

Induktionszeit beim Kristallisations- fouling an ionenimplantierten Wärmeübertragerflächen

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

Dipl.-Ing. Gerhard Rizzo

aus Tett nang

2008

Tag der Einreichung: 8. November 2007

Mündliche Prüfung: 1. Februar 2008

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Dr.-Ing. habil H. Müller-Steinhagen

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Scholl, Universität Braunschweig

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. Müller-Steinhagen für die Betreuung der Arbeit und das Interesse, das er bei mir, an der Problematik der Ablagerungsbildung weckte. Insbesondere möchte ich mich bei ihm für die rasche Durchsicht der Arbeit, die wissenschaftliche Freiheit, die man mir am Institut gewährte und das über viele Jahre hinweg entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Scholl danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und für die Bereitschaft meine Arbeit von Braunschweig aus zu begleiten.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des ITW bedanken, die in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Speziell gilt mein Dank Herrn Heuser und Herrn Flossdorf für ihre tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlage.

Dank gebührt auch allen Studentinnen und Studenten, die mich in Form von Studien- und Diplomarbeiten oder als wissenschaftlichen Hilfskraft unterstützten. Unter anderem Herrn Dipl.-Ing. Jens Ruckwied, dessen Studienarbeit wesentlich zur Realisierung des nicht alltäglichen Versuchsaufbaus beitrug.

Vor allem möchte mich aber bei meiner Frau Rouayda Al-Harithi bedanken, die während dieser Zeit auf so vieles verzichtete. Ohne ihr Verständnis und ihre moralische Unterstützung wäre ich nicht in der Lage gewesen, diese Arbeit in vorliegender Tiefe zu vollenden.

Stuttgart, im Februar 2008

Dipl.-Ing. Gerhard Rizzo

Kurzzusammenfassung

Eine der größten Unsicherheiten bei der Auslegung von Wärmeübertragern ist bis heute das Auftreten von Ablagerungen. Insbesondere Kristallablagerungen verursachen in der industriellen Praxis regelmäßig Probleme. Neben den Prozessbedingungen beeinflussen auch die Eigenschaften der wärmeübertragenden Oberfläche maßgeblich den Ablagerungsvorgang.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ablagerungsverhalten von CaSO_4 untersucht. Hierbei wurde vor allem die Induktionszeit, d. h. der Zeitraum bis zur ersten Änderung des Wärmedurchgangs betrachtet. Der Einfluss der Oberfläche wurde durch gezielte Oberflächenmodifikation mittels Ionenimplantierung und Plasmabehandlung variiert. Es zeigte sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der implantierten Ionen und der jeweiligen Induktionszeit. Keine Korrelation konnte dahingegen zwischen den gemessenen Oberflächenenergien der untersuchten Proben und der Induktionsperiode hergestellt werden.

Ein weiterer bisher nur wenig betrachteter Einflussfaktor auf das Ablagerungsverhalten ist der Kristallhabitus. Durch gezielte Variation des Kristallhabitus wurde nicht nur der Ablagerungsbeginn beeinflusst sondern auch das gesamte Foulingverhalten verändert. Schon geringste Mengen an Tri-Natriumcitrat verlängerten die Induktionszeit bei Calciumsulfat-Ablagerungen aus wässriger Lösung um das 4,6-fache. Bei Konzentrationen von 5% und 10% stellte sich sogar ein asymptotischer Foulingverlauf ein.

Abstract

Until now, one of the main uncertainties in the design of heat exchangers is the appearance of fouling; in particular, crystal deposition which regularly causes problems in industrial practice. Two factors that substantially influence the deposition behavior are the process conditions, and the properties of the heat transferring surface.

In this thesis the deposit behavior of CaSO_4 was investigated. Primarily the induction time, the time period until the first change in the overall heat transfer coefficient occurs, was measured. The influence of the surface on the deposition process was varied by specific surface modifications by means of ion implantation and plasma treatment. A clear correlation between the electro negativity of the implanted ions and the particular induction time was recognized. No correlation however could be found between the measured surface energies of the examined samples and the induction period.

Another factor influencing crystal disposition that has not been thoroughly investigated by other studies is the crystal habit. By a definite variation, of the crystal habit, not only the beginning of deposition was influenced, but also the complete fouling curve was changed. Even smallest quantities of tri sodium citrate prolonged the induction time of calcium sulfate out of watery solution by a factor of 4.6, and an asymptotic fouling factor was reached at concentrations of 5% and 10%.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	8
2.1	Kristallisationsfouling	8
2.1.1	Foulingwiderstand	8
2.1.2	Kristallisation	11
2.1.2.1	Keimbildung	11
2.1.2.2	Kristallwachstum	13
2.1.2.2.1	Diffusionstheorie	14
2.1.2.2.2	Oberflächenspannungstheorie	16
2.1.2.3	Kristallmorphologie	17
2.1.3	Abtragung	19
2.2	Induktionszeit	22
2.3	CaSO ₄ Löslichkeit bei erhöhter Ionenstärke	25
2.3.1	Debye-Hückel Theorie	27
2.3.2	Löslichkeit	28
2.3.3	Ionenstärke	32
2.3.4	stöchiometrische CaSO ₄ – NaNO ₃ – Lösung	32
2.4	Oberflächenmodifikation	34
2.4.1	Oberflächenrauigkeit modifiziert durch Schleifen	34
2.4.2	Oberflächenzusammensetzung modifiziert durch direkte Ionenimplantierung	36
2.4.3	Oberflächenmodifikation durch Plasmabehandlung	37
2.5	Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern	40
2.5.1	dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie	42
2.5.2	dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie	44
2.5.3	dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie	45
2.6	Bestimmung der Grenzflächenenergie	47
3	Versuchsanlage und -durchführung	48
3.1	Versuchsanlage	48

3.2	Fouling-Messstrecke	51
3.2.1	Konstruktion der neuen Messstrecken	51
3.2.2	Meß- und Regelungstechnik	57
3.2.3	Wärmeübertragung	57
3.2.3.1	Kalibrierung der Wärmestromdichte-Messung	57
3.2.3.2	Wärmeübergangskoeffizient	59
3.2.4	Bestimmung der Wandtemperatur	61
3.3	Versuchsdurchführung	63
3.3.1	Proben-Vorbereitung	63
3.3.1.1	Ionenimplantierung	63
3.3.1.2	Schleifen der Probenoberfläche	66
3.3.1.3	Plasma-Behandlung	69
3.3.1.4	Reinigung	73
3.3.2	Versuchsfluid	73
3.3.3	Versuchsbedingungen	74
3.3.4	Auswertung	76
3.3.5	Reinigung der Oberflächen nach Fouling-Versuchen	77
4	Charakterisierung der Probenoberfläche	78
4.1	Oberflächenchemie	78
4.1.1	Oberflächenenergie	79
4.1.1.1	dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie	80
4.1.1.2	dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie	81
4.1.1.3	dispers – acid/base Anteil der Oberflächen- energie	83
4.1.2	Elektronegativität der implantierten Ionen	85
4.1.3	Dicke oberflächlicher Oxidschichten	87
4.2	Oberflächenrauigkeit und -struktur	90
5	Ergebnisse und Diskussion	98
5.1	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	98
5.2	Einfluss der Oberflächenchemie	101
5.2.1	Nachweis der heterogenen Keimbildung	101
5.2.2	Einfluss der Ionenimplantierung	102
5.2.2.1	Korrelation mit Oberflächenenergien	104
	5.2.2.1.1 <i>dispers – polarer Anteil der Oberflächen- energie</i>	104

5.2.2.1.2	<i>dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie</i>	104
5.2.2.1.3	<i>dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie</i>	106
5.2.2.1.4	<i>Vergleich mit publizierten Modellen</i>	107
5.2.2.2	Korrelation mit Elektronegativität des implantierten Ions	108
5.2.3	Übergang zu homogener Kristallkeimbildung	110
5.3	Einfluss der Mikrorauigkeit	112
5.3.1	Vergleich mit publizierten Modellen	114
5.4	Einfluss von Oxidschichten	115
5.4.1	Korrelation mit Oberflächenenergien	116
5.4.2	Korrelation mit Oberflächenoxidschichten	118
5.4.2.1	Vergleich mit publizierten Modellen	120
5.5	Einfluss des Kristall-Habitus	121
5.5.1	Einfluss auf die Induktionszeit	122
5.5.2	Einfluss auf die Reinigung	125
5.5.3	Einfluss auf den Fouling-Verlauf	126
5.5.4	Anwendung in der Praxis	130
6	Zusammenfassung	131
7	Formelzeichen	134
8	Literaturverzeichnis	138
9	Anhang	145
9.1	Ionenimplantationen	145
9.2	Feinziehschleifen DIN 4761	146
9.3	Modell der Fouling-Induktionszeiten nach Förster	147
9.3.1	Einfluss der Oberflächenenergie	147
9.3.2	Einfluss der Oberflächenrauigkeit	147
9.4	Modell der Fouling-Induktionszeiten nach Zhao	148

1 Einleitung

Wärmeübertrager gehören zu den wohl am häufigsten eingesetzten thermischen Apparaten [Grassmann, 1997]. Aus diesem Grund ist es wenig verwunderlich, dass ihre Auslegung weit fortgeschritten ist. Es liegen zahlreiche Korrelationen für die unterschiedlichsten Konstruktionen vor [VDI-Wärmeatlas, 2002]. Auch mittels moderner Simulationsverfahren – zum Beispiel CFD – ist man mittlerweile in der Lage Rohr-bündelwärmeübertrager mit bis zu 300 Rohren und 6 Umlenkblechen zuverlässig berechnen zu können [Mohammadi, 2005].

Ein großer Unsicherheitsfaktor bei der Auslegung von Wärmeübertragern stellt aber bis heute das Auftreten von Ablagerungen dar. Ablagerungen verursachen zum einen eine Verschlechterung des Wärmedurchgangs aufgrund ihrer meist niedrigen Wärmeleitfähigkeit, zum anderen erhöhen sie den Strömungsdruckverlust durch die Verengung des freien Rohrquerschnitts. Im Lebensmittelbereich kommt noch hinzu, dass sich Bakterien bevorzugt in Ablagerungen einnisten und es dadurch zu einer bakteriellen Kontamination des zu erwärmenden Fluids kommen kann. Um diese negativen Einflüsse der Ablagerungsbildung zu kompensieren, werden Wärmeübertrager vielfach überdimensioniert oder es werden zusätzliche Apparate vorgesehen, die dann im Wechsel betrieben werden müssen. Man kommt aber meist nicht umhin, den Wärmeübertrager, insbesondere bei der Verarbeitung von Nahrungs- und Arzneimitteln, von Zeit zu Zeit zu reinigen. Die durch Wärmeübertrager-Fouling verursachten jährlichen Kosten werden für hoch industrialisierte Länder auf bis zu 0,25 % des Bruttoinlandsprodukts geschätzt [Steinhagen, 1993]. Hierbei sind die Mehrkosten für die Überdimensionierung, die redundanten Apparate sowie die erhöhten Betriebskosten durch die Verschlechterung des Wärmedurchgangs und den erhöhten Druckverlust als auch die Reinigungskosten und die Verluste durch reinigungsbedingte Stillstandszeiten mit eingerechnet.

In den letzten Jahrzehnten wurden die unterschiedlichsten Modelle entwickelt, um eine Vorhersage machen zu können, wann und wo die ersten Ablagerungen auftreten und wie schnell das Schichtwachstum vonstatten geht. Von einer allgemein

gültigen Theorie ist man allerdings noch weit entfernt. Prinzipiell kann die Ablagerungsbildung – auch Fouling genannt – in fünf Kategorien unterteilt werden: Kristallisationsfouling, Partikelfouling, Reaktionsfouling, Korrosionsfouling und Biofouling [Bott, 1995]. Da in der Praxis diese meist überlagert auftreten, ist eine zuverlässige Vorhersage aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Foulingarten so schwierig. Aber auch für die einzelnen Ablagerungserscheinungen sind die Modellvorstellungen oftmals noch völlig unzureichend entwickelt. Man geht allerdings heutzutage davon aus, dass bei allen Foulingmechanismen die Vorgänge Initiierung, Migration, Anhaftung, Transformation bzw. Alterung nacheinander auftreten und eine Abtragung bzw. Wieder-Mitnahme durch das strömende Fluid parallel dazu stattfindet [Epstein, 1983]. Wäre es also möglich die Initiierung eines Ablagerungsvorgangs zu verhindern oder die Migration zu verlangsamen, so könnte Fouling ganz verhindert bzw. das Auftreten einer geschlossenen Ablagerungsschicht zumindest verzögert werden.

Im Fall des Kristallisationsfoulings ist die heterogene Kristallkeimbildung an der wärmeübertragenden Wand unumstritten der initiierende Schritt. Diesem schließt sich das Kristallwachstum an. Je kleiner folglich die Keimbildungsrate ist, d. h. je weniger Keime pro Zeit- und Flächeneinheit gebildet werden, und je langsamer diese wachsen, desto länger dauert es bis sich eine geschlossene Foulingschicht bilden wird und eine messbare Abnahme der übertragenen Wärmeleistung eintritt. Man spricht hierbei auch von der so genannten Induktionszeit des Foulingvorgangs.

Ein sehr vielversprechender Ansatz zur Abschätzung der Induktionszeit von Calciumsulfat-Ablagerungen an ebenen Wärmeübertragerflächen wurde in jüngster Zeit von Förster [2001] veröffentlicht. Das Modell berücksichtigt sowohl einen die Oberflächeneigenschaften beschreibenden Faktor als auch einen die Topographie charakterisierenden Parameter. Beide Einflussgrößen erfassen vor allem die Haftung zwischen den sich bildenden Kristallen und der wärmeübertragenden Fläche. Je geringer die Haftkräfte – so die Modellannahme – desto größer die Wahrscheinlichkeit, dass einzelne Kristallkeime durch die Strömung abgeschert werden und desto länger dauert es, bis sich eine geschlossene Foulingschicht bilden kann. Die experimentale Basis des o. g. Modells waren Ablagerungsversuche bei konstanter Strömungsge-

schwindigkeit, bei nur einer Wärmestromdichte und einer konstanten Salzkonzentration der Fouling-Lösung von $2,5 \text{ g CaSO}_4/l_{\text{H}_2\text{O}}$. Untersuchungen von Fahiminia et al. [2005] an einem kreisrunden direkt beheizten Rohr zeigten jedoch, dass der Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Wandtemperatur auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling nicht unwesentlich ist. Insbesondere stellten sie bei ihren Versuchen fest, dass bei Strömungsgeschwindigkeiten kleiner $0,5 \text{ m/s}$ die gemessene Induktionszeit mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit stark progressiv zunahm. Bereits bei einer Geschwindigkeit von $0,44 \text{ m/s}$ strebte die Induktionszeit gegen unendlich. Bei Fluidgeschwindigkeiten größer $0,5 \text{ m/s}$ konnte dahingegen kein nennenswerter Einfluss der Strömung mehr registriert werden. Es stellte sich eine nahezu konstante mittlere Induktionszeit von ca. 5 h ein. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Fahiminia et al. registrierten Mawba et al. [2002], ebenfalls bei CaSO_4 Ablagerungsversuchen, jedoch in einem von unten beheizten rechteckigen Strömungskanal, eine Zunahme der Induktionszeit von 600 auf 2000 min , wenn die Strömung von $0,3$ auf 1 m/s gesteigert wurde. Das Schichtwachstum unmittelbar nach Ende der Induktionszeit veränderte sich hingegen nur unwesentlich. Dieser Widerspruch ist vermutlich auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Zwar verwendeten beide als Fouling-Fluid eine wässrige Lösung aus Calciumnitrat und Natriumsulfat und pumpeten diese im Kreis, jedoch war in der Versuchsanordnung von Mawba kein Feinpartikelfilter vorhanden. Partikel, die sich zu Versuchsbeginn im Fluid befanden oder Kristalle, die sich während des Versuchs in der Kernströmung gebildet haben, waren folglich bei den Versuchen von Mawba ebenso am Ablagerungsprozess beteiligt, wie die sich auf der wärmeübertragenden Oberfläche bildenden Kristalle. Ebenfalls in einem von unten beheizten rechteckigen Strömungskanal erfasste Linnikov [1999, 2000a, 2000b] den Keimbildungsvorgang mit Hilfe sequenzieller Mikroskopaufnahmen der anwachsenden Kristalle. Im Unterschied zu den bisher angesprochenen Untersuchungen pumpete Linnikov jedoch die Fouling-Lösung nicht um und statt Calciumnitrat verwendet er Calciumchlorid. Außerdem wurden in der Arbeit nur laminare Strömungsbedingungen untersucht. Durch die mikroskopische Betrachtung weniger Kristalle zu diskreten, zeitlich aufeinander folgenden Zeitpunkten, konnte Linnikov nicht nur eine Aussage zum Mechanis-

mus und zur Kinetik der Kristallkeimbildung machen, er konnte auch das Kristallwachstum bestimmen. Dabei stellte er fest, dass der Keimbildungsprozess bei Calciumsulfat den bekannten deterministischen Gesetzen der allgemeinen Keimbildungstheorie [Volmer, 1926; Becker, 1935] folgt, während das Kristallwachstum einer gewissen Fluktuation unter ansonsten konstanten Versuchsbedingungen unterlag. Eine weitere sehr grundlegende Untersuchung der Induktionszeiten beim CaSO_4 Kristallisationsfouling wurde von Ritter [1983] veröffentlicht. Mit Hilfe statistischer Methoden fand er heraus, dass die Haupteinflussfaktoren bei der Ablagerungsbildung von Calciumsulfat in einem elektrisch von außen beheiztem Rohr die Lösungsübersättigung an der wärmeübertragenden Wand und der Stoffübergangskoeffizient sind. Er schloss daraus, dass in seinen Versuchen das Kristallwachstum durch den Stofftransport kontrolliert wurde. Ritter stellte zudem einen linearen Zusammenhang zwischen der logarithmierten Induktionszeit und dem Logarithmus des Quadrats der Übersättigung fest. Eine Verbindung zur klassischen Keimbildungstheorie wurde allerdings noch nicht hergestellt. Außerdem leitete er – ebenfalls im doppel-logarithmischen Maßstab – eine lineare Korrelation zwischen der gemessenen Induktionszeit und der nachfolgenden Ablagerungsrate her. In der Arbeit von Ritter wie auch in den Untersuchungen von Hasson und Zahavi [1970] wurde die ablagerungsbildende Flüssigkeit durch Lösen von Gips in demineralisiertem Wasser hergestellt. Um die Konzentration während des Versuchs konstant zu halten wurde das Versuchsfluid fortlaufend durch eine CaSO_4 Kristallschüttung gepumpt. Die sich dabei einstellende Konzentration betrug ca. 2030 ppm CaSO_4 . Sowohl in der Versuchsanlage von Ritter wie auch in der Anlage von Hasson und Zahavi war ein Feinfilter vor der jeweiligen Teststrecke angebracht, um dispergierte Partikel bzw. Kristalle aus dem Fouling-Fluid zu entfernen. Zusätzlich zur Induktionszeit der beginnenden Kristallkeimbildung erfassten Hasson und Zahavi die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Keimbildungsfront entlang eines von innen beheizten Ringspalts. Die Detektion der Ausbreitungsfront erfolgte dabei rein visuell. Ebenfalls visuell betrachteten Banchemo und Gordon [1969] die Induktionszeit bei der Ablagerungsbildung verschiedener anorganischer Salze. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten bei der visuellen Beobachtung ist die Genauigkeit der erfassten Induktionszeiten und die

Reproduzierbarkeit der veröffentlichten Daten sehr kritisch zu werten. Dennoch sind die in beiden Arbeiten grundsätzlich festgestellten Zusammenhänge für die vorliegende Untersuchung relevant.

In den meisten Untersuchungen, die sich mit der Erforschung der Induktionszeit beim Kristallisationsfouling beschäftigten, wurde CaSO_4 als Kristallbildner eingesetzt. Dies hat vor allem zwei Gründe: Zum einen gehört Calciumsulfat und seine Hydrate zu den am gründlichsten erforschten anorganischen Salzen, zum anderen sind die Lösungsgleichgewichte nur von der Temperatur und so gut wie nicht vom pH Wert der Salzlösung abhängig [Gmelin, 1961]. Hinzu kommt, dass große Übersättigungen realisiert werden können, die über längere Zeit nahezu stabil gehalten werden können. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit o. g. Untersuchungen zu gewährleisten, wurde auch in der vorliegenden Arbeit die Ablagerungsbildung von Calciumsulfat betrachtet. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass in der Literatur auch Ergebnisse von Induktionszeit-Versuchen mit Calciumcarbonat [Kim, 2002; Tianqing, 1999; Yang, 2002; Budair, 1998] und den Natrium-Aluminium-Silikat Ablagerungen, die im Bayer-Prozess auftreten [Gavril, 2002], zu finden sind. Erwähnenswert ist insbesondere in der Arbeit von Gavril der Zusammenhang zwischen der oberflächlichen Oxidschichtdicke und den gemessenen Induktionszeiten.

Ein wesentliches Problem, dem keine der o. g. Untersuchungen ausreichend Beachtung schenkte, ist der nahezu untrennbare Zusammenhang von Oberflächenrauheit und Oberflächenchemie. Soll die Zusammensetzung einer Oberfläche gezielt verändert werden – z. B. durch eine Beschichtung oder eine Oberflächenmodifikation – so wird fast immer gleichzeitig auch die Oberflächenrauigkeit verändert. Diesem Problem versuchte Förster [2001] dadurch zu begegnen, dass er zunächst mehrere Proben aus demselben Material jedoch mit unterschiedlichen Oberflächenrauheiten untersuchte. Aus den gemessenen Induktionszeiten entwickelte er ein Modell, das den Einfluss der Oberflächenrauigkeit beschreibt und betrachtete danach verschiedene Materialien und Oberflächenbeschichtungen. Zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit verwendete Förster die technischen Oberflächenkenngrößen:

mittlere Rautiefe R_z (DIN 4768) und Rillenabstand R_{sm} (DIN 4762), die mit Hilfe des Tastschnitt-Verfahrens gemessen wurden. Da jedoch die auf diese Weise ermittelten Rauheitskenndaten streng genommen nur entlang einer einzelnen Linie gelten, sollte dieses Vorgehen einer weiteren Verifizierung unterzogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oberflächenrauheit aller Proben konstant gehalten, mit Ausnahme der Proben, mit denen ausdrücklich der Einfluss der Mikrorauigkeit untersucht werden sollte. Um eine statistisch äquivalente Rauigkeit zu gewährleisten, erfolgte die abschließende Oberflächenbearbeitung deshalb stets nach der Modifikation der Oberflächenzusammensetzung. Die Anforderung, einen einheitlichen Werkstoff einzusetzen und dennoch eine Veränderung der Oberflächenchemie zu ermöglichen wurde durch den Einsatz von ionenimplantierten Edelstahlblechen realisiert. Implantiert wurden Fluor, Sauerstoff, Wasserstoff und Neon. Der Grundwerkstoff der Proben war ausnahmslos kaltgewalzter Edelstahl 1.4301. Zusätzlich zum Einfluss der Oberflächenchemie, wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die $CaSO_4$ -Ablagerungsinduktionszeit untersucht. Hierzu wurde die Fluidgeschwindigkeit von $0,125 \text{ m/s}$ auf $0,200 \text{ m/s}$ schrittweise verändert. Die Reynoldszahl erhöhte sich dabei von 5400 auf 11442. Der Einfluss der Calciumsulfat-Konzentration auf die Induktionszeit wurde für Übersättigungen zwischen 1,65 und 2 bestimmt. Trägt man $\ln(\text{Induktionszeit})$ über $\ln^{-2}(\text{Übersättigung})$ auf, so sollte sich bei rein heterogener Keimbildung eine Gerade mit flacher Steigung ergeben. Unterschiede in der Geradensteigung sind laut klassischer Keimbildungstheorie auf unterschiedliche Grenzflächenenergien der jeweiligen Wand zurückzuführen. In vorliegender Arbeit wird versucht, diese Modellannahme durch Korrelation der gemessenen Geradensteigungen mit Charakteristiken der Oberflächen zu verifizieren. Um auch den Einfluss der Mikrorauigkeit und denjenigen von Oberflächenoxidschichten bestimmen zu können, wurden die einheitlich geschliffenen Proben mit Hilfe eines Argon- bzw. Sauerstoff-Plasmas oberflächenmodifiziert. Hierdurch wird vor allem die Mikrostruktur der Proben variiert, nicht aber die Makrorauheit. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der Einfluss von Oberflächenbeschichtungen beurteilt werden soll. Durch eine Beschichtung – und sei sie noch so dünn – wird immer gleichzeitig Oberflächenchemie und Mikrorauigkeit verändert. Beim einem Sauerstoff-Plasma kommt

noch hinzu, dass neben den Veränderungen der Oberflächenrauigkeit es zu einer verstärkten Oberflächenoxidation durch die freien Sauerstoffradikalen kommt. Eine weitere bisher unbeantwortete Frage ist die Bedeutung des Kristallhabitus für die Ablagerungsbildung. Aus diesem Grund wurden abschließend Fouling-Versuche durchgeführt, bei denen der Calciumsulfat-Lösung Natriumcitrat in unterschiedlicher Konzentration zugegeben wurde. Schon geringe Mengen Natriumcitrat veranlassen CaSO_4 in Prismen statt in nadeliger Form auszukristallisieren [Garret, 1959].

2 Stand des Wissens

2.1 *Kristallisationsfouling*

Kristallisationsablagerungen treten immer dann auf, wenn ein System eine Phasen- bzw. Gleichgewichtsgrenze überschreitet und dabei eine neue feste Phase entsteht. Jede Flüssigkeit bildet bei entsprechender Abkühlung einen Festkörper und bei Lösungen kommt es zu Ausfällungen sobald eine gewisse Übersättigung erreicht wird. Speziell bei Salzlösungen ist hierbei zu beachten, dass es Salze gibt, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt und andere, bei denen die Löslichkeit mit steigender Temperatur ansteigt. Die daraus resultierenden Ablagerungserscheinungen werden im angelsächsischen Sprachraum mit „salting“ im Fall einer ansteigenden und mit „scaling“ bei fallender Löslichkeitskurve bezeichnet [Bott, 1995].

Findet die Phasenänderung des Systems aufgrund von Wärmezufuhr oder -abfuhr an einer festen Wand statt, so entstehen an der wärmeübertragenden Fläche zunächst einzelne Keime, die zu makroskopischen Kristallen anwachsen und schließlich eine geschlossene kristalline Schicht bilden. Die einzelnen Kristalle wachsen solange weiter, wie ein treibendes Konzentrationsgefälle vorliegt. Werden die anwachsenden Kristalle von einem Fluid überströmt, so kann es aufgrund der durch die Strömung hervorgerufenen Wandschubspannungen zu einem Kristallabtrag kommen. Einzelne Kristalle, aber auch ganze Schichten können abbrechen und werden von der Strömung mitgerissen. Das Schichtwachstum ist somit durch das Wechselspiel zwischen Kristallwachstum und -abtragung bestimmt [Bott, 1995].

2.1.1 **Foulingwiderstand**

Jedes Kristall auf einer wärmeübertragenden Fläche – und sei es noch so klein – verursacht einen zusätzlichen Wärmetransportwiderstand, aufgrund der relativ niedrigen Wärmeleitfähigkeit des kristallinen Materials. Die hierdurch verursachte Minderung des Wärmedurchgangskoeffizienten wird für den Fall der Ablagerungs-

bildung auf der Rohraußenseite mit Hilfe des sogenannten Foulingwiderstands R_f in der Wärmedurchgangsgleichung

$$\frac{1}{k A_a} = \frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{1}{\lambda_W F_W^*} + \frac{1}{\alpha_a A_a} + \frac{R_f}{A_a} \quad (2.1)$$

berücksichtigt. Da die Ablagerungsschichten in der Regel mit der Zeit anwachsen, müsste folglich auch der Foulingwiderstand zeitlich zunehmen. Im Anfangsstadium kann es allerdings aufgrund der Erhöhung der Wandrauigkeit durch die anwachsenden Kristalle zu einer Verbesserung des Wärmeübergangs zwischen Fouling-Schicht und strömendem Fluid kommen. Überwiegt der hieraus resultierende Beitrag am Wärmedurchgang dem des Foulingwiderstands, so tritt vorübergehend eine Verbesserung des k-Werts ein [Müller-Steinhagen, 2002]. Geht man zum Zeitpunkt $t = 0$ von einer sauberen Wärmeübertragerfläche aus, so ist der thermische Foulingwiderstand wie folgt definiert :

$$R_f \equiv \frac{1}{k(t)} - \frac{1}{k(t=0)} \quad (2.2)$$

Typische Verläufe von R_f , wie sie in der Praxis insbesondere bei Kristallablagerungen auftreten, sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Auf Grund der bei Ablagerungsbeginn unter Umständen wärmedurchgangsverbessernden Wirkung der Fouling-Schicht können vorübergehend auch negative Foulingwiderstände auftreten, siehe Abb. 2.8.

Der zeitliche Verlauf des Foulingwiderstands ist, wie bereits erwähnt, durch das Wechselspiel zwischen Schichtwachstum und -abtragung bestimmt. Die Abtragungsrates wird dabei maßgeblich durch die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeübertragermediums beeinflusst. Je größer die Fluidgeschwindigkeit, desto größer die Abtragung. Da die Strömungsgeschwindigkeit aber mit kleiner werdendem Strömungsquerschnitt – d. h. wachsender Ablagerungsschicht – entsprechend ansteigt, muss folglich auch die pro Zeiteinheit abgetragene Masse zunehmen. Das Wachstum der

Fouling-Schicht wird deshalb, wie in Abb. 2.1 Kurve b veranschaulicht, mit der Zeit abnehmen. Kommt es zudem nach einer gewissen Zeit, genauer gesagt bei einer bestimmten Fouling-Schichtdicke zum Gleichstand zwischen Ablagerungs- und Abtragsrate, so erreicht der Foulingwiderstand R_f sogar einen asymptotischen Grenzwert, siehe Abb. 2.1 Kurve c. Ein kontinuierlich ansteigender Foulingwiderstand, vgl. Abb. 2.1 Kurve a, stellt sich dahingegen immer dann ein, wenn keine Schichtabtragung auftritt. Die Ablagerung wird bis zum unweigerlichen Verstopfen der Strömungsquerschnitte anwachsen. Unter bestimmten Umständen kann es aber auch zum Abbrechen mehr oder weniger großer Stücke der Ablagerungsschicht kommen, die anschließend wieder anwachsen. Dadurch ergibt sich der hierfür typischen Sägezahnverlauf der Kurve d in Abb. 2.1. Vielfach wurde außerdem beobachtet, dass die Ablagerungsbildung nicht unmittelbar nach Beginn der Wärmeübertragung eintritt, sondern, dass eine gewisse Zeit vergeht, die sogenannte Induktionszeit t_{ind} , bevor eine Verschlechterung des Wärmedurchgangs einsetzt. Insbesondere beim Kristallisationsfouling können diese Induktionszeiten beträchtlich sein.

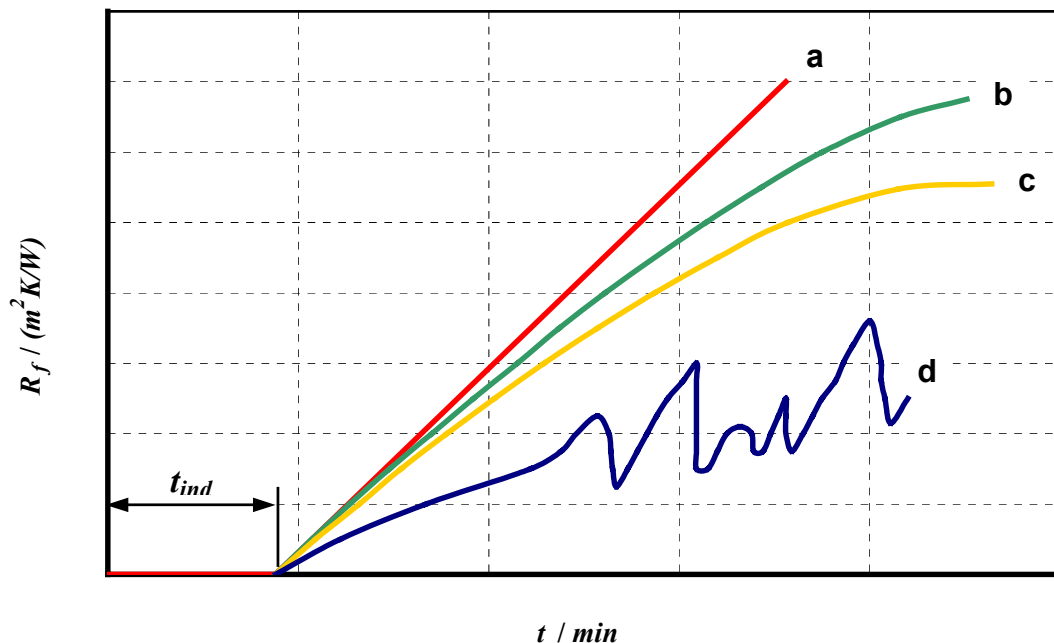


Abbildung 2.1: Mögliche zeitliche Verläufe des Foulingwiderstands bei kristallinen Ablagerungen [Müller-Steinhagen, 1999]

2.1.2 Kristallisation

Jede Kristallisation beginnt grundsätzlich mit der Bildung von einzelnen diskreten Keimen. Diese entstehen entweder im Kern der unterkühlten bzw. übersättigten Flüssigkeit oder an den festen Begrenzungswänden. Entstehen die Keime im Flüssigkeitskern, so spricht man von homogener Kristallkeimbildung, werden diese an Begrenzungswänden oder anderen Oberflächen gebildet, so liegt eine heterogene Keimbildung vor. Nachdem sich stabile Keime gebildet haben und unter der Voraussetzung, dass weiterhin ein treibendes Gefälle vorliegt, beginnen sofort Kristalle ausgehend von den vorhandenen Keimen heranzuwachsen. Je nach Zusammensetzung der Flüssigkeit können diese ganz unterschiedlichen Kristallhabitus aufweisen.

2.1.2.1 Keimbildung

Die Bildung von stabilen Keimen setzt, wie die Erfahrung lehrt, nicht unmittelbar nach Überschreiten einer Phasen- oder Gleichgewichtsgrenze ein. Es wird vielmehr eine gewisse Unterkühlung bzw. Übersättigung benötigt bevor es zur Bildung diskreter Keime kommt [Mersmann, 2001].

Ausgehend von der klassischen Keimbildungstheorie [Volmer, 1926; Becker, 1935], kann im Falle einer homogenen Kristallkeimbildung die Keimbildungsdichte [Chernov, 1984]

$$J^{homo} = B^{homo} \cdot \exp \left[- \frac{16 \pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3 \ln^2(S^*)} \right], \quad (2.3)$$

aus der absoluten Systemtemperatur T , der Unterkühlung bzw. Übersättigung S^* , der Grenzflächenenergie γ_{SL} und der spezifischen Wachstumseinheit

$$v = \frac{M}{N_A \cdot \rho} \quad (2.4)$$

berechnet werden. Für die Grenzflächenenergie γ_{SL} zwischen Keim und Flüssigkeit leitete Mersmann [2001] – aus theoretischen Überlegungen – die Beziehung

$$\gamma_{SL} = 0.414 \cdot kT \cdot \left(\frac{\rho_c N_A}{M} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \ln \left(\frac{c_S}{c_L} \right) \quad (2.5)$$

her. Streng genommen ist Gln. 2.5 nur für ein im Lösungsgleichgewicht befindliches Gemisch gültig. Sie ermöglicht aber eine erste Abschätzung von γ_{SL} .

Findet die Keimbildung an einer festen Wand statt, so muss in Gln. 2.3 zusätzlich die Wandbenetzung durch die Keime berücksichtigt werden. Für die heterogene Kristallkeimbildung folgt aus der klassischen Keimbildungstheorie [Chernov, 1984]

$$J^{hetero} = B^{hetero} \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \cos \Theta)^2 \cdot (2 + \cos \Theta)}{4} \cdot \frac{16 \pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3 \ln^2(S^*)} \right] \cdot (2.6)$$

Da der Benetzungswinkel Θ lediglich im Bereich von 0° bis 180° liegen kann [Mersmann, 2001], folgt für den Korrekturfaktor

$$0 \leq \frac{(1 - \cos \Theta)^2 \cdot (2 + \cos \Theta)}{4} \leq 1 \quad (2.7)$$

Bei vollständiger Unbenetzbarkeit – d. h. der Kontaktwinkel zwischen Wand und Keim beträgt 180° und der Benetzungsfaktor aus Gln. 2.7 ist gleich 1 – geht Gln. 2.6 in Gln. 2.3 über. In allen anderen Fällen tritt bei der heterogenen Keimbildung stets eine größere Keimbildungsrate als bei homogener Kristallkeimbildung unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen auf. In Gln. 2.3 und in Gln. 2.6 wurde außerdem von einem sphärischen Keim ausgegangen. Sollte diese Annahme nicht zutreffen, so ist der Faktor $16\pi/3$ durch einen passenden Wert zu ersetzen, z. B. 32 für kubische Keime [Mullin, 2001].

Die kritische Unterkühlung bzw. Übersättigung, bei deren Unter- bzw. Überschreiten der Keimbildungsprozess gerade beginnt, kann näherungsweise aus Gln. 2.3 und 2.6 bestimmt werden. Definiert man den Keimbildungsbeginn bei homogener Kristallkeimbildung als den Zeitpunkt, bei dem ein Keim pro Zeit- und Volumeneinheit und bei heterogener Keimbildung, wenn ein Keim pro Zeit- und Flächeneinheit entsteht [Mullin, 2001], so folgt aus Gln. 2.3

$$S_{krit}^{*homo} = \exp \left[\frac{16\pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3 \ln(B^{homo})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

und aus Gln. 2.6

$$S_{krit}^{*hetero} = \exp \left[\frac{(1 - \cos \Theta)^2 \cdot (2 + \cos \Theta)}{4} \cdot \frac{16\pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3 \ln(B^{hetero})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Da der Benetzungsfaktor aus Gln. 2.7, wie bereits erwähnt, lediglich Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, wird die homogene Kristallkeimbildung – im Vergleich zur heterogene Keimbildung – erst bei stärkerer Unterkühlung im Falle steigender Löslichkeit und erst bei stärkerer Übersättigung im Falle fallender Löslichkeit einsetzen. Erwärmt man z. B. eine Salzlösung, die eine mit der Temperatur fallende Löslichkeitskurve aufweist, in einem Behälter, so werden zuerst Ausfällungen an den Behälterwänden auftreten, bevor es zur Keimbildung im Lösungskern kommt.

2.1.2.2 Kristallwachstum

Haben sich erst einmal stabile Keime gebildet, fangen diese unverzüglich an zu wachsen. Das Kristallwachstum setzt sich fort, solange eine ausreichende Unterkühlung bzw. Übersättigung vorliegt und die wachsenden Kristalle nicht räumlich eingeschränkt sind. Der exakte Wachstumsmechanismus ist bis heute noch nicht vollständig entschlüsselt. Eine Vielzahl an Modellen wurden in den letzten Jahrzehnten

entwickelt, von denen jedes für sich meist nur eine ganz bestimmte experimentelle Beobachtung erklärt [Mullin, 2001].

2.1.2.2.1 Diffusionstheorie

Im Bereich des Wärmeübertrager-Fouling wird im allgemeinen die Diffusionstheorie angewendet [Bott, 1995]. Diese betrachtet das Kristallwachstum als einen zweistufigen Prozess [Valeton, 1923]. Im ersten Schritt wird die Masse, die für das Kristallwachstum benötigt wird, vom Flüssigkeitskern, siehe Abb. 2.2, zur Außenseite eines in unmittelbarer Nähe der Kristalloberflächen befindlichen stagnierenden Films transportiert.

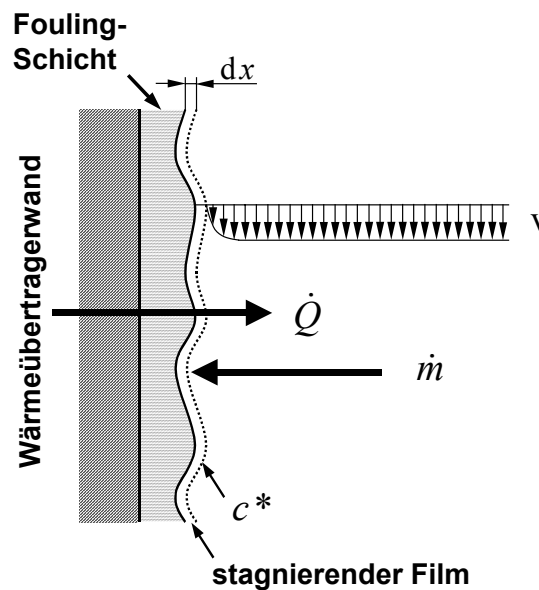


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Stoffübertragungsverhältnisse laut Diffusionstheorie [Valeton, 1923].

Der Materietransport findet bei ruhenden Flüssigkeiten durch reine Diffusion, bei strömenden Fluiden durch Konvektion

$$\dot{m}_t = \beta \cdot A \cdot (c_B - c^*) \quad (2.10)$$

statt. In einem zweiten Schritt wird dann die antransportierte Materie durch den stagnierenden Film hindurch in die Kristallstruktur eingebaut. Mathematisch kann dieser Vorgang wie eine chemische Reaktion

$$\dot{m}_r = K \cdot A \cdot (c^* - c_{S^*})^n \quad (2.11)$$

behandelt werden. An der Außenseite des stagnierenden Films stellt sich dabei die Konzentration c^* ein, wobei die Kopplung zwischen Gln. (2.10) und Gln. (2.11) mit Hilfe der Massenbilanz

$$\dot{m} = \dot{m}_t = \dot{m}_r \quad (2.12)$$

erfolgt.

In der praktischen Anwendung weist die Diffusionstheorie jedoch zwei Schwierigkeiten auf. Zum einen ist die Konzentration c^* in unmittelbarer Nähe der Kristalloberflächen unbekannt und kann nur sehr schwer gemessen werden, zum andern liegen keine Informationen über die Ordnung der postulierten chemischen Reaktion vor. Die Diffusionstheorie erlaubt jedoch die Betrachtung zweier Grenzfälle: Wird das Kristallwachstum hauptsächlich durch den Materietransport zum stagnierenden Film hin bestimmt, d. h. die gesamte ankommende Masse wird unverzüglich in die Kristallmatrix eingebaut, so ist

$$c^* \approx c_{S^*} \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \beta \cdot A \cdot (c_B - c_{S^*}) \quad (2.13)$$

Ist der Wachstumsprozess dahingegen überwiegend durch den Einbau der Materie in die Kristalloberfläche beeinflusst, dann gilt

$$c^* \approx c_B \Rightarrow \frac{dm}{dt} = K \cdot A \cdot (c_B - c_{S^*})^n \quad (2.14)$$

Dieser Grenzfall tritt beim Kristallwachstum in einer Fluidströmung immer dann auf, wenn sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen und damit der Stoffübergang sehr gut ist.

2.1.2.2.2 *Oberflächenspannungstheorie*

Die Oberflächenspannungstheorie geht auf einen von Gibbs im Jahre 1878 postulierten Vorschlag zurück [Mullin, 2001]. Wie bei einem Flüssigkeitstropfen, so soll auch bei einem Kristall die gesamte Oberflächenenergie für ein gegebenes Volumen ein Minimum annehmen, wenn sich der Kristall bei konstanter Temperatur und Druck im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet.

Beginnt ein Kristall in einer übersättigten Lösung zu wachsen, so müsste – um o. g. Bedingung weiterhin zu erfüllen – eine Tendenz vorhanden sein, die Anteile der Kristallflächen mit großer Oberflächenspannung zu verringern und die Kristallflächen mit niedriger Oberflächenspannung zu vergrößern. Dies ist aber nur möglich, wenn, wie in Abb. 2.3 veranschaulicht, die Kristallflächen mit der größeren Oberflächenspannung schneller anwachsen als diejenigen mit der niedrigeren [Borchardt-Ott, 1997].

Nur so ist zu erklären, warum – bei der Betrachtung des Kristallwachstum in einer Ebene – die schneller anwachsenden Kristallflächen sukzessive verschwinden und die langsamer wachsenden Flächen schlussendlich die Kristallform bestimmen. Betrachtet man dahingegen das Kristallwachstum parallel zu dieser Ebene, so findet der Wachstumsprozess vollständig unbeeinflusst davon statt. Durch die Größe der Wachstumsrate parallel zur Kristallgrundfläche wird insbesondere die im folgenden Kapitel beschriebene Morphologie der Kristalle bestimmt.

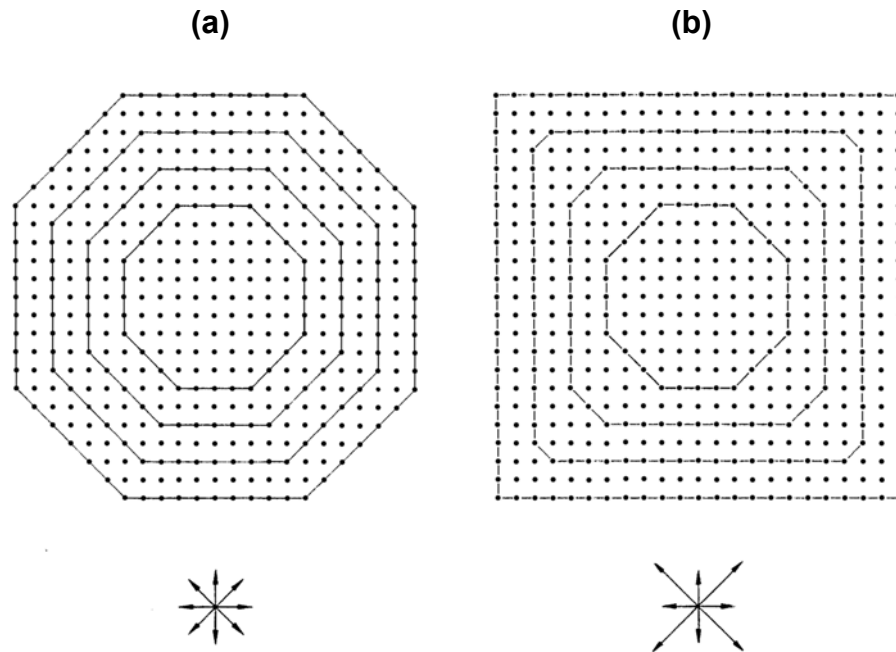


Abbildung 2.3: Kristallwachstum bei (a) gleicher und (b) unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen [aus Borchardt-Ott, 1997]. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit soll durch die Pfeillänge veranschaulicht werden.

2.1.2.3 Kristallmorphologie

Die Morphologie beschreibt die äußere Begrenzung eines Kristalls. Sie charakterisiert mit Hilfe der Begriffe Kristalltracht und -habitus das Erscheinungsbild aller Kristallflächen und -kanten sowie deren Anordnung zueinander [Borchardt-Ott, 1997]. Unter Kristalltracht wird hierbei die Menge aller an einem Kristall auftretenden Kristallformen verstanden. Zum Beispiel sind die in Abb. 2.4 dargestellten Kristalle alle aus einem Prisma¹ und einem Pinakoid² aufgebaut. Dahingegen beschreibt der Kristallhabitus die relativen Größenverhältnisse der verschiedenen Kristallflächen. Man unterscheidet drei Grundtypen: die isometrische (Abb. 2.4 a), die planare oder tafelige (Abb. 2.4 b) und die prismatische oder nadelige (Abb. 2.4 c) Erscheinungsform. Der jeweilige Habitus eines Kristalls ist für die Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen charakteristisch. In Abb. 2.4 ist die horizontale und die vertikale Wachstumsgeschwindigkeit durch die entsprechende Pfeillänge veranschaulicht.

¹ Ein Prisma mit einem regelmäßigen Sechseck als Querschnitt

² Besteht aus 2 parallelen Flächen

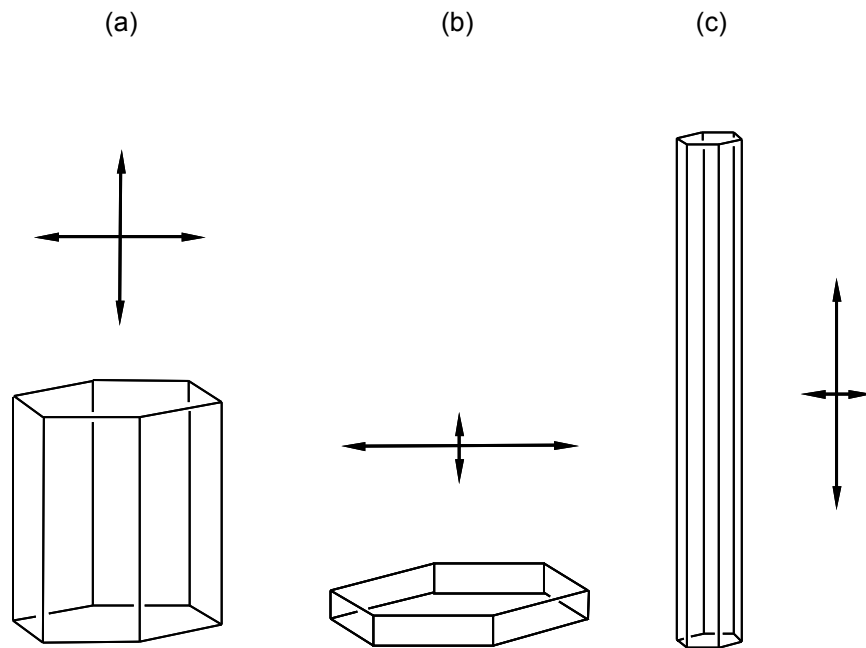


Abbildung 2.4: Die Grundtypen des Kristallhabitus: **(a)** isometrisch, **(b)** planar oder tafelig und **(c)** prismatisch oder nadelig [aus Borchardt-Ott, 1997]. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit soll durch die Pfeillänge veranschaulicht werden.

Eine andere Erscheinung, die ebenfalls auf unterschiedliche Wachstumsraten der einzelnen Kristallflächen zurückzuführen ist, ist das Auftreten verschiedener Kristallformen. In Abb. 2.5 sind drei mögliche Kristalle zu sehen, die sich alle aus ein und demselben Keim gebildet haben könnten. Der Kristall I ist regelmäßig weitergewachsen, während die Kristalle II und III aufgrund von äußeren Einflüssen ganz unterschiedliche Gestalt angenommen haben.

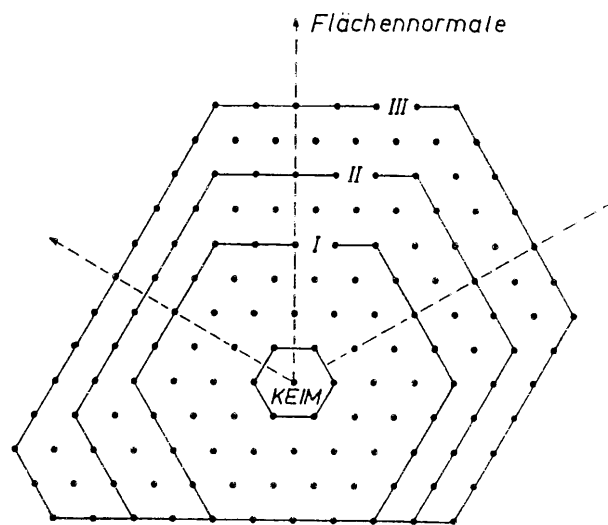


Abbildung 2.5: Mögliche Gestalt von Kristallen desselben Keims aufgrund unterschiedlicher Wachstumsraten der entsprechenden Kristallflächen [aus Borchardt-Ott, 1997]

2.1.3 Abtragung

Findet der Kristallisationsprozess in einer Strömung statt – wie in Wärmeübertragern üblicherweise der Fall – so werden die anwachsenden Kristalle durch das sie umströmende Fluid auf Schub und Biegung beansprucht. In den aktuellen Ablagerungsmodellen werden jedoch die Materialbeanspruchungen lediglich mit der durch die Strömung hervorgerufenen Wandschubspannung gleichgesetzt [Bott, 1995]. Genau genommen müsste aber zusätzlich zu den Wandschubspannungen die Auswirkung der Flächenlasten, hervorgerufen durch die Umströmung der Kristalle, berücksichtigt werden. Wie in Abb. 2.6 dargestellt, hat die Fluidströmung sowohl eine Schub- als auch eine Biegebeanspruchung im Kristall zur Folge. Um eine Aussage über die Versagensart machen zu können, muss vorab geklärt werden, an welcher Stelle die größte Materialbelastung auftritt. Betrachte man die wirksame Biegespannung

$$\sigma_B = \frac{1}{I_q} \cdot \int_0^l F_Q(x) \cdot dx \quad , \quad (2.15)$$

so nimmt diese von der Kristallspitze – wie bei einem Träger mit Streckenlast [Dubbel, 2005] – mit größer werdendem Hebelarm x kontinuierlich zu. Die größte Biegebeanspruchung wirkt somit in der Kontaktfläche zwischen Kristall und fester Wand. Auch die vorhandene Schubbeanspruchung wird unumstritten in der Kontaktfläche zwischen Kristall und fester Wand am größten sein.

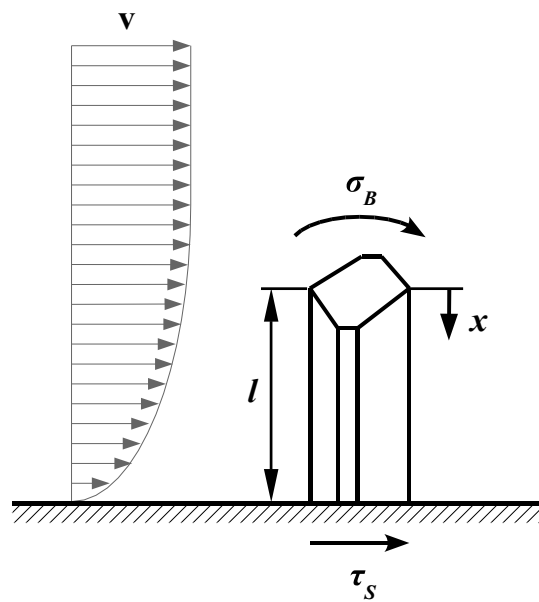


Abbildung 2.6: Beanspruchung eines in die Strömung hinein wachsenden Kristalls auf Biegung σ_B und Schubspannung τ_S verursacht durch das Umströmen des Kristalls durch das Fluid

Den o. g. Belastungen stehen die Adhäsionskräfte in der Grenzschicht Kristall-Wand bzw. die Wandhaftung gegenüber. Sind die Adhäsionskräfte bzw. die Haftwirkung zu klein, so wird das Kristall durch die Strömung von der Wand abgeschert und bricht an der Grenzfläche Kristall-Wand ab. Eine quantitative Aussage über die Größe der Adhäsion kann aber nur in sehr idealisierten Fällen gemacht werden [Packham, 1992]. So soll nach Dupré in der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten eine wirksame Adhäsionsarbeit W_{ij} pro Flächeneinheit von

$$W_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} \quad (2.16)$$

herrschen [Brezesinski, 1993]. γ_i und γ_j repräsentieren hierbei die Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten i, j und γ_{ij} die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten. Setzt man einen mechanisch ungestörten Kontakt der beiden Adhäsionspartnern voraus, so darf dieses Modell näherungsweise auch auf Festkörper übertragen werden.

2.2 *Induktionszeit*

Laut klassischer Keimbildungstheorie [Volmer, 1926; Becker, 1935] kommt es unmittelbar nach Überschreiten der kritischen Unterkühlung bzw. Übersättigung zur Bildung erster stabiler Keime. Die klassische Keimbildungstheorie geht dabei vom ideal stationären Zustand des Systems aus. In der experimentellen Praxis muss jedoch ein System erst einmal in den unterkühlten bzw. übersättigten Zustand überführt werden. Ist dieser erreicht, bedarf es noch einer gewissen Relaxationszeit bis eine quasi-stationäre Verteilung aller Molekül-Cluster vorliegt. Erst dann können sich Keime bilden. Keime, die kleiner als der theoretisch stabile Keim sind, werden jedoch im Fluid wieder aufgelöst. Nur Keime, die gleich groß oder größer sind beginnen zu wachsen. Der Mindestdurchmesser eines gerade stabilen Keimes in einer unterkühlten bzw. übersättigten Flüssigkeit beträgt

$$d_{krit}^{homo} = \frac{4 v \gamma_{SL}}{k_B T \ln(S^*)} . \quad (2.17)$$

Für eine wässrige CaSO₄-Salzlösung liegt d_{krit}^{homo} somit in der Größenordnung von einigen Nanometern. Da zudem die räumliche Position des allerersten Keims nicht im voraus bekannt ist, ist es messtechnisch so gut wie unmöglich den genauen Augenblick der beginnenden Keimbildung zu erfassen. D. h. je nach angewandtem Messverfahren müssen die Keime zuerst auf eine gewisse Anzahl und Größe angewachsen sein, bevor ihr Erscheinen detektiert werden kann. Aus diesem Grund ist leicht nachvollziehbar, dass die gemessene Induktionszeit umgekehrt proportional zur Keimbildungsdichte J und zur Wachstumsrate \dot{m} sein muss. Je mehr Keime entstehen und je schneller diese anwachsen, desto kürzer ist die Zeit zwischen Erreichen der Unterkühlung bzw. Übersättigung und deren erstmaligen Detektion. Unter Berücksichtigung von Gln. (2.3) und (2.6) gilt folglich für die Induktionszeit einer homogene Keimbildung

$$\ln(t_{ind}) \propto \frac{16\pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3} \cdot \ln^{-2}(S^*) \quad (2.18)$$

und im Falle einer heterogenen Kristallkeimbildung

$$\ln(t_{ind}) \propto \frac{(1 - \cos \Theta)^2 \cdot (2 + \cos \Theta)}{4} \cdot \frac{16\pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k_B^3 T^3} \cdot \ln^{-2}(S^*) \quad (2.19)$$

Trägt man $\ln(t_{ind})$ über $\ln^{-2}(S^*)$ in einem doppeltlogarithmischen Maßstab auf, so ergibt sowohl Gln. 2.18 als auch Gln. 2.19 eine Gerade. Unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen unterscheiden sich die beiden Beziehungen lediglich durch den Benetzungsfaktor aus Gln. 2.7. Da dieser jedoch, wie bereits mehrfach erwähnt, nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, muss die Steigung im Falle der heterogenen Keimbildung immer kleiner als die der homogenen Kristallkeimbildung sein. Experimentell wurde dieser Zusammenhang erstmals von Söhnel und Mullin [1978] bei der Ausfällung von CaCO_3 aus wässriger Lösung bei 25°C nachgewiesen, siehe Abb. 2.7.

Der absolute Betrag der gemessenen Induktionszeiten hängt dahingegen maßgeblich vom verwendeten Messverfahren ab. Aus diesem Grund muss per Definition festgelegt werden welche Systemgröße als Indikator für das Ende der Induktionszeit herangezogen werden soll. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss einer CaSO_4 Fouling-Schicht auf den Wärmedurchgang bestimmt. Nachdem die Anlage hochgefahren und die gewünschte Wandtemperatur erreicht ist, liegt bei noch sauberer Oberfläche ($R_f = 0 \text{ m}^2\text{K/kW}$) erstmals die geplante Übersättigung vor. Die Induktionszeit der heterogenen Calciumsulfat-Kristallisation wird aus diesem Grund als die Zeitspanne zwischen Erreichen dieser Übersättigung und der ersten nennenswerten Veränderung des Foulingwiderstands interpretiert. Ein typischer Verlauf des Foulingwiderstands, wie er hierbei gemessen wurde, ist in Abb. 2.8 zu sehen.

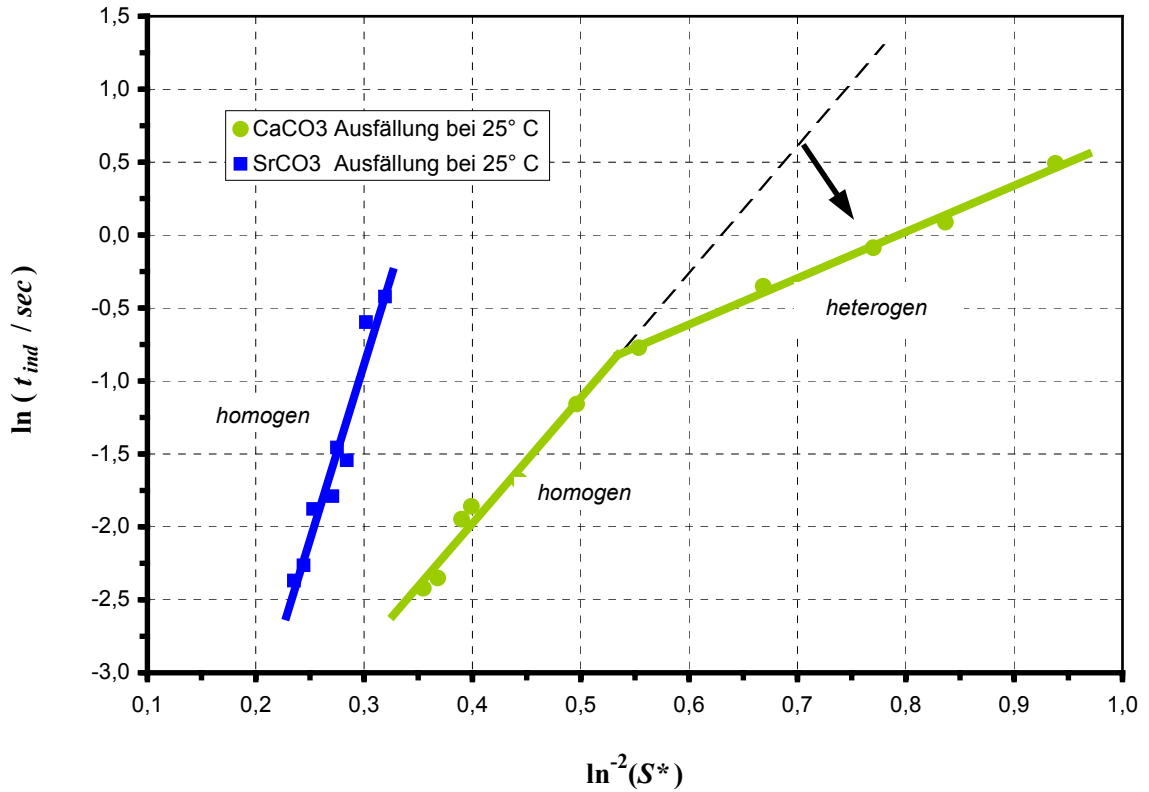


Abbildung 2.7: Unterschiedliches Verhalten bei homogener und heterogener Keimbildung [Söhnel, 1978]

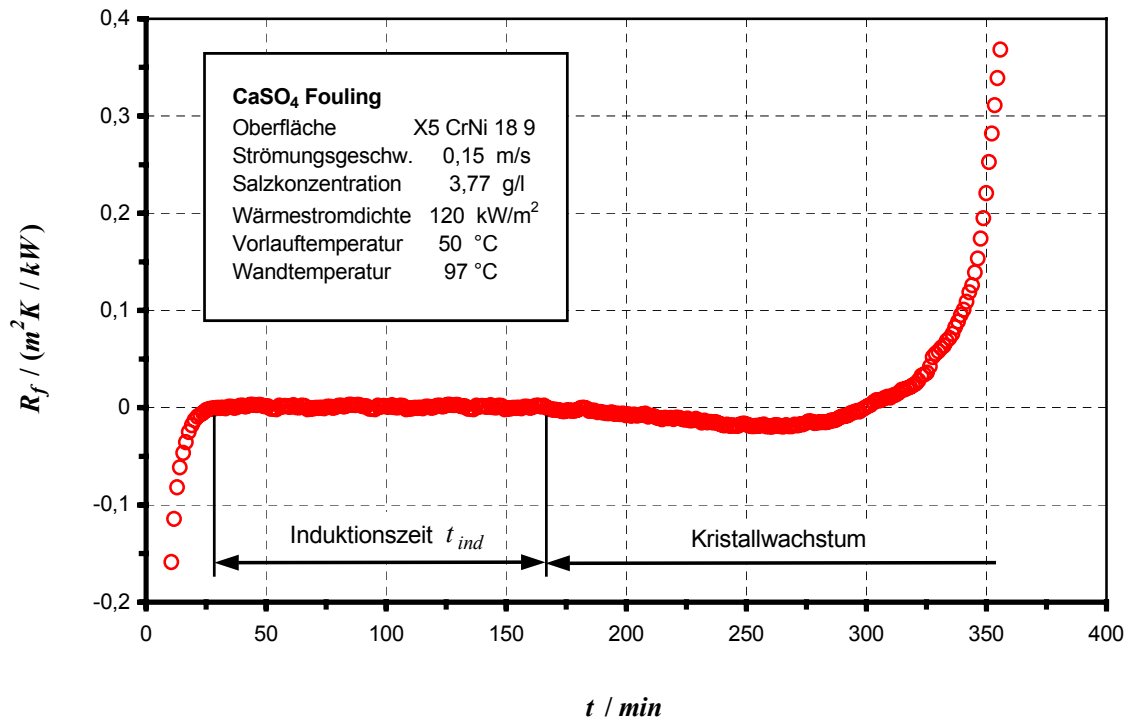


Abbildung 2.8: Typischer Verlauf des Foulingwiderstand, wie er in vorliegender Arbeit gemessen wurde

2.3 *CaSO₄ - Löslichkeit bei erhöhter Ionenstärke*

Calciumsulfat und seine Hydrate gehören zu den wohl am gründlichsten erforschten anorganischen Substanzen. Bereits 1912 veröffentlichte van't Hoff eine systematische Untersuchung der Lösungsgleichgewichte des Systems CaSO₄ – Wasser [van't Hoff, 1912]. Je nach Temperaturbereich und Lösungskonzentration kristallisiert Calciumsulfat als Anhydrat, Hemihydrat oder als Dihydrat aus. Das Anhydrat kommt hierbei in drei Modifikationen vor: einer Hochtemperaturform ($\vartheta > 1200\text{ °C}$, auch als α -CaSO₄ bzw. CaSO₄ I bezeichnet), dem unlöslichen, natürlichen Anhydrat (auch β -CaSO₄, CaSO₄ II oder tot gebrannter Gips genannt) und einer löslichen Form (dem γ -CaSO₄, CaSO₄ III bzw. Halbanhydrat). Ebenso wurden beim metastabilen Hemihydrat unterschiedliche Zusammensetzungen entdeckt. Insbesondere der Wassergehalt kann Werte von bis zu $\frac{3}{4}$ mol H₂O je mol CaSO₄ annehmen. Lediglich das Dihydrat kommt nur in einer Kristallform vor. In natürlicher Form tritt CaSO₄ · 2 H₂O als Gips auf. Interessanterweise liegt der natürlich vorkommende Gips oftmals bereits schon so rein vor, dass keine weiteren Auswaschungen bzw. Umkristallisationen notwendig sind [Gmelin, 1961]. Ein aktuelles Phasendiagramm des Systems CaSO₄ –H₂O ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die Gleichgewichtskurven für die stabilen Phasen CaSO₄ · 2 H₂O und CaSO₄ II sind ausgezogen, diejenigen für die metastabilen Gleichgewichte gestrichelt eingezeichnet. Zusätzlich ist das Löslichkeitsgebiet schraffiert hinterlegt.

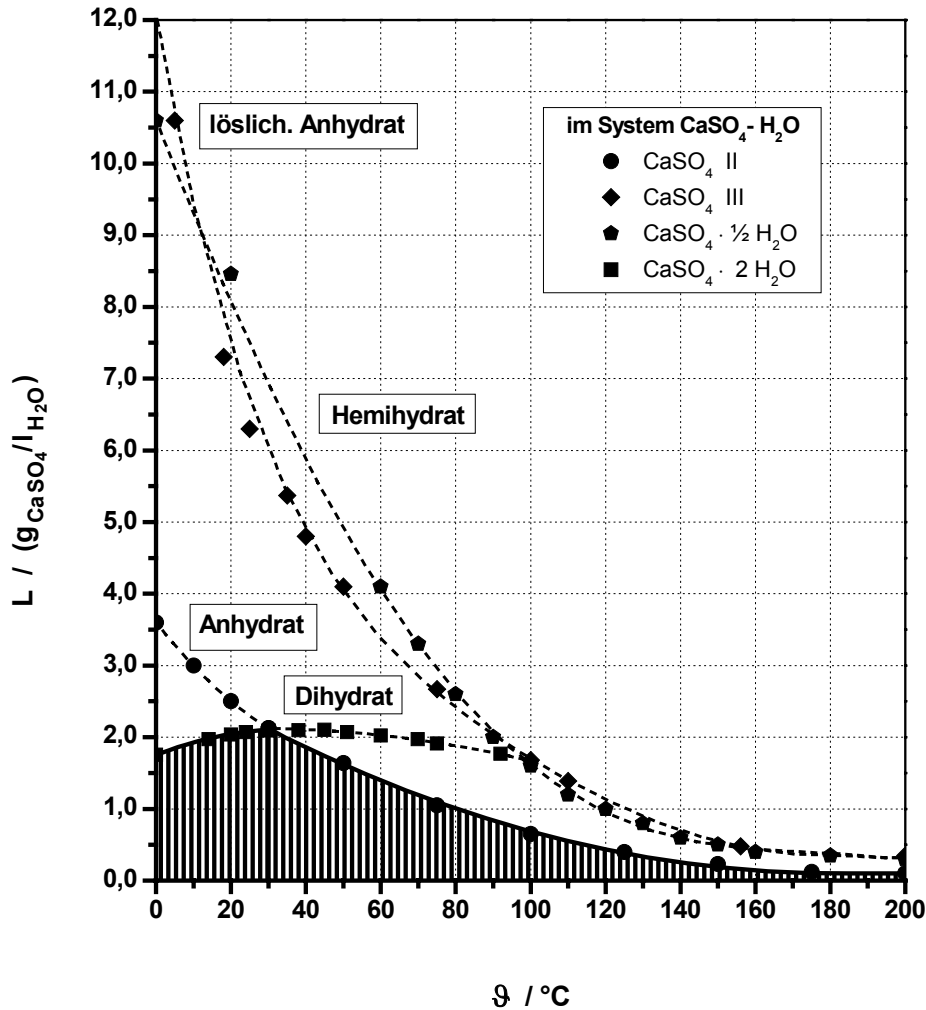
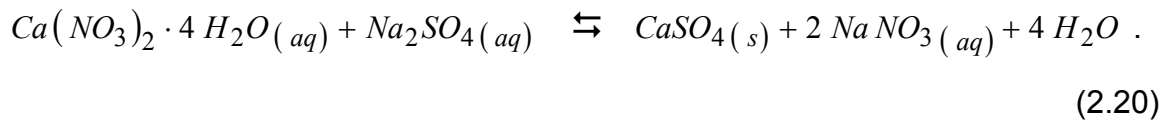


Abbildung 2.9: Löslichkeitsdiagramm von CaSO_4 und seiner Hydrate in wässriger Lösung [Gmelin, 1961]

Die Bestimmung o. g. Dissoziations- bzw. Lösungsgleichgewichte ist wegen der relativ geringen Löslichkeit von Calciumsulfat und seiner Hydrate in wässriger Lösung und der langsamen Gleichgewichtseinstellung besonders schwierig. Zudem weisen $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Lösungen eine große Neigung zur Übersättigung auf. Dies ist sowohl auf eine geringe Keimbildungsdichte in der übersättigten Lösung als auch auf eine niedrige Kristallwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen [Gmelin, 1961]. Die in Abb. 2.9 dargestellten Lösungsgleichgewichte gelten allerdings nur für ein reines $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System.

Um eine stark übersättigte Calciumsulfat-Lösungen herzustellen, bedient man sich jedoch meist einer Ionenreaktion. Eine mögliche Brutto-Reaktionsgleichung könnte zum Beispiel wie folgt aussehen



In diesem Fall befinden sich weitere dissoziierte Ionen in der wässrigen Lösung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit das Löslichkeitsverhalten des Calciumsulfat und seiner Hydrate beeinflussen.

Mashall und Slusher (1964) untersuchten experimentell die CaSO_4 Löslichkeit in Wasser unter Zugabe von NaCl unterschiedlicher Konzentration. Sie stellten dabei fest, dass – sofern die Ionenstärke den Bereich von $I = 0,003$ bis $1,29 \text{ mol/kg}$ nicht über- bzw. unterschreitet – hierfür das erweiterte Debye-Hückel Grenzgesetz angewandt werden darf. Den Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel Theorie für eine reine Calciumsulfat Lösung schränkten Gardner und Glückauf (1970) jedoch auf Werte zwischen $I = 0,037$ und $1,67 \text{ mol/kg}$ ein.

2.3.1 Debye-Hückel Theorie

Zwischen den einzelnen Ionen eines Elektrolyten wirken elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Diese verursachen, vor allem bei starken Elektrolyten eine deutliche Abweichung der Aktivität a_i – der so genannten wirksamen Konzentration – von der tatsächlich vorhandenen molaren Konzentration c_i . Für jeweils eine Ionensorte i wird diese Abweichung durch einen individuellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^* berücksichtigt. Dabei gilt

$$a_i = \gamma_i^* \cdot c_i . \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Debye-Hückel Theorie ist es nun möglich den individuellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^* in Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur und der

Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels näherungsweise zu berechnen. Laut erweitertem Debye-Hückel Grenzgesetz gilt

$$\log \gamma_i^* = - z_i^{*2} \cdot \frac{A^* \sqrt{I}}{1 + B^* \sqrt{I}} \quad , \quad (2.22)$$

wobei

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^{*2} \quad (2.23)$$

als die Ionenstärke des jeweiligen Elektrolyten definiert ist. Die beiden Faktoren A^* und B^* der Gln. (2.22) können für stark verdünnte Elektrolyte ($I \leq 10^{-2}$) theoretisch berechnet werden (Prausnitz et al., 1999), ansonsten sind sie experimentell zu ermitteln. Der Faktor B^* wird dabei für ein gegebenes System (d. h. Salz-Lösungsmittel) als konstant angenommen, während mit Hilfe des Faktors A^* der Einfluss der Temperatur berücksichtigt wird. Der Faktor A^* wird auch als Debye-Hückel Grenzsteigung bezeichnet.

2.3.2 Löslichkeit

Die quantitative Löslichkeit L gibt an, wie viel von einer Substanz maximal in einer bestimmten Menge einer Lösung unter gegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur und Zusammensetzung) gelöst werden kann. Wird der Lösung mehr von der jeweiligen Substanz zugeführt oder ändern sich Druck und Temperatur derart, dass eine Löslichkeitsgrenze überschritten wird, so fällt ein Teil der gelösten Substanz als fester Niederschlag aus. Im Fall einer wässrigen Calciumsulfat-Lösung bedeutet das



Dementsprechend lautet für o. g. Ausfällung das Löslichkeitsprodukt

$$K_L = (a_{Ca^{+2}}) \cdot (a_{SO_4^{-2}}) \cdot (a_{H_2O})^x \quad (2.26)$$

und unter Verwendung des individuellen Aktivitätskoeffizienten aus Gln. (2.22)

$$K_L = (c_{Ca^{+2}} \cdot \gamma_{Ca^{+2}}^*) \cdot (c_{SO_4^{-2}} \cdot \gamma_{SO_4^{-2}}^*) \cdot (a_{H_2O})^x \quad (2.27)$$

Berücksichtigt man hierbei, dass

$$c_{Ca^{+2}} = c_{SO_4^{-2}} = L \quad (2.28)$$

und

$$\log(\gamma_{Ca^{+2}}^* \cdot \gamma_{SO_4^{-2}}^*) = -4 A^* \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \quad (2.29)$$

ist, so folgt durch logarithmieren von Gln. (2.26) für das Löslichkeitsprodukt einer wässrigen $CaSO_4$ - Lösung

$$\log K_L = 2 \cdot \log(L) - 4 A^* \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} + x \cdot \log(a_{H_2O}) \quad (2.30)$$

und für die quantitative Löslichkeit

³ Marshall und Slusher [1964] geben als Korrekturterm für die Ionenstärke einen Wert an, der um einen Faktor 2 größer ist. Dies liegt daran, dass sie nicht mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten sondern mit den individuellen Aktivitätskoeffizienten gerechnet haben. Sie setzten $\gamma_{Ca} = \gamma_{SO_4}$. Die aus Gln. (2.9) bzw. (2.10) berechneten Faktoren A^* sind somit um den Faktor 2 größer als die von Marshall und Slusher [1964] angegebenen Werte.

$$\log(L) = \frac{1}{2} \cdot \log K_L + 2 A^* \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}} - \frac{x}{2} \cdot \log(a_{H_2O}). \quad (2.31)$$

Der Wert der Wasser-Aktivität a_{H_2O} ist nach Robinson und Stokes (1959) nahezu temperaturunabhängig und kann für $I \leq 0,1$ in guter Näherung gleich eins gesetzt werden. Der Faktor A^* muss dahingegen für verschiedene Temperaturen experimentell bestimmt werden. Für das System Calciumsulfat – Natriumchlorid – Wasser ermittelten Marshall und Slusher [1964] die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Werte, welche mit Hilfe der Korrelation

$$A^* = 0,98266 + 0,00115 T + 1,00762 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (2.32)$$

interpoliert werden können.

Tabelle 2.1: Debye-Hückel Grenzsteigungen für das System $\text{CaSO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

CaSO ₄ Modifikation	x	Temperatur	Debye-Hückel Grenzsteigung
		°C	Faktor A
Dihydrat	2	25	1,0160
	2	40	1,0452
	2	60	1,0898
metastabiles Hemihydrat bzw. Anhydrat	0,5	100	1,2012
	0	125	1,2844
Anhydrat	0	150	1,3798
	0	175	1,4902
	0	200	1,6194

Wie kann jedoch der experimentell ermittelte Faktor A^* eines $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{Wasser}$ Systems auf die in vorliegender Untersuchung verwendete $\text{CaSO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{Wasser}$ Lösung übertragen werden? Da es sich sowohl bei NaCl als auch bei NaNO_3 um ein 1:1 Salz handelt und unter der Voraussetzung, dass die betrachteten Lösungen stark verdünnt sind, darf mit hoher Wahrscheinlichkeit davon

ausgegangen werden, dass die jeweiligen Faktoren A^* der beiden Lösungssysteme nahezu gleich groß sind.

Zur Berechnung der Calciumsulfat Löslichkeit in wässriger Lösung bei erhöhter Ionenstärke mit Hilfe von Gln. 2.31 fehlt allerdings noch das Löslichkeitsprodukt K_L . Dieses kann aus den Löslichkeitsgleichgewichten einer reinen Calciumsulfat – Wasser – Lösung entsprechend Abb. 2.9 und unter zur Zuhilfenahme von Gln. 2.30 ermittelt werden. In Abb. 2.10 sind die auf diese Weise berechneten Werte des Löslichkeitsprodukte von CaSO_4 und seiner Hydrate dargestellt.

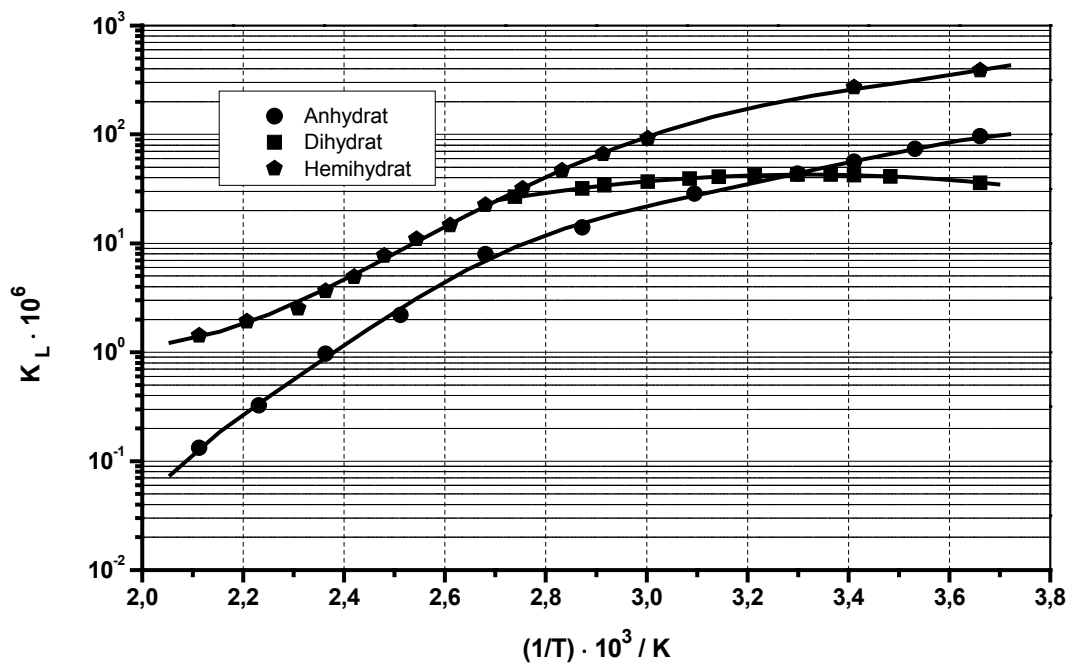


Abbildung 2.10: Löslichkeitsprodukt K_L von Calciumsulfat und seiner Hydrate in wässriger Lösung⁴

⁴ Die ermittelten K_L – Werte wurden aus der Grenzbetrachtung $\lim_{I \rightarrow 0} \log(L)$ bestimmt. Da jedoch für sehr kleine Ionenstärken I der tatsächliche Verlauf der Löslichkeit von der Debye-Hückel Grenzkurve deutlich abweicht [Gardner und Glueckauf, 1970], ist es nur bedingt möglich hiermit quantitative Löslichkeiten reiner Calciumsulfat – Lösungen niedriger Konzentration zu berechnen.

2.3.3 Ionenstärke

Zur vollständigen Bestimmung der CaSO_4 Löslichkeit bei erhöhter Ionenkonzentration fehlt lediglich noch die Ionenstärke I . Diese ist für eine elektrolytische Lösung durch Gln. (2.23) definiert. Wird eine übersättigte CaSO_4 Lösung entsprechend der Reaktionsgleichung (2.20) angesetzt, so stehen die Konzentrationen der beiden Salze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2SO_4 in einem stöchiometrisch festen Verhältnis zueinander, d. h.

$$\begin{aligned} c_{\text{SO}_4^{-2}} &= c_{\text{Ca}^{+2}} \\ c_{\text{Na}^+} &= 2 \cdot c_{\text{Ca}^{+2}} \\ c_{\text{NO}_3^-} &= 2 \cdot c_{\text{Ca}^{+2}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

In diesem speziellen Fall gilt deshalb für die Ionenstärke

$$I = 6 \cdot c_{\text{Ca}^{+2}} = 6 \cdot L \quad (2.34)$$

2.3.4 stöchiometrische CaSO_4 – NaNO_3 – Lösung

Das Löslichkeitsdiagramm einer reinen Calciumsulfat-Lösung entsprechend Abb. 2.8 kann mit Hilfe der Gln. (2.31) und der Korrelation für die Debye-Hückel Grenzsteigung Gln. (2.32) auf eine beliebige Ionenstärke der Mutterlösung umgerechnet werden. Durch die zusätzlich in Lösung befindlichen Ionen werden die Gleichgewichte zu höheren Konzentrationen hin verschoben. Ein auf diese Weise modifiziertes Löslichkeitsdiagramm zeigt Abb. 2.11, aus welchem die Lösungsgleichgewichte von CaSO_4 und seiner Hydraten in einer stöchiometrischen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ – Lösung entnommen werden können.

Würde das zusätzlich in Lösung befindliche Salz dissoziierbare Calcium- oder Sulfat-Ionen enthalten, so müsste bei der Bestimmung der resultierenden CaSO_4

Löslichkeit zusätzlich der sogenannte „common ion“-Effekt berücksichtigt werden. Da dies in vorliegender Untersuchung nicht der Fall war, sei für den interessierten Leser bei Bedarf auf die Literatur verwiesen [Bott, 1995].

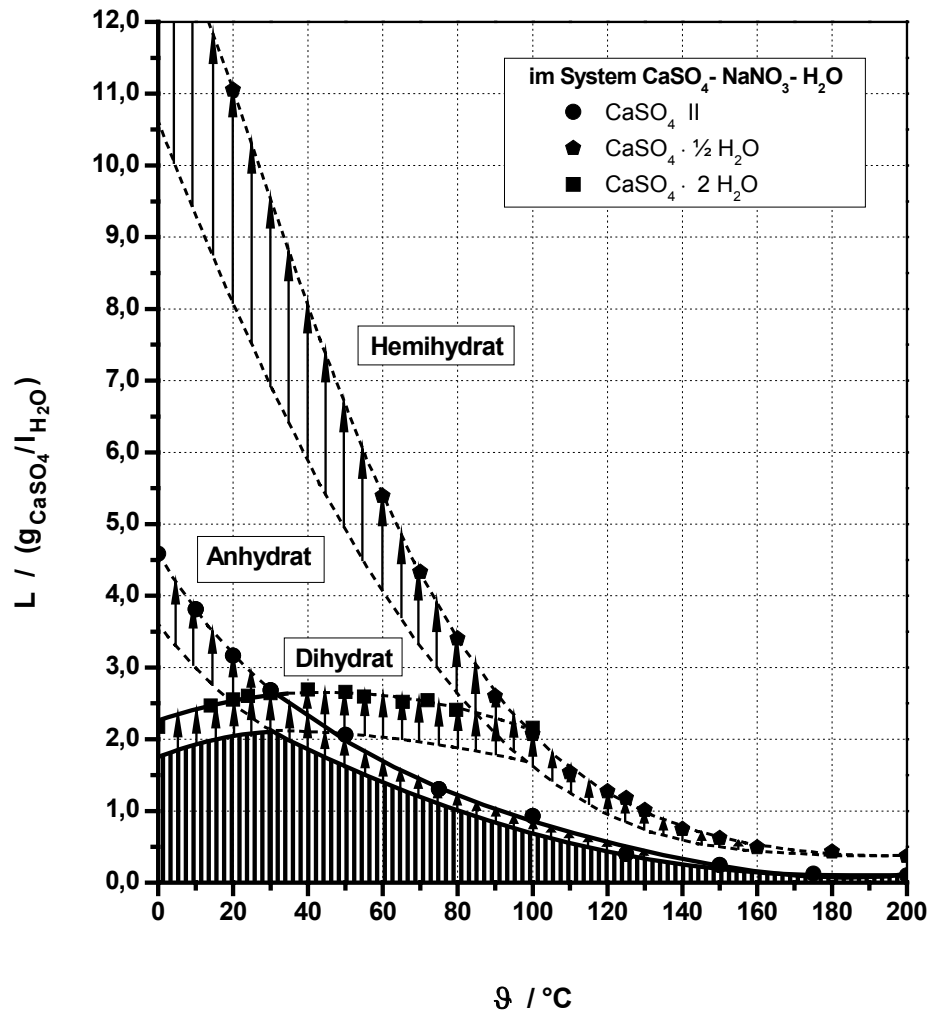


Abbildung 2.11: Löslichkeitsdiagramm von CaSO_4 und seiner Hydrate in wässriger Lösung (vgl. Abb. 2.8) und im stöchiometrischen System $\text{CaSO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

2.4 Oberflächenmodifikation

2.4.1 Oberflächenrauigkeit modifiziert durch Schleifen

Die Rauigkeit einer Oberfläche wird primär durch das Herstellungsverfahren bestimmt. Bleche, zum Beispiel, werden üblicherweise gewalzt. Sie weisen aus diesem Grund fast immer eine Rauigkeitstextur in Walzrichtung auf. Es gibt aber auch Fertigungsverfahren die speziell die Oberfläche eines gegebenen Werkstücks gezielt verändern. Hierbei wird zwischen spanenden und spanlosen Verfahren (DIN 8589) bzw. abtragenden Prozessen (DIN 8590) unterschiedet. Die spanenden Fertigungsverfahren werden zusätzlich in Verfahren mit geometrisch bestimmter Schneide und solche mit unbestimmter Schneide unterteilt.

Das Schleifen gehört zu den spanenden Fertigungsverfahren mit geometrisch unbestimmter Schneide. Wie in Abb. 2.12 dargestellt, tragen Schneidkörper, deren äußere Form nicht eindeutig definiert ist, Material von der zu bearbeitenden Oberfläche ab und verringern bzw. vergrößern dadurch die Oberflächenrauheit.

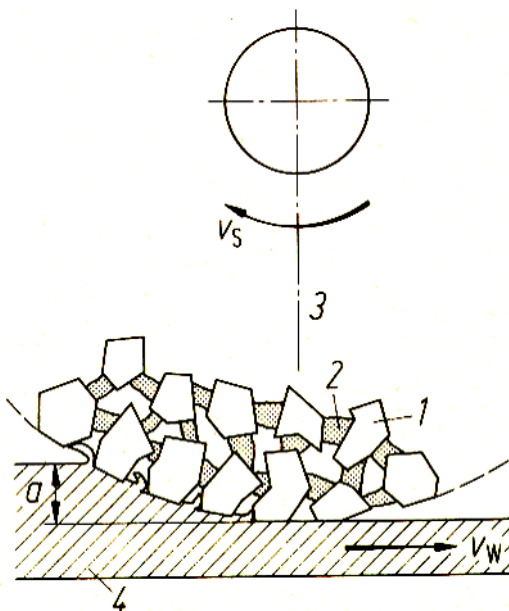
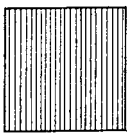
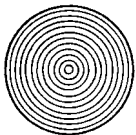
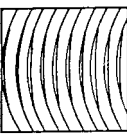
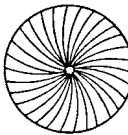
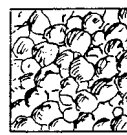
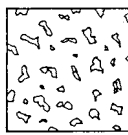
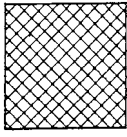
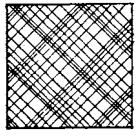
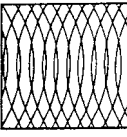
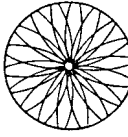

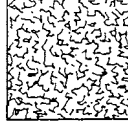
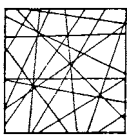
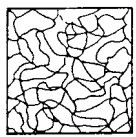
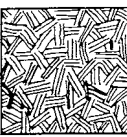

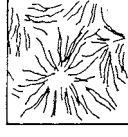


Abbildung 2.12: Werkzeug und Spanbild beim Schleifen (1 Korn, 2 Bindung, 3 Schleifscheibe, 4 Werkstück) [aus Dubbel, 2005]

Wie viel jedoch das einzelne Korn von der Oberfläche abträgt kann nicht genau vorhergesagt werden. Lediglich die Größe der Schneidkörper kann gezielt ausgewählt und dadurch Einfluss auf die resultierende Oberflächenrauigkeit genommen

werden. Hinzu kommt, dass die Bewegung der Schleifkörper über die zu bearbeitende Oberfläche insbesondere bei der Verwendung von Schleif-Pads nicht exakt vorgegeben ist. Die Schleifkörper sind zwar in ein Trägermaterial eingebettet, sie können aber beim Schleifvorgang aus diesem herausgelöst werden und bewegen sich dann frei zwischen Oberfläche und Schleifplatte. Je nach Relativbewegung zwischen der zu bearbeitenden Oberfläche und der Schleifplatte ergeben sich die unterschiedlichsten Schleifbahnen bzw. -strukturen. In Tab. 2.2 ist eine schematische Einteilung verschiedener Bewegungsrichtungen zwischen Oberfläche und Schleifplatte und den daraus resultierenden Schleifstrukturen dargestellt.

Tabelle 2.2: Oberflächencharakter bei unterschiedlicher Relativbewegung zwischen Werkstück und Schneide [Weingraber, 1989]

rillig (spanend erzeugt)					nichtrillig (verschieden erzeugt)		
Rillen gleichgerichtet	gerade	kreisförmig	kreisbogenförmig radial	kreisbogenförmig radial	muldig	flachmuldig	porig
							
	gehobelt, gestossen, gedreht, geschliffen	plangedreht	mit Sturz stringefräst, -geschliffen	mit Sturz stirngefräst, -geschliffen		gehämmert, kugelgestrahlt	Sintermetalloberfläche, Gussfläche
Rillen sich kreuzend	gerade	gerade	kreisbogenförmig gleichabständig	kreisbogenförmig radial	kupplig	flachkuppig	körnig
							
	kreuzgeschichtet, gehont	kreuzgeschichtet, gehont	stirngefräst, stirngeschliffen	stirngeschliffen		schlechter Chromniedererschlag	sandgestrahlt, Metall-Bruchfläche
Rillen ungeordnet	gerade	zufallsbedingt gekurvt	flächig versetzt		gewellt	furchig	strahlig
							
	gefeilt, gehont	geläppt	geschabt			gegossen, gestrichen, kristalllackiert	schmelzerstartete Oberfläche

2.4.2 Oberflächenzusammensetzung modifiziert durch direkte Ionenimplantierung

Bei der direkten Ionenimplantierung werden die zu implantierenden Atome zunächst in der Gasphase ionisiert und anschließend mit Hilfe eines Linearbeschleunigers auf Energien von mehreren keV beschleunigt. Durch fortlaufende Ionisation und Beschleunigung entsteht auf diese Weise ein kontinuierlicher Ionenstrahl. Dieser wird nach Verlassen des Linearbeschleunigers mit Hilfe mehrerer Magnetfeldsätze gebündelt und auf die zu implantierende Oberfläche fokussiert. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der beschleunigten Ionen dringen diese in das Substrat ein und verlieren durch Stöße mit den Atomen des Grundmaterial sukzessiv ihre Energie. In Abb. 2.13 ist der Ionenimplantationsprozess schematisch dargestellt. Da die Zusammenstöße zwischen den eindringenden Ionen und den Atomen des Substrats rein zufällig sind, lagern sich die einzelnen Ionen mehr oder weniger tief im Substrat ein.

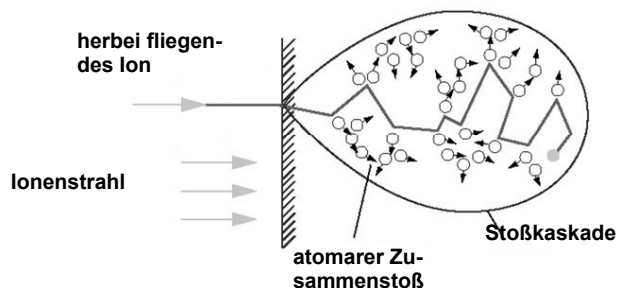


Abbildung 2.13: Ionenimplantationsprozess: Stoßkaskade eines eindringenden Ion

Der Implantationsvorgang unterliegt allerdings einer gewissen Statistik und die Verteilung der implantierten Ionen zeigt eine für das jeweilige Ion, das verwendete Substratmaterial und den Implantationsprozess charakteristische Wahrscheinlichkeitsverteilung, vgl. Abb. 2.14. Vor allem die Größe und Masse der implantierten Ionen, die Feststoffeigenschaften des Substratmaterials und die Prozessparameter, insbesondere aber die Implantationsenergie, beeinflussen die Ionenverteilung im Grundmaterial maßgebend [Ziegler, 1985].

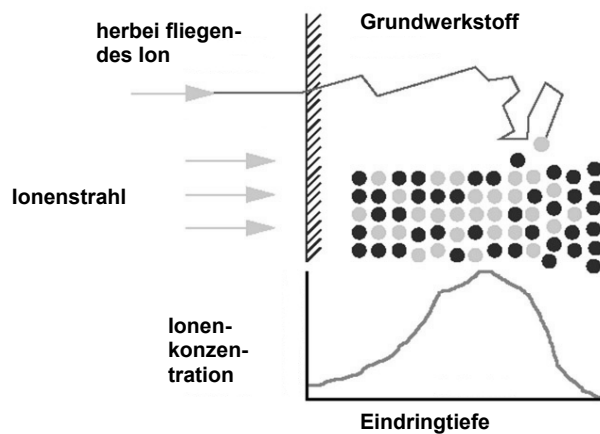


Abbildung 2.14: Ionenimplantationsprozess: Ionenkonzentrationsverteilung im Grundmaterial

Durch die direkte Ionenimplantierung entsteht im oberflächennahen Bereich eine neue Materialzusammensetzungen. Diese kann in einem weiten Bereich variiert werden. Sowohl die Ionensorte als auch die Implantationsparameter können frei gewählt werden. Hierdurch sind Materialzusammensetzung möglich, die auf herkömmliche Weise – zum Beispiel durch Diffusionsüberzüge [Dubbel, 2005] – nicht realisiert werden könnten.

2.4.3 Oberflächenmodifikation durch Plasma-Behandlung

Bei den Plasma-Prozessen unterscheidet man zunächst zwischen Beschichtungs- und Oberflächenmodifikationsprozessen. Die Beschichtungsprozesse ihrerseits werden in PVD- (Physical Vapor Deposition) und CVD- (Chemical Vapor Deposition) Prozesse eingeteilt. Das Magnetron-Sputtern zählt z. B. zu den PVD-Prozessen, da der Beschichtungswerkstoff – das Target – durch physikalische Vorgänge abgetragen wird, und die freigesetzten Targetatome durch Diffusionsvorgänge zum Substrat wandern, wo sie eine neue Oberflächenschicht bilden. Bei den Plasma unterstützten CVD-Prozesse wird dahingegen das Beschichtungsmaterial in Form eines Precursors gasförmig in die Prozesskammer eingebracht. Dieser Precursor wird im Plasma aufgespalten und reagiert an der Substratoberfläche in einem meist mehrstufigen chemischen Prozess zum gewünschten Schichtwerkstoff. Da diese chemischen Reaktionen nur mit Unterstützung eines Plasmas selbstständig ablaufen,

spricht man auch von PECVD bzw. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Prozessen.

In vorliegender Untersuchung wurden keine Plasma-Beschichtungen im engeren Sinn betrachtet. Vielmehr wurde durch eine gezielte Plasma-Behandlung eine Oberflächenmodifikation der Versuchsproben herbeigeführt, die eine eindeutige Interpretation der gewonnenen Fouling-Ergebnisse ermöglichen soll. Die Plasma-Oberflächenbehandlungen erfolgt wie die Ionenimplantierung im Hochvakuum. An dem zu behandelnden Werkstück wird ein Plasma gezündet, wobei man das Werkstück als Kathode und die Vakuumkammer als Anode beschaltet. Aufgrund des elektrischen Feldes zwischen Anode und Kathode werden die in der Vakuumkammer vorhandenen Atome im Plasma ionisiert und in Richtung Kathode – d. h. auf das Werkstück hin – beschleunigt [Janzen, 1992]. In Abb. 2.15 sind die Vorgänge in der Vakuumkammer während einer Plasma-Behandlung schematisch dargestellt.

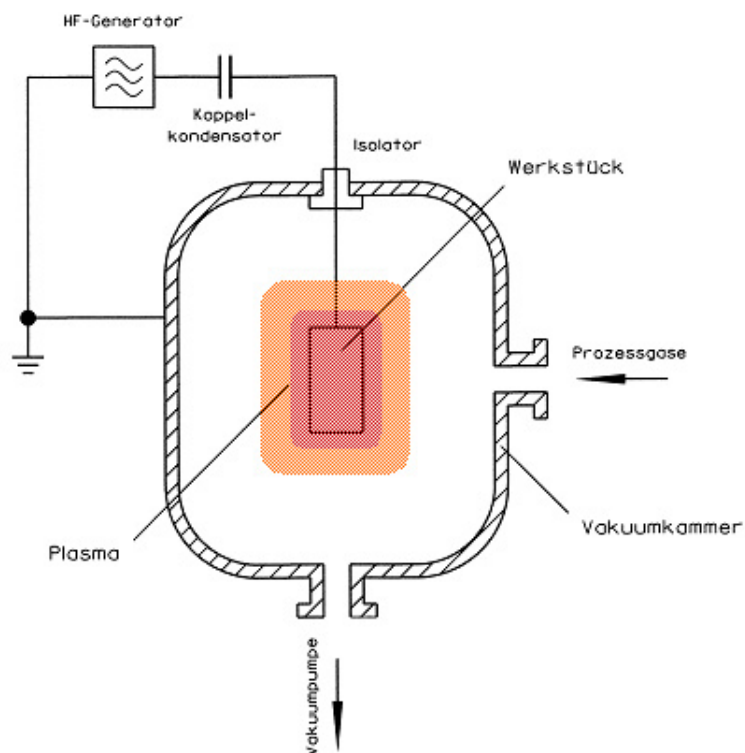


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Vorgänge während einer Plasma-Oberflächenbehandlung

Die auf das Werkstück aufschlagenden Ionen lösen an der Oberfläche zwei Effekte aus: Zum einen wird durch die Plasma-Behandlung aufgrund des Impulsaustausches zwischen Oberflächenatomen und den ionisierten Plasma-Atomen die Mikrostruktur der Oberfläche modifiziert, zum anderen kann es zu Oberflächenreaktionen kommen. Je nach kinetischer Energie der aufprallenden Ionen und deren Masse schlagen diese mehr oder weniger viele Oberflächenatome aus dem Substrat heraus. Je länger das Plasma auf das Substrat einwirkt, desto größer ist der Materialabtrag. Wo sich allerdings der Materialabtrag verstärkt auswirkt, ob an Rauigkeitsspitzen oder -tälern oder gleichmäßig über die gesamte Oberfläche, wurde bislang noch nicht im Detail geklärt. Findet die Plasma-Behandlung mit einem im ionisierten Zustand reaktiven Gas statt, wie z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff, so kann es zusätzlich zum Materialabtrag zu einer Reaktion der Gasradikale mit den Oberflächenatomen kommen. So führen im Falle einer O-Plasma-Behandlung die im Plasma erzeugten Sauerstoffradikale zu einer nachweislichen Oxidation der Oberflächenatome des behandelten Werkstücks [Pfreundschuh, 1987].

2.5 Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern

Die Oberflächenenergie eines Festkörpers kann nicht direkt gemessen werden. Um sie zu bestimmen, bedient man sich deshalb der Kontaktwinkelmessung und berechnet mit Hilfe empirischer bzw. halb-empirischer Ansätze aus den gemessenen Kontaktwinkeln verschiedener Testflüssigkeiten die gesuchte Oberflächenenergie [Brezesinski, 1993].

Die Grundlage aller Bestimmungsansätze ist die Young'sche Gleichung. Sie beschreibt das Kräftegleichgewicht an einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen liegenden Tropfen, wie er in Abb. 2.16 dargestellt ist.

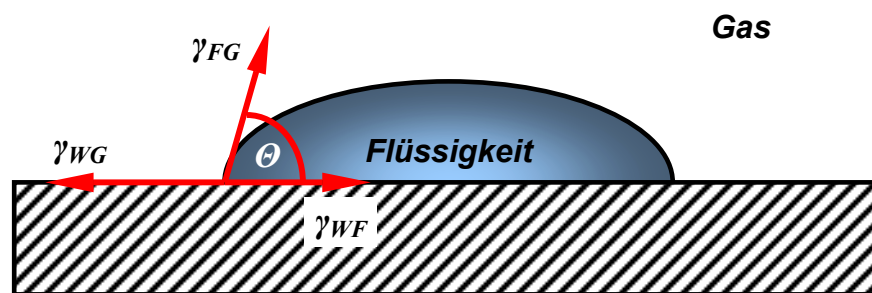


Abbildung 2.16: Liegender Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht mit den am Drei-Phasen-Punkt wirkenden Kräften

Da die im Dreiphasenpunkt Wand-Flüssigkeit-Gas herrschenden Kräfte sich gegenseitig aufheben, gilt für die Oberflächenenergie zwischen Wand W und Flüssigkeit F

$$\gamma_{WF} = \gamma_{WG} - \gamma_{FG} \cdot \cos \theta_F \quad . \quad (2.35)$$

Genau genommen müsste auf der rechten Seite von Gln. (2.35) noch die Gleichgewichtsfilmspannung π addiert werden [Brezesinski, 1993]. Diese wird jedoch in den meisten Untersuchungen auf dem Gebiet der Ablagerungsbildung vernachlässigt [Bott 1995]. Die Gln. (2.35) ist allerdings noch nicht ausreichend für die Bestimmung der Oberflächenenergie γ_{WG} des betrachteten Festkörpers. Zwar kann der Benet-

zungswinkel θ mittels Kontaktwinkelmessung und die Oberflächenenergie γ_{FG} der Flüssigkeit mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens ermittelt werden [Krüss 2002], unbekannt ist aber weiterhin die Grenzflächenenergie γ_{WF} zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Jede Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie ist eine Folge zwischenmolekularer Kräfte in der jeweiligen Phasengrenze [Israelachvili, 2003], d. h. die Oberflächenenergie γ_{FG} wird durch Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Gasphase und die Oberflächenenergie γ_{WG} durch Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Gasphase hervorgerufen. Die Grenzflächenenergie γ_{WF} müsste sich somit auch – auf eine noch zu bestimmenden Weise – zum einen aus der Oberflächenspannung des Festkörpers und zum andern aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmen lassen.

Bevor allerdings auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ansätze zur Bestimmung der Grenzflächenenergie γ_{WF} eingegangen wird, soll zunächst zum besseren Verständnis das Konzept der Adhäsions- und Kohäsionsarbeit nach Dupré betrachtet werden [Israelachvili, 2003]. Dupré nahm an, dass die Kohäsionsarbeit W_{ii} einer Phase i

$$W_{ii} \equiv 2 \cdot \gamma_i \quad (2.36)$$

und die Adhäsionsarbeit W_{ij} zwischen der Phase i und einer Phase j

$$W_{ij} \equiv \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} \quad (2.37)$$

sei. Genau genommen entspricht W_{ij} der Arbeit, die verrichtet werden müsste, um zwei unterschiedliche Phasen i und j aus dem Kontaktgleichgewicht auf eine unendliche Distanz zu bringen.

Um nun die gesuchte Grenzflächenenergie γ_{WF} mit Hilfe von Gln. (2.37) zu berechnen benötigt man – abgesehen von den Oberflächenspannungen γ_W und γ_F – zusätzlich die Adhäsionsarbeit W_{WF} zwischen der festen Wand und der mit ihr in Kontakt stehenden Flüssigkeit. Eines der bis heute grundlegenden Modelle zur Be-

stimmung der Adhäsionsarbeit W_{ij} zwischen zwei kondensierten Phase geht auf Good und Girifalco zurück [Brezesinski, 1993]. Sie schlugen vor, dass

$$W_{ij} = 2 \cdot \Phi \cdot \sqrt{\gamma_i \cdot \gamma_j} \quad (2.38)$$

sei. Damit ergibt sich – unter Berücksichtigung von Gln. (2.37) – für die Grenzflächenenergie

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \cdot \Phi \cdot \sqrt{\gamma_i \cdot \gamma_j} \quad (2.39)$$

Gln. (2.38) und Gln. (2.39) beinhalten einen so genannten Wechselwirkungsparameter Φ , der eine Funktion einer Vielzahl molekularer Größen ist und wegen seiner Komplexität empirisch ermittelt werden muss. Der Ansatz von Good und Girifalco erwies sich jedoch genau aus diesem Grund als nicht sehr brauchbar. In den nun folgenden Modellen wird Φ gleich 1 gesetzt und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf eine leichter zu bestimmende Weise berücksichtigt.

2.5.1 dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie

Fowkes [1972] schlug z. B. vor, die Grenzflächenenergie als die Summe aus verschiedenen physikalisch klar voneinander unterscheidbaren Wechselwirkungen aufzufassen. Hierbei zeigte sich, dass es in vielen Fällen völlig ausreichend ist, lediglich disperse und polare Wechselwirkungskräfte für die Bestimmung der Grenzflächenenergie heranzuziehen. Für die Grenzflächenenergie zwischen einer festen Wand und einer mit ihr in Kontakt stehenden Flüssigkeit würde folglich

$$\gamma_{WF} \equiv \gamma_{WF}^d + \gamma_{WF}^p \quad (2.40)$$

gelten. Die dispersen Wechselwirkungskräfte – auch van der Waals'sche Kräfte genannt – haben ihre Ursache in einer temporär asymmetrischen Ladungsverteilung der die Atomkerne umgebenden Elektronenwolken und sind somit immer dann

gegenwärtig, wenn zwei Moleküle in Wechselwirkung treten. Die induzierten sowie die permanenten polaren Kräfte treten dahingegen nur bei bestimmten Molekülen auf. Sie sind auf eine unterschiedliche Elektronegativität der verschiedenen Atome eines Moleküls zurückzuführen [Israelachvili, 2003].

Fowkes nahm ferner an, dass zwischen den in Kontakt stehenden Phasen nur disperse mit dispersen und nur polare mit polaren Anteilen in Wechselwirkung treten werden. Interferierende Wechselwirkungen zwischen dispersen und polaren Komponenten schloss Fowkes grundsätzlich aus. Folglich ist die Adhäsionsarbeit die Summe aus einem dispersen und einem polaren Anteil. Im konkreten Fall einer festen Wand und einer mit ihr in Kontakt stehenden Flüssigkeit hieße das

$$W_{WF} \equiv W_{WF}^d + W_{WF}^p \quad . \quad (2.41)$$

Kombiniert man den Vorschlag von Fowkes (Gln. (2.41)) mit dem Ansatz nach Good und Girifalco (Gln. (2.38)) und setzt den Wechselwirkungsparameter Φ gleich 1, so würde

$$W_{WF} \equiv W_{WF}^d + W_{WF}^p = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^p \gamma_F^p} \right) \quad (2.42)$$

gelten. Verknüpft man weiterhin Gln. (2.42) mit der Young'schen Gleichung (Gln. (2.35)) und dem Dupré Ansatz für die Adhäsionsarbeit (Gln. (2.37)), so folgt

$$(1 + \cos \theta_F) \cdot \gamma_{FG} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^p \gamma_F^p} \right) \quad . \quad (2.43)$$

Die Oberflächenenergie eines Festkörpers kann somit aus den Kontaktwinkeln θ_F verschiedener Flüssigkeitstropfen mit dem zu untersuchenden Festkörper bestimmt werden. Um die beiden unbekanntenen Oberflächenenergieanteile γ_W^d und γ_W^p einer festen Wand zu bestimmen, benötigt man jedoch mindestens zwei voneinander unabhängig Gleichungen. Es müssen also mindestens zwei Kontaktwinkelmessungen

mit Flüssigkeiten möglichst unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden. Die dispersen und polaren Anteile γ_F^d und γ_F^p der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten sind in der Regel tabelliert oder können mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens [Krüss 2002] leicht ermittelt werden. Auf diese Weise lösten Owens und Wendt erstmals das entsprechende Gleichungssystem [Owens 1969]. Rabel dehnte die Messung auf mehrere Testflüssigkeiten aus und setzte eine Regressionsfunktion zur Bestimmung der Oberflächenenergieanteile von Festkörpern ein [Rabel 1971]. Seit her ist diese Methode unter den Namen Owens, Wendt, Rabel und Kaelble geläufig.

2.5.2 dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie

Eine Erweiterung der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble machte Chen [1997]. Er ergänzte den Vorschlag von Fowkes um einen hydroskopischen Anteil der Oberflächenenergie:

$$\gamma_{WF} \equiv \gamma_{WF}^d + \gamma_{WF}^p + \gamma_{WF}^h \quad (2.44)$$

Mit dem Oberflächenenergieanteil γ_{WF}^h sollten zusätzlich eventuell vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden. Chen ging ferner wie Fowkes von der Annahme aus, dass nur gleichartige Anteile zwischen den in Kontakt stehenden Phasen in Wechselwirkung treten können. Für die Adhäsionsarbeit des erweiterten Fowkes Ansatz gilt somit

$$W_{WF} \equiv W_{WF}^d + W_{WF}^p + W_{WF}^h \quad (2.45)$$

Kombiniert man wie zuvor Gln. (2.45) mit Gln. (2.38) und setzt den Wechselwirkungsparameter Φ gleich 1, so folgt

$$W_{WF} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^p \gamma_F^p} + \sqrt{\gamma_W^h \gamma_F^h} \right) \quad (2.46)$$

und durch Verknüpfung mit Gln. (2.35) erhält man letztendlich

$$(1 + \cos \theta_F) \cdot \gamma_{FG} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^p \gamma_F^p} + \sqrt{\gamma_W^h \gamma_F^h} \right) . \quad (2.47)$$

Im erweiterten Fowkes Modell benötigt man daher mindestens drei voneinander unabhängige Gleichungen um die unbekanntenen Oberflächenenergieanteile γ_W^d , γ_W^p und γ_W^h der festen Wand zu bestimmen. Es müssen hierfür mindestens drei Kontaktwinkelmessungen mit Flüssigkeiten möglichst unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden.

2.5.3 dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie

Ein ganz andersartiges Modell der Oberflächenenergie – ebenfalls auf Basis des Ansatzes von Fowkes – entwickelte van Oss [1995]. Bei seinem Modell werden neben den Dispersionskräften zwei zusätzliche Anteile aus Oberflächenreaktionen berücksichtigt. Diese zusätzlichen Oberflächenenergieanteile nannte van Oss: „acid“ und „base“; in Anlehnung an die Säure/Basen-Reaktion nach Lewis [Atkins, 2002]. Die Grenzflächenenergie zwischen einer festen Wand und der mit ihr in Kontakt stehenden Flüssigkeit definierte van Oss wie folgt:

$$\gamma_{WF} \equiv \gamma_{WF}^d + \gamma_{WF}^{AB} . \quad (2.48)$$

van Oss widersprach allerdings in seinem Modell der Vorstellung, dass nur gleichartige Kräfte miteinander wechselwirkten. Im Gegenteil, in seinem Säure/Basen-Modell kommt es insbesondere zwischen gegensätzlichen Oberflächenenergieanteilen zur Interaktion, d. h. Säure-Anteile γ_W^- reagieren nur auf Basen-Anteilen γ_W^+ und umgekehrt. Lediglich Dispersionskräfte betrachtete er weiterhin als unabhängig. Überträgt man diesen Gedanken auf die Adhäsionsarbeit und setzt den Wechselwirkungsparameter Φ wiederum gleich 1, so gilt

$$W_{WF} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^- \gamma_F^+} + \sqrt{\gamma_W^+ \gamma_F^-} \right), \quad (2.49)$$

woraus durch Verknüpfung mit Gln. (2.35) letztendlich

$$(1 + \cos \Theta_F) \cdot \gamma_{FG} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_W^d \gamma_F^d} + \sqrt{\gamma_W^- \gamma_F^+} + \sqrt{\gamma_W^+ \gamma_F^-} \right) \quad (2.49)$$

folgt. Im Oberflächenenergiemodell nach van Oss benötigt man – wie beim erweiterten Fowkes-Modell – mindestens drei voneinander unabhängige Gleichungen um die unbekanntenen Oberflächenenergieanteile γ_W^d , γ_W^+ und γ_W^- der festen Wand zu bestimmen. Es müssen auch hier mindestens drei Kontaktwinkelmessungen mit Flüssigkeiten möglichst unterschiedlicher acid/base-Eigenschaften durchgeführt werden.

2.6 Bestimmung der Grenzflächenenergie

Um eine Aussage über die wirksame Adhäsionsarbeit W_{ij} zwischen einer Phase i und einer Phase j machen zu können, wird laut Gln. (2.37) zusätzlich zu den Oberflächenspannungen γ_i und γ_j der beiden genannten Phasen i und j die Grenzflächen­spannung γ_{ij} benötigt. Diese kann zum einen mit Hilfe des sogenannten Wechsel­wirkungsparameter Φ bestimmt werden, siehe Gln. (2.39), zum andern aus der Young' schen Gln. (2.35) in Kombination mit den empirischen bzw. halb-empirischen Ansätzen Gln. (2.43), (2.47) und (2.49). Wendet man letztere an, folgt unter Berücksichtigung des Modells von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} \right) . \quad (2.50)$$

Setzt man dahingegen das erweiterte Fowkes Modell nach Chen an, so gilt für die Grenzflächenspannung

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} + \sqrt{\gamma_i^h \gamma_j^h} \right) \quad (2.51)$$

und mit dem Ansatz von van Oss wird

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^d + \gamma_{ij}^{AB} \quad (2.52)$$

$$= \left(\sqrt{\gamma_i^d} - \sqrt{\gamma_j^d} \right)^2 + 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+} + \sqrt{\gamma_j^- \gamma_j^+} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \quad (2.53)$$

aufgrund der Kreuzkorrelationen zwischen den acid-Anteilen und den base-Anteilen [van Oss, 1995].

3 Versuchsaufbau und -durchführung

3.1 Versuchsanlage

Die am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart vorhandene Fouling-Versuchsanlage [Helalizadeh, 2000], wurde für die vorliegende Untersuchung um zwei Messstrecken für Ablagerungsexperimente an ebenen Flächen erweitert. Ein Anlagenschema des erweiterten Versuchsaufbaus ist in Abb. 3.1 zu sehen.

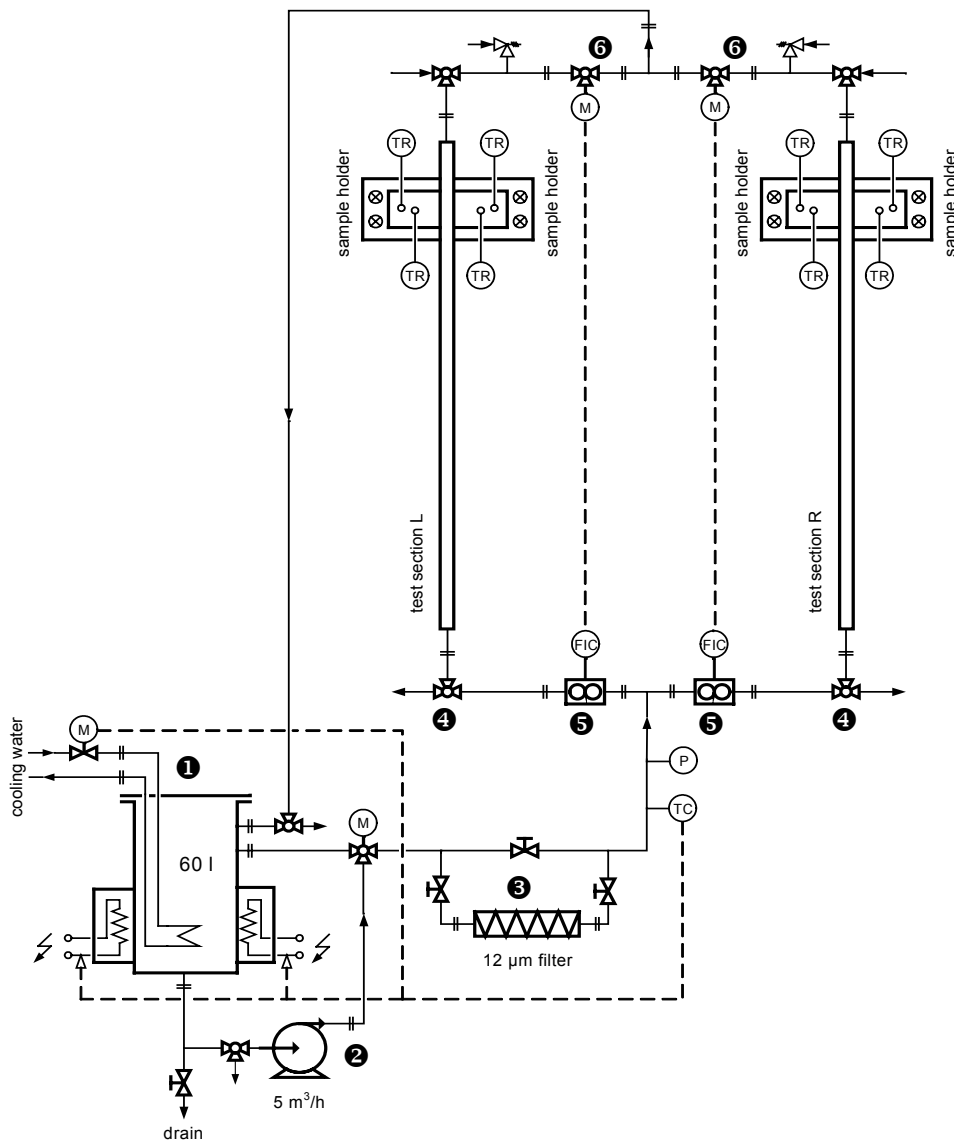


Abbildung 3.1: Anlagenschema der erweiterten Versuchsanlage (ohne Ringspalt- und Wirbelschicht-Messstrecken)

Die wässrige CaSO_4 -Lösung wird im Tank ❶ vorgelegt und über drei elektrische Heizbänder sowie eine Kühlschlange auf Vorlauftemperatur gehalten. Hierzu werden die Bandheizer mittels Zeitpunktreglung zu- bzw. abgeschaltet und die Kühlung, welche vom universitären Hauskühlnetz gespeist wird, über ein elektronisch angesteuertes Hubregelventil und einen PID-Regler geregelt. Die maximale Regelabweichung betrug dabei weniger als $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von mehr als 155 Stunden. Mittels Radialpumpe ❷ wird dann das die Ablagerungen bildende Versuchsfluid zunächst durch einen $12 \text{ }\mu\text{m}$ Filter ❸ gepumpt und trennt sich anschließend in zwei gleich große Teilströme. Jeweils ein Teilstrom fließt durch die linke, der andere durch die rechte Messstrecke. Der Übergang vom kreisrunden Vorlaufrohr zum rechteckigen Strömungskanal der Messstrecken und von diesem zurück zum Rücklaufrohr wurde mit Hilfe eines kontinuierlichen Rund/Rechteck-Rohrübergangsstück realisiert [Davis, 1991]. Zudem war im jeweiligen Vorlaufrohr ein dreiteiliger statischer Mischer installiert, um einen eventuellen Drall hervorgerufen durch die 90° Umlenkung im Kugelhahn ❹ auszugleichen. Die Volumenströme der beiden Teilströme werden von zwei magnetisch-induktiven Strömungsmessern ❺ getrennt erfasst und mittels PID-Reglern und zwei elektrisch angesteuerten Kugelventilen ❻ auf $\pm 0,0031 \text{ l/s}$ konstant gehalten. Nachdem das Versuchsfluid die beiden Messstrecken durchströmt hat, fließt es zurück in den Tank ❶ und wird fortlaufend umgepumpt. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit bei Betrieb beider Messstrecken beträgt $1,23 \text{ m/s}$, was einer Reynoldszahl von rund 58.000 entspricht. Als charakteristische Länge wurde dabei die doppelte Spalthöhe [Gnielinski, 2002] und eine Fluidtemperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ angesetzt. Ist nur eine Messstrecke im Einsatz können Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu $1,81 \text{ m/s}$ im Strömungskanal erreicht werden, was einer Reynoldszahl von 85.000 unter o. g. Bedingungen entspricht.

Die erweiterte Versuchsanlage ist weitgehend computergesteuert und erlaubt einen vollautomatischen Betrieb. Alle Messdaten werden elektronisch erfasst und in einer Ausgabedatei protokolliert. Das Anlagensteuerungs- und Messdatenerfassungsprogramm wurde in der graphischen Programmiersprache VEE Pro 6.0 von Agilent Technologies geschrieben. Die Auswertung der Messdaten erfolgte auf einem separaten PC mittels MS Excel 2000.

Um eventuell zu einem späteren Zeitpunkt auch Reinigungsuntersuchungen durchführen zu können, wurde die gesamte Anlage aus Edelstahl gefertigt. Lediglich die Anschlüsse zur Radialpumpe sind aus EPDM-Schläuchen. Ansonsten wurde als Dichtungsmaterial ausschließlich VITON eingesetzt.

3.2 Fouling-Messstrecke

3.2.1 Konstruktion der neuen Messstrecken

Um ebene Proben untersuchen zu können, wurden die neuen Fouling-Messstrecken mit rechteckigem Strömungsquerschnitt (Seitenverhältnis 3:1) und einer Querschnittsfläche eines kreisrunden 1“ Rohrs konzipiert. Die beiden neuen Messstrecken wurden, wie in Abb. 3.1 dargestellt, vertikal in die Versuchsanlage eingebaut und parallel betrieben. Um eine hydraulisch vollständig ausgebildete Strömung an den zu untersuchenden Oberflächen zu gewährleisten [Klein, 1981], wurden die oberflächenmodifizierten Proben in einem Abstand von 80 hydraulischen Durchmessern vom Eintritt stromabwärts jeweils an den beiden breiten Seiten einer Messstrecke montiert. Auf diese Weise konnten bei einem Versuchslauf insgesamt vier Proben gleichzeitig untersucht werden. Die Bezeichnung der Proben erfolgte von rechts nach links mit den Abkürzungen LL, LR, RL und RR. Jede Probe wurde einzeln in einem speziellen hierfür konzipierten Probenhalter mittels Unterdruck fixiert und dieser über sechs Stehbolzen an der Messstrecke befestigt.

In Abb. 3.2 ist die linke Versuchsmessstrecke im eingebauten Zustand zu sehen. Der Strömungskanal ist als Schraubkonstruktion ausgeführt, wobei zwei 3 mm starke Edelstahlbleche die linke und rechte Begrenzung und zwei Vollmaterialleisten (13 mm x 50 mm) die vordere und hintere Begrenzung des Strömungskanals ergaben. Das Rund/Rechteck-Rohrübergangsstück [Davis, 1991] zwischen Zulauf und eigentlicher Messstrecke wurde ebenfalls mittels Schraubverbindung am Strömungskanal befestigt. Da dieses mit Hilfe eines High-Speed-Cutting-Verfahren aus dem Vollen gefräst wurde, ist in Abb. 3.2 nur ein Edelstahlblock am oberen und unteren Ende der Messstrecke zu sehen. Die beiden Probenhalter sind in montiertem Zustand im oberen Teil der Versuchsmessstrecke zu erkennen.



Abbildung 3.2: Linke Versuchsmessstrecke in eingebautem Zustand

Um den inneren Aufbau der Probenhalterungen zu veranschaulichen sind in Abb. 3.7 zwei orthogonale Schnitte durch die neue Messstrecke in Höhe der Probenhalter dargestellt. Zum besseren Verständnis des verwendeten Messprinzips soll jedoch vorab

die eigentliche Versuchsprobe genauer betrachtet werden. Streng genommen besteht die in vorliegender Arbeit verwendete Probe lediglich aus einem $0,3\text{ mm}$ starkem Edelstahlblech der Größe $59\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, auf dessen Rückseite ein Kupferblock aufgelötet ist, siehe Abb. 3.3.

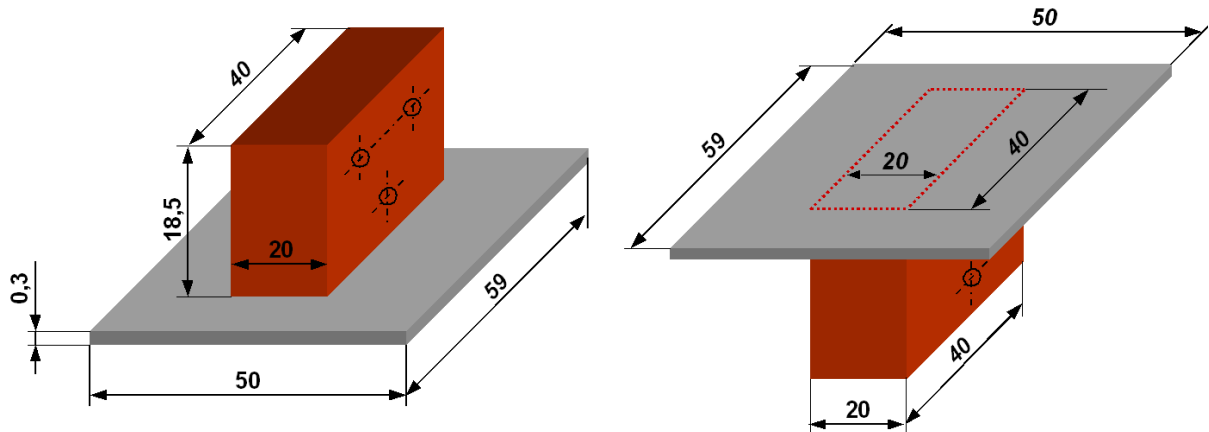


Abbildung 3.3: Probe bestehend aus Edelstahlblech und aufgelötetem Kupferblock

Der aufgelötete Kupferblock übernimmt zwei Aufgaben: Zum einen wird der der Strömung zugeführte Wärmestrom auf einer genau definierten Fläche, die in etwa der Grundfläche des Cu-Blocks ($40\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) entspricht, durch das Edelstahlblech auf das Fluid übertragen. Der Wärmestrom tangential zum Edelstahlblech kann aufgrund des geringen Querschnitts von maximal $0,3\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ weitgehend vernachlässigt werden. Zum andern besteht die Möglichkeit die übertragene Wärmestromdichte aus der Temperaturdifferenz zweier zur Probenoberfläche planparallelen Ebenen und der Wärmeleitfähigkeit des Kupfers zu bestimmen. Um Wärmeverluste vom Kupferblock zum Probenhalter zu minimieren ist zwischen beiden eine Vakuumpaltisolierung vorhanden, siehe Abb. 3.7. Das Vakuum hält zudem die Proben in ihrer Position. In Abb. 3.4 links ist der Probenhalter mit zentrisch eingebauter Probe zu sehen. Nachdem die Probe im Probenhalter fixiert wurde, wird dieser auf die 6 Stehbolzen in Abb. 3.4 rechts geschoben und an der Versuchsmessstrecke fixiert. Die Probe selbst ragt dabei in eine rechteckige Öffnung an der Messstrecke hinein.

Wie in Abb. 3.4 rechts zu sehen, schließt die Probenoberfläche fluchtend mit der Innenwand des Strömungskanal ab. Der dabei unvermeidliche Spalt zwischen Probenblech und Strömungskanal, siehe Abb. 3.7 – Schnitt A-A, wurde durch entsprechende Fertigungstoleranzen auf maximal $+0,05\text{ mm}$ an der Ober- und Unterkante begrenzt. Die Abdichtung der Probe erfolgt über eine eigens hierfür angefertigte Viton-Flachdichtung. Diese ist sehr deutlich in Abb. 3.4 rechts zu erkennen.

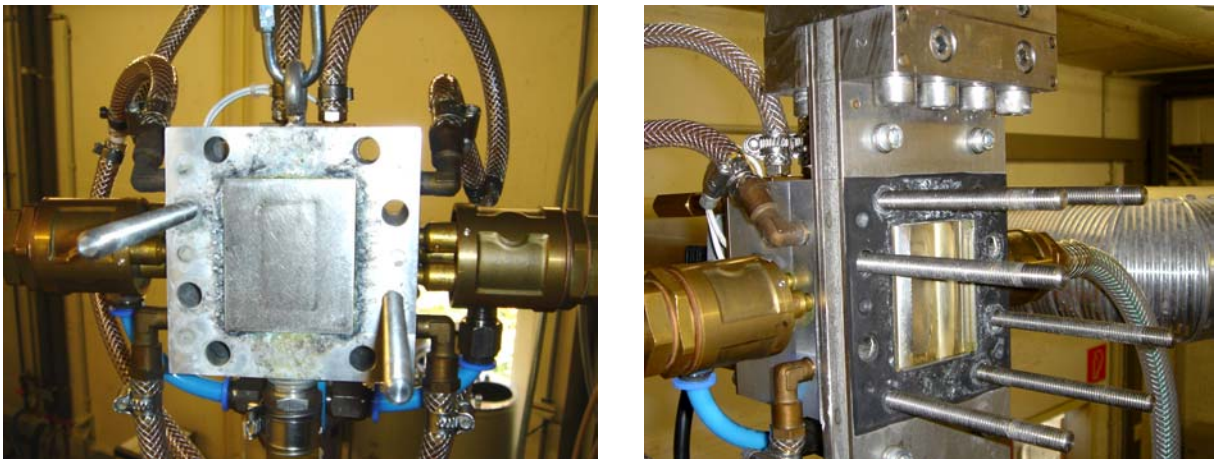


Abbildung 3.4: Links: Probenhalterung mit mittig eingebauter Probe / Rechts: Messstrecke mit rechteckiger Öffnung für fluchtende Einbringung der Probe und Montagebolzen zur Befestigung des Probenhalters

Die Probenbeheizung wurde mit Hilfe von jeweils zwei 450 W SPOTTY Zwillingsrohr-Infrarotstrahler der Firma Heraeus Noblelight, siehe Abb. 3.5, realisiert. Diese strahlen durch ein Sichtglas auf die Rückseite der jeweiligen Kupferböcke und heizen diese auf. Die dabei maximal erreichbare Wärmestromdichte an der Probenoberfläche beträgt bei voller Infrarot-Strahlerleistung 200.000 W/m^2 . Die verwendeten Heizstrahler sind auf ihrer Rückseite vergoldet, wodurch eine bessere Strahlungsausbeute gewährleistet ist. Um eine Überhitzung der rückseitig vergoldeten Heizstrahler zu verhindern, werden diese, wie in Abb. 3.7 angedeutet, mittels Druckluft angeblasen und dadurch gekühlt. Zusätzlich ist der Probenhalter wassergekühlt.

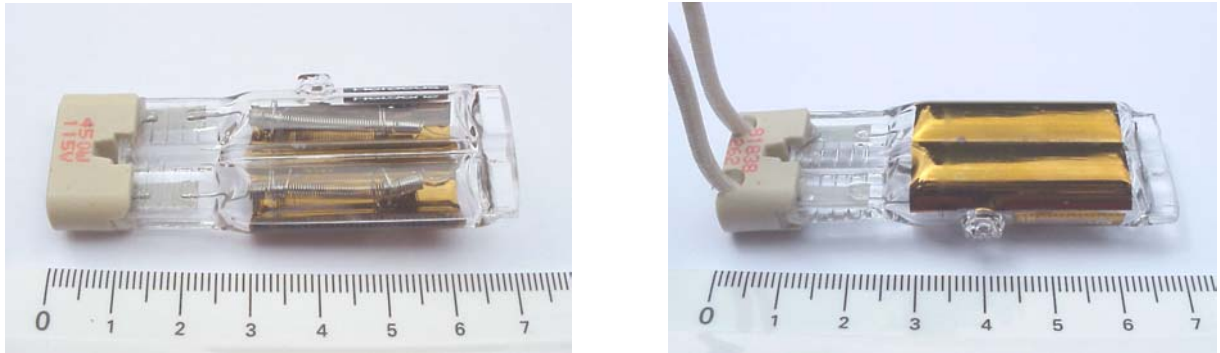


Abbildung 3.5: Vorder- und Rückseite der eingesetzten Infrarot-Stahler

In Abb. 3.6 sind der linke und rechte Probenhalter einer Versuchsmessstrecke in eingebautem Zustand abgebildet. An den Probenhaltern sind nicht nur die Thermo-element-Befestigungen montiert, über diverse Schläuche werden die Probenhalterungen auch mit den für den Betrieb der Messstrecke notwendigen Medien versorgt.

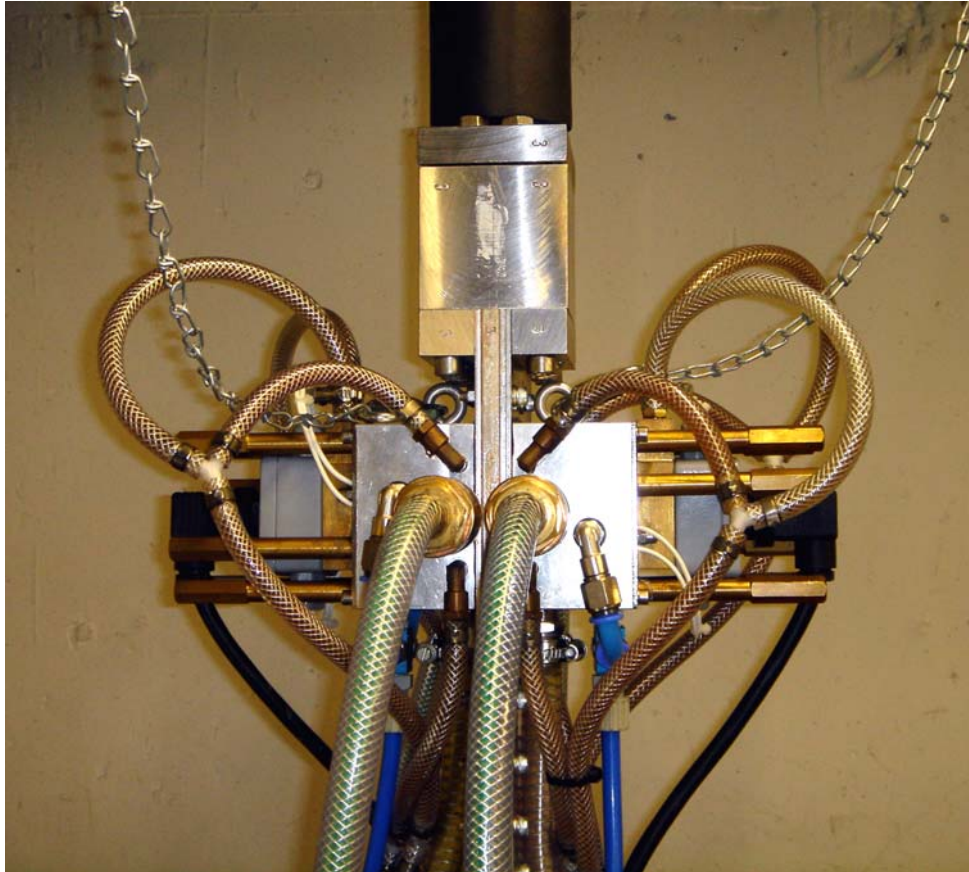


Abbildung 3.6: Linker und rechter Probenhalter in montiertem Zustand

Über die blauen Schläuche wird Druckluft zur Kühlung der Infrarot-Strahler zugeführt. In den grünen Schläuchen verlaufen die Thermoelement-Ausgleichsleitungen und in den braunen Schläuchen strömt Kühlwasser. Die schwarzen Leitungen sind Stromkabel für die elektrische Spannungsversorgung der Infrarot-Strahler und durch die nach unten gerichtete Druckleitung erfolgt der Anschluss an die Vakuumpumpe.

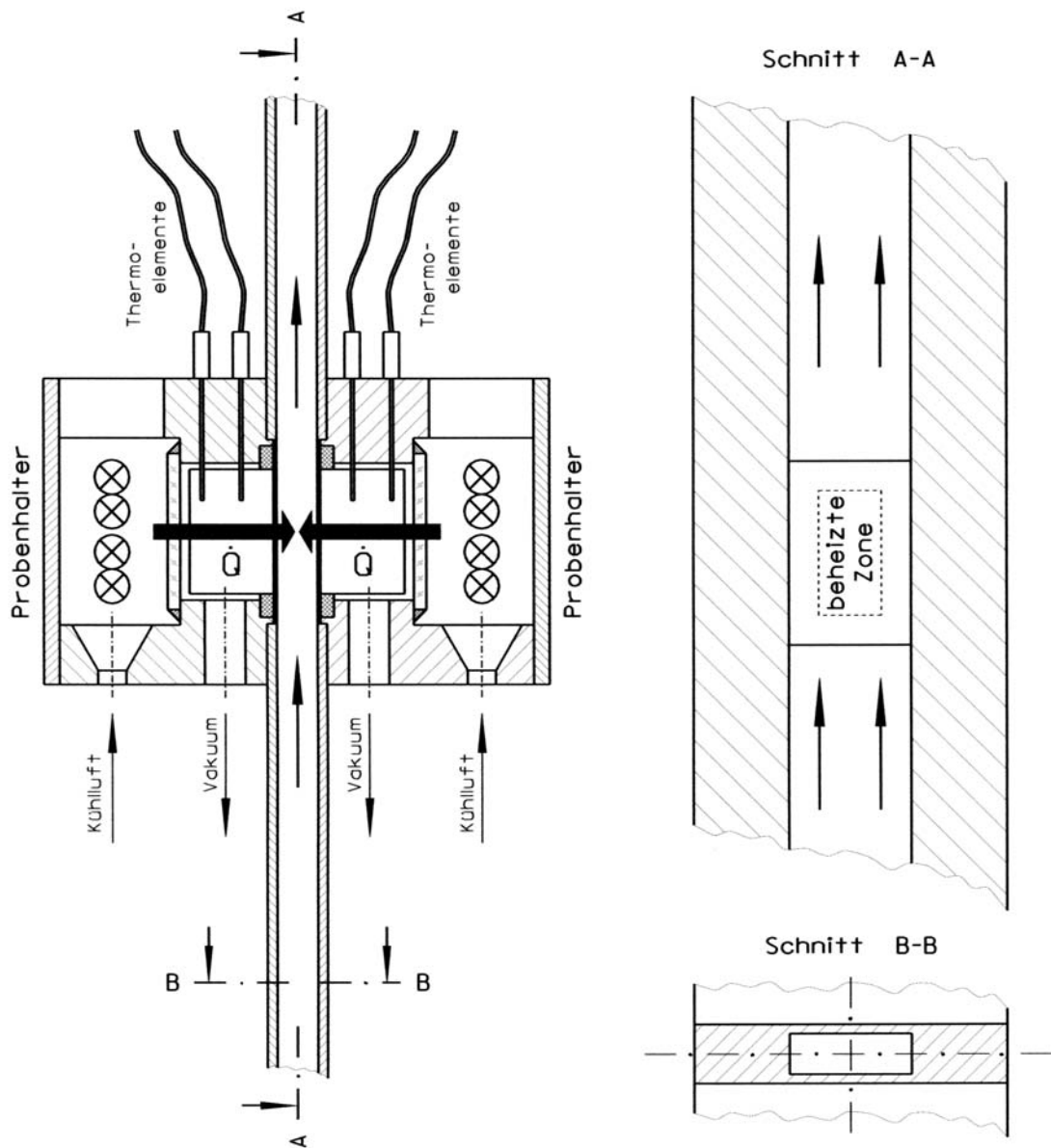


Abbildung 3.7: Zusammenbau von Probenhalter und Strömungskanal

3.2.2 Mess- und Regelungstechnik

Neben den in Kapitel 3.1 erwähnten Prozessgrößen wird zusätzlich die übertragene Wärmestromdichte aller vier Proben gemessen und fortlaufend mittels PID-Reglern und einem vierfach Dimmer auf einen konstanten Wert geregelt. Die maximale Abweichung vom Sollwert betrug dabei weniger als $\pm 4,8\%$. Die für die Wärmestrombestimmung benötigte Temperaturdifferenz wird mittels Thermoelementen gegen eine Eisreferenz gemessen. Eine direkte Messung der Temperaturdifferenz war aus messtechnischen Gründen nicht möglich. Der verwendete Messstellenumschalter erlaubte keine sequenzielle Messung von relativ und absolut Thermo- spannungen. Da jedoch für die Bestimmung der Wandtemperatur zusätzlich die absolute Temperatur der wandnahen Thermoelemente benötigt wird, siehe Kapitel 3.2.3, mussten alle im Kupferblock gemessenen Temperaturen einheitlich gegen Eis ermittelt werden. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit ragen pro Messebene drei Thermoelemente in entsprechende Bohrungen am Kupferblock. In Abb. 3.7 ist nur das jeweils mittlere Thermoelement dargestellt. Für die Auswertung werden die drei gemessenen Temperaturen einer Messebene arithmetisch gemittelt. Sollte ein Thermoelement eine ungewöhnlich große Abweichung vom Mittelwert aufweisen, wird dessen Temperatur bei der Bestimmung der Wärmestromdichte nicht berücksichtigt.

3.2.3 Wärmeübertragung

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizient α und der Wärmeleitfähigkeit s/λ , welche für die nachfolgende Ermittlung der Wandtemperatur der wärmeübertragenden Oberfläche notwendig sind, wird üblicherweise das Wilson-Plot Verfahrens herangezogen [Rohsenow, 1998]. Hierzu ist – insbesondere im vorliegenden Fall – eine genaue Kenntnis der übertragenen Wärmestromdichte wichtig.

3.2.3.1 Kalibrieren der Wärmestromdichte-Messung

Um die Genauigkeit der Wärmestromerfassung zu verbessern, wurde diese in einer speziell hierfür konzipierten Messapparatur kalibriert. Die Kalibriervorrichtung besteht aus einem Siedebehälter, siehe Abb. 3.8, in dem durch Wärmezufuhr demineralisier-

tes Wasser verdampft. Der sich bildende Dampf wird abgezogen und anschließend vollständig kondensiert.

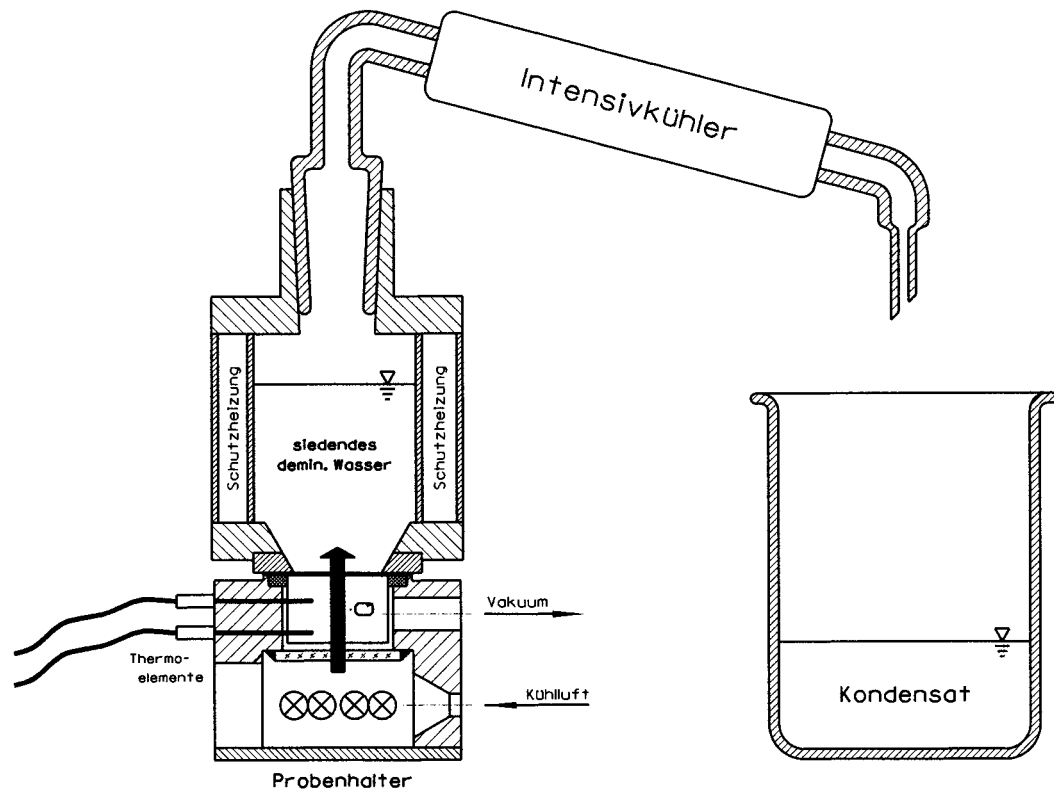


Abbildung 3.8: Kalibriervorrichtung für Wärmestromdichte-Messung

Aus der Kondensatmenge m_{kond} und der für deren Verdampfung benötigten Zeit Δt sowie der Verdampfungsenthalpie Δh_v des Wassers kann der zugeführte Wärmestrom

$$\dot{Q} = \frac{m_{kond} \cdot \Delta h_v}{\Delta t} \quad (3.1)$$

zeitlich gemittelt bestimmt werden. Da dieser Wärmestrom von den Infrarot-Strahlern durch den Kupferblock und das Edelstahl-Probenblech in den Siedebehälter fließt

und die Querschnittsfläche des Kupferblocks konstant ist, muss für den Temperaturabfall im Kupfer

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial s} = \frac{\dot{Q}}{\lambda_{Cu} \cdot A} \quad (3.2)$$

gelten. Die im Kupferblock gemessene Temperaturdifferenz ist somit direkt proportional zu dem in den Siedebehälter fließenden Wärmestrom. Fasst man die Wärmeleitfähigkeit λ_{Cu} und den Abstand von 12,5 mm zwischen den Messebenen zu einem Wärmeleitwiderstand R_{Cu} zusammen und führt die Kalibrierung mit verschiedenen Proben durch, so erhält man einen gemittelten Wert von $R_{Cu} = 0,1223 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ bei einer Genauigkeit von $\pm 1,6 \%$ [Wintterle, 2003]. Um sicherzustellen, dass dieselben thermischen Verhältnisse wie in der neuen Messstrecke vorliegen, wurden die Proben auch für die Kalibrierung in einem äquivalenten Probenhalter montiert. Somit ist gewährleistet, dass im ermittelten Wärmeleitwiderstand R_{Cu} fertigungsbedingte Unsicherheiten, Materialinhomogenitäten und die Kontaktwiderstände der Thermoelemente in ihren Bohrungen mit enthalten sind.

3.2.3.2 Wärmeübergangskoeffizient

Aufgrund der konstruktiven Gestaltung der neuen Messstrecken kann mit hoher Wahrscheinlichkeit im Bereich der beheizten Proben von einer hydraulisch vollständig ausgebildeten Strömung ausgegangen werden. Betrachtet man allerdings die thermischen Verhältnisse im Bereich der beheizten Proben, so ist mit einer thermischen Einlaufströmung zu rechnen. Der Wärmeübergang erfolgt – in Strömungsrichtung gesehen – lediglich über eine Strecke von 40 mm. Entlang dieser relativ kurzen Strecke kann sich noch kein ausgebildetes Temperaturfeld aufbauen. Aus diesem Grund muss bei der Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten der thermische Einlauf berücksichtigt werden.

Der Wärmeübergang in einem kreisrunden Rohr kann mit Hilfe der Korrelation von Dittus und Boelter [Incropera, 2002] für beheizte Flächen

$$Nu_{Rohr} = 0,012 \left(Re^{0,87} - 280 \right) \cdot Pr^{0,4} \quad (3.3)$$

bestimmt werden. Da die neue Messstrecke aber keinen kreisrunden, sondern einen rechteckigen Strömungsquerschnitt aufweist, ist bei der Bestimmung der Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu} \quad (3.4)$$

eine charakteristische Länge von

$$d_h = 2 \cdot s \quad (3.5)$$

einzusetzen [Gnielinski, 2002]. Um ferner den thermischen Einlauf bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizient zu berücksichtigen, muss Gln. 3.3 zusätzlich mit Hilfe der Korrekturfunktion [Rohsenow, 1998]

$$\frac{Nu_m}{Nu_{Rohr}} = 1 + \frac{0,68 + \frac{3000}{Re^{0,81}}}{\left(\frac{x}{d_h} \right)^{0,9} \cdot Pr^{\left(\frac{1}{6} \right)}} \quad (3.6)$$

berichtigt werden. In Gln. (3.6) ist x die Länge des thermischen Einlaufs.

3.2.4 Bestimmung der Wandtemperatur

Zur Bestimmung der Wandtemperatur wird zusätzlich zur Wärmestromdichte der Wärmeleitwiderstand bzw. der Wert s/λ zwischen den wandnahen Thermoelementen und der Probenoberfläche benötigt. Insbesondere die Wärmeleitfähigkeit λ der Reihenschaltung Edelstahlblech, Lötung und Kupfer kann man theoretisch nur mit grossen Unsicherheiten abschätzen. Aus diesem Grund wurde hier das Wilson-Plot Verfahren [Rohsenow, 1998] zur experimentellen Bestimmung des s/λ Werts angewandt. Im vorliegenden Fall wird die Wärme durch Wärmeleitung und Konvektion in das strömende Fluid transportiert. Aus diesem Grund musste der Wilson-Plot leicht modifiziert werden. Betrachten wir den Wärmedurchgang zwischen Fluid und wandnahen Thermoelementen, siehe Abb. 3.7, so gilt für den Wärmedurchgangskoeffizienten

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha} + \frac{s}{\lambda} \quad (3.7)$$

unter der Voraussetzung, dass die Fläche durch die die übertragene Wärme fliesst konstant ist. Bildet man den Grenzübergang $w \rightarrow \infty$, so strebt $Re \rightarrow \infty$ und $Nu \rightarrow \infty$ und damit auch $\alpha \rightarrow \infty$. Dies hat zur Folge, dass

$$\lim_{w \rightarrow \infty} \frac{1}{k} = \frac{s}{\lambda} \quad (3.8)$$

ist. Trägt man also den reziproken Wärmedurchgangskoeffizienten über der reziproken – nach Gln. 3.6 berechneten – Nusselt-Zahl $1/Nu$ auf, so entspricht der Übergang $w \rightarrow \infty$ genau dem Ordinatenabschnitt, wie in Abb. 3.9 dargestellt.

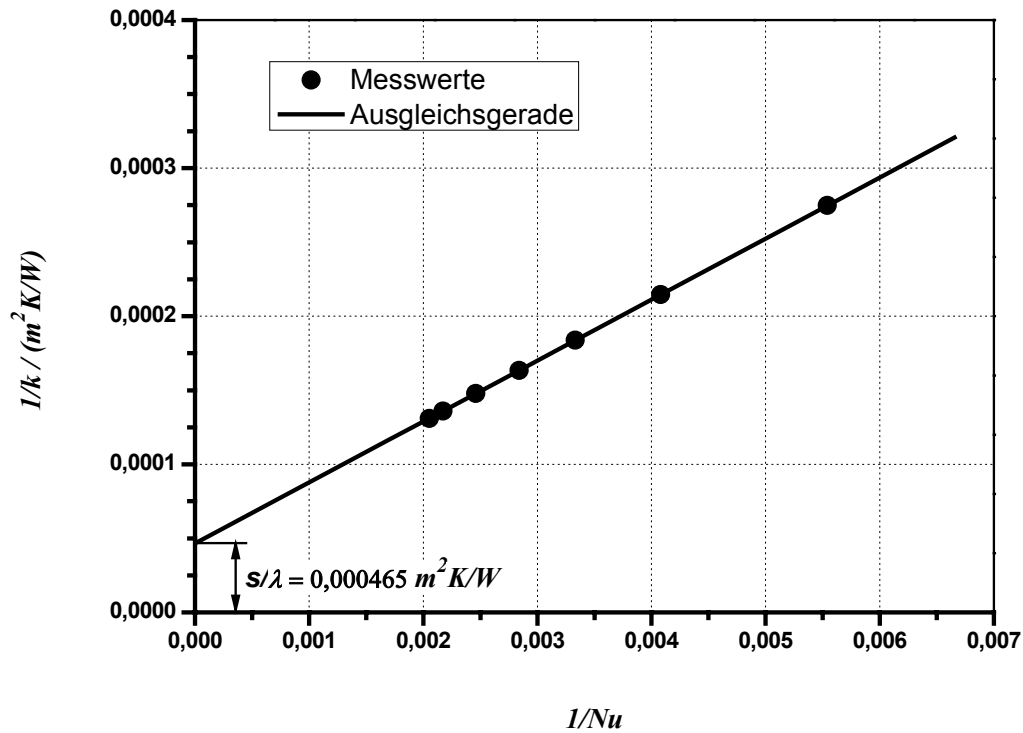


Abbildung 3.9: Bestimmung des λ/s -Korrekturwerts zwischen Probenoberfläche und wandnahen Thermoelementen mit Hilfe des Wilson-Plot-Verfahrens

Auf diese Weise kann mit Hilfe des Wilson-Plot Verfahrens der Wert λ/s zwischen den wandnahen Thermoelementen und der Probenoberfläche graphisch ermittelt werden. Er betrug im vorliegenden Fall $21.520,4 W/m^2K$.

3.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgte immer in der gleichen Reihenfolge. Zuerst wurden die einzelnen Proben oberflächenmodifiziert, dann geschliffen und gereinigt, und anschließend in die Messstrecken eingebaut. Danach wurde das Versuchsfluid angesetzt und auf Vorlauftemperatur erwärmt. Nachdem diese vorbereitenden Arbeiten erledigt waren, wurde die Anlage zunächst mit demineralisiertem Wasser hochgefahren und auf Betriebsbedingungen gebracht. Sobald diese erreicht waren, konnte über das Anlagensteuerungsprogramm eine Feinjustage der vier Wandtemperaturen auf $\Delta\vartheta < \pm 0,3 \text{ K}$ durch Sollwert-Variation der entsprechenden Wärmestromdichten erfolgen. Waren alle Wandtemperaturen und die restlichen Versuchsbedingungen über mehr als 2 Stunden stabil, so wurde die Anlage heruntergefahren, das demineralisierte Wasser abgelassen und durch die Versuchsflüssigkeit ersetzt. Sodann konnte der eigentliche Fouling-Versuch starten. Die Anlage wurde wieder hochgefahren und solange auf konstante Betriebsbedingungen gehalten, bis sich die ersten Ablagerungen durch eine charakteristische Erhöhung der Wandtemperatur zeigten. Je nach Versuchsbedingungen und CaSO_4 Konzentration betrug die Zeit vom Versuchsstart bis zum Fouling-Beginn zwischen einigen Minuten und mehreren Tagen. Sobald die Wandtemperatur einer Probe den ursprünglichen Wert bei sauberer Oberfläche um mehr als 25 % überstieg, wurde die dazugehörige Beheizung abgeschaltet. Nachdem alle Beheizungslampen ausgeschaltet waren, fuhr das Anlagensteuerungsprogramm die Anlage automatisch herunter und speicherte alle erfassten Messdaten in einer Ausgabedatei. Die Auswertung der gespeicherten Daten erfolgte danach auf einem separaten PC mit Hilfe von Microsoft EXCEL 2000.

3.3.1 Proben-Vorbereitung

3.3.1.1 Ionenimplantierung

Um die Materialzusammensetzung der untersuchten Oberflächen gezielt zu verändern, wurden mehrere Proben mit Fluor-, Sauerstoff-, Wasserstoff- bzw. Neon-

Ionen implantiert. Die Implantationsdosis war in allen Fällen $5 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm² und als Grundwerkstoff wurde kaltgewalzter Edelstahl 1.4301 verwendet. Die Implantationsenergie wurde jeweils so gewählt, dass sich für alle implantierten Elemente dasselbe Konzentrationsprofil im Probenmaterial ergab. Hierzu wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms TRIM⁴ (Transport of Ions in Matter) die Ionenverteilung senkrecht zur Werkstoffoberfläche vorausberechnet. Durch iterative Variierung der Implantationsenergie konnte trotz unterschiedlicher Eigenschaften der untersuchten Ionen eine äquivalente Verteilung des implantierten Material im Probenwerkstoff erreicht werden. Die auf diese Weise ermittelten Implantationsenergien sind für die einzelnen Element in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Implantierungsenergie und -dosis der untersuchten Ionenimplantierungen

Ion	Energie	Dosis
	keV	Ionen/cm ²
Fluor	186,00	$5 \cdot 10^{16}$
Sauerstoff	176,40	$5 \cdot 10^{16}$
Wasserstoff	29,40	$5 \cdot 10^{16}$
Neon	200,00	$5 \cdot 10^{16}$

In Abb. 3.10 ist das Konzentrationsprofil des implantierten Fluors repräsentativ für alle anderen Ionen dargestellt. Das berechnete Konzentrationsmaximum liegt bei ca. 171,8 nm unterhalb der Oberfläche.

⁴ Berechnungen wurden mit SRIM-2003 Version 20 durchgeführt (www.SRIM.org).

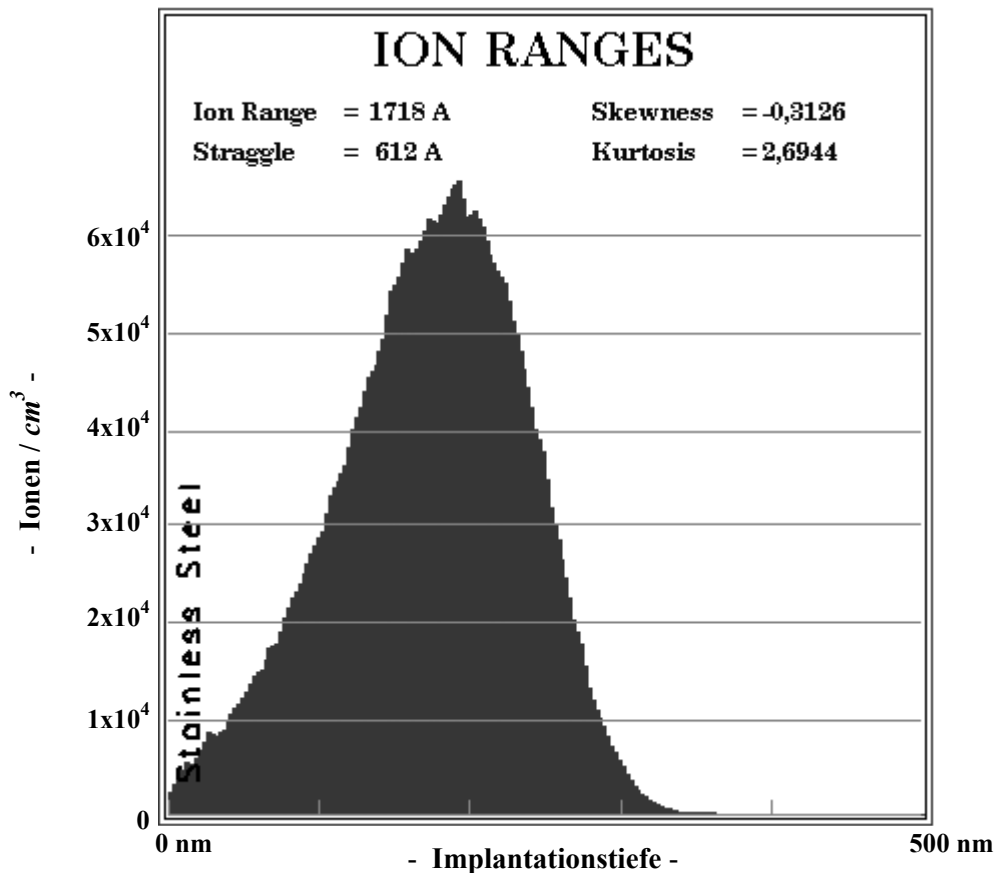


Abbildung 3.10: Mit Simulationsprogramm SRIM berechnetes Konzentrationsprofil von Fluor-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

Ob die tatsächliche Ionenverteilung auch letztendlich mit der berechneten übereinstimmt, wurde mit Hilfe der Auger Elektronen Spektroskopie (AES) nachgewiesen [Gauglitz, 2003]. Die AES erfasst jedoch nur wenige Atomlagen der Substratoberfläche, deshalb musste, um eine Aussage über die Eindringtiefe und den Verlauf der Ionenimplantationen zu erhalten, ein Tiefenprofil erstellt werden. D. h. es wurden sukzessive Oberflächenlagen abgetragen, um dann die Zusammensetzung der nunmehr neu freigelegten Werkstoffebene analysiert zu können. Das AES-Tiefenprofil der mit Fluor implantierten Probe ist in Abb. 3.11 zu sehen. Wie sich zeigte, entsprach das gemessene Konzentrationsprofil in etwa dem berechneten. Insbesondere die Lage des Konzentrationsmaximums stimmte weitgehend überein. Eine absolut exakte Übereinstimmung der verschiedenen Ionenverteilungen ist jedoch aufgrund

der Statistik des Implantationsprozess auch nicht zu erwarten. Eine Gegenüberstellung aller berechneten Ionenverteilungen ist in Anhang 9.1 zu finden.

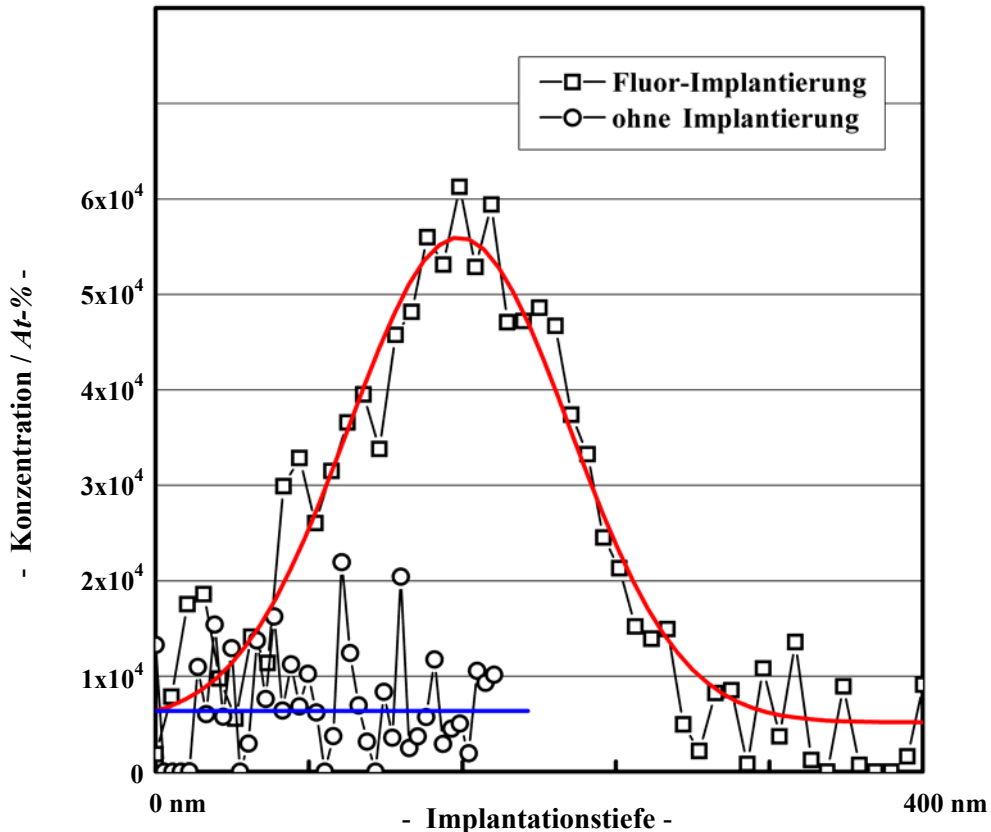


Abbildung 3.11: AES Konzentrationsprofil von Fluor-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

3.3.1.2 Schleifen der Probenoberfläche

Alle untersuchten Proben wurden mittels Doppelrotationsschleifverfahren und Superfinishing-Schleifpads der Korngröße $30\ \mu\text{m}$ oberflächenbearbeitet. Das entspricht einem Schleifgrad von A40 nach ANSI. In einer eigens hierfür angefertigten Schleifvorrichtung, siehe Abb. 3.12, konnten bis zu acht Proben in einem Arbeitsgang bearbeitet werden. Dabei ergab sich eine Oberflächenstruktur, die dem Schleifbild des Feinziehschleifen nach DIN 4761, siehe Anhang 9.2, entsprach.

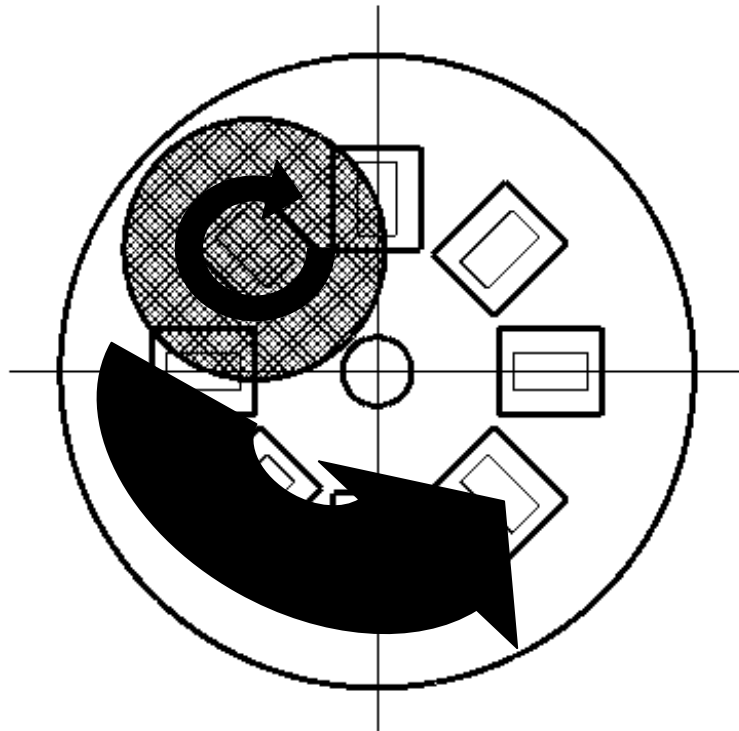


Abbildung 3.12: Schleifvorrichtung für bis zu 8 Proben und Bewegungsrichtung der Schleifplatte beim verwendeten Doppelrotationsschleifverfahren

Der Schleifvorgang erfolgte bei den ionenimplantierten Proben nach der Implantation und bei den plasmabehandelten Proben vor dem Plasma-Prozess. Auch die unbehandelten Vergleichsproben wurden mit demselben Schleifverfahren oberflächenbearbeitet. Auf diese Weise war gewährleistet, dass alle untersuchten Proben – bis auf die plasmabehandelten Oberflächen – die gleiche statistische Rauigkeitsverteilung aufweisen und ein verändertes Fouling-Verhalten nur durch die Oberflächenchemie verursacht werden konnte.

Bleibt noch zu klären, ob durch den Schleifvorgang die oberflächlichen Implantationsschichten nicht wieder entfernt wurden. In Abb. 3.13 ist eine Gegenüberstellung der AES-Tiefenprofile der mit Fluor implantierten Probe vor und nach dem Schleifprozess zu sehen.

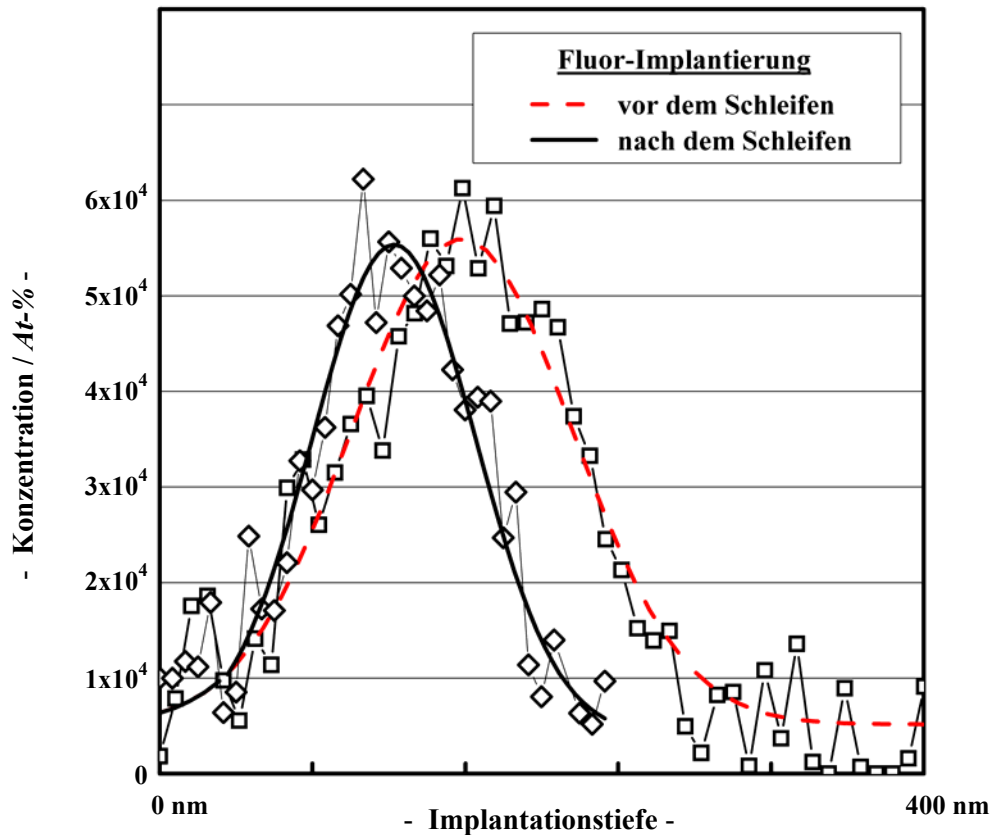


Abbildung 3.13: AES Konzentrationsprofil von Fluor-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche vor und nach dem Schleifprozess

Auf Grund des Materialabtrags beim Schleifen hat sich das Konzentrationsprofil der implantierten Ionen zwar zur Probenoberfläche hin verschoben, anhand der AES-Tiefenprofile in Abb. 3.13 konnte jedoch eindeutig nachgewiesen werden, dass sich an der ursprünglichen Form der Ionenverteilung vor und nach dem Schleifvorgang nur wenig geändert hat. Eventuell auftretende Veränderungen im Verlauf der Ionenkonzentration senkrecht zur Probenoberfläche wurden überwiegend durch thermische Diffusion der implantierten Ionen im Grundmaterial aufgrund des Wärmeintrags beim Schleifen verursacht.

3.3.1.3 Plasma-Behandlung

Zur Bestimmung des Einflusses der Mikrorauigkeit und von Oberflächenoxidschichten, wurden die einheitlich geschliffenen Edelstahl-Proben nach dem Schleifvorgang mit Hilfe eines Argon- bzw. Sauerstoff-Plasma nachbehandelt. Hierbei kam ein HF-Plasma (Betriebsfrequenz: 13,56 MHz) mit den Prozessgas Argon 4.8 bzw. Sauerstoff 4.5 zum Einsatz. Die Prozessparameter sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Prozessparameter der Ar- und O-Plasma-Behandlung

Prozessparameter		Ar-Plasma	O-Plasma
Substrateistung	W	500	500
Prozessgas	$sccm$	80	75
Druck	10^{-6} bar	228	320
Bias (gemittelt)	V	400	400
Dauer	sec	600	600

Um eine thermisch induzierte Oxidation der plasmabehandelten Proben mit dem Luftsauerstoff zu verhindern, wurde die Plasma-Kammer nach dem Reinigungsprozess auf einen Druck von 15 mbar mit Argon geflutet und über eine Zeit von 30 min im stationären Zustand gehalten. Die nach dem Plasmareinigungsprozess noch heißen Proben kühlten auf diese Weise bis auf Raumtemperatur ab, bevor sie entnommen wurden.

Bei der am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart zur Verfügung stehenden Plasma-Beschichtungsanlage handelt es sich um eine universale Sputter-/PlasmaCVD-Forschungsanlage. Mit dieser können sowohl Sputterschichten von bis zu zwei Targets als auch PlasmaCVD-Beschichtungen hergestellt werden. Die Beschichtungsprozesse können einzeln, aber auch in beliebiger Kombination gleichzeitig erfolgen. In vorliegender Untersuchung wurden mit o. g. Anlage allerdings nur die nachfolgend beschriebenen Plasma-Oberflächenbehand-

lungen durchgeführt, d. h. es erfolgte keine Beschichtung mit Fremdmaterial. Die einheitlich geschliffenen Proben wurden dazu in einen speziell hierfür konzipierten Probenhalter montiert und an der Substrathalterung in der Mitte der Vakuumkammer befestigt. In Abb. 3.14 ist links die frontale Ansicht der Plasma-Kammer mit drehbarer Substrathalterung und rechts ein typisches Argon-Plasma zu sehen.

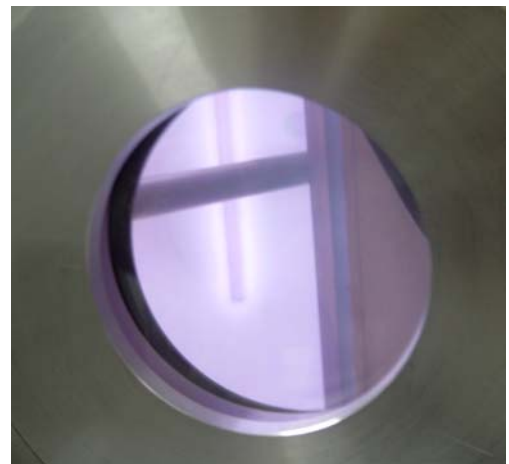
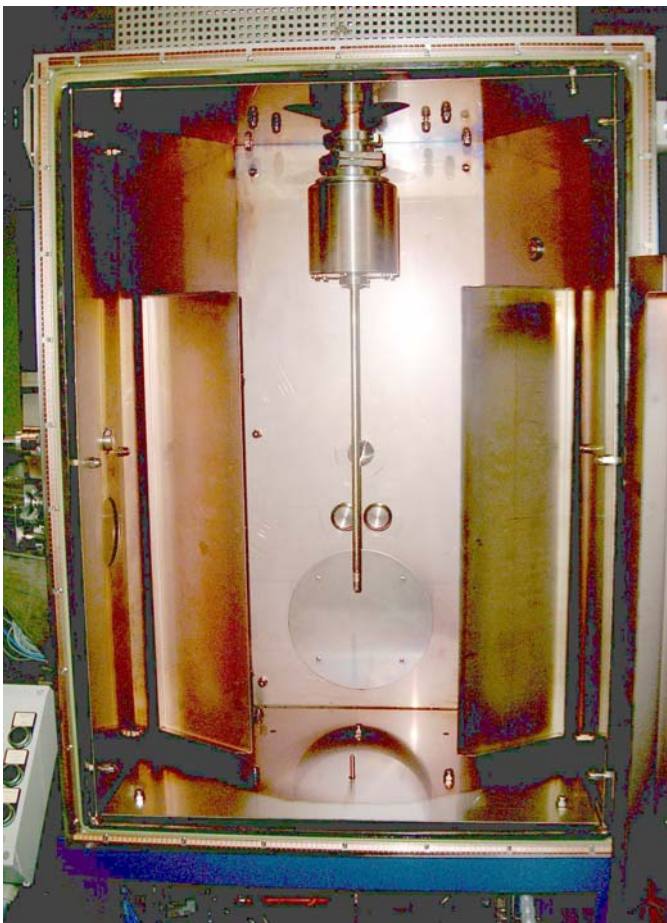


Abbildung 3.14: ITW Sputter-/PlasmaCVD-Anlage. Links: Ansicht der Vakuumkammer mit der drehbaren Substrathalterung in Kammermitte / Rechts: Argon-Plasma an der Substrathalterung

Jede der o. g. Plasma-Behandlungen wird mit hoher Wahrscheinlichkeit Veränderungen der Oberflächenrauigkeit – und seien diese auch nur im mikroskopischen

Maßstab – aufgrund der physikalischen Wechselwirkung der aufprallenden Argon- bzw. Sauerstoffionen mit den Atomen der Edelstahloberfläche zur Folge haben. Da die Plasma-Modifikationen nach dem einheitlichen Schleifen erfolgten, im Gegensatz zu den ionenimplantierten Proben, bei denen der Schleifvorgang nach dem Implantationsprozess stattfand, blieben die neuen Oberflächenstrukturen demzufolge auch unverändert erhalten. Auf die tatsächlich vorhandenen Oberflächenrauigkeiten wird im Folgenden in Kapitel 4.2 eingegangen. Im Fall der Sauerstoff-Plasma Behandlung kommt noch hinzu, dass es neben den Veränderungen in der Oberflächenrauigkeit zudem zu einer Intensivierung der oberflächlichen Oxidation kommt. Der Verlauf und die Dicke der durch die Plasma-Behandlung veränderten Oberflächenoxidschicht wurde deshalb mit Hilfe der GD-OES (Glow-Discharge Optical Spectroscopy) vermessen. In Abb. 3.15 sind die Sauerstoff-Tiefenprofile einer unbehandelten Oberfläche, einer im Sauerstoff-Plasma oberflächenmodifizierten Probe und einer Probe die mittels Argon Plasma gereinigt wurde wiedergegeben.

GD-OES ist im Gegensatz zu AES ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren. Durch ein fokussiertes Plasma wird fortlaufend Material abgetragen und in der Gasphase spektroskopisch analysiert. Nachteilig an diesem Verfahren ist, die mit größer werdenden Probentiefe sinkende Auflösung. Durch das fokussierte Plasma wird ein Krater in die Werkstoffoberfläche gebrannt. Je tiefer dieser Krater ist, desto mehr Materie wird während einer Messung von den Seitenflächen des Kraters abgetragen. Dieses vermischt sich in der Gasphase mit dem Werkstoff am Kratergrund und verfälscht dadurch das Messergebnis [Kenneth, 2003]. GD-OES ist allerdings insbesondere bei tiefen Schichtdicken das praktikablere Verfahren.

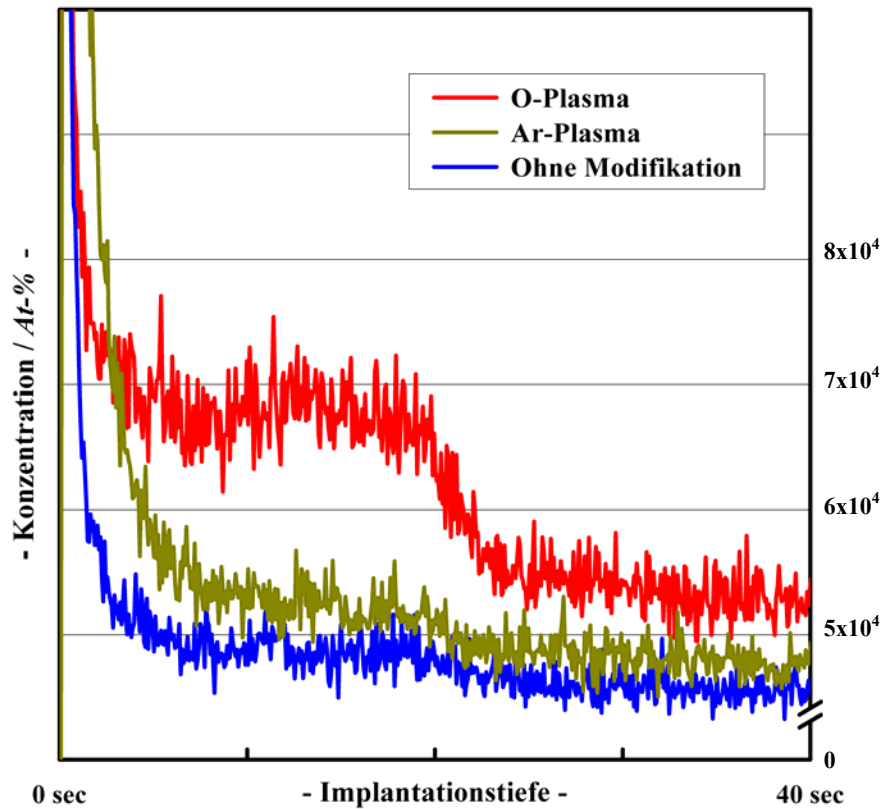


Abbildung 3.15: GD-OES Sauerstoff-Tiefenprofil senkrecht zur Probenoberfläche der plasmabehandelten Proben ($1 \text{ sec} \hat{=} 9,544 \text{ nm}$)

Sehr auffällig ist die deutliche Intensivierung der Oberflächenoxidation bis in größere Tiefen bei der Sauerstoff-Plasma Behandlung. Dahingegen unterscheiden sich die mit Argon-Plasma gereinigte Probe und eine unbehandelte Oberfläche nur unwesentlich. Die anfänglich ($t < 5 \text{ s}$) unendlich erscheinende Oxidationsschicht bei der mittels Ar-Plasma behandelten Oberfläche ist auf Einschwingerscheinungen beim Messvorgang zurückzuführen, die für GD-OES Messungen typisch sind.

3.3.1.4 Reinigung

Alle Proben wurden unmittelbar vor Einbau in die Messstrecken mindestens zweimal mit Toluol ($\geq 99,5\%$) und einem fusselfreien Papiertuch (KIMWIPES Lite) gereinigt. Waren bei der Sichtprobe noch Schlieren auf der Probenoberfläche zu erkennen, so wurde der Reinigungsvorgang solange wiederholt, bis eine optisch saubere Oberfläche vorlag.

3.3.2 Versuchsfluid

Um die Übersättigung in einem möglichst großen Bereich variieren zu können, wurde die untersuchte Calciumsulfat-Lösung durch Ionenreaktion der Salze NaSO_4 und $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung dargestellt. Die beiden Salze wurden hierzu in jeweils 23,5 Liter demineralisiertem Wasser separat gelöst und im Ultraschallbad homogenisiert. Der Ultraschall entfernte zudem eventuell im Wasser gelöste Gase. Danach wurden die beiden Lösungen in getrennten Behältern auf die geplante Vorlauf-temperatur erwärmt. Die Konzentrationen der wässrigen Calciumnitrat-Lösung und der wässrigen Natriumsulfat-Lösung wurde dabei so gewählt, dass sich nach dem Mischen die gewünschte CaSO_4 -Konzentration in der Versuchsflüssigkeit einstellte. Um eine möglichst gute Homogenität der Salzlösung zu gewährleisten, wurden die beiden Lösungen ca. 7 Stunden unter ständigem Rühren auf Vorlauf-temperatur gehalten. Es ist wichtig, die einzelnen Zeitabstände beim Ansetzen der Versuchsflüssigkeit immer gleich gross zu wählen, da ansonsten ein verändertes Kristallisationsverhalten eintreten kann [Nývlt, 1980].

Unmittelbar nach dem Mischen der beiden Salzlösungen wurde die Calciumkonzentration mit Hilfe der potentiometrischer EDTA-Titration [Midgley, 1990] bestimmt. Zudem wurde visuell überprüft, ob eine Trübung des Fouling-Fluid eintrat. Flüssigkeitstrübungen sind ein eindeutiges Zeichen für Ausfällungen. Diese traten vor allem bei sehr hohen Übersättigungen und hohen Vorlauf-temperaturen auf. Ist eine Trübung der Versuchsflüssigkeit eingetreten – selbst wenn diese nur vorübergehend vorlag – so musste der Versuch abgebrochen werden und eine neue Lösung angesetzt werden. Zusätzlich befand sich in der Versuchsanlage ein $12 \mu\text{m}$ Fein-

partikelfilter. Dieser entfernte feine, noch unsichtbare Kristalle aus der Fouling-Lösung, die sich während eines Betriebs in der Kernströmung unter Umständen gebildet haben könnten und verhinderte dadurch ein Überlagern von Partikel- und Kristallisationsfouling an den beheizten Flächen.

3.3.3 Versuchsbedingungen

Je nach Fragestellung wurden unterschiedliche Parameter variiert. Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurde diese zwischen $0,125 \text{ m/s}$ und $0,2 \text{ m/s}$ schrittweise verändert. Die untere Grenze von $0,125 \text{ m/s}$ ergab sich aus zwei Gründen: Zum einen gewährleisteten Strömungsgeschwindigkeiten $> 0,125 \text{ m/s}$ eine turbulente Strömung von $Re \geq 5400$ in der Messstrecke, zum andern würden bei Fluidgeschwindigkeiten $< 0,125 \text{ m/s}$ die Induktionszeiten so groß werden, dass sie mit der hier vorgestellten Versuchsanordnung nicht mehr eindeutig erfasst werden könnten. Die obere Geschwindigkeitsgrenze von $0,2 \text{ m/s}$ war dahingegen eine Folge der Konstanthaltung der Wandtemperatur, wie im folgenden noch ausführlich erläutert werden wird. Der Einfluss der Oberflächenchemie, der Mikrorauigkeit und von Oxidschichten waren am deutlichsten durch Variation der Übersättigung S^* zu erkennen. Die Übersättigung wurde deshalb im Bereich zwischen $S^* = 1,65$ und 2 verändert. Der Einfluss des Kristallhabitus konnte durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an tri-Natriumcitrat-Dihydrat dargestellt werden. Tri-Natriumcitrat-Dihydrat ist bekannt dafür, dass es den Habitus der Calciumsulfat-Kristalle von nadelig nach prismatisch verschiebt [Garret, 1959].

Lediglich die Wärmestromdichte und die Wandtemperatur blieb bei allen Versuchen konstant. Die Wärmestromdichte wurde auf 120.000 W/m^2 konstant geregelt und die Wandtemperatur war in allen Versuchen $97 \text{ }^\circ\text{C}$. Um bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit und der damit einhergehenden Änderung des Wärmeübergangs weiterhin die gleiche Wandtemperatur zu erreichen, musste die Vorlauf-temperatur der Versuchsflüssigkeit entsprechend angepasst werden. Da eine Veränderung der Strömungskern-temperatur nachweislich keinen Einfluss sowohl auf die Ablagerungsrate als auch auf die Induktionszeit hat (Najibi, 1997), konnte eine wechselseitige Überlagerung einer Vorlauf-temperaturvariation und den eigentlichen

Versuchsparametern von vornherein ausgeschlossen werden. Das Konstanthalten der Wandtemperatur brachte aber auch Nachteile mit sich: So konnten z. B. keine Strömungsgeschwindigkeiten $> 0,2 \text{ m/s}$ experimentell untersucht werden. Die damit einhergehenden hohen Vorlauftemperaturen ließen insbesondere bei großen Übersättigungen keine stabilen übersättigten Salzlösungen über längere Zeit zu.

In Tab. 3.3 sind die in der vorliegender Arbeit untersuchten Versuchsbedingungen nochmals im Überblick zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Versuchsparameter aller durchgeführten Untersuchungen

Versuchsbedingungen		Einfluss der				
		Geschw.	Oberflächen- chemie	Mikro- rauigkeit	Oxid- schicht	Habitus- modifikation
Strömungsgeschwindigkeit	m/s	0,125 ... 0,2	0,150	0,150	0,150	0,150
Reynolds-Zahl	-	5400 ... 11442	7050	7050	7050	7050
Vorlauftemperatur	°C	45 ... 63	50	50	50	50
Wärmestromdichte	W/m ²	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
Wandtemperatur	°C	97 ±0,3	97 ±0,3	97 ±0,3	97 ±0,3	97 ±0,3
Konzentration CaSO ₄	g/l	3,51	3,30 ... 4	3,30 ... 4	3,30 ... 4	3,77
Übersättigung*	-	1,76	1,65 ... 2	1,65 ... 2	1,65 ... 2	1,89
tri-Natriumcitrat-Dihydrat (bzgl. CaSO ₄ Konz.)	%	-	-	-	-	1 ... 10
Oberflächenmodifikation	-	keine	ionen- implantiert	plasma- behandelt	ionen- implantiert + plasma- behandelt	keine

* Die Übersättigung ist vom Löslichkeitsgleichgewicht abhängig. Der o.g. Wert gilt deshalb nur für das untersuchte stöchiometrische Ca(NO₃)₂ · 4H₂O – NaSO₃ – System.

3.3.4 Auswertung

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft EXCEL 2000. Da in der vorliegenden Untersuchung insbesondere die Induktionszeit der Ablagerungsbildung betrachtet wurde, war es meist nicht erforderlich, den Foulingwiderstand explizit zu berechnen. Es genügte, den zeitlichen Verlauf der Wandtemperaturen aller vier Proben zu messen und den Augenblick, bei dem eine nennenswerte Änderung der Wandtemperatur T_W eintrat zu bestimmen. Hierzu wurden die gemessenen Wandtemperaturen über der Zeit t aufgetragen und zur besseren Beurteilung zusätzlich eine Basislinie bei 97 °C in das T_{Wand}/t -Diagramm eingezeichnet. In Abb. 3.16 ist dieses Vorgehen beispielhaft für die Probe RR des RUN 294 dargestellt.

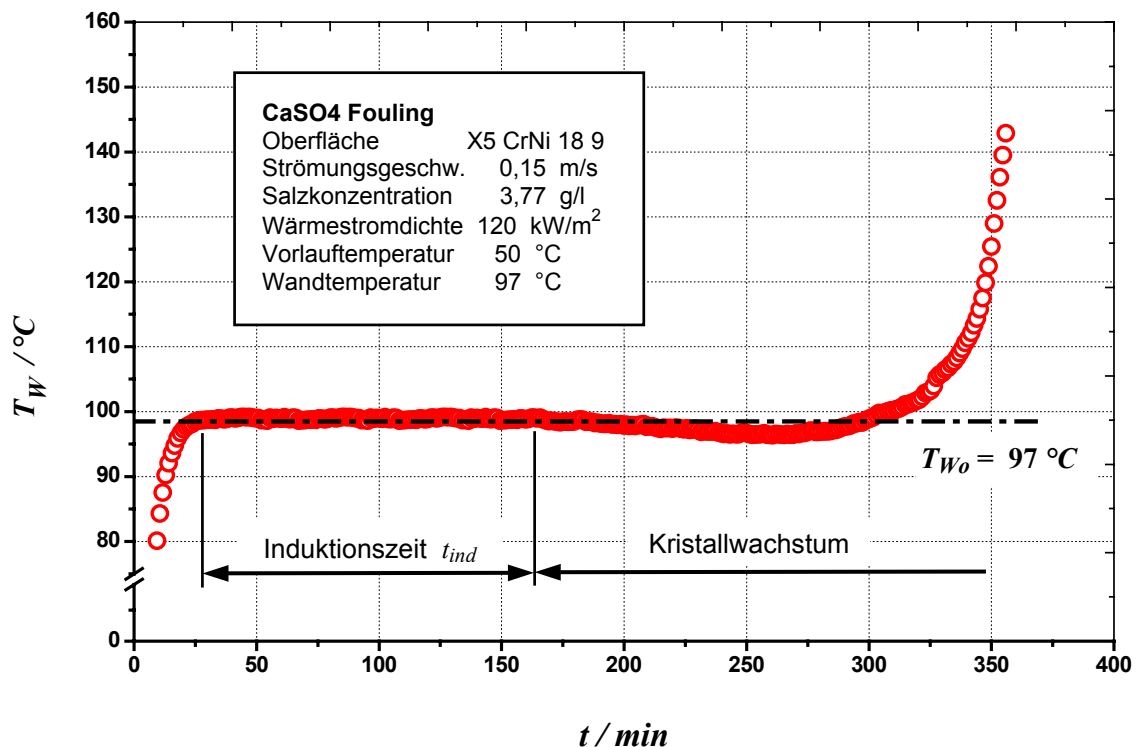


Abbildung 3.16: Typischer Verlauf der Wandtemperatur T_W , wie er in vorliegender Arbeit gemessen wurde

In vorliegender Arbeit wurde die Induktionszeit definitionsgemäß als die Versuchszeit gedeutet, die zwischen Erreichen der Soll-Wandtemperatur von 97 °C und der ersten signifikanten Änderung der jeweiligen Oberflächentemperatur vergangen ist, vgl. Kapitel 2.2. Lediglich bei den Versuchen, in denen sich ein asymptotischer Fouling-widerstandwert einstellte, wurde zu dessen Bestimmung der zeitliche R_f -Verlauf explizit ermittelt, siehe Abb. 5.16.

3.3.5 Reinigung der Oberflächen nach Fouling-Versuchen

Die Edelstahl-Probenbleche wurden nach jedem Fouling-Versuch manuell mit einem weichen Schwamm unter fließendem demineralisiertem Wasser gereinigt. Danach wurden die Oberflächen mit einem fusselfreien Papiertuch (KIMWIPES Lite) abgetrocknet.

4 Charakterisierung der Probenoberfläche

Um die im folgenden Kapitel 5 dargestellten Versuchsergebnisse interpretieren zu können, und um diese mit den Eigenschaften der Probenoberfläche zu korrelieren, müssen die untersuchten Oberflächen der wärmeübertragenden Wand geeignet charakterisiert werden.

4.1 Oberflächenchemie

Laut klassischer Keimbildungstheorie – siehe Kapitel 2.1.2.1 – unterscheidet sich die Berechnung der heterogenen von derjenigen der homogenen Keimbildungshäufigkeit lediglich durch den Benetzungsfaktor aus Gln. 2.7. Dieser Korrekturfaktor hängt ausschließlich vom Benetzungswinkel θ zwischen der festen Wand und dem sich bildenden Keim ab. Wendet man hierfür die Young'sche Gleichung [Brezesinski, 1993]

$$\gamma_{WK} = \gamma_{WL} - \gamma_{LK} \cdot \cos \theta \quad (4.1)$$

an, so ist anschaulich klar, dass der Benetzungsfaktor

$$\frac{(1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta)}{4}$$

durch die Größe der Grenzflächenenergien γ_{WK} , γ_{WL} und γ_{SL} indirekt bestimmt wird. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Young'sche Gleichung streng genommen nur für einen im Gleichgewicht befindlichen liegenden Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche angewendet werden dürfte. Bei der Beschreibung der Kristallkeimbildung wird angenommen, dass sich ein Keim – d. h. ein Cluster weniger Hundert Moleküle – in seiner Nahordnung ähnlich einer Flüssigkeit verhält [Kashchiev, 2000].

Bei allen hier vorgestellten Untersuchungen wurde als Versuchsfluid eine wässrige Calciumnitrat-Natriumsulfat Lösung eingesetzt, die Wandtemperatur war konstant 97 °C und die Keime bestanden ausschließlich aus CaSO₄. Somit war die Grenzflächenenergie γ_{SK} zwischen Salzlösung L und Keim K bei allen in vorliegender Arbeit durchgeführten Versuchen exakt gleich groß. Änderungen der Grenzflächenenergie γ_{WK} – aufgrund des immer identischen Keimmaterials K – und Änderungen der Grenzflächenenergie γ_{WL} – aufgrund der in allen Versuchen nahezu gleichen Salzlösung L – konnten folglich nur durch Veränderungen der Oberflächenspannung γ_W der festen Wand hervorgerufen werden. Da aber die Oberflächenspannung wiederum maßgeblich von der Oberflächenchemie bestimmt wird [Mantel et al., 1994], müssen Unterschiede im Keimbildungsverhalten unmittelbar mit den chemischen Eigenschaften der wärmeübertragenden Wand in Verbindung stehen.

4.1.1 Oberflächenenergie

Im folgenden werden die Ergebnisse der Oberflächenenergiebestimmung entsprechend den in Kapitel 2.5 vorgestellten Berechnungsmodellen – dispers und polar (Kapitel 4.1.1.1), dispers, polar und hydroskopisch (Kapitel 4.1.1.2) sowie dispers, acid und base bzw. acid/base (Kapitel 4.1.1.3) – vorgestellt. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten für alle drei Methoden mit Hilfe des Goniometers G10 der Firma Krüss GmbH Hamburg. Die Probenvorbereitung wurde wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt. Für jede zu vermessende Probe und jede Testflüssigkeit wurden insgesamt fünf Flüssigkeitstropfen mit einem Durchmesser von höchstens 2 mm vermessen. Die Auswertung der Tropfenbilder und die Berechnung der Oberflächenenergien erfolgte mit Hilfe der Krüss Software Drop-Shape-Analysis DSA Version 1.80.

4.1.1.1 dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie

Bei der Oberflächenenergiebestimmung nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [Owens, 1969] wird sowohl die Oberflächenenergie des zu untersuchenden Festkörpers als auch die Oberflächenspannungen der verwendeten Testflüssigkeiten in einen dispersen und einen polaren Anteil eingeteilt. Die absolute Oberflächenenergie bzw. -spannung ergibt sich dabei als Summe aus dispersem und polarem Anteil. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Testflüssigkeiten mit den dazugehörigen Oberflächenspannungswerten sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie der modifizierten Probenoberflächen nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [Owens, 1969]

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung in (mN/m)			Quelle
	<i>dispers</i>	<i>polar</i>	<i>total</i>	
α -Bromnaphthalin	44,40	0,20	44,60	[Chen, 1997]
Ethylenglycol	29,30	18,20	47,50	[Rabel, 1971]
Wasser	18,70	53,60	72,30	[Rabel, 1971]

Die mit diesen Testflüssigkeiten ermittelten Werte der absoluten Oberflächenenergie, sowie die des dispersen und des polaren Anteils sind in Abb. 4.1 für die verschiedenen Oberflächenmodifikationen grafisch dargestellt.

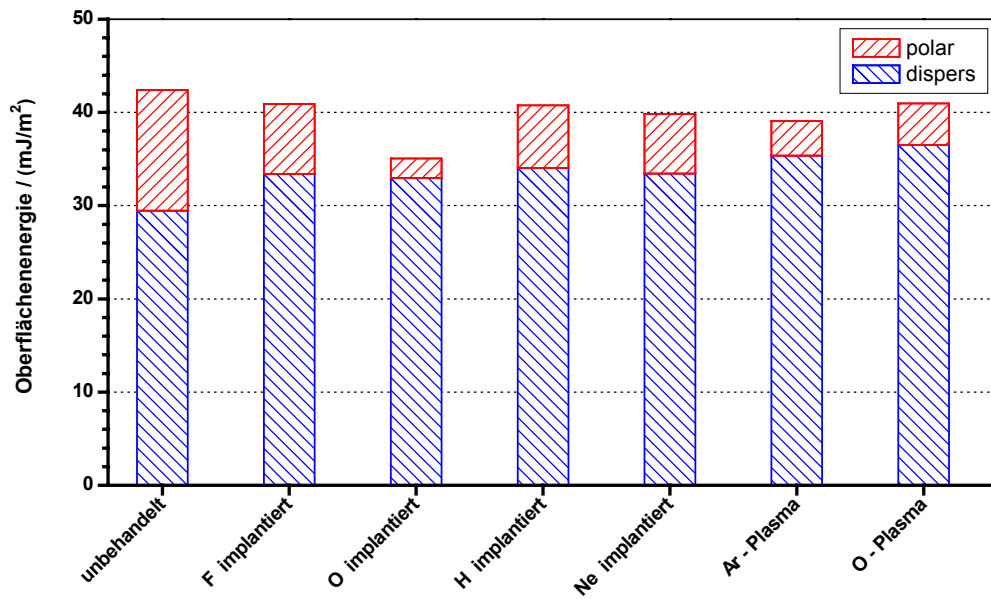


Abbildung 4.1: Oberflächenenergien der untersuchten Oberflächen unterteilt in dispersen, polaren Anteil nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [Owens, 1969]

Interessanterweise zeigte die unbehandelte Probenoberfläche sowohl die größte absolute Oberflächenenergie als auch den größten polaren Anteil. Die kleinste absolute Oberflächenenergie, wie auch den kleinsten polaren Anteil, wies dahingegen das Sauerstoff implantierte Edelstahlblech auf. Die Fluor-, Wasserstoff- und Neon-implantierten Oberflächen sowie die mit Sauerstoff-Plasma behandelte Probe unterschieden sich nur unwesentlich und lagen mit ihren absoluten Oberflächenenergien geringfügig unterhalb der des unbehandelten Blechs. Dazwischen ordnete sich die mit einem Argon-Plasma behandelte Probenoberfläche ein. Der polare Anteil dieser Oberfläche war deutlich größer als derjenige der Sauerstoff implantierten Oberfläche, die absolute Oberflächenenergie dahingegen etwas geringer als die übrigen Werte.

4.1.1.2 dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie

In dem erweiterten Fowkes-Ansatz [Chen, 1997] wird sowohl die Oberflächenenergie des zu untersuchenden Festkörpers als auch die Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten als die Summe aus einem dispersen, einem polaren und einem hydroskopischen Anteil aufgefasst. In Tab. 4.2 sind die einzelnen Oberflächenspannungswerte der verwendeten Testflüssigkeiten zu finden.

Tabelle 4.2: Anteile der Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie der modifizierten Probenoberflächen mittels erweitertem Fowkes-Ansatz [Chen, 1997]

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung in (mN/m)				Quelle
	<i>dispers</i>	<i>polar</i>	<i>hydro</i>	<i>total</i>	
α -Bromnaphthalin	44,40	0,20	0,00	44,60	[Chen, 1997]
Ethylenglycol	30,10	0,00	17,60	47,70	[Chen, 1997]
Wasser	29,10	1,30	42,40	72,80	[Chen, 1997]

Die ermittelten Werte der totalen Oberflächenenergie und diejenigen des dispersen, polaren und hydroskopischen Anteils können für die verschiedenen Oberflächenmodifikationen aus Abb. 4.2 entnommen werden.

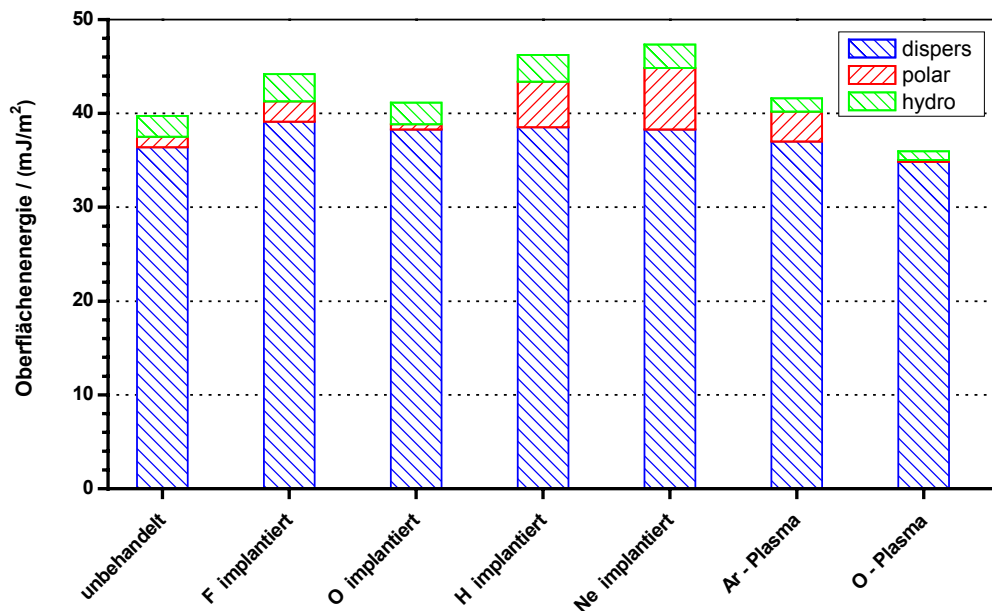


Abbildung 4.2: Oberflächenenergien der untersuchten Oberflächen unterteilt in dispersen, polaren, hydroskopischen und totalen Anteil

Bei der Aufteilung der Oberflächenenergie nach dem erweiterten Fowkes-Ansatz ergab sich ein recht uneinheitliches Bild. Die geringste absolute Oberflächenenergie zeigte hier die mit einem Sauerstoff-Plasma behandelte Probenoberfläche. Diese Probe wies auch die geringsten polaren und hydrophilen Anteile auf. Die größte absolute Oberflächenenergie trat bei der mit Neon implantierten Probe auf. Auch der polare Anteil war bei dieser Oberfläche am größten. Dahingegen unterschieden sich die hydrophilen Anteile des unbehandelten Blechs und der mit Fluor, Sauerstoff, Wasserstoff und Neon implantierten Bleche nur unwesentlich. Etwas geringer war der hydrophile Anteil der mittels Argon-Plasma behandelten Oberfläche. Allerdings war die absolute Oberflächenenergie dieser Oberflächenmodifikation mit derjenigen der unbehandelten und mit der Sauerstoff implantierten Probe vergleichbar.

4.1.1.3 dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie

Auch bei der Bestimmung der Oberflächenenergie nach van Oss [1995] wird sowohl die Oberflächenenergie des Festkörpers als auch diejenige der Testflüssigkeiten in mehrere Anteile unterteilt. Der disperse Anteil wird hierbei wie bei den zuvor genannten Verfahren ermittelt. Bei den acid- und base-Werten muss jedoch eine nichtlineare Wechselbeziehung berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird die absolute Oberflächenenergie nicht unmittelbar aus der Summe aller drei Anteile bestimmt. In Tab. 4.3 sind die einzelnen Oberflächenspannungswerte der verwendeten Testflüssigkeiten wiedergegeben. Die ermittelten Werte der absoluten Oberflächenenergie und des acid/base Anteils sowie die separaten Werte der acid- und base-Anteile sind für die verschiedenen Oberflächenmodifikationen in Abb. 4.3 zu finden.

Tabelle 4.3: Anteile der Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie der modifizierten Probenoberflächen nach van Oss [van Oss, 1995]

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung in (mN/m)					Quelle
	<i>dispers</i>	<i>acid/base</i>	<i>acid</i>	<i>base</i>	<i>total</i>	
	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ^{TOT}	
α -Bromnaphthalin	44,60	0,00	0,00	0,00	44,60	[van Oss, 1995]
Ethylenglycol	29,00	19,00	1,92	47,00	48,00	[van Oss, 1995]
Wasser	28,10	51,00	25,50	25,50	72,80	[van Oss, 1995]

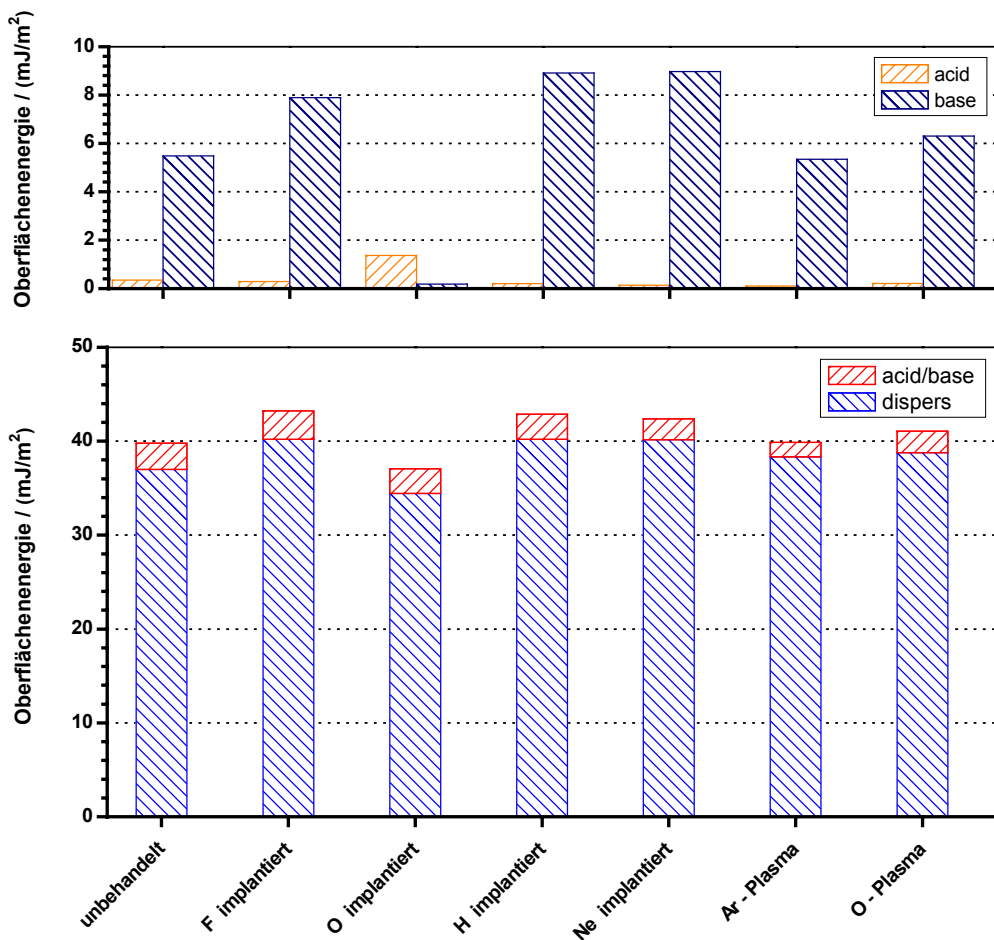


Abbildung 4.3: Oberflächenenergien der untersuchten Oberflächen unterteilt in acid, base, acid/base und totalen Anteil nach van Oss [van Oss, 1995]

Wiederum ergab sich ein sehr uneinheitliches Bild. Die Unterschiede in der absoluten Oberflächenenergie fielen allerdings deutlich geringer aus als zuvor. Die größte absolute Oberflächenenergie zeigte die mit Fluorionen implantierte Probe, gefolgt von der Wasserstoff und der Neon implantierten Oberfläche. Die geringste absolute Oberflächenenergie wurde bei dem mit Sauerstoffionen implantierten Blech gemessen. Bezüglich des acid/base-Anteils wiesen alle untersuchten Oberflächenmodifikationen nahezu denselben Wert auf, mit Ausnahme des mit Argo-Plasma behandelten Edelstahlblechs. Dessen acid/base-Wert war eindeutig geringer. Betrachtet man die acid- und die base-Wert im Einzelnen, so fällt insbesondere auf, dass bei fast allen untersuchten Oberflächen der base-Anteil deutlich größer war als der acid-Anteil. Lediglich bei der Sauerstoff implantierten Probe waren die Verhältnisse gerade umgekehrt.

4.1.2 Elektronegativität der implantierten Ionen

Wie bereits erwähnt, wird die Oberflächenenergie maßgeblich durch die chemischen Eigenschaften der wärmeübertragenden Wand bestimmt [Mantel et al., 1994]. Im Fall der ionenimplantierten Proben ist die einzige Veränderung, die die Edelstahlbleche erfahren, die Implantation von Fremdatomen. Eine veränderte Oberflächenchemie muss folglich mit den Eigenschaften der implantierten Ionen in eindeutigem Zusammenhang stehen. Entsprechend müsste auch ein verändertes Keimbildungsverhalten ausschließlich auf die jeweilige Ionenimplantierung zurückzuführen sein.

Welche Eigenschaften der implantierten Ionen aber beeinflussen die Oberflächenenergie bzw. die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Umgebung und damit die Keimbildung? Laut Ziegler [1985] beeinflussen die Ionengröße und die Ionenmasse maßgeblich den Implantationsvorgang. Ein direkter Einfluss der implantierten Ionen auf die oberflächennahen Wechselwirkungskräfte ist auch aus dem Grund unwahrscheinlich, da die Ionen erst im Materialinnern zum Erliegen kommen, siehe Abb. 2.13. Die eventuell auftretenden „Einschlaglöcher“, hervorgerufen durch die in den Edelstahl eindringenden Ionen, können auch keine direkte Ursache für ein verändertes Keimbildungsverhalten sein. Diese werden mit hoher Wahrscheinlichkeit

durch das nach dem Ionenbeschuss durchgeführte Überschleifen der Probenoberflächen wieder entfernt.

Die implantierten Ionen könnten allenfalls zusätzliche aktive Oberflächengruppen bewirken, welche unter Umständen mit der Ablagerungsschicht eine chemische Bindung eingehen. Die Grenzflächenenergie würde dadurch um ein Vielfaches grösser ausfallen als bei Vorhandensein rein physikalischer Bindungskräfte [Bischof, 1982]. Die Reaktivität von Oberflächengruppen wird in der physikalischen Chemie mit Hilfe des Lewis Säure/Base-Modells beschrieben. Eine Säure ist hierbei eine Oberflächengruppe, die Elektronen anzieht, während Basen Elektronen abstossen bzw. liefern können [Atkins, 2002]. Das Lewis Säure/Base-Modell ist aus diesem Grund eng mit dem Begriff der Elektronegativität von Ionen verknüpft. Die Elektronegativität gibt an wieviel Energie notwendig ist, um einem Atom eines bestimmten Elements ein Elektron zu entreissen. Da es allerdings auch Elemente gibt, die ihr äusserstes Elektron gerne abgeben, gibt es per Definition auch negative Elektronegativitäten [Atkins, 2002]. In Tabelle 4.4 sind die Elektronegativitätswerte der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ionen aufgelistet.

Genau genommen handelt es sich auch bei dem Oberflächenenergie-Modell nach van Oss, siehe Abschnitt 4.1.1.3, um ein Lewis Säure/Base-System. Da die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Induktionszeiten – wie sich im folgenden Kapitel 5 zeigen wird – nicht mit der nach van Oss bestimmten Oberflächenenergie korrelieren, wurde hier bewusst auf eine differenzierte Schreibweise der beiden Modelle geachtet.

Tabelle 4.4: Elektronegativität der implantierten Ionen [Atkins, 2002]

Ion	Elektronegativität in (kJ/mol)
Neon	-29,00
Wasserstoff	72,80
Sauerstoff	141,00
Fluor	322,00

4.1.3 Dicke oberflächlicher Oxidschichten

Jede metallische Oberfläche die in Kontakt mit der terrestrischen Atmosphäre kommt, bildet in kürzester Zeit eine mehr oder weniger dicke Oxidschicht. So reagieren z. B. die Oberflächenatome eines frisch geschliffenen Edelstahlblechs mit dem Luftsauerstoff in wenigen Millisekunden zu Chrom- und Nickeloxid, dem sogenannten passiven Film [Olsson, 1994]. Aber auch galvanische Korrosionsschutzschichten aus Kupfer, Zink oder Schwarzchrom ebenso wie autokatalytische Ni-P Deckschichten bilden, sobald sie in Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff kommen, eine mehr oder weniger dicke Oberflächenoxidschicht. Auf diesen oberflächlichen Oxidschichten ist meist noch eine Wasserhaut oder ein organischer Kontaminationsfilm adsorbiert [Nasser, 2000]. Die geometrischen Abmessungen eines solchen Schichtsystems sind in Abb. 4.4 im logarithmischen Maßstab veranschaulicht.

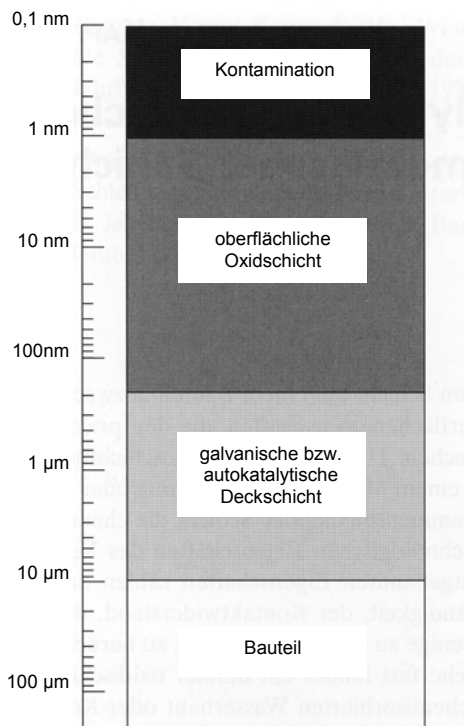


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der oberflächlichen Schichten von metallischen Körpern nach Kontakt mit terrestrischer Atmosphäre [aus Nasser, 2000]

Inwiefern die in vorliegender Arbeit untersuchten Oberflächenmodifikationen, d. h. die verschiedenen Ionenimplantationen und Plasma-Behandlungen, auf die Dicke der Oxidationsschicht Einfluss nehmen, soll im Folgenden geklärt werden. In Abb. 4.5 sind die GD-OES Sauerstoff-Tiefenprofile aller ionenimplantierten Oberflächen zu sehen.

Ausgehend von der nativen Oxidschicht, die durch Reaktion der oberflächlichen Chrom- und Nickelatome mit dem atmosphärischen Sauerstoff unmittelbar nach dem einheitlichen Schleifen entstand und in Abb. 4.5 durch die Probe ohne Modifikation repräsentiert wird, wiesen die ionenimplantierten Oberflächen nur geringfügig stärkere Oxidschichten auf. Interessanterweise endeten alle Oberflächenoxidationen in einer Tiefe von ca. 239 nm. Dies entspricht in etwa der maximalen Implantationstiefe (vergl. Kapitel 3.3.1.1). Der Verlauf der gemessenen GD-OES Sauerstoff-Tiefenprofile in Abb. 4.5 ist typisch für oberflächliche Oxidschichten. Die zunächst von Unendlich her kommende Kurve rührt von absorbierten Sauerstoffatomen, die immer vorhanden sind. Daran schließt sich der Bereich der Metalloxide an. Diese bilden sich entweder durch Sauerstoffdiffusion von der Oberfläche in das Materialinnere

oder wie in der vorliegenden Untersuchung durch gezielte Ionenimplantation von Sauerstoffionen. Da die Bildung von Metalloxiden die weitere O_2 -Diffusion vermindert, kommt es in einer bestimmten Tiefe – dem Ende der Oxidschicht – zu einem hierfür charakteristischen Abfall. Die unbehandelte Probe sowie die ionenimplantierten Oberflächen wiesen einen nahezu identischen Verlauf auf. Es kann aus diesem Grund davon ausgegangen werden, dass dem nativen Oxidationsverlauf keine zusätzliche Oxidation durch die Ionenimplantation überlagert wurde. Außerdem zeigten alle Implantationen in etwa dieselbe Tiefe und Intensität der Oxidation. Damit kann ein eventuell verändertes Ablagerungsverhalten durch Veränderungen in der oberflächlichen Oxidschicht bei den ionenimplantierten Proben definitiv ausgeschlossen werden.

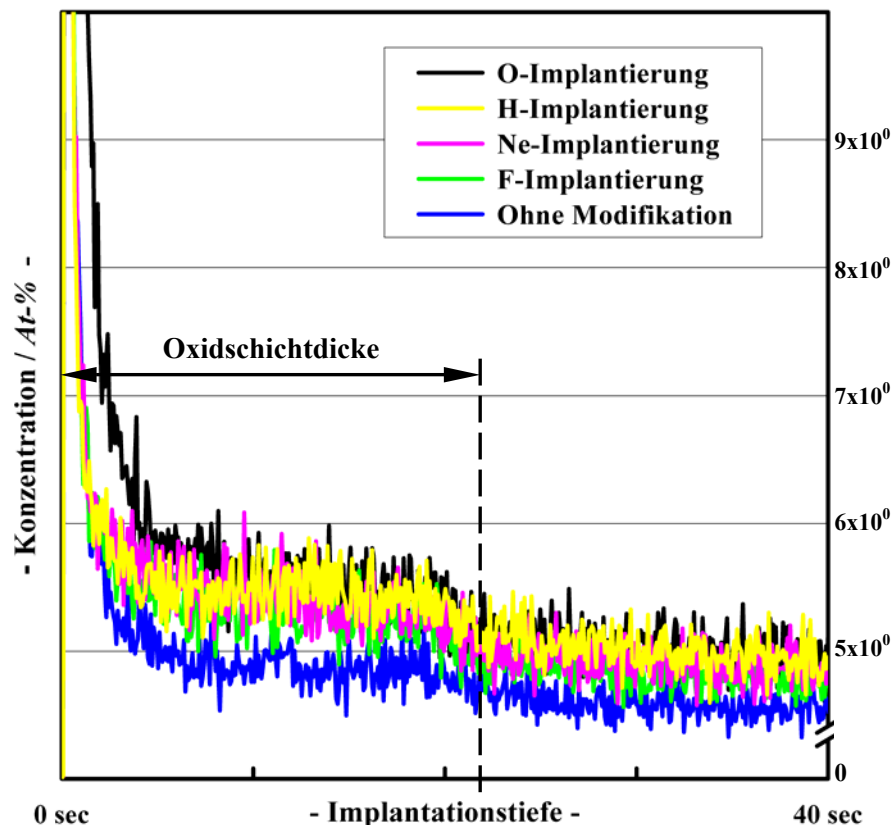


Abbildung 4.5: GD-OES Sauerstoff-Tiefenprofil der ionenimplantierten Proben senkrecht zur Probenoberfläche (1 sec $\hat{=}$ 9,544 nm)

Ganz anders verhält es sich mit der Oberflächenoxidation, hervorgerufen durch eine entsprechende Plasma-Nachbehandlungen, vergleiche Abb. 3.15. Sollte sich im Gegensatz zu den ionenimplantierten Proben bei den plasmamodifizierten Oberflächen ein verändertes Fouling-Verhalten nachweisen lassen, so wäre diese in eindeutiger Weise auf den jeweiligen Oxidationsgrad der Probenoberflächen zurückzuführen.

4.2 Oberflächenrauigkeit und -struktur

Die Mikrorauheit einer Oberfläche wird massgeblich durch den letzten Bearbeitungsgang bestimmt. Vorausgegangene Fertigungsschritte beeinflussen überwiegend die makroskopische Topografie der Oberfläche. Charakterisiert wird die Oberflächenrauigkeit bzw. -struktur mit Hilfe sogenannter technischer Oberflächenkenngrößen. Diese werden aus einem Topografieprofil berechnet, welches mit Hilfe eines Tastschnitt-Verfahrens entlang einer Linie bestimmt wird. Die jeweilige Messvorschrift ist in der Norm DIN EN ISO 4287 festgelegt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die untersuchten Probenoberflächen mit einem Feinziehschleifverfahren entsprechend DIN 4761 (siehe Kapitel 3.3.1.2 und Anhang 9.2) abschließend bearbeitet. Bei diesem Schleifverfahren entstand keine ausgeprägte Oberflächentextur. Aus diesem Grund konnte die Messrichtung beliebig gewählt werden. An welcher Stelle auf der wärmeübertragenden Wand die Rauigkeitsmessung aber erfolgen sollte, um die Oberfläche aussagekräftig zu charakterisieren, wird noch zu klären sein. Zu diesem Zweck wurde an fünf verschiedenen Stellen einer Probe – in der Mitte, links oben, links unten, rechts unten und rechts oben – eine Rauigkeitsmessung durchgeführt und daraus die technischen Oberflächenkenngrößen nach DIN EN ISO 4287 bestimmt. Die Topografie-Messung erfolgte mit dem Autofokus Messsystem SMS Expert der Firma BMT Breitmeier Messtechnik GmbH mit einer Auflösung von 1 nm vertikal und 0,5 µm lateral. In Tab. 4.5 sind die einzelnen Werte einander gegenüber gestellt.

Die Ergebnisse dieser Rauheitsmessung sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung so gut wie unbrauchbar. Die gemessenen Oberflächenkenngrößen divergieren von Messstelle zu Messstelle. Zwei Ursachen kommen hierfür in Betracht: Entweder die Oberflächenrauigkeit ist an den verschiedenen Positionen tatsächlich unterschiedlich groß – obwohl die Oberfläche in einem Bearbeitungsgang geschliffen wurde – oder die Charakterisierung der Oberflächenstruktur ist mit den gewählten Kenngrößen und der Topografiemessung mittels Tastschnitt-Verfahren nicht eindeutig möglich.

Tabelle 4.5: Oberflächenkenngrößen nach DIN EN ISO 4287 einer unbehandelten Probenoberfläche vermessen im Tastschnitt-Verfahren

Oberflächenkenngrösse	mitte	links oben	links unten	rechts unten	rechts oben
	μm	μm	μm	μm	μm
R_t	30,14	12,61	28,33	13,21	30,97
R_{max}	30,08	11,96	26,03	12,29	30,66
R_p	19,26	8,49	12,92	8,32	19,33
R_{pm}	13,88	4,81	10,77	5,18	12,39
R_a	3,98	1,34	4,53	1,40	4,53
R_q	4,99	1,71	5,57	1,87	5,70
R_z	24,27	8,23	24,40	8,89	23,33
R_{3z}	17,66	5,97	18,75	6,56	17,44
R_{3zm}	19,81	7,24	23,09	7,79	26,06
R_k	10,68	3,91	14,26	4,35	15,94
R_{pk}	7,32	2,23	2,54	3,17	9,18
R_{vk}	2,99	0,85	6,14	1,38	2,63
R_{Sm}	0,04	0,03	0,04	0,03	0,06
	%	%	%	%	%
M_{r1}	17,97	16,69	7,02	12,55	7,14
M_{r2}	91,86	94,23	86,08	92,74	92,68

Eine Verbesserung der Oberflächencharakterisierung kann eventuell durch die Bestimmung der technischen Oberflächenkenngrößen über eine ausgedehnte Fläche,

anstatt nur entlang einer einzigen Linie, erreicht werden. Hierzu sind die Berechnungsvorschriften nach DIN EN ISO 4287 auf eine flächige Erfassung zu erweitern. Der arithmetische Mittenrauwert muss in diesem Fall mit Hilfe des Integrals

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (4.2)$$

bestimmt werden und für den quadratischen Mittenrauwert gilt

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A (z(x, y))^2 dx dy} \quad . \quad (4.3)$$

Die Berechnungsvorschriften der übrigen Oberflächenkenngrößen sind entsprechend zu modifizieren [Schellenbach, 2003]. In Tab. 4.6 sind die auf diese Weise ermittelten technischen Oberflächenkenngrößen tabelliert. Die Messfläche war 4 x 4 mm groß und in y-Richtung wurde diese neunmal abgetastet. Die Positionen der Messfelder auf der wärmeübertragenden Wand waren dieselben, wie bei der Messung mittels Tastschnitt-Verfahren. Die flächenhafte Topografie-Messung erfolgte ebenfalls mit dem Autofokus Messsystem SMS Expert der Firma BMT Breitmeier Messtechnik GmbH. Die Auswertung der flächenbezogenen Oberflächenkenngrößen wurde mit Hilfe der BMT Software Version 1.974 durchgeführt.

Tabelle 4.6: Oberflächenkenngrößen nach DIN EN ISO 4287 einer unbehandelten Probenoberfläche, bestimmt über eine Fläche von 4 mm x 4 mm

Oberflächenkenngröße	mitte	links oben	links unten	rechts unten	rechts oben	arithm. Mittelwert	Standardabweichung
	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm
S_t	36,45	25,91	35,06	28,56	36,73	32,54	4,45
S_{max}	35,17	25,41	34,82	27,86	36,47	31,95	4,44
S_p	20,28	22,79	24,43	22,67	22,65	22,56	1,19
S_{pm}	13,12	12,23	11,59	10,98	12,11	12,01	0,71
S_a	4,12	3,56	4,03	3,12	4,23	3,81	1,41
S_q	5,32	3,94	5,41	4,82	1,94	4,29	1,58
S_z	32,14	30,83	32,33	31,08	31,79	31,63	1,69
S_k	11,20	10,76	13,07	10,89	13,31	11,85	1,51
S_{pk}	7,74	6,98	7,12	7,73	9,68	7,85	0,97
S_{vk}	4,45	3,56	5,36	3,69	4,04	4,22	1,65
	%	%	%	%	%	%	%
Mr_1	16,26	15,42	11,03	14,99	10,57	13,65	2,37
Mr_2	89,87	90,60	88,97	90,23	90,19	89,97	1,55

Wie aus Tabelle 4.6 zu entnehmen, konnte eine deutliche Verbesserung durch die Ermittlung der Rauheitswerte über eine ausgedehnte Fläche im Vergleich zur Bestimmung der technischen Oberflächenkenngrößen aus einem linearen Topografieprofil erreicht werden. Allerdings streuten einzelne Werte immer noch recht stark.

Abschließend sollen die Veränderungen der Oberflächenkennwert durch die verwendete Plasmabehandlung betrachtet werden. In Tab. 4.7 sind die gemessenen technischen Oberflächenkenngrößen für eine unbehandelte, eine Ar-Plasma und eine O-Plasma behandelte Probe jeweils in Probenmitte einander gegenüber gestellt.

Tabelle 4.7: Oberflächenkenngrossen nach DIN EN ISO 4287 einer unbehandelten, einer Ar-Plasma und einer O-Plasma behandelten Probenoberfläche, bestimmt über eine Fläche von 4 mm x 4 mm in Probenmitte

Oberflächen- kenngrosse	unbehandelt	Ar-Plasma	O-Plasma
	μm	μm	μm
S_t	36,45	38,10	17,08
S_{max}	35,17	38,04	16,01
S_p	20,28	16,28	8,50
S_{pm}	13,12	12,23	3,88
S_a	4,12	5,18	1,48
S_q	5,32	6,41	1,94
S_z	32,14	34,70	14,04
S_k	11,20	16,64	4,46
S_{pk}	7,74	4,25	1,93
S_{vk}	4,45	6,97	2,81
	%	%	%
M_{r1}	16,26	6,99	8,41
M_{r2}	89,87	87,57	88,15

Durch die auf die Probenoberfläche aufprallenden Ionen werden mikroskopisch kleine Veränderungen an den geschliffenen Edelstahlblechen verursacht. Je schwerer die aufprallenden Ionen sind und je schneller diese auf die Oberfläche prallen, desto größer sollten die Veränderungen der Mikrorauigkeit sein. Da sowohl beim Argon- als auch beim Sauerstoff-Plasmaprozess die Geschwindigkeit der aufprallenden Ionen gleich groß waren (Bias \approx 400 V, siehe Kapitel 3.3.1.3), wäre zu erwarten gewesen, dass die schweren Ar-Ionen eine größere Veränderung in der Oberflächenfeinstruktur verursachen, im Vergleich zu den leichteren O-Ionen. Diese Einschätzung wird durch die isometrischen Darstellungen der vermessenen Topografien, siehe Abb. 4.5 bis 4.7 (Randmaßstab beachten), nicht bestätigt. Die mit Sauerstoff-Plasma behandelte Probe weist eine deutlich flachere Oberflächentopografie im Vergleich zur Argon-Plasma behandelten bzw. der unbehandel-

ten Oberfläche auf. Generell kann aber gesagt werden, dass durch die Plasma-Behandlungen eine erkennbare Reduzierung der Oberflächenrauigkeit eintrat.

Betrachtet man die technischen Oberflächenkenngrößen aus Tab. 4.7, so zeigt sich ein verhältnismäßig uneinheitliches Bild. Zwar weisen die Oberflächenkenngrößen des mit Sauerstoff-Plasma behandelten Bleches – mit Ausnahme von M_{r1} und M_{r2} – die jeweils kleinsten Werte auf, bei der Argon-Plasma behandelten Oberfläche ist dahingegen keine eindeutige Tendenz erkennbar. Geht man von der gemessenen Topografie aus, wie sie in Abb. 4.5 bis 4.7 zu sehen ist, so beschreiben die technischen Oberflächenkenngrößen S_p , S_{pm} und S_{pk} die tatsächlichen Verhältnisse am ehesten. Hierbei gibt die Kenngröße S_p die Höhe der größten Profilspitze des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessfläche wieder, während S_{pm} laut DIN EN ISO 4287 dem Mittelwert von S_p , berechnet aus mehreren Einzelmessflächen, entspricht. Die Oberflächenkenngrößen S_{pk} ist in DIN EN ISO 13565-2 als die reduzierte Spitzenhöhe definiert. Sie gibt die gemittelte Höhe der aus dem Kernbereich herausragenden Spitzen wieder.

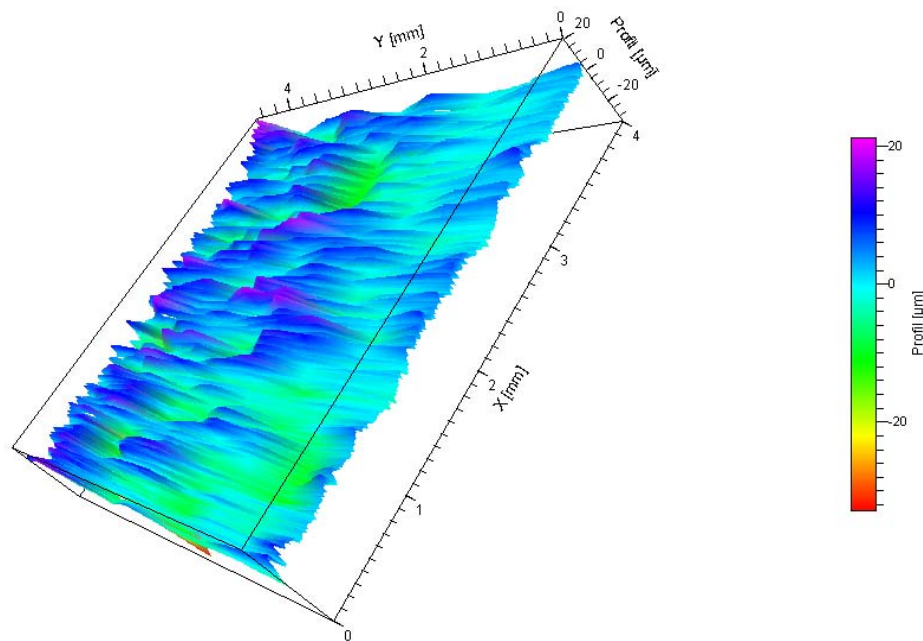


Abbildung 4.5: Isometrische Darstellung der vermessenen Topografie in der Mitte einer unbehandelten Probe (z-Achse: 56 µm)

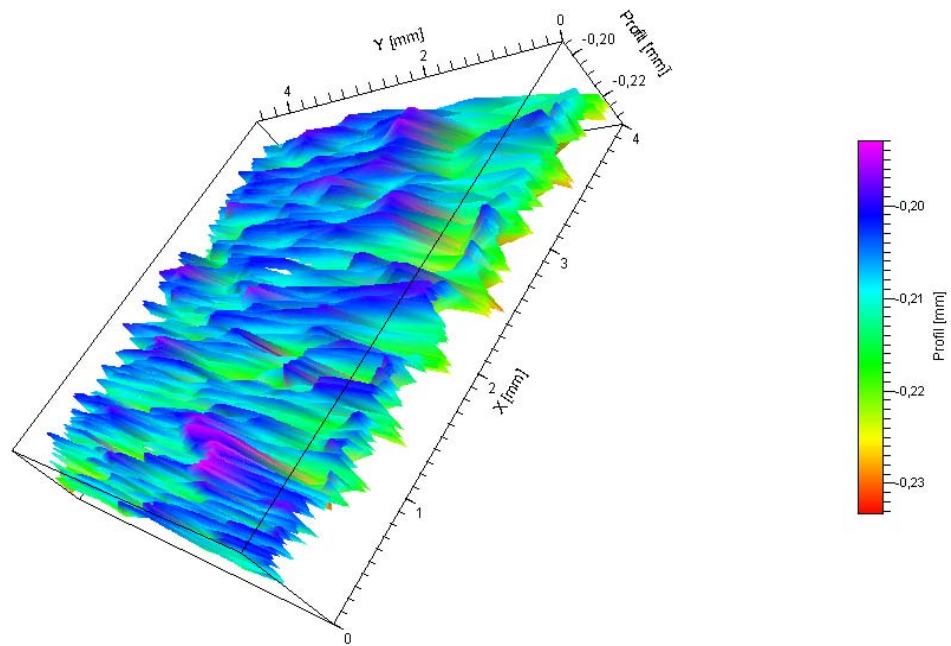


Abbildung 4.6: Isometrische Darstellung der vermessenen Topografie in der Mitte einer mit Ar-Plasma behandelten Probe (z-Achse: 41 μm)

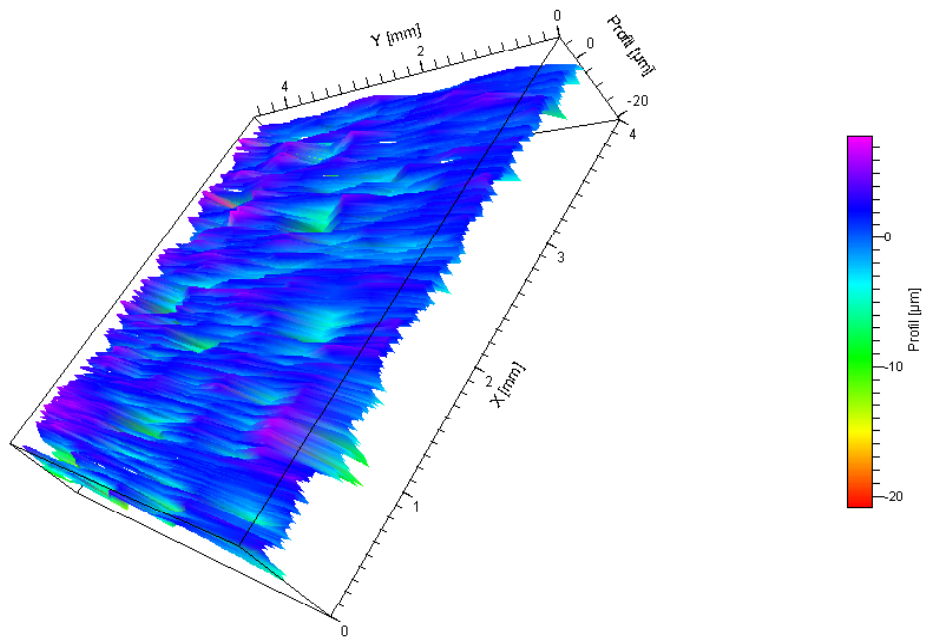


Abbildung 4.7: Isometrische Darstellung der vermessenen Topografie in der Mitte einer mit O-Plasma behandelten Probe (z-Achse: 29 μm)

In welchem Maße die durch die Plasmabehandlung veränderte Oberflächenrauigkeit Einfluss auf das Ablagerungsverhalten nimmt, ist noch völlig unbekannt. Insbesondere ist zu klären, ob eher Spitzen, Täler oder einer der anderen technischen Oberflächenkenngrößen mit den Kristallablagerungen oder der Induktionszeit beim Calciumsulfat-Fouling korrelieren.

Abschließend sei noch erwähnt, dass im Fall der ionenimplantierten Proben davon ausgegangen werden kann, dass kein Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Ablagerungsbildung zu erwarten ist, da die Probenoberflächen nach dem Implantationsvorgang überschliffen wurden und damit die statistisch einheitliche Rauigkeitsverteilung unabhängig von dem jeweils implantierten Ionen wiederhergestellt wurde.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Kapitel sind die Ergebnisse aller durchgeführten Fouling-Untersuchungen dargestellt. Die verschiedenen Faktoren, welche Einfluss auf die Induktionszeit bei der Kristallablagerung von Calciumsulfat aus wässriger Lösung nehmen, werden hierbei jeweils separat betrachtet. Um den Einfluss der wärmeübertragenden Oberfläche darzustellen, wurde versucht die gemessenen Induktionszeiten bzw. der Anstieg der entsprechenden $\ln(t_{ind})$ über $\ln^{-2}(S^*)$ Kurve mit charakteristischen Eigenschaften der wärmeübertragenden Oberfläche zu korrelieren. Bei den Versuchen mit modifiziertem Kristallhabitus veränderte sich jedoch nicht nur die Induktionszeit der Kristallkeimbildung, sondern auch das gesamte Fouling-Verhalten. Zudem konnte eine verstärkte Haftung der Ablagerungsschichten auf den Edelstahlproben beobachtet werden. Diese zunächst widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse konnten jedoch mit Hilfe der Mikrostruktur der jeweiligen Fouling-Schicht in einen kausalen Zusammenhang gebracht werden.

5.1 *Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit*

In der vorliegenden Arbeit wurde, wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, die Zeitspanne zwischen Erreichen der jeweiligen Übersättigung und der ersten nennenswerten Veränderung des Foulingwiderstands als Induktionszeit der Calciumsulfat-Kristallisation definiert. Der Zeitpunkt einer messbaren Änderung des Wärmedurchgangs und der Augenblick der allerersten Keimbildung stimmen allerdings nicht exakt überein. Für eine detektierbare Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten ist naturgemäß ein zusätzlicher Wärmeleitwiderstand notwendig, welcher unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nur durch eine mehr oder weniger dicke Kristallschicht hervorgerufen werden kann. D. h., die Keime müssen bereits zu einer gewissen Größe herangewachsen sein, bevor sie überhaupt eine messbare Verschlechterung im Wärmedurchgang auslösen können. Dies wiederum bedeutet, dass neben der heterogenen Keimbildungshäufigkeit (Kapitel 2.1.2.1) auch das Kristallwachstum (Kapitel 2.1.2.2)

Einfluss auf die messbare Induktionszeit nimmt. Da jedoch die Kristallwachstumsrate maßgeblich vom Stoffübergang zwischen Kernströmung und wachsendem Kristall beeinflusst wird, und der Stoffübergangskoeffizient β wiederum von der Strömungsgeschwindigkeit v abhängig ist, muss folglich auch die gemessene Induktionszeit von der Strömungsgeschwindigkeit abhängen. Um diesen Zusammenhang zu bestimmen, wurden bei einer Salzkonzentration von $3,51 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$ die Induktionszeiten einer mit Sauerstoff und einer mit Neon implantierten Probe sowie einer unbehandelten Oberfläche bei Strömungsgeschwindigkeiten von $0,125 \text{ m/s}$, $0,150 \text{ m/s}$, $0,175 \text{ m/s}$ und $0,200 \text{ m/s}$ gemessen und die Ergebnisse in Abb. 5.1 grafisch dargestellt.

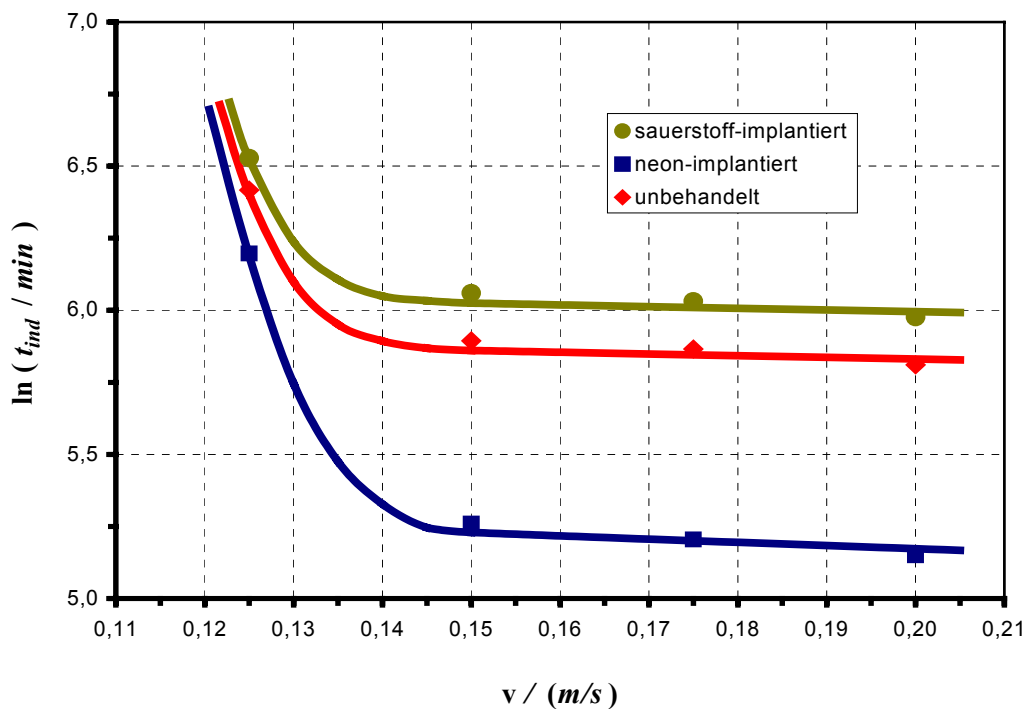


Abbildung 5.1: Induktionszeit in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit für verschiedene Ionenimplantierungen ($c = 3,51 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$)

Generell kann gesagt werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit v die gemessene Induktionszeit über den gesamten untersuchten Bereich beeinflusst. Bei Strömungsgeschwindigkeiten größer $0,150 \text{ m/s}$ fällt allerdings der Geschwindigkeitseinfluss deutlich geringer aus als bei Fluidgeschwindigkeiten, die kleiner $0,150 \text{ m/s}$ sind. Da

die Oberflächentemperatur, die übertragene Wärmestromdichte und die Materialpaarung Kristall-Salzlösung aber in allen Versuchen identisch waren, kommt als einziger Grund für dieses Verhalten der durch die Fluidgeschwindigkeit beeinflusste Stofftransport in Betracht. Bei Strömungsgeschwindigkeiten $> 0,150 \text{ m/s}$ muss folglich der Stoffübergang so gut gewesen sein, dass das Kristallwachstum nahezu ausschließlich durch die Materialeinbaureaktion, siehe Gln. 2.14, bestimmt wurde. Bei Fluidgeschwindigkeiten $< 0,150 \text{ m/s}$ wird dahingegen die Kristallwachstumsrate zusätzlich durch den Stoffübergang zwischen Kernströmung und stagnierendem Film, vergl. Kapitel 2.1.2.2.1, begrenzt.

Besonders auffällig sind in Abb. 5.1 zudem die markanten Unterschiede der gemessenen Induktionszeiten der beiden ionenimplantierten Oberflächen im Vergleich zur unbehandelten Probe. Wieder kann eine Grenze bei $0,150 \text{ m/s}$ gezogen werden. Oberhalb dieser Grenze ist der Einfluss der Oberflächenmodifikation sehr ausgeprägt, unterhalb $0,150 \text{ m/s}$ nimmt der Oberflächeneinfluss mit kleiner werdender Strömungsgeschwindigkeit stark ab. Betrachtet man den Grenzfall einer stagnierenden Strömung, so erfolgt der Materietransport zum wachsenden Kristall hin ausschließlich durch Diffusion. Der Stoffübergangswiderstand wird dadurch so groß, dass die Einbaureaktion und die Keimbildungshäufigkeit nicht mehr maßgeblich in Erscheinung treten.

Für die nachfolgenden Untersuchungen mussten Versuchsbedingungen definiert werden, bei denen ausschließlich die Oberflächenmodifikation die gemessene Induktionszeit beeinflusst. Dies ist näherungsweise bei Strömungsgeschwindigkeiten $> 0,150 \text{ m/s}$ der Fall. Um allerdings bei höheren Fluid-Geschwindigkeiten und dem damit einhergehenden besseren Wärmeübergang die gewünschte Wandtemperatur von $97 \text{ }^\circ\text{C}$ noch zu erreichen, müsste mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Vorlauftemperatur entsprechend angehoben werden. Je größer aber die Vorlauftemperatur ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es schon beim Mischen der beiden Versuchsflüssigkeiten, siehe Kapitel 3.3.2, zu Ausfällungen in der stark übersättigten Kernströmung kommen kann. Um beiden Einschränkungen gerecht zu werden, wurden die folgenden Fouling-Versuche mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,150 \text{ m/s}$ durchgeführt.

5.2 Einfluss der Oberflächenchemie

5.2.1 Nachweis der heterogen Keimbildung

Um nachzuweisen, dass an den beheizten Probenoberflächen tatsächlich heterogene Kristallkeimbildung stattfindet und sich keine in der Kernströmung gebildete Kristalle an den wärmeübertragenden Flächen ablagern, wurden zu allererst Fouling-Versuche mit unbehandelten Proben bei verschiedenen Übersättigungen durchgeführt. Tritt heterogene Keimbildung auf, so müssen – entsprechend Kapitel 2.2 – die gemessenen Induktionszeiten in einem $\ln(t_{ind}) - \ln^{-2}(S^*)$ Diagramm eine flache Gerade ergeben. Die Steigung dieser heterogenen Keimbildungsgeraden muss dabei deutlich flacher sein als diejenige der homogene Kristallkeimbildung. Wie in Abb. 5.2 zu sehen, liegen die Messpunkte annähernd auf einer Geraden, deren Steigung im doppel-logarithmischen Massstab ungefähr $1,65 / \ln(\text{min})$ beträgt.

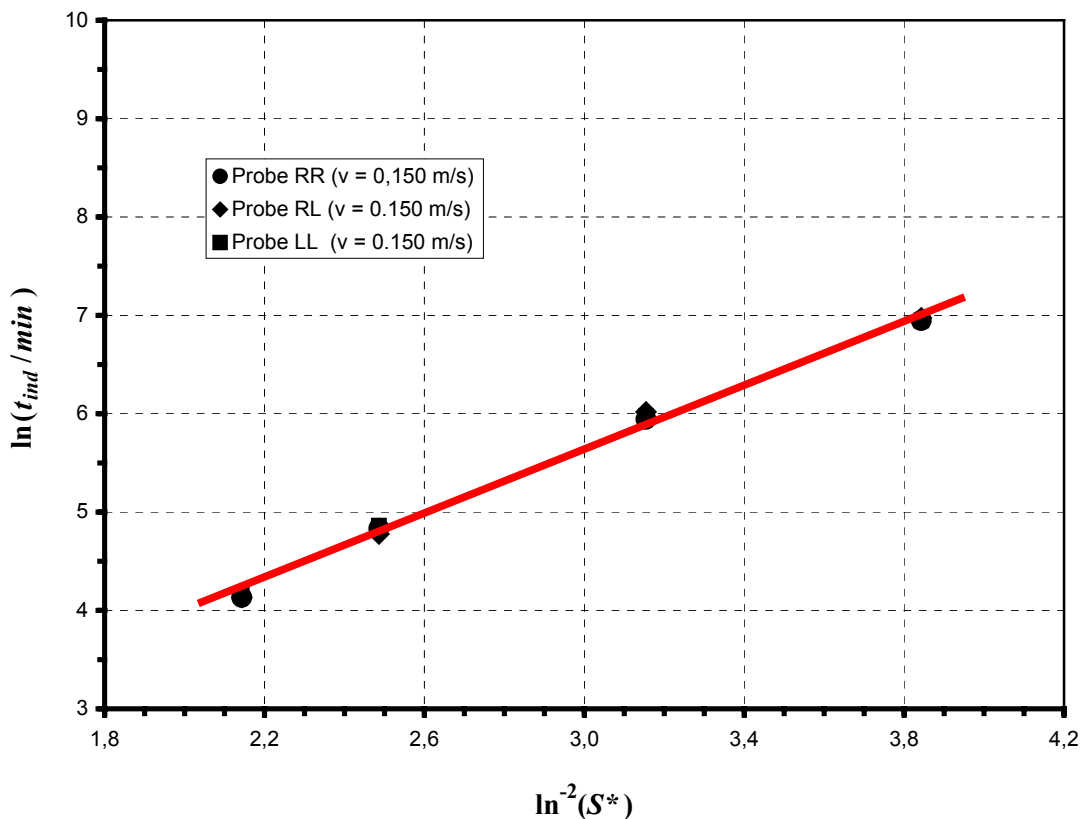


Abbildung 5.2: Keimbildungsverhalten unbehandelter Oberflächen

Die Geradensteigung einer homogenen Kristallkeimbildung ist laut Gln. 2.18

$$\frac{d(\ln(t_{ind}))}{d(\ln^{-2}(S^*))} = \frac{16\pi v^2 \gamma_{SL}^3}{3 k^3 T^3}, \quad (5.1)$$

wobei die Grenzflächenspannung γ_{SL} mit Hilfe von Gln. 2.5 abgeschätzt werden kann. Unter der Annahme, dass bei der homogenen Kristallkeimbildung ebenfalls Calciumsulfat-Hemihydrat ausfällt, erhält man für die Steigung der homogenen Keimbildungsgeraden einen theoretischer Wert von $431,08 / \ln(\min)$. Hiermit wäre der Nachweis erbracht, dass bei den durchgeführten Fouling-Experimenten eine rein heterogene Kristallkeimbildung auftrat.

In Abb. 5.2, wie auch in allen weiteren Untersuchungen, wurden die Messergebnisse der Proben LR nicht weiter berücksichtigt. Sie wiesen einen dauerhaften systematischen Fehler auf, der trotz größter Bemühungen nicht aufgeklärt werden konnte. Um in der linken Messstrecke dennoch dieselben Versuchsbedingungen wie in der rechten zu gewährleisten, wurde der Probenhalter LR mit einer unbehandelten Probe bestückt und mit den entsprechenden Versuchsbedingungen betrieben. Mit den in Abb. 5.2 dargestellten Versuchsergebnissen konnte – zumindest für die Proben LL, RL und RR – die korrekte Arbeitsweise der Versuchsanlage und die Reproduzierbarkeit der Ablagerungsergebnisse nachgewiesen werden. Die Abweichungen zwischen den in Abb. 5.2 dargestellten Messpunkten betragen pro untersuchte Übersättigung weniger als $\pm 3,7\%$, bezogen auf den jeweiligen arithmetischen Mittelwert.

5.2.2 Einfluss der Ionenimplantierung

Um die Oberflächenchemie gezielt zu modifizieren, wurden einzelne Proben mit Fluor-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Neon-Ionen implantiert, siehe Kapitel 3.3.1.1. Die Fouling-Versuche wurden wie zuvor mit variierender Übersättigung durchgeführt. In Abb. 5.3 sind die gemessenen Induktionszeiten ebenfalls in einem doppellogarithmischen Diagramm dargestellt und die dazugehörigen Ausgleichsgeraden eingezeichnet.

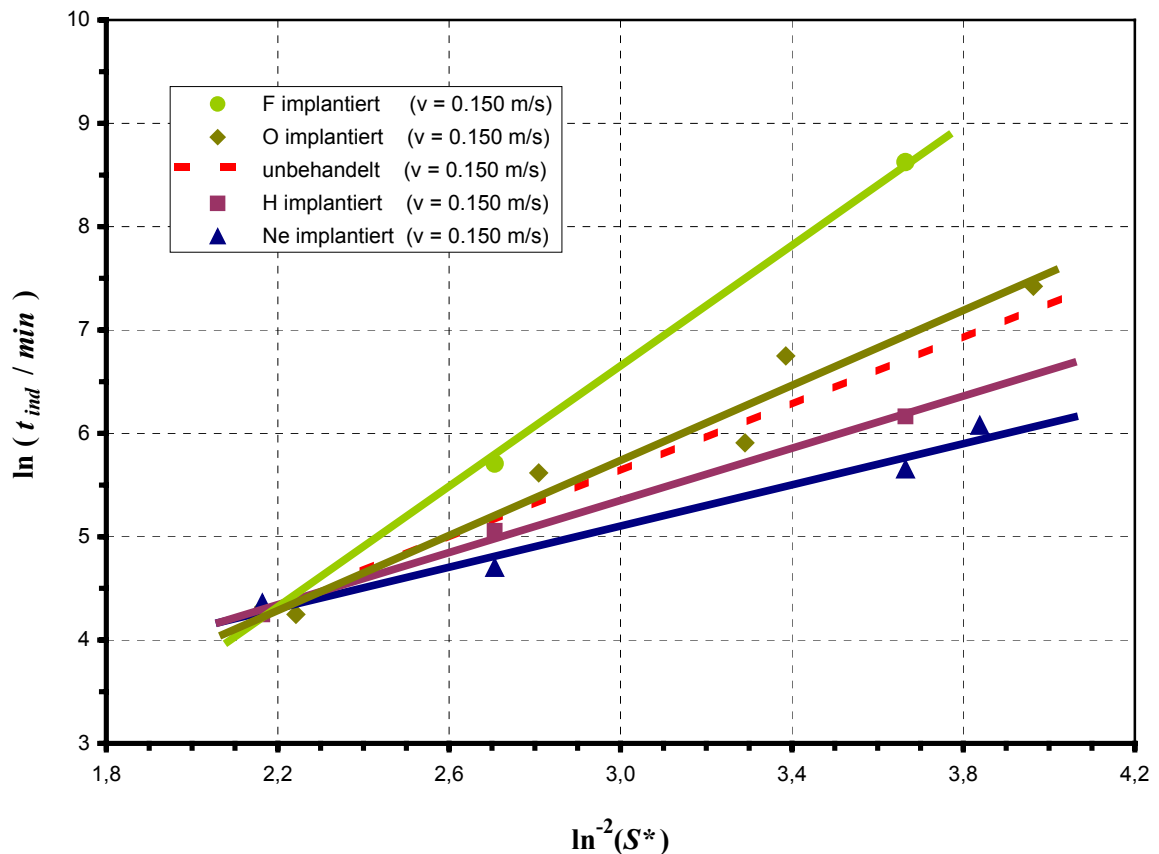


Abbildung 5.3: Keimbildungsverhalten von Fluor-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Neon-implantierten Oberflächen sowie einer unbehandelten Probe

Sehr markant fällt der steile Verlauf der Keimbildungsgeraden der fluorimplantierten Proben auf. Insbesondere bei kleinen Übersättigungen werden sehr lange Induktionszeiten erreicht. Etwas steiler als die Ausgleichsgerade der unbehandelten Oberfläche, verläuft diejenige des sauerstoffimplantierten Blechs. Dahingegen deutlich flacher sind die beiden Regressionsgeraden der wasserstoff- und neonimplantierten Oberflächen. Die geringste Steigung aller untersuchten Oberflächenmodifikationen wies die Keimbildungsgerade der Neon-Implantation auf.

Im Falle der wasserstoffimplantierten Oberflächen stellte bereits Zettler [2002] in seiner Arbeit über die Ablagerung von Calciumsulfat aus wässriger Lösung in Plattenwärmeübertrager fest, dass nicht nur deren Induktionszeit sehr kurz war, sondern, dass auch die Foulingrate sehr große Werte im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen annahm. Ebenso ergaben seine Versuche ein deutlich reduzierteres Ab-

gerungsverhalten bei fluorimplantierten Wärmeübertragerplatten. Sauerstoff- bzw. Neon-implantierte Oberflächen wurden von Zettler allerdings nicht untersucht.

5.2.2.1 Korrelation mit Oberflächenenergien

Als Ursache für ein verändertes heterogenes Keimbildungsverhalten, ausgelöst durch Oberflächenmodifikationen, kommt laut klassischer Keimbildungstheorie nur die Oberflächenenergie der wärmeübertragenden Wand in Frage. Um diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, wurden die gesamte und die verschiedenen Anteile der Oberflächenenergie der untersuchten Oberflächenmodifikationen mit der Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 verglichen.

5.2.2.1.1 *dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie*

Der Vergleich der absoluten Oberflächenenergie der ionenimplantierten und der unbehandelten Proben, sowie der entsprechenden dispersen und polaren Anteile berechnet nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble, siehe Kapitel 4.1.1.1, mit der Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 ergab allerdings keinen kausalen Zusammenhang, wie aus Abb. 5.4 eindeutig zu erkennen. Der Korrelationskoeffizient r nach Bravais-Pearson [Dubbel, 2005] zwischen der Geradensteigung und der absoluten Oberflächenenergie betrug dementsprechend nur 0,09. Ebenso fielen die Korrelationskoeffizienten unter Berücksichtigung der dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie sehr klein aus.

5.2.2.1.2 *dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie*

Ebenfalls keine eindeutige Beziehung konnte bei der Gegenüberstellung der absoluten Oberflächenenergie und ihres dispersen, polaren bzw. hydroskopischen Anteils, entsprechend Kapitel 4.1.1.2, mit der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3, festgestellt werden. Infolgedessen lagen die entsprechenden Korrelationskoeffizienten ebenfalls nahe bei Null. Lediglich der polare Anteil der Oberflächenenergie – bestimmt mittels erweitertem Fowkes-Model – zeigte mit einem Korrelationskoeffizienten von rund -0,58 einen teilweisen Bezug zur jeweiligen Geradensteigung aus Abb. 5.3. In Abb. 5.5 sind alle Zusammenhänge nochmals grafisch übersichtlich dargestellt.

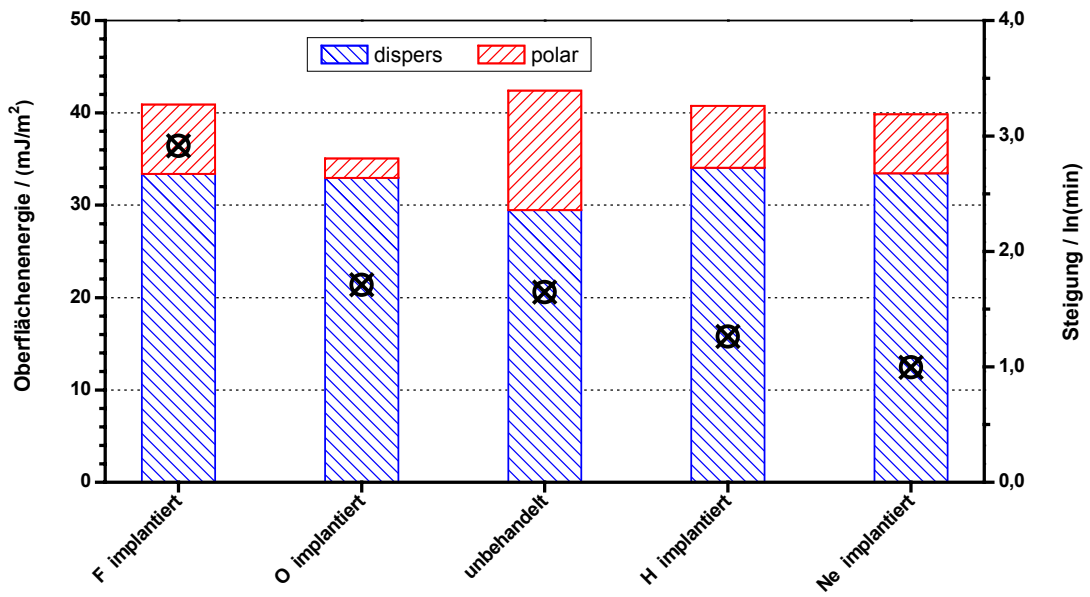


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichgeraden aus Abb. 5.3 und der ermittelten Oberflächenenergien und ihrer Anteile der untersuchten Ionenimplantationen nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (vgl. Kapitel 4.1.1.1)

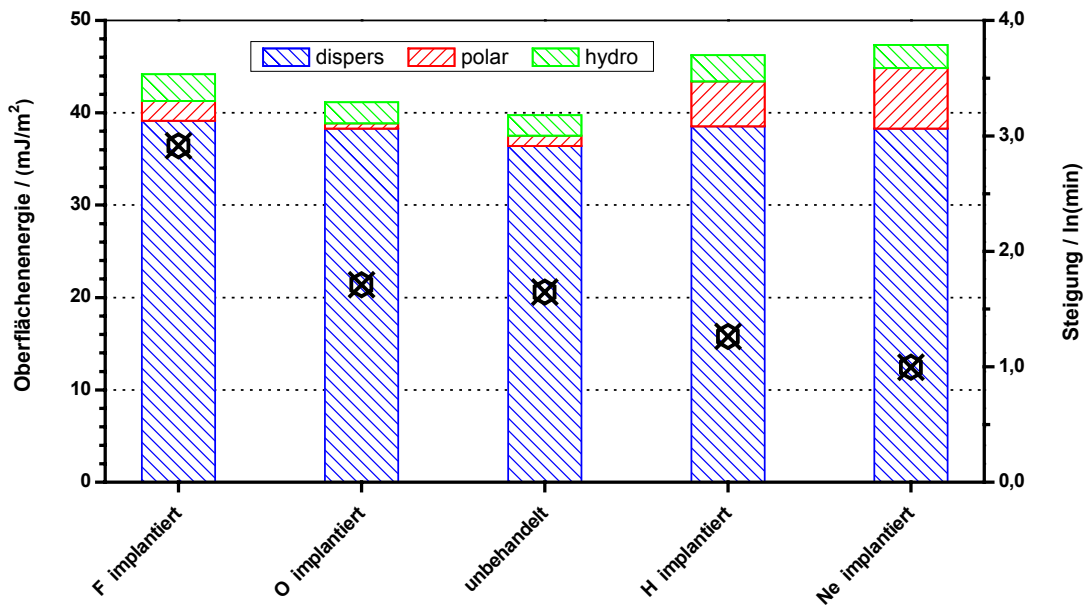


Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichgeraden aus Abb. 5.3 und der Oberflächenenergien und ihrer Anteile bestimmt mittels erweitertem Fowkes-Ansatz (vgl. Kapitel 4.1.1.2)

5.2.2.1.3 dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie

Bei der Gegenüberstellung der absoluten Oberflächenenergie und des dispersen bzw. des acid/base Anteiles der oberflächenmodifizierten und der unbehandelten Proben mit der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3, konnte ebenfalls keine konkrete Verknüpfung festgestellt werden, siehe Abb. 5.6. Das gleiche gilt für die beiden Oberflächenenergieanteile „acid“ und „base“, wenn man diese einzeln den Geradensteigungen gegenüberstellt. Auch die jeweiligen Korrelationskoeffizienten waren, wie zu erwarten, recht klein. Der betragsmäßig größte Korrelationskoeffizient von $r = 0,25$ ergab sich zwischen den Geradensteigungen und dem acid/base-Anteil der Oberflächenenergie. Aber auch hier kann noch nicht von einer nachweislichen Beziehung der beiden Größen gesprochen werden.

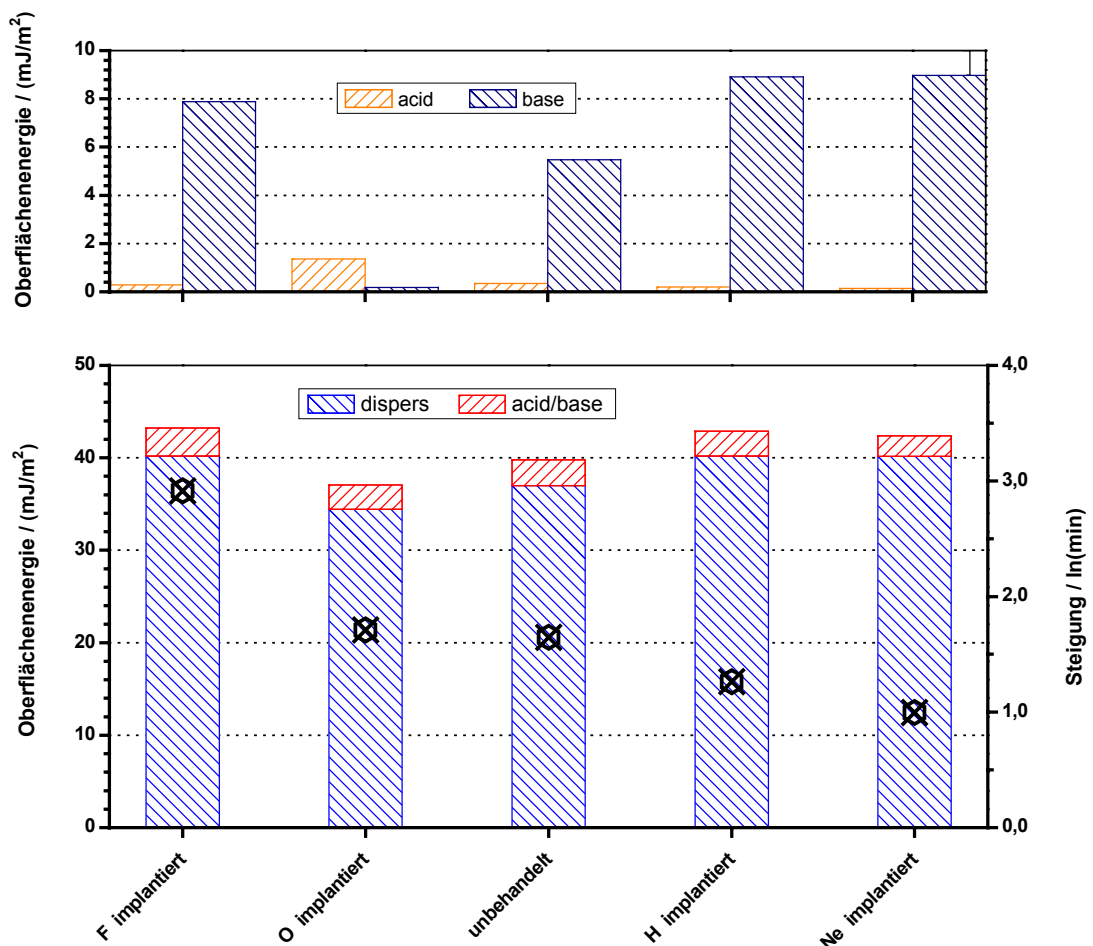


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 und der ermittelten Oberflächenenergien und ihrer Anteile der untersuchten Ionenimplantationen nach an Oss (vgl. Kapitel 4.1.1.3)

5.2.2.1.4 Vergleich mit publizierten Modellen

In jüngster Zeit wurden einige Veröffentlichungen publiziert, in denen ein gewisser Zusammenhang zwischen den Oberflächeneigenschaften der wärmeübertragenden Wand und dem sich einstellenden Fouling-Verhalten gefunden wurde [Santos, 2004; Rosmaninho, 2002; Zhao, 2001; Förster, 2001]. Bei diesen Untersuchungen kamen ganz unterschiedliche Oberflächenmodifikationen zum Einsatz: Sputterschichten, CVD- und PlasmaCVD- Beschichtungen, direkte und turbulente Ionenimplantation aber auch autokatalytisch abgeschiedene Ni-P-PTFE Überzüge. Eine systematische Variation nur einer Oberflächenkenngroße erfolgte jedoch in keiner der o. g. Untersuchungen. Insbesondere wurde der Überlagerung von Rauigkeitseinflüssen und dem Einfluss der Oberflächenmodifikationen nur wenig bis gar keine Beachtung geschenkt. Gleichwohl fanden Santos et al. [2004] in ihrer Arbeit eine Tendenz, dass auf einer Oberfläche mit hoher Oberflächenspannung deutlich mehr β -Laktoglobulin adsorbiert wurde als an Flächen mit nur geringer Oberflächenenergie. Für die Adsorptionsrate war dieser Trend allerdings nicht verifizierbar. Die Oberflächenenergie wurde hierbei mit der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble bestimmt. Bei Ablagerungsversuchen von Calciumphosphat aus einer synthetischen Milchsäurelösung entdeckte Rosmaninho et al. [2002] einen direkten Zusammenhang zwischen den γ^- -Werten der Oberflächenenergie berechnet nach van Oss und der anfänglichen Foulingrate. Diese Korrelation konnte auch bei TiN-Sputterbeschichtungen bestätigt werden. Eine der wenigen Untersuchungen die das Wechselspiel zwischen Oberflächenchemie und -rauigkeit detaillierter berücksichtigt, ist die bereits mehrfach zitierte Arbeit von Förster [2001]. Förster stellte fest, dass eine kausale Beziehung zwischen der Benetzung der wärmeübertragenden Wand durch das ablagernde Material und der Induktionszeit der Fouling-Schichtbildung besteht. Er definierte einen Benetzungsparameter

$$A = 1 - \frac{\lambda_{WK}}{\gamma_{WF}} \quad (5.1)$$

mit

$$\lambda_{WK} = \gamma_{WF} - \gamma_{KF} - \gamma_{WK} \quad (5.2)$$

der für minimale Foulingneigung einen Maximalwert annehmen muss. Für die Induktionszeit schlug Förster die Zahlenwertgleichung

$$t_{ind} = 6,4 \cdot e^{(27,7 \cdot A - 34,5)^{0,243}} \cdot \left[1 + 5,38 \left(\frac{K_f}{10^{10} m^{-2}} \right) \right], \quad (5.3)$$

mit t_{ind} in Stunden, vor. Die Anwendung der Korrelationen Gln. (5.1), (5.2) und (5.3) auf die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Induktionszeiten ergab allerdings keine zufriedenstellende Übereinstimmung, siehe Anhang 9.3.1. Auf Basis der Versuchsergebnisse von Förster entwickelten Zhao und Müller-Steinhagen [2001] ein völlig neuartiges Fouling-Modell, das insbesondere die tatsächlich vorhandenen intermolekularen Kräfte zwischen den sich bildenden Keimen und der wärmeübertragenden Wand berücksichtigt. In erster Näherung wurden die Ergebnisse von Förster mit der Korrelation

$$t_{ind} = \frac{100}{\left| \sqrt{\gamma_2^{dis}} - 5,30 \right|}, \quad (5.4)$$

recht gut approximiert. Neuere Untersuchungen von Zhao [2005] im Bereich des Biofoulings zeigten, dass das vorgeschlagene Modell auch auf die Ablagerung von Bakterien vielversprechend anwendbar ist. Die in vorliegenden Arbeit gemessenen Induktionszeiten konnten jedoch mit diesem Ansatz nur unzureichend vorausgesagt werden. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten lagen dementsprechend nur zwischen -0,236 und -0,187, siehe Anhang 9.4.

5.2.2.2 Korrelation mit Elektronegativität des implantierten Ions

In Kapitel 4.1.2 wurde die Möglichkeit der Bildung aktiver Oberflächengruppen durch die Ionenimplantierung diskutiert. Geht man davon aus, dass die Elektronegativität der implantierten Ionen unmittelbaren Einfluss auf die Art und Stärke der oberflächlichen Lewis Säure/Base-Gruppen hat, so sollte auch ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des jeweiligen Ions und der Grenzflächenenergie bzw. dem Keimbildungsverhalten bestehen. Um eine solche Verbindung nachweisen zu können, sind in Abb. 5.7 die Steigungen der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 über der Elektronegativität der implantierten Ionen aufgetragen.

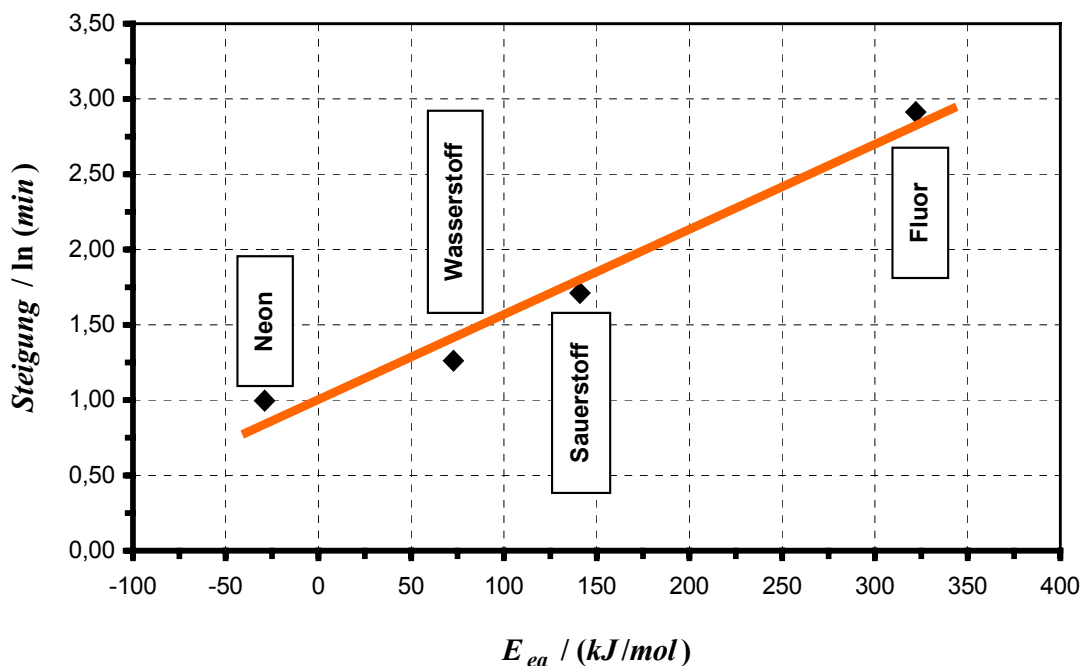


Abbildung 5.7: Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 über der Elektronegativität des jeweils implantierten Ions.

Ein gewisser Zusammenhang zwischen der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.3 und der Elektronegativität des jeweils implantierten Ions ist in Abb. 5.6 recht deutlich zu erkennen. Ob es sich tatsächlich um eine lineare Beziehung handelt, wie

in Abb. 5.6 angedeutet, wird im Detail durch weitere Untersuchungen noch zu klären sein.

5.2.3 Übergang zu homogener Kristallkeimbildung

Betrachtet man den Verlauf aller Ausgleichgeraden in Abb. 5.3 genauer, so fällt insbesondere auf, dass diese sich bei einer Übersättigung S^* von ca. 2 schneiden. Inwiefern eine Extrapolation über diesen Punkt hinaus zulässig ist, muss jedoch in Frage gestellt werden. Eventuell entspricht die Übersättigung am Schnittpunkt gerade derjenigen Übersättigung, bei der die heterogene in die homogene Kristallkeimbildung übergeht (vergleiche Abb. 2.7). Wäre dies der Fall würde dies wiederum bedeuten, dass bei Übersättigungen > 2 mit Kristallausfällungen in der Kernströmung zu rechnen ist und es auf der wärmeübertragenden Oberfläche zu einer überlagerten Deposition von bereits in der Kernströmung entstandenen Kristallen und den auf der Oberfläche wachsenden Keimen kommt. Da es im Bereich hoher Übersättigung nur sehr schwierig stabile Versuchsbedingungen aufrecht zu halten, wurden in der vorliegenden Arbeit keine detaillierten Untersuchungen in diesem Bereich durchgeführt. Es gelang allerdings, für eine unbehandelte Probe sowie für eine neon- und eine sauerstoffimplantierte Oberfläche einen Ablagerungsversuch bei einer Übersättigung S^* von 2,12 durchzuführen. Trägt man dieses Ergebnis in das bisher verwendete $\ln(t_{ind})$ über $\ln^{-2}(S^*)$ Diagramm ein, siehe Abb. 5.8, so könnte die o. g. Vermutung eines Wechsel von heterogener zu homogener Kristallkeimbildung bei $S^* \approx 2$ durchaus bestätigt werden.

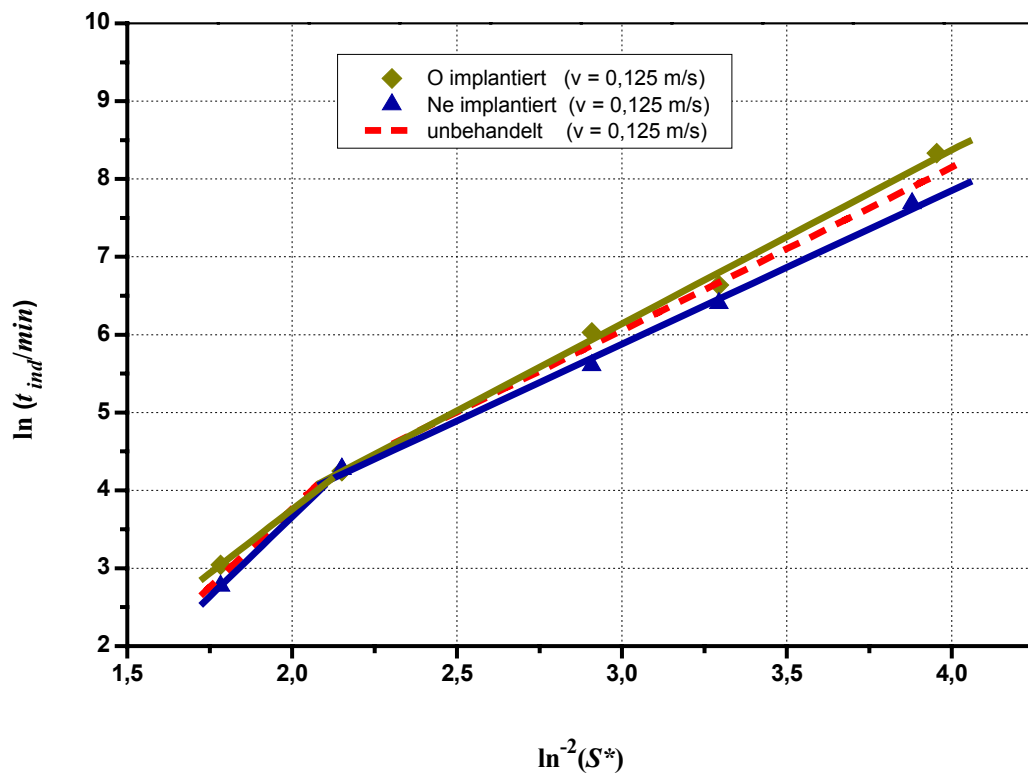


Abbildung 5.8: Keimbildungsverhalten von Sauerstoff- und Neon-implantierten Oberflächen sowie einer unbehandelten Probe im Bereich der heterogenen und homogenen Keimbildung

In Abb. 5.8 fällt zudem auf, dass auch im Übersättigungsbereich $S^* > 2$ ein messbarer Einfluss der Oberflächenchemie zu erkennen ist. Die sauerstoffimplantierte Probe zeigte eine leicht verzögerte Keimbildung gegenüber einer unbehandelten Oberfläche, während das neonimplantierte Blech weiterhin die kürzesten Induktionszeit aufwies. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass es sich hierbei lediglich um eine tendenzielle Abschätzung handelt. Für eine exakte Beurteilung des Sachverhalts wären noch weitere Induktionszeitmessungen im Bereich $S^* > 2$ notwendig.

5.3 Einfluss von Mikrorauigkeiten

In den bisher betrachteten Untersuchungen wurde die Oberflächenrauigkeit durch das Schleifen der Probenoberfläche im Doppelrotationsverfahren, wie in Kapitel 3.3.1.2 beschrieben, einheitlich erzeugt. Dadurch war auch die Mikrorauigkeit – zumindest statistisch betrachtet – einheitlich vorgegeben. Um nun die Mikrorauigkeit gezielt zu variieren, wurden die einheitlich geschliffenen Probenoberflächen nach dem Schleifvorgang mittels Argon- bzw. Sauerstoff-Plasma nachbehandelt, siehe Kapitel 3.3.1.3. Mit den auf diese Weise oberflächenmodifizierten Proben wurden dann Ablagerungsversuche bei veränderlicher Übersättigung durchgeführt. In Abb. 5.9 sind die gemessenen Induktionszeiten über der Übersättigung, wie bisher im doppellogarithmischen Maßstab, dargestellt.

Eine deutliche Verzögerung der Ablagerungsbildung ist sowohl durch die Plasmapehandlung mit Argon als auch mit Sauerstoff zu verzeichnen. Die O-Plasma behandelte Oberfläche zeigte dabei etwas längere Induktionszeiten als die Ar-Plasma behandelte. Stellt man die Steigung der jeweiligen $\ln(t_{ind})$ über $\ln^{-2}(S^*)$ Ausgleichsgeraden den in Kapitel 4.2 als aussagekräftig beurteilten technischen Oberflächenkenngrößen S_p , S_{pm} und S_{pk} gegenüber, siehe Abb. 5.10, so ist ein gewisser Zusammenhang zwischen den Oberflächenkenngrößen und der gemessenen Induktionszeit zu erkennen. Insbesondere im Falle der flächig gemessenen reduzierten Spitzenhöhe S_{pk} kann sogar von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden. Da alle drei genannten Oberflächenkenngrößen auf ihre Art die Höhe der Profilspitzen des gemessenen Rauigkeitsprofils beschreiben, lässt o. g. Beobachtung den Schluss zu, dass eine Plasma-Oberflächenbehandlung vor allem mikroskopische Veränderungen an den Profilspitzen einer Oberfläche hervorruft und diese Reduzierung der Profilspitzen mit einer Verlängerung der Induktionszeit einhergeht.

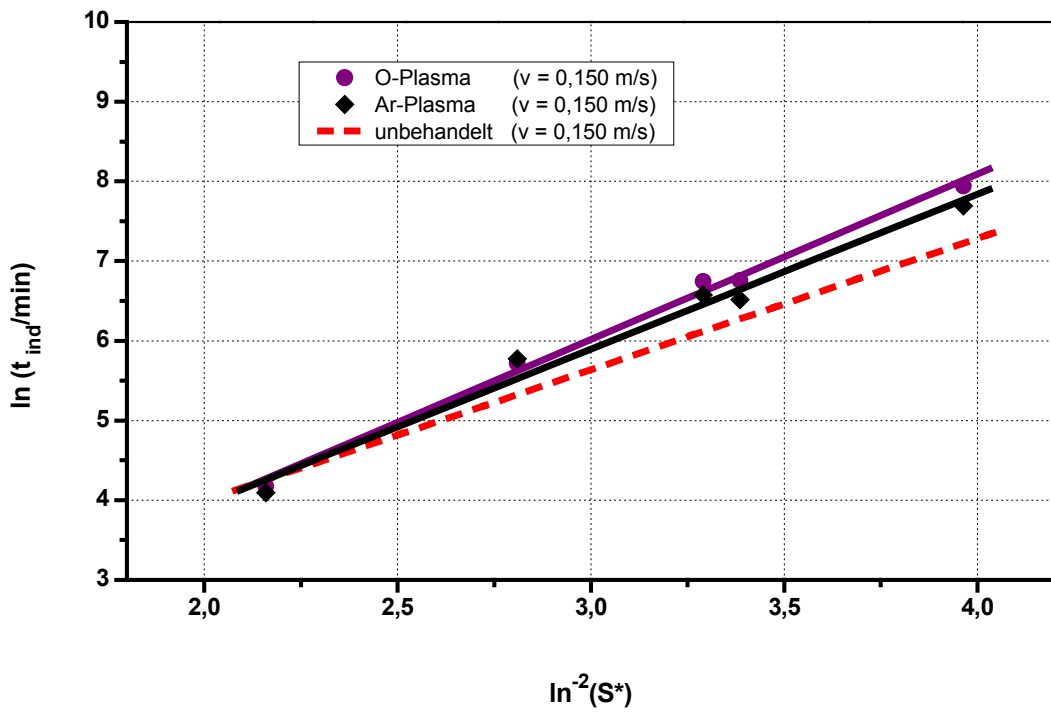


Abbildung 5.9: Keimbildungsverhalten von O-Plasma und Ar-Plasma behandelten Oberflächen sowie einer unbehandelten Probe

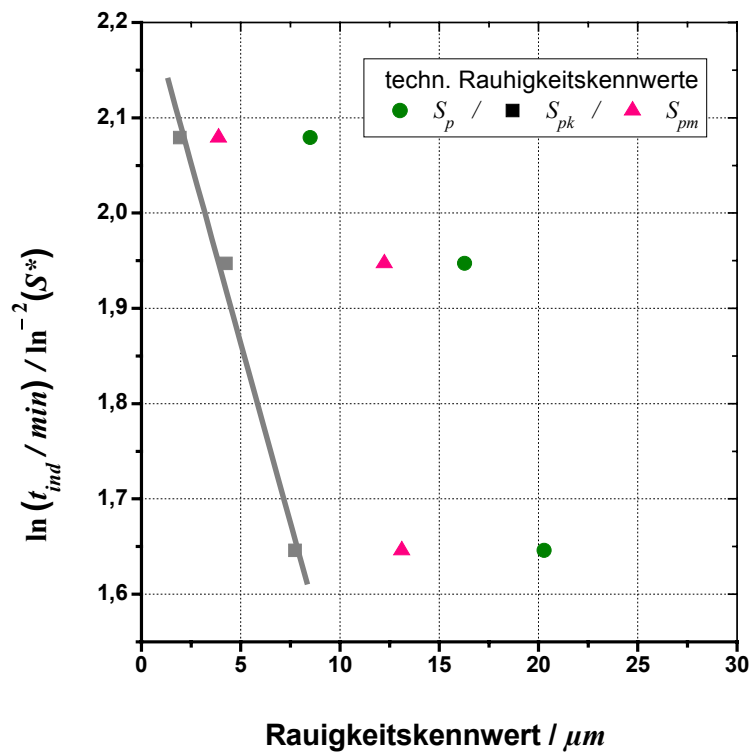


Abbildung 5.10: Korrelation zwischen gemessenen Oberflächenkenngrößen S_p , S_{pm} und S_{pk} und der Steigung der $\ln(t_{ind})$ über $\ln^2(S^*)$ Ausgleichsgeraden

5.3.1 Vergleich mit publizierten Modellen

Im Gegensatz dazu stellte Förster [2001] in seinen Untersuchungen fest, dass die Induktionszeit mit dem reziproken Produkt aus Rautiefe R_z und mittlerer Rillenbreite R_{Sm} korrelierte. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit wird in seinem Modell mit einem sogenannten Konturparameter

$$K_f = \frac{1}{R_z \cdot R_{Sm}} \quad (5.5)$$

berücksichtigt, vergleiche Gln. (5.3). Hierzu muss allerdings anführt werden, dass Förster die betrachteten Oberflächenkennwerte nicht über eine Fläche sondern entlang einer Linie bestimmt hatte und dass die Oberflächenrauigkeit bei Förster, charakterisiert z. B. durch die reduzierten Spitzenhöhe ($R_{pk} = 0,05 \dots 6,64 \mu m$), um mehr als den Faktor 130 variierte. In der vorliegenden Arbeit wurden dahingegen flächig gemessene reduzierte Spitzenhöhen S_{pk} zwischen $1,93 \dots 7,74 \mu m$ untersucht. Wendet man dennoch den Ansatz von Förster auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit an, so stimmen bei einer Übersättigung von $S^* = 1,66$ die Werte der gemessenen und der vorhergesagten Induktionszeit bei den beiden plasmabehandelten Blechen recht gut überein. Bei der unbehandelten Oberfläche wird allerdings eine um den Faktor 10 größere Induktionsperiode durch das Modell von Förster vorhergesagt. Bei den Übersättigung von $S^* = 1,72$ und $S^* = 1,82$ sind die Abweichungen noch frappierender, wie in Anhang 9.3.2 zu erkennen.

Ganz allgemein betrachtet kann aber aus Abb. 5.10 die allgemeine Erfahrung bestätigt werden: Je geringer die Oberflächenrauheit der wärmeübertragenden Wand, desto größer die Induktionszeit der Ablagerungsbildung.

5.4 Einfluss von Oxidschichten

Um einen eventuell vorhandenen Einfluss oberflächlicher Oxidschichten auf das Keimbildungsverhalten von Calciumsulfat nachzuweisen, wurden in der vorliegenden Arbeit zusätzlich zur nativen Oberflächenoxidschicht zwei weitere Oxidationszustände untersucht: Eine Probe, deren native Oxidschicht durch eine Nachbehandlung im Sauerstoff-Plasma intensiviert wurde und eine Probe, in die zusätzliche O-Ionen implantiert wurden. Die gemessenen Induktionszeiten sind in Abb. 5.11 in der üblichen doppellogarithmischen Darstellung aufgetragen.

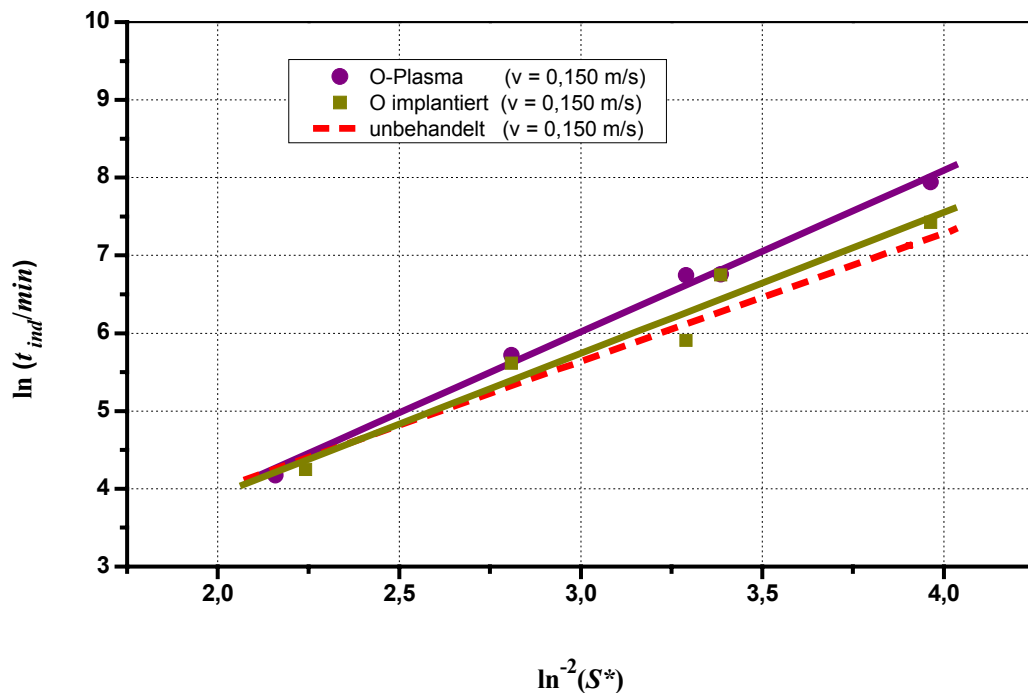


Abbildung 5.11: Keimbildungsverhalten einer O-Plasma behandelten Oberfläche, einer Sauerstoff-implantierten und einer unbehandelten Probe

Interessanterweise zeigten die O-Plasma behandelten Oberflächen die größten Induktionszeiten. Dahingegen unterschieden sich die mit zusätzlichen Sauerstoffionen implantierte Probe sowie die unbehandelte Probe bezüglich ihres Ablagerungsverhaltens nur geringfügig.

Woher rühren diese Unterschiede? Haben die oberflächlichen Oxidationsschichten eine unterschiedliche Oberflächenchemie? Oder beeinflusst die Dicke der Oberflächenoxidschicht bzw. die Intensität der Oxidation innerhalb der Schicht die Kristallkeimbildung?

5.4.1 Korrelation mit Oberflächenenergien

Um nachzuweisen, in wie weit die untersuchten Oberflächenoxidschichten ein unterschiedliches Benetzungsverhalten und damit eine veränderte Oberflächenchemie aufweisen, wurden die Oberflächenenergien der drei untersuchten Proben vermessen und mit den Steigungen der $\ln(t_{ind}) - \ln^{-2}(S^*)$ Ausgleichsgeraden entsprechend Abb. 5.11 verglichen. In Abb. 5.12 sind hierzu die jeweiligen Oberflächenenergien und ihre Anteile nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble, in Abb. 5.13 die Oberflächenenergie und ihre Anteile bestimmt mit Hilfe des erweiterten Fowkes Ansatz und in Abb. 5.14 die Oberflächenenergie und ihre Anteile nach van Oss eingezeichnet.

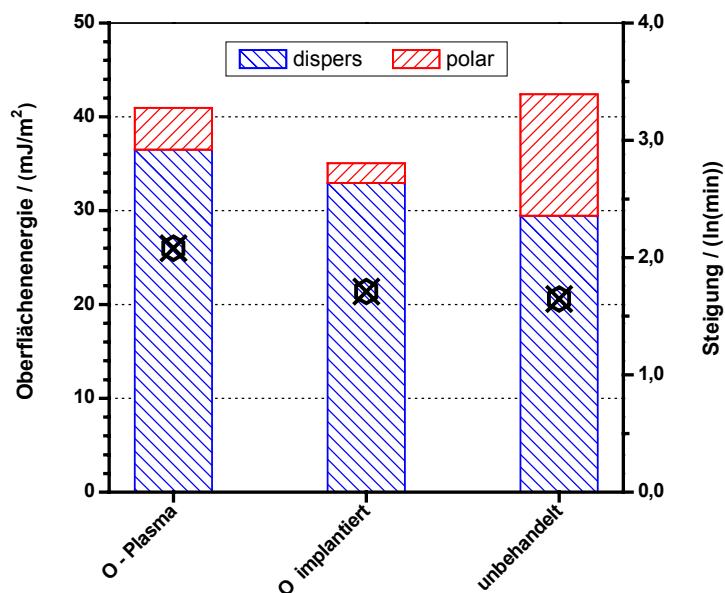


Abbildung 5.12: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.11 und der ermittelten Oberflächenenergie der untersuchten Oberflächenoxidschichten und ihrer Anteile nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (vgl. Kapitel 4.1.1.1)

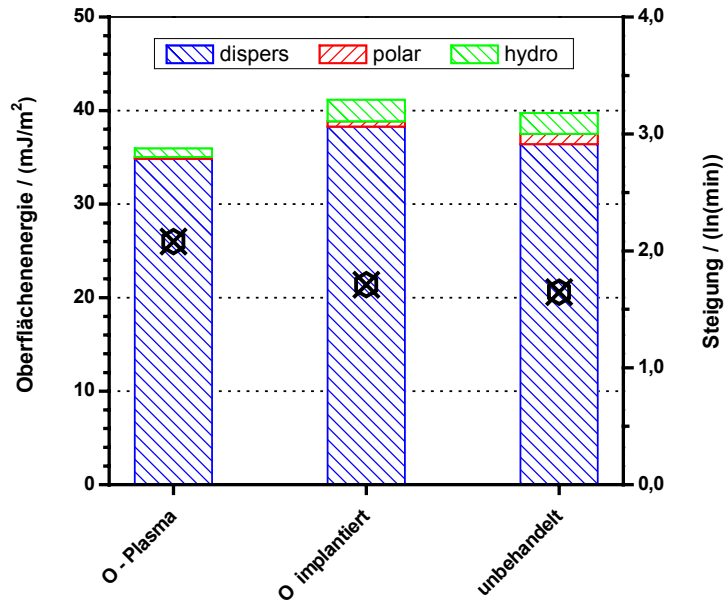


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichgeraden aus Abb. 5.11 und der Oberflächenenergie der untersuchten Oberflächenoxidschichten und ihrer Anteile bestimmt mittels erweitertem Fowkes- Ansatz (vgl. Kapitel 4.1.1.2)

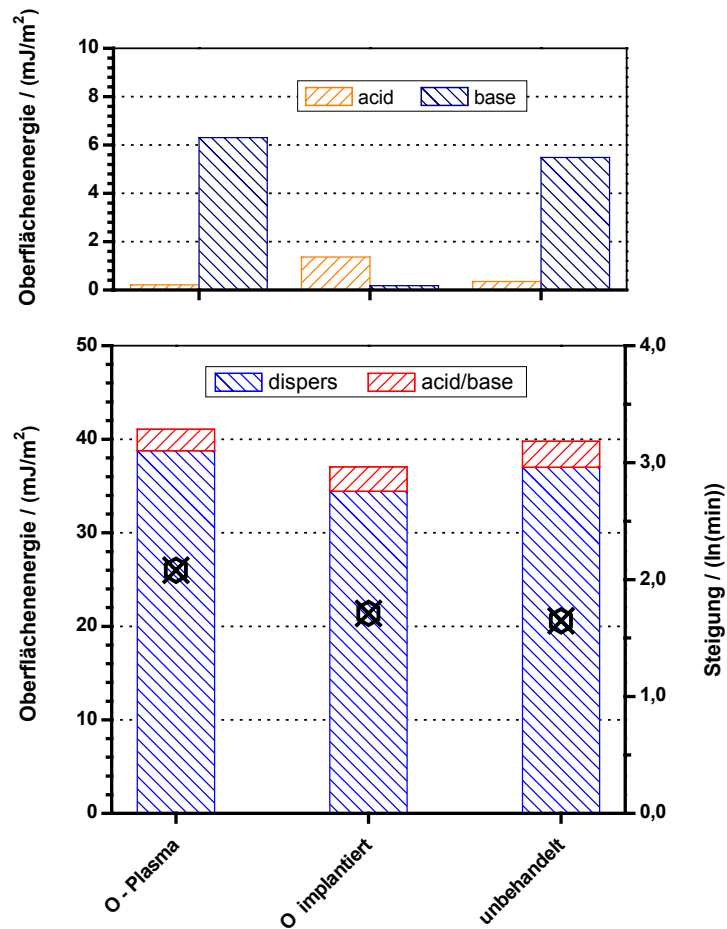


Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der Steigung der Ausgleichgeraden aus Abb. 5.11 und der ermittelten Oberflächenenergie der untersuchten Oberflächenoxidschichten und ihrer Anteile nach van Oss (vgl. Kapitel 4.1.1.3)

Wie bereits in Kapitel 5.2.2.1 konnte auch hier kein einheitlicher Zusammenhang zwischen den gemessenen Induktionszeiten bzw. den Geradensteigungen aus Abb. 5.11 und den verschiedenen Oberflächenenergien und deren Anteile festgestellt werden. Ein verändertes Keimbildungsverhalten aufgrund einer modifizierten Oberflächenchemie kann folglich sowohl für die mit O-Plasma behandelte Oberfläche als auch für die mit Sauerstoffionen implantierten Proben ausgeschlossen werden. Als Einflussgrößen kommen somit lediglich die Eigenschaften der jeweiligen Oxidschicht in Frage.

5.4.2 Korrelation mit Oberflächenoxidschichten

Betrachtet man die Sauerstoff GD-EOS-Tiefenprofile der untersuchten Probenoberflächen, wie sie in Abb. 5.15 zu sehen sind, so fällt insbesondere auf, dass die oberflächlichen Oxidationsschichten aller betrachteten Proben ca. 220 nm dick waren. Unterschiede ergaben sich lediglich in der Intensität der Oxidation.

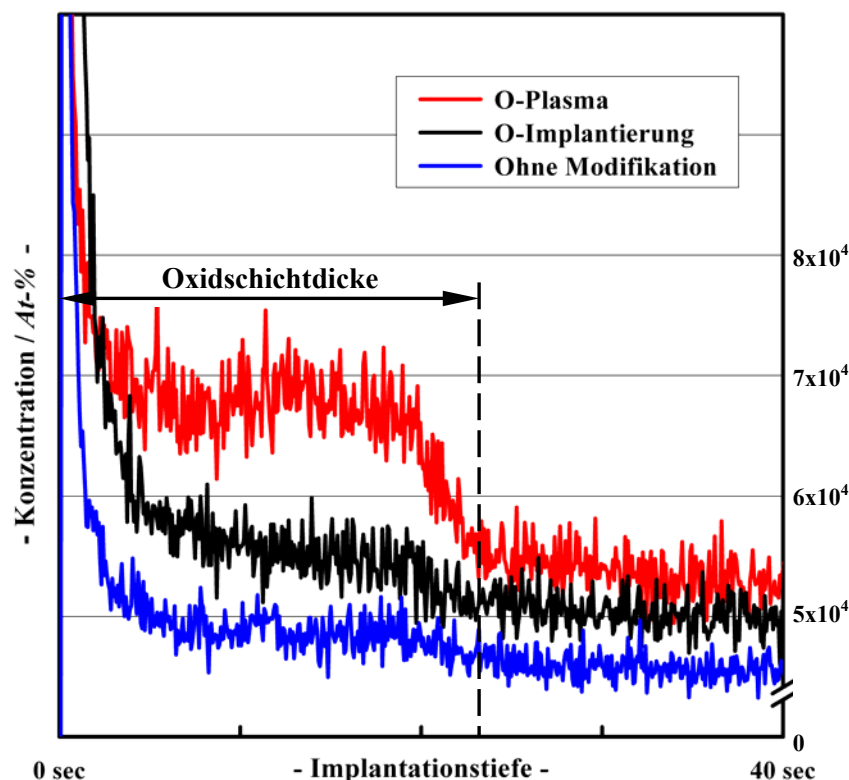


Abbildung 5.15: GD-OES Sauerstoff-Tiefenprofil senkrecht zur Probenoberfläche ($1 \text{ s} \hat{=} 9,544 \text{ nm}$)

Am intensivsten war der Oxidationszustand beim Sauerstoff-Plasma behandelten Edelstahlblech. Deutlich schwächer fiel der Grad der oberflächlichen Oxidschichtbildung bei der mit Sauerstoffionen implantierten Probe aus. Beim unbehandelten Blech stellte sich eine native Oberflächenoxidschicht ein, auch passiver Film genannt, die durch Kontakt mit dem Umgebungssauerstoff immer entsteht. Genau genommen war dieses Ergebnis zu erwarten. Die native Oxidschicht bildet sich bei allen drei untersuchten Proben direkt nach dem letzten Schleifvorgang. Durch das Implantieren von Sauerstoffionen dringen zusätzliche O-Atome in die Oberfläche ein und bilden dort Oxide. Dadurch kommt es zu dem etwas verstärkten Oxidationsgrad in Abb. 5.15. Ganz anders sind die Mechanismen bei der Oberflächenmodifikation im Sauerstoff-Plasma. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 ausführlich erläutert, werden im Plasma die Sauerstoffatome in Sauerstoffradikale aufgespalten und diese reaktionsfreudigen Radikale führen zu einer sehr ausgeprägten Oxidation der Oberfläche. Stellt man den Oxidationsgrad bzw. die Konzentration an Sauerstoffionen in der oberflächlichen Oxidationsschicht den gemessenen Induktionszeiten bei jeweils konstanter Salzkonzentration gegenüber, so ist eine eindeutige Beziehung beider Größen, siehe Tab. 5.2, feststellbar. Das Gleiche gilt für die Gegenüberstellung mit den Geradensteigungen aus Abb. 5.11.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung des oberflächlichen Oxidationsgrads – siehe Abb. 3.15 – und der gemessenen Induktionszeiten bei konstanter Konzentration bzw. der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 5.10.

Oberfläche	Induktionszeit / min			Geradensteigung	O-Konzentration
<i>Salzkonzentration (in g_{CaSO₄}/l_{H₂O})</i>	3,31	3,44	3,63	$\ln(t_{ind}/min) / \ln^2(S^*)$	<i>At-%</i>
unbehandelt	1045	457*	215*	1,646	$4,8 * 10^4$
O-implantiert	1675	518*	232*	1,814	$5,5 * 10^4$
O-Plasma	2815	861	304	2,079	$6,7 * 10^4$

*) Induktionszeiten wurden aus Abb. 5.10 anhand der Ausgleichsgeraden bestimmt.

Je intensiver der oberflächliche Oxidationsgrad, desto länger die Induktionszeiten bzw. um so steiler die Gerade im $\ln(t_{ind}) - \ln^{-2}(S^*)$ Diagramm. Bei den ionenimplantierten Proben kann ein Einfluss der Oxidschichtdicke auf das Keimbildungsverhalten weitgehend ausgeschlossen werden. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 nachgewiesen, zeigten alle in vorliegender Arbeit untersuchten Ionenimplantationen den gleichen Grad und Tiefe der Oberflächenoxidation, welche in etwa mit der der unbehandelten Probe übereinstimmte.

5.4.2.1 Vergleich mit publizierten Modellen

Gavril et al. [2002] fanden bei ihren Untersuchungen des Ablagerungsverhaltens von $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf Edelstahlblechen ebenfalls einen markanten Einfluss von oberflächlichen Oxidationsschichten. Sie verglichen sandgestrahlte mit wärmebehandelten Blechen. Dabei stellten sie fest, dass bei Blechen, die einer Wärmebehandlung von 700 °C unter atmosphärischen Bedingungen unterzogen wurden, zum einen die Induktionszeiten drastisch abnahm, während zum andern die nachfolgenden Ablagerungsraten stark anstiegen.

Inwieweit deren Ergebnisse mit den in vorliegender Arbeit vergleichbar sind, ist nur schwer abzuschätzen. Bei dem von Gavril et al. [2002] untersuchten Ablagerungssystem handelt es sich um die Fluide des Bayer Prozess. Zudem sind in der Arbeit keine Angaben über die Oberflächenrauigkeiten genannt. Die Widersprüchlichkeit der Ergebnisse zeigt aber nachdrücklich, dass noch detailliertere Untersuchungen in diesem Bereich notwendig sind.

5.5 Einfluss des Kristallhabitus

In den bisher betrachteten Untersuchungen bildeten sich auf den wärmeübertragenden Flächen nadelige Calciumsulfat-Kristalle. Der Kristallhabitus wurde dabei weder von der Strömungsgeschwindigkeit v noch von der Übersättigung S^* der Salzlösung beeinflusst. Lediglich die Grösse der CaSO_4 -Nadeln war von den beiden Parametern abhängig, wie deutlich an der mikroskopischen Feinstruktur zweier typischer Ablagerungsschichten in Abb. 5.16 und Abb. 5.17 zu sehen ist.

Der nadelige Kristallhabitus von CaSO_4 ändert sich jedoch schon bei Zugabe von geringsten Mengen an tri-Natriumcitrat zur wässrigen Lösung in eine prismatische Kristallform [Garret, 1959]. Da leider in der Literatur keine Angaben darüber gefunden werden konnten, wie viel $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ tatsächlich notwendig ist um eine Habitus-Modifikation bei Calciumsulfat auszulösen, wurden Fouling-Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen von tri-Natriumcitrat-Dihydrat bei weitgehend konstanter Calcium-Konzentration durchgeführt.

RUN 294



Probenmitte



Beheizungsrand

Abbildung 5.16: Mikroskopaufnahmen von typischen CaSO_4 -Foulingsschichten (40fache Vergrößerung) in Probenmitte und am Beheizungsrand. Sehr deutlich ist der nadelige Kristallhabitus zu erkennen. (Versuchsbedingungen: unbehandelte Oberfläche, $v = 0,150 \text{ m/s}$, $c \approx 3,8 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$, 0 % Natriumcitrat).

RUN 374

**Probenmitte****Beheizungsrand**

Abbildung 5.17: Mikroskopaufnahmen von typischen CaSO_4 -Foulingsschichten (40fache Vergrößerung) in Probenmitte und am Beheizungsrand. Sehr deutlich ist der nadelige Kristallhabitus zu erkennen. (Versuchsbedingungen: unbehandelte Oberfläche, $v = 0,200 \text{ m/s}$, $c \approx 3,8 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$, 0 % Natriumcitrat).

Die hierbei gemessenen Foulingwiderstandsverläufe bei Zugabe von 1, 5 und 10 % an $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (bezogen auf die Calciumsulfat-Konzentration der Salzlösung) sind zusammen mit einer Ablagerungskurve ohne Zugabe von Natriumcitrat zur besseren Vergleichbarkeit in einem gemeinsamen Diagramm, siehe Abb. 5.18, dargestellt.

5.5.1 Einfluss auf die Induktionszeit

Sehr auffällig ist in Abb. 5.16 die deutliche Verzögerung des Ablagerungsbeginns schon bei geringen Mengen an tri-Natriumcitrat. Durch Zugabe von nur 1 % $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hatte sich die messbare Induktionszeit bereits um den Faktor 4,6 vergrößert. Was könnte der Grund für dieses Verhalten sein? Das sich ablagernde Material war weiterhin Calciumsulfat und die wärmeübertragende Oberfläche war in allen vier Versuchen Edelstahl. Laut klassischer Keimbildungstheorie müsste sich folglich auch dieselbe Induktionszeit einstellen.

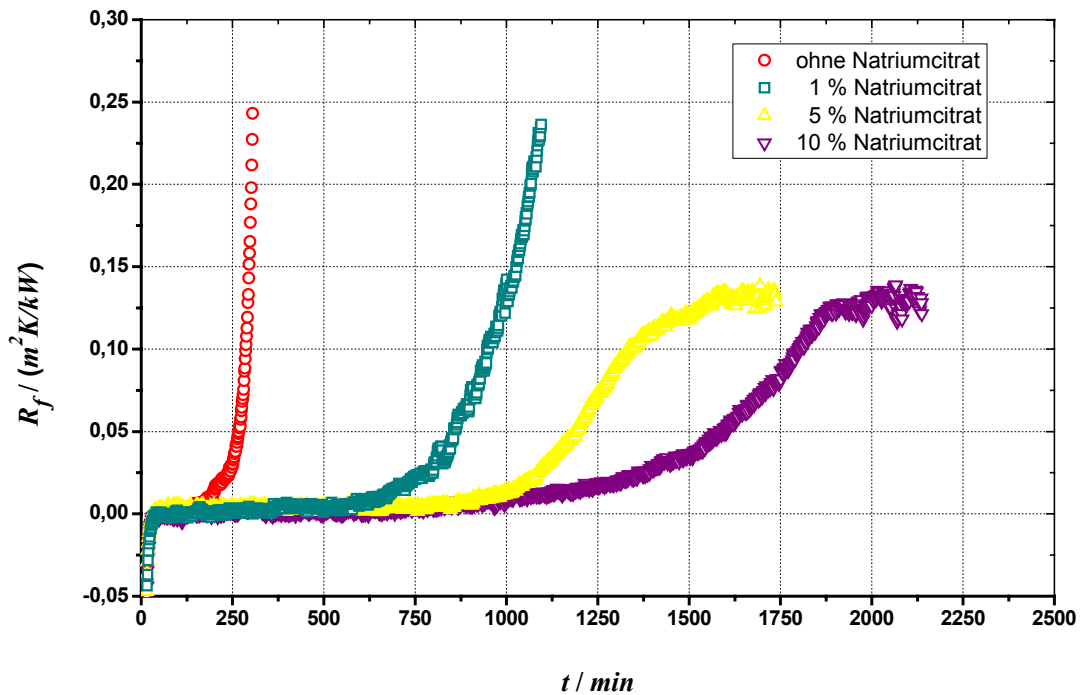
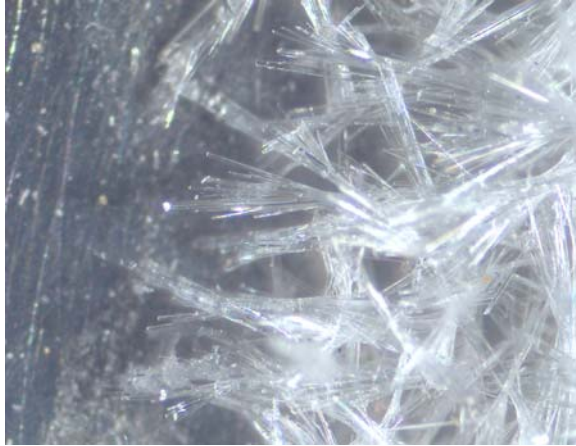


Abbildung 5.18: Fouling-Kurven bei Zugabe unterschiedlicher Menge an tri-Natriumcitrat (Versuchsbedingungen: unbehandelte Oberfläche, $v = 0,150 \text{ m/s}$; $c \approx 3,8 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$)

Vergleicht man das Kristallwachstum mit und ohne Natriumcitrat in der Versuchslösung, siehe Abb. 5.16 und 5.17, so fällt vor allem auf, dass die nadeligen CaSO_4 -Kristalle, die aus einer Lösung ohne tri-Natriumcitrat gewachsen sind, ihren Ursprung in mehreren diskreten Zentren haben und von der wärmeübertragenden Wand weg hinein die Strömung wuchsen. Es hat den Anschein, als ob sie die Probenoberfläche nur mit ihrer relativ kleinen Grundfläche berühren und nur wenig bis gar nicht miteinander vernetzt sind. Dahingegen zeigen die Kristalle einer $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ -haltigen Lösung, siehe Abb. 5.19, einen sehr ausgeprägten Vernetzungsgrad. Es scheint, als ob es sich um ein Haufwerk an Kristallen handelt, die sich aufeinander und durcheinander gebildet haben, wobei diejenigen Kristalle, die unmittelbar auf der Wärmübertragerfläche gewachsen sind, eine ausgedehnte Kontaktfläche mit der Probenoberfläche aufweisen.

ohne Natriumcitrat (RUN 294)



1 % Natriumcitrat (RUN 371)



5 % Natriumcitrat (RUN 368)



10 % Natriumcitrat (RUN 366)

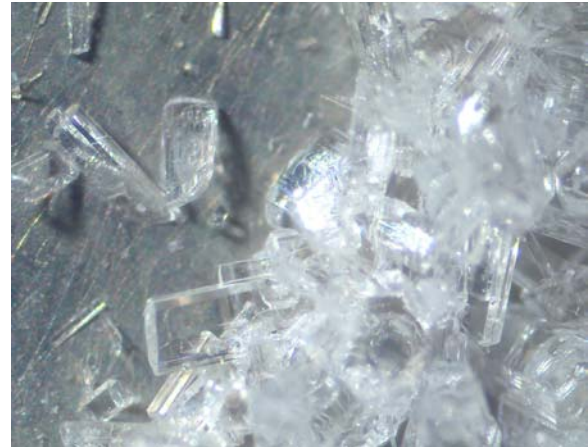


Abbildung 5.19: Veränderungen im Kristallhabitus durch Zugabe von tri-Natriumcitrat (50-fache Vergrößerung) (Versuchsbedingungen: unbehandelte Oberfläche, $v = 0,150 \text{ m/s}$, $c \approx 3,8 \text{ g CaSO}_4 / \text{l H}_2\text{O}$)

Der Grund für dieses andersartige Benetzungsverhalten kann eigentlich nur in den unterschiedlichen Oberflächenspannungen der einzelnen Kristallflächen begründet liegen, vergleiche Kapitel 2.1.2.2.2. Die Salzlösung S , das Keimmaterial K und die wärmeübertragenden Wand blieben ja in allen o. g. Versuchen dieselben.

Im Fall der nadeligen CaSO_4 -Kristalle, deren (001) Flächen [Domke, 1986] die am schnellsten Anwachsenden sind, muss laut Cruie-Wulff-Analogie auch die größte Oberflächenspannung auftreten [Mersmann, 2001]. Die Kristalle werden somit ver-

suchen, ihre Kontaktflächen mit dem Edelstahl so klein wie möglich zu halten und von der Edelstahlwand weg in die Lösung hinein zu wachsen.

Bei den prismatischen Kristallen hingegen, die sich aus einer $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ -haltigen Lösung gebildet haben, ist zwar weiterhin die Fläche (001) die am schnellsten Wachsende; im Vergleich zu den nadeligen CaSO_4 -Kristalle ist aber deren Wachstum deutlich langsamer. Demgegenüber wachsen die Flächen (100) und (010) sowie deren Äquivalentflächen $(\bar{1}00)$ und $(0\bar{1}0)$ deutlich schneller. D. h., die Benetzung der Edelstahloberfläche durch die prismatischen Kristalle ist in jedem Fall besser als die der nadeligen CaSO_4 -Kristalle. Damit wäre auch der großflächige Kontakt zwischen (100)- bzw. (010)-Fläche und Edelstahloberfläche zu erklären.

Zieht man allerdings die klassische heterogene Keimbildungstheorie heran, um die gemessenen Foulingkurven zu deuten, so ergibt sich ein Widerspruch. Wie bereits erläutert, ist die Benetzung der wärmeübertragenden Wand durch die nadeligen Kristalle schlecht. Laut Gln. 2.19 müssten sich somit recht lange Induktionszeiten einstellen. Zudem würde die Grenzflächenspannung γ_{WK} aufgrund der großen Oberflächenspannung des Keims ebenfalls entsprechend groß ausfallen. Dies wiederum sollte nach Gln. 2.19 zu noch längeren Induktionszeiten führen. Die Fouling-Versuche ohne Zugabe von Natriumcitrat zeigten jedoch die kürzesten Induktionszeiten. Dieser recht frappierende Widerspruch zwischen Theorie und Versuch kann nur dadurch erklärt werden, dass das thermodynamische Verhalten eines Keims nicht mit demjenigen des sich daraus bildenden Kristalls gleichgesetzt werden darf. Bestärkt wird diese Schlussfolgerung durch die Tatsache, dass aus ein und demselben Keim eine Vielzahl verschieden geformter Kristalle entstehen können, wie bereits in Abb. 2.4 veranschaulicht.

5.5.2 Einfluss auf die Reinigung

Bei der manuellen Reinigung der verschmutzten Proben fiel unter anderem auf, dass sich die Ablagerungsschichten nach Fouling-Versuchen mit tri-Natriumcitrat in der Versuchslösung deutlich schlechter entfernen ließen, als diejenigen, die ohne Zugabe von $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ entstanden sind. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die großflächigen Kontaktflächen der prismatischen Kristalle mit der wärmeübertragen-

den Wand zurückzuführen. Wie schon in Kapitel 2.1.3 dargelegt, ist die Haftwirkung zwischen zwei Festkörpern das Produkt aus spezifischen Adhäsionsarbeit W_{ij} und gemeinsamer Berührungsfläche A . Da die Haftkräfte aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung zwischen prismatischen Kristallen und Probenoberfläche kleiner sind, als diejenigen bei nadeligem Kristallhabitus, die Kontaktflächen aber wesentlich größer waren, musste folglich auch eine entsprechend starke Haftwirkung zwischen den prismatischen CaSO_4 -Kristallen und dem Edelstahlblech vorliegen. Dementsprechend größere Reinigungskräfte waren notwendig, um die Kristalle wieder zu entfernen.

5.5.3 Einfluss auf den Fouling-Verlauf

Die Änderung des Kristallhabitus hatte aber nicht nur auf die Induktionszeit der Kristallkeimbildung und auf die Haftung der Kristalle an der Probenoberfläche großen Einfluss. Bei erhöhter Natriumcitrat-Konzentration zeigte sich ein komplett verändertes Fouling-Verhalten. Zum einen wurde die Zeitspanne bis zur ersten messbaren Änderung des Foulingwiderstands durch Zugabe von 1 %, 5 % und 10 % $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zunehmend vergrößert, siehe Abb. 5.16. Zum andern war der Anstieg der jeweiligen Fouling-Kurve umso flacher, je mehr $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ zugegeben wurde. Zudem erreichten die beide Ablagerungskurven mit erhöhter Natriumcitrat-Konzentrationen sogar einen einheitlichen asymptotischen Grenzwert von ca. $0,13 \pm 0,01 \text{ m}^2\text{K/kW}$. Die Fouling-Kurve ohne und diejenige mit 1 % Natriumcitrat stiegen dahingegen bis zum Versuchsabbruch kontinuierlich an.

Beide Beobachtungen, d. h. sowohl der flachere Verlauf der Foulingkurve als auch das Erreichen eines asymptotischen Grenzwerts, werden in den publizierten Fouling-Modellen durch eine erhöhte Abtragungsrate begründet [Bott, 1985]. Betrachtet man zunächst einmal die nadeligen Kristalle einer Ablagerungsschicht, welche aus einer Salzlösung ohne Natriumcitrat entstanden sind, so stellt man fest, dass einzelne CaSO_4 -Nadeln bis weit in die Strömung hinein wuchsen. Je weiter jedoch die Kristallnadeln in die Strömungsgrenzschicht ragen, desto größer sind die an den Nadel wirkenden Strömungskräfte. Trotz der nicht unerheblichen Flächenlast und der Fragilität der nadeligen Kristallen konnte beobachtet werden, dass sich

einzelne Nadeln selbst bei der größten in der vorliegenden Arbeit untersuchten Strömungsgeschwindigkeit von $0,200 \text{ m/s}$ ($Re = 11442$) bis auf eine Länge von $2,3 \text{ mm}$ ohne zu brechen in die Strömung erstreckten, siehe Abb. 5.20. Die kristallinen Kohäsions- wie auch die Adhäsionskräfte haben den wirkenden Schub- und Biegespannungen, verursacht durch das umströmende Fluid, standgehalten. Dies obwohl sie als Einzelkristalle sogar wesentlich größeren Schub- und Biegespannungen ausgesetzt waren, als ein vergleichbares Kristall innerhalb einer nadeligen Foulingschicht. In einer kristallinen Ablagerungsschicht ist jede Nadel von einer Mehrzahl weiterer Kristalle umgeben, die gegenseitig die Strömung voneinander abschirmen, siehe Abb. 5.17 (Run 294).

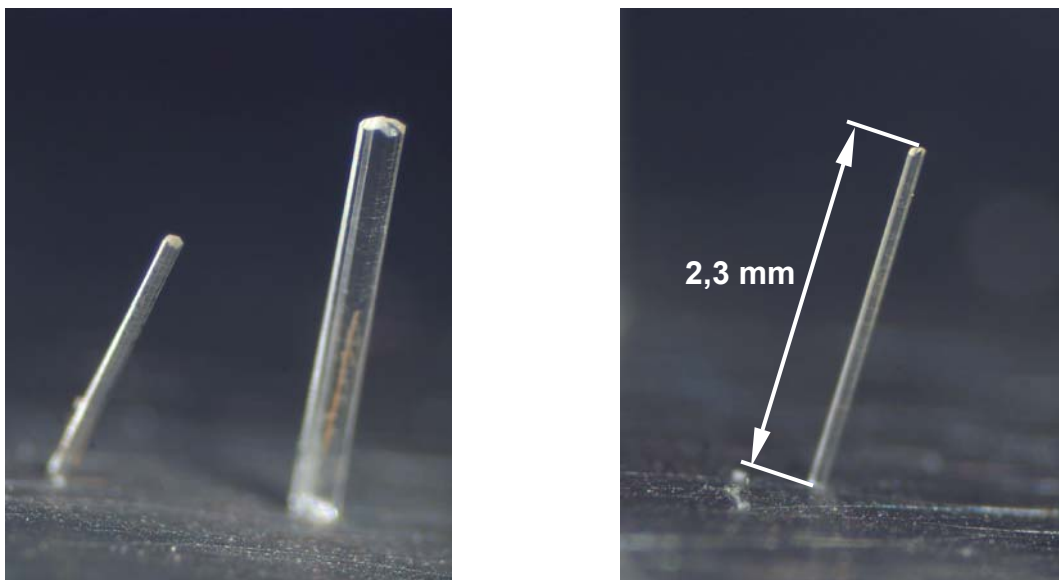


Abbildung 5.20: CaSO_4 -Kristallnadeln, die aus einer Salzlösung ohne Habitusmodifizierer bei einer Re-Zahl von 11442 von der Heizfläche in die Strömung gewachsen sind (50fache Vergrößerung).

Bei Fouling-Schichten, die aus natriumcitrat-haltigen Salzlösungen abgeschieden wurden, konnten dahingegen keine sehr weit in die Kernströmung gewachsenen Einzelkristalle beobachtet werden. Selbst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von nur $0,150 \text{ m/s}$ wuchsen die größten Kristalle, wie in Abb. 5.21 deutlich zu erkennen, lediglich $1,0 \text{ mm}$ in Richtung Kernströmung. Ein Grund hierfür ist mit Sicherheit in der

bei Kristallprismen wesentlich größeren Angriffsfläche für die Strömung und den damit einhergehend größeren Schub- und Biegebeanspruchungen zu sehen. Zudem kommt es beim Kristallwachstum aus einer natriumcitrat-haltigen Salzlösungen unweigerlich zum Einbau von $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ -Molekülen in die ansonsten ungestörte Calciumsulfat-Kristallmatrix. Diese Fremdatome stören den symmetrischen Gitteraufbau und verringern in der Regel die Bruchfestigkeit der Kristalle [Borchardt-Ott, 1997]. Hinzu kommt, dass es bei den prismatischen Kristallen vereinzelt zu Sekundärkeimbildungen kommt, wie in Abb. 5.22 sehr deutlich zu sehen, wodurch die Angriffsfläche für die Strömung und damit die Flächenlast zusätzlich vergrößert wird.

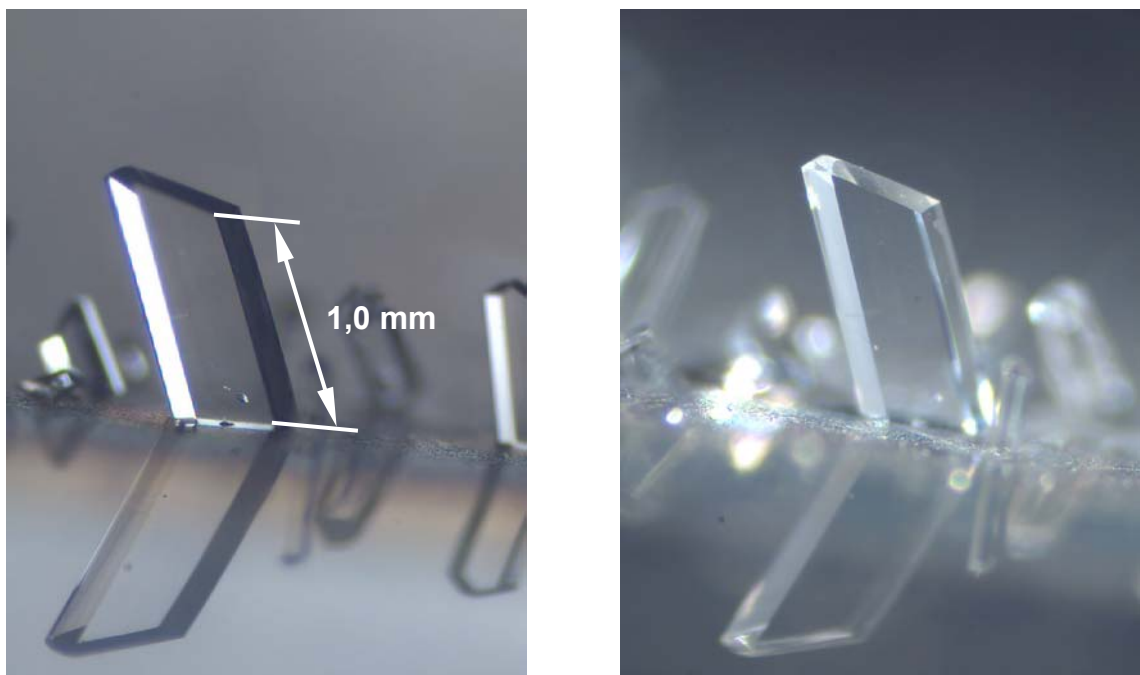


Abbildung 5.21: CaSO_4 -Kristallnadeln, die aus einer Salzlösung mit tri-Natriumcitrat bei einer Re-Zahl von 7047 von der Heizfläche in die Strömung gewachsen sind (50 fache Vergrößerung).

Inwiefern die Adhäsion der Kristalle auf der Probenoberfläche durch eventuell vorhandene Fremdatome in der Grenzschicht Kristall-Oberfläche verringert wird, kann allerdings nicht abschließend bewertet werden. Zum einen ist bei den Kristallprismen

die Berührfläche A zwischen den Kristallen und der festen Wand deutlich größer als bei den nadeligen Calciumsulfaten, zum andern muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die spezifische Adhäsionsarbeit W_{ij} aufgrund der Gitterstörungen etwas kleiner ausfällt. Bei der endgültigen Beurteilung des Fouling-Verhaltens muss allerdings bedacht werden, dass die Ablagerungsschichten, die aus einer natriumcitrat-haltigen Salzlösungen entstanden sind, ein Haufwerk vieler ineinander zum Teil stark verschachtelter Kristalle ist.

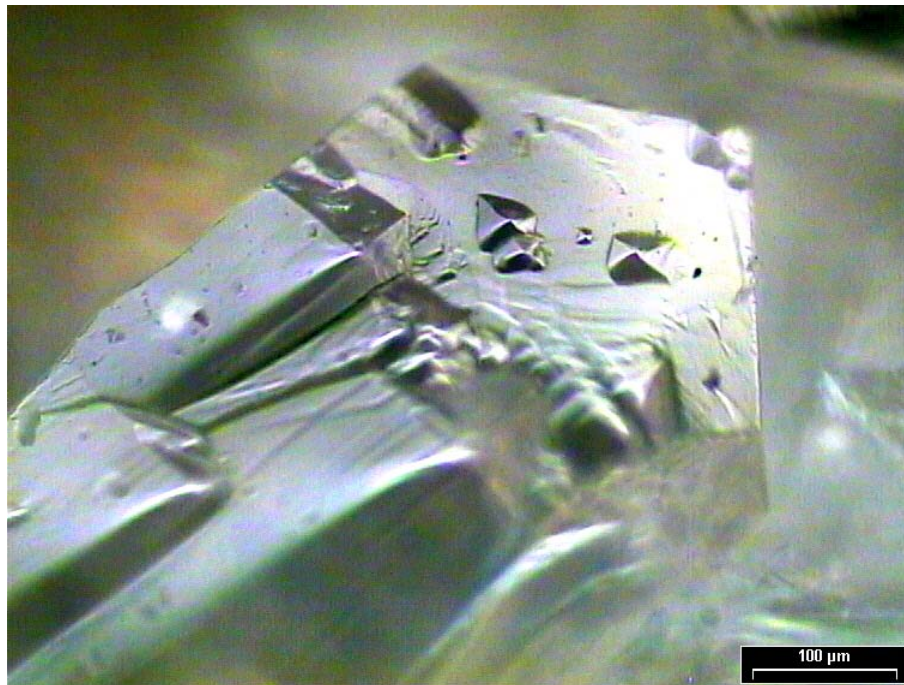


Abbildung 5.22: Sekundär Keimbildung an einem prismatischen CaSO_4 -Kristall gebildet aus einer natriumcitrat-haltigen Salzlösung

Im Gegensatz zu den nadeligen Fouling-Schichten, bei denen die einzelnen Calciumkristalle fast ausschließlich ihren Ursprung an der wärmeübertragenden Oberfläche haben, sind bei den prismatischen Kristallschichten nur wenige Kristalle in direktem Kontakt mit der Edelstahloberfläche. D. h. die von der metallischen Wand entfernteren Kristalle berühren sich nur noch an wenigen kleinen Stellen, wie man in Abb. 5.19 deutlich sehen kann. Da in diesen Fällen die Berührflächen A zwischen

den in Kontakt stehenden Calciumsulfat-Kristallen relativ klein sind, wird zwangsläufig auch die Haftwirkung zwischen diesen recht gering ausfallen. Ein Abscheren dieser „überlagerten“ Kristalle durch die Fluidströmung ist aus diesem Grund gut vorstellbar. Je weiter die einzelnen Kristalle von der Oberfläche entfernt sind, desto lockerer scheint zudem das Haufwerk zu sein und entsprechend weniger Kontaktstellen haben die einzelnen Kristalle untereinander. Die Haftung zu den darunter liegenden Schichten ist entsprechend gering.

Für das zu erwartende Foulingverhalten bedeutet dies: Bei Fouling-Schichten aus prismatischen Calciumkristallen kommt es zu einer wesentlich größeren Abtragungsrate als bei Foulingschichten mit nadeligem Aufbau. Da das Wechselspiel zwischen Keimbildung und Kristallwachstum auf der einen Seite und der Kristallabtragung durch die Strömungskräfte auf der anderen Seite das Fouling-Verhalten bestimmt, ist der verzögerte Anstieg der Fouling-Kurven und das Erreichen eines asymptotischen Grenzwertes bei den Ablagerungsversuchen aus natriumcitrat-haltiger Lösung kausal auf den veränderten Kristallhabitus der prismatischen Kristallstruktur zurückzuführen. Um eine endgültige Beurteilung dieser Beobachtung geben zu können, müssten jedoch in-situ Mikroskopaufnahmen während des Ablagerungsvorgangs gemacht werden. Dies setzt einen geeigneten Versuchsaufbau voraus und war mit der vorhandenen Versuchsanlage nicht ohne weiteres möglich.

5.5.4 Anwendung in der Praxis

Abschliessend sei noch erwähnt, dass die beobachtete Erscheinungen der Habitusbeeinflussung durch tri-Natriumcitrat in der Praxis bereits mehrfach ausgenutzt werden. Im Baugewerbe wird $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ als Abbinde-Verzögerer bei Gips und Zement eingesetzt [Henkel, 2001]. Im Bereich der Ablagerungsminderung von CaSO_4 sind die Auswirkungen von tri-Natriumcitrat aber noch weitgehend unbekannt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die Induktionszeit bei der Ablagerungsbildung von Calciumsulfat aus wässriger Lösung untersucht. Die verwendeten Oberflächenmodifikationen wurden zum einen durch die Implantierung von Fluor-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Neon-Ionen in kaltgewalzte Edelstahlprobenbleche (Werkstoff-Nr.: 1.4301), zum andern durch die Behandlung der feinziehgeschliffenen Probenoberfläche mittels Argon- oder Sauerstoff-Plasma hergestellt. Die Oberflächenrauheit aller untersuchten Proben wurde dabei konstant gehalten, mit Ausnahme der Proben, mit denen der Einfluss der Mikrorauigkeit explizit analysiert werden sollte.

Zuerst wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Induktionszeit im Bereich von $0,125 \text{ m/s}$ bis $0,200 \text{ m/s}$ ermittelt ($Re = 5400$ bis 11442). Dabei trat zwischen $0,125 \text{ m/s}$ und $0,150 \text{ m/s}$ ein Übergang von stoffübergangskontrolliertem hin zu einbaukontrolliertem Fouling auf. Oberhalb von $0,150 \text{ m/s}$ war der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit nur noch minimal, allerdings zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Ionenimplantation. Bei Geschwindigkeiten kleiner $0,150 \text{ m/s}$ nahm hingegen mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit der Geschwindigkeitseinfluss überproportional zu. Der Einfluss der Ionenimplantationen war weiterhin bemerkbar, allerdings mit deutlich schwächerer Ausprägung.

Der Einfluss der Calciumsulfat-Konzentration auf die Induktionszeit wurde für Übersättigungen zwischen 1,65 und 2 zunächst für eine unbehandelte Probe bestimmt. Im Diagramm $\ln(\text{Induktionszeit})$ über $\ln^{-2}(\text{Übersättigung})$ ergab sich dabei eine Ausgleichsgerade mit flacher Steigung. Da bei Übersättigungen > 2 die Gerade deutlich steiler verlief, war laut klassischer Keimbildungstheorie der Nachweis erbracht, dass in vorliegender Untersuchung tatsächlich heterogene Kristallkeimbildung an den wärmeübertragenden Flächen auftrat. Auch für die mit Fluor, Sauerstoff, Wasserstoff und Neon implantierten Probenbleche wurden Ablagerungsversuche mit Übersättigungen zwischen 1,65 und 2 durchgeführt. Im $\ln(\text{Induktionszeit})$ über $\ln^{-2}(\text{Übersättigung})$ -Diagramm zeigte sich dabei, dass die fluorimplantierten Ober-

flächen den deutlichst steilsten Geradenverlauf, d. h. die längsten Induktionszeiten, aufwiesen. Etwas flacher verliefen die Ausgleichsgeraden der sauerstoffimplantierten Proben und des unbehandelten Blechs. Wesentlich kürzere Induktionszeiten wurden bei den wasserstoff- und neonimplantierten Oberflächen gemessen, wobei bei den mit Neon-Ionen implantierten Probenblechen die kürzesten Induktionszeiten aller untersuchten Oberflächenmodifikationen gemessen wurden.

Laut klassischer Keimbildungstheorie ist ein verändertes heterogenes Keimbildungsverhalten auf eine veränderte Grenzflächenenergie zwischen Keim und keimbildender Wand zurückzuführen. In vorliegender Arbeit konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen den aus Kontaktwinkeln ermittelten Oberflächenenergien der oberflächenmodifizierten Proben und dem Ablagerungsverhalten bestimmt werden. Interessanterweise ergab sich allerdings eine eindeutige Beziehung zwischen der Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden und der Elektronegativität der implantierten Ionen.

Um auch eine Aussage über den Einfluss der Mikrorauheit auf das Ablagerungsverhalten machen zu können, wurden einige der einheitlich geschliffenen Proben mit einem Argon-Plasma und andere mittels Sauerstoff-Plasma behandelt. Die Mikrorauheit einer unbehandelten Oberfläche sowie die der plasmabehandelten Proben wurde danach mit Hilfe technischer Oberflächenkenngrößen nach DIN EN ISO 4287 charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass zwischen den technischen Oberflächenkenngrößen S_p , S_{pm} und S_{pk} und der gemessenen Induktionszeit ein deutlicher Zusammenhang besteht. Im Falle der flächig gemessenen reduzierten Spitzenhöhe S_{pk} kann sogar von einer linearen Korrelation ausgegangen werden.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Oberflächenoxidschichten untersucht. Hierzu wurden die Ausgleichsgeraden von Ablagerungsuntersuchungen im $\ln(\text{Induktionszeit})$ über $\ln^{-2}(\text{Übersättigung})$ -Diagramm einer nativen Oberflächenoxidschicht, einer sauerstoffimplantierten Oberfläche und der mittels O-Plasma behandelten Oberfläche einander gegenüber gestellt. Es zeigte sich hierbei ein direkter Zusammenhang zwischen der oberflächlichen Oxidschichtdicke und der Foulingneigung. Je dicker die Oxidschicht war, desto länger dauerte es, bis eine erste messbare Veränderung des Foulingwiderstands auftrat.

Ob auch der Kristallhabitus auf die Ablagerungsbildung Einfluss nimmt, wurde anhand von Fouling-Versuchen ermittelt, bei denen der stöchiometrischen Calciumnitrat-Natriumsulfat-Lösung zusätzlich 1 %, 5 % und 10 % tri-Natriumcitrat beigegeben wurde. Nach Zugabe schon geringer Mengen an Natriumcitrat kristallisiert CaSO_4 in Prismen anstatt in nadeliger Form. Hierdurch vergrößerte sich die Induktionszeit schon bei einer 1 % tigen natriumcitrathaltigen Lösung um das 4,6 fache. Bei noch höheren Natriumcitrat-Konzentrationen änderte sich die messbare Induktionszeit demgegenüber nicht mehr so drastisch. Allerdings trat bei Natriumcitrat-Konzentrationen von 5 % und 10 % ein völlig verändertes Fouling-Verhalten auf. Zum einen verlief die Foulingwiderstand-Kurve umso flacher, je mehr $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ zugegeben wurde, zum andern erreichten beide R_f -Kurven einen asymptotischen Grenzwert von ca. $0,13 \pm 0,01 \text{ m}^2\text{K/kW}$. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass durch geeignete Kristallisationsmodifikation eine deutliche Verlängerung der Induktionszeit und anstelle eines zuvor ansteigendem Fouling-Verlaufs ein asymptotischer Foulingwiderstand erreicht werden kann. So könnte z. B. durch kontinuierliches Zumischen von geringen Mengen an Natriumcitrat in die Vorlaufleitung eines offenen Kühlwassernetzes die Ablagerungsbildung in den nachfolgenden Wärmeübertragern verzögert und ein Zuwachsen der Wärmeübertragerrohre mit hoher Wahrscheinlichkeit verhindert werden. Dieser recht vielversprechende Effekt des $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$ birgt allerdings auch seine negative Seite. Bei der manuellen Reinigung der verschmutzten Proben wurde festgestellt, dass die aus einer natriumcitrathaltigen Lösung abgeschiedenen Ablagerungen wesentlich fester an der wärmeübertragenden Wand hafteten, als die aus der reinen Calciumnitrat-Natriumsulfat-Lösung entstandenen Fouling-Schichten.

7 Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
a	Aktivität	kg / m^3
A	Fläche	m^2
A^*	Gleichgewichtsfaktor	–
B^*	Gleichgewichtsfaktor	–
B^{homo}	homogener Keimbildungsfaktor	$\text{Keime} / \text{m}^3 \text{s}$
B^{hetero}	heterogener Keimbildungsfaktor	$\text{Keime} / \text{m}^2 \text{s}$
c	Konzentration	kg / m^3
c^*	Konzentration am stagnierenden Film	kg / m^3
d	Durchmesser	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
E_{ae}	Elektronegativität	kJ / mol
F^*	Formfaktor	m
F	Kraft	N
Δh_v	Verdampfungsenthalpie	kJ / kg
I	Ionenstärke	kg / m^3
I_q	Axiales Flächenträgheitsmoment 2. Grades	mm^4
J^{homo}	homogene Keimbildungsdichte	$\text{Keime} / \text{m}^3 \text{s}$
J^{hetero}	heterogene Keimbildungsdichte	$\text{Keime} / \text{m}^2 \text{s}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W} / \text{m}^2 \text{K}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
K	Reaktionskonstante	$(\text{mol}/\text{m}^2 \text{s}) / (\text{mol}/\text{m}^3 \text{s})^n$
K_L	Löslichkeitsprodukt	kg / m^3
l	Länge	m
L	Löslichkeit	kg / l
\dot{m}	Massenstrom	kg / s

M	Molmasse	kg / mol
n	Ordnung der chemischen Reaktion	–
N_A	Avogadro-Konstante	$6,02 \cdot 10^{26} / mol$
\dot{Q}	Wärmestrom	W / m^2
R	Wärmeleitwiderstand	$m^2 K / W$
R_f	Foulingwiderstand	$m^2 K / W$
s	Abstand	m
S^*	Übersättigung	c_L / c_{GG}
S_a	flächig gemessener arithmetischer Mittenrauwert	μm
S_q	flächig gemessener quadratischer Mittenrauwert	μm
t	Zeit	s bzw. min
Δt	Zeitspanne	s
T	absolute Temperatur	K
w	Strömungsgeschwindigkeit	m / s
W	Adhäsionsarbeit	J
x	Dicke	m
x, y, z	Koordinaten	m
z^*	Ladungszahl	–

Griechische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	$kW / m^2 K$
β	Stoffübergangskoeffizient	m / s
γ	Ober- bzw. Grenzflächenspannung	N / m
γ^*	Aktivitätskoeffizient	–
γ_{\pm}^*	mittlerer Aktivitätskoeffizient	–
$\gamma_i^+; \gamma_i^-$	individueller Aktivitätskoeffizient	–
θ	Kontaktwinkel	$grad$
λ	Wärmeleitfähigkeit	W / mK
ν	spezifische Wachstumseinheit	m^3

π	Gleichgewichtsfilmspannung	N/m
ρ	Dichte	kg/m^3
σ_B	Biegespannung	N/mm^2
τ_S	Schubspannung	N/mm^2
ν	kinetische Viskosität	m^2/s
ϑ	Temperatur	$^{\circ}C$
$\Delta\vartheta$	Temperaturdifferenz	K
Φ	Wechselwirkungsparameter	–

Lateinische Indizes

Zeichen	Bedeutung
a	Außenfläche
B	Kernströmung
AB	acid/base (Säure/Base)
d	dispers
F	Flüssigkeit
G	Gasphase
GG	Gleichgewicht
h	hyroskopisch
$homo$	homogen
$hetero$	heterogen
i	Innenfläche
i	Phase i
ind	Induktionsperiode
j	Phase j
ij	Grenzfläche zwischen Phase i und j
K	Kristall
$kond$	Kondensation
$krit$	kritisch
L	Liquid
m	gemittelt

p	polar
Q	Querkraft
r	Reaktion
$Rohr$	Rohr
S	Solid
S^*	Sättigung
t	Transport
W	wärmeübertragende Wand
+	acid (Elektronenakzeptor)
-	base (Elektronendonator)

Dimensionslose Kennzahlen

Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl

8 Literaturverzeichnis

- Atkins, P. / De Paula, J. (2002): *Physical Chemistry*. 7., überarb. Aufl. – Oxford: University Press.
- Becker, R. / Döring, W. (1935): „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“. In: *Annalen der Physik* 35, 719 - 752.
- Bischof, C. / Possart, W. (1982): *Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen*. – Berlin: Akademie.
- Borchardt-Ott, W. (1997): *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 5., überarb. Aufl. – Berlin: Springer.
- Bott, T.R. (1995): *Fouling of Heat Exchangers*. – Amsterdam: Elsevier.
- Brezesinski, G. / Mögel, H.J. (1993): *Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen*. – Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- Budair, M.O. / Khan, M.S. / Zubair, S.M. / Sheikh, A.K. / Quddus, A. (1998): “CaCO₃ scaling in AISI 316 stainless steel tubes – effect of thermal and hydraulic parameters on the induction time and growth rate”. In: *Heat and Mass Transfer* 34, 163 - 170.
- Chen, J.-R. / Wakida, T. (1997): “Studies on surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 63, 1733 - 1739.
- Chernov, A. A. (1984): *Modern Crystallography III: Crystal Growth*. – Berlin: Springer (= Springer Series in Solid-State Science; 36).
- Davis, D. (1991): “Experimental investigation of turbulent flow through a circular-to rectangular transition duct”. Diss. – Washington, University.
- Domke, W. (1986): *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 10., verbesserte Aufl. – Düsseldorf: Girardet; Bielefeld: Cornelsen-Velhagen.
- Dubbel, H. / Grote, K.-H. (Hg.) (2005): *Taschenbuch für den Maschinenbau*. 21., neubearb. und erw. Aufl. – Berlin: Springer.
- Elsner, N. / Fischer, S. / Huhn, J. (1993): *Grundlagen der technischen Thermodynamik. Bd. 2: Wärmeübertragung*. 8., überarb. Aufl. – Berlin: Akademischer Verlag.

- Epstein, N. (1983): "Thinking about Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix". In *Heat Transfer Engineering* 4/1, 43 – 56.
- Fahiminia, F. / Watkinson, P. / Epstein, N. (2005): "Calcium Sulphate Scaling Delay Time under Sensible Heating Conditions". In: *Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications*. Müller-Steinhagen, H. / Watkinson, P. (Hg.) – www.engconfinde.org/past.html.
- Fowkes, F. M. (1972): In: *Journal of Adhesion* 4.
- Förster, M.L. (2001): „Verminderung des Kristallisationsfoulings durch gezielte Beeinflussung der Grenzfläche zwischen Kristallen und Wärmeübertragungsfläche“. Diss. – Göttingen: Cuvillier.
- Gardner, A.W. / Glückauf, E. 1970: "Thermodynamic Data of Calcium Sulphate Solution Process between 0 and 200 °C". In: *Transactions of the Faraday Society* 66/569, 1081 - 1086.
- Garret, D.E. (1959): "Industrial Crystallisation: Influence of Chemical Environment". In: *British Chemical Engineering*.
- Gauglitz, G. (Hg.) (2003): „Handbook of Spectroscopy“. Bd. 1 und Bd. 2 – Weinheim: Wiley-VCH.
- Gavril, L. / Breault, R. / Ghali, E. (2002): "Aspects of Scale Adherence Mechanism in Bayer Process: Influence of Different Alloys and Surface Treatment on Scaling Rate". In: *Heat Exchanger Fouling: Fundamental Approaches & Technical Solutions*. Müller-Steinhagen, H. / Watkinson, P. (Hg.) – Essen: PUBLICO Publications.
- Deutsche Chemische Gesellschaft (Hg.) (1961): „*Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie – Calcium Teil B – Lieferung 3*“. System-Nummer 28, 8. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie.
- Gnielinski, V. (2002): „Wärmeübertragung im konzentrischen Ringspalt und im ebenen Spalt“. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hg.) (2002): *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. 9. Aufl. – Berlin: Springer.
- Grassmann, P. (1997): *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*. 3., überarb. Aufl. – Berlin: de Gruyter.

- Hahne, E. (2004): *Technische Thermodynamik*. 4., überarb. Aufl. – München Oldenbourg.
- Hasson, D. / Zahavi, J. (1970): „Mechanism of Calcium Sulfate Scale Deposition on Heat-Transfer Surfaces“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 9/1, 1 - 10.
- Helalizadeh, A. / Müller-Steinhagen, H. / Jamialahmadi, M. (2000): „Mixed Salt Crystallization Fouling.“ In: *Chemical Engineering and Processing* 39, 29 – 43.
- Henkel KGaA (2001): *Abbindeverzögerung von Gips*. Patent – WO 02098817.
- Incropera, F.P. / DeWitt, D.P. (2002): *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 5. überarb. Aufl. – New York: Wiley.
- Israelachvili, J. N. (2003): *Intermolecular and Surface Forces*. 3. Aufl. – San Diego: Academic.
- Janzen, G. (1992): *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. – Heidelberg: Hüthig (Technische Physik, Bd. 3).
- Kenneth, M. (Hg.) (2003): *Glow Discharge Plasma in Analytical Spectroscopy*. – Chichester: Wiley.
- Klein, A. (1981): “Review: Turbulent Developing Pipe Flow.” In: *Journal of Fluid Engineering* 103, 243 - 249.
- Kim, W.T./ Bai, C./ Cho, Y.I. (2002): “A study of CaCO₃ fouling with a microscopic imaging technique”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45, 597 - 607.
- Krüss GmbH (2002): *Benutzerhandbuch: Drop Shape Analysis DSA1 v. 1.80*. V020801 (Art.-Nr. 15021) – Hamburg.
- Linnikov, O.D. (1999): “Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1: Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchanger surface”. In: *Desalination* 122, 1 - 14.
- Linnikov, O.D. (2000a): “Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 2: Kinetics of calcium sulphate crystal growth at its crystallization on a heat-exchanger surface”. In: *Desalination* 128, 35 - 46.

- Linnikov, O.D. (2000b): "Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 3: Variation of calcium sulphate crystal growth rates at its crystallization on a heat-exchanger surface". In: *Desalination* 128, 47 - 55.
- Mantel, M. / Wightman, J.P. (1994): "Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel". In: *Surface and Interface Analysis* 21, 595 - 605.
- Marshall, W.L. / Slusher, R. / Jones, E.V. (1964): "Aqueous Systems at High Temperatures". In: *Journal of Chemical Engineering Data* 9/2, 187 - 191.
- Mersmann, A. (2001): *Crystallisation Technology Handbook*. 2., überarb. Aufl. – New York: Dekker.
- Midgley, D. / Torrance, K. (1990): *Potentiometric Water Analyses*. 2., überarb. Aufl. – New York: Wiley.
- Mohammadi, K. / Müller-Steinhagen, H. (2005): „Einfluss der Orientierung und des Öffnungsverhältnisses von Umlenkbleichen auf den Wärmetransport und den Druckverlust in Rohrbündelwärmeübertrager“. *VDI-GVC-Fachausschusssitzung „Wärme- und Stoffübertragung“ und „Computational Fluid Dynamics“* – Jena.
- Müller-Steinhagen, H. (1999): „Cooling-Water Fouling in Heat Exchangers“. In: *Advances in Heat Transfer* 33, 415 - 491.
- Müller-Steinhagen, H. (2002): „Verschmutzung von Wärmeübertragerflächen“. In: Verein Deutscher Ingenieure (Hg.) (2002): *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. 9. Aufl. – Berlin: Springer.
- Mullin, J.W. (2001): *Crystallization*. 4., überarb. Aufl. – Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Mwaba, M.G. / Rindt, C.C.M. / Vorstman, M.A.G. / van Steenhoven, A.A. (2002): „Calcium Sulphate Deposition on a Heated Plate and Removal Characteristics“. In: *Heat Exchanger Fouling: Fundamental Approaches & Technical Solutions*. Müller-Steinhagen, H. (Hg.) – Essen: PUBLICO Publications, 57 - 63.
- Najibi, S. H. (1997): „Heat Transfer and Heat Transfer Fouling during Subcooled Flow Boiling for Electrolyte Solutions“. Diss. – Guilford: University of Surrey.
- Nasser, K. (2000): *Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren, Praxis*. – München: Carl Hauser.

- Nývlt, J. / Pekárek, V. (1980): "Crystallisation Studies by Thermometric Methods: III. The Effect of Thermal History of Solutions on Nucleation." In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folgen* 122, 199 - 215.
- Olsson, C.-O. A. (1994): „Surface modification and passivation of stainless steel“. Diss – Uppsala: Universität.
- Owens, D.K. / Wendt, R.C. (1969): "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers". In: *Journal of Applied Polymer Science* 13, 1741 - 1747.
- Packham, D. E. (1992): *Handbook of adhesion*. – Harlow : Longman Scientific & Technical.
- Pfreunds Schuh, H. (1987): "Plasmaoxidationen an flüssigen und festen Oberflächen“. Diss – Tübingen: Universität.
- Prausnitz, J.M. / Lichtenthaler, R.N. / de Azevedo, E.G. (1999): *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3., überarb. Aufl. – Upper Saddle River / New Jersey: Prentice-Hall.
- Rabel (1971): „Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren“. In: *Farbe und Lack* 77/10, 997.
- Ritter, R.B. (1983): „Crystalline Fouling Studies“. In: *Transactions of the ASME* 105, 374 - 378.
- Robinson, R.A. / Stokes, R.H. (1959): *Electrolyte Solutions*. 2. Aufl. – London: Butterworths Scientific Publications.
- Rohsenow, W.M. (1998): *Handbook of Heat Transfer*. 3., überarb. Aufl. – New York / NY: McGraw-Hill.
- Rosmaninho, R. / Visser, H. / Melo, L.F. (2002): "Effect of Surface Tension on the Growth Rate and Density of Calcium Phosphate Deposits Formed on Stainless Steel". In: *Proceedings Fouling, Cleaning and Disinfection in Food Processing Conference*, Cambridge, 3 – 5 April.
- Santos, O. / Nylander, T. / Rizzo, G. / Müller-Steinhagen, H. / Trägårdt, Ch. / Paulsson, M. (2004): „Study of Whey Protein Adsorption under Turbulent Flow“. In: *Proceedings ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications 2003*, Paper 24.

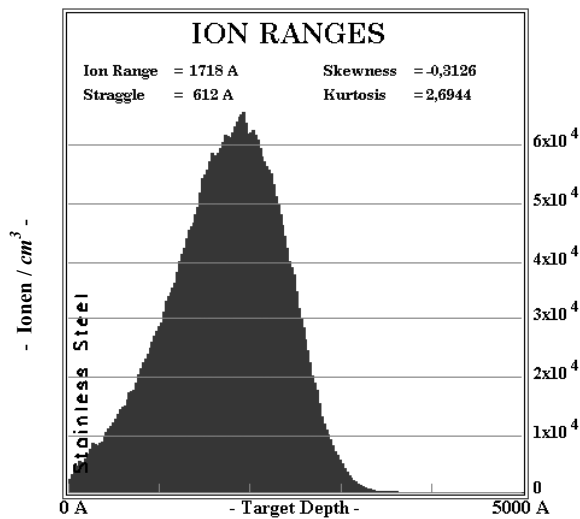
- Schellenbach, U. (2003): "AFM und Rauheitsmessung." In: *Spektrum* 91, www.lot-oriel.de.
- Steinhagen, R. / Müller-Steinhagen, H. / Maani, K. (1993): „Problems and Costs due to Heat Exchanger Fouling in New Zealand Industries“. In: *Heat Transfer Engineering* 14/1, 19 - 30.
- Tianqing, L. / Xinghai, W. (1999): „Fouling Induction Period of CaCO₃ on Heated Surface“. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering* 7/3, 230 - 236.
- Van Oss, C.J. (1995): *Interfacial Forces in Aqueous Media*. – New York: Dekker.
- van't Hoff, J. H. / Meyerhoffer, W. (1912): *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagens*. Precht, H. / Cohen, E. (Hg.) – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
- Valeton, J. J. P. (1923): „Wachstum und Auflösung der Kristalle“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 59, 335 - 365.
- Volmer, M. / Weber, A. (1926): „Keimbildung in übersättigten Gebilden“. In *Zeitschrift für physikalische Chemie* 119, 277 - 301.
- Weingraber, H. / Abou-Aly, M. (1989): *Handbuch Technische Oberflächen – Typologie, Messung und Gebrauchsverhalten*. – Braunschweig: Vieweg.
- Winterle, T. (2003): „Inbetriebnahme einer Fouling-Testanlage für ebene Proben“. Studienarbeit – Stuttgart: Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik Universität Stuttgart.
- Yang, Q. / Liu, Y. / Gu, A. / Ding, J. / Shen, Z. (2002): „Investigation of induction period and morphology of CaCO₃ fouling on heated surface“. In: *Chemical Engineering Science* 57, 921 - 931.
- Zettler, H. U. (2002): „Effect of Surface Properties & Flow Distribution on Fouling of Heat Transfer Surfaces“. Diss. – Guildford: University of Surrey.
- Zhao, Q. / Müller-Steinhagen, H. (2001): „Intermolecular and Adhesion Forces of Deposits on Modified Heat Transfer Surfaces“. In: *Proceedings ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamental Approaches and Technical Solutions*, Davos, Switzerland, 8 – 13 July.

- Zhao, Q. / Liu, Y. / Wang, C. / Wang, S. / Müller-Steinhagen, H. (2005): „Development and Evaluation of Ni–Cu–P–PTFE Composite Coatings to Minimize Microbial Adhesion“. In: *Proceedings ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities*, Kloster Irsee, Germany, 5 – 10 June.
- Ziegler, J.F. / Biersack J.P. / Littmark, U. (1985): *The Stopping and Range of Ions in Solids*. – New York: Pergamon Press.

9 Anhang

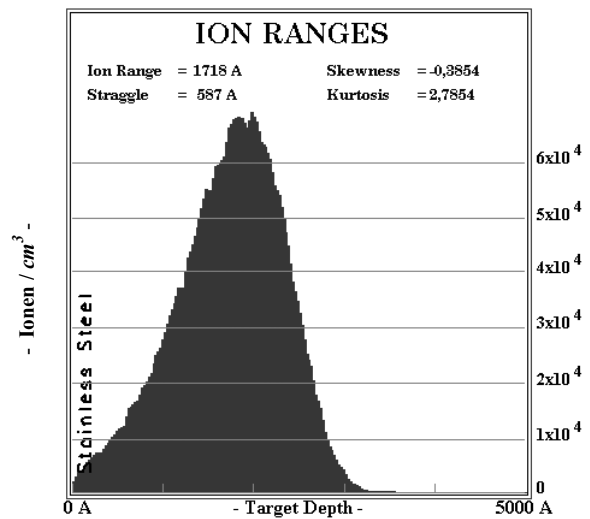
9.1 Ionenimplantationen

Fluor-Implantierung



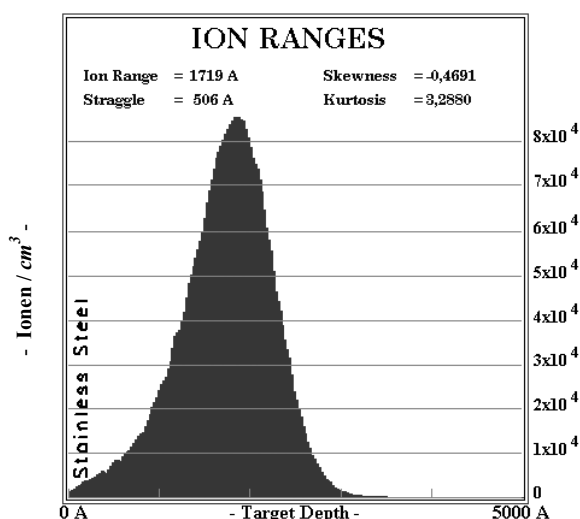
Berechnetes Konzentrationsprofil von Fluor-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

Sauerstoff-Implantierung



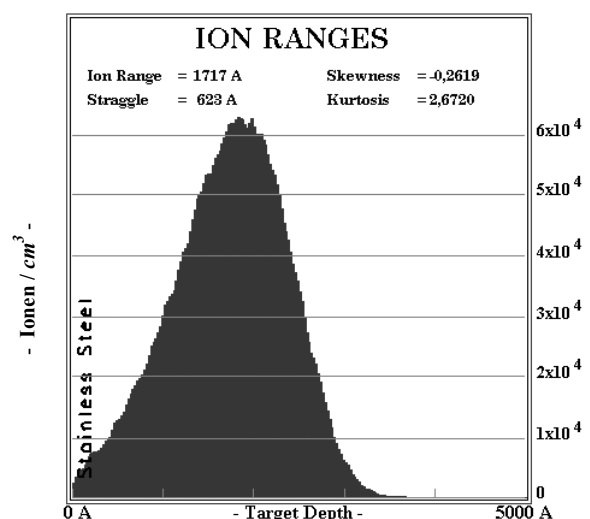
Berechnetes Konzentrationsprofil von Sauerstoff-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

Wasserstoff-Implantierung



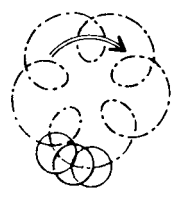
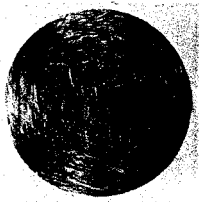
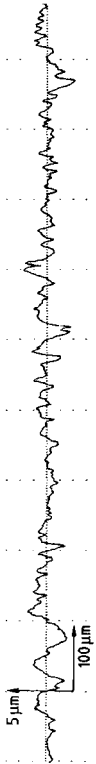
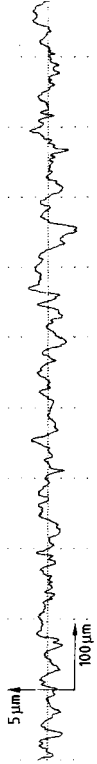
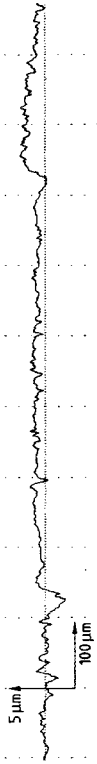
Berechnetes Konzentrationsprofil von Wasserstoff-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

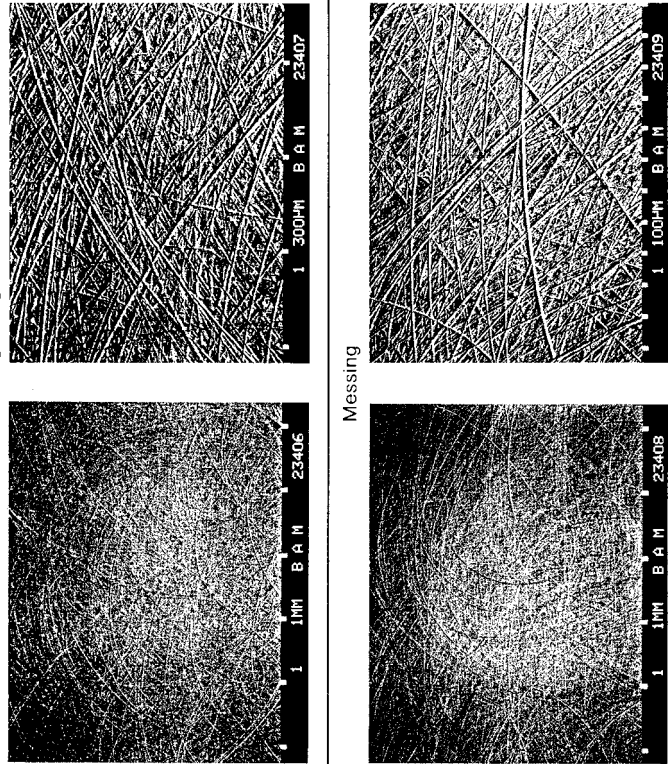
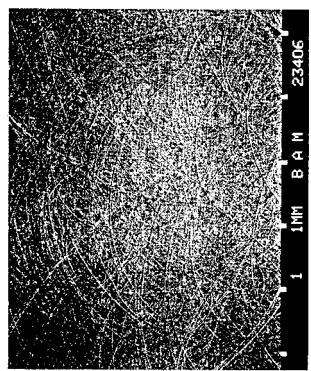
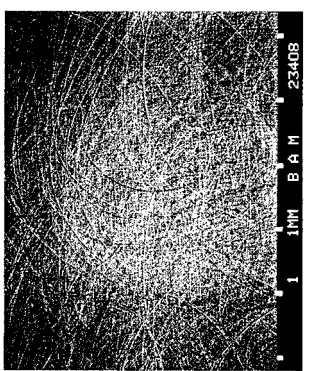
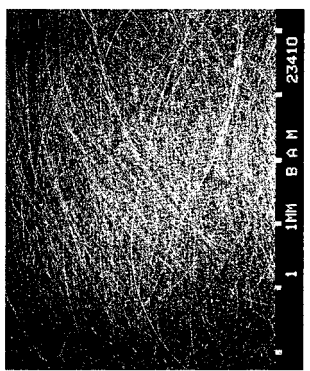
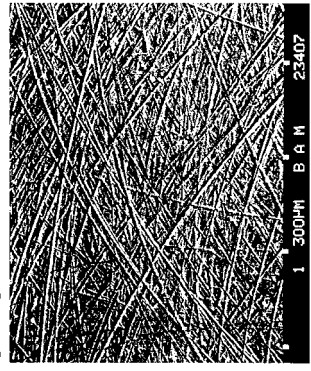
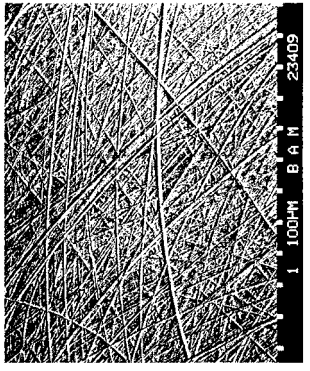
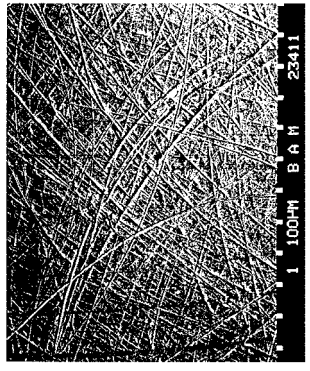
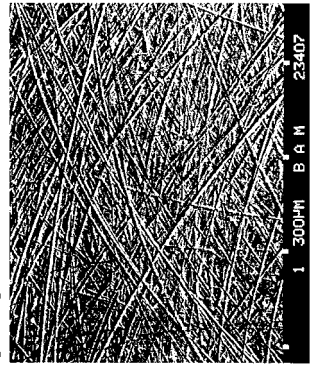
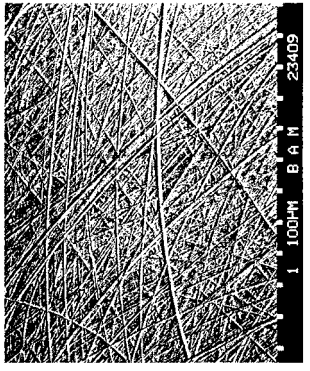
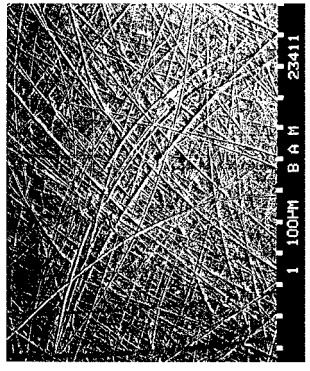
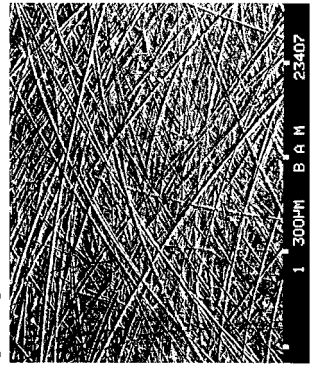
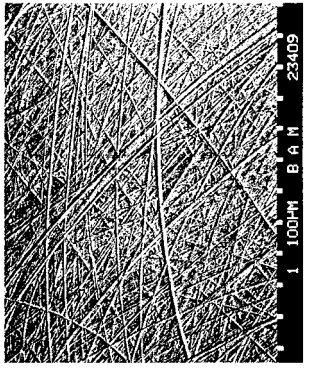
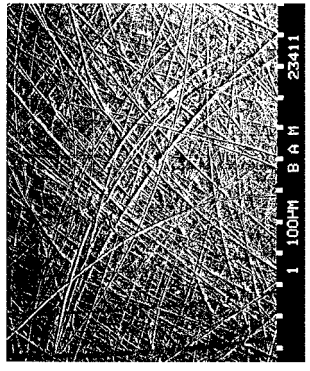
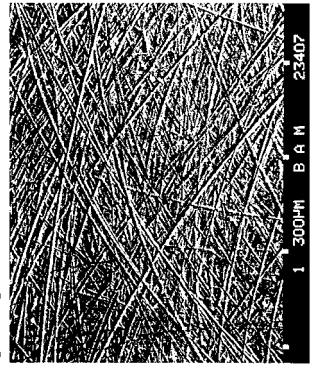
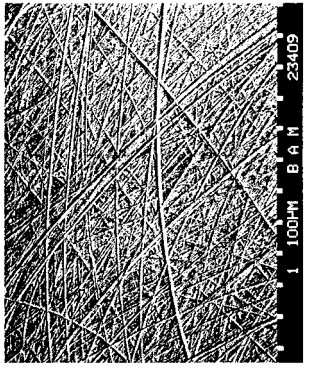
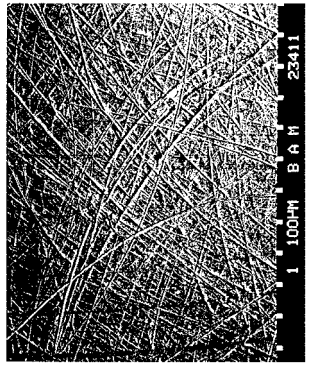
Neon-Implantierung



Berechnetes Konzentrationsprofil von Neon-Ionen senkrecht zur Probenoberfläche

9.2 Feinziehschleifen DIN 4761

<p>Feinziehschleifen Rillige Oberflächen, spezieller Rillenverlauf, schleifenförmig gekreuzt, kreisend oder spiralig</p>		<p>Oberflächencharakter nach DIN 4761</p>  <p>Makrolichtbild: Aluminiumlegierung</p>
	<p>Symbolische Skizze nach DIN 4761</p>	 <p>Aluminiumlegierung $R_a = 0,39 \mu\text{m}$; $R_z = 2,94 \mu\text{m}$; $R_{max} = 3,61 \mu\text{m}$</p>
		 <p>Messing $R_a = 0,40 \mu\text{m}$; $R_z = 2,96 \mu\text{m}$; $R_{max} = 3,51 \mu\text{m}$</p>
		 <p>Stahl $R_a = 0,63 \mu\text{m}$; $R_z = 3,02 \mu\text{m}$; $R_{max} = 3,88 \mu\text{m}$</p>
		<p>Technische Daten: Naßschnitt: Öl Schneidstoff: Schmirgelleinen; Korund Korn 320</p>
		<p>Erreichbare gemittelte Rauhtiefe R_z nach DIN 4766 Teil 1: 1 µm bis 25 µm Erreichbare Mittenrauhwerte R_a nach DIN 4766 Teil 2: 0,13 µm bis 6,3 µm</p>

<p>Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Feinziehgeschliffene Oberflächen</p>	<p>Aluminiumlegierung</p> 	<p>Messing</p>	<p>Stahl</p>
			
			
			
			
			

9.3 Modell der Fouling-Induktionszeit nach Förster

9.3.1 Einfluss der Oberflächenenergie

9.3.2 Einfluss der Oberflächenrauigkeit

	γ_K			γ_F			Förster, 2001							
	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	λ_{FK}	<i>A</i>	K_f	t_{ind}		$S^{*}=1,72$	$S^{*}=1,82$	
	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m				Std.*	Std.*			
	46,17	1,41	47,58	28,10	51,00	72,80								
	γ_W			γ_{KF}			γ_{WF}			t_{ind}		$S^{*}=1,66$	$S^{*}=1,72$	
	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	mN/m	mN/m	mN/m	λ_{WK}	<i>A</i>	K_f	Std.*	Std.*			
unbehandelt	29,46	12,95	42,41	31,38	7,68	6,27	-32,80	6,23	1,40	188,89	17,42	7,62	3,58	
Fluor-implantiert	33,40	7,52	40,92	31,38	3,45	13,28	-21,55	2,62	1,40	77,61	92,75	40,68	5,02	
Sauerstoff-implantiert	32,92	2,14	35,06	31,38	1,19	26,14	-6,44	1,25	1,40	10,31	27,92	8,63	3,87	
Wasserstoff-implantiert	34,04	6,73	40,77	31,38	2,90	14,66	-19,62	2,34	1,40	67,99	7,92	5,79	2,62	
Neon-implantiert	33,46	6,38	39,84	31,38	2,81	15,24	-18,96	2,24	1,40	64,70	7,25	4,08	1,83	
Ar-Plasma	35,36	3,71	39,07	31,38	1,27	21,32	-11,33	1,53	1,40	35,97	36,58	13,54	5,93	
O-Plasma	36,51	4,45	40,96	31,38	1,42	19,57	-13,23	1,68	1,40	42,75	46,92	14,35	5,07	
	Korrelationskoeffizient r												-0,037	-0,230

*) Induktionszeit wurden aus Abb. 5.9 und 5.10 anhand der Ausgleichsgeraden bestimmt.

	γ_K			γ_F			Förster, 2001									
	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	λ_{FK}	<i>A</i>	S_z	S_{sm}	K_f	t_{ind}		$S^{*}=1,66$	$S^{*}=1,72$	$S^{*}=1,82$
	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m						Std.*	Std.*			
	46,17	1,41	47,58	28,10	51,00	72,80										
	γ_W			γ_{KF}			γ_{WF}			t_{ind}		$S^{*}=1,66$	$S^{*}=1,72$	$S^{*}=1,82$		
	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	mN/m	mN/m	mN/m	λ_{WK}	<i>A</i>	S_z	S_{sm}	K_f				Std.*	Std.*
unbehandelt	29,46	12,95	42,41	31,38	7,68	6,27	-32,80	6,23	32,14	0,04	0,7778	182,98	17,42	7,62	3,58	
Ar-Plasma	35,36	3,71	39,07	31,38	1,27	21,32	-11,33	1,53	34,70	0,03	0,9606	35,18	36,58	13,54	5,93	
O-Plasma	36,51	4,45	40,96	31,38	1,42	19,57	-13,23	1,68	14,04	0,04	1,7806	43,56	46,92	14,35	5,07	
	Korrelationskoeffizient r												-0,920	0,073	-0,949	

*) Induktionszeit wurden aus Abb. 5.9 und 5.10 anhand der Ausgleichsgeraden bestimmt.

9.4 Modell der Fouling-Induktionszeit nach Zhao

	γw			Zhao, Müller-Steinhagen, 2001	$S^* = 1,66$	$S^* = 1,72$	$S^* = 1,82$
	<i>dis</i>	<i>AB</i>	<i>ges</i>	t_{ind}	t_{ind}		
	<i>mN/m</i>	<i>mN/m</i>	<i>mN/m</i>	<i>Std.</i>	<i>Std.*</i>	<i>Std.*</i>	<i>Std.*</i>
unbehandelt	29,46	12,95	42,41	783,04	17,42	7,62	3,58
Fluor-implantiert	33,40	7,52	40,92	208,65	92,75	40,68	5,02
Sauerstoff-implantiert	32,92	2,14	35,06	228,52	27,92	8,63	3,87
Wasserstoff-implantiert	34,04	6,73	40,77	187,13	7,92	5,79	2,62
Neon-implantiert	33,46	6,38	39,84	206,41	7,25	4,08	1,83
Ar-Plasma	35,36	3,71	39,07	154,70	36,58	13,54	5,93
O-Plasma	36,51	4,45	40,96	134,71	46,92	14,35	5,07
				Korrelationskoeffizient <i>r</i>	-0,236	-0,188	-0,187

*) Induktionszeit wurde aus Abb. 5.9 und 5.10 anhand der jeweiligen Ausgleichsgeraden bestimmt