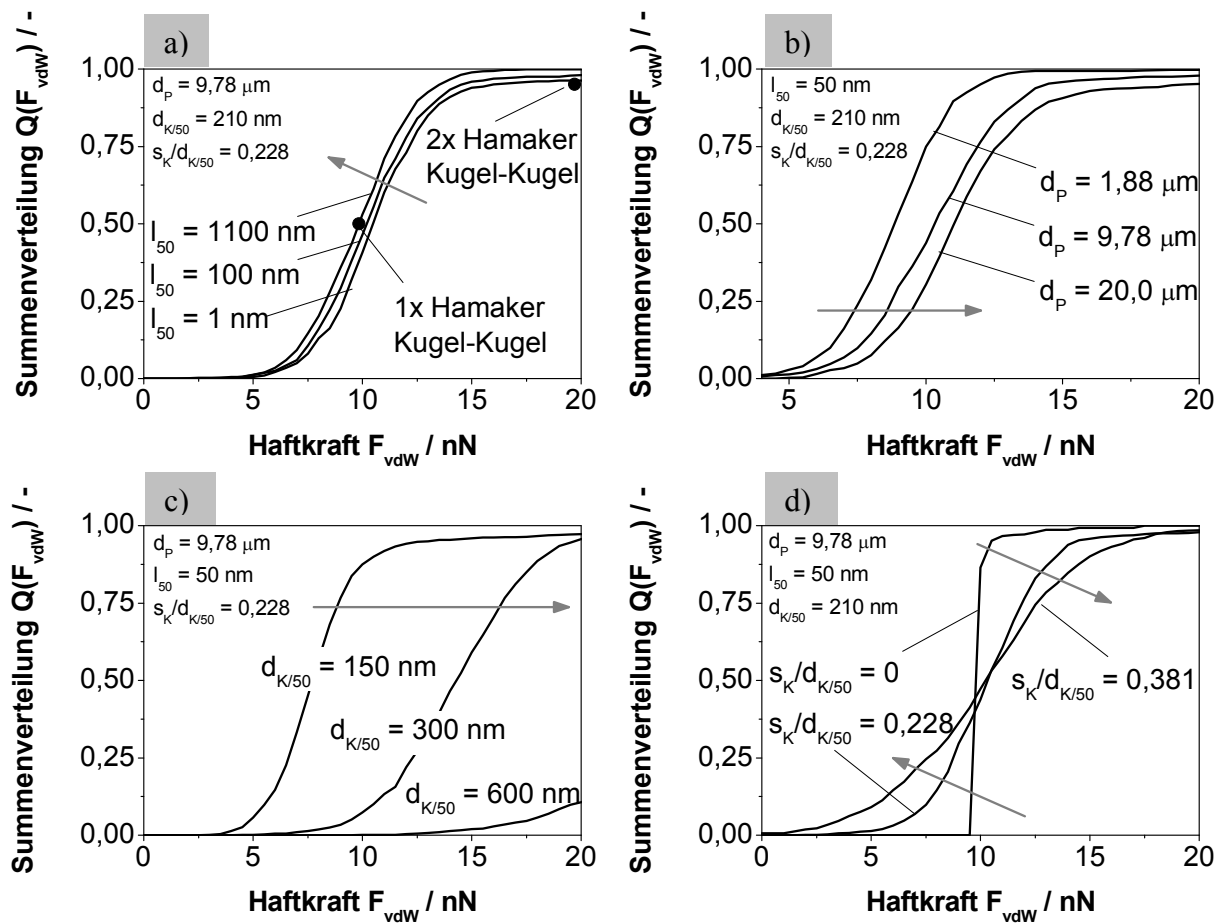


Abb. 5-4 Simulierte Haftkraftverteilungen $Q(F_{\text{vdW}})$ bei Variation von l_{50} (a), d_p (b), $d_{K/50}$ (c) und $s_K/d_{K/50}$ (d) mit $A_{12} = 9,2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ und $a_0 = 0,4 \text{ nm}$

Der Einfluss des Kornabstands zwischen $1 \text{ nm} < l_{50} < 1100 \text{ nm}$ auf die Haftkraftverteilung eines $9,78 \mu\text{m}$ großen Modellstaubpartikels ist in Abb. 5-4 (a) abgebildet. Mit zunehmendem Membrankornabstand verschiebt sich die Haftkraftverteilung geringfügig zu kleineren Haftkräften, verursacht durch die reduzierte Anzahl an möglichen Kontaktstellen des Modellstaubpartikels mit den Membrankörnern und kleinen Winkeln β_i benachbarter Membrankörner. Die mittlere Haftkraft bei $l_{50} = 1100 \text{ nm}$ entspricht annähernd dem mit dem Hamaker Kugel-Kugel Modell berechneten Wert des Modellstaubpartikels mit einem Nanomembrankorn ($d_K = 210 \text{ nm}$). Wird l_{50} kleiner, so treten vermehrt Kontaktstellen und Nichtkontaktkräfte auf, weshalb die mittlere Haftkraft zunimmt. Bei kleinen Membrankornabständen von 100 nm oder sogar 1 nm tritt ein kleiner Teil sehr hoher Haftkräfte auf, die in der Größenordnung der van der Waals Kraft von bis zu vier Kontaktstellen liegen. Daraus folgt, dass die Kontaktwahrscheinlichkeit der Modellstaubpartikeln mit steigendem l_{50} und folglich höherer Membranporosität zunimmt, wodurch die Haftkräfte ansteigen. Durch die polydisperse Ver-

teilung der Membrankörner ist die Hälfte der berechneten Haftkräfte kleiner als die mittlere van der Waals Haftkraft bei einer Kontaktstelle $F_{vdW}(d_{K/50} = 210 \text{ nm})$.

Erwartungsgemäß folgert aus einem zunehmenden Partikeldurchmesser d_p nur ein geringer Anstieg der Haftkraftverteilung, da wegen $d_K \ll d_p$ die Haftkraft im Einzelkontakt F_{vdW} annähernd proportional zum Korndurchmesser d_K ist. Simulationsrechnungen in Abb. 5-4 (b) zeigen dennoch eine deutliche Verschiebung der Haftkraftverteilung zu größeren Absolutwerten. Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt auch dessen Oberflächenkrümmung in der Kontaktstelle ab, weshalb mehrere benachbarte Membrankörner zu Kontakt- und Nichtkontaktkräften beitragen können. Dieser Struktureinfluss wird mit gängigen Rauigkeitsmodellen nicht ausreichend erfasst, da diese Modelle für große Partikeldurchmesser in das Hamaker Kugel-Kugel Modell übergehen. Der lineare Anstieg der mittleren Haftkraft mit dem Partikeldurchmesser der glatten Modellstaubpartikeln aus den Experimenten (siehe Kap. 4.3.4) wird von den Simulationsrechnungen nicht bestätigt.

Die Variation der mittleren Korngröße $d_{K/50}$ bei gleich gehaltener relativer Standardabweichung hat den deutlichsten Einfluss auf die simulierten Haftkraftverteilungen, siehe Abb. 5-4 (c). Da die Standardabweichung s_K mit zunehmendem Membrankorndurchmesser ansteigt, sind die simulierten Haftkräfte folgerichtig breiter verteilt. Experimentell wird nur ein kleiner Anstieg der mittleren Haftkraft zwischen $210 \text{ nm} < d_{K/50,3} < 780 \text{ nm}$ beobachtet (siehe Kap. 4.3.3).

In Abb. 5-4 (d) sind Simulationsergebnisse bei Variation der relativen Standardabweichung $s_K/d_{K/50}$ dargestellt. Der Grenzfall monodisperser Membrankörner mit $s_K/d_{K/50} = 0$ zeigt die an eine Weibull-Verteilung erinnernde Haftkraftverteilung, die GÖTZINGER zur Beschreibung theoretischer und experimenteller Haftkraftverteilungen von Partikeln auf Substraten mit monodispersen und dichtest gepackten Kugeln vorschlägt [GOE05]. Inhomogenitäten führen nach GÖTZINGER zu einer Haftkraftverteilung, die logarithmisch normalverteilt ist. Die simulierten Inhomogenitäten sind hier normalverteilte Schwankungen um den mittleren Korndurchmesser. Je breiter verteilt die Membrankörner sind, desto ausgeprägter ist die Schwankung der simulierten Haftkräfte um den Mittelwert bei $Q(F_{vdW}) = 0,5$. Sind die Membrankörner monodispers verteilt, so sind die Haftkräfte den Simulationen zufolge deutlich kleiner. Besonders sehr hohe Haftkräfte treten auf Nanomembranen mit monodispers verteilten Membrankörnern nicht auf.

5.4 Vergleich von Trennkraftkurven und simulierten Haftkraftkurven

Zur Simulation der realen Trennkraftkurven wurden experimentelle Ergebnisse ausgewählt, welche die Modellvorstellungen am genauesten wiedergeben. Da die simulierten Modellstaubpartikeln starr und glatt sind, eignen sich die Experimente aus Kap. 4.3.4 mit den Typ II Partikeln zur Validierung des Modells. Die Korngrößenverteilung der AluC Nanomembran wurde mit logarithmisch normalverteilten Membrankörnern an die gemessene Korngrößenverteilung angepasst (siehe Abb. 5-5).

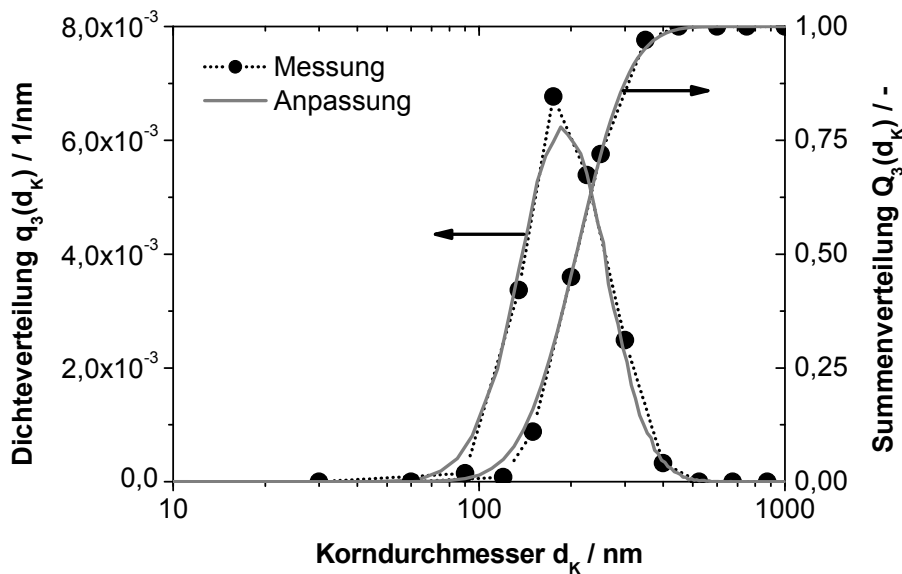


Abb. 5-5 Gemessene und angepasste Korngrößenverteilung für die Simulation

Die Hamaker-Mischkonstante wurde aus den gemessenen Hamaker-Konstanten von Epoxidharz und von Al_2O_3 aus Kap. 4.3.1 berechnet. Der Gitterabstand δ wurde im Simulationsprogramm aus dem maximalen Korndurchmesser $d_{K,\text{max}}$ und der mittleren Sehnenlänge $l_{50} = 645$ nm der gesinterten AluC Nanomembran festgelegt. Das Modell basiert folglich nur auf experimentellen Struktur- und Stoffdaten. Exemplarisch wird in Abb. 5-6 die simulierte Haftkraftverteilung und die experimentell gemessene Trennkraftverteilung der $9,78 \mu\text{m}$ großen Modellstaubpartikeln gezeigt. Der Vergleich der simulierten Haftkraftverteilungen und gemessenen Trennkraftkurven der anderen Typ II Modellstaubpartikeln befinden sich im Anhang (siehe Kap. 8.5).

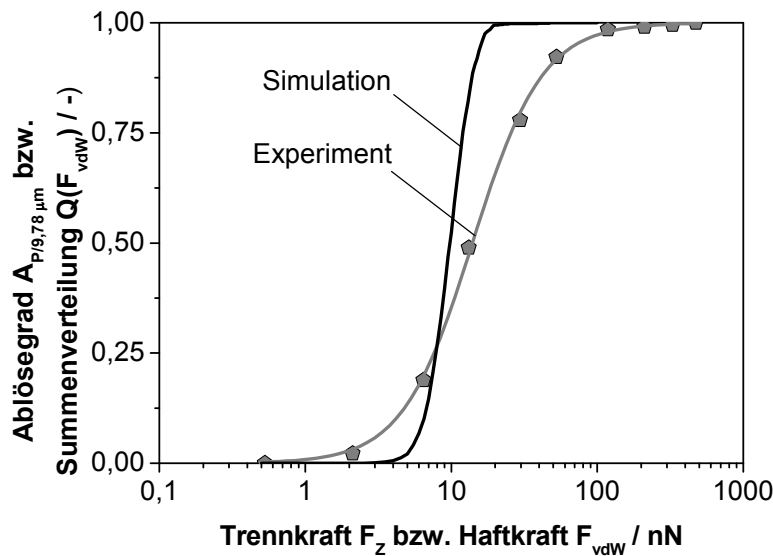


Abb. 5-6 Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 9,78 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran

Der Beitrag von Nichtkontaktkräften ist bei dem hier gewählten großen Gitterabstand $\delta > 1 \mu\text{m}$ vernachlässigbar klein. Die Haftkraftverteilung kann für diesen Fall einfacher mit einer logarithmisch normalverteilten Funktion der Korngrößenverteilung mit Gleichung (2-24) berechnet werden. Die simulierten Haftkräfte sind enger verteilt und haben kleinere Absolutwerte als die gemessene Trennkraftverteilung. Eine mögliche Ursache dafür kann die im Realfall häufig auftretende Partikelumlagerung sein. Die Partikeln können nach der Dispergierung auf die Oberfläche ihre Kontaktstellenzahl vergrößern und ihre Lage stabilisieren. Dies würde zu einem Anstieg der Haftkräfte und eventuell zu einer breiteren Haftkraftverteilung führen. Die strukturelle Inhomogenität der Nanomembran wird nur anhand der Korngrößenverteilung beschrieben. Mit der Berücksichtigung der Welligkeit der Nanomembran und einer realistischen Modellierung der Sehnenlängenverteilung wäre die Modellierung einer Vielfalt an zusätzlichen Kontaktstellen und Nichtkontaktkräften möglich.

Fazit

Das einfache Modell von GÖTZINGER zur Beschreibung der Haftkraftverteilung eines Partikels auf einer Monolage monodispers verteilter und dichtest gepackter Kugeln [GOE05] wurde in dieser Arbeit aufgegriffen und erweitert. Die Nanomembran wird als Monolage polydispers verteilter Kugeln mit einem konstanten Gitterabstand modelliert. Die Haftkraftberechnung eines auf Adhäsionsabstand angenäherten Modellstaubpartikels erfolgt mit dem Hamaker Kugel-Kugel Modell. Die Membrankörner können mit einer beliebigen Verteilungsfunktion beschrieben werden. Die Haftkräfte von 1000 Modellstaubpartikeln werden an zufällig

festgelegten Stellen der simulierten Nanomembran berechnet und zu einer Haftkraftverteilung klassiert.

Die Parameterstudie zum Einfluss des Gitterabstands zeigt, dass bei kleinen Gitterabständen vermehrt Nichtkontaktkräfte auftreten, die größere Haftkraftverteilungen verursachen. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser steigt die Wahrscheinlichkeit an zusätzlichen Kontaktstellen und Nichtkontaktkräften mit den Membrankörnern, wodurch höhere Haftkräfte simuliert werden. Die mittlere Korngröße hat den deutlichsten Einfluss auf die simulierten Haftkräfte, da die Haftkraft im Einzelkontakt proportional zum Korndurchmesser ist, wenn der Korndurchmesser deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser ist. Die Haftkraftverteilungen verschieben sich proportional mit dem mittleren Korndurchmesser. Aus breiteren Korngrößenverteilungen resultieren auch breitere Haftkraftverteilungen. Simulationen mit monodispersen Membrankörnern ergeben eine Haftkraftkurve, die sich mit einer Weibull-Verteilung beschreiben lässt.

Die Haftkraftverteilung der glatten Typ II Modellstaubpartikeln auf der AluC Nanomembran wurde mit einer logarithmisch normalverteilten Korngrößenverteilung simuliert. Der Vergleich mit der entsprechenden Trennkraftkurve bestätigt, dass durch die idealisierte Beschreibung der Membran- und Partikelstruktur die simulierten Haftkräfte enger verteilt und geringfügig kleiner sind.

6 Ausblick

Der Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit auf den Strukturaufbau von Nanomembranen ist mit relativ breit verteilten Nanopartikeln untersucht worden. Ein deutlicherer Effekt der Diffusionsabscheidung auf die Struktur der Nanomembranen ist mit monodispersen Nanopartikeln zu erwarten und kann Gegenstand nachfolgender Arbeiten sein. Dazu ist ein Klassierer zur Fraktionierung der Nanopartikeln einzusetzen. Die Ergebnisse können zum besseren Verständnis des Strukturaufbaus von Filterkuchen beitragen.

Das Sintern hoch poröser Feststoffe ist in dieser Arbeit experimentell an einphasigen Al_2O_3 Nanomembranen untersucht worden. Die theoretische Beschreibung des Sinterfortschritts mit der Sintertemperatur und Haltedauer sollte anhand der bekannten Sintermechanismen und Kinetiken erfolgen. Es wurde ein deutlicher Struktureinfluss der Sintertemperatur und Sinterhaldedauer beobachtet. Früher schmelzende keramische Bindephasen als Beschichtung der Membrankörner könnten zur mechanischen Verfestigung der Nanomembranen unter Erhaltung der filtrierte Struktur eingesetzt werden. Das Porenwachstum der Nanomembranen könnte damit weitestgehend vermieden werden. Das mechanische Verhalten hochdisperser Keramiken ist nur unzureichend verstanden und sollte mit präzisen Festigkeitsmessgeräten, wie dem vorgestellten Nanoindenter, genauer untersucht werden. Eine Korrelation des elastisch-plastischen Verhaltens von Nanomembranen mit Strukturparametern wie Korngröße, Sinterhalsbreite, Porosität und Porengrößenverteilung ist anzustreben. Das Sintern nanostrukturierter Partikeln kann bei deutlich niedrigeren Temperaturen als von makroskopischen Körpern stattfinden. Es ist zu untersuchen, ob und wie sich die Strukturen temperaturexponierter Nanomembranen über längere Zeiten ändern. Damit ist eine Abschätzung der erlaubten Betriebstemperatur und der Standzeit von Nanomembranen für den technischen Einsatz möglich.

Für noch ausstehende Haftkraftmessungen mit stark adhäsiven Staubpartikeln eignen sich die vorgestellten Carnaubawachspartikeln sehr gut. Mit ihnen kann auch das Filtrations- und Abreinigungsverhalten von adhäsiven Staubbeflägungen simuliert werden. Geschmolzenes Carnaubawachs kann zudem zur Untersuchung der Benetzung von Nanomembranen verwendet werden, um Erkenntnisse zur Wechselwirkung mit schmelzflüssigen Stäuben zu gewinnen. Erst mit diesen Ergebnissen kann vollständig bewertet werden, ob Nanomembranen als leicht abreinigbare Hochtemperaturfiltermedien geeignet sind. Sind die Voraussetzungen erfüllt, müssen sich zukünftige Arbeiten mit dem Scale-Up der Nanomembranen als Beschichtung von Filterkerzen beschäftigen. Gegebenenfalls müssen keramische Stützstrukturen zum Schutz der fragilen Nanomembranen vor mechanischer Belastung und zur einfachen Handhabung entwickelt werden. Ein Prototyp der nanobeschichteten Filterkerze sollte an Pilotanlagen als Heißgasfilter erprobt werden.

Das Simulationsprogramm kann auf realistische, dreidimensionale Membranstrukturen erweitert werden, die aus aufeinander folgenden 2D Schnitten durch die Nanomembran gewonnen werden. Das Präparationsverfahren zur Herstellung von Querschliffen muss dazu modifiziert werden, um Schichten mit definierter Dicke abzutragen. Das Modell kann auf Partikelumlagerungen, Deformation der Kontaktstellen zwischen Partikeln und Nanomembran sowie weitere Haftkräfte, verursacht durch Elektrostatik oder Kapillarkräfte, erweitert werden.

7 Literaturverzeichnis

- [ACE87] ACETARIN, J. et al.: Correlation of Some Mechanical Properties of Embedding Resins with Their Behaviour in Microtomy, *Journal of Electron Microscopy Technique* 6, 1987, S. 63 - 79
- [AND00] ANDERSEN, S. K.: Membrane Formation by Deposition of Nano-particles from the Gas-phase on Porous Surfaces, Dissertation, Technische Universität Dänemark, 2000
- [BER95] BERBNER, S.: Zur Druckstoßregenerierung keramischer Filterelemente bei der Heißgasreinigung, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1995
- [BIR97] BIRDI, K. S.: CRC Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC Press, Boca Raton, 1997
- [BOW02] BOWEN, P.; CARRY, C.: From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides, *Powder Technology* 128, 2002, S. 248 - 255
- [BRG97] BERGSTRÖM, L.: Hamaker Constants of Inorganic Materials, *Advances in Colloid and Interface Science* 70, 1997, S. 125 - 169
- [BUN93] BUSNAINA, A.; TAYLOR, J.; KASHKOUSH, I.: Measurement of the adhesion and removal forces of submicrometer particles on silicon substrates, *Journal of Adhesion Science and Technology* 7/5, 1993, S. 441 - 455
- [BUS84] BUSSCHER, H. et al.: The Effect of Surface Roughness of Polymers on Measured Contact Angles of Liquids, *Colloids and Surfaces* 9, 1984, S. 319 - 331
- [BUT06] BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2. Edition, WILEY VCH Verlag, Weinheim, 2006
- [CHE97] CHEN, J. R.; WAKIDA, T.: Studies on surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma, *Journal of Applied Polymer Science* 63, 1997, S. 1733 - 1739
- [CHU95] CHURAEV, N. V.: Contact Angles and Surface Forces, *Advances in Colloid and Interface Science* 58, 1995, S. 87 - 118

- [COO01] COOPER, K.; GUPTA, A.; BEAUDOIN, S.: Simulation of the Adhesion of Particles to Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 2001, S. 284 - 292
- [CRA67] CRAIG, R. G.; EICK, J. D.; PEYTON, F. A.: Strength Properties of Waxes at Various Temperatures and Their Practical Application, *Journal of Dental Research* 46/1, 1967, S. 300 - 305
- [DAN88] DANILATOS, G. D.: Foundation of the Environmental Scanning Microscopy, *Advances in Electronics and Physics* 71, 1988, S. 109 - 250
- [DER75] DERJAGUIN, B. V.; MULLER, V. M.; TOPOROV, Y. P.: Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 53/2, 1975, S. 314 - 326
- [DIN4287] DIN EN ISO 4287: Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, Beuth-Verlag, Berlin, 1998
- [DOE94] DÖRFLER, H.: Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [DUL92] DULLIEN, F. A. L.: Porous Media Fluid Transport and Pore Structure, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, 1992
- [EBE04] EBER, M.: Wirksamkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2004
- [EXN72] EXNER, H. E.: Analysis of Grain- and Particle-Size Distributions in Metallic Materials, *International Metallurgical Reviews* 17/159, 1972, S. 25 - 42
- [FIS04] FISCHER-CRIPPS, A. C.: Nanoindentation, 2nd Edition, Springer Verlag, New York, 2004
- [FOW64] FOWKES, F. M.: Attractive Forces at Interfaces, *Industrial and Engineering Chemistry*, 56/12, 1964, S. 40 - 52
- [FOW77] FOWKES, S.: Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption, *ACS Coatings and Plastics*, Preprint 37, 1977, S. 605 - 610
- [FOX52] FOX, H. W.; ZISMAN, W. A.: The spreading of liquids on low energy surfaces, III. Hydrocarbon surfaces, *Journal of Colloid Science* 7, 1952, S. 428 - 442

- [FRA99] FRANT, M. et al.: Oberflächenenergetische und zellbiologische Charakterisierung keramischer Biomaterialien des ternären Systems Al₂O₃-SiO₂-TiO₂, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 30/1, 1999, S. 24 - 31
- [FRE00] FRENCH, R. H.: Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83/9, 2000, S. 2117 - 2146
- [FUL75] FULLER, K. N. G.; TABOR, F. R. S.: The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids, Proceedings of the Royal Society London 345, 1975, S. 327 - 342
- [GEO06] GEORGE, M.; GODDARD, D. T.: The characterization of rough particle contacts by atomic force microscopy, Journal of Colloid and Interface Science 299, 2006, S. 665 - 672
- [GOE03] GÖTZINGER, M.; PEUKERT, W.: Haftkraftverteilung von rauen Haftsystemen am Beispiel Kugel-Platte, Chemie Ingenieur Technik 75/12, 2003, S. 1848 - 1852
- [GOE04a] GÖTZINGER, M.; PEUKERT, W.: Adhesion forces of spherical alumina particles on ceramic substrates, The Journal of Adhesion 80, 2004, S. 223 - 242
- [GOE04b] GÖTZINGER, M.; PEUKERT, W.: Particle Adhesion Force Distributions on Rough Surfaces, Langmuir 20, 2004, S. 5298 - 5303
- [GOE05] GÖTZINGER, M.: Zur Charakterisierung von Wechselwirkungen partikulärer Feststoffoberflächen, Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg, 2005
- [GRE72] GRESKOVICH, G.; LAY, K. W.: Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts, Journal of the American Ceramic Society 55/3, 1972, S. 142 - 146
- [HAH93] HAHN, H.: Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides, Nanostructured Materials 2/3, 1993, S. 251 - 265
- [HAM37] HAMAKER, H. C.: The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles, Physica IV/10, 1937, S. 1058 - 1072
- [HEM01] HEMMER, G.: Grundlagenuntersuchungen zur kombinierten Abscheidung von Stäuben und gasförmigen Schadstoffen aus Biomasseverbrennungsanlagen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2001

- [HER81] HERTZ, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper, Journal für die Reine und Angewandte Mathematik, 1881/2, S. 156 - 171
- [HIE97] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R.: Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Edition, Marcel Dekker Verlag, New York, 1997
- [HIL80] HILLER, R.: Der Einfluß von Partikelstoß und Partikelhaftung auf die Abscheidung in Faserfiltern, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1980
- [HOF03] HOFFMANN, B.; KUBIER, B.; HUSEMANN, K.: Haftkraftmessung an modifizierten Oberflächen - Eine AFM-Anwendung, Chemie Ingenieur Technik 75/6, 2003, S. 742 - 749
- [HOR87] HORN, R. G.; ISRAELACHVILI, J. N.; PRIBAC, F.: Measurement of the deformation and adhesion of solids in contact, Journal of Colloid and Interface Science 115, 1987, S. 480 - 492
- [HOS80] HORSTHEMKE, A.: Die Benetzbarkeit metallischer Oberflächen durch Wasser, Dissertation, Universität Hannover, 1980
- [IID93] IIDA, K. et al.: Measurement of the Adhesive Force between Particles and a Substrate by Means of the Impact Separation Method. Effect of the Surface Roughness and Type of Material of the Substrate, Chemical and Pharmaceutical Bulletin 41/9, 1993, S. 1621 - 1625
- [ISR98] ISRAELACHVILI, J. N.: Intermolecular and Surface Forces, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, 1998
- [JAN89] JANCZUK, B.; BIALOPIOTROWICZ, T.: Surface Free-Energy Components of Liquids and Low Energy Solids and Contact Angles, Journal of Colloid and Interface Science 127, 1989, S. 189 - 204
- [JOH71] JOHNSON, K. L.; KENDALL, K.; ROBERTS, A. D.: Surface energy and the contact of elastic solids, Proceedings of the Royal Society London 324, 1971, S. 301 - 313
- [KAU01] KAULITZKY, J.: Untersuchungen zur Regeneration herkömmlicher und neuartiger Filtermaterialien zur Tiefenfiltration trübstoffhaltiger Wässer, Dissertation, Universität Duisburg - Essen, 2001

- [KIT72] KITAZAKI, Y.; HATA, T.: Extension of Fowkes' Equation and Estimation of Surface Tension of Polymer Solids, Journal of the Adhesion Society of Japan 8/3, 1972, S. 9 - 20
- [KOC88] KOCH, W. et al.: Verdünnungssystem für die Messung hochkonzentrierter Aerosole mit optischen Partikelzählern, Staub - Reinhaltung der Luft 48/9, 1988, S. 341 - 344
- [KRU67] KRUPP, H.: Particle Adhesion: Theory and Experiment, Advances in Colloid and Interface Science 1/2, 1967, S. 111 - 239
- [KRU69] KRUPP, H.; POLKE, R.; UNTERFORSTHUBER, K.: Haftung kleiner Gold-Kugeln an Festkörperoberflächen bei Temperaturen bis 400 °C, Chemie Ingenieur Technik 41/5 u. 6, 1969, S. 300 - 301
- [KUA97] KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L.: A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures, Advanced Performance Materials 4, 1997, S. 257 - 274
- [KWO99] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W.: Contact angle measurements and contact angle interpretation, Advances in Colloid and Interface Science 81, 1999, S. 167 - 249
- [LAM92] LAM, K. K.; NEWTON, J. M.: Influence of particle size on the adhesion behaviour of powders, after application of an initial press-on force, Powder Technology 73, 1992, S. 117 - 125
- [LEE82] LEE, K. W.; LIN B. Y. H.: Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters, Aerosol Science and Technology 1, 1982, S. 147 - 161
- [LEH05] LEHMANN, M. J.: Untersuchung zur Struktur und zur Beladungskinetik von Tiefenfiltern, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005
- [LI06] LI, Q.; RUDOLPH, V.; PEUKERT, W.: London-van der Waals adhesiveness of rough particles, Powder Technology 161, 2006, S. 248 - 255
- [LIF56] LIFSHITZ, E. M.: The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids, Journal of Experimental and Theoretical Physics 28, 1956, S. 73 - 83

- [LIU03] LIU, H.; BUSHAN, B.: Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM, *Ultramicroscopy* 97, 2003, S. 321 - 340
- [LOE88] LÖFFLER, F.: Staubabscheiden. Thieme Verlag, Stuttgart, 1988
- [LOE92] LÖFFLER, F.; RAASCH, J.: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1992
- [MAI99] MAI, R. et al.: Angekoppelte Druckimpulsabreinigung (CPP-Abreinigung) mit integriertem Sicherheitsfilter, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6319*, 1999
- [MAU92] MAUGIS, D.: Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a Dugdale model, *Journal of Colloid and Interface Science* 150, 1992, S. 243 - 269
- [MEA83] MEAKIN, P.: Diffusion - controlled deposition on fibers and surfaces, *Physical Review A* 27/5, 1983, S. 2616 - 2623
- [MEH03] MEHLER, C.: Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen durch Erweiterung eines dielektrischen Kontinuumsmodells, *Dissertation, Technische Universität München*, 2003
- [MER06] MERTLER, M. et al: Comparative Adhesion Force Measurements on Conventional and Novel Nanostructured and Highly Porous Filtration Membranes, *Proceedings of The Fifth World Congress on Particle Technology, Orlando/FL/USA*, 2006
- [OSS88] OSS, van C. J.; CHAUDHURY, M. K.; GOOD, R. J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems, *Chemical Reviews* 88, 1988, S. 927 - 941
- [OWE69] OWENS, D. K.; WENDT, R. C.: Estimation of Surface Free Energy of Polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 13, 1969, S. 1741 - 1747
- [PAL01] PALZER, S. et al.: Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel, *Chemie Ingenieur Technik* 73/8, 2001, S. 1032 -1038
- [PEP75] PEPPIATT, S. J.; SAMBLES, J. R.: The melting of small particles. I. Lead, *Proceedings of the Royal Society of London A, Mathematical and Physical Sciences* 345, 1975, S. 387 - 399

- [PET94] PETZOW, G.: Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 6. Auflage, 1994
- [PEU98] PEUKERT, W.: High Temperature Filtration in the Process Industry, Filtration & Separation 35/5, 1998, S. 461 - 464
- [PIL95] PILZ, T.; LÖFFLER, F.: Einfluß adhäsiver und kohäsiver Partikeleigenschaften bei der Filtration an Oberflächenfiltern, Chemie Ingenieur Technik 67/6, 1995, S. 745 - 749
- [POD97] PODCZECK, F.; NEWTON, J. M.; JAMES, M. B.: Influence of Relative Humidity of Storage Air on the Adhesion and Autoadhesion of Micronized Particles to Particulate and Compacted Powder Surfaces, Journal of Colloid and Interface Science 187, 1997, S. 484 - 491
- [POD98] PODCZECK, F.: Particle-particle adhesion in Pharmaceutical Powder Handling, Imperial College Press, London, 1998
- [POL68] POLKE, R.: Haftung von Feststoffteilchen an Festkörperoberflächen bei milden Sinterbedingungen, Chemie Ingenieur Technik 40/21 u. 22, 1968, S. 1057 - 1060
- [POL71] POLKE, R.: Zur Haftung zwischen Festkörpern bei erhöhten Temperaturen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1971
- [RAB00a] RABINOVICH, Y. I. et al.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces - I. Role of Asperity Geometry, Journal of Colloid and Interface Science 232, 2000, S. 10 - 16
- [RAB00b] RABINOVICH, Y. I. et al.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces - II. Measurement and Comparison with Theory, Journal of Colloid and Interface Science 232, 2000, S. 17 - 24
- [RAE71] RABEL, W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, Farbe und Lack 77/10, 1971, S. 997 - 1005
- [RUM74] RUMPF, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik 46/1, 1974, S. 1 - 11

- [SAR94] SARUHAN, B.; VOSS, U.; SCHNEIDER, H.: Solid-Solution Range of Mullite up to 1800 °C and Microstructural Development of Ceramics, *Journal of Materials Science* 29, 1994, S. 3261 - 3268,
- [SCA92] SCHATT, W.: *Sintervorgänge*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1992
- [SCB00] SCHUBERT, U.; HÜSING, N.: *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000
- [SCH79] SCHUBERT, H.: Grundlagen des Agglomerierens, *Chemie Ingenieur Technik* 51/4, 1979, S. 266 - 277
- [SCH82] SCHUBERT, H.: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, Springer Verlag, Berlin, 1982
- [SCM91] SCHMIDT, E.: *Elektrische Beeinflussung der Partikelabscheidung in Oberflächenfiltern*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991
- [SCM93] SCHMIDT, E.: Zur Kompression von auf Filtermedien abgeschiedenen Staubschichten, *Staub - Reinhaltung der Luft* 53/10, 1993, S. 369 - 376
- [SCM97] SCHMIDT, E.: Theoretical investigations into the compression of dust cakes deposited on filter media, *Filtration & Separation* 34/4, 1997, S. 365 - 368
- [SCM98] SCHMIDT, E.: Abscheidung von Partikeln aus Gasen mit Oberflächenfiltern, *Fortschritt - Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik*, Nr. 546, 1998
- [SCU76] SCHÜTZ, W.; SCHUBERT, H.: Der Einfluß von Anpreßkräften auf die Partikelhaftung, *Chemie Ingenieur Technik* 48/6, 1976, S. 567
- [SCU79] SCHÜTZ, W.: *Haftung von Feststoffpartikeln an Festkörperoberflächen in gasförmiger Umgebung. Einfluss von Anpresskräften und der Umgebungsfeuchte*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1979
- [SHA65] SHANNON, R. D.; PASK, J. A.: Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation, *Journal of the American Ceramic Society* 48/8, 1965, S. 391 -398
- [SON05] SONNENBERG, J.-P.: *Numerische Simulation von van der Waals-Haftkraftverteilungen submikroner Partikeln im System Partikel-Wand*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2005

-
- [STI95] STIEß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1 und 2, Springer Verlag, Berlin, 1995
- [STL03] STILLER, S.: Pickering-Emulsionen auf Basis anorganischer UV-Filter, Dissertation, Universität Braunschweig, 2003
- [STR87] STRÖM, G. et al.: Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface, Journal of Colloid and Interface Science 119/2, 1987, S. 352 - 361
- [TAB77] TABOR, D.: Surface Forces and Surface Interactions, Journal of Colloid and Interface Science 58/1, 1977, S. 2 - 13
- [THU93] THÜMLER, F.; OBERACKER, R.: Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, London, 1993
- [VDI3491] VDI 3491: Messen von Partikeln, Kennzeichnung von Partikeldispersionen in Gasen, Begriffe und Definition, VDI Verlag, Düsseldorf, 1980
- [VIS72] VISSER, J.: On Hamaker Constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants, Advances in Colloid and Interface Science 3, 1972, S. 331 - 363
- [WEI03] WEIGL, B.: Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen, Dissertation, Technische Universität München, 2003
- [WHI74] WHITTEMORE, O. J.; SIPE, J. J.: Pore Growth during the Initial Stages of Sintering Ceramics, Powder Technology 9, 1974, S. 159 - 164
- [WIN91] WINKLMAYR, W. et al.: A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm, Journal of Aerosol Science 22/3, 1991, S. 289 - 296
- [WU80] WU, S. in: Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymer Science and Technology, Vol. 12A, Ed. LEE, L. H., Plenum Press, New York, 1980
- [WU82] WU, S.: Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker Verlag, New York, 1982

- [WUS96] WU, S. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N.: Sintering of Nanophase γ - Al_2O_3 Powder, Journal of the American Ceramic Society 79/8, 1996, S. 2207 - 2211
- [ZHO03] ZHOU, H.; GÖTZINGER, M.; PEUKERT, W.: The influence of particle charge and roughness on particle-substrate adhesion, Powder Technology 135 - 136, 2003, S. 82 - 91
- [ZIE99] ZIMMERLIN, B.; LEIBOLD, H.; SEIFERT, H.: Performance of Nano-scaled Ceramic Membranes during Fine and Sticky Dust Filtration, in: High Temperature Gas Cleaning Volume II, Ed. DITTLER, A.; HEMMER, G.; KASPER, G., Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruhe, 1999, S. 71 - 82
- [ZIM82] ZIMON, A. D.: Adhesion of Dust and Powder, 2nd Edition, Consultants Bureau, New York, 1982

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden folgende Arbeiten angefertigt:

FÜRBAACH, A.: Herstellung und Strukturanalyse nanobeschichteter Filterkeramiken, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2005

LINDEMANN, G.: Entwicklung der Zentrifugenmethode zur Haftkraftmessung an nanostrukturierten, hochporösen Membranen, Diplomarbeit, Fachhochschule Konstanz, 2005

AMANN, T.: Kontaktwinkelmessung an keramischen und polymeren Materialien zur Bestimmung der Hamaker-Konstanten, Diplomarbeit, Fachhochschule Esslingen, 2006

ESSAFI, M.: Der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Struktur und das Haftungsvermögen an nanostrukturierten, hoch porösen Membranen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006

HENRIQUES, D.: Charakterisierung des Sinterverhaltens nanostrukturierter, hoch poröser keramischer Filtermembranen, Praxissemesterbericht, Fachhochschule Konstanz, 2006

MÖBIUS, A.: Untersuchung des Einflusses der Korngröße und der Korngrößenverteilung auf die Struktur und das Haftungsvermögen von Staubpartikeln auf nanostrukturierten, hoch porösen Membranen, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2006

ZHOU, X.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung der van-der-Waals-Haftung von monodispersen Modellstaubpartikeln auf nanostrukturierten Membranen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006

8 Anhang

8.1 Herstellungsparameter der Nanomembranen

Tab. 8-1 Indizierung und Herstellungsparameter der Nanomembranen

Interne Bezeichnung	Nanopartikelsuspension	v_F [cm/s]	T_S [°C]	t_H [h]
NSFM-AluC-25	Degussa AluC in 2-Prop.	2,5	-	-
NSMF-AluC-50	Degussa AluC in 2-Prop.	5,0	-	-
NSFM-AluC-75	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	-	-
NSFM-AluC-875	Degussa AluC in 2-Prop.	8,75	-	-
NSFM-W630x-25	Degussa W630x in 2-Prop.	2,5	-	-
NSFM-W630x-50	Degussa W630x in 2-Prop.	5,0	-	-
NSFM-W630x-75	Degussa W630x in 2-Prop.	7,5	-	-
NSFM-W630x-875	Degussa W630x in 2-Prop.	8,75	-	-
NSFM-AluC-75-1130-02	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1130	2
NSFM-AluC-75-1130-05	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1130	5
NSFM-AluC-75-1130-07	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1130	7
NSFM-AluC-75-1130-10	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1130	10
NSFM-AluC-75-1250-02	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1250	2
NSFM-AluC-75-1250-05	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1250	5
NSFM-AluC-75-1250-07	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1250	7
NSFM-AluC-75-1250-10	Degussa AluC in 2-Prop.	7,5	1250	10
NSFM-APA0.5-75-1250-07	Sasol APA 0.5 in 2-Prop.	7,5	1250	7
NSFM-AA04-75-1250-07	Sumitomo AA04 in 2-Prop.	7,5	1250	7
NSFM-MR70-75-1250-07	Martinswerk MR70 in 2-Prop.	7,5	1250	7
NSFM-TiO2-P25-75-1000-05	Degussa TiO2-P25 in 2-Prop.	7,5	1000	5
NSFM-HomAn-75-1000-05	Sachtleben Hombitan Anatas in 2-Prop.	7,5	1000	5
NSFM-HomRu-75-1000-05	Sachtleben Hombitan Rutil in 2-Prop.	7,5	1000	5

8.2 Definitionen der Oberflächenrauigkeit

Zur Charakterisierung der Oberflächenrauigkeiten wird in Europa in der Regel der arithmetische Mittenrauwert R_a verwendet. Im englischsprachigen Raum ist der quadratische Mittenrauwert R_q , auch rms-Rauigkeit genannt, gängig. R_z ist die gemittelte Rautiefe, welche das arithmetische Mittel aus den größten Einzelrautiefen mehrerer aneinander grenzender Einzelmessstrecken repräsentiert.

Für R_a gilt:

$$R_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (8-1)$$

Für R_q bzw. die rms-Rauigkeit gilt:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (8-2)$$

In den Gleichungen (8-1) und (8-2) ist n die Anzahl der Punkte des untersuchten Oberflächenprofils und y_i der Abstand des Punkts i zur Basislinie.

8.3 Ergänzende experimentelle Methoden und Stoffdaten

8.3.1 Stoffdaten der Keramiken

Tab. 8-2 Kristallsystem, Dichte und Schmelztemperatur der verwendeten keramischen Stoffe

Name	Chemische Formel	Kristallsystem	Dichte [kg/m ³]	Schmelztemperatur [°C]
Gamma Aluminiumoxid	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tetragonal	3200	2048 – 2053
Korund	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Trigonal	3986	2048 – 2053
Titandioxid Anatas	TiO_2	Tetragonal holoedrisch	3880	1855
Titandioxid Rutil	TiO_2	Tetragonal	4260	1855
Mullit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	unterschiedlich	3110 – 3260	>1890 inkongruent [SAR94]

8.3.2 Oberflächenspannungen der verwendeten Testflüssigkeiten

Die Testflüssigkeiten wurden unter den Kriterien niedriger Dampfdruck, ungefährlicher Umgang sowie gut bekannte und vor allem verschiedene polare und disperse Anteile der Oberflächenspannungen ausgewählt. Das Verfahren nach FOWKES und OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE zur Bestimmung des polaren Anteils der Oberflächenenergie erfordert Testflüssigkeiten mit sowohl dispersem, als auch polarem Anteil.

Unter diesen Gesichtspunkten sind VE-Wasser und Formamid mit polaren und dispersen Anteilen und α -Bromnaphthalin, Dimethylsulfoxid und Diiodmethan mit hauptsächlich bzw. ausschließlich dispersen Anteilen geeignete Testflüssigkeiten. Einige, in der Literatur recherchierten Oberflächenspannungen mit ihren polaren und dispersen Anteilen sind in Tab. 8-3 aufgelistet. Die in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenspannungen sind grau markiert.

Tab. 8-3 Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten bei 20 °C; die grau markierten Literaturdaten der Testflüssigkeiten wurden in dieser Arbeit verwendet

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung [mN/m]			Quelle
	γ_g	γ_g^D	γ_g^P	
Wasser	72,10	19,90	52,20	[BUS84]
	72,80	22,13	50,67	[JAN89]
	72,80	29,10	43,70	[CHE97]
	72,30	18,70	53,60	[RAE71]
	72,80	21,80	51,00	[STR87]
Formamid	56,90	23,50	33,40	[BUS84]
	58,20	35,10	23,10	[CHE97]
	58,40	38,59	19,81	[JAN89]
	59,00	39,40	19,60	[RAE71]
	58,20	39,50	18,70	[FOW77]
α -Bromnaphthalin	44,40	44,40	0,00	[BUS84]
	44,60	44,40	0,20	[KIT72]
	44,60	44,60	0,00	[STR87]
	44,60	39,49	5,11	[JAN89]
Dimethylsulfoxid	44,00	36,00	8,00	[BIR97]
	43,54	34,86	8,68	[FOW77]
Diiodmethan	50,80	46,80	4,00	[KIT72]
	50,00	47,40	2,60	[BUS84]
	50,80	50,42	0,38	[JAN89]
	50,80	48,50	2,30	[FOW77]
	50,80	49,50	1,30	[OWE69]

8.3.3 Fließbild der Laborfiltrationsanlage RT-LISA

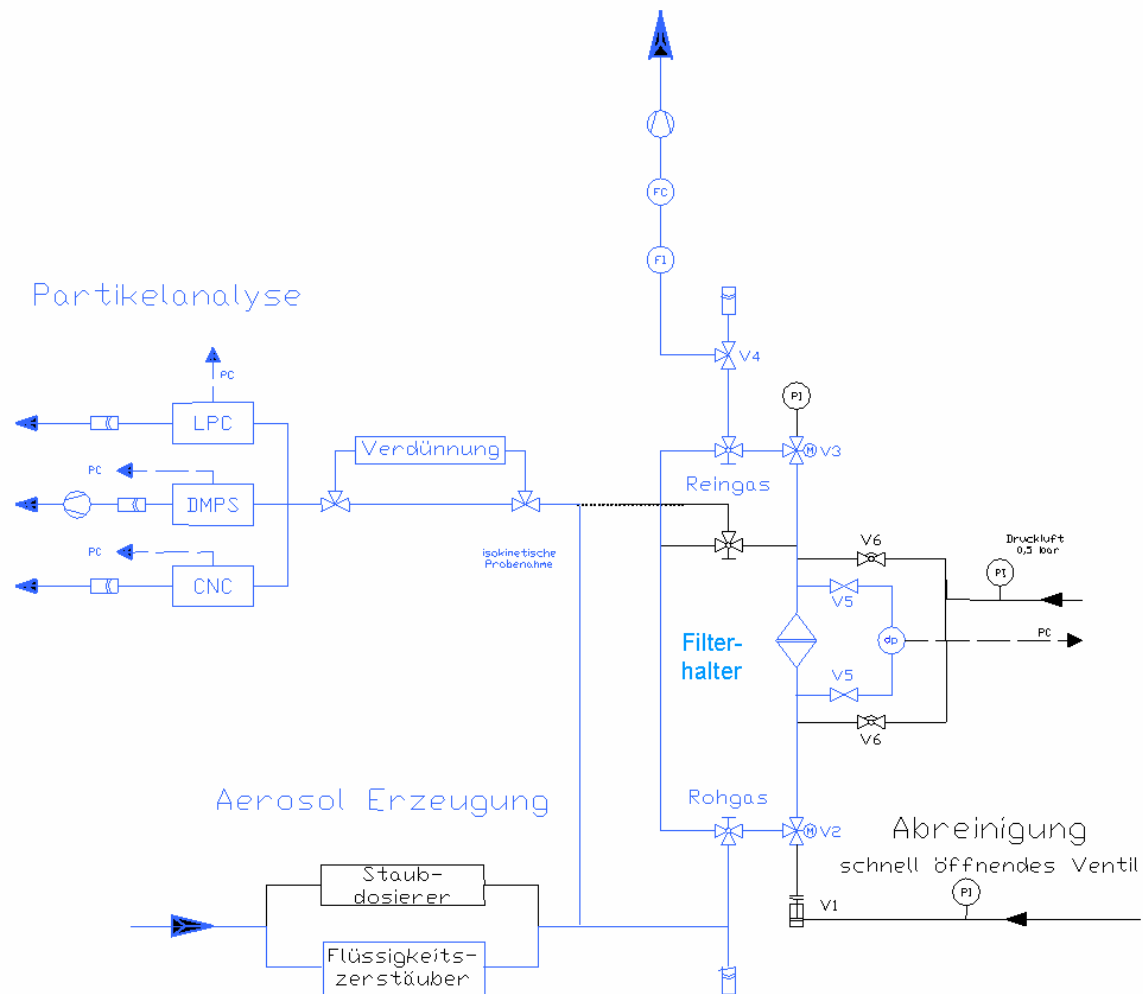


Abb. 8-1 Fließbild der Anlage RT-LISA zur Beschichtung von kornkeramischen Substraten mit Nanomembranen; die relevanten Anlagenteile sind blau gekennzeichnet

Die Herstellungen der Nanomembranen wurden an der Laboranlage RT-LISA durchgeführt. Abb. 8-1 zeigt das Verfahrensfliessbild der Versuchsanordnung. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus drei Hauptteilen:

- Aerosolerzeugung
- Mess- und Regeltechnik
- Partikelanalyse

Die Zerstäubung der Suspension findet in dem Aerosolgenerator/Flüssigkeitszerstäuber statt. Mit einer Vakuumpumpe wird das Aerosol von unten durch das Substrat, welches im Filterhalter eingebaut ist, gesaugt. Die Druckdifferenz über dem Substrat wird dabei während der

Beschichtung gemessen. Optional kann das Rohgas im Bypass zur quasiisokinetischen Partikelanalyse strömen. Für die Aerosolcharakterisierung standen je nach Partikelgrößenverteilung verschiedene Partikelmessgeräte zur Verfügung.

8.3.4 Verdünnungsfaktoren der VKL-10 Verdüner

Die Messgeräte zur Charakterisierung der Aerosole wurden mit drei vorgeschalteten VKL-10 Verdünnern der Fa. Palas GmbH betrieben. Das Verdünnungsverhältnis jedes einzelnen Verdüners wurde experimentell anhand des von KOCH vorgeschlagenen Messaufbaus nachgemessen [KOC88]. Damit ist die genaue Bestimmung der Aerosolkonzentration möglich.

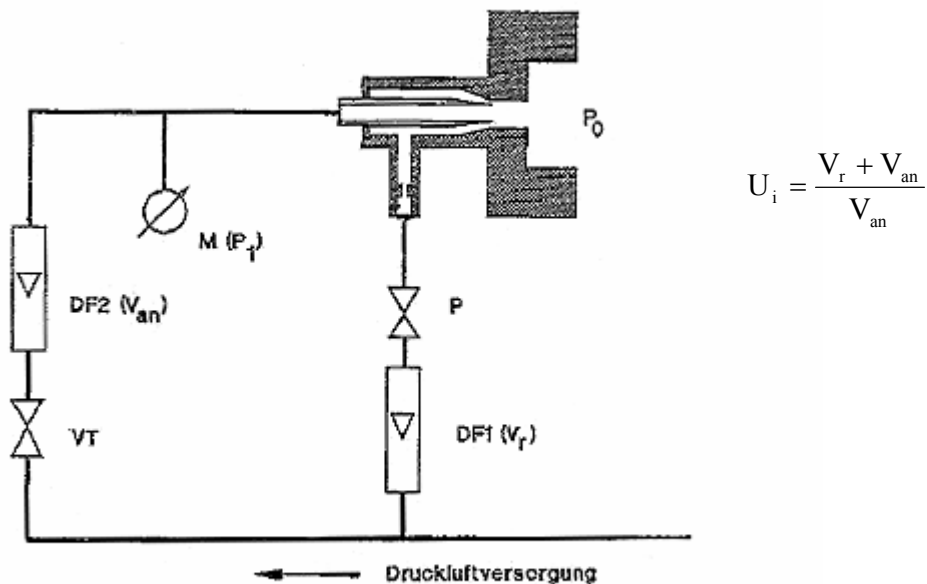


Abb. 8-2 Versuchsaufbau zur hydrodynamischen Bestimmung der Verdünnungsverhältnisse U_i der verwendeten Verdüner [KOC88]

Die ermittelten Verdünnungsverhältnisse U_i sind in Abb. 8-3 als Funktion des Vordrucks an den Verdünnern dargestellt.

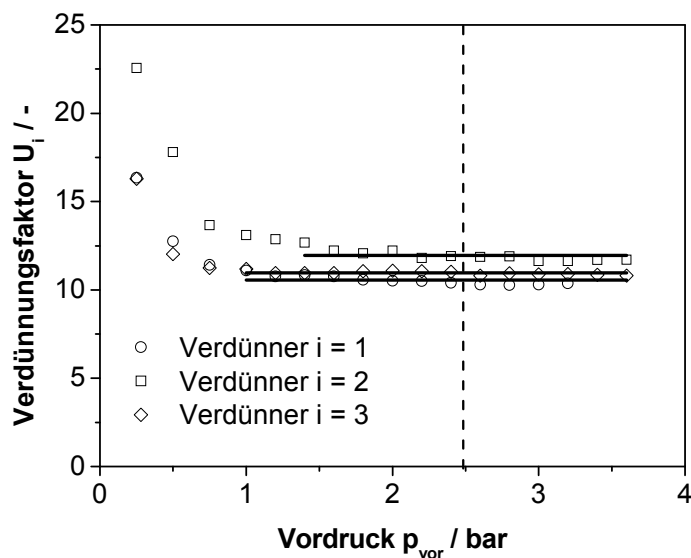


Abb. 8-3 Zusammenhang zwischen dem Vordruck und den Verdünnungsfaktoren mit Korrelationen (—)

Die Messungen zeigen, dass die Verdünnungsfaktoren ab einem Vordruck von $\sim 1,5$ bar konstant sind. Aus Sicherheitsgründen wird ein Vordruck von 2,5 bar eingestellt. Das gesamte Verdünnungsverhältnis U_{ges} ergibt sich damit zu:

$$U_{\text{ges}} = \prod_i U_i = 12,0 \cdot 11,0 \cdot 10,6 \approx 1400$$

8.3.5 Schleifen und Polieren glatter Keramikoberflächen zur Kontaktwinkelmessung

Mit der in Tab. 8-4 vorgestellten Schleif- und Polierrezeptur wurden sehr glatte keramische Feststoffoberflächen zur Kontaktwinkelmessung (siehe Kap. 3.7) hergestellt. War die Oberfläche nicht ausreichend glatt, so wurde das Polieren mit den drei vorletzten Schritten wiederholt.

Tab. 8-4 Schleif- und Polierbedingungen zur Herstellung glatter Keramikoberflächen

Schleif-/Polierscheibe	Druck [bar]	Drehzahl [1/min]	Schmierung	Zeit [min]
SiC-Papier 180	Handschleifen	300	viel Wasser	bis Proben entgratet
75 μm Scheibe	1,3	150	viel Wasser	bis Proben plan sind
20 μm Scheibe	1,3	150	viel Wasser	20
15 μm R-Tuch	1,3	150	15 μm Susp., wasserfeucht	20
6 μm R-Tuch	1,7	150	6 μm Susp., wasserfeucht	15
3 μm R-Tuch	1,3	150	3 μm Susp., wasserfeucht	15
1 μm R-Tuch	1,3	150	1 μm Susp., wasserfeucht	15

8.4 Ergänzende Ergebnisse

8.4.1 Durchströmungsmessungen von AluC und W630x Nanomembranen

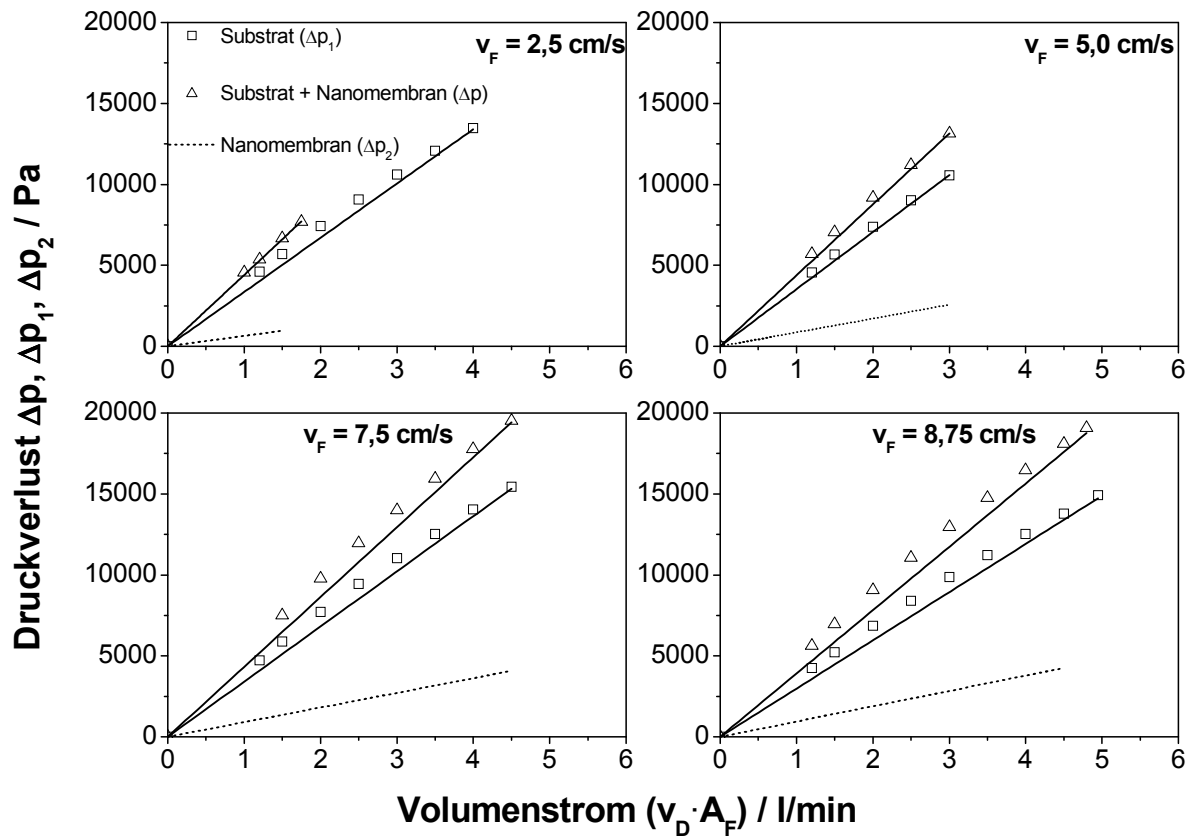


Abb. 8-4 Durchströmungsmessung des Substrats und des mit W630x Nanomembranen beschichteten Substrats bei Raumtemperatur (20 °C)

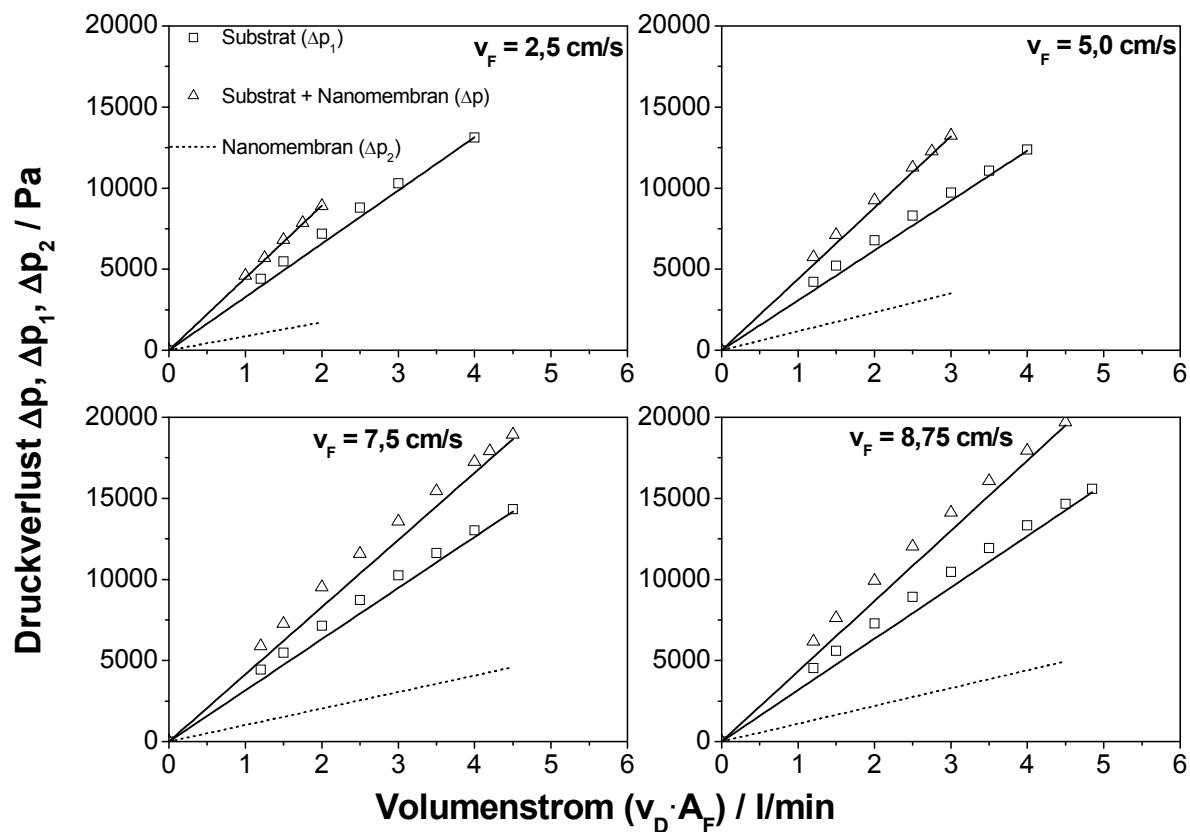


Abb. 8-5 Durchströmungsmessung des Substrats und des mit AluC Nanomembranen beschichteten Substrats bei Raumtemperatur (20 °C)

8.4.2 Korngrößenverteilungen der dispergierten Suspensionen

Die Korngrößenverteilungen wurden nach der Dispergierung der Suspensionen hinter der Trocknungsstrecke im Bypass und drei vorgeschalteten Verdünnungsstufen (siehe Kap. 8.3.4) gemessen. Die Ergebnisse zeigen den Mittelwert mehrerer Messzyklen. Die Korngrößenverteilungen der TiO₂-P25 Nanopartikeln wurden mit dem DMPS gemessen (siehe Abb. 8-6). Für die Messung der Korngrößenverteilungen der nanoskaligen Partikeln war das Streulichtspektrometer LAS-X ausreichend (siehe Abb. 8-7).

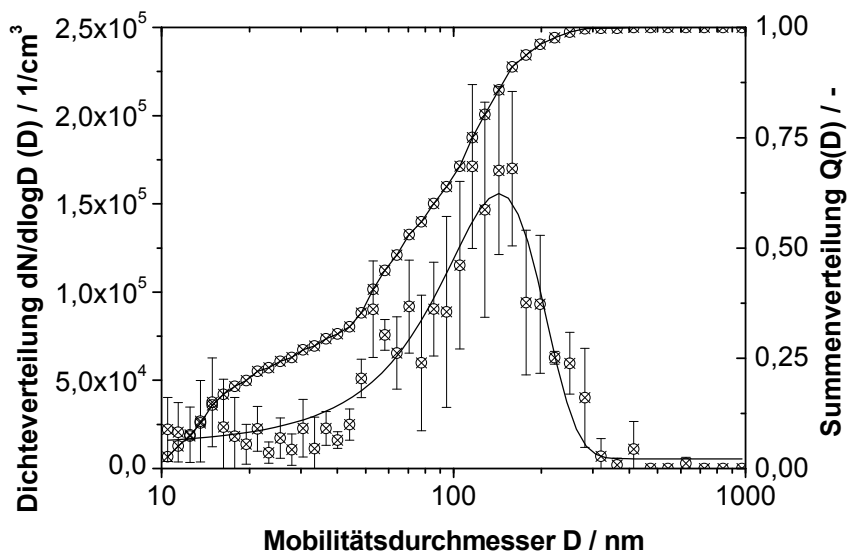


Abb. 8-6 DMPS-Messung der dispergierten Degussa TiO₂-P25 Membrankörner im Aerosol und Anpassung der Dichteverteilung (—)

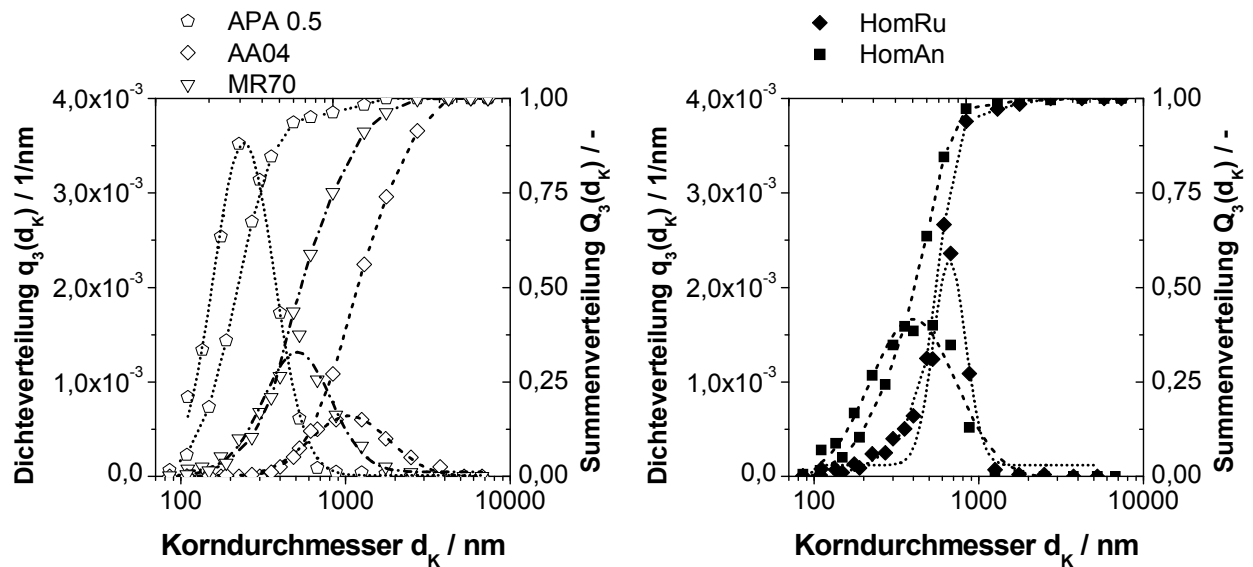


Abb. 8-7 Korngrößenverteilungen der dispergierten Suspensionen, gemessen im Aerosol mittels LAS-X mit logarithmisch normalverteilter Anpassung der Dichteverteilung (—)

8.4.3 Reproduzierbarkeit der Trennkraftkurven

Die Trennkraftkurven in Abb. 8-8 wurden auf der Ceralox APA0.5 Nanomembran mit den $9,74 \mu\text{m}$ Typ I Modellstaubpartikeln erstellt. Die relative Luftfeuchtigkeit war bei allen drei Messungen kleiner als 40 % und die Trennkraften wurden sofort nach der Bestäubung der Nanomembran mit den Partikeln vermessen. Bei der niedrigen Partikelanzahl von $n_{\text{ges}} = 399$ hat die Trennkraftkurve einen gezackten un stetigen Kurvenverlauf und kann nicht mit einer Korrelation angepasst werden. Die Trennkraftkurven mit einer Partikelanzahl von $n_{\text{ges}} > 1000$ sind hingegen sehr gut reproduzierbar. Für eine statistisch abgesicherte Trennkraftkurve sind mindestens 1000 Partikeln notwendig. Dies haben Versuche auf anderen Nanomembranen oder mit anderen Modellstaubpartikeln bestätigt. Darunter sind keine belastbaren Aussagen möglich, da lokale Inhomogenitäten der Nanomembranen sehr unterschiedliche Trennkraftkurven hervorrufen können.

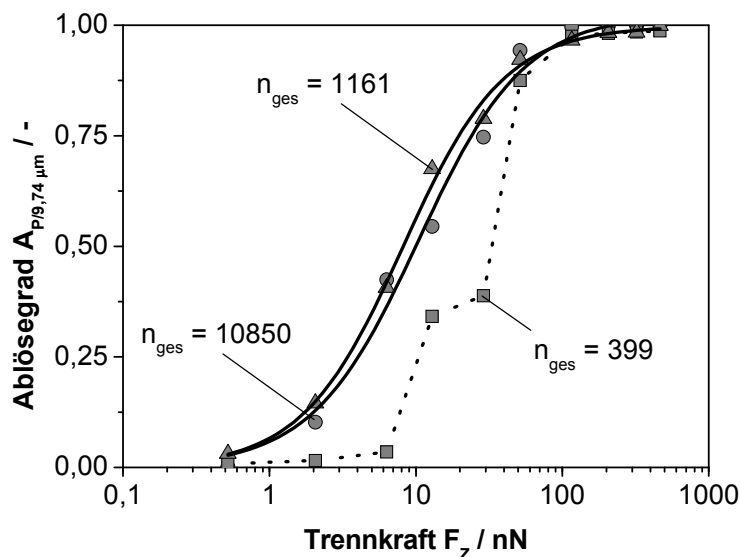


Abb. 8-8 Trennkraftkurven von $d_p = 9,74 \mu\text{m}$ Modellstaubpartikeln auf einer APA 0.5 Nanomembran mit unterschiedlichen Anzahlen an Gesamtpartikeln n_{ges} und Korrelationen (—)

8.5 Simulierte Haftkraftverteilungen der glatten Typ II Modellstaubpartikeln

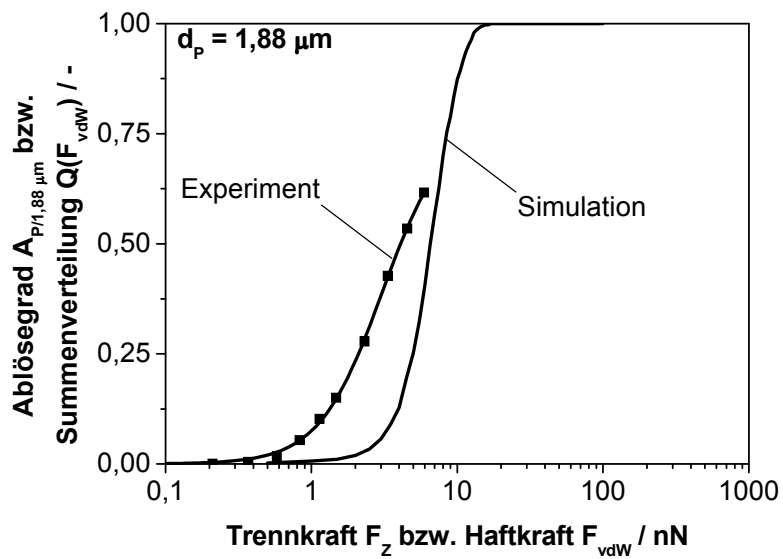


Abb. 8-9 Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 1,88 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran

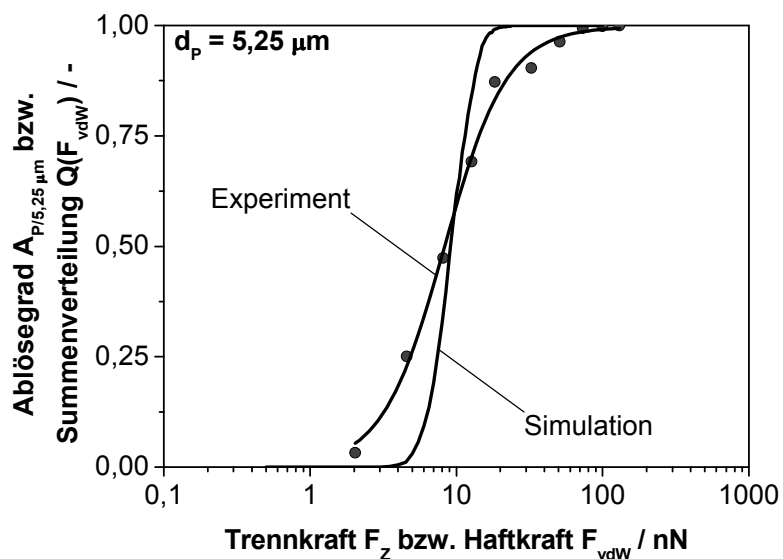


Abb. 8-10 Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 5,25 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran

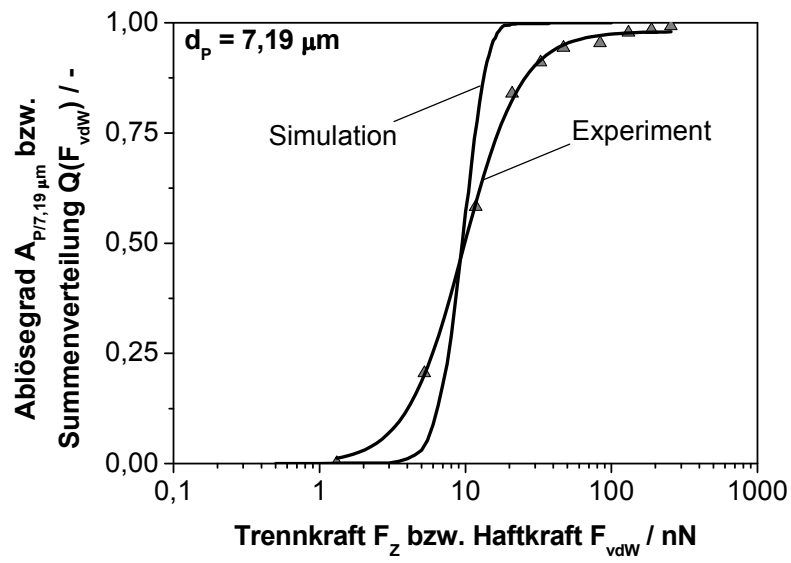


Abb. 8-11 Gemessene Trennkraftkurve mit Korrelation und simulierte Haftkraftverteilung glatter Modellstaubpartikeln mit $d_p = 7,19 \mu\text{m}$ auf einer AluC Nanomembran

