

Institut für  
Chemische und Thermische  
Verfahrenstechnik

**ICTV**

**ICTV - Schriftenreihe Band 6**

Hrsg. Stephan Scholl und Wolfgang Augustin

**Timo Geddert**

**Einfluss von  
Oberflächenmodifikationen  
auf die Induktionszeit beim  
Kristallisationsfouling**



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
**CAROLO-WILHELMINA**  
ZU BRAUNSCHWEIG

---

# Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling

Von der Fakultät für Maschinenbau  
der Technischen Universität Carolo-Wilhemina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl.-Ing. Timo Geddert

aus: Norden

eingereicht am: 13.01.2009

mündlich Prüfung am: 29.04.2009

Referenten: Prof. Dr.-Ing. S. Scholl

Prof. Dr.-Ing. A. Kwade

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. Bohnet

2009

---



---

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl für die Bereitstellung des Themas, die Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade danke ich für sein Interesse an der Arbeit und die Übernahme des zweiten Berichts. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Bohnet bedanke ich mich herzlichst für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Der Arbeitsgruppe „Fouling“ und besonders seinem Leiter Dr.-Ing. Wolfgang Augustin möchte ich besonders danken, da er durch seine stete Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Des weiteren danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Institutes für das tolle Arbeitsklima und die tatkräftige Unterstützung. Gleiches gilt für die an dieser Arbeit beteiligten Studenten, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit sowie die umfangreiche Bereitstellung der Beschichtungen möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Ingmar Bialuch vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) danken. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Firma Poligrat, die mir zahlreiche elektroplatierte Proben zur Verfügung stellte.

Die finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit sind von der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. durch die EFDS zur Verfügung gestellt worden.

Besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und die mich stets gefördert haben. Meiner Frau Anja danke ich für ihre Unterstützung und ihren Zuspruch, ohne den diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.



Timo Geddert

---



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Kurzfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>IV</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1 Kristallisation	3
2.1.1 Keimbildung	3
2.1.2 Kristallwachstum	5
2.2 Grundlagen des Foulings	8
2.3 Kristallisationsfouling und Foulingwiderstand	12
2.3.1 Induktionsphase	16
2.3.2 Schichtwachstumsphase	18
2.4 Oberflächenmodifikation durch Beschichtungen	20
2.5 Oberflächencharakterisierung	25
2.5.1 Rauheit und Topographie	25
2.5.2 Oberflächenenergie	30
2.5.3 Zetapotential	34
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>36</b>
3.1 Verwendete Versuchsanlagen	36
3.2 Verwendete Materialien	41
3.3 Charakterisierung der Wärmeübertragerfläche	43
3.3.1 Messung der Rauheit	43
3.3.2 Messung der Grenzflächenenergie	45
3.3.3 Messung des Zetapotentials	46
3.4 Visualisierung der Kristallisation	49
<b>4 Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>52</b>
4.1 Oberflächencharakterisierung	52
4.1.1 Oberflächenprofil	52

4.1.2	Energetische Beschreibung der Oberfläche	57
4.2	Kristallwachstum	58
4.2.1	Visualisierung mittels Rasterelektronenmikroskop	58
4.2.2	Visualisierung mittels Rasterkraftmikroskop	61
4.3	Foulinguntersuchungen ohne Strömungseinfluss	64
4.3.1	Einfluss des Materials	64
4.3.2	Einfluss der Topographie	66
4.3.3	Einfluss der Beschichtung	73
4.3.4	Einfluss des Zetapotentials	77
4.4	Foulinguntersuchungen mit Strömungseinfluss	82
4.4.1	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Materialien	82
4.4.2	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Beschichtungen	83
4.4.3	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlich topographisch und energetischen modifizierten Oberflächen	86
4.5	Energetische und strukturelle Änderungen der Beschichtungen	90
<b>5</b>	<b>Modellvorstellungen des Kristallisationsfoulings</b>	<b>96</b>
5.1	Modellübersicht	96
5.2	Modellierung der Induktionszeit	98
5.2.1	Bekannte Modellvorstellungen	101
5.2.2	Modellvorstellung zur Abschätzung der Induktionszeit ohne Abtrag	105
5.2.3	Modellvorstellung zur Abschätzung der Induktionszeit inklusive Abtrag	112
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>130</b>

## **Kurzfassung**

In dieser Arbeit ist die kristalline Belagbildung (Fouling) von Calciumsulfat auf wärmeübertragenden Flächen untersucht worden. Der Fokus liegt hierbei auf der sogenannten Induktionsphase, in der der integral gemessene Wärmedurchgang durch die sich bildende Schicht nicht negativ beeinflusst wird. Bisherige Modelle zur Beschreibung des Foulings sind nicht in der Lage, die Induktionszeit basierend auf Oberflächenkennwerten oder Stoffdaten zu berechnen.

Durch Verwendung zahlreicher mechanischer wie auch energetischer Modifikationen der wärmeübertragenden Fläche sind die Einflussfaktoren Oberflächentopographie und energetischer Zustand der Oberfläche auf die Induktionszeit systematisch untersucht worden. Während die mechanischen Modifikationen vornehmlich durch Änderungen der Oberflächengeometrie resultieren, sind für die energetischen Modifikationen verschiedenste Beschichtungen zum Einsatz gekommen. Durch die Nutzung unterschiedlicher Versuchsanlagen ist der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit gezielt variiert worden.

Der Einfluss der mechanischen Modifikation auf die Induktionszeit bei vernachlässigbarer Strömungsgeschwindigkeit ist durch verschiedene Rauheitsparameter quantifiziert worden. Materialübergreifend zeigt sich eine Induktionszeitverlängerung durch die mit der Glättung der Oberfläche einhergehenden Keimstellenreduktion. Inwieweit die Induktionszeit bei vergleichbarem Profil verlängert wird, ist jedoch oberflächenabhängig. Diesbezüglich sind gerade durch die mikroskopische Betrachtung mittels Rasterkraftmikroskopie neue Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Oberfläche auf die heterogene Kristallisation gewonnen worden. Durch die energetische Modifikation ist es gelungen, die Induktionszeit signifikant, auch ohne Einfluss der fluidseitigen Schubspannung, zu verlängern. Hierbei ist die Induktionszeit im Vergleich zu Edelstahl (1.4301) verdoppelt und bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (Reynoldszahl von 3100) sogar mehr als verzehnfacht worden.

Hinsichtlich einer kennzahlenbasierenden Modellierung der Induktionszeit sind als Einflussfaktoren die Übersättigung des Systems, die mittlere Rautiefe und die Oberflächenvergrößerung sowie der polare Anteil der Oberflächenenergie identifiziert worden. Anhand dieser Einflussfaktoren ist es erstmals möglich, die Induktionszeit für ein gering durchströmtes System im Voraus abzuschätzen. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ist es nicht gelungen, die Induktionszeit aufgrund des unbekanntes Einflusses der Schubspannung auf den Wachstumsverlauf der Kristalle vorherzusagen.



## **Abstract**

This work deals with crystallization fouling on modified heat transfer surfaces with particular focus on the induction period where first crystals are formed on the surface with a negligible effect on the overall heat transfer. Existing models for crystallization fouling only covering the crystal growth period and are not able to estimate the induction time based on surface properties.

Crystallization fouling is mainly influenced by the supersaturation of the liquid, the surface properties of the heat transfer material and the fluiddynamic conditions. To identify all influencing factors in detail, experiments with  $\text{CaSO}_4$  were performed with different modified surfaces and variation of the flow velocity. The surface conditions are modified by mechanical treatment of stainless steel (grade 304) and energetic modification by a form-fitting PA-CVD coating technique. The fluid velocity depends on the experimental condition from a batch reactor with negligible flow velocity to a flow loop apparatus with defined hydrodynamic conditions.

For crystallization fouling under negligible shear stress, the influencing factors surface topography, surface energy and supersaturation have been identified. The induction time could be extended with smoother surfaces due to a reduction of nucleation sites. The value of the extent is affected by the surface material. The examination of the crystal growth with an atomic force microscope (AFM) generates new insights in terms of the influence of different surfaces on the heterogeneous crystallization. Through the modification of the surface energy, via different surface coatings, the induction time could be increased significantly. The extension of the induction time compared to stainless steel ranges from double up to more than ten times for the Reynolds number of 3100.

In the case of negligible shear stress in the fluid system, the induction time could be estimated by an empirical model based on the surface roughness combined with a topography factor, the polar part of the surface energy and the degree of supersaturation based on the fouling component. For conditions with a significant influence of fluid shear stress, the modeling of the induction time was not successful due to the complexity of the interactions at the interface crystal/surface material in combination with fluid shear stress. Besides limited experimental data, the nucleation and the interactions of surface/crystal needs to be more investigated in detail.

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

<i>Zeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
A, a		Anpassungsfaktor
b		Anpassungsfaktor
c	[mol m <sup>-3</sup> ]	Konzentration
D <sub>AB</sub> , D	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient
d <sub>p</sub>	[m]	Partikeldurchmesser
E	[V m <sup>-1</sup> ]	Elektrische Feldstärke
E <sub>a</sub>	[J mol <sup>-1</sup> ]	Aktivierungsenergie
f <sub>kr</sub>		Anpassung Henry
g	[m s <sup>-2</sup> ]	Erdbeschleunigung
h	[m]	Höhe (3-D)
IAP		Ionenaktivitätsprodukt
J	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Keimbildungsrate
k	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]	Wärmedurchgangskoeffizient
k	[J K <sup>-1</sup> ]	Boltzmann-Konstante
K		Löslichkeitsprodukt
k <sub>R</sub>		Geschwindigkeitskonstante der Einbaureaktion
L	[m]	Länge
$\tilde{M}$	[kg mol <sup>-1</sup> ]	Molare Masse
m <sub>f</sub>	[kg]	Foulingmasse
$\dot{m}$	[kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Massenstromdichte
n		Reaktionsordnung
N <sub>A</sub>	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Zahl
P		Interkristalline Haftkraft
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
$\dot{q}$	[W m <sup>-2</sup> ]	Wärmestromdichte
r	[m]	Radius
$\mathcal{R}$	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Allgemeine Gaskonstante
R <sub>a</sub>	[m]	Arithmetische Mittelrauwert
Re		Reynoldszahl
R <sub>f</sub>	[m <sup>2</sup> K W <sup>-1</sup> ]	Foulingwiderstand
R <sub>z</sub>	[m]	Mittlere Rautiefe
S		Sättigung
S <sub>a</sub>	[m]	Mittelrauwert (3-D)
S <sub>dr</sub>	[%]	Oberflächenvergrößerung
SI		Sättigungsindex
S <sub>y</sub>	[m]	Maximale Oberflächenhöhe
S <sub>z</sub>	[m]	Mittlere Rautiefe (3-D)
t	[s]	Zeit
t <sub>ind</sub>	[h]	Induktionszeit
T	[°C]	Temperatur
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
w	[m s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeit
x	[m]	Schichtdicke
z		Anpassungsfaktor Keimbildung
Z	[m]	Höhe

### Griechische Buchstaben

<i>Zeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
$\alpha$	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha$	$[\text{°}]$	Flankensteigung
$\beta$	$[\text{m s}^{-1}]$	Stoffübergangskoeffizient
$\gamma$	$[\text{N m}^{-1}]$	Grenzflächenspannung oder Oberflächenenergie
$\Delta$		Differenz
$\delta$	$[\text{K}^{-1}]$	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient
$\varepsilon$		Dielektrizitätskonstante
$\zeta$	$[\text{mV}]$	Zetapotential
$\eta$	$[\text{Pa s}]$	Dynamische Viskosität
$\theta$	$[\text{°}]$	Randwinkel
$\lambda$	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitkoeffizient
$\nu$		Zahl der Ionen
$\rho$	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte
$\sigma$	$[\text{N m}^{-2}]$	Scherkraft
$\tau$	$[\text{N m}^{-2}]$	Schubspannung
$\phi$		Volmer-Faktor
$\psi$		Strukturparameter
$\Omega$		Wasserqualität

### Indizes

<i>Zeichen</i>	<i>Bedeutung</i>
-	Elektronendonator
+	Elektronenakzeptor
0	Saubere Wärmeübertragungsfläche
1	Flüssig
2	Fest
3	Gasförmig
$\infty$	Unendlich (asympt. Endwert)
AB	Acid-Base
B	Bulk
d	Deposition
d	Dispers
f	Fouling
F	Fluid
het	Heterogen
hom	Homogen
LW	Lifshitz-van der Waals
M	Messstelle
p	Polar
proj	Projektion
r	Removal
real	Reale Oberfläche
rough	Rauheitsbedingt
O	Oberfläche
bulk	Kernströmung

## Abkürzungen

<i>Zeichen</i>	<i>Bedeutung</i>
AB	Acid-Base
AFM	Atomic Force Microscope
BIP	Bruttoinlandsprodukt
CIP	Cleaning in Place
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLC	Diamond like carbon
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung
EP	Elektropoliert
ES	Edelstahl
GDP	Gross Domestic Product
IEP	Isoelektrischer Punkt
LDV	Laser Doppler Velocimetry
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PA-CVD	Plasma Activated Chemical Vapor Deposition
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROI	Region of Interest
TMS	Tetramethylsilan
ZP	Zetapotential



### 1. Einleitung

Die unerwünschte Belagbildung auf technisch genutzten Flächen wird als Fouling bezeichnet. Tritt diese Belagbildung auf wärmeübertragenden Flächen auf, so führt sie zu einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs. Um diesen Leistungsverlust zu kompensieren, muss der Wärmeübertrager entweder regelmäßigen Reinigungsvorgängen unterzogen oder bewusst überdimensioniert werden. Die Summation der Nachteile und Probleme bezüglich der Belagbildung resultiert in erhöhten Investitionen wie auch Betriebskosten. Schätzungen [26, 47, 105, 168] gehen dabei von 0,25% des jeweiligen Bruttoinlandsproduktes (BIP) aus, was allein für Deutschland im Jahre 2007 Kosten von 8,3 Milliarden US\$ bedeuten würde. Obgleich die Berechnung anhand des BIP's ungenau erscheint, zeigt sie doch das ökonomische Potential auf, welches mit einer Reduzierung der Belagbildung einhergeht.

Fouling kann in unterschiedlichen Formen, zum Beispiel durch chemische Reaktionen, Partikel- wie auch biologischen Ablagerung, erfolgen. Eines der am häufigsten auftretenden Foulingprobleme stellt das Auskristallisieren von invers löslichen Salzen an Heizflächen dar. Dieses Kristallisationsfouling wird meist durch die Härtebildner des Wassers wie Calcium- und Magnesiumsalze ausgelöst. Die Einflussfaktoren auf den Foulingprozess sind vielfältig [6, 17, 18, 105] und zeitabhängig. Während innerhalb der Anfangsphase des Foulings, der sogenannten Induktionszeit, vornehmlich Interaktionen zwischen der Heizfläche und dem Fluid ausschlaggebend sind, verändert sich im Laufe des Schichtwachstums die Wichtung der Einflüsse hin zur Kristalloberfläche.

Während die Einflussfaktoren der Schichtwachstumsphase weithin identifiziert sind und die Bandbreite mathematischer Beschreibungen von empirischen [86] bis hin zu strömungssimulationsbasierenden Modellen [20] reicht, sind die Abläufe innerhalb der Induktionsphase weitgehend unbekannt. So können, abgeleitet aus der homogenen Kristallisation, Beziehungen zwischen dem Stofftransport und der Keimbildung bzw. dem Keimwachstum formuliert werden, jedoch ist es bis heute nicht möglich, Induktionszeiten im Voraus abzuschätzen. Förster [42] hat gezeigt, dass basierend auf spezifischen Kennwerten optimale Oberflächen bezüglich ihrer Foulingminderung identifiziert werden können, jedoch versagt das vorgestellte Modell hinsichtlich der Beurteilungen von Beschichtungen auf Wärmeübertragern.

Diese energetische Modifizierung von wärmeübertragenden Flächen bezüglich längerer Standzeiten ist seit Jahren Ziel vieler Forschungsarbeiten [8, 42, 48, 177, 174]. Hierbei sind verschiedenste Einflüsse quantifiziert und vorteilhafte Oberflächen identifiziert worden,

wobei häufig eine ganzheitliche Betrachtung der Induktions- und Schichtwachstumsphase fehlt.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, den Kenntnisstand über die Vorgänge innerhalb der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling zu erweitern. Hierfür sind sowohl verschiedenste Materialien wie auch Beschichtungen auf ihre foulingmindernden Eigenschaften hin untersucht worden. Durch Variation sowohl mechanischer wie auch energetischer Einflussfaktoren ist die Foulingneigung unterschiedlicher Oberflächen quantitativ erfasst und in ein Modell überführt worden. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf den Vorgängen innerhalb der Induktionsphase, die sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch erfasst worden ist. Durch die Verwendung eines Rasterkraftmikroskops ist es möglich, die frühen Stadien der heterogenen Kristallisation visuell zu erfassen und den energetischen Einfluss der Oberfläche auf die Kristallbildung zu identifizieren.

Neben der Untersuchung der Induktionszeit ohne Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit sind besonders die Einflüsse der Schubspannung bei Verwendung haftmindernder Beschichtungen von Interesse, um das Potential beschichteter Oberflächen für industrielle Einsatzgebiete aufzuzeigen. Hierbei spielt vor allem die chemische und mechanische Beständigkeit dieser Beschichtungen aufgrund des Belastungswechsels zwischen Belagbildung und Reinigung eine Rolle, was anhand von Screeningexperimenten untersucht worden ist.

## 2. Stand des Wissens

### 2.1 Kristallisation

Die Kristallisation bezeichnet den Vorgang der Kristallbildung und deren Wachstum. Um gelöste Ionen in eine feste Form (Kristall) zu überführen, wird eine treibende Kraft benötigt, die in den meisten Fällen durch eine Übersättigung der Lösung bereitgestellt wird. Diese Übersättigung wird entweder mittels einer Aufkonzentrierung durch Reduktion des Lösungsmittels oder durch eine temperaturbedingte Änderung des Lösungsgleichgewichtes herbeigeführt. Die Übersättigung setzt bei einigen Salzen durch Absenkung der Temperatur ein (Kühlungskristallisation), bei invers löslichen Salzen wie Calciumsulfat und -carbonat bei einer Temperaturerhöhung. Die Kristallisation kann in Keimbildung und Kristallwachstum untergliedert werden.

#### 2.1.1 Keimbildung

Die Keimbildung ist der erste Schritt des gesamten Kristallisationsprozesses. Die vorherrschenden Mechanismen der Keimbildung sind in Abb. 2.1 dargestellt. Hierbei kann zwischen primärer und sekundärer Keimbildung unterschieden werden.

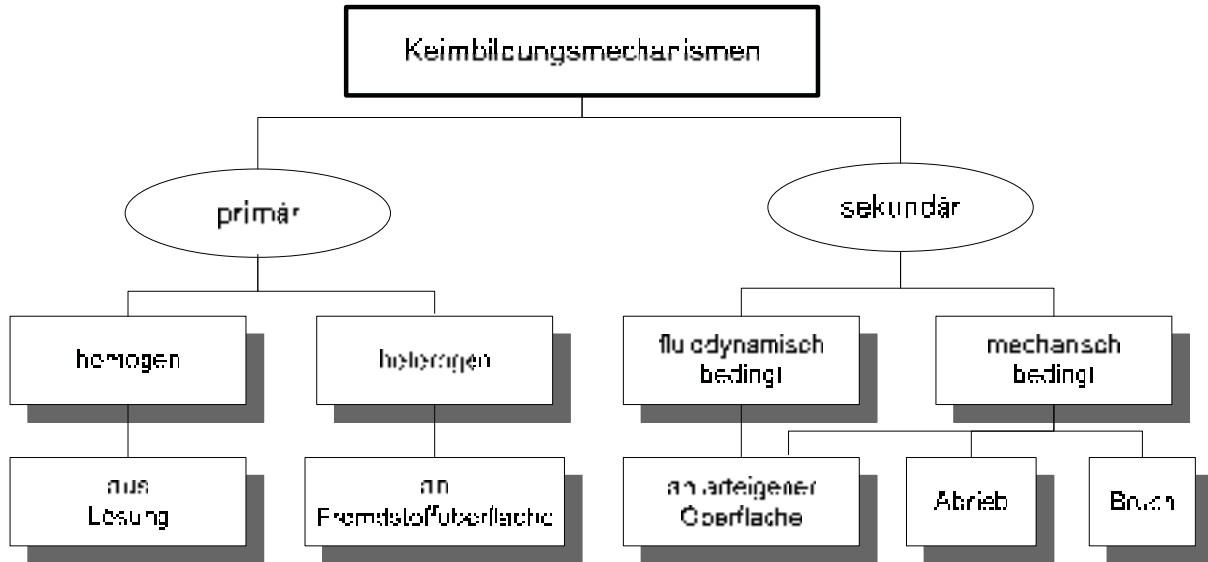


Abb. 2.1 Keimbildungsmechanismen

In der primären Keimbildung unterteilen sich die Keimbildungsarten aufgrund des Kristallisationssystems. Wird der Keim aus der Lösung heraus gebildet, so handelt es sich um eine homogene Keimbildung. Hierbei werden durch Molekülzusammenstöße Aggregate (Cluster) gebildet, anhand deren Stabilität bzw. Größe sich entscheidet, ob ein stabiler Keim entsteht.



Die kritische Keimgröße ergibt sich zu [95]:

$$r_c = \frac{2 \cdot \tilde{M} \cdot \gamma_{12}}{\rho_s \cdot v \cdot R \cdot T \cdot \ln(S)} \quad (2.1)$$

Bei der heterogenen Keimbildung entstehen Keime an artfremden Oberflächen wie z.B. an metallischen Wärmeübertragerflächen. Ob und wie viele Keime an der Feststoffoberfläche entstehen, ist vornehmlich von den Wechselwirkungen zwischen Keim, Feststoffoberfläche und Lösung abhängig. Die Fremdstoffoberfläche kann katalytisch wirken oder dauerhaft mit dem Keim verbunden bleiben, wodurch die der Lösung zugängliche Fremdstoffoberfläche mit fortschreitender Kristallbildung abnimmt.

Um die komplexen Vorgänge bei der Keimbildung auf artfremden Oberflächen beschreiben zu können, schlägt Volmer [160] eine Analogie zwischen dem Benetzungsverhalten eines Keims und einer Flüssigkeit vor. Dies führt bei einer heterogenen Kristallisation zur Herabsetzung der erforderlichen Keimbildungsenthalpie gegenüber der homogenen Kristallisation. Diese Reduktion wird durch den Heterogenitätsfaktor  $\Phi$  beschrieben, der definitionsgemäß nach Gl. 2.2 einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt und abhängig von der Größe des Randwinkels  $\theta$  ist.

$$\Phi = \frac{(2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_{\text{het}} = \Phi \cdot \Delta G_{\text{hom}} \quad (2.3)$$

Die Grenzfälle dieser Betrachtung sind in Abb. 2.2 dargestellt.

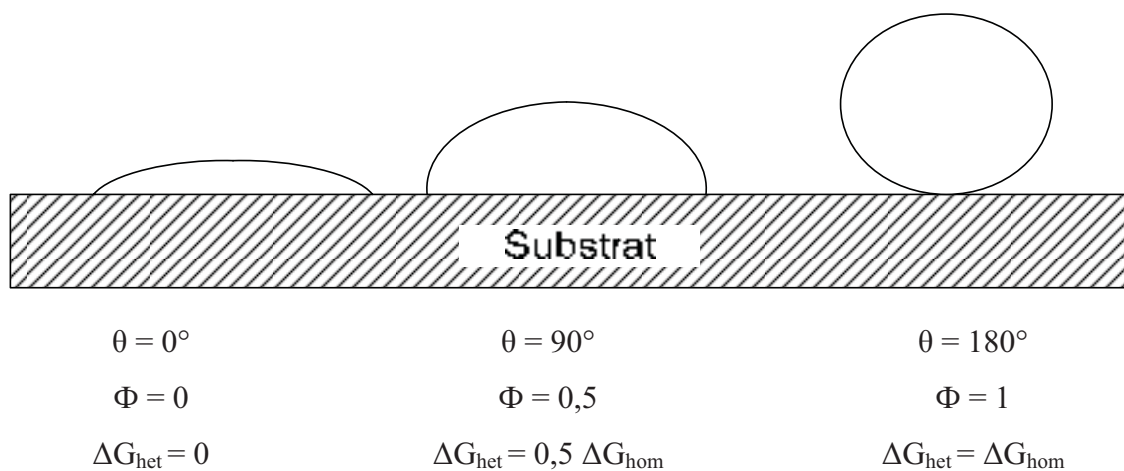


Abb. 2.2 Grenzfälle der heterogenen Kristallisation

Stellt sich ein Randwinkel  $\theta$  von  $180^\circ$  ein, so entspricht dies einer vollständigen Nicht-benetzbarkeit. Hierdurch kommt es nicht zur Interaktion zwischen der Feststoffoberfläche und dem Keim und so zu keiner Reduktion der Keimbildungsenthalpie (homogene Kristallisation).

Der Ansatz von Volmer setzt eine energetisch homogene sowie planare Oberfläche voraus. Reale Wärmeübertragerflächen besitzen jedoch eine heterogene Topographie, welche sich in einer Oberflächenzerklüftung sowie einer heterogenen Energieverteilung zeigt.

Franke [45] schlägt für die Berechnung der heterogenen Keimbildungsrate  $J_{\text{het}}$  folgenden Ansatz vor:

$$J_{\text{het}} = \frac{3}{2} D_{\text{AB}} \cdot (c \cdot N_{\text{A}})^{\frac{7}{3}} \sqrt{\frac{\Phi \cdot \gamma_{12}}{k \cdot T}} \cdot V_{\text{m}} \exp \left[ -\Phi \cdot \frac{16\pi}{3} \cdot V_{\text{m}}^2 \left( \frac{\gamma_{12}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \frac{1}{v \cdot \ln(S)^2} \right] \quad (2.4)$$

Angerhöfer [4] beschreibt den Einfluss der Rauheit bzw. der Zerklüftung der Oberflächen durch einen Vorfaktor  $z_{\text{het}}$ , der die Anzahl der artfremden Fehlstellen wiedergeben soll:

$$J_{\text{het}}^* = z_{\text{het}} \cdot J_{\text{het}} \quad (2.5)$$

Die dargestellten Zusammenhänge zwischen homogener und heterogener Kristallisation werden selten zur Vorausberechnung der Kristallisation genutzt, da zu viele Parameter messtechnisch nicht erfassbar und so meist nur Voraussagen für zu erwartende Größenordnungen [97] zulässig sind. Combes [27] hat versucht, anhand von Messdaten zur Induktionsphase der Kristallisation die Grenzflächenspannung der heterogenen Kristallisation nach Nielsen [115] abzuschätzen und basierend darauf den Kontaktwinkel zwischen Keim und Oberfläche zu berechnen. Dieses Verfahren ist jedoch aufgrund der getroffenen Vereinfachungen ebenso unsicher wie eine Analogiebetrachtung zwischen Keim und Tropfen.

### 2.1.2 Kristallwachstum

Erreicht ein Keim die erforderliche Mindestkeimgröße nach Gl. 2.1, so kann aus ihm ein Kristall wachsen. Das Wachstum erfolgt durch den Einbau von Ionen oder Molekülen aus der übersättigten Lösung in das Kristallgitter, wobei der Wachstumsprozess in zwei [45] Teilschritte untergliedert werden kann.

- Transport der Moleküle bzw. Ionen aus der Lösung an die Phasengrenze
- Einbau der Moleküle bzw. Ionen in das Kristallgitter

Da die Gesamtgeschwindigkeit der Kristallisation vom langsamsten Teilschritt abhängt, wird zwischen diffusions- und einbaulimitierten Wachstum unterschieden [45, 139]. Zusätzlich kann es zu einer Wachstumsgeschwindigkeitsverteilung auf dem gebildeten Keim kommen. Hierbei bieten einige Seitenflächen günstigere Wachstumsbedingungen als andere, wodurch die Gestalt des Kristalls (Habitus) entsteht.

Die Geschwindigkeit der Kristallisation wird immer von der jeweils vorherrschenden Übersättigung bestimmt, welche meist mittels eines Sättigungsindizes quantifiziert wird. Es existieren verschiedene Formen der Berechnung dieser Übersättigung (siehe hierzu [6, 139]). Dabei wird meist die Konzentration der betrachteten Ionen mit der Gleichgewichtskonzentration in Verbindung gebracht. Der hier verwendete Sättigungsindex SI ist vom Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt K [121] bezogen auf die verwendete Lösung abhängig.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (2.6)$$

Diese Sättigung ist neben der Hydratform (Abb. 2.3, links) abhängig von der Gesamtionenkonzentration im System [126]. Die Berechnung eines solchen Systems kann mit Hilfe computergestützter Programme zur Löslichkeitsberechnung erfolgen (z.B. Phreeqc [121]), und ist in Abb. 2.3 (rechts) für das System  $\text{CaSO}_4$  in Verbindung mit  $\text{NaCl}$  dargestellt.

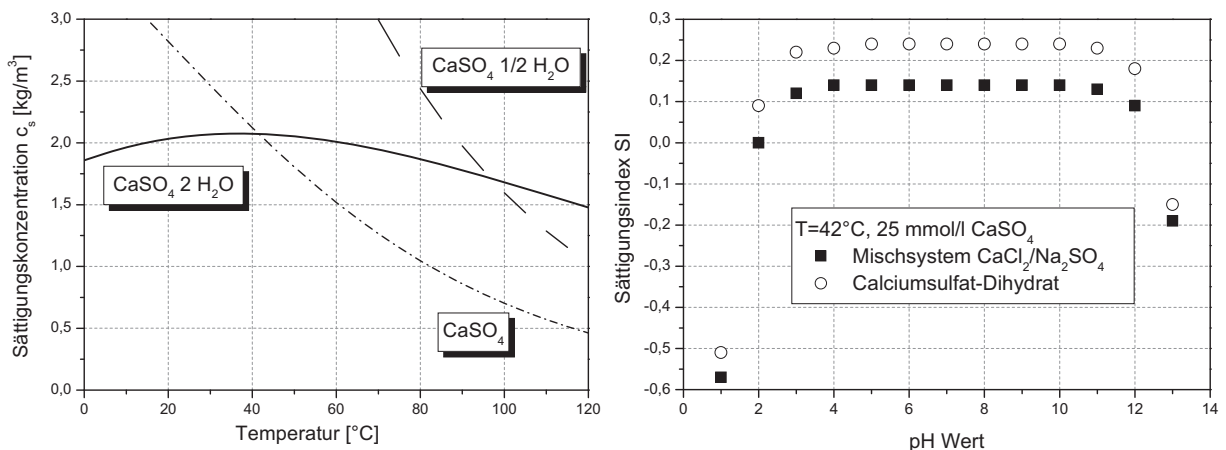


Abb. 2.3 Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichts von Calciumsulfat in Wasser (links) nach Lammers [87] und mittels Phreeqc [121] berechneter Sättigungsindex eines Mischsystems als Funktion des pH-Wertes (rechts)

Das System Calciumsulfat unterscheidet drei Hydratformen und mehrere Zwischenstufen. Es kann, abhängig von den äußeren Bedingungen, sowohl in einer Dihydrat- als auch in einer Hemihydratkonfiguration auskristallisieren. Der für diese Arbeit wichtige Umwandlungsschritt vom Dihydrat- zum Hemihydratsystem setzt bei etwa 107°C ein, wie in Abb. 2.4 zu erkennen ist [89].

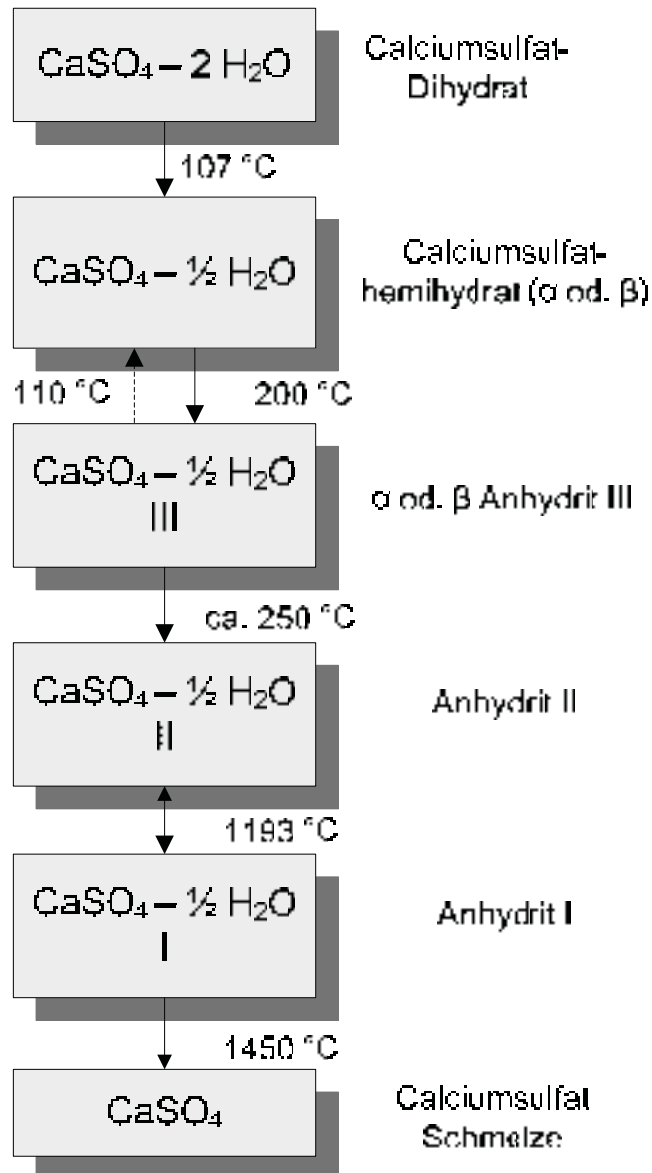


Abb. 2.4 Umwandlungsreaktionen von Calciumsulfat

## **2.2 Grundlagen des Foulings**

Die Bildung eines unerwünschten Belages auf einer technisch genutzten Fläche wird als Fouling bezeichnet. Je nach zu Grunde liegendem Ablagerungsmechanismus wird zwischen fünf Gruppen unterschieden [18, 35]:

### ***Kristallisationsfouling***

Das Kristallisationsfouling beschreibt die Ablagerung von Salzen durch Überschreiten der kritischen Löslichkeitsgrenze. Dies kann durch Verdampfen der Trägerflüssigkeit, Erwärmen von Lösungen mit invers löslichen Salzen (wie  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{CaCO}_3$ ), Kühlen von Lösungen nicht invers löslicher Salze oder anderen Beeinträchtigungen des Löslichkeitsgleichgewichtes geschehen.

### ***Partikelfouling***

Partikelfouling entsteht durch den diffusiven Transport kleinster Teilchen wie Sand, Eisenoxid oder Schlamm sowie durch Sedimentation großer Partikel aufgrund der Schwerkraft auf wärmeübertragenden Flächen.

### ***Reaktionsfouling***

Ablagerungen aufgrund einer chemischen Reaktion an einer Oberfläche werden als Reaktionsfouling bezeichnet, wobei es zu keiner Reaktion des Materials mit anderen Komponenten kommt.

### ***Korrosionsfouling***

Korrosionsfouling beschreibt die Bildung einer Oxidschicht auf der wärmeübertragenden Fläche, die weniger durch die Verschlechterung der Wärmeleitung als durch die Veränderung der Oberfläche problematisch ist. Hierdurch können andere Foulingmechanismen begünstigt werden.

### ***Biofouling***

Die Belagbildung durch Mikro- oder Makroorganismen an Oberflächen wird als Biofouling bezeichnet.

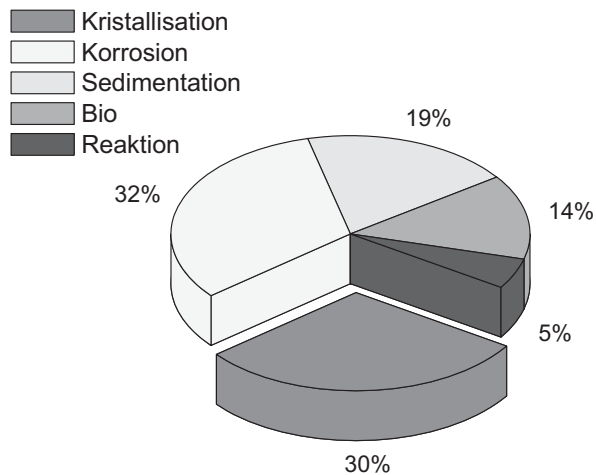


Abb. 2.5 Häufigkeit der verschiedenen Foulingmechanismen nach Steinhagen et al. [148]

Eine Befragung durch Steinhagen et al. [148] von etwa 1000 neuseeländischen Firmen resultiert in einer prozentualen Aufteilung der unterschiedlichen Foulingmechanismen, wie in Abb. 2.5 dargestellt. Hierbei sind die ursprünglich getrennt aufgeführten Teile des Kristallisations- und Erstarrungsfouling zusammengefasst. Allein das in dieser Arbeit untersuchte Kristallisationsfouling ist für 30% aller Belagbildungsprobleme ursächlich. Häufig werden Mischformen verschiedener Mechanismen beobachtet,

durch deren Interaktion entweder Fouling verstärkt auftritt (Korrosionsfouling) oder die Schichteigenschaften verändert werden [106].

Alle hier aufgeführten Foulingmechanismen führen zu erhöhten Investitionen wie auch Betriebskosten. Die Gesamtkosten ergeben sich nach Müller-Steinhagen [105] aus den Teilbereichen:

- Investitionen                      Überdimensionierung der wärmeübertragenden Fläche, erhöhter Platzbedarf, Transport- und Installationskosten, dazu Antifoulingkosten wie Online-Reinigung, Konditionierungsanlagen oder CIP-Ausstattung
- Energiekosten                      elektrische Energie oder Dampfenergie
- Instandhaltungskosten              Reinigungskosten und Chemikalien
- Produktionsverlust                      Abschalten der Anlage, Reinigungszyklen, verminderte Produktivität

Der Anteil an Produktionsverlusten ist zum Teil schwer bestimmbar und muss grob abgeschätzt werden. Foulingkosten sind von mehreren Autoren [47, 151] benannt worden und ergeben bezogen auf das jeweilige Land die in Tab. 2.1 dargestellten Kosten.

Tab. 2.1 Durch Fouling verursachte Kosten

Land	Anteil [%]	Autor und Jahr	Summe in Milliarden p.a.
<b>USA</b>	0,1 – 0,31 GDP	Garrett- Price [47] 1982	8,1 US\$ (GDP 1982), 34,6 US\$ (BIP 2007, 0,25%) [69, 113]
<b>China</b>	0,17 GDP	Xu [168] 2006	4,7 US\$ (GDP 2006), 5,53 US\$ (GDP 2007) [69]
<b>Großbritannien</b>	0,25 - 0,32 GDP	Thackery [151] 1978	0,8 US\$ (GDP 1978), 6,9 US\$ (BIP 2007, 0,25%) [69, 113]
<b>Frankreich</b>	0,15 BIP	Chaudagne [26] 1990	1,525 US\$ (BIP 1990), 3,89 US\$ (BIP 2007) [69, 113]
<b>Neuseeland</b>	0,07 - 0,1 GDP	Steinhagen [148] 1988	0,046 US\$ (GDP 1988), 0,13 US\$ (BIP 2007, 0,1%) [69, 113]
<b>Deutschland</b>	Geschätzt 0,25 BIP		8,3 US\$ od. 6,06 € (BIP 2007) [146]

Die abgebildeten Kosten sind auf Umfragen oder statistischen Zahlen basierende Einschätzungen der jeweiligen Autoren. Im Mittel betragen die Foulingkosten in Industriestaaten 0,25% des BIP's. Die Kosten zeigen das vorhandene Optimierungspotential bezüglich einer Foulingreduktion auf. Bei apparativer Einflussnahme im Bereich der Oberflächenmodifikation können Produktionsverluste sowie Energie- und Instandhaltungskosten durch eine Foulingminderung reduziert werden, während die Kapitalkosten aufgrund der Zusatzinvestitionen ansteigen.

Der Foulingvorgang an sich durchläuft verschiedene Stadien. Diese konsekutiven Schritte können nach Epstein [36] in fünf Abschnitte unterteilt werden, wie in Abb. 2.6 aufgeführt.

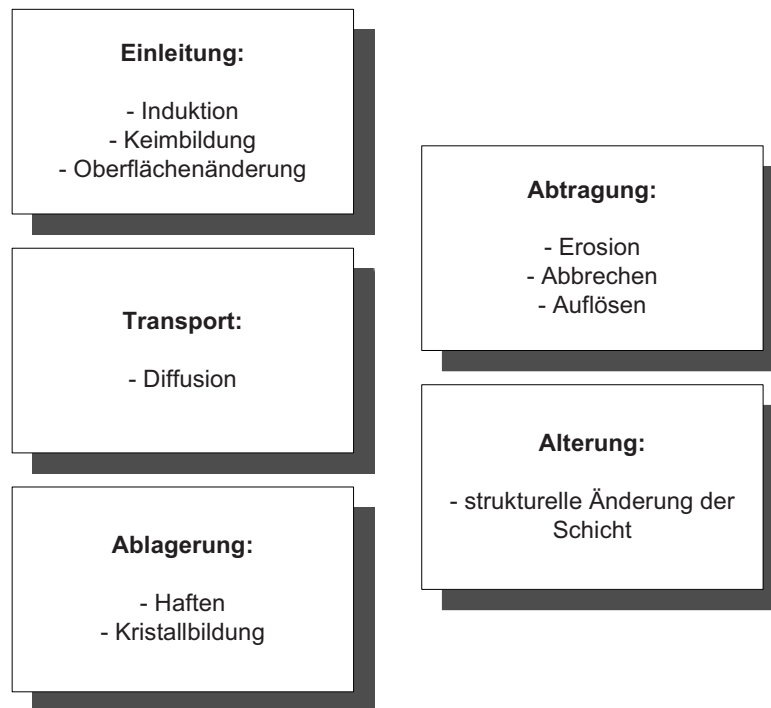


Abb. 2.6 Die fünf Foulingphasen [36]

Nach Inbetriebnahme des Wärmeübertragers wird häufig ein Zeitabschnitt beobachtet, in dem der integrale Wärmedurchgang annähernd konstant bleibt. In dieser Phase kommt es zur Bildung erster Kristalle auf der Oberfläche, worauf in Kap. 2.6 ausführlich eingegangen wird. Um einen Kristall auf der Oberfläche zu bilden bzw. diesen zu einer Schicht wachsen zu lassen, müssen Salzionen aus der Lösung an die wärmeübertragende Fläche transportiert werden. Dieser Massenstrom ist vom Konzentrationsgefälle zwischen Bulk und Wand sowie vom Stoffübergangskoeffizienten abhängig. Durch den stetigen Stofftransport können Ionen kontinuierlich in das Kristallgitter eingebaut werden und so zum Wachstum der Kristallschicht beitragen. Dem Wachstum ist jedoch abhängig von den Prozessbedingungen eine Abtragung überlagert, die aufgrund der vom Fluid aufgeprägten Schubspannung Teile der Schicht ablöst.

Im Laufe der Schichtbildung können strukturelle Änderungen der Foulingschicht auftreten. Transformationsprozesse verändern hierbei die Kristalle hin zu thermodynamisch günstigeren Formen. Dies führt zu einem Gradienten der Kristallmodifikation innerhalb der Schicht und somit zu einer Heterogenität bezüglich Dichte und Porosität [64].



### 2.3 Kristallisationsfouling und Foulingwiderstand

Durch die in Kap 2.2 beschriebenen Mechanismen kann es auf wärmeübertragenden Flächen zur Ausbildung einer additiven Schicht kommen. Im Falle des Kristallisationsfoulings formen sich aufgrund einer lokalen Übersättigung Kristallkeime auf der Oberfläche, welche eine Vergrößerung durch das Kristallwachstums erfahren und hierdurch eine kompakte Schicht bilden können. Der Wärmedurchgang durch eine einseitig verschmutzte Wand bei konstanter Wärmestromdichte ist in Abb. 2.7 dargestellt.

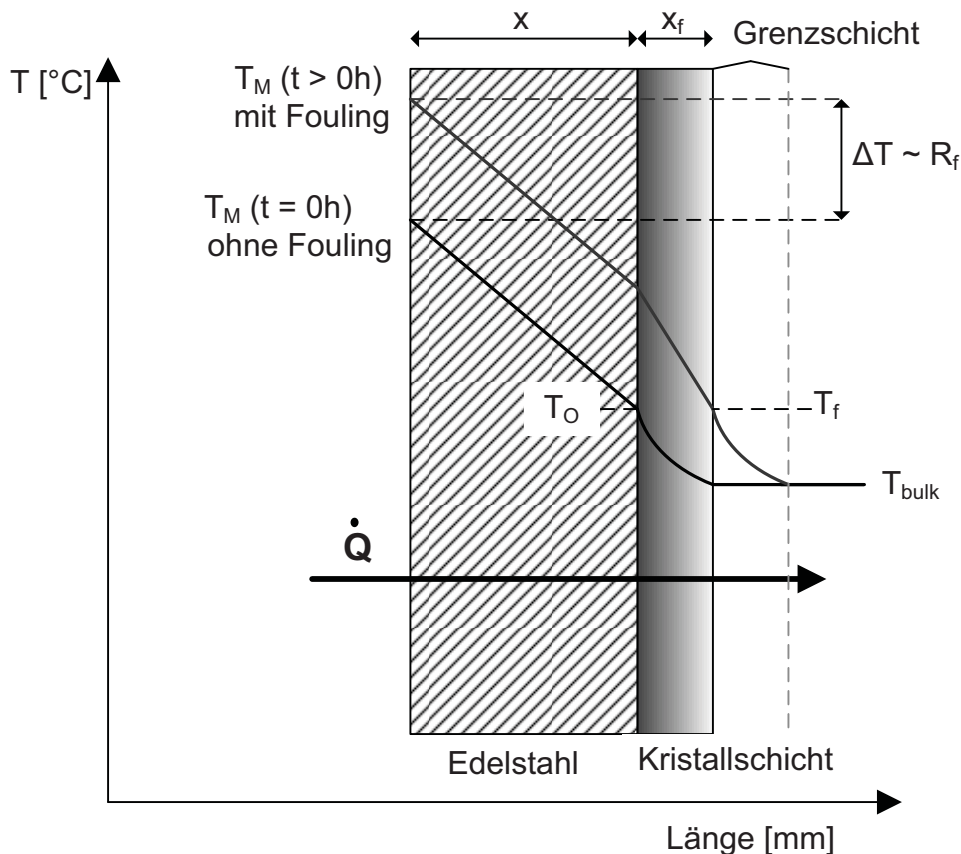


Abb. 2.7 Wärmedurchgang durch eine ebene Wand ( $\dot{Q} = \text{const.}$ )

Die sich bildende kristalline Schicht führt aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit (ca.  $0,6 - 2,3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  für  $\text{CaSO}_4$  [106]) zu einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs. Diese Leistungsreduktion wird durch den sogenannten Foulingwiderstand  $R_f$  quantifiziert.

$$R_f = \frac{1}{k_f} - \frac{1}{k_0} \quad (2.7)$$

Der Foulingwiderstand setzt sich aus dem Wärmedurchgangswiderstand der verschmutzten (Index „f“) abzüglich dem Wärmedurchgangswiderstand der unverschmutzten Fläche (Index

„0“) zusammen. Bei einer in Abb. 2.7 dargestellten einseitig verschmutzten Wärmeübertragerwand gilt für den übertragenden Wärmestrom:

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \frac{\lambda}{x} \cdot A \cdot (T_M - T_O) = \frac{\lambda_f}{x_f} \cdot A \cdot (T_O - T_f) = \alpha \cdot A \cdot (T_f - T_{\text{bulk}}) \\ &= k_{\text{ges}} \cdot A \cdot (T_M - T_{\text{bulk}})\end{aligned}\quad (2.8)$$

Die Betrachtung einer unverschmutzten, sauberen Oberfläche ergibt für den Wärmedurchgangswiderstand:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{x}{\lambda} + \frac{1}{\alpha} \quad (2.9)$$

Und für die verschmutzte Fläche:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{x}{\lambda} + \frac{x_f}{\lambda_f} + \frac{1}{\alpha} \quad (2.10)$$

Damit errechnet sich der Foulingwiderstand unter Berücksichtigung der Gln. 2.9 und 2.10 zu:

$$R_f = \frac{1}{k_f} - \frac{1}{k_0} = \frac{x_f}{\lambda_f} \quad (2.11)$$

Hiermit ist der Foulingwiderstand direkt proportional zur Kristallschichtdicke  $x_f$  und lässt sich bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung ebenfalls durch Verwendung der pro Fläche abgelagerten Masse  $m_f$  beschreiben.

$$m_f = x_f \cdot \rho_f = \rho_f \cdot \lambda_f \cdot R_f \quad (2.12)$$

Bei Verwendung eines konstanten Wärmestroms (elektrische Beheizung) vereinfacht sich die Berechnung des Foulingwiderstandes zu:

$$R_f = \frac{[T_M(t \neq 0) - T_M(t=0)]}{\frac{\dot{Q}}{A}} \quad (2.13)$$

Diese Vereinfachungen sind jedoch nur bei konstantem Wärmeübergangskoeffizienten, konstanter Wärmeleitfähigkeit und Dichte der Foulingschicht gültig. Bei linearem Wachstum der Kristalle sind daher negative Foulingwiderstände, wie sie häufig beobachtet werden, bei inerten Oberflächen nicht möglich. Wird jedoch der flüssigkeitsseitige

Wärmeübergangskoeffizient als konstant angenommen, resultiert jegliche Änderung des Wärmeübergangs in eine Veränderung des Foulingwiderstandes, was zu negativen Foulingwiderständen führen kann.

Im Allgemeinen ergibt sich für die Zeitabhängigkeit der Belagbildung ein in Abb. 2.8 dargestellter Verlauf, der sich in zwei Zeitabschnitte, die Induktionsphase und die Schichtwachstumsphase, unterteilen lässt. Hierbei ist die Induktionszeit als die Zeit definiert, nach der es kontinuierlich zu einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs kommt.

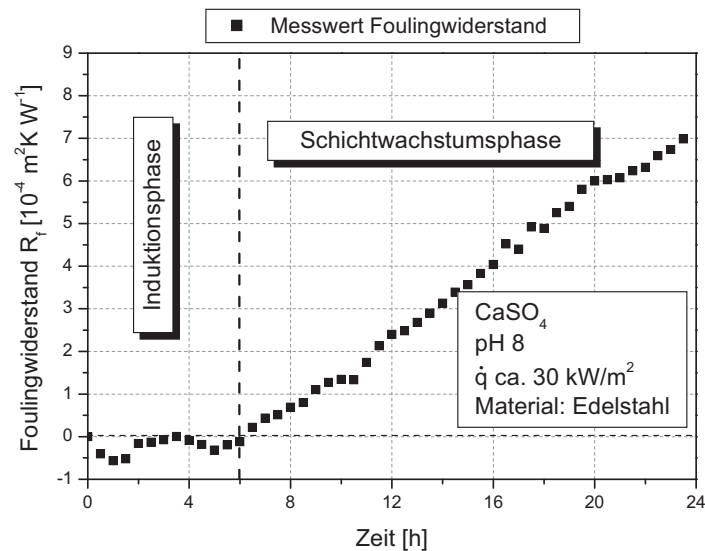


Abb. 2.8 Typische Foulingkurve beim Kristallisationsfouling

Der Verlauf der Foulingkurve resultiert aus einer Interaktion zwischen dem Fluid und der wärmeübertragenden Fläche. Diese Wechselwirkung wird mit Hilfe des Belagbildungsterms  $\dot{m}_d$  (Index „d“ für deposit) und des Abtragungsterms  $\dot{m}_r$  (Index „r“ für removal) formuliert:

$$\frac{dR_f}{dt} \sim \frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad (2.14)$$

Diese Beschreibung wird als allgemein gültig angesehen und durch Individualisierung der Terme für spezielle Belagbildungsprobleme angewandt [78]. Eine Aufstellung unterschiedlicher Modellierungsansätze ist in Kap. 8 zu finden.

Abb. 2.9 zeigt am Beispiel der Kristallbildung von Calciumsulfat auf einer wärmeübertragenden Fläche einige Einflussfaktoren (siehe u.a. [38, 98, 111, 142]) auf das Kristallisationsfouling. Eine direkte Korrelation einzelner Einflussfaktoren auf die Induktions- oder Schichtwachstumsphase fehlt jedoch weitgehend.

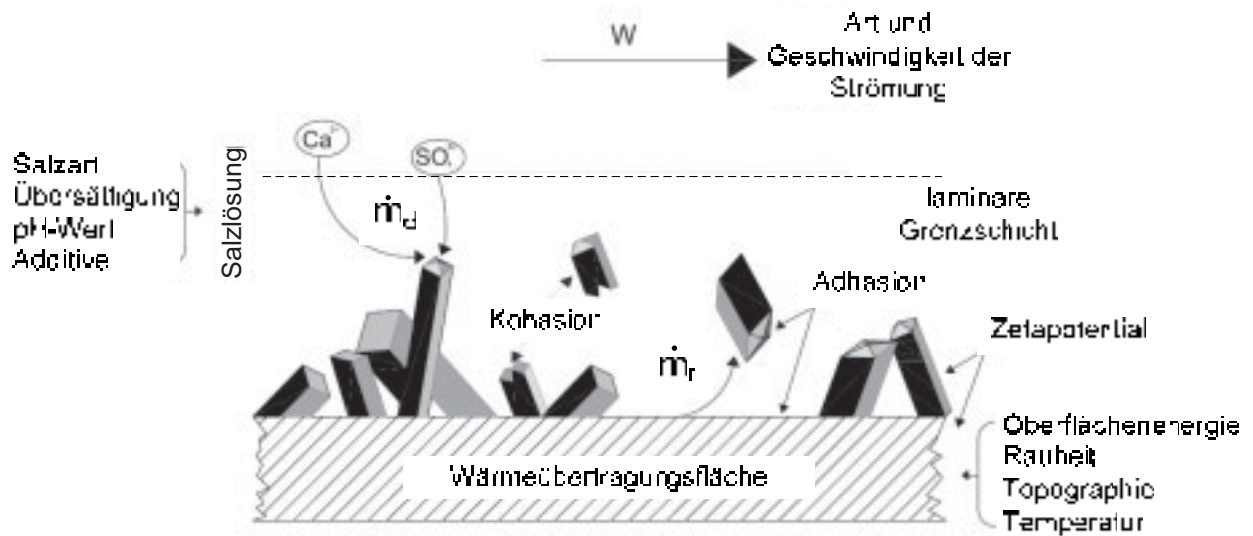


Abb. 2.9 Mögliche Einflussfaktoren auf das Kristallisationsfouling

Eine Aufstellung ausgewählter Einflussfaktoren und Literaturstellen ist Tab. 2.2 zu entnehmen.

Tab 2.2 Einflussfaktoren auf das Kristallisationsfouling bzw. die Reinigung

<b>Einflussfaktor</b>	<b>Literatur</b>	<b>Schichtwachstum</b>	<b>Induktion</b>
<b>Salzart</b>	[66]	Konzentrationsabhängig	
<b>Salzkonzentration</b> ↑	[109, 129, 152, 153, 158]	↑	↓
<b>Additive</b> ↑	[1, 80, 135]	↓	↑
<b>Strömungsgeschw.</b> ↑	[71, 86, 144, 172]	↑, /, ↓	↑, ↓
<b>Art der Strömung (Bsp. Pulsation)</b> ↑	[16, 43]	↓	↑
<b>Kohäsion/Adhäsion</b> ↓	[32, 42, 73, 117]	↓	↑
<b>Oberflächenenergie</b> ↓	[42, 131, 169, 174, 176, 179]	↓	↑
<b>Topographie</b> ↓	[15, 56, 62, 79, 132, 156]	↓ / (Reinigung [15, 132])	↓ ↑
<b>Temperatur</b> ↑	[71, 111]	/ (bulk) ↑ (Oberfläche)	↓

### 2.3.1 Induktionsphase

Die Induktionsphase oder auch „roughness delay time“ [22, 38] wird von ersten Kristallen bestimmt, die sich ungeordnet auf der wärmeübertragenden Fläche bilden und aufwachsen, wie in Abb. 2.10 zu erkennen ist. Hierbei muss zwischen der Induktionszeit der Kristallisation [95] und der Induktionszeit des Foulingprozesses unterschieden werden. Die Induktionszeit beim Fouling ist die Zeit, in der der integral gemessene Wärmedurchgang nicht negativ beeinflusst wird, so dass der Foulingwiderstand  $R_f$  zu diesem Zeitpunkt kleiner oder gleich Null ist. Hiermit beinhaltet sie sowohl die Zeit zum Erreichen eines quasistationären Zustands des Systems, die Zeit zum Formen eines Nucleus sowie die Zeit, bis die Induktionsphase messtechnisch wahrnehmbar ist [42, 59, 145]. Hierbei muss beachtet werden, dass die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling neben der Keimbildung vor allem von der integralen Messung des Wärmedurchgangs abhängig ist.

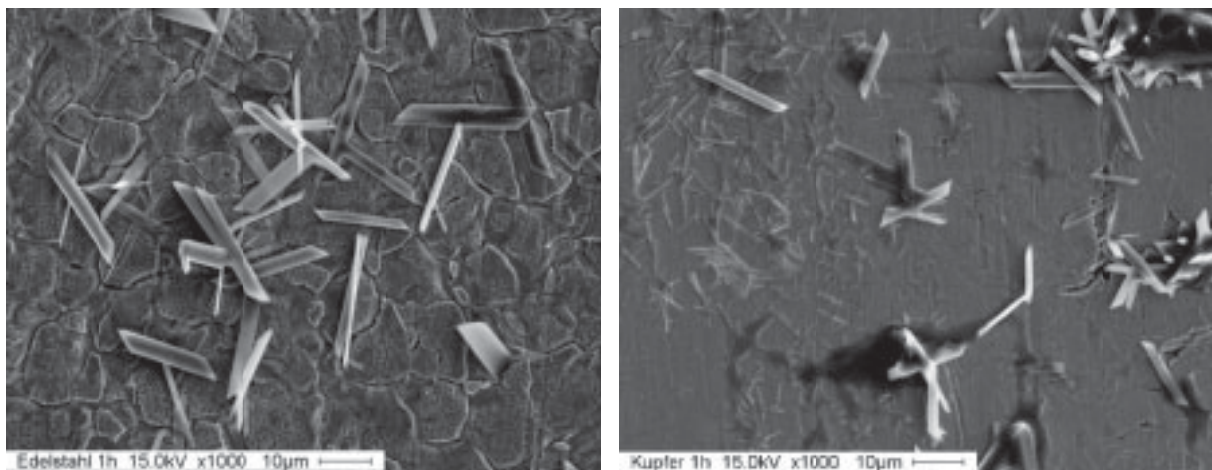


Abb. 2.10 Kristallbildung durch  $\text{CaSO}_4$  innerhalb der Induktionsphase am Beispiel von Edelstahl (links) und Kupfer (rechts)

Durch die Einwirkung der Strömung kann es zu einer lokalen Turbulenzerhöhung durch auf der Oberfläche aufwachsende Kristalle kommen. Hierbei wird der Wärmeübergangskoeffizient verbessert, was zu negativen Foulingwiderständen führen kann. Eine Verbesserung des Wärmeübergangskoeffizienten durch entstehende Rauheiten wurde vielfach diskutiert (siehe u.a. [28, 29, 106]) und ist mittels Strömungssimulation [137] als Funktion des Bedeckungsgrades  $\Theta$  nachgewiesen worden, wie in Abb. 2.11 dargestellt. Im Laufe der Zeit kommt es zur weiteren Keimbildung auf der Oberfläche oder zum Wachstum bzw. zur Vernetzung von Kristallen, bis sich die heterogen verteilten Kristallcluster negativ auf den gesamten Wärmeübergang auswirken und die Schichtwachstumsphase beginnt.

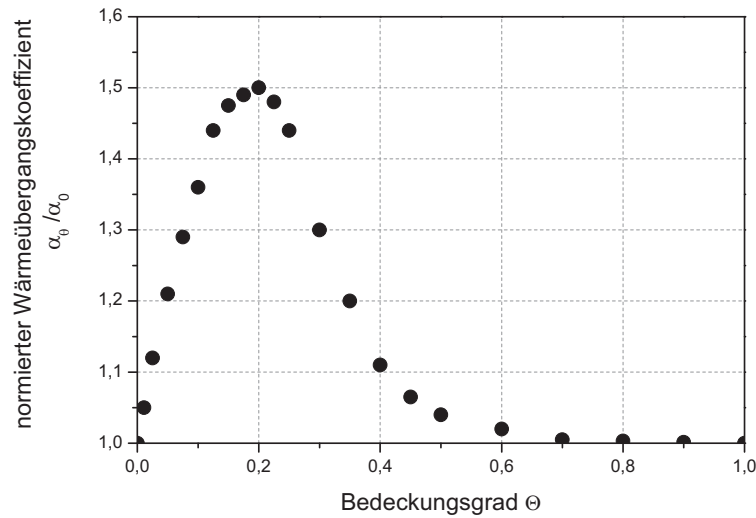


Abb. 2.11 Verbesserung des Wärmeübergangs durch Rauheitseinflüsse als Funktion des Bedeckungsgrades [137]

Die Ausbildung und die Länge der Induktionsphase sind von den vorherrschenden äußeren Bedingungen abhängig und können für den gesamten Foulingprozess in drei Gruppen untergliedert werden:

- Prozessbedingte Einflüsse: Konzentration der schichtbildenden Komponente, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und -art, pH-Wert, Lösungszusammensetzung
- Betriebliche Einflüsse: Reinigung, Schwankungen im Betriebszustand
- Konstruktive Einflüsse: Apparatedesign, Geometriewahl, Überdimensionierung, Materialwahl

Für die Verlängerung der Induktionsphase und somit für die Optimierung der Standzeit eines Wärmeübertragers sind häufig keine Eingriffe in prozessbedingte und betriebliche Abläufe erwünscht. Hier bietet sich die in dieser Arbeit untersuchte Modifikation der wärmeübertragenden Fläche an. Die Auswirkungen der Induktionsphase auf die danach folgende Schichtwachstumsphase sind jedoch umstritten [60, 170].

### 2.3.2 Schichtwachstumsphase

Während der Schichtwachstumsphase kommt es zu einem Anstieg des Foulingwiderstandes durch einen kontinuierlichen Einbau von Ionen in das Kristallgitter. Aus unterschiedlichen apparativen, prozessbedingten oder betrieblichen Bedingungen können verschiedene Foulingverläufe resultieren, wie sie in Abb. 2.12 dargestellt sind.

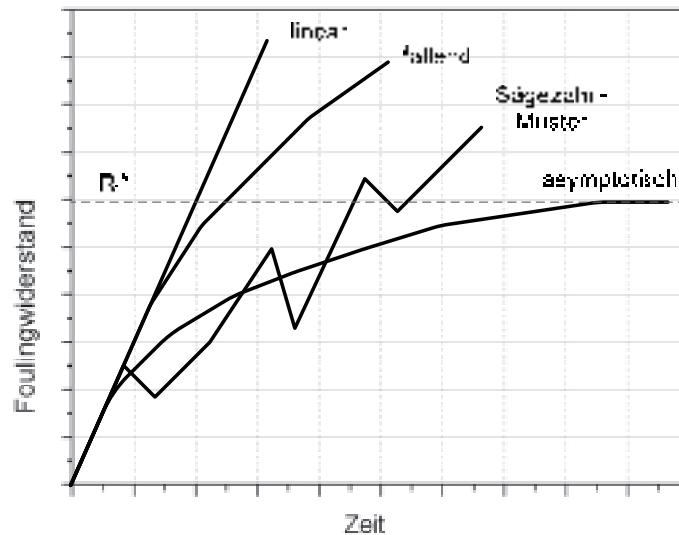


Abb. 2.12 Mögliche Foulingverläufe innerhalb der Schichtwachstumsphase

Hierbei sind zu unterscheiden:

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| Linearer Verlauf:       | Das Verhältnis zwischen Zuwachs und Abtrag ist konstant oder der Abtrag kann vernachlässigt werden.  |
| Fallender Verlauf:      | Mit fortschreitender Schichtdicke respektive Zeit verlangsamt sich der Feststoffzuwachs, ohne dass die Foulingkurve einem Endwert zustrebt.  |
| Asymptotischer Verlauf: | Die Ablagerungs- und die Abtragerate gleichen sich im Verlauf der Zeit an. Die Foulingkurve erreicht einen Endwert $R_f^*$ , der zum Apparatedesign genutzt werden kann.   |
| Sägezahn-Verlauf:       | Die Abtragerate ist nicht konstant, so dass es zu starken Einbrüchen in der Foulingkurve kommen kann. Dieser Verlauf wird meist durch geringe adhäsive Kräfte zwischen Belag und Oberfläche gefördert, so dass ganze Stücke der Belagfläche abgetragen werden. |



Bei all diesen Verläufen kommt es zu einem kontinuierlichen Kristallwachstum, so dass im Laufe des Betriebes die Oberfläche vollständig bewachsen ist, wie in Abb. 2.13 dargestellt. Über den Einfluss von Oberflächen auf die Schichtwachstumsphase existieren unterschiedliche Ansichten. Während Keysar [79] einen Einfluss von makroskopischen Rauheiten auf die Kristallfront beobachtet, wird unter anderem bei Helalizadeh [60] festgestellt, dass sich der Einfluss der Oberfläche mit zunehmendem Wachstum reduziert, wobei einzig bei einem Sägezahnverlauf noch Einflüsse der Oberfläche vermutet werden. Materialinteraktionen werden meist über Haftkraftparameter innerhalb der Modellvorstellungen einbezogen [17]. Andritsos [3] hat keinen Einfluss der Oberfläche bei hohen Übersättigungen feststellen können, jedoch zeigen sich Einflüsse bei niedrigeren Übersättigungen bei Versuchen mit  $\text{CaCO}_3$ .

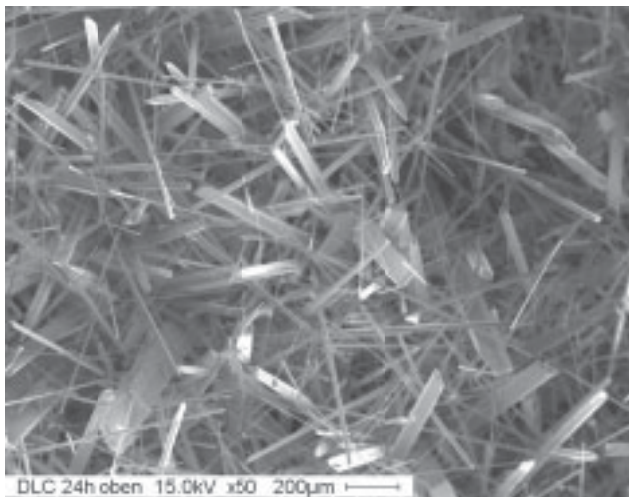


Abb. 2.13 Draufsicht einer Kristallschicht ( $\text{CaSO}_4$ ) innerhalb der Schichtwachstumsphase

Weitere Arbeiten bezüglich der Belagbildung und Reinigung haben Einflüsse der Oberflächenenergie identifiziert. Hierzu zählen neben der Arbeit von Förster [42] die Arbeiten von Boulangé-Petermann [19], Rosmaninho [131], Zhao [176], Zettler [174], Haasner [57] und anderen. Während Boulangé-Petermann einen Einfluss des polaren Anteils der Oberflächenenergie auf die Abreinigung von Öl identifiziert hat,

haben Versuche von Rosmaninho einen Einfluss der Base-Komponente der Oberflächenenergie nach van Oss [157] auf den Foulingverlauf gezeigt. Untersuchungen von Jullien [73] bezüglich des „hygienic designs“ zeigen keinerlei Einflüsse der Oberflächenenergie auf die Abreinigung, wobei jedoch Einflüsse der Rautiefe identifiziert worden sind. Ein Einfluss der Rautiefe auf den Reinigungsfortschritt ist jedoch von Beck und Bobe [13, 15] sowie Saikhawan [132] nicht beobachtet worden.



### 2.4 Oberflächenmodifikationen durch Beschichtungen

Für die Beschichtung von Substraten gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Beschichtungsformen und Anwendungen. Hier sind unter anderem die elektrochemische Abscheidung, das thermische Spritzen, das Auftragsschweißen, das Plattieren, die physikalische (PVD) und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) sowie Hybridverfahren [147] zu nennen. All diese Verfahren unterscheiden sich in der Abscheidungsmöglichkeit, Schichtgüte, Schichtdicke und Beschichtungsrate [10]. Beschichtungen werden aufgrund ihrer tribologischen Eigenschaften [31, 54], für optische und medizinische Zwecke [40] oder auch zum Werkstoffschutz genutzt. Seit einigen Jahren werden auch Beschichtungen in der Verfahrenstechnik eingesetzt, wie z.B. zur Optimierung der Tropfenkondensation [83], zur Beschichtung von Tablettenpressen [63] oder auch zur Foulingminderung [8, 42, 174].

Für die notwendige Beschichtungsgüte sowie für die homogene Beschichtungsdicke eignet sich besonders das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung. Dabei wird die Schicht durch eine chemische Reaktion auf dem Substrat erzeugt. Im Gegensatz zum PVD-Verfahren, bei dem festes Material zuerst in die Gasphase überführt werden muss, ist beim CVD-Prozess der Beschichtungswerkstoff in einer leicht flüchtigen Verbindung chemisch gebunden und wird gasförmig in den Beschichtungsraum geleitet. Für die Aktivierung der erforderlichen chemischen Reaktionen wird eine Temperatur von bis zu 1100°C benötigt, was eine Limitierung der zu beschichtenden Substrate zur Folge hat. Die Beschichtung findet im Grobvakuum (100 – 1000 Pa) statt [99] und ermöglicht abhängig von der Gasführung auch die gleichmäßige Beschichtung einer komplizierten Geometrie (konturnah, siehe Abb. 2.14), ohne dass das Substrat während des Beschichtungsprozesses rotieren muss.

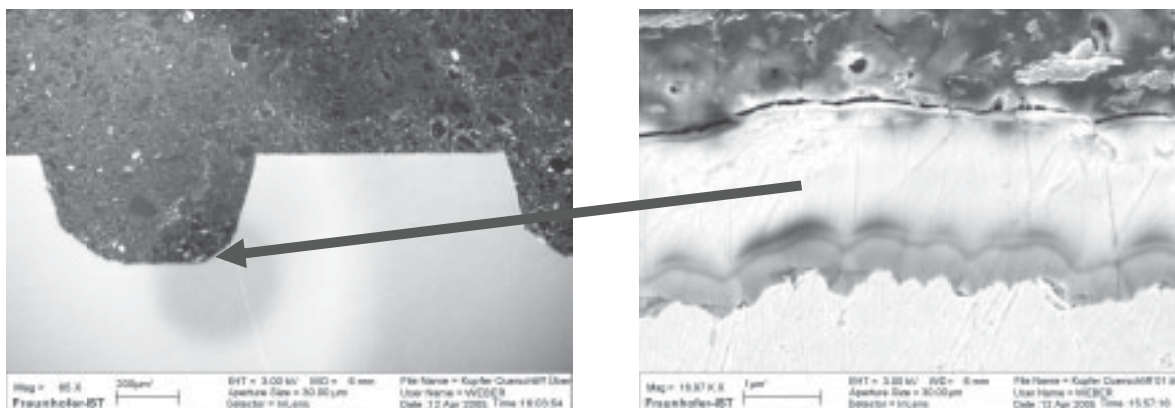


Abb. 2.14 Konturnahe Beschichtung einer Makrostruktur mittels PA-CVD [49]

Für temperaturempfindliche Werkstoffe ist die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma activated chemical vapor deposition, PA-CVD) entwickelt worden. Um die Niederdruckentladung in einem Rezipienten zu erzeugen, können Gleich- oder Wechselstromentladungen zwischen zwei Platten bzw. zwischen dem als Kathode geschalteten Substrat und der als Anode fungierenden Wand erfolgen. Ist die abzuscheidende Schicht elektrisch wenig leitfähig, was bei diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (Diamond Like Carbon, DLC) der Fall ist, werden Hochfrequenzfelder (RF oder MW) genutzt, um das nichtisotherme Plasma zu zünden [147]. Hierbei werden die zur Reaktion bestimmten Gasmoleküle dissoziiert, in Radikale gespalten bzw. in angeregte Zustände überführt und reagieren somit schon bei weit niedrigeren Temperaturen (ca. 200°C). Der Beschichtungsprozess findet diskontinuierlich in einer wie in Abb. 2.15 dargestellten Beschichtungskammer statt.

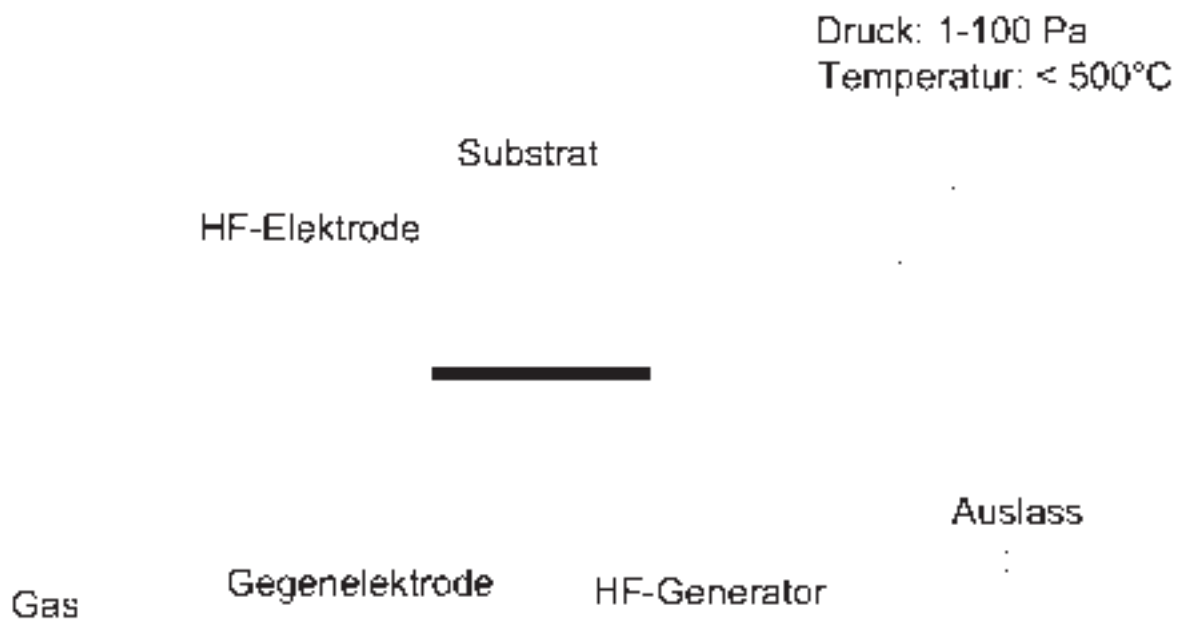


Abb. 2.15 Schematische Darstellung der Reaktionskammer des PA-CVD Prozesses

Für eine optimale Beschichtungsgüte muss das Substrat zuerst chemisch gereinigt werden. Nach dieser Grobreinigung wird es in der Reaktionskammer auf einer Elektrode positioniert, die mit einem Hochfrequenzgenerator ( $f = 13,56\text{MHz}$ ) verbunden ist und die Kammer auf einen Basisdruck von weniger als  $1 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$  evakuiert. Das eingeleitete Argon-Gas wird in ein Plasma überführt und zum Substrat hin beschleunigt. Durch diesen Ionenbeschuss werden die ersten Nanometer der Oberfläche abgetragen und chemische Bindungen aufgebrochen.

Anschließend wird durch Zugabe einer Reaktivgaskomponente eine Zwischenschicht von ca. 100nm erzeugt, um die weitere Schichthaftung zu optimieren [63]. Durch eine Gasflusssteuerung (siehe u.a. [5]) wird übergangslos auf das Beschichtungsgas gewechselt, welches die eigentliche Schicht auf dem optimierten Untergrund entstehen lässt. Für reine DLC-Schichten wird Methan ( $\text{CH}_4$ ) oder Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) verwendet, für dotierte Schichten beispielsweise TMS ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$ ), Hexamethyldisiloxan ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ ) oder Tetrafluorethylen ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ). Hierbei kommt es, wie in Abb. 2.16 zu erkennen, zu einer Adsorption der am Schichtaufbau beteiligten Moleküle, die sich auf der Oberfläche zu einem metastabilen Cluster zusammenschließen. Hat dieser den kritischen Keimradius überwunden, folgt das Wachstum der Schicht auf dem Substrat. Typische Wachstumsraten liegen bei 1 – 6 $\mu\text{m}/\text{h}$  für CVD [63] und bis zu 25 $\mu\text{m}/\text{s}$  bei PVD-Verfahren [147].

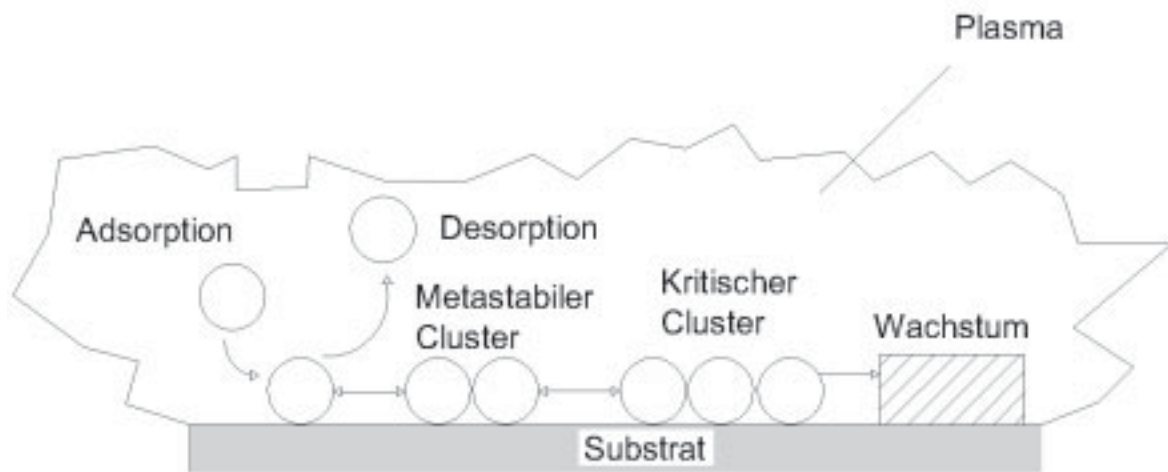


Abb. 2.16 Schichtaufbau während eines PA-CVD Prozesses (nach [41])

Eine durch das PA-CVD-Verfahren herstellbare Beschichtung ist die diamantähnliche Kohlenwasserstoffschicht DLC (Diamond Like Carbon). DLC ist eine amorphe Schicht bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff ( $\text{a-C:H}$ ). Durch das Beschichtungssystem und den Schichtaufbau ist es möglich, je nach Verfahren bzw. nach Gaszusammensetzung, unterschiedliche Schichtsysteme zu verwirklichen. Wie in Abb. 2.17 zu erkennen, wirken sich Zusätze auf die Schichteigenschaften aus [63]. Hierbei ist grundsätzlich der allgemeine Schichtaufbau zu berücksichtigen.

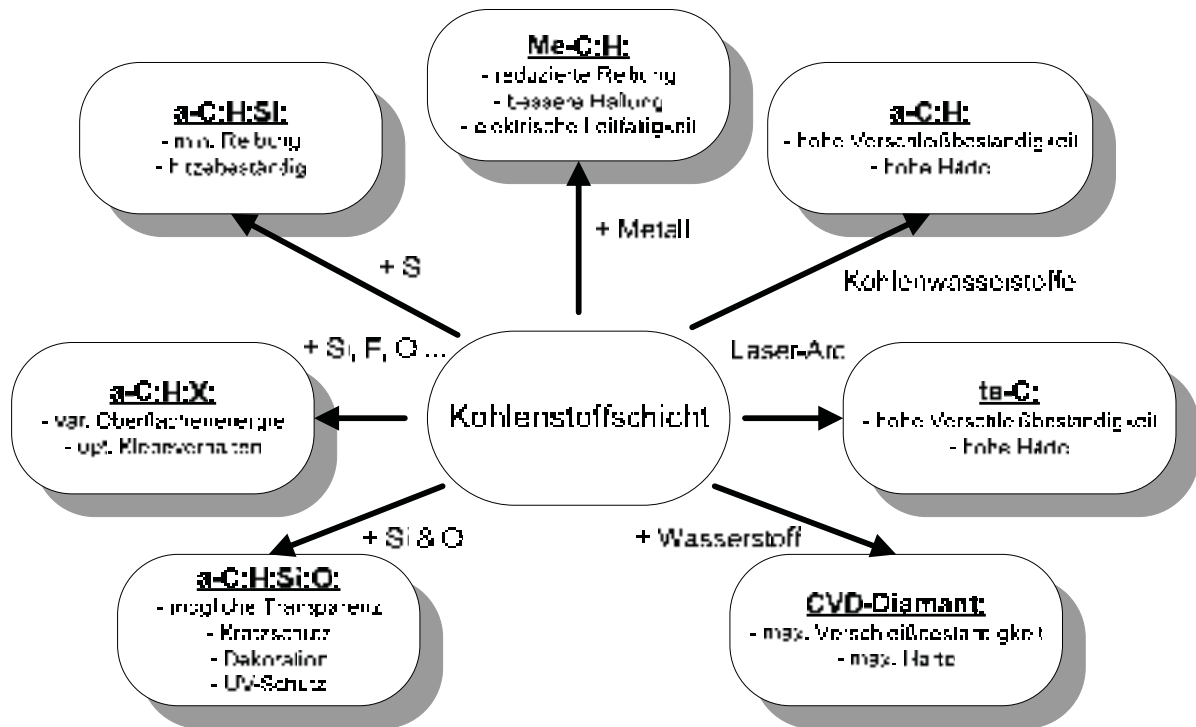


Abb. 2.17 Kohlenstoffbasierte Schichttypen [63]

Diamantähnliche Kohlenstoffschichten sind strukturell als eine ungeordnete Mischung aus Diamant ( $sp^3$ -Verbindung), Graphit ( $sp^2$ -Verbindung) und Polymer aufgebaut [40]. Abb. 2.18 zeigt die unterschiedlichen Beschichtungsmöglichkeiten in Abhängigkeit der strukturellen Zusammensetzung im Phasendiagramm.

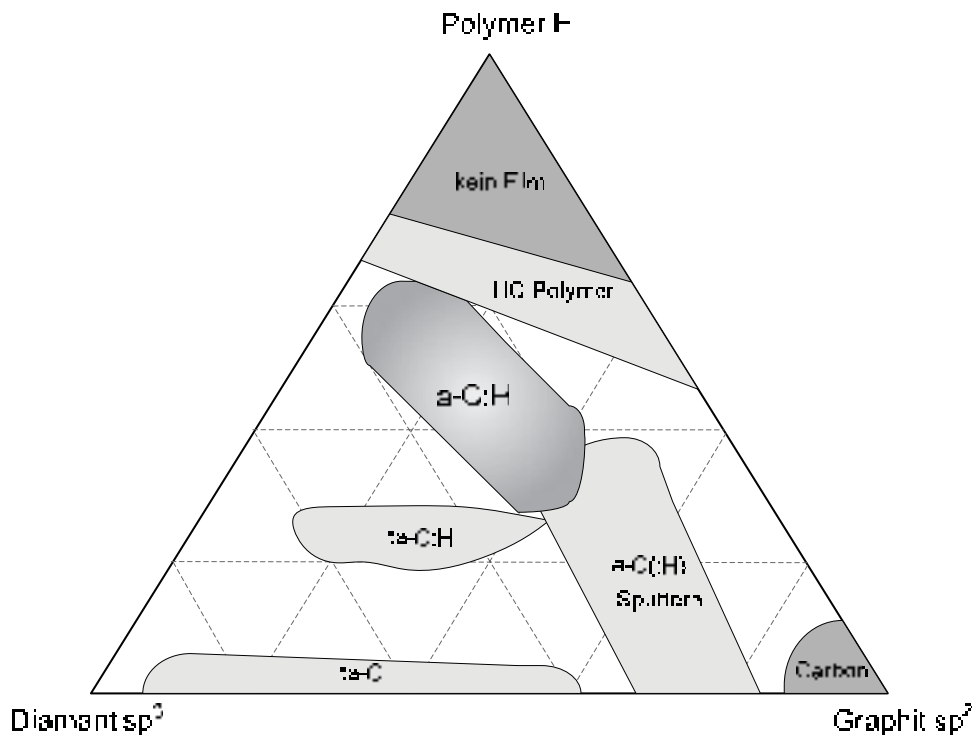


Abb. 2.18 Phasendiagramm von Kohlenstoffschichten [130]

Amorphe Kohlenwasserstoffschichten, die mittels PA-CVD hergestellt werden, liegen zentral im Phasendiagramm und können durch die Prozessführung bei der Beschichtung hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften modifiziert werden. Im Allgemeinen zeichnen sich DLC-Schichten durch ihre Härte (1000 – 8000HV) bei gleichzeitig niedrigem E-Modul [63], ihren niedrigen Reibkoeffizienten ( $\mu < 0,2$  gegenüber Stahl [63]) sowie ihre Abrasiv- und Temperaturbeständigkeit (bis zu 400°C [155]) aus. Außerdem sind die Schichten chemisch inert, korrosionsfest und nicht leitend [54].

Eine Möglichkeit der Modifizierung ist der Einbau von nichtmetallischen Elementen in das amorphe Netzwerk der DLC-Schicht. Durch diese Veränderung in der Schichtzusammensetzung wird gezielt die Benetzungseigenschaft der Oberfläche verändert, wie in Abb. 2.19 zu erkennen ist. Durch den Einbau von Fluor [155] oder die Nutzung von Hexamethyldisiloxan (für die Beschichtung SICON<sup>®</sup>) können mit Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon<sup>®</sup>) vergleichbare Kontaktwinkel bei deutlich besseren mechanischen Eigenschaften der Beschichtung erzielt werden.

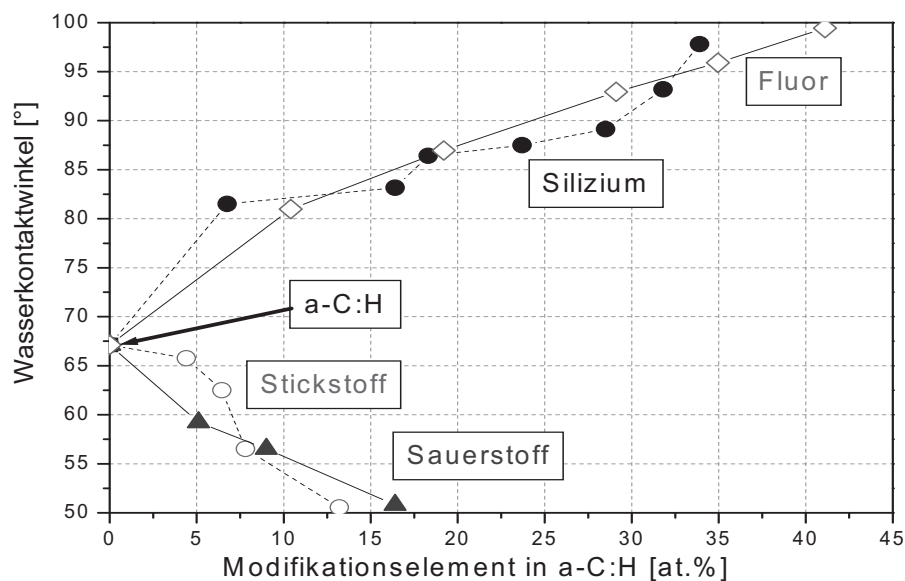


Abb. 2.19 Einfluss der Modifikation auf den Wasserkontaktwinkel von DLC-basierten Schichten [55]

## 2.5 Oberflächencharakterisierung

Wie in Kap. 2.4 ausgeführt, hat die Wahl der Oberfläche einen erheblichen Einfluss auf das Foulingverhalten des Wärmeübertragers. Um die hier behandelten Oberflächenmodifikationen qualitativ beschreiben zu können, müssen die Oberflächen bezüglich ihrer energetischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden. Einen Überblick über verschiedenste messtechnische Möglichkeiten der Oberflächencharakterisierung bezüglich der Belagbildung ist im europäischen Projekt MODSTEEL behandelt und von Santos et al. zusammengefasst worden [133].

### 2.5.1 Rauheit und Topographie

Um den Einfluss der Grenzflächentopographie auf das Kristallisationsfouling beschreiben zu können, bedarf es hinreichend genauer Rauheitsparameter. Hierbei sind zwei grundsätzliche Betrachtungsweisen zu unterscheiden. Zum einen kann die Rauheit mittels Tastschnitt zweidimensional, zum anderen durch Summation von Tastschnitten dreidimensional vermessen werden.

In der Oberflächenmesstechnik unterscheidet man drei Oberflächenprofile. Die „wirkliche Oberfläche“, die „messtechnisch erfasste Oberfläche“ (Ist-Oberfläche) und die „geometrisch ideale Oberfläche“ (Soll-Oberfläche), die eine hypothetische, absolut glatte Fläche darstellt. Die Gesamtheit aller Abweichungen der Ist-Oberfläche von der Soll-Oberfläche bezeichnet man als Gestaltabweichung. Bei der Beschreibung von Gestaltabweichungen werden die Form- und Lageabweichung, die Welligkeit und die Rauheit berücksichtigt. Die Arten der Abweichung werden nach DIN4760 in sechs Ordnungen unterteilt [92]:

- 1.Ordnung: Formabweichung – Geradheit, Ebenheit, Rundheit, Zylinderform, Linienform, Flächenform
- 2.Ordnung: Welligkeit
- 3.Ordnung: Rauheit – Rillen
- 4.Ordnung: Rauheit – Riefen, Schuppen, Kuppen
- 5.Ordnung: Gefügestruktur
- 6.Ordnung: Gitteraufbau des Werkstoffes

Um eine Charakterisierung der Gestaltabweichung von der idealen geometrischen Bezugsfläche vorzunehmen, sind Oberflächenkennwerte definiert und genormt worden. Die Ermittlung der Oberflächenkennwerte beruht auf der Auswertung eines zweidimensionalen Profilschnittes, der beispielhaft in Abb. 2.20 dargestellt ist. Je nach Art

des Oberflächenkennwertes wird dieser entweder aus dem „Ist-Profil“, aus dem „Rauheitsprofil“ oder dem „Welligkeitsprofil“ ermittelt. Bei dem gefiltertem Rauheitsprofil (R-Profil) werden die langwelligen Profilanteile, also die Formabweichungen und z.T. auch die Welligkeit durch elektrische Hochpassfilter gedämpft, so dass innerhalb der Messstrecke nur die Rauheitskenngrößen wie  $R_z$ ,  $R_{max}$ ,  $R_a$ ,  $R_p$  oder  $t_{pi}$ , ermittelt werden können.

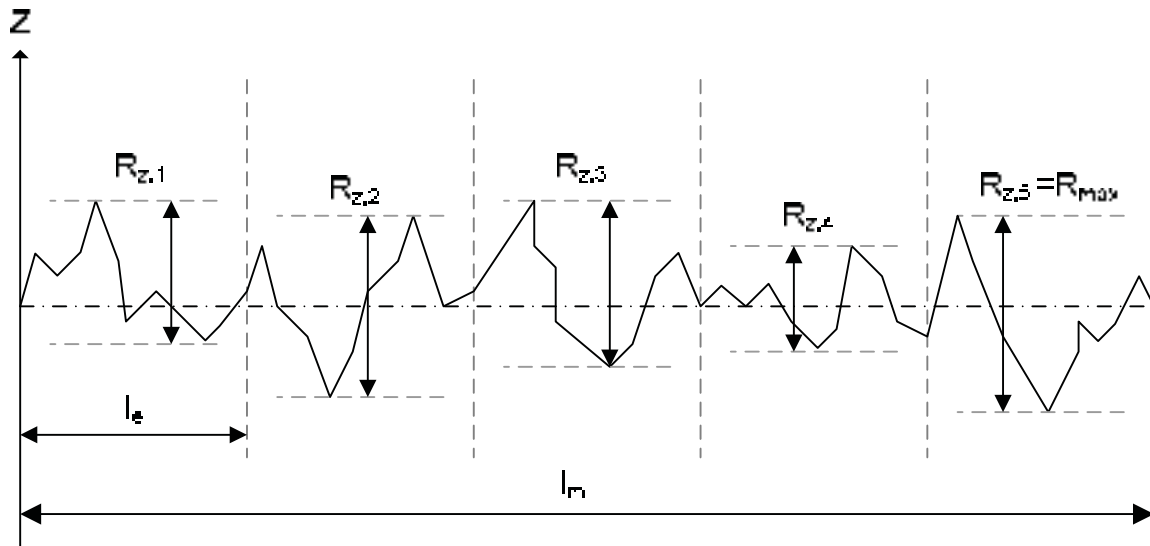


Abb. 2.20 Auswertung des Rauheitsprofils hinsichtlich des Rauheitsparameters  $R_z$

Zur zweidimensionalen Charakterisierung der Oberflächenkontur werden in dieser Arbeit die Rauheitsparameter  $R_a$  und  $R_z$  verwendet.

Der Mittelrauwert  $R_a$  ist der arithmetische Mittelwert des Betrages aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke  $l_m$ .

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (2.15)$$

Die mittlere Rautiefe  $R_z$  ist der Mittelwert aus den Einzelrautiefen fünf aufeinanderfolgender Einzelmessstrecken innerhalb der Bezugsstrecke  $l_m$ .

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 R_{z,i} \quad (2.16)$$

Beide Rauheitsparameter sind Mittelwerte der jeweiligen Bezugsstrecke und geben daher kein exaktes Bild der Oberflächenkontur ab. Sowohl  $R_a$  als auch  $R_z$  relativieren Profilausreißer, die im Einzelfall jedoch einen bedeutenden Einfluss auf den jeweils mit der Oberflächenkontur in Verbindung gebrachten Kennwert haben [15]. Nach Vergleich mehrerer publizierter Daten

kommen sowohl Dürr [32] als auch Jullien [73] zu der Erkenntnis, dass trotz der beschriebenen Nachteile der Rauheitsparameter  $R_z$  zur Beschreibung von Adhäsion und Reinigbarkeit besser geeignet ist als der Mittelrauwert  $R_a$ .

Neben der zweidimensionalen Betrachtung der Oberfläche gibt es Messwerte, die eine dreidimensionale Beschreibung ermöglichen. Diese Topographiedaten können unter anderem mittels eines Rasterkraftmikroskopes aufgezeichnet werden.

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) ist eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskopes und ermöglicht neben der topographischen Untersuchung auch das Messen von Haftkräften [53, 119, 163]. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop werden nicht der Tunnelstrom sondern indirekt die interatomaren Abstoßungskräfte wie das Lennard-Jones Potential zwischen den Atomen der Spitze und der Probe aufgezeichnet. Genauere Beschreibungen der Messmethodik sind unter anderem in Abhandlungen von Bhushan [9] und Kipp [81] zu finden. Der prinzipielle Aufbau eines AFM's ist in Abb. 2.21 dargestellt und besteht aus einer Messsonde, einer Verfahrenseinheit, einer optischen Messapparatur, einer Regelung und einer Messdatenerfassung.

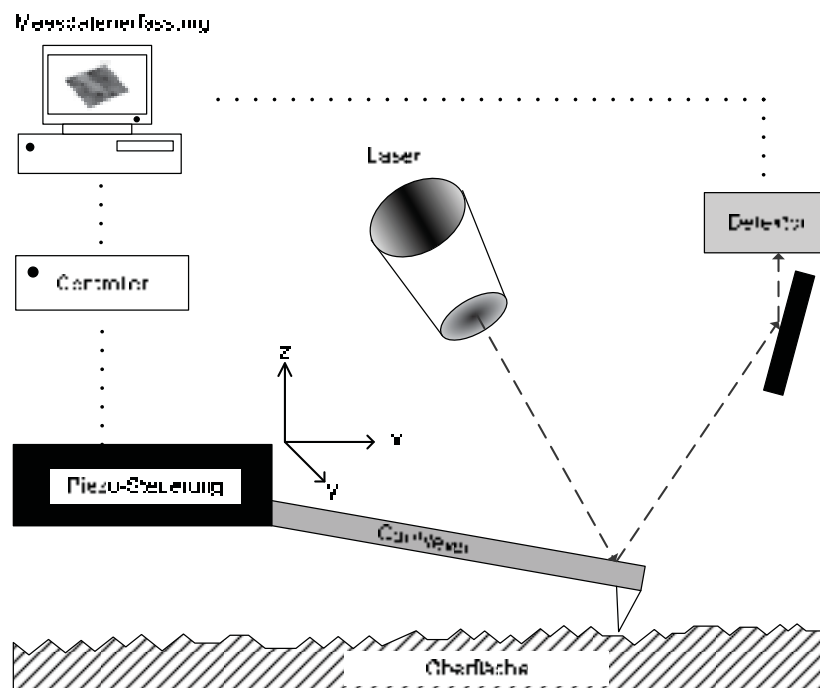


Abb. 2.21 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskopes (Atomic Force Microscope, AFM)

Die Messsonde wird bei der Messung kontinuierlich über die zu untersuchende Oberfläche geführt und ihre Position mittels optischer Messtechnik verfolgt. Sie besteht aus einem langen Biegebalken (Cantilever), an dessen Ende auf der Unterseite eine Messspitze platziert ist, wie



in Abb. 2.22 dargestellt. Der Krümmungsradius dieser Spitze liegt im Bereich weniger Nanometer, so dass in Kombination mit einer genauen Bewegungssteuerung, die durch piezoelektrische Stallelemente realisiert wird, Auflösungen im atomaren Bereich möglich sind.

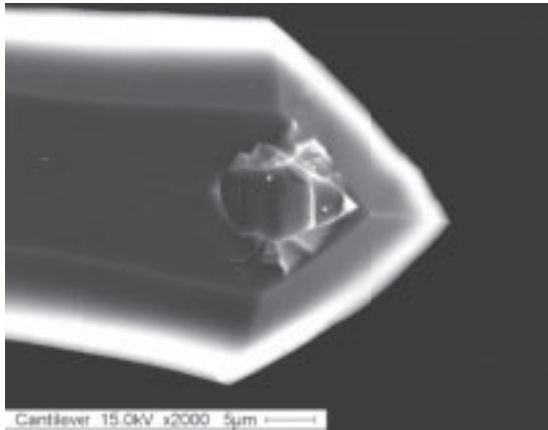


Abb. 2.22 AFM Aufnahme einer verwendeten Cantileverspitze

Im Laufe der Zeit haben sich zahlreiche Messverfahren etabliert, die unterschiedliche Bewegungssteuerung bzw. Regelungsaufwand benötigen. Die drei am häufigsten verwendeten Betriebsmodi sind:

- Contact-Mode
- Non-Contact-Mode
- Tapping-Mode

Beim sogenannten „Contact-Mode“ sind Messsonde und Probe in Kontakt. Zwischen ihnen wirken die Pauli- und Coulombabstoßung [51], die beide repulsiver Natur sind. Bei der Bewegung des Cantilevers über die Probe wird dessen Auslenkung relativ zur Oberfläche detektiert und dient als Signal für die Abstandsregelung. Diese kann sowohl im „constant height“ wie auch im „constant force“ Betrieb gesteuert werden. Beim „constant force“-Modus wird die Position der Spitze mit Hilfe einer Rückkopplungsschleife so geregelt, dass die vertikal wirkende Kraft konstant bleibt. Durch diese Regelung kann die Bildinformation aus der Stellung des Piezoelementes bezogen werden. Beim „constant height“-Modus wird die Cantileverspitze einmalig an die Oberfläche positioniert und dann über die Oberfläche geführt, wobei die Biegung des Cantilevers das topographische Signal darstellt.

Bei Verwendung des „Non-Contact-Mode“ beträgt der Abstand zwischen Spitze und Probe ca. 1-200nm [51], wobei die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  detektiert wird. Der Cantilever wird nahe an seiner Eigenfrequenz kontinuierlich angeregt und in die unmittelbare Nähe der Oberfläche bewegt. Die von der Oberfläche auf die Spitze wirkenden Kräfte beeinflussen die Frequenz und es kommt zu einer Frequenzverschiebung  $\Delta f$ .

Der „Tapping-Mode“ ist eine besondere Form des „Non-Contact-Mode“ und regelt den Abstand des in Resonanzschwingung versetzten Cantilevers, so dass die Messsonde am niedrigsten Punkt der Schwingungsamplitude gerade die Probe berührt.

Die unterschiedlichen Betriebsmodi resultieren aus verschiedenen Anforderungen an Messgenauigkeit, Messinformation und Versuchssystem. Der „Contact-Mode“ bietet eine hohe Auflösung und Scangeschwindigkeit sowie die Möglichkeit, in Flüssigkeiten zu messen. Der „Non-Contact-Mode“ zeichnet sich durch sein zerstörungsfreies Messen und eine hohe laterale Auflösung aus.

Die Messdatenerfassung des AFM's wandelt die jeweilige Messgröße in eine Oberflächeninformation um und summiert diese über die einzelnen Messpositionen auf. Hierdurch entsteht ein dreidimensionales Bild der Probenoberfläche, welches durch „post-processing“ bearbeitet werden kann. Die Bildinformationen können auf ihre Rauheitskennwerte hin untersucht werden, welche aufgrund des dreidimensionalen Anwendungsfalls sowohl eine Mittelung in der x-z als auch y-z-Ebene darstellen. Als dreidimensionale Rauheitskennwerte können unter anderem ausgewertet werden:

Die maximale Höhe der Oberfläche  $S_y$  :

$$S_y = \max(h) - \min(h) \quad (2.17)$$

mit

$$h(x,y) = \left\{ \begin{array}{l} I(x,y) - \left\{ \frac{1}{P} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M I(i,j) \text{ mit } (i,j) \in A \right\} \\ x=1 \dots M; y=1 \dots N; (x,y) \in A \end{array} \right\} \quad (2.18)$$

mit

$P$  = Anzahl der Bildpunkte in der Fläche  $A$

Die mittlere Rautiefe  $S_z$  :

$$S_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |h_{\pi}| + \sum_{i=1}^5 |h_{\nu i}| \right) \quad (2.19)$$

Der Mittelrauwert  $S_a$  :

$$S_a = \frac{1}{P} \left( \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |h(i,j)| \right) \quad (2.20)$$

Der Oberflächenvergrößerungsfaktor  $S_{dr}$  :

$$S_{dr} = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} A_{ij} \cdot P' \Delta x \Delta y}{P' \Delta x \Delta y} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

mit

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left[ \sqrt{\Delta y^2 + (h(i,j) - h(i,j+1))^2} + \sqrt{\Delta y^2 + (h(i+1,j+1) - h(i+1,j))^2} \right] \cdot \left[ \sqrt{\Delta x^2 + (h(i,j) - h(i+1,j))^2} + \sqrt{\Delta x^2 + (h(i,j+1) - h(i+1,j+1))^2} \right] \quad (2.22)$$

und

$P' =$  Anzahl der Zellen ( $\Delta x \Delta y$ ) in der Fläche A

### 2.5.2 Oberflächenenergie

Die Untersuchung der Oberflächenenergie der wärmeübertragenden Flächen dient zur Charakterisierung der Eigenschaften der Oberflächenmodifikationen.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Oberflächenenergie ist der nachfolgend dargestellte Kontaktwinkel  $\theta$ .

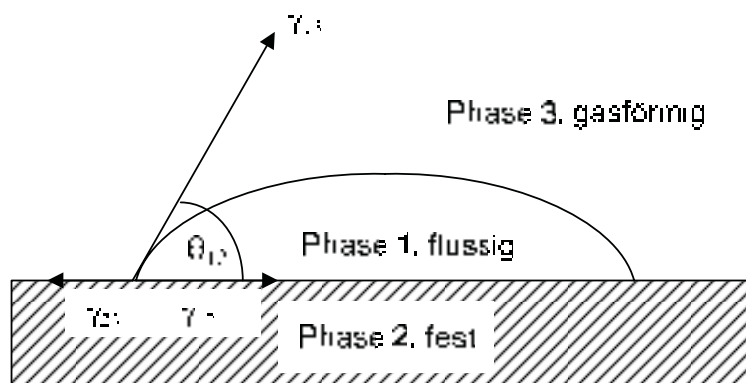


Abb. 2.23 Kontaktwinkelbildung auf einer Feststoffoberfläche

Aus dem horizontalen Kräftegleichgewicht der drei tangential zu den Grenzflächen angreifenden Ober- bzw. Grenzflächenspannungsvektoren des in Abb. 2.23 dargestellten Dreiphasenkontaktpunktes lässt sich die Young'sche Gleichung [173] herleiten.

$$\gamma_{23} = \gamma_{12} + \gamma_{13} \cdot \cos \theta_{12} \quad (2.23)$$

Durch die Symbole  $\gamma_{23}$ ,  $\gamma_{13}$  und  $\gamma_{12}$  werden die Grenzflächenspannungen der Phasen beschrieben, während  $\theta_{12}$  für den Kontaktwinkel zwischen fester und flüssiger Phase steht.

Die freie Grenzflächenspannung  $\gamma_{12}$  ist unbekannt und kann durch verschiedenste Ansätze empirisch bzw. halbempirisch berechnet werden. Neben den Berechnungsmethoden von Zisman [181], Wu [166] oder Fowkes [44] sind in der Literatur im Zusammenhang mit der Thematik Kristallisation vor allem die Ansätze nach van Oss [157] und Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [118] zu finden, auf die im Weiteren näher eingegangen wird.

Nach Fowkes [44] setzt sich die Oberflächenspannung additiv aus einem dispersen (Index „d“) und einem polaren Anteil (Index „p“) zusammen, welche aus den molekularen Wechselwirkungen der London-Kräfte (dispers) und aller anderen Kräfte (polar) bestehen.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.24)$$

Owens und Wendt [118] haben, basierend auf den Erkenntnissen von Fowkes, einen Ansatz entwickelt, der die Berechnung der Oberflächenenergie in nur einem Schritt ermöglicht. Hierbei wird Gleichung 2.25 für die Grenzflächenspannung genutzt

$$\gamma_{12} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - 2 \cdot \left( \sqrt{\gamma_{13}^d \cdot \gamma_{23}^d} + \sqrt{\gamma_{13}^p \cdot \gamma_{23}^p} \right) \quad (2.25)$$

und diesem Ansatz die Young-Gleichung (Gl. 2.23) hinzugefügt. Kaelble [76] erweiterte diesen Ansatz mit der Verwendung mehrerer Flüssigkeitspaarungen, während Rabel [125] die Berechnung der Oberflächenenergie mit Hilfe einer linearen Regression zugänglich macht. Hierbei wird Gl. 2.25 in Gl. 2.23 überführt und in die Form einer Geradengleichung umgeformt, siehe Gl. 2.26.

$$\frac{\gamma_{13} \cdot (1 + \cos \theta_{12})}{2 \cdot \sqrt{\gamma_{13}^d}} = \sqrt{\gamma_{23}^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{13}^p}{\gamma_{13}^d}} + \sqrt{\gamma_{23}^d} \quad (2.26)$$

Dadurch ist es möglich, die Oberflächenenergie eines Materials durch Kontaktwinkelmessung mehrerer bekannter Testflüssigkeiten (siehe Kap. 3, Tab. 3.3) mittels linearer Regression zu bestimmen, wie in Abb. 2.24 exemplarisch dargestellt.

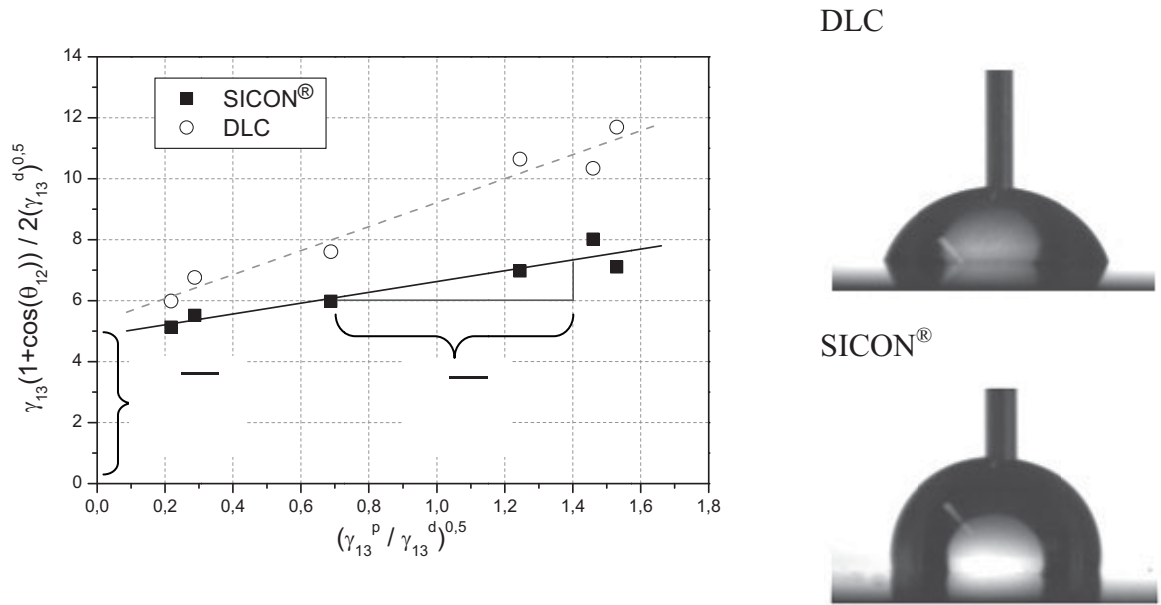


Abb. 2.24 Lineare Regression der Kontaktwinkeldaten für die Berechnung der Oberflächenenergie (links) und die Tropfenkontur von Wasser auf den jeweiligen Oberflächen (rechts)

Auch van Oss und Good [157] unterscheiden einen polaren und einen dispersen Anteil, wobei der polare Anteil mit Hilfe des Säure-Base-Modells (Index „AB“) nach Lewis beschrieben wird.

$$(2.27)$$

Dieser Anteil spaltet sich in einen Elektronenakzeptor- (Index „+“) und einen Elektronendonatoranteil (Index „-“).

$$(2.28)$$

Somit ergibt sich die Formel für die Grenzflächenenergie nach van Oss zu:

$$(2.29)$$

Um diese Gleichung mit drei Unbekannten lösen zu können, werden die Messungen von mindestens drei verschiedenen Testflüssigkeiten benötigt.

Die Theorie der Kontaktwinkelbestimmung und die der Berechnung der Oberflächenenergie des Feststoffes basieren immer auf der Annahme einer chemisch homogenen, ideal glatten Oberfläche. In der Realität wird häufig eine Abweichung von der theoretischen Betrachtung durch die Existenz einer Hysterese zwischen der Be- und der Entnetzung von Feststoffen

beobachtet. Dieser Unterschied zwischen Fortschreite- und Rückzugswinkel ist durch die mechanische und chemische Heterogenität der Oberfläche bedingt. Der Einfluss der Topographie kann jedoch selten quantifiziert, sondern nur phenomenologisch beschrieben werden. Die Entwicklungen von allgemeingültigen mathematischen Beziehungen zur Beschreibung des Hystereseeffektes sind aufgrund der Charakterisierung des Kontaktwinkels und der Rauheit [100, 161] sowie wegen der Betrachtungen von theoretisch idealen Rauheiten [119, 180] bislang erfolglos geblieben.

Hier sind vor allem die Anpassungen von Wenzel [165]

$$\cos \theta_{12,\text{real}} = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{proj}}} \cdot \cos \theta_{12} \quad (2.30)$$

und von Shuttleworth [143]

$$\theta_{12,\text{real}} = \theta_{12} + \alpha \quad (2.31)$$

zu nennen. Der Ansatz nach Wenzel (siehe Abb. 2.25) ergibt für zunehmende Rauheit bei einem Benetzungswinkel von mehr als  $90^\circ$  ein Ansteigen des korrigierten Benetzungswinkels, bei stärker benetzenden Flüssigkeiten ( $< 90^\circ$ ) eine Reduktion. Dieses Modell ist mit Ergebnissen von Busscher [24], Lampin [88] und Krasowska [85] verifiziert, von Palzer [119] und Brandon [22] aber als nicht ausreichend eingestuft worden.

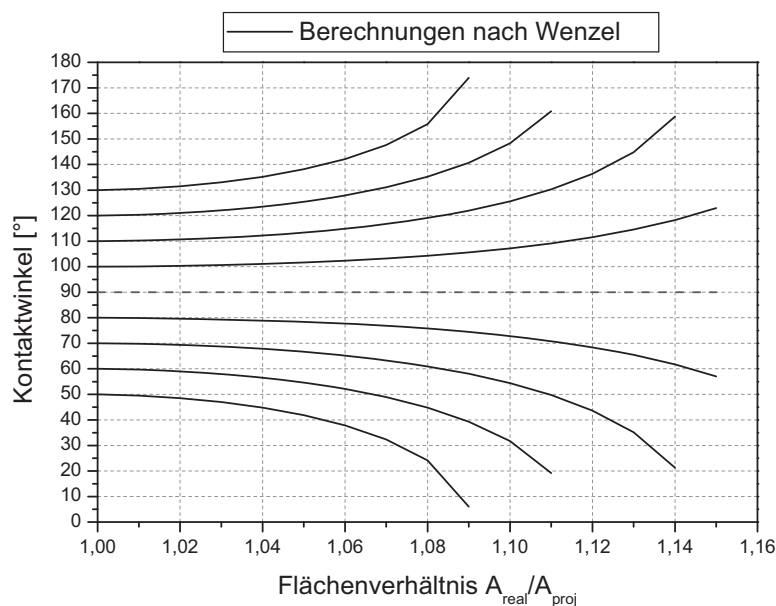


Abb. 2.25 Kontaktwinkeländerung durch eine topographisch heterogene Oberfläche nach Gl. 2.30

Während die Realfläche für den Ansatz von Wenzel mittels AFM [103] und Gl. 2.30 erfassbar ist, gilt die maximale Steigung der Rauheitsflanke  $\alpha$ , deren Vorzeichen eine Funktion der Benetzbarkeit ist, als schwer bestimmbar.

### 2.5.3 Zetapotential

Das Anhaften von Kristallen, Partikeln oder Proteinen auf wärmeübertragenden Flächen wird durch verschiedenste Parameter beeinflusst. Hierbei sind energetische Eigenschaften wie z.B. elektrostatische Wechselwirkungen von Bedeutung [34, 50, 68, 112, 120, 171]. In elektrolytfreiem Wasser wird nach dem Gouy-Chapman-Modell das geladene Teilchen von einer Wolke von Ionen überwiegend entgegengesetzter Ladung, der sogenannten „diffusen Schicht“, umgeben. Diese kompensiert die Oberflächenladung des Partikels, so dass es nach außen hin neutral erscheint [116].

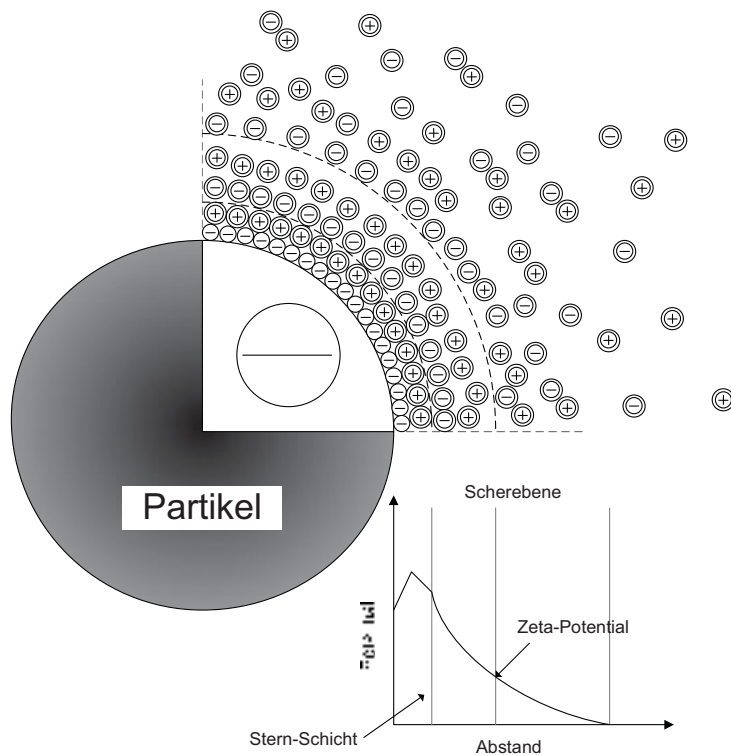


Abb. 2.26: Modellvorstellung des Potentialverlaufes an einem runden Partikel

In elektrolythaltigen Medien kommt es in der Regel nach der Dispergierung von Partikeln zur Ausbildung von Ionenschichten. Zuerst adsorbiert eine Monoschicht aus meist negativ geladenen Ionen, die als innere Helmholtzschicht bezeichnet wird. Die Ionen verlieren während der Adsorption ihre Hydrathülle und werden durch van der Waals-Kräfte an die Partikeloberfläche gebunden. Auf dieser Schicht befindet sich oft eine zweite Monoschicht aus entgegengesetzt geladenen Ionen,

deren Hydrathülle intakt bleibt. Die Bindung der Ionen erfolgt durch elektrostatische Anziehungs- sowie van der Waals-Kräfte, wobei letztere aufgrund des größeren Abstandes dieser zweiten Schicht zur Partikeloberfläche abgeschwächt sind [104]. Durch den Verlust der Hydrathülle der Ionen der inneren Helmholtzschicht haben diese einen geringeren Raumbedarf und sind so zahlenmäßig den Ionen der äußeren Helmholtzschicht überlegen. Daher kann die Oberflächenladung nicht vollständig ausgeglichen werden und es bildet sich analog zur Betrachtung des Gouy-Chapman-Modells eine diffuse Schicht aus Ionen um das

Partikel, wie in Abb. 2.26 dargestellt. An der Stelle, an der der Ladungsausgleich abgeschlossen ist, endet die diffuse Schicht. Wird ein Spannungsfeld an eine Dispersion gelegt, werden die Teilchen zur entgegen gesetzten Elektrode hin beschleunigt. Dies ist möglich, da entweder aufgrund des Spannungsfeldes ein Dipol-Effekt induziert wird oder es zu einem Teilverlust der diffusen Schicht aufgrund einer Diffusionsbewegung kommt [104]. Durch die Bewegung des Partikels und der herrschenden Reibungskräfte wird die diffuse Schicht abgestreift und das Partikel beschleunigt, wodurch sich die Scherebene weiter in Richtung Partikeloberfläche verlagert. Die Reibungskraft  $F_R$  wird nach Stokes mit zunehmender Geschwindigkeit größer, bis die Reibungskraft die Größe der beschleunigenden Kraft  $F_E$  des elektrischen Feldes besitzt.

$$F_R = 3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \eta \cdot w \quad (2.32)$$

Diese konstante Geschwindigkeit kann detektiert werden (Methode der elektrophoretischen Mobilität) und ist proportional zum Potential an der Scherebene, welches Zetapotential (ZP oder  $\zeta$ ) genannt wird. Die Berechnung des Zetapotentials ist unter anderem von der Konzentration und der Art der Elektrolyte abhängig. Vereinfachend kann die Formel nach Helmholtz-Smoluchowski verwendet werden.

$$ZP = \zeta = A \cdot \frac{w \cdot \eta}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot E} \quad (2.33)$$

Diese Formel darf korrekterweise jedoch nur angewandt werden, wenn die Partikel relativ groß und nichtleitend sind, die diffuse Schicht gegenüber der Partikelgröße klein und das angelegte Feld homogen ist. Um das Zetapotential kleiner Partikel in Abhängigkeit der Partikelgröße und der Elektrolytkonzentration korrekt wiedergeben zu können, werden Korrekturen der ursprünglichen Form angewandt. Die modifizierte Henry-Gleichung beispielsweise bezieht die elektrophoretische Bremsung ( $f_{kr}$ ), die die Bewegung des Teilchens behindert, als Korrekturfaktor mit ein.

$$\zeta = A \cdot \frac{w \cdot \eta}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot E} \cdot f_{kr} \quad (2.34)$$

Dieser Faktor ist vom Quotienten des Teilchenradius und der Dicke der diffusen Schicht abhängig und im Bereich von  $0,1 < \kappa r < 100$  gültig [104]. Weitere Korrekturformen sind die Overbeek-Korrektur, die Korrektur mittels Oberflächenleitfähigkeit, die Debye-Hückel Funktion und eine Kombination aus Henry- und Overbeek-Korrektur [104].



### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Versuchsanlagen

Die Foulinguntersuchungen sind in zwei unterschiedlichen Versuchsanlagen durchgeführt worden, um den Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf den Kristallisationsprozess gezielt identifizieren zu können. Für die Visualisierung der Kristallisation mittels AFM ist eine weitere Anlage mit sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit genutzt worden, um das Kristallwachstum zu forcieren. Als kristallines System dient in allen Fällen Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ), welches je nach Versuchssystem aus den leichter löslichen Salzen Calciumnitrat-Tetrahydrat (AppliChem Art.-Nr. 1942) und Natriumsulfat (Merck Art.-Nr. 822286) bzw. Calciumchlorid (Fluka Art.-Nr. 21075) und Natriumsulfat (Merck Art.-Nr. 822286) hergestellt worden ist. Die Salze sind gravimetrisch zugegeben und das Ergebnis mittels Titration (Mettler-Toledo DL50) überprüft worden.

Zur Identifizierung des Einflusses der Oberflächenmodifikationen auf die Schichtbildung sind umfangreiche Versuche im in Abb. 3.1 dargestellten diskontinuierlichen Kristallisator durchgeführt worden.

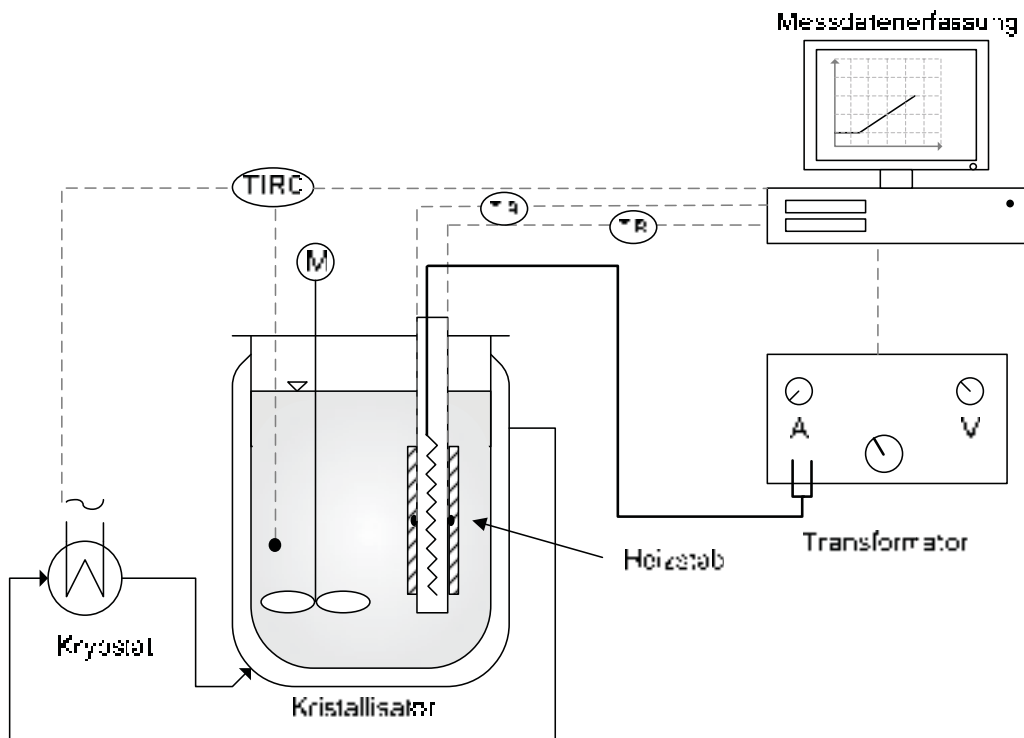


Abb. 3.1 Schematische Darstellung des diskontinuierlichen Kristallisators

Die Anlage besteht aus einem 2,8 Liter fassenden Doppelmantelgefäß, in dem sich die Versuchslösung befindet. Ein langsam laufender Propellerrührer verhindert das Entstehen von

Temperatur- und Konzentrationsgradienten, ohne jedoch zu große Schubspannungen auf die sich bildende Schicht auszuüben. Hierdurch wird die „removal rate“ minimiert und der Einfluss der Oberflächen auf die „deposition rate“ detailliert erfasst. Innerhalb der Salzlösung befindet sich ein rechteckiges Heizelement, welches mittels eines Transformators eine definierte Heizleistung an das System abgibt. Durch ein zusätzlich angebrachtes Widerstandsthermometer wird die Flüssigkeitstemperatur aufgezeichnet und durch einen Kryostaten konstant auf 42°C gehalten. Das verwendete rechteckige Heizelement besteht aus einer Edelhüllhülle mit den Maßen 20 x 14mm<sup>2</sup>, in deren Inneren eine elektrisch beheizte Hochleistungspatrone (Türk-Hillinger, HLP10, 400W) eingefasst ist. Um die Wärmeleitung zu verbessern, ist die Heizpatrone in Wärmeleitzement (Thermostix T 2000) eingebettet und mittels einer Schraube zentriert. Die Versuchsplatten mit einer Dimension von 20 x 80 x 2mm<sup>3</sup> sind mittels einer Klemmverschraubung an zwei gegenüberliegenden Seiten des in Abb. 3.2 dargestellten Heizelements befestigt. Unterhalb der Versuchsplatten sind zwei Mantelthermoelemente in das Heizelement integriert, mit deren Hilfe die Temperatur  $T_M$  gemessen wird. Durch einen Datenlogger der Firma Agilent sind während des 24 stündigen Versuches sowohl die Temperatur der Versuchslösung, die Leistung des Transformators als auch die beiden Temperaturen unterhalb der Versuchsplatten aufgezeichnet worden.

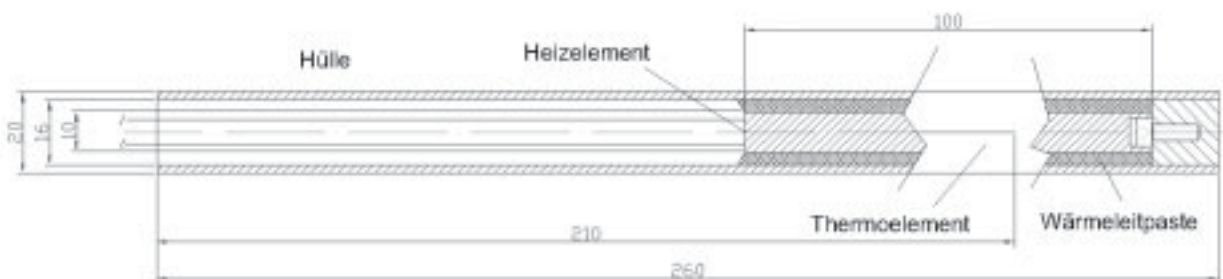


Abb. 3.2 Heizelement

Um neben der Belagbildung den Abtrag von Kristallen durch die flüssigkeitsseitig induzierte Schubspannung zu untersuchen, sind Versuche in der in Abb. 3.3 dargestellten Versuchsanlage durchgeführt worden. Kernstück dieser Anlage ist die horizontal angeordnete Messstrecke, die analog zum Heizelement des diskontinuierlichen Kristallisators konzipiert ist. Auch hier wird die zur Kristallbildung benötigte Wärme durch eine elektrische Heizpatrone (Türk-Hillinger, HLP10, 400W) zur Verfügung gestellt. Die zu untersuchende Probe (20 x 80 x 2mm<sup>3</sup>) wird durch eine Klemmvorrichtung am Strömungskanal befestigt und ist optisch durch eine PMMA-Abdeckung auf der Oberseite zugänglich.

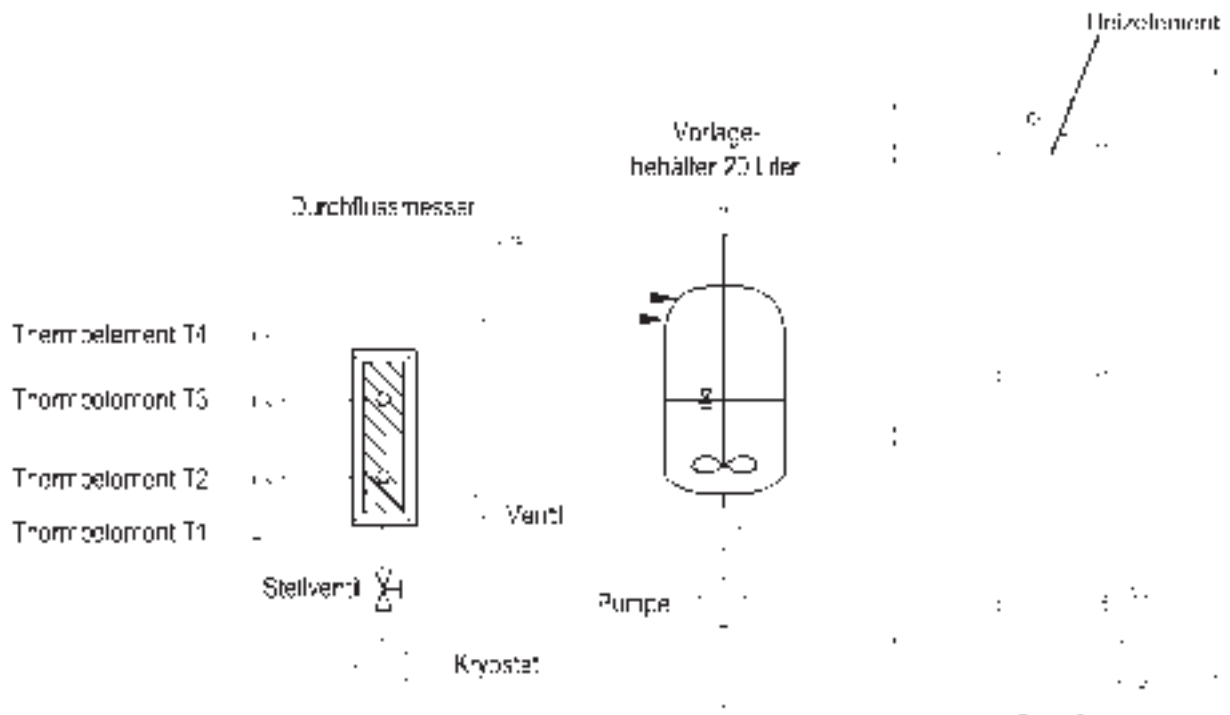


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des kontinuierlichen Kristallisators (links) und des Strömungskanals (rechts)

Die Klemmbacken sind mit SICON<sup>®</sup> beschichtet, um möglichen Nebeneffekten wie einer kristallinen Brückenbildung entgegenzuwirken. Die Versuchslösung befindet sich in einem 20 Liter fassenden Doppelmantelbehälter und wird mit Hilfe einer Kreiselpumpe (Verder V-MD 30) durch einen Wärmeübertrager gefördert. Dieser sorgt dafür, dass die Lösung mit einer konstanten Temperatur von 42°C (Temperaturmessstelle T1) über ein motorgesteuertes Stellventil in die Messstrecke eintritt. Die unterhalb der Versuchsplatte angebrachten Thermoelemente T2 und T3 erlauben die Berechnung des Foulingwiderstands. Mit Hilfe des sich im Rücklauf befindlichen Durchflussmessers (Krohne Ecoflux IF C 010D) kann die Geschwindigkeit bestimmt und das Stellventil über eine externe Regelung (Digitric 500, Hartmann&Braun) gesteuert werden. Durch einen Datenlogger der Firma Agilent können die Temperaturen T1 - T4, die Strömungsgeschwindigkeit sowie die elektrische Leistung des an die Heizpatrone angeschlossenen Transformators über die Versuchsdauer aufgezeichnet werden.

Anhand der aufgezeichneten Daten für die Heizleistung und die Temperaturen unterhalb der Versuchsplatten ist der Foulingwiderstand nach Gl. 2.13 als Funktion der Zeit bestimmbar. Die wärmeübertragende Fläche ist bei den diskontinuierlichen Versuchen mit 0,0059m<sup>2</sup> und bei den kontinuierlichen Versuchen mit 0,00144m<sup>2</sup> bestimmt worden. Daraus ergeben sich Verläufe des Foulingwiderstands in Abhängigkeit der Versuchszeit, die bezüglich der

Induktionszeit und der linearen Steigung, wie in Abb. 3.4 dargestellt, ausgewertet werden. Hierfür wird der Teil der Kurve identifiziert, der einen kontinuierlichen Anstieg des Foulingwiderstandes besitzt und mittels Regressionsanalyse angepasst. Die Abflachung der Foulingkurve zum Ende der Versuche resultiert aus der im Laufe der Versuchszeit abnehmenden Übersättigung der Lösung, welche aber für die Lage der Induktionszeit keinen Einfluss hat. Durch die aus der Regression erzielte Geradengleichung wird die Induktionszeit ( $y=0$ ) berechnet.

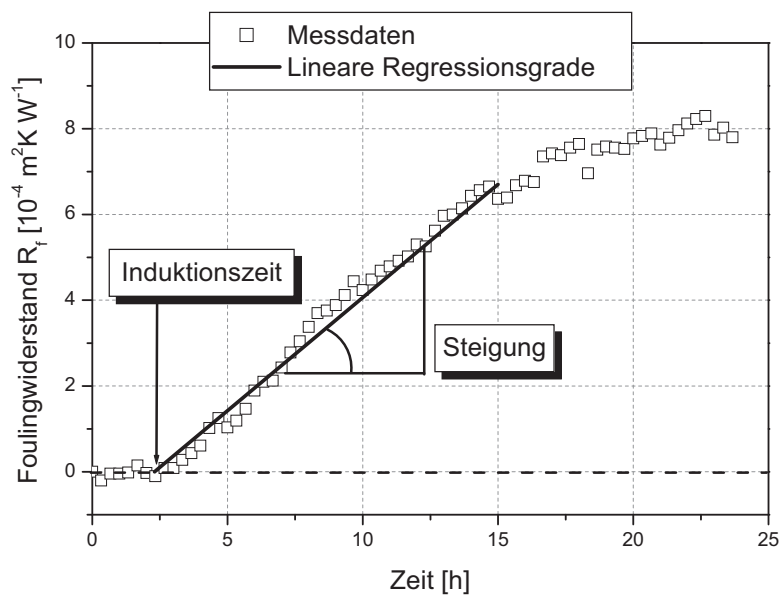


Abb. 3.4 Ermittlung der Induktionszeit anhand von Foulingversuchen

Zur Visualisierung der Kristallisation mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscope, AFM) ist eine weitere Anlage eingesetzt worden, siehe Abb. 3.5, die ein gleichmäßiges Aufwachsen von Calciumsulfatkristallen ermöglicht. Der Aufbau ist analog zur in Abb. 3.3 dargestellten Anlage. Unterschiede ergeben sich durch die Auswahl der Pumpe (EHEIM 1046) und den offenen Einbau der Messstrecke. Um ein konstantes Flüssigkeitsvolumen auch bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten zu gewährleisten, wurde eine erhöhte Ablaufwehr am Ausgang der Messstrecke eingesetzt.

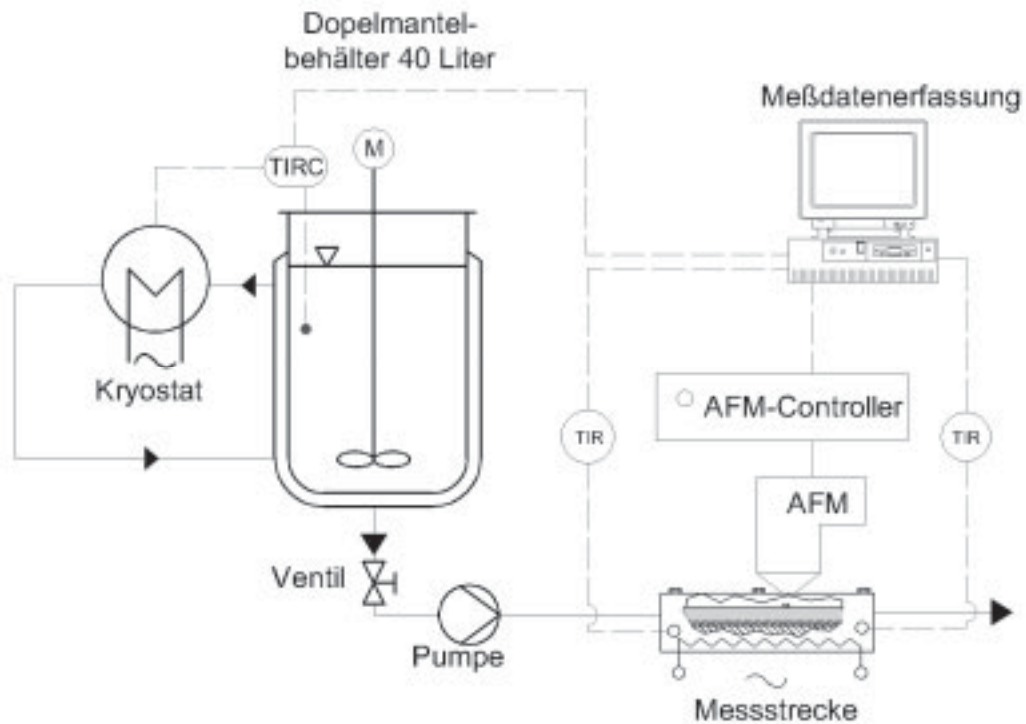


Abb. 3.5 Schematischer Aufbau der Anlage zur Kristallvisualisierung mittels AFM

Aufgrund der Sensibilität des Systems hinsichtlich äußerer Schwingungseinflüsse befinden sich sowohl das AFM als auch die Messstrecke auf einem luftgefederten Stahltisch.

Zur ex-situ Visualisierung ist ein Kreuztisch aufgrund der speziellen Geometrie der Versuchsplatten aufgebaut worden. Hiermit ist es möglich, ex-situ identische Kristallisationsstellen nach Durchführung der Versuche zu lokalisieren und messtechnisch zu erfassen.

#### 3.2. Materialien

Um die Einflüsse verschiedener Oberflächen auf das Kristallisationsfouling identifizieren zu können, sind unterschiedliche Proben untersucht worden. Sie lassen sich gemäß Tab 3.1 in die Gruppen Basismaterialien und Beschichtungen einteilen.

Tab. 3.1 Verwendete Materialien und Beschichtungen

<b>Materialien</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Beschichtungen</b>	<b>Zusammensetzung</b>
Edelstahl	X5CrNi18 9 (1.4301)	DLC	a-C:H
Kupfer	99,9 % Kupfer	Si-DLC	a-C:H:Si (15 at.% Si)
Aluminium	Aluminium	SICAN	a-C:H:Si (33 at.% Si)
Messing	CuZn37	SICON <sup>®</sup>	a-C:H:Si:O
Bronze	CuSn8	CrN	CrN
		Ni-PTFE	Ni, PTFE

Alle PA-CVD- Beschichtungen sind, wie in Kap 2.8 erläutert, am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) auf Edelstahl abgeschieden worden. Diese DLC-Beschichtungen sind anschließend auf ihren Kontaktwinkel hin überprüft und im Falle der Siliziummodifikation der Siliziumanteil mittels EPMA (Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analyse) bestimmt worden. Die Beschichtungsdicke liegt bei den hier untersuchten PA-CVD Beschichtungen bei 3µm. Diese Schichtdicke hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wärmedurchgang und einen geringen Einfluss auf die Topographie der Wärmeübertragerfläche.

Die Beschichtung aus Chromnitrit ist mittels reaktivem Magneton-Sputtern (PVD) aufgetragen worden. Hierbei wird Chrom in einer Argon-Stickstoffatmosphäre zerstäubt und auf dem Substrat abgeschieden.

Die Ni-PTFE-Beschichtung ist ebenfalls vom Fraunhofer IST mittels eines galvanischen Verfahrens hergestellt worden. Das PTFE wird gezielt in eine Nickelschicht eingebettet, um eine stark hydrophobe Schicht zu erzeugen.

Die mechanischen Modifikationen der Substrate Kupfer und Edelstahl resultieren aus einer Oberflächenbehandlung mit Schleifpapier, Schleifpasten oder durch Elektropolieren. Variationen ergeben sich durch Nutzung von Schleifpapieren mit unterschiedlicher Körnung (K80 - K1000), wodurch eine gerichtete Struktur auf den Substraten erzeugt werden kann, während die Nutzung von Schleifpaste eine ungerichtete Struktur erzeugt.

Im Gegensatz zu einer mechanischen Politur, welche stets eine Verformung bzw. Zerstörung der oberflächennahen Bereiche bewirkt, ist der Metallabtrag durch Elektropolieren ausschließlich aufgrund einer chemischen Auflösung von Oxidschichten ohne Gitterdeformation erreicht worden. Hierbei kommt es zu einer elektrochemischen Abtragung der Oberfläche als Folge eines Ladungsaustausches zwischen metallischem Werkstück und flüssigem Medium. Bei dieser Umkehrung des galvanischen Prozesses fungiert das Werkstück als Anode, an der eine Gleichstromquelle angeschlossen ist [77]. Durch den Stromfluss löst das Medium (Elektrolyt) Teile der Werkstoffoberfläche auf, ohne jedoch die makroskopische Form (z.B. Welligkeit) zu verändern.

Durch die Konturnähe der Beschichtung und die durch den Herstellungsprozess bedingte Oberflächengüte der verwendeten Materialien inklusive der mechanisch modifizierten Oberflächen sind somit die in Abb. 3.6 dargestellten Versuchsbereiche bezüglich mittlerer Rautiefe  $R_z$  und freier Oberflächenenergie  $\gamma_{23}$  messtechnisch untersucht worden.

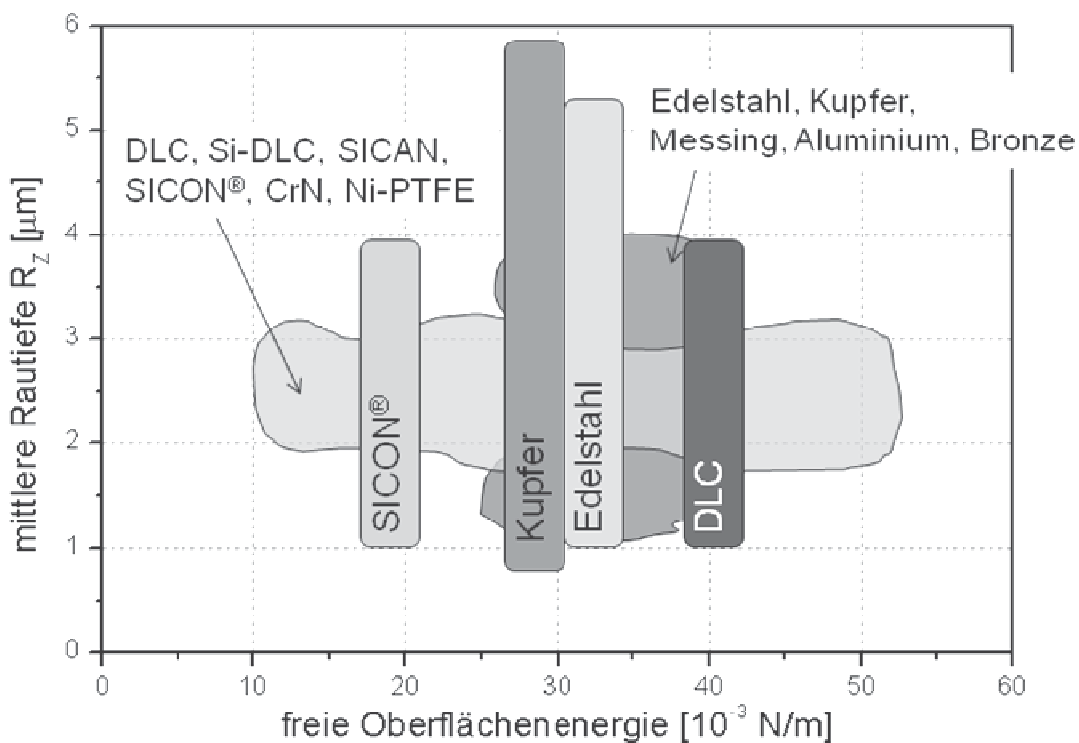


Abb. 3.6 Versuchsbereich der eingesetzten Materialien und Beschichtungen im Hinblick auf deren Rauheit und Oberflächenenergie

### 3.3. Charakterisierung der Wärmeübertragerfläche

#### 3.3.1 Messung der Rauheit

Um die Oberflächenkontur zweidimensional zu vermessen, sind Rauheitsparameter durch das Tastschnittverfahren ermittelt worden. Hierbei ist die Oberfläche durch eine Tastnadel (Mahr MFW 250, Spitzenradius  $1\mu\text{m}$ ) in Kombination mit einem Vorschubgerät (Mahr PGKplus) abgetastet und das Signal anschließend durch Verwendung verschiedener Filter an einen Messrechner übertragen worden, wie in Abb. 3.7 dargestellt. Dieser ermittelt aus dem Rauheitsprofil die Rauheitsparameter  $R_a$  und  $R_z$ . Da es sich bei beiden Rauheitsparametern um zweidimensionale Messwerte handelt, die Oberfläche jedoch dreidimensional ist, sind für jede Probe jeweils zehn Messungen in Längs- und Querrichtung durchgeführt worden, um eventuelle Ungleichverteilungen der Struktur identifizieren zu können. Für weitere Vergleiche zwischen verschiedenen Oberflächen sind alle Messungen der jeweiligen Proben gemittelt worden.

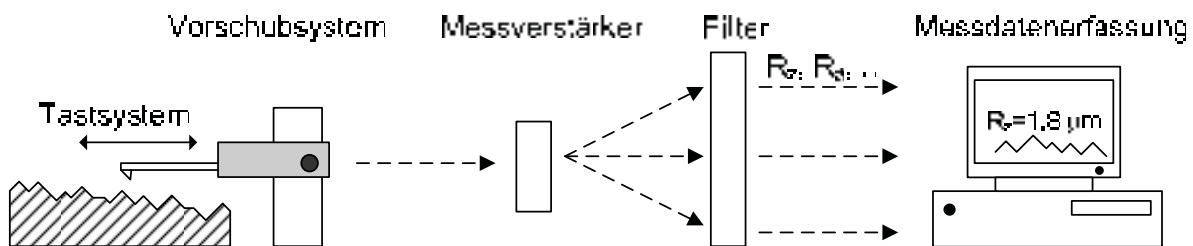


Abb. 3.7 Schematischer Aufbau des Tastschnittgerätes

Die grundlegenden Schwierigkeiten in der Interpretation der unterschiedlichen Rauheitsparameter sind bekannt und vielfach diskutiert, z.B. in [15, 42, 92]. Neben den fehlenden mathematischen Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Rauheitsparametern und der unterschiedlichen Dämpfung einzelner Profilausreißer ist vor allem die Abhängigkeit der Spitzengeometrie auf die messtechnische Auflösung von Bedeutung, wie in Abb. 3.8 dargestellt. Je größer der Radius der Spitze, desto weiter entfernt sich die Messinformation von der realen Oberflächengeometrie.



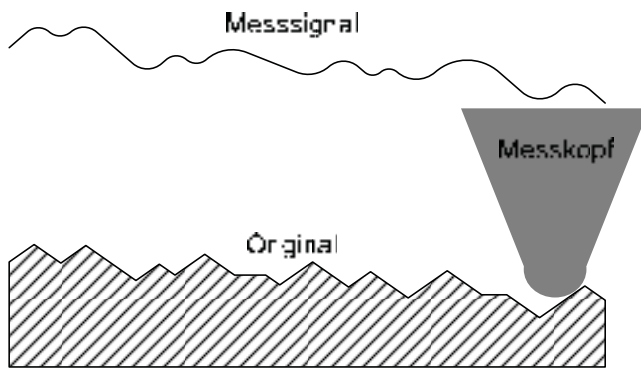


Abb. 3.8 Schematische Darstellung des Einflusses der Tastspitzengröße auf die Messqualität [91]

Um die Oberflächengeometrie sowohl dreidimensional als auch in einer höheren Auflösung abzubilden, ist ein Rasterkraftmikroskop der Firma DME verwendet worden (siehe hierzu Kap. 2.9.1). Hierbei sind jeweils vier Aufnahmen pro Probe von quadratischen Ausschnitten mit der Seitenlänge  $100\mu\text{m}$  bezüglich ihrer Rauheitswerte  $S_a$ ,  $S_z$  und der dreidimensionalen Oberflächenvergrößerung bezogen auf die

Projektionsfläche  $S_{dr}$  analysiert worden. Alle Rohdaten sind durch Auswahl passender Filter harmonisiert, wobei vor der topographischen Auswertung sowohl eine Oberflächenkorrektur erster und zweiter Ordnung (Glättung und Welligkeit) wie auch eine Kantenschärfung zweiter Ordnung durchgeführt worden ist. Für die Analyse wird abhängig von der Oberflächenkontur und der Cantilevergeometrie zwischen „Non-Contact Mode“ und „Contact Mode“ variiert. Die jeweils genutzten Cantilevergeometrien sind in Tab 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.2 Geometriedaten der verwendeten Cantilever

	Non-Contact Mode (AC)	Contact Mode (DC)
<b><u>Cantilever:</u></b>		
Geometrie	rechteckig	rechteckig
Länge	$160\mu\text{m}$	$445 - 455\mu\text{m}$
Breite	$45\mu\text{m}$	$45 - 55\mu\text{m}$
Dicke	$4,6\mu\text{m}$	$1,5 - 2,5\mu\text{m}$
<b><u>Spitze:</u></b>		
Höhe	$10 - 15\mu\text{m}$	$10 - 15\mu\text{m}$
Radius	$< 10\text{nm}$	$< 10\text{nm}$

#### 3.3.2 Messung der Grenzflächenenergie

Allen hier vorgestellten Berechnungsverfahren zur Grenzflächenenergiebestimmung liegt die Methode des „liegenden Tropfens“ zugrunde, basierend auf der optischen Analyse der Kontur eines Tropfens, der mittels einer Spritze auf die zu untersuchende Oberfläche aufgebracht worden ist. Zur Berechnung des Kontaktwinkels ist die Kontur des Tropfens an ein mathematisches Modell angepasst und von einer speziellen Software ausgewertet worden. Eine schematische Darstellung der Messvorrichtung zeigt Abb. 3.9. Als Messgerät ist ein DSA 100 (drop shape analysis) der Firma Krüss genutzt worden. Alle Beschichtungen sind zusätzlich am Fraunhofer Institut IST auf ihren Wasserkontaktwinkel hin untersucht worden, um qualitative Aussagen über die Beschichtungsgüte treffen zu können.

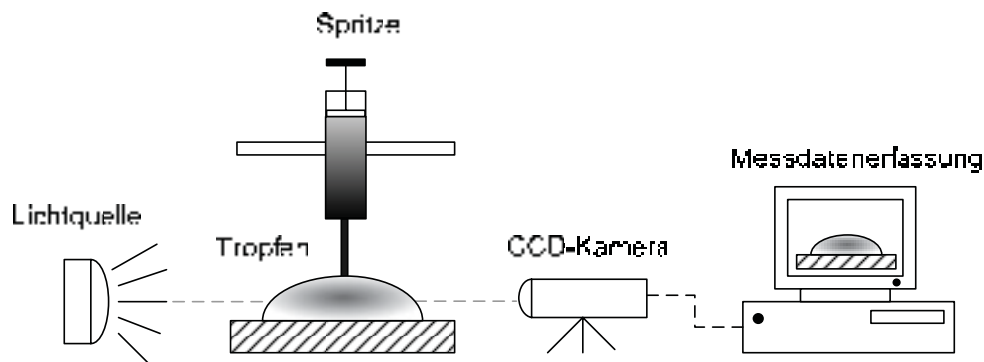


Abb. 3.9 Schematischer Aufbau der Oberflächenenergiemessung

Für die Messung der Tropfenkontur ist die Methode des dynamischen Tropfens gewählt sowie der Fortschreitewinkel vermessen worden. Hierbei wird das Tropfenvolumen kontinuierlich vergrößert und der sich immer neu bildende Randwinkel vermessen. Dadurch sind bis zu dreißig Messungen für einen Tropfen möglich. Für jede Probe sind mindestens drei Tropfen von jeweils sechs Testflüssigkeiten vermessen und für jede Flüssigkeit in einen Medianwert überführt worden. In Kombination der aus der Literatur bekannten und in Tab. 3.3 zusammengestellten Stoffeigenschaften der Testflüssigkeiten sind, so wie in Kap. 2.9.2 beschrieben, Oberflächenenergieberechnungen durchgeführt worden. Die im Weiteren verwendeten Oberflächenenergien für unterschiedliche Oberflächen sind Mittelwerte aller Einzelproben. Alle Oberflächenenergien sind bei Raumtemperatur gemessen und nicht für die an der Phasengrenze herrschenden Temperaturen angepasst, da keine zufriedenstellenden Stoffdaten als Funktion der Temperatur existieren und auf abschätzende Berechnungen wie von Zhao [178] verzichtet worden ist.

Tab. 3.3 Physikalische Eigenschaften der Testflüssigkeiten (20°C) für die Berechnung der Oberflächenenergie

Testflüssigkeit	$\gamma_{13, ges.}$	$\gamma_{13, pol.}$	$\gamma_{13, dis.}$	$\gamma_{13, LW}$	$\gamma_{13, AB.}$	$\gamma_{13, +}$	$\gamma_{13, -}$
Wasser [157]	72,8	51,0	21,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Ethylenglykol [149]	47,7	16,8	30,9	30,9	16,8	1,92	47,0
Glyzerin [157]	64,0	30,0	34,0	34,0	30,0	3,92	57,5
1-Bromnaphthalin [72]	44,6	0,2	44,4	/	/	/	/
Diiodmethan [118]	50,8	1,3	49,5	/	/	/	/
Formamid [155]	58,2	18,7	39,5	39,0	19,0	2,3	39,6

#### 3.3.3 Messung des Zetapotentials

Das Zetapotential ist durch die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Partikeln der verwendeten Wärmeübertragermaterialien bzw. Beschichtungen zugänglich. Als Messgerät ist der Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments zum Einsatz gekommen, der die elektrophoretische Mobilität der dispergierten Partikel mittels Laser Doppler Velocimetrie (LDV) messtechnisch erfassen kann. Wie in Abb. 3.10 dargestellt wird hierfür unter einem Winkel von 17° Streulicht auf eine U-Rohr-Kapillare fokussiert, an deren beiden Enden ein elektrisches Feld angelegt ist. Durch dieses Feld kommt es zu einer Bewegung der Partikel zum entgegengesetzt geladenen Pol, wie in Kap. 2.9.3 beschrieben. Die Bewegung induziert ein Fluktuieren des Intensitätssignales, welches proportional zur Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel ist. Um die Nachteile der sich innerhalb der Zelle bildenden stationären Schicht auszugleichen, wird zusätzlich die Phasenverschiebung des Streulichtes gegenüber dem Referenzstrahl untersucht (Phase Analysis Light Scattering, PALS). Ein Signalwandler und schließlich die Auswertesoftware errechnen hieraus die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit und basierend auf der ausgewählten Berechnungsmethode das Zetapotential.

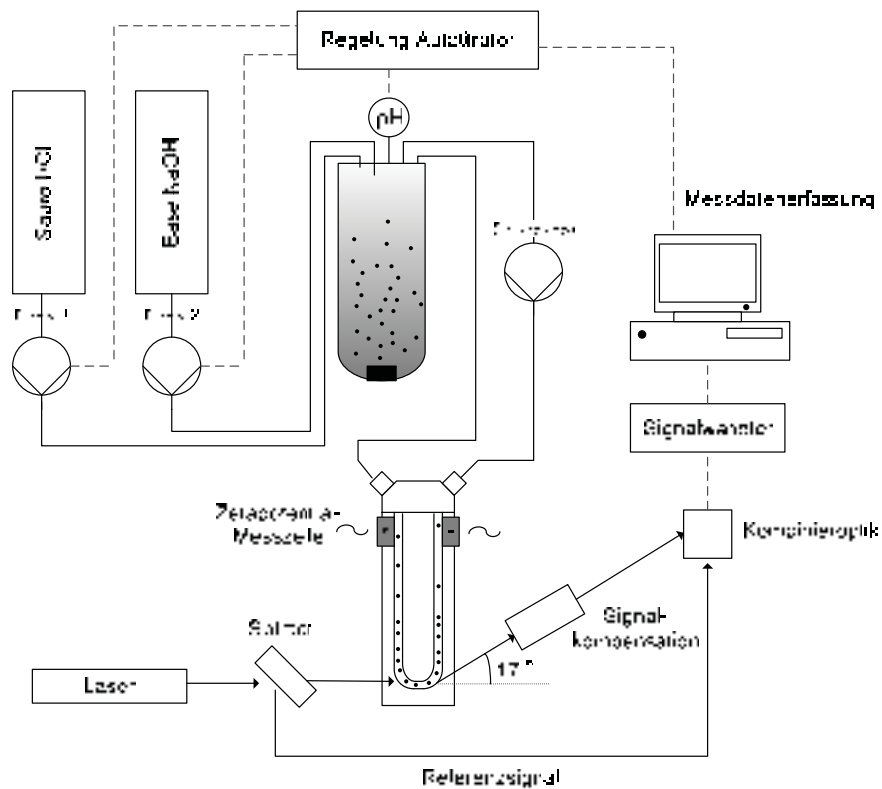


Abb. 3.10 Schematischer Aufbau der Zetapotentialmessung

Die Partikel der unterschiedlichen Materialien sind mechanisch durch Schleifen, die Partikel der Beschichtungen durch eine gezielte Störung des Beschichtungsprozesses hergestellt worden. Der Vorteil der Beschichtungsstörung ist die homogene Zusammensetzung und die hierbei entstehende monomodale Partikelgrößenverteilung. Die mittlere Partikelgröße der untersuchten Proben liegt zwischen 1 - 4  $\mu\text{m}$ , womit die Nutzung der vereinfachten Formel nach Smoluchowski zulässig ist [104].

Neben dem Potentialwert ist vor allem der Potentialverlauf als Funktion des pH-Wertes von Interesse. In der Kolloidtechnik können anhand des Verlaufes Aussagen über die Stabilität von Suspensionen abgeleitet werden. Ist die Oberflächenladung der homogenen Partikel genügend groß, so liegen diese durch Abstoßungseffekte meist getrennt voneinander vor und die Dispersion bleibt stabil. Unterschreiten die Partikel diese Ladung, so kommt es zur Aggregatbildung und somit zu einem Anstieg der Partikelgröße, wie in Abb. 3.11 beispielhaft anhand von Messungen mit Molkeprotein dargestellt. Die maximale Partikelgröße stellt sich meist ein, wenn das Partikel keine Nettoladung mehr besitzt. Dieser Punkt, an dem die elektrophoretische Mobilität zu null wird und ausschließlich attraktive Kräfte wirken, wird isoelektrischer Punkt (IEP) genannt.

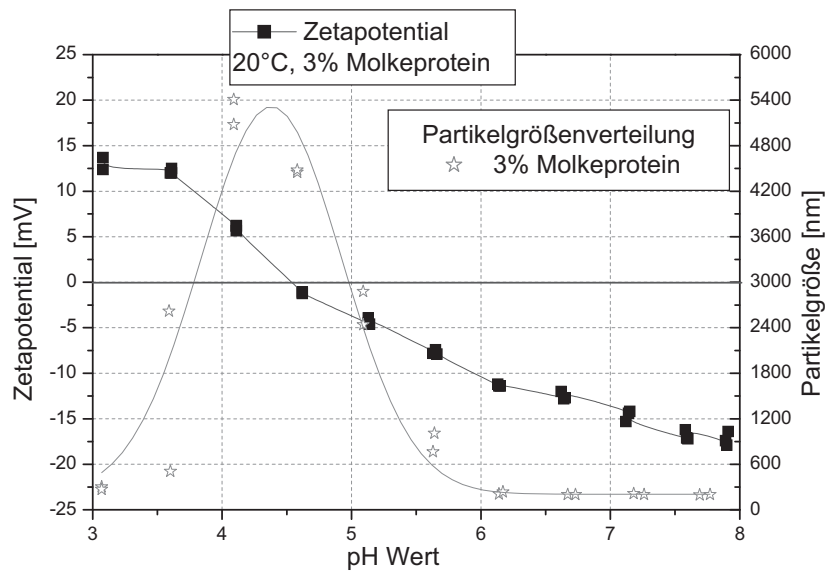


Abb. 3.11 Potentialverlauf und mittlere Partikelgröße als Funktion des pH-Wertes am Beispiel einer Molkeproteinlösung [154]

Um das Zetapotential der Partikel messen zu können, sind diese in unterschiedlichen Lösungen dispergiert worden. Durch den Abschirmungseffekt höherer Ionenkonzentrationen ist das Zetapotential sowohl in deionisiertem Wasser als auch bei verschiedenen Calciumsulfatkonzentrationen gemessen worden. Die Calciumsulfatlösung besteht aus Calciumchlorid und Natriumsulfat, um den Einfluss unterschiedlicher Ionen zu minimieren. Um kontinuierliche Messungen zu gewährleisten, wird der pH-Wert mittels einer automatisierten Titration (Malvern Autotitrator MPT-2) durch Dosierung von 0,25 molarer Salzsäure (HCl) respektive 0,25 molarer Natronlauge (NaOH) eingestellt. Hierdurch sind automatisierte Messungen unternommen worden, die an jedem pH-Punkt mindestens aus 30 Einzelwerten bestehen. Die Berechnung des Zetapotentials aus der Wanderungsgeschwindigkeit erfolgt stets mit der vereinfachten Formel von Smoluchowski, deren Temperaturabhängigkeit auf die Viskosität beschränkt ist [37]. Der Einfluss der Ionenkonzentration auf den Potentialverlauf bei Edelstahl wird in Abb. 3.12 deutlich. Durch die Stauchung der Doppelschicht kommt es jedoch zu keiner messbaren Verschiebung des isoelektrischen Punktes, so dass dieser immer für die Messung in deionisiertem Wasser bestimmt wird.

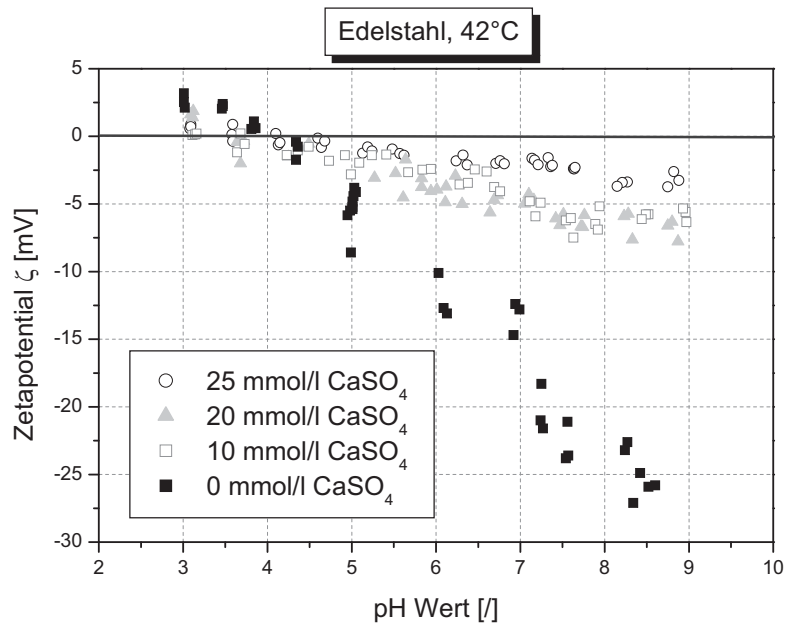


Abb. 3.12 Potentialverlauf von Edelstahlpartikeln bei unterschiedlichen  $\text{CaSO}_4$  Konzentrationen

### 3.4. Visualisierung der Kristallisation

Für die Visualisierung der Kristallisation mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) sind Topographiemessungen vornehmlich im „Non-Contact Mode“ durchgeführt worden. Für die Belagbildung von Calciumsulfat auf den unterschiedlichen Oberflächen ist die in Kap 3.1, Abb. 3.5 beschriebene Foulinganlage mit minimaler Strömungsgeschwindigkeit gewählt worden, um die Kristallbildung zu forcieren. Nach ausgewählten Zeitpunkten werden die Proben aus der Teststrecke entfernt, von der Flüssigkeit befreit und unter dem AFM analysiert. Hierbei werden vier unterschiedliche Positionen, wie in Abb. 3.13 dargestellt, mit einer Kantenlänge von jeweils  $100\mu\text{m}$  bei einer Auflösung von 256 Bildpunkten untersucht. Um Qualitätseinbußen zu vermeiden, wird die Rastergeschwindigkeit unterhalb von  $150\mu\text{m/s}$  gehalten. Für die Dokumentation des Kristallisationsfortschritts ist es unerlässlich, die Position der Probe mit der Ausgangsmessung abzugleichen und gegebenenfalls mittels Piezomotoren den Scanbereich so zu verändern, dass in allen Fällen der gleiche Ausschnitt der Oberfläche aufgenommen wird. Die Verschiebung des Messbereiches resultiert aus der manuellen Positionierung der Probe und einem leichten Shift der Piezomotoren. Diese Prozedur wird für jeden Kristallisationszeitpunkt wiederholt, um die Probe anschließend wieder in die Foulinganlage zu überführen.

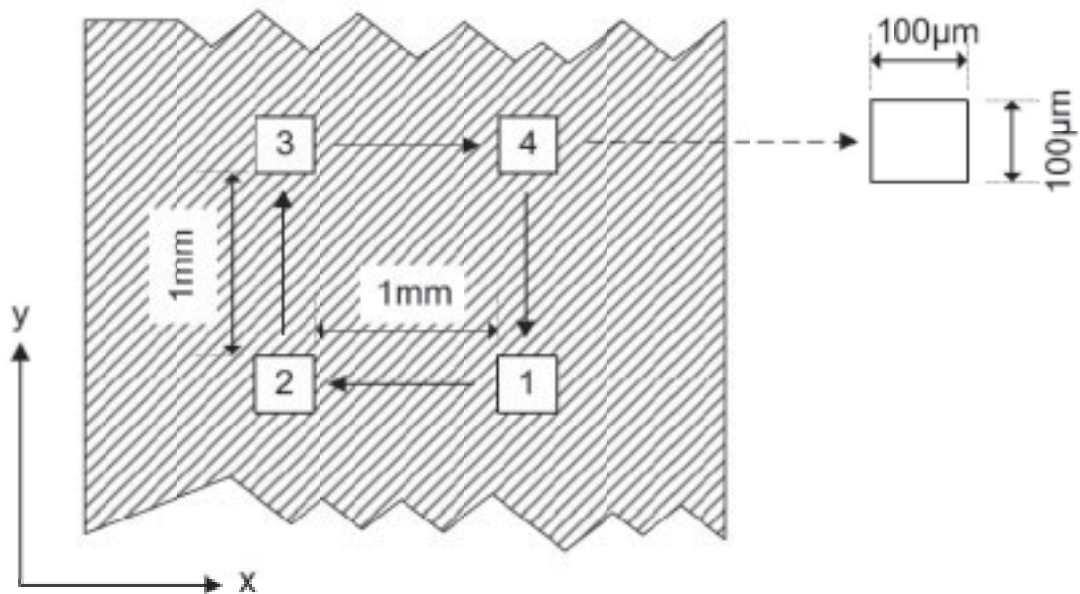


Abb. 3.13 Darstellung der Scanpositionen für die Visualisierung der Kristallisation mittels AFM

Die topographischen Aufnahmen des AFM werden anschließend für den jeweiligen Kristallisationszeitpunkt mit der ursprünglichen Messung ohne Belagbildung verglichen und bei erkennbarer Kristallbildung mittels eines „post-processing“ Schrittes bearbeitet. Hierzu sind zweidimensionale Profilschnitte der Stellen extrahiert worden, an denen es im Verlaufe des Versuches zu einer Kristallisation gekommen ist. Diese Profilschnitte werden, wie in Abb. 3.14 dargestellt, manuell korrigiert und hieraus das Kristallwachstum bestimmt.

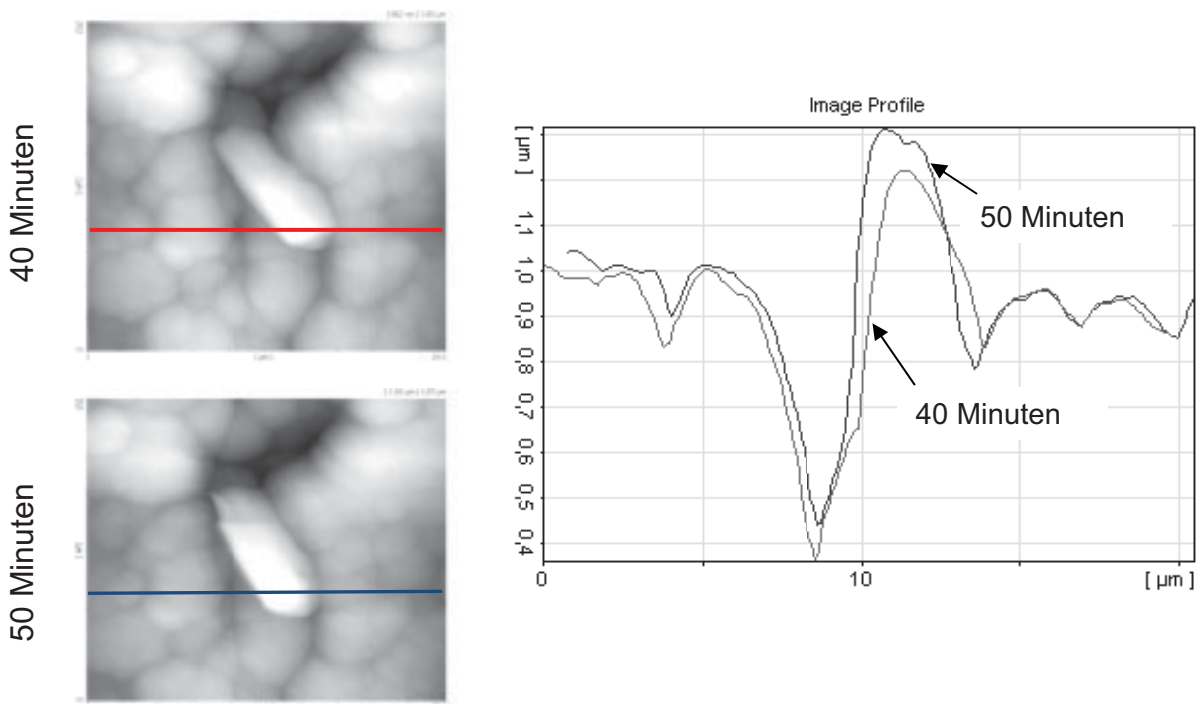


Abb. 3.14 Profilschnitte zur Visualisierung des Kristallwachstums



### 3. Material und Methoden

Zusätzlich ist das Kristallwachstum durch die Berechnung der höchsten Erhebung der Topographie  $S_{\max}$  als Funktion der Zeit zugänglich, wobei hier immer nur der größte Kristall betrachtet werden kann. Die maximal messbare Kristallhöhe ergibt sich aufgrund der Cantilever- und Spitzengeometrie zu  $10\mu\text{m}$ . Durch die Visualisierung der Kristallisation mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) können direkt Kristalle auf der gesamten Oberfläche dargestellt und mittels energiedispersiven Röntgenstrahlung (EDX) untersucht werden. Um die Kristalle mit maximaler Qualität abzubilden, müssen alle Proben mit Kohlenstoff beschichtet werden, wodurch die Kristallisation nicht kontinuierlich untersucht werden kann. Durch die in-situ Analyse der Kristallzusammensetzung mittels EDX ist es möglich, erste Kristalle in den Korngrenzen zweifelsfrei zu identifizieren, wie in Abb. 3.15 beispielhaft anhand von Calciumsulfat auf Edelstahl dargestellt.

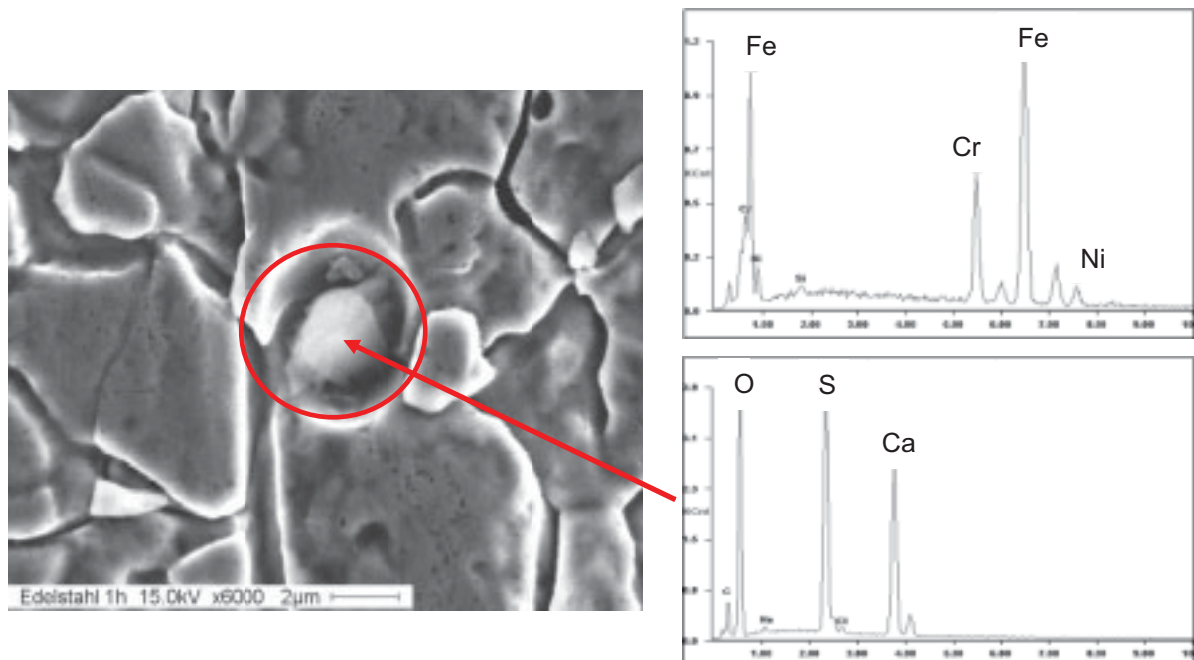


Abb. 3.15 Identifizierung erster Kristalle (markiert links) in den Korngrenzen mittels EDX (oben Edelstahl, unten Kristallkeim)



## 4. Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Oberflächencharakterisierung

Das Kristallisationsfouling wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Die apparativen Einflüsse werden, wie in Abb. 4.1 aufgeführt, in zwei Teilbereiche untergliedert.

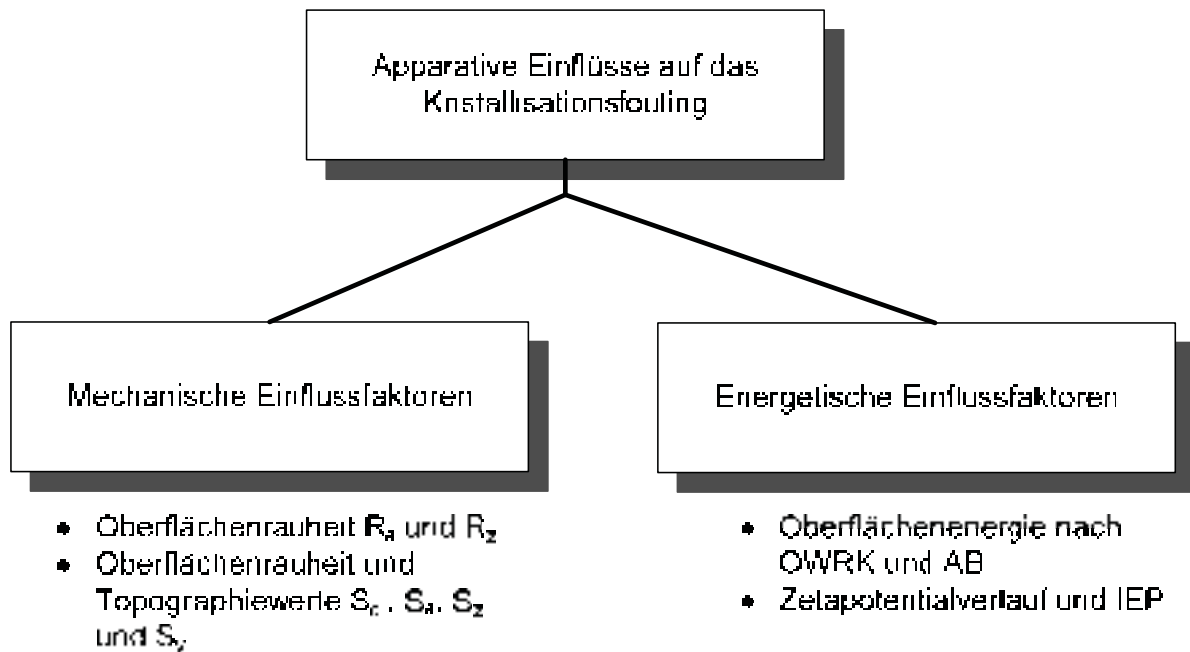


Abb. 4.1 Unterteilung der apparativen Einflüsse auf das Kristallisationsfouling

Nachfolgend sollen für die mechanischen und die energetischen Einflussfaktoren spezifische Messgrößen dargestellt werden. Um Vergleiche mit anderen Arbeiten zu ermöglichen, sind an dieser Stelle auch Oberflächenkennwerte angegeben, die im Laufe der Modellierung keine Verwendung mehr finden.

#### 4.1.1 Oberflächenprofil

Innerhalb der mechanischen Einflussfaktoren muss zwischen Rauheits- und Topographiegrößen unterschieden werden. Als Rauheitsparameter sind sowohl der Mittelrauhheitswert  $R_a$  als auch die mittlere Rautiefe  $R_z$  für die untersuchten Materialien und Beschichtungen ausgewertet worden.

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

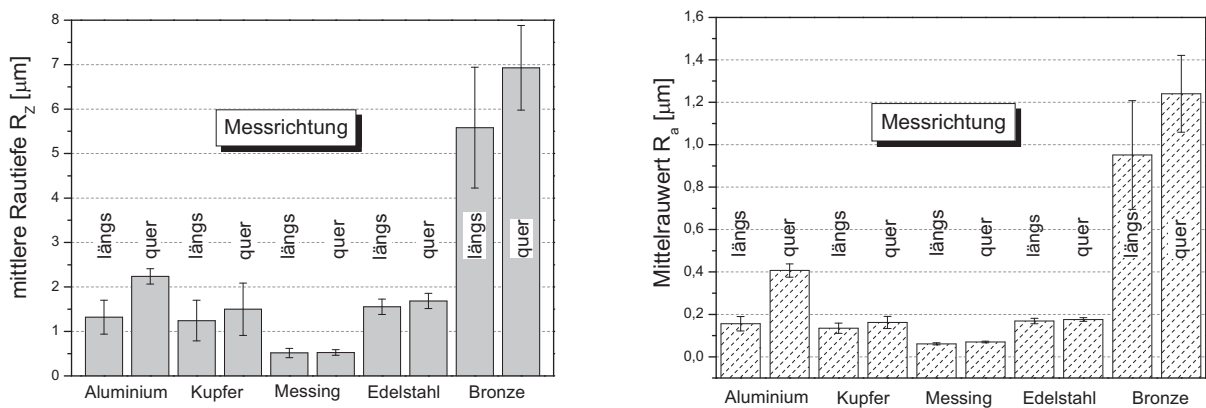


Abb. 4.2 Rauheitsparameter der untersuchten Wärmeübertragermaterialien (2-D)

Aufgrund der Herstellungsprozesse weisen die in Abb. 4.2 dargestellten Oberflächenrauheiten der untersuchten Wärmeübertragermaterialien Unterschiede auf. Diese sind sowohl vom Material als auch von der Messrichtung abhängig. Die mittleren Rautiefen der Materialien Kupfer und Edelstahl sind als gleichwertig anzusehen, während Messing eine vergleichsweise glatte und homogene Oberfläche besitzt. Die hier verwendeten Bronzeproben sind relativ heterogen strukturiert und weisen die höchste Rautiefe aller untersuchten Materialien auf.

Die Unterschiede der Rauheitsparameter bezüglich der Messrichtung sind mit Ausnahme von Aluminium und Bronze relativ gering. Daher werden im Weiteren die messtechnisch erfassten Rauheiten richtungsunabhängig gemittelt, was vor allem bei dem für die Beschichtungen eingesetzten Edelstahl nur geringe Fehler verursacht.

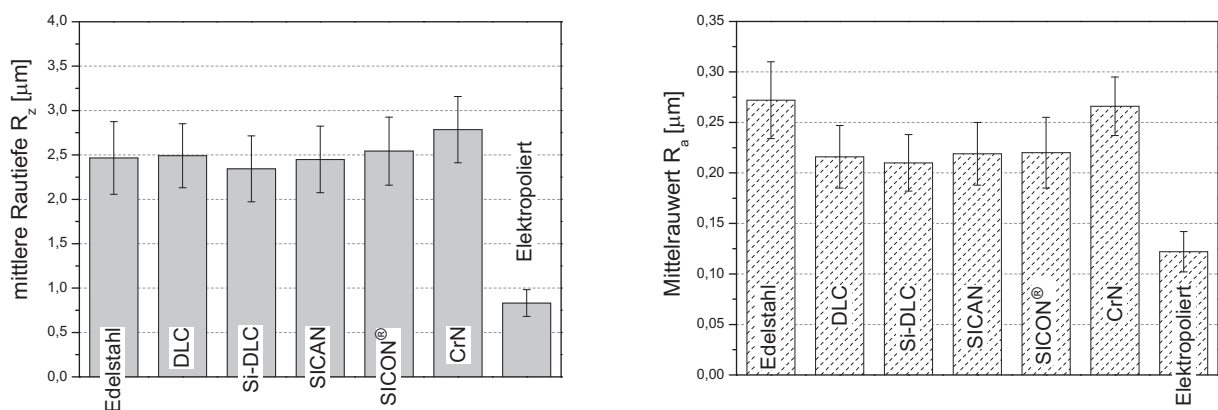


Abb. 4.3 Rauheitsparameter der beschichteten Proben (2-D)

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 4.3 sind die mittels Tastschnittverfahren gemessenen Rauheitsparameter  $R_a$  und  $R_z$  des verwendeten Edelstahl und der mittels PA-CVD hergestellten Beschichtungen dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Konturnähe des Beschichtungsverfahrens zu vergleichbaren mittleren Rautiefen, die Abrundungen der Kanten durch den Beschichtungsprozess jedoch zu einem reduzierten Mittelrauwert gegenüber dem unbeschichteten Substrat Edelstahl führt. Durch eine elektrochemische Glättung der Oberfläche können die Rautiefen reduziert und sehr glatte Oberflächen ( $R_z < 1\mu\text{m}$ ) erzielt werden.

Neben den auf Tastschnitt beruhenden Rauheitskennwerten sind die Oberflächen bezüglich ihrer topographischen Kennwerte mittels AFM untersucht worden, welche tendenziell ähnliche Werte für die unterschiedlichen Materialien gegenüber den zweidimensionalen Werten  $R_a$  und  $R_z$  ergeben haben, wie in Abb. 4.4 dargestellt.

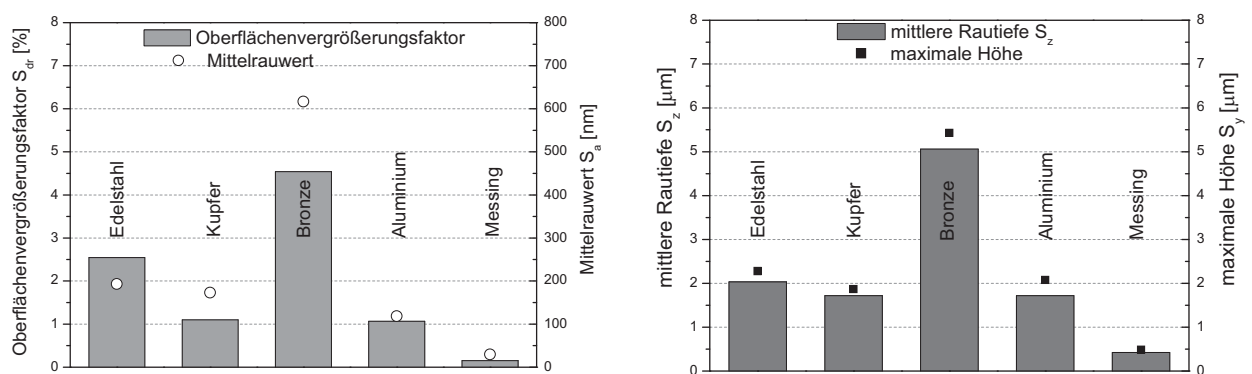


Abb. 4.4 Rauheitsparameter der untersuchten Wärmeübertragermaterialien (3-D)

Während bezüglich der mittleren Rautiefe  $S_z$  keine Unterschiede zwischen den Materialien Edelstahl, Kupfer und Aluminium festgestellt worden sind, deuten die flächenbezogenen Kennwerte wie  $S_a$  und  $S_{dr}$  Unterschiede aufgrund der Strukturen des Materials an. Diese Strukturunterschiede sind in Abb. 4.5 als dreidimensionale AFM-Bilder dargestellt und erlauben so vergleichbare Aussagen bezüglich der Rauheitsparameter. Aus dem Wert der Oberflächenvergrößerung  $S_{dr}$  lassen sich darüber hinaus Informationen bezüglich der dreidimensionalen Struktur ableiten. Hierbei kann zwischen einer zweidimensionalen Struktur von Kupfer und Aluminium aufgrund des Herstellungsprozesses, einer glatten Struktur des Messings, einer ungerichteten Rauheit von Bronze und einer Korngrenzenstruktur von Edelstahl unterschieden werden, wie in Abb. 4.5 zu erkennen ist. Durch die Kenntnis der Oberflächenstruktur kann der flächenbezogene Kennwert  $S_{dr}$  interpretiert werden. Da es sich

bei den Rauheitsstrukturen der Oberflächen Kupfer, Aluminium und Messing um gerichtete, also zweidimensionale Profile handelt, ist deren Oberflächenvergrößerung niedriger als bei dreidimensionalen Strukturen, wie sie Edelstahl und Bronze aufweisen. Bei einem möglichen Zusammenhang zwischen heterogener Kristallisation und Rauheit der Oberfläche sind somit Parameter wie die Anzahl an Keimbildungsstellen und Kristallverankerungspunkte zugänglich.

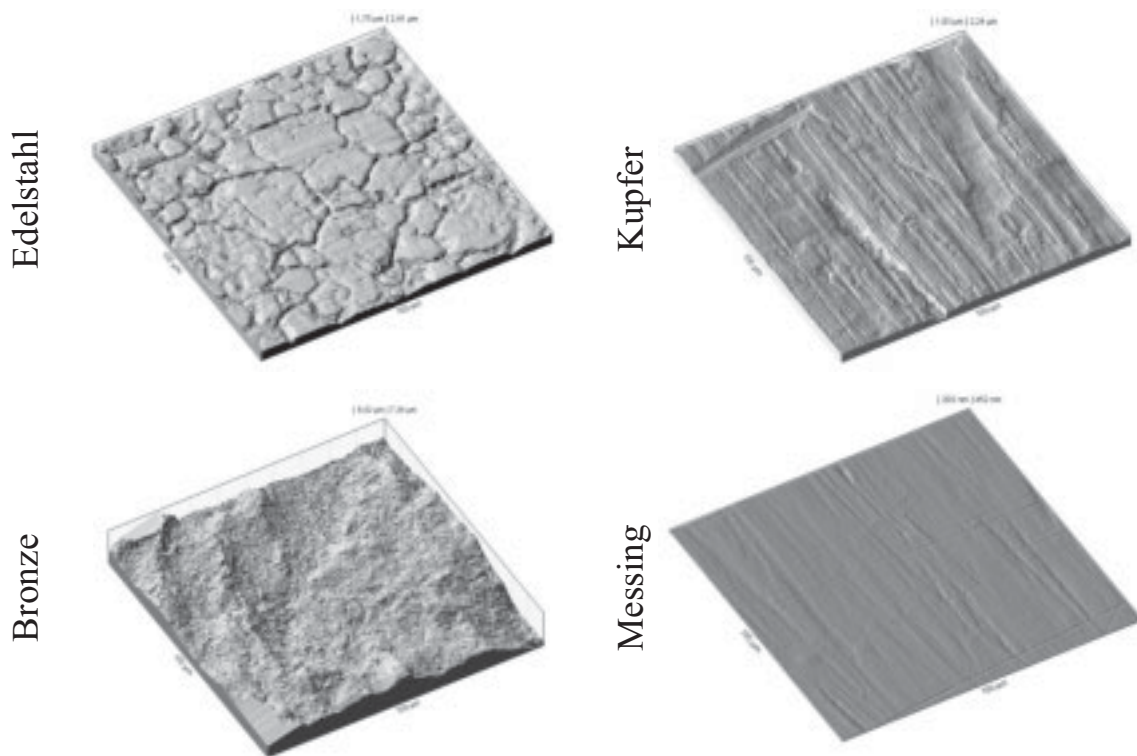


Abb. 4.5 Topographien ausgewählter Wärmeübertragermaterialien

Die durch PA-CVD aufgebraute Beschichtung wird in der Literatur als konturnah [147] beschrieben, was durch zahlreiche topographische Aufnahmen bestätigt werden kann. Abb. 4.6 zeigt eine AFM-Aufnahme einer DLC-Schicht zusammen mit einer vergrößerten Aufnahme der beschichteten Fläche.

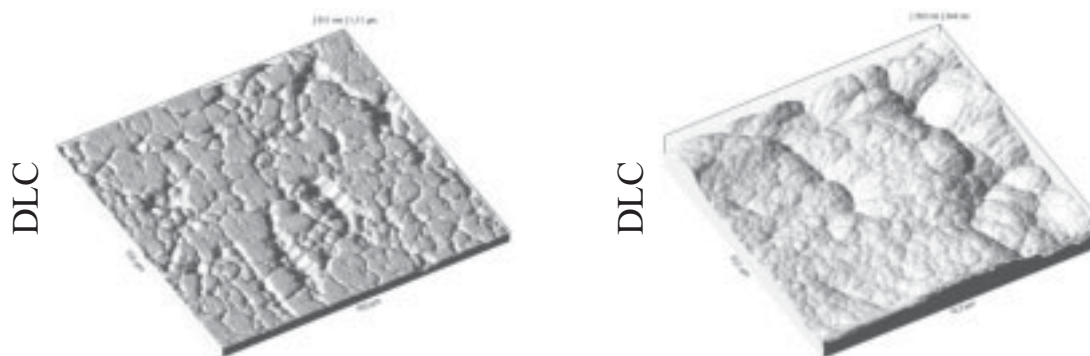


Abb. 4.6 Topographie einer mittels PA-CVD aufgetragenen DLC-Schicht (links  $100 \times 100\mu\text{m}^2$ , rechts  $10 \times 10\mu\text{m}^2$ )

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Anhand eines Vergleiches mit der in Abb. 4.5 dargestellten Edelstahltopographie können die Korngrenzen des Substrates identifiziert werden. In der vergrößerten Ansicht der DLC-Topographie wird eine erhöhte Krümmung der Oberfläche, resultierend aus der begünstigten Schichtbildung an Rissen und Kanten, beobachtet. Hierdurch kommt es zu einer Reduktion der Oberflächenvergrößerung  $S_{dr}$  und des flächengemittelten Rauwertes  $S_a$ , während die vornehmlich aus Profilausreißern berechnete mittlere Rautiefe von der Beschichtung nur geringfügig beeinflusst wird, da hier nur die Täler der Oberflächenkontur einen Einfluss der Beschichtung erfahren. Die Ergebnisse der Topographiemessung der Beschichtungen sind in Abb. 4.7 dargestellt.

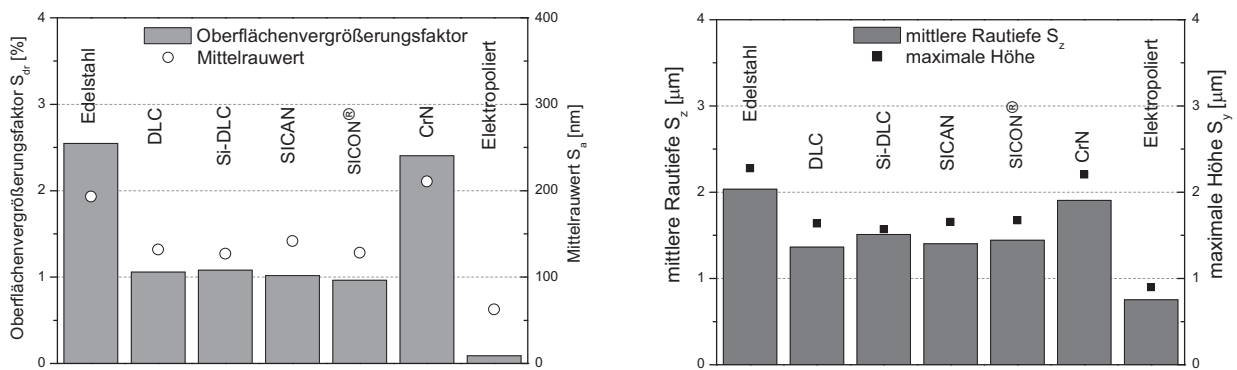


Abb. 4.7 Rauheitsparameter der untersuchten beschichteten Proben (3-D)

### 4.1.2 Energetische Beschreibung der Oberfläche

Um die Materialien und Beschichtungen energetisch charakterisieren zu können, sind Kontaktwinkelmessungen, wie in Kap. 3.3.2 beschrieben, durchgeführt und mittels verschiedener Berechnungsmethoden ausgewertet worden. Die Oberflächenenergie ist abhängig vom jeweiligen Wechselwirkungspotential der Oberfläche sowie von deren Struktur. Die hier berechneten Oberflächenenergien sind nicht durch Korrekturansätze wie nach Wenzel [165] oder Cassie [25] angepasst, sondern spiegeln sowohl die energetische wie auch topographische Heterogenität der verschiedenen Proben wieder. Abb. 4.8 stellt die Ergebnisse der Berechnung der Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [118] der eingesetzten Materialien dar. Es ist zu erkennen, dass sich die Materialien bezüglich der gesamten Oberflächenenergie nur geringfügig unterscheiden. Auch die Verteilung der polaren und dispersen Anteile ist vergleichbar, wobei nur Aluminium einen stark erhöhten polaren Anteil gegenüber den anderen eingesetzten Materialien aufweist.

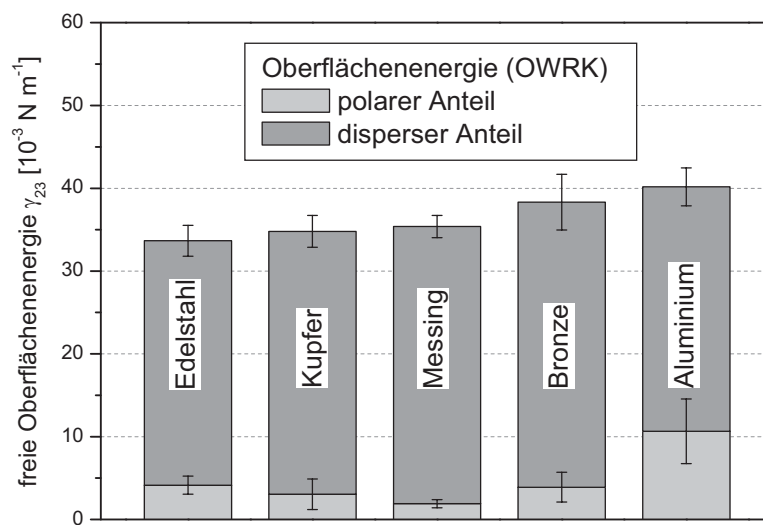


Abb. 4.8 Freie Oberflächenenergie der untersuchten Wärmeübertragermaterialien

Bei der Charakterisierung von Beschichtungen nimmt der Wasserkontaktwinkel bzw. die Oberflächenenergie einen besonderen Stellenwert ein. Durch Vergleichsmessungen von Kontaktwinkeln vor und nach dem Beschichtungsprozess kann der Einfluss von Prozessparametervariationen bezüglich der Schichtzusammensetzung erfasst werden.

Abb. 4.9 zeigt die Oberflächenenergien der eingesetzten Beschichtungen, welche von niederenergetischen Oberflächen wie SICON<sup>®</sup> bis hin zu höher energetischen Oberflächen wie Chromnitrit (CrN) reichen. Durch das Beschichtungsverfahren sind auch unterschiedliche

polare und disperse Anteile erreicht worden, die jedoch nicht gezielt verändert werden können.

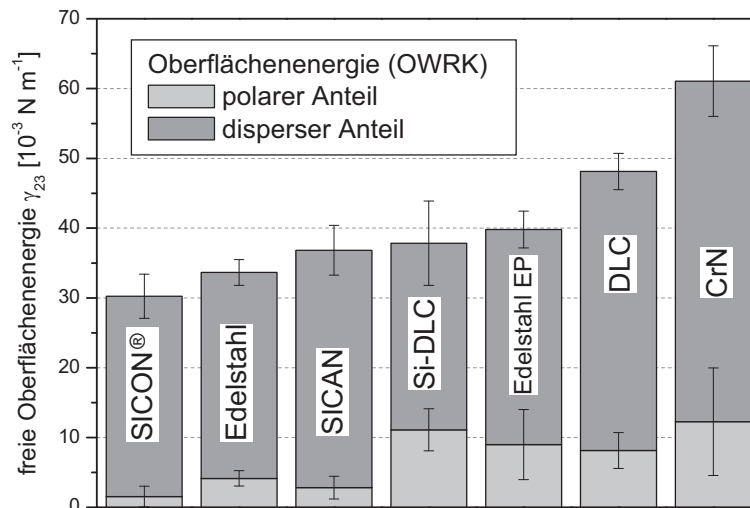


Abb. 4.9 Freie Oberflächenenergie der untersuchten beschichteten Proben

### 4.2 Kristallwachstum

Zur Visualisierung des Wachstums der Calciumsulfatkristalle sind sowohl ein Rasterelektronenmikroskop (REM) als auch ein Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt worden. Da das Wachstum nicht in-situ und kontinuierlich betrachtet worden ist, stellen die hier gezeigten Ergebnisse lediglich Momentaufnahmen der Kristallisation dar. Kontinuierliche Aufnahmen des Wachstums mittels in-situ AFM-Messung sind technisch möglich, jedoch sind die Störfaktoren auf die Messung wie Beheizung und Fluidströmung nicht kompensierbar, was direkte Auswirkungen auf die Bildqualität und somit auf die Messinformation hat.

#### 4.2.1 Visualisierung mittels Rasterelektronenmikroskop

Durch das Rasterelektronenmikroskop sind sowohl Bilder der Kristallflächen als auch Bilder zu unterschiedlichen Kristallisationszeitpunkten aufgenommen worden. Aufgrund der Messmethode müssen die Proben vor der Analyse mit Kohlenstoff beschichtet werden, was eine kontinuierliche Messung der Kristallisation ausschließt. Der Fokus der Visualisierung der Kristallisation liegt auf dem Einfluss der energetischen Modifikationen der Oberfläche, da topographische Einflüsse, wie in Kap. 4.1.1 dargestellt, durch die konturnahe Beschichtungstechnik nicht nennenswert verändert wurden.



#### 4. Experimentelle Ergebnisse

---

Um den Einfluss verschiedener Oberflächen auf die Kristallisation zu untersuchen, sind zunächst Proben auf unterschiedlichen Oberflächen im diskontinuierlichem Kristallisator erzeugt worden (25mmol/l  $\text{CaSO}_4$ , 24 Stunden). Anschließend sind die Kristallschichten sorgfältig abgelöst und mit Kohlenstoff beschichtet worden, um die Kontaktfläche zwischen Kristallschicht und Oberfläche am REM sichtbar zu machen. Abb. 4.10 zeigt Aufnahmen der entstandenen Kristallschichten auf ausgewählten Oberflächen bei identischer Vergrößerung.

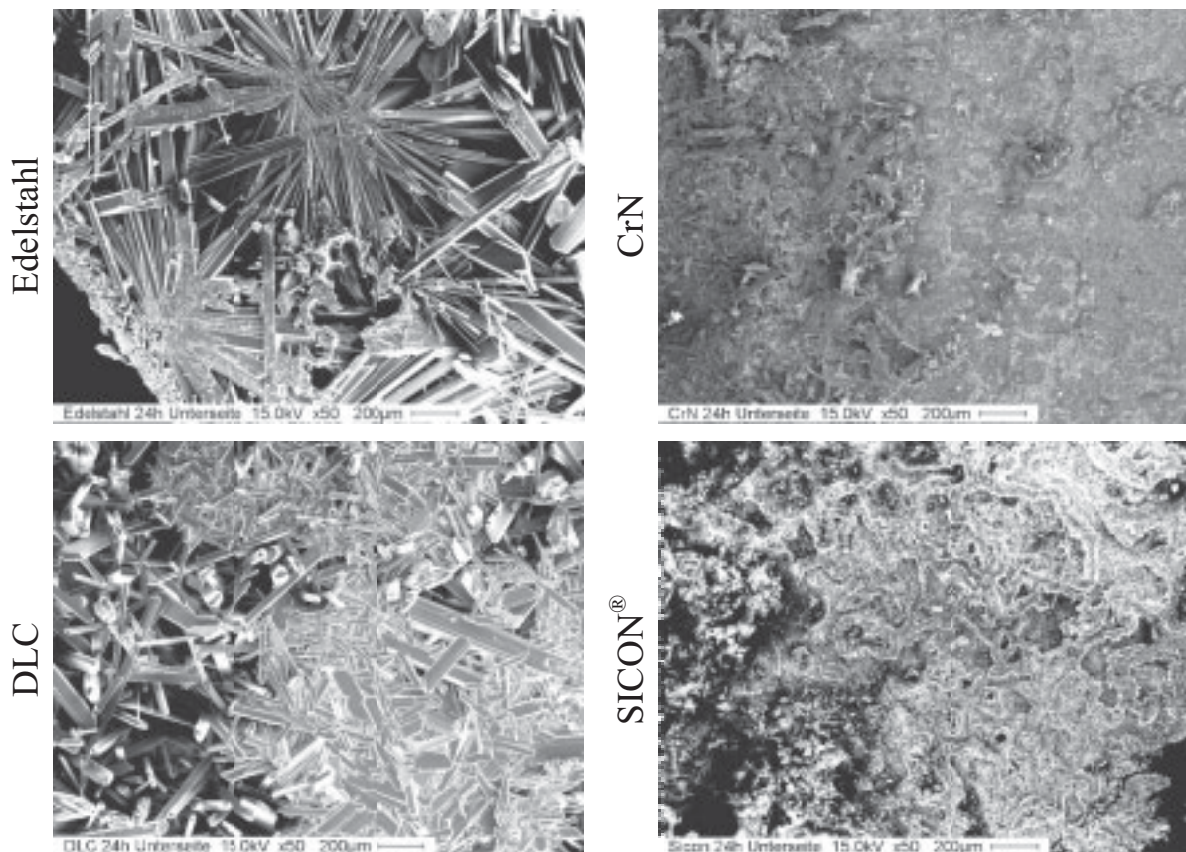


Abb. 4.10 REM-Aufnahmen der Kontaktfläche Wärmeübertrager/Kristallschicht

Hierbei hat sich gezeigt, dass auf unbehandelten Edelstahlproben Keimbildungsstellen sichtbar sind, von denen aus lange Calciumsulfatnadeln ungerichtet aufwachsen. Auf energetisch modifizierten Oberflächen hingegen bilden sich im Schnitt wesentlich kleinere Kristalle, die sowohl bei höher energetischen (CrN) als auch bei niederenergetischen Oberflächen (SICON®) keinerlei Struktur hinsichtlich eines Keimbildungszentrums erahnen lassen. Ausgehend von den phenomenologischen Erkenntnissen der Kontaktstellenaufnahmen beschichteter Substrate mit sich bildenden Kristallschichten ist es zudem möglich, Oberflächenaufnahmen innerhalb der Induktionsphase durchzuführen.

Abb. 4.11 zeigt ausgewählte Aufnahmen von unterschiedlichen Oberflächen nach einer Kristallisationszeit von einer Stunde. Dieser Zeitpunkt liegt für alle untersuchten Oberflächen



#### 4. Experimentelle Ergebnisse

---

innerhalb der Induktionsphase. Es können deutlich unterschiedliche Wachstumsstrukturen zwischen Edelstahl und Aluminium unterschieden werden. Bei Edelstahl zeigen sich Vorläufer der Kristallstruktur, die in Abb. 4.10 nach 24 Stunden erkennbar sind. Es lassen sich vereinzelte Keimbildungsstellen identifizieren, aus denen lange Calciumsulfatnadeln wachsen. Auf Aluminium wächst Calciumsulfat bei einer hohen Anzahl an Keimbildungsstellen verglichen mit dem Wachstum auf Edelstahl wesentlich homogener. Die höheren Auflösungen für CrN und SICON<sup>®</sup> lassen die anfängliche Kristallisation aus den Korngrenzen heraus erkennen. Hierbei ist die Anzahl der Keimbildungsstellen pro Fläche mit denen auf Edelstahl vergleichbar.

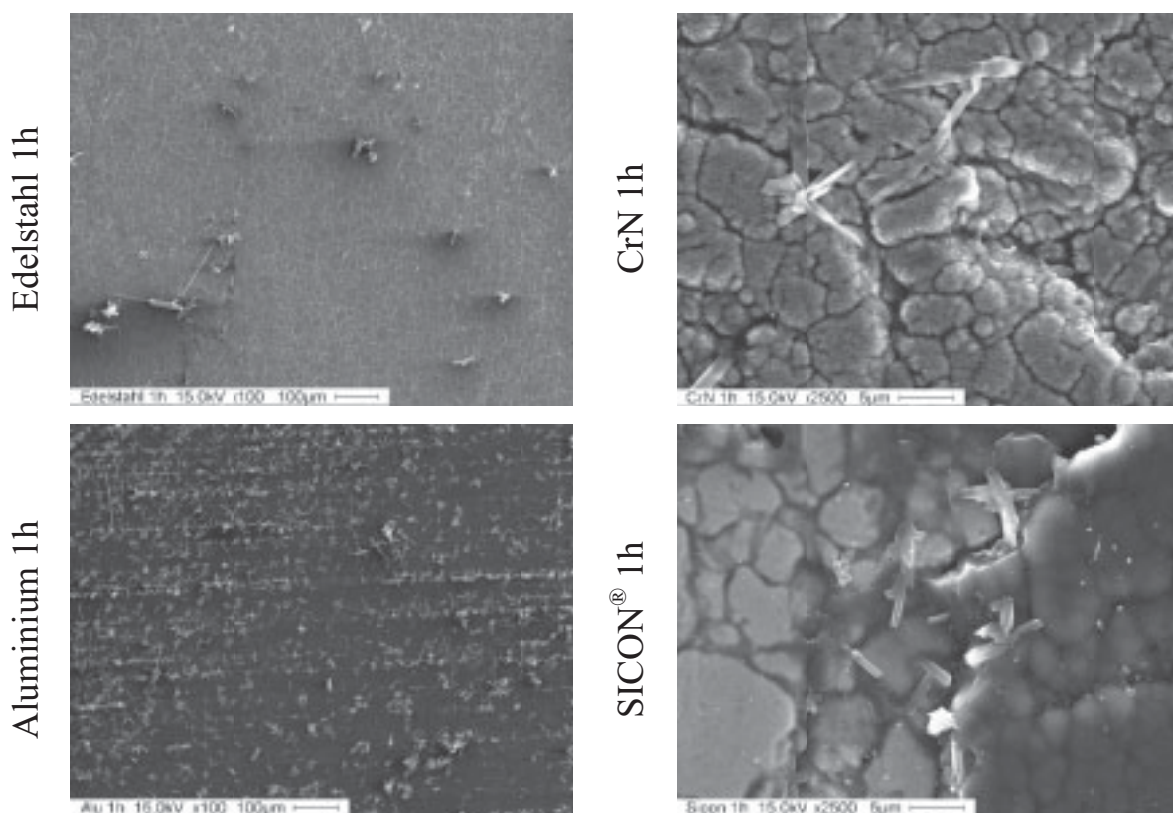


Abb. 4.11 REM-Aufnahmen innerhalb der Induktionsphase (1h) bei der Vergrößerung von 100x (Edelstahl und Aluminium) und 2500x bei CrN und SICON<sup>®</sup>

Durch die Visualisierung der Kristallisation kann der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächen sowohl bezüglich topographischer wie auch energetischer Einflussfaktoren eindeutig identifiziert werden. Es ist jedoch nicht möglich, diese visuellen Ergebnisse reproduzierbar in messtechnische Daten zu wandeln, da sowohl die Auswahl der Bildbereiche auf subjektiver Einschätzung des Betrachters beruht als auch die Berechnung aufgrund von Kontrastunterschieden erschwert ist [82, 84].

##### 4.2.2 Visualisierung mittels Rasterkraftmikroskop

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, ist es möglich, die Kristallisation mittels AFM ex-situ zu untersuchen. Hierdurch kann neben der Lokalisierung der Keimbildungsstellen vor allem das zeitlich aufgelöste Wachstum detektiert werden. Eine beispielhafte Messung der Topographie am gleichen Ort zu unterschiedlichen Kristallisationszeitpunkten ist in Abb. 4.12 dargestellt.

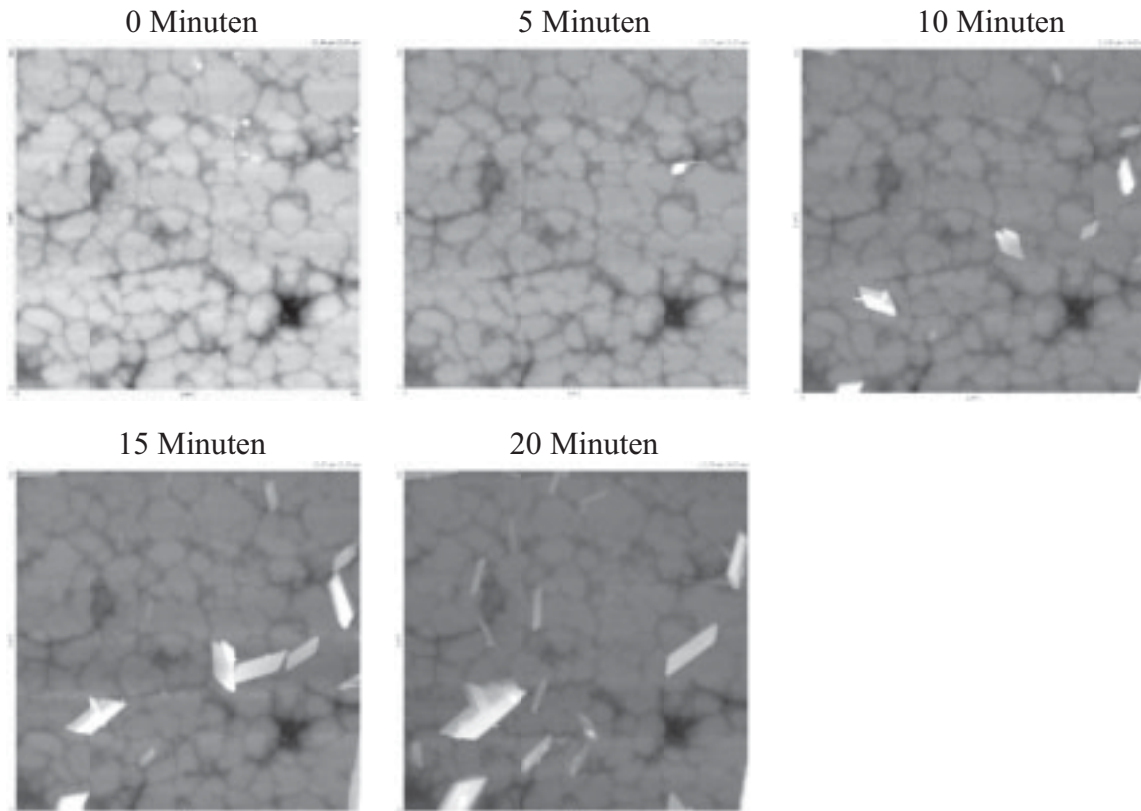


Abb. 4.12 AFM-Aufnahmen der Kristallbildung auf SICAN

Durch die zeitliche Auflösung und die Definition unterschiedlicher Analyseflächen („Region of Interest“, ROI) innerhalb der Bildauswertung ist es möglich, die Bilddaten hinsichtlich der Kristallgröße auszuwerten und basierend auf diesen Ergebnissen Wachstumskurven zu generieren. Die Analyse des Wachstums setzt erst mit Beginn der Oberflächenkristallisation ein und ist auf die z-Ebene (senkrecht zur Oberfläche) beschränkt. Unter Berücksichtigung der Modellvorstellung der heterogenen Kristallisation hat einzig die Benetzbarkeit des Kristallkeims mit der Oberfläche Auswirkungen auf die Keimbildung und das Wachstum [107]. Publikationen aus dem Bereich der Materialwissenschaften [136] und der Beschichtungstechnik [39] weisen zudem auf einen Einfluss der Topographie auf die Keimbildung hin. Hierbei wird neben dem energetischen Einfluss die Keimbildungsarbeit vor allem durch die Anzahl der Kontaktpunkte mit der artfremden Oberfläche herabgesetzt. Aus dieser Betrachtung resultiert in der Praxis ein vermehrtes Keimwachstum in

Mikrorauigkeiten, also eine Beziehung zwischen Rauheitsparameter und Keimbildung. Auch makroskopische Einflüsse auf die unterschiedliche Keimbildung sind bekannt. So hat Hoke [67] nachgewiesen, dass beim Aufwachsen von Eiskristallen die Dicke wie auch die Dichte der Kristallschicht abhängig vom Kontaktwinkel sind. Bei Versuchen mit Calciumcarbonat hat Andritsos [2] eine katalytische Wirkung von Aluminium beobachtet, welche die Kristallmodifikation beeinflusst.

Wie in Kap. 4.1.1 und 4.1.2 beschrieben, weisen die verwendeten Materialien sowohl unterschiedliche Topographien wie auch Oberflächenenergien auf. Infolgedessen kann das Wachstum der Kristalle, welches in Abb. 4.13 dargestellt ist, nicht auf einen Einflussfaktor reduziert werden. Es ist jedoch ersichtlich, dass das Kristallwachstum auf den Oberflächen Aluminium, Kupfer und Bronze zu Beginn der Kristallisation mit einer höheren Geschwindigkeit abläuft als auf den Oberflächen von Edelstahl und Messing. Interaktionen zwischen  $\text{CaSO}_4$  und Kupfer sind im Bereich der homogenen Kristallisation bekannt und publiziert [122]. Kupfer kann dort als Inhibitor der homogenen Kristallisation eingesetzt werden, da es zu einer starken Adsorption der Kupferionen an der Wachstumsfront der Kristalle kommt und so die Einbaureaktion limitiert wird. Im Umkehrschluss wird daraus gefolgert, dass  $\text{CaSO}_4$ -Ionen eine starke Kupferaffinität besitzen.

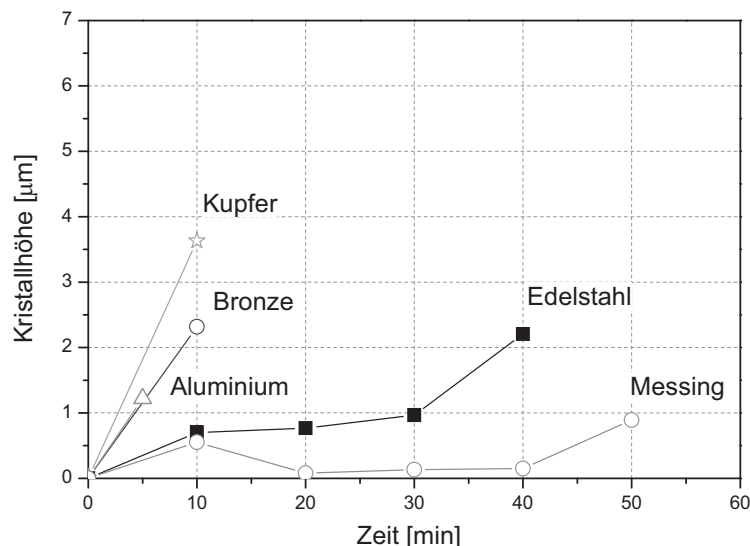


Abb. 4.13 Wachstum der  $\text{CaSO}_4$ -Kristalle auf unterschiedlichen Materialien

Hamdona [58] hat unterschiedliche Metallionen auf ihre Fähigkeit als Inhibitor untersucht und für Versuche mit  $\text{CaSO}_4$  die Stärke der Interaktionen identifiziert ( $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Cr}$ ). Hierbei ist

jedoch zu beachten, dass sich in der Lösung befindliche Ionen stark auf die lokale Übersättigung auswirken, wie in Kap. 5.2.2 dargestellt.

Basierend auf der Reduktion der Einflussfaktoren auf die Benetzbarkeit durch Verwendung einer homogenen Beschichtung kann der Einfluss der Oberflächenenergie auf das Kristallwachstum gezielt erfasst werden. Abb. 4.14 zeigt die hieraus resultierenden Wachstumskurven der unterschiedlichen Oberflächen. Es ist ein reproduzierbarer Einfluss des Siliziumgehaltes auf die Kristallisation ( $\text{DLC} < \text{Si-DLC} < \text{SICAN}$ ) identifiziert worden, welcher im Falle von  $\text{SICON}^{\text{®}}$  durch die haftmindernde Wirkung überlagert wird. Sowohl  $\text{CrN}$  als auch  $\text{SICON}^{\text{®}}$  als Extremata bezüglich der Oberflächenenergie zeichnen sich durch eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle gegenüber der Referenzprobe Edelstahl aus.

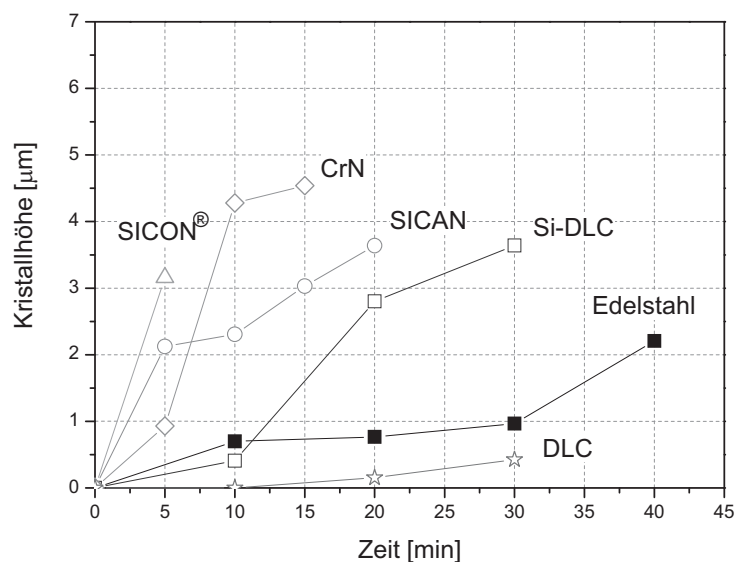


Abb. 4.14 Wachstum der  $\text{CaSO}_4$ -Kristalle auf unterschiedlichen Beschichtungen

Durch die Visualisierung der Kristallisation und die daraus bestimmbare Kristallhöhe als Funktion der Zeit ist der Einfluss der Oberfläche, der sich auch bei REM-Aufnahmen angedeutet hat, identifiziert worden. Dieser Einfluss kann jedoch nicht mit nur einer Oberflächenkenngröße in Verbindung gebracht werden. In jedem Fall muss beachtet werden, dass die Oberfläche nur auf die ersten Schritte der Keimbildung und des Wachstums einen unmittelbaren Einfluss haben kann. Kommt es im weiteren Verlauf zu einem Vernetzen der Kristalle, so hat die Oberfläche lediglich einen indirekten Einfluss auf die Kristallisation durch den veränderten Habitus des Kristalls.

### 4.3 Foulinguntersuchungen ohne Strömungseinfluss

Die Foulingversuche ohne Strömungseinfluss sind in der in Kap. 3.1 beschriebenen diskontinuierlichen Kristallisationsanlage bei konstanten Betriebsbedingungen durchgeführt worden, um gezielt und reproduzierbar den Einfluss unterschiedlicher Oberflächen auf das Foulingverhalten zu untersuchen.

#### 4.3.1 Einfluss des Materials

Um den Einfluss des Materials auf den Foulingprozess identifizieren zu können, ist das Salzsystem Calciumnitrat-Tetrahydrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{xH}_2\text{O}$ ) und Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) als Mischsystem eingesetzt worden. Damit kann die Interaktion der Oberflächen mit den reaktiven Chlorionen bei Verwendung des Salzsystems Calciumchlorid/Natriumsulfat ausgeschlossen werden. Die Auswertung der Rohdaten erfolgt hinsichtlich der Induktionszeit und der Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase.

Der Einfluss der Materialien auf die Induktionszeit und die Schichtwachstumsphase ist in Abb. 4.15 dargestellt und in Tab 4.1 zusammengefasst. Es zeigen sich sowohl Unterschiede in der Induktionszeit wie auch in der Steigung der Foulingkurven in Abhängigkeit vom Oberflächenmaterial. Durch die Heterogenität der Oberflächen bezüglich ihrer Oberflächenenergie und Topographie können keine direkten Schlüsse zwischen Oberflächeneigenschaften und Induktionszeit respektive Steigung der Foulingkurve gezogen werden.

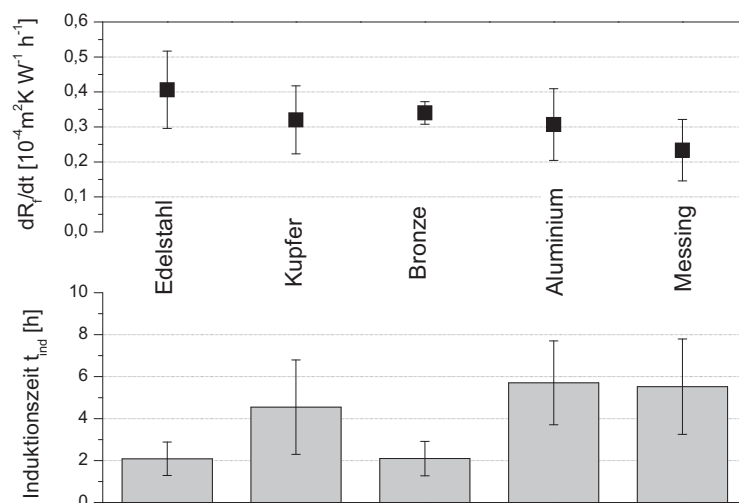


Abb. 4.15 Induktionszeit und Steigung innerhalb der Schichtwachstumsphase auf unterschiedlichen Materialien

Hervorzuheben sind die durch die hohe Rauheit bedingte niedrige Induktionszeit bei Versuchen mit Bronze und die verlängerte Induktionszeit der bezüglich des  $S_z$ -Wertes glatten Proben Kupfer, Aluminium und Messing. Edelstahl neigt zu niedrigen Induktionszeiten bei verstärktem Wachstum innerhalb der Schichtwachstumsphase. Hierbei muss die gesonderte Stellung der Topographie der Edelstahlproben berücksichtigt werden. Diese ist hinsichtlich ihrer zweidimensionalen Rautiefen vergleichbar mit Kupfer und Aluminium. Aufgrund der durch den Walzprozess aufgeprägten Korngrenzen weist sie jedoch eine dreidimensionale Struktur auf, woraus insbesondere eine starke Oberflächenvergrößerung resultiert.

Tab. 4.1 Zusammenfassung der diskontinuierlichen Foulingversuche unterschiedlicher Wärmeübertragermaterialien

	<b>Induktions- zeit [h]</b>	<b>Standard- abweichung [h]</b>	<b>Steigung der Foulingkurve [10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>K W<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>]</b>	<b>Standard- abweichung [10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>K W<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>]</b>
<b>Edelstahl</b>	2,09	0,8	0,41	0,11
<b>Kupfer</b>	4,55	2,25	0,32	0,1
<b>Bronze</b>	2,1	0,82	0,34	0,03
<b>Aluminium</b>	5,71	2,0	0,31	0,1
<b>Messing</b>	5,52	2,27	0,23	0,09

Um den Einfluss von herstellungsbedingten Spannungen und Oberflächenheterogenitäten innerhalb der Materialien zu reduzieren, sind analog zu den in Tab. 4.1 zusammengefassten Versuchen Untersuchungen an elektropolierten Oberflächen der unterschiedlichen Materialien vorgenommen worden. Einzig Messing wurde aufgrund seiner ohnehin glatten Struktur nicht zusätzlich elektropoliert. Hierbei resultiert aus der Glättung der Oberfläche eine Induktionszeitverlängerung, wie in Abb. 4.16 zu erkennen ist. Einzig bei den Materialien Kupfer (siehe hierzu Kap. 4.3.2) und Aluminium ist keine signifikante Steigerung der Induktionszeit durch eine Glättung der Oberfläche erzielt worden.

Sowohl Kupfer, Messing als auch Aluminium sind stark alterungsanfällig. Dies spielt bezüglich der energetischen Oberflächeneigenschaften sowohl bei der Kristallbildung als auch bei der Lagerung an Luft eine entscheidende Rolle. Um dem entgegenzuwirken, sind für alle Versuche neue Proben verwendet worden. Ein möglicher Einfluss auf die Alterung ist die Ionenabgabe an die Calciumsulfatlösung, welche in Kap 5.3 diskutiert wird.



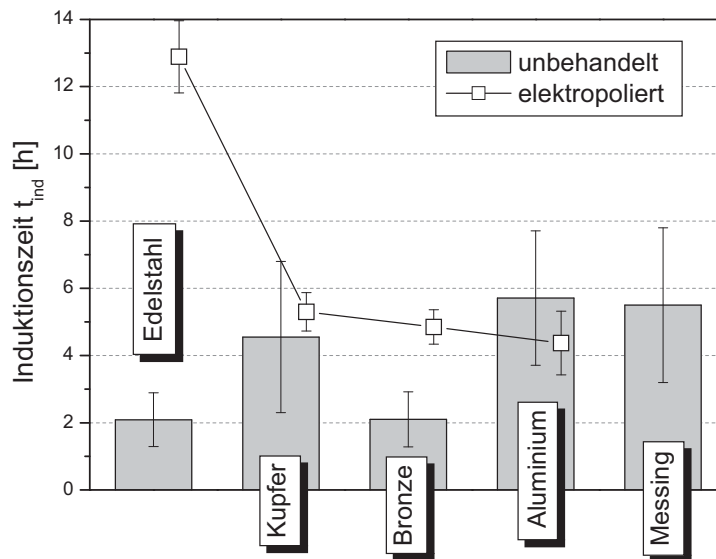


Abb. 4.16 Einfluss einer elektrochemischen Glättung verschiedener Materialien auf die Induktionsphase ( $\text{CaSO}_4$ )

### 4.3.2 Einfluss der Topographie

Die topographischen Einflüsse sind zunächst bei den Substraten Edelstahl und Kupfer gezielt untersucht worden, deren Oberflächen durch mechanische (Schleifen mit unterschiedlicher Körnung  $K$ ) bzw. elektrochemische Behandlung verändert worden sind. Die dreidimensionalen Rauheitsparameter der modifizierten Edelstahloberflächen sind in Abb. 4.17 dargestellt. Durch die Strukturierung können Oberflächenvergrößerungen von max. 5% erreicht werden, was hinsichtlich der Foulingversuche berücksichtigt werden muss. Die mechanische Oberflächenbehandlung ist vornehmlich gerichtet, so dass sie als zweidimensional angesehen werden kann. Eine Ausnahme ist die mittels Schleifpaste behandelte Probe, die keine einheitliche Struktur aufweist. Die Auswertung der Foulingversuche bezüglich des Einflusses der Oberflächenstruktur beinhaltet eine Korrektur der realen Wärmeübertragerfläche durch den für die Probe ermittelten Oberflächenvergrößerungsfaktor  $S_{dr}$ .

## 4. Experimentelle Ergebnisse

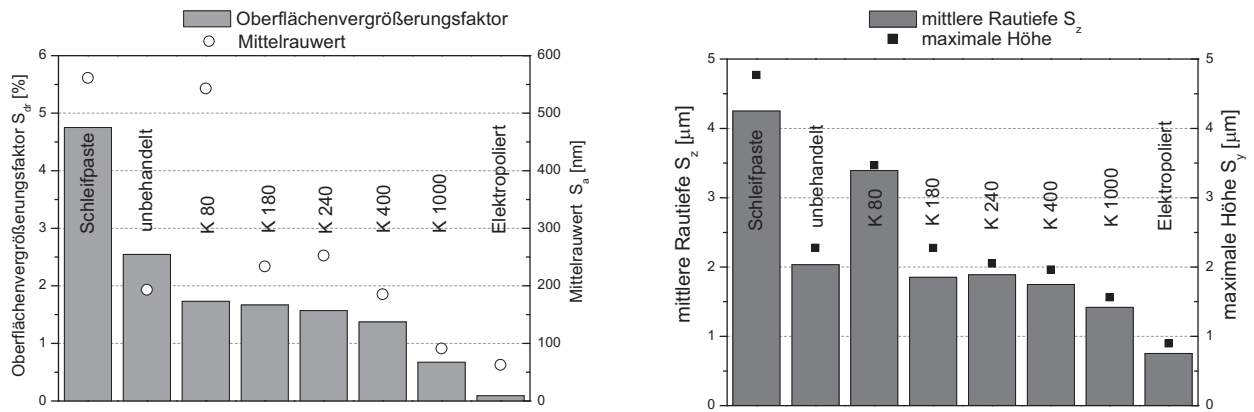


Abb. 4.17 Rauheitsparameter der strukturierten Edelstahlproben

Die heterogene Oberflächenstruktur beeinflusst aufgrund des Ausdehnungsverhaltens des Flüssigkeitstropfens die Messmethode der Oberflächenenergie. Abb. 4.18 zeigt die Oberflächenenergie der strukturierten Oberflächen im Vergleich zu den Ergebnissen mit Hilfe des Strukturansatzes von Wenzel [165].

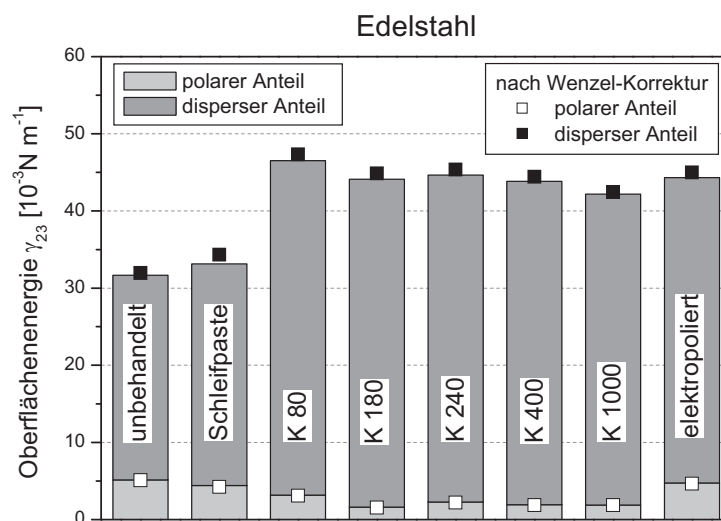


Abb. 4.18 Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel & Kaelble für strukturierte Edelstahlproben mit und ohne Wenzel-Korrektur der Kontaktwinkel

Der Einfluss der mechanischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung kann deutlich anhand erhöhter Oberflächenenergien identifiziert werden. Die Strukturierung mittels Schleifpaste muss gesondert behandelt werden, da nicht nur die Struktur sondern auch die Zusammensetzung der Grenzschicht aufgrund des Schleifmittels verändert ist. Die



#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Korrekturberechnung nach Wenzel ergibt keinen signifikanten Unterschied der Oberflächenenergie bei den hier untersuchten Kontaktwinkeln bzw. Oberflächenstrukturen.

Aufgrund der Veränderung der Oberflächenstruktur sind erhebliche Unterschiede in der Induktionszeit festgestellt worden, wie Abb. 4.19 zeigt. Die hier dargestellte Induktionszeit resultiert aus einer Mittelwertbildung der jeweiligen Versuchsreihe. Tendenziell ist eine erhöhte Induktionszeit mit reduzierter Rautiefe identifiziert worden. Bei gleichzeitig konstanter Oberflächenenergie der mechanisch modifizierten Oberflächen kann somit ein eindeutiger Einfluss der Oberflächenkontur auf die Induktionszeit festgestellt werden.

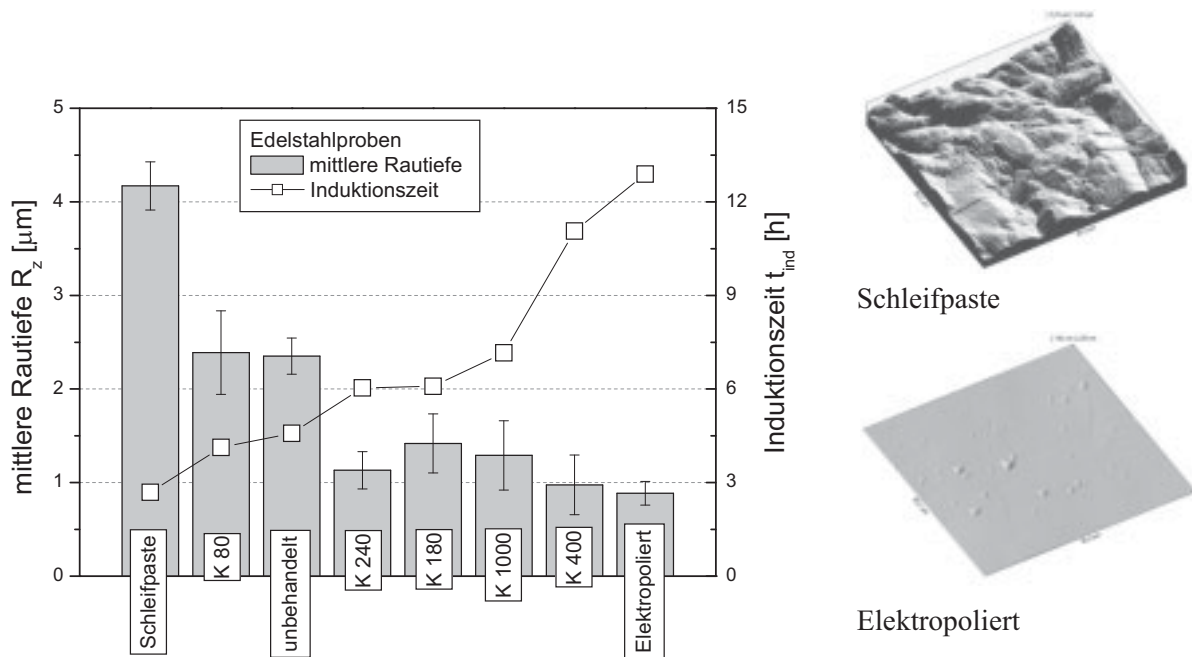


Abb. 4.19 Induktionszeit und mittlere Rautiefe der mechanisch behandelten Edelstahlproben, rechts AFM-Aufnahmen ausgewählter Proben

Betrachtet man eine Glättung der Oberfläche als Reduktion von energetisch günstigen Keimbildungsstellen [75], so sind diese experimentellen Befunde mit gängigen Theorien der heterogenen Keimbildung sowie des Kristallisationsfoulings konform. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind jedoch nur wenige, aufwendige Verfahren bekannt, Keimbildungsstellen zu identifizieren [91]. Es muss beachtet werden, dass hauptsächlich die Reduktion der Keimbildungsenthalpie durch Risse und Kanten die Induktionsphase beeinflussen kann. Hierbei spielt die Anzahl der Kontaktpartner der artfremden Oberfläche auf den sich bildenden Keim eine wesentliche Rolle. Die Größe des Keimes kann jedoch allein mittels Gl. 2.1 abgeschätzt und muss in Beziehung zu den ermittelten Topographiedaten gestellt werden. Da dieses Vorgehen nur durch starke Vereinfachungen bezüglich der Keimgröße

möglich ist, ist an dieser Stelle lediglich der Einfluss wesentlicher Rauheitsparameter auf die Induktionszeit untersucht worden.

Um die Erkenntnisse bezüglich der Oberflächentopographie zu verifizieren, sind Topographievariationen von Kupferproben unternommen worden. Die Kupferproben sind analog zu den Edelstahlproben mechanisch bzw. elektrochemisch behandelt und anschließend auf ihre Oberflächeneigenschaften hin untersucht worden [14]. Die Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenenergie, siehe Abb. 4.20, sind auf die mechanische Beanspruchung der Oberfläche zurückzuführen und können als äquivalent zu den Erkenntnissen der Edelstahlproben angesehen werden.

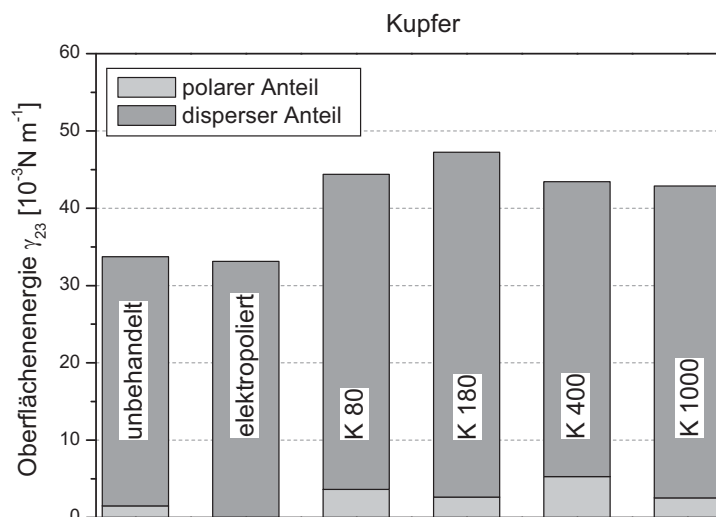


Abb. 4.20 Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel & Kaelble für strukturierte Kupferproben

Hinsichtlich des Einflusses der Rautiefe auf die Foulingneigung können die Ergebnisse der Edelstahlversuche nicht vollends bestätigt werden. Die mechanische Strukturierung hat keine hinreichend starke Verlängerung der Induktionszeit zur Folge und beeinflusst auch die Schichtwachstumsphase nicht signifikant, wie die in Abb. 4.21 dargestellten exemplarischen Foulingkurven zeigen. Hierdurch können keine verlässlichen Aussagen hinsichtlich der Oberflächenstruktureinwirkung auf das Foulingverhalten getätigt werden.

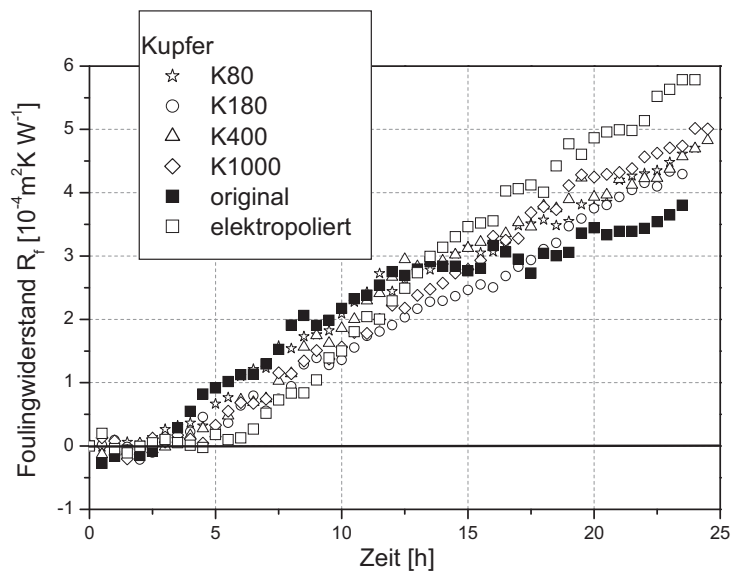


Abb. 4.21 Typische Foulingkurven mechanisch behandelter Kupferproben

Die Induktionszeit kann in Relation zur jeweiligen mittleren Rautiefe gesetzt werden, wie in Abb. 4.22 dargestellt. Hierbei lassen sich bei Einbeziehung der Ergebnisse aus Abb. 4.18 für Edelstahl vergleichbare Tendenzen erkennen. Die Reduktion der Rautiefe führt zu einer Verlängerung der Induktionszeit. Auffällig gegenüber den Resultaten bei Edelstahl ist jedoch der geringe Einfluss der Oberflächentopographie auf die Induktionszeit.

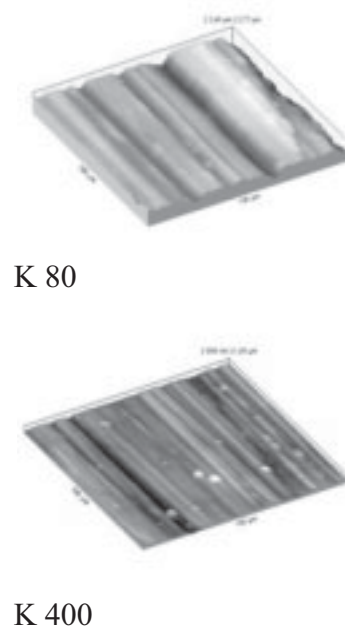
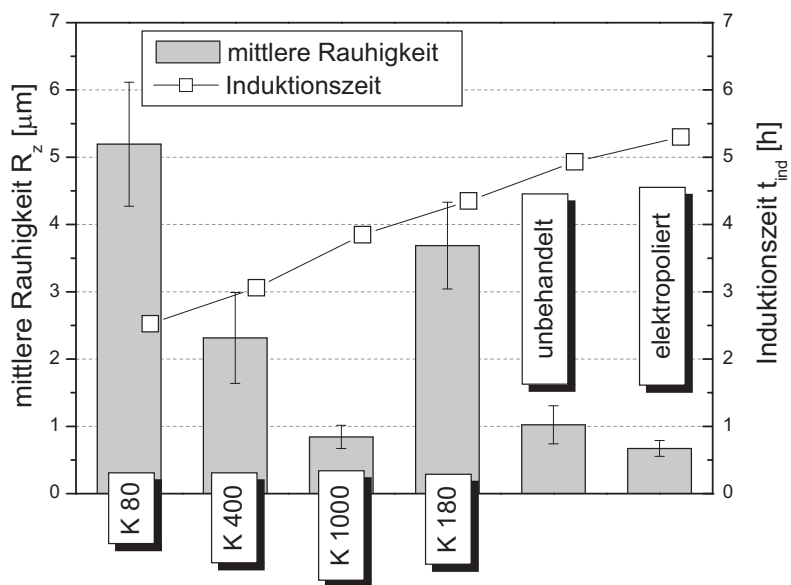


Abb. 4.22 Induktionszeit und mittlere Rautiefe der mechanisch behandelten Kupferproben, rechts AFM-Aufnahmen ausgewählter Proben

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Werden die Ergebnisse der AFM-Wachstumsmessung der untersuchten Materialien miteinander verglichen, so zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Wachstum von  $\text{CaSO}_4$ -Kristallen und der Induktionszeit. Das Keimwachstum auf Kupfersubstraten scheint im Vergleich zu Edelstahl bei der Messung mittels Rasterkraftmikroskop im Anfangsstadium mit höherer Geschwindigkeit abzulaufen. Wird die Anzahl der Keimbildungsstellen als proportional zur mittleren Rautiefe  $R_z$  sowie das Wachstum bezogen auf das Volumen als konstant angenommen, müssten Kupferproben mit gleicher Anzahl an energetisch günstigen Keimbildungsstellen eine geringere Induktionszeit als vergleichbare Edelstahlproben aufweisen. Der direkte Vergleich der Topographievariationen in Abb. 4.23 bestätigt diese Annahme.

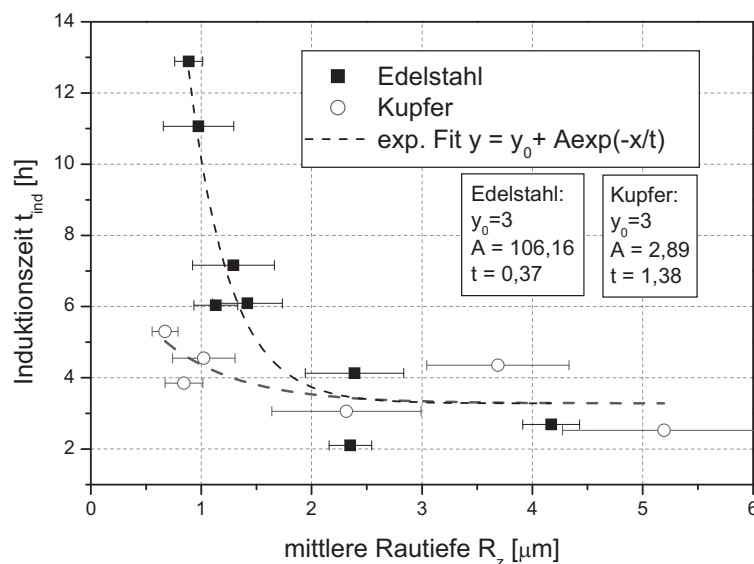


Abb. 4.23 Induktionszeit in Abhängigkeit der mittleren Rautiefe  $R_z$  für Edelstahl und Kupfer

Um neben dem Einfluss der Rautiefe auch den Einfluss energetischer Modifikationen zu untersuchen, sind Edelstahlproben strukturiert und anschließend mittels PA-CVD beschichtet worden. Zur Validierung der Annahmen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Rautiefe, Wachstumsgeschwindigkeit und Induktionszeit sind die Beschichtungen SICON<sup>®</sup> (schnelles Wachstum) und DLC (langsames Wachstum) gewählt worden. Tendenziell bestätigen die in Abb. 4.24 für die Foulingversuche mit DLC als auch die in Abb. 4.25 für Versuche mit SICON<sup>®</sup> und DLC dargestellten Ergebnisse die Hypothese des Oberflächeneinflusses.

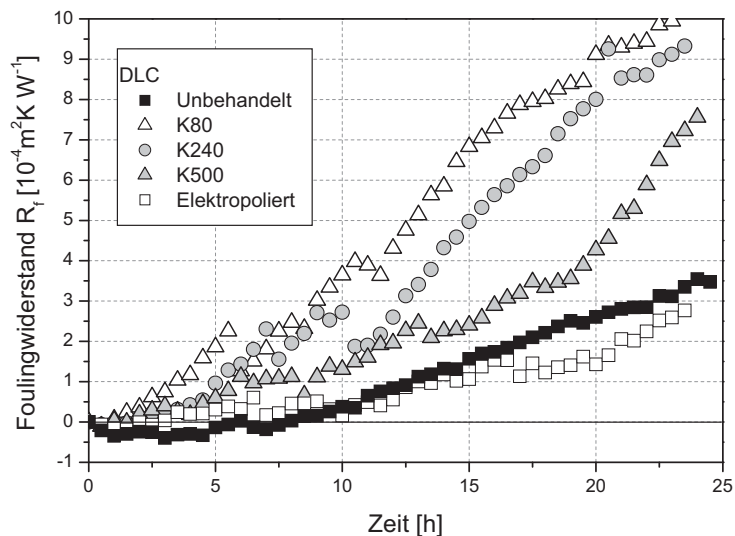


Abb. 4.24 Foulingkurven der mechanisch modifizierten DLC-Beschichtungen

Aufgrund der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit von Calciumsulfat auf DLC-Oberflächen gegenüber SICON<sup>®</sup>-Oberflächen hat eine mechanische Modifikation einhergehend mit einer Reduktion der Keimbildungsstellen auf DLC Auswirkungen auf die Induktionszeit, während der Einfluss der Rauheit bei SICON<sup>®</sup> nicht signifikant erscheint [52]. Durch die Auswahl der Beschichtungen DLC und SICON<sup>®</sup> und der bei konstanten Versuchsbedingungen erzielten Induktionszeiten ist neben dem Einfluss der Topographie der Oberflächeneinfluss eindeutig identifiziert worden.

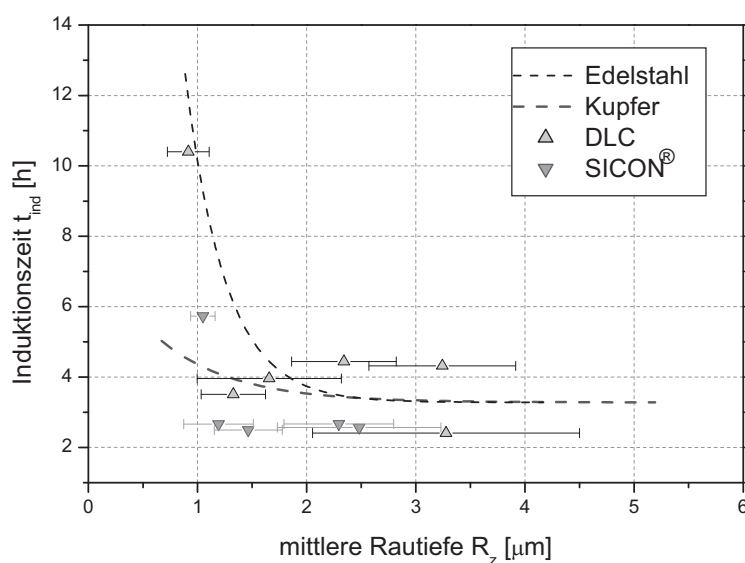


Abb. 4.25 Foulingkurven der mechanisch modifizierten SICON<sup>®</sup>-Beschichtungen

Es ist gelungen, durch eine Reduktion der Rautiefe der Oberflächen unabhängig von deren Zusammensetzung die Induktionszeit zu verlängern. Unterschiedliche Induktionszeiten bei konstanter mittlerer Rautiefe  $R_z$  resultieren einerseits aus der Auswahl der Rauheitskenngröße, andererseits aus dem durch AFM- und REM-Aufnahmen identifizierten Einfluss der Oberfläche auf die Kristallbildung. Der energetische Einfluss der Oberfläche soll im Folgenden durch die Nutzung unterschiedlicher Beschichtungen bei konstanten Oberflächentopographien intensiver betrachtet werden.

### 4.3.3 Einfluss der Beschichtung

Neben der mechanischen Modifikation der Oberfläche, die stets sowohl eine topographische als auch eine energetische Änderung der Grenzfläche zur Folge hat, ist die Oberflächenenergie mittels konturnaher Beschichtung bei annähernd konstanter Topographie gezielt variiert worden.

Wie bereits in Kap. 4.1.1 und Kap. 4.1.2 dargestellt, erzeugen die in dieser Arbeit eingesetzten Beschichtungen einen reproduzierbaren Einfluss auf die Oberfläche. Die Kontur des Substrates wird in einer Höhe von  $3\mu\text{m}$  relativ genau abgebildet, wobei es zu einer leichten Reduktion scharfer Kanten kommt, was hauptsächlich durch die Kennwerte  $R_a$  sowie  $S_{dr}$  quantifiziert werden kann. Durch die Beschichtung wird somit der integrale Anteil der Oberflächenenergie variiert, wobei der Einfluss auf die Heterogenität der Rautiefe vernachlässigbar ist. Eine Schichtdicke von  $3\mu\text{m}$  ist anhand von Schichtdickenvariationen als Optimum hinsichtlich seiner Herstellungskosten und Nutzen bezüglich der Induktionszeitverlängerung identifiziert worden [164]. Neben der energetischen Variation ist an dieser Stelle auch das Elektropolieren (im folgendem mit EP abgekürzt) betrachtet worden, da diese Modifikation der Oberfläche bereits in der Industrie etabliert und kostengünstiger ist. Als Referenz dienen Foulingversuche des nicht beschichteten Substrates Edelstahl.

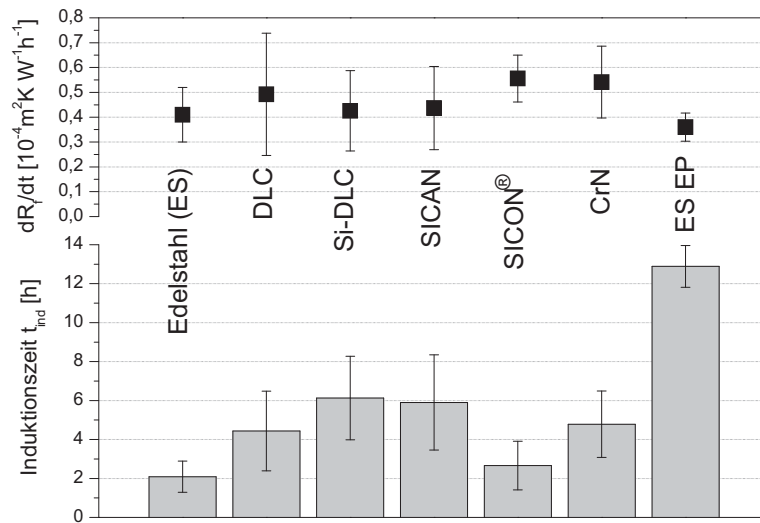


Abb. 4.26 Induktionszeit und Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase bei verschiedenen Beschichtungen

Abb. 4.26 zeigt die aus den Foulingversuchen ermittelten Induktionszeiten und Steigungen der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase der eingesetzten Beschichtungen. Im Vergleich zu den als Referenzsystem geltenden Edelstahlversuchen führen Beschichtungen bei analogen Versuchsbedingungen zu teilweise deutlich verlängerten Induktionszeiten, wie in Tab. 4.2 zu erkennen ist.

Tab. 4.2 Zusammenfassung der diskontinuierlichen Foulingversuche unterschiedlicher Beschichtungen

	Induktionszeit [h]	Standardabweichung [h]	Steigung der Foulingkurve [ $10^{-4} m^2 K W^{-1} h^{-1}$ ]	Standardabweichung [ $10^{-4} m^2 K W^{-1} h^{-1}$ ]
<b>Edelstahl (ES)</b>	2,09	0,8	0,41	0,11
<b>DLC</b>	4,44	2,04	0,49	0,25
<b>Si-DLC</b>	6,13	2,14	0,43	0,16
<b>SICAN</b>	5,9	2,45	0,44	0,17
<b>SICON®</b>	2,67	1,25	0,56	0,09
<b>CrN</b>	4,78	1,71	0,54	0,14
<b>ES EP</b>	12,89	1,08	0,36	0,06

Werden die Ergebnisse der Foulingversuche mit den bisherigen Informationen bezüglich der Oberflächeneigenschaften in Verbindung gebracht, so lassen sich Parallelen hinsichtlich der

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Steigung der Foulingkurve und des Wachstums von  $\text{CaSO}_4$  auf den jeweiligen Beschichtungen aufzeigen. Während die Oberflächen SICON<sup>®</sup> und CrN, auf denen sich ein beschleunigtes Kristallwachstum feststellen lässt, eine hohe Steigung aufweisen, zeigen die weiteren DLC-basierten Beschichtungen keine signifikante Änderung bezüglich der Steigung gegenüber Edelstahl. Dies resultiert aus dem abnehmenden Einfluss der Oberflächen auf das Kristallwachstum. Bei einer Reduktion der Rautiefen durch das Elektropolieren wird sowohl die Induktionszeit als auch die Schichtwachstumsphase signifikant beeinflusst.

Die Kristallbildung auf einer artfremden Oberfläche ist bezüglich Bildung und Abtragung ein stochastisches Problem, was gerade im Hinblick auf die Standardabweichungen der Induktionszeit deutlich wird. Bei konstanten Prozessbedingungen (Übersättigung, Wärmestromdichte, Bulktemperatur, Schubspannung) sowie annähernd konstanten Oberflächentopographien neigen beschichtete Proben zu deutlich höheren Schwankungen hinsichtlich der Induktionszeit als vergleichbare Edelstahlproben.

Die gezielte energetische Änderung der Oberfläche durch die Beschichtung sollte zu einem reproduzierbaren Einfluss der Oberflächenenergie auf die Induktionszeit führen. In Abb. 4.27 sind die Induktionszeit und die mittlere Oberflächenenergie der verwendeten Beschichtungen in der Reihenfolge höherer Induktionszeiten dargestellt.

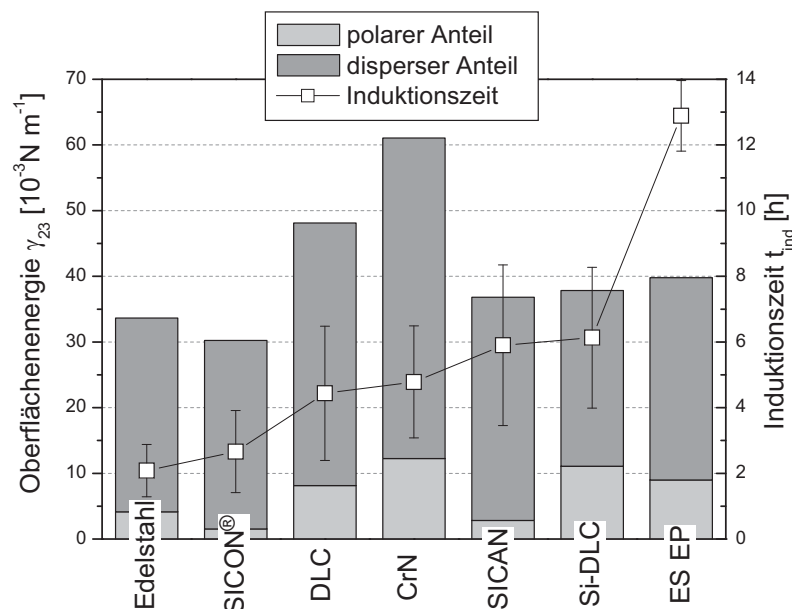


Abb. 4.27 Induktionszeit und Oberflächenenergie der untersuchten Beschichtungen



Es lassen sich jedoch keine direkten Einflüsse der Gesamtoberflächenenergie erkennen. Auch der Einfluss des polaren Anteils der Oberflächenenergie, der bei anderen Stoffsystemen Auswirkungen auf die Induktionszeit zeigt [7, 123, 131], hat nur einen geringen Einfluss auf die Länge der Induktionsphase. Direkte Beziehungen zwischen der Schichtzusammensetzung und der Induktionszeit konnten bei einer gezielten Variation des Siliziumgehaltes in der DLC-Matrix nicht verifiziert werden [140, 164]. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass geringe Siliziumgehalte in den Schichten nicht reproduzierbar sind. Eine mögliche Erklärung basierend auf Alterungsvorgängen innerhalb der Schicht wird in Kap. 4.5 diskutiert.

Der Einfluss der energetischen Modifikation auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling ist eindeutig identifiziert worden. Hierbei kann mit hinreichender Genauigkeit sowohl die „removal rate“ aufgrund der geringen Schubspannung als auch der Einfluss der Oberflächentopographie durch Verwendung eines konturnahen Beschichtungsverfahrens vernachlässigt werden. Die Oberflächenenergie ist hierbei jedoch kein ausreichendes Kriterium, um die energetischen Einflüsse auf die Kristallisation zu beschreiben.

### 4.3.4 Einfluss des Zetapotentials

Der Einfluss des Zetapotentials auf das Kristallisationsfouling ist anhand des Stoffsystems  $\text{CaSO}_4$  aus dem Mischsystem  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf Edelstahloberflächen untersucht worden. Das Zetapotential wird durch Titration von  $\text{NaOH}$  und  $\text{HCl}$  aufgrund der daraus resultierenden Änderung des pH-Wertes variiert. Durch die Konstanz des Sättigungsindizes im untersuchten pH-Bereich, der in Abb. 4.28 dargestellt ist, resultiert eine Änderung des Foulingverlaufes fluidseitig einzig aus einer energetischen Änderung der Grenzfläche.

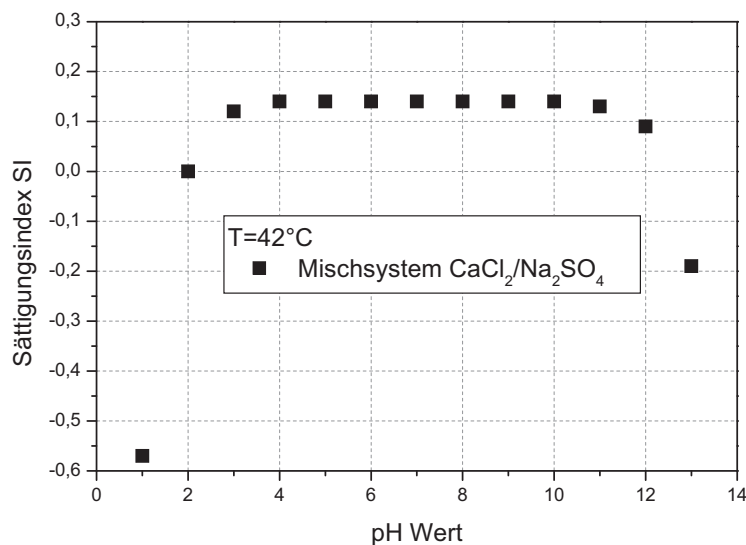


Abb. 4.28 Mittels Phreeqc [121] berechneter Sättigungsindex von  $\text{CaSO}_4$  aus einem Mischsystem  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Obwohl, wie in Kap. 4.3.3 beschrieben, kein direkter Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie der wärmeübertragenden Fläche und der Induktionszeit hergestellt werden kann, muss die Änderung der energetischen Eigenschaften der Oberfläche resultierend aus der Variation des Mediums bezüglich des pH-Wertes betrachtet werden. Durch den Wechsel zwischen basischem und saurem Niveau kommt es zu einer Änderung der Interaktionen auf der Oberfläche und so zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche. Um diese Einflüsse messtechnisch zu erfassen, sind Edelstahlproben jeweils 24h in dem zu untersuchenden Medium gelagert und anschließend auf ihre Oberflächenenergie hin untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4.29 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass sich die Oberflächenenergie mit steigendem pH-Wert erhöht.

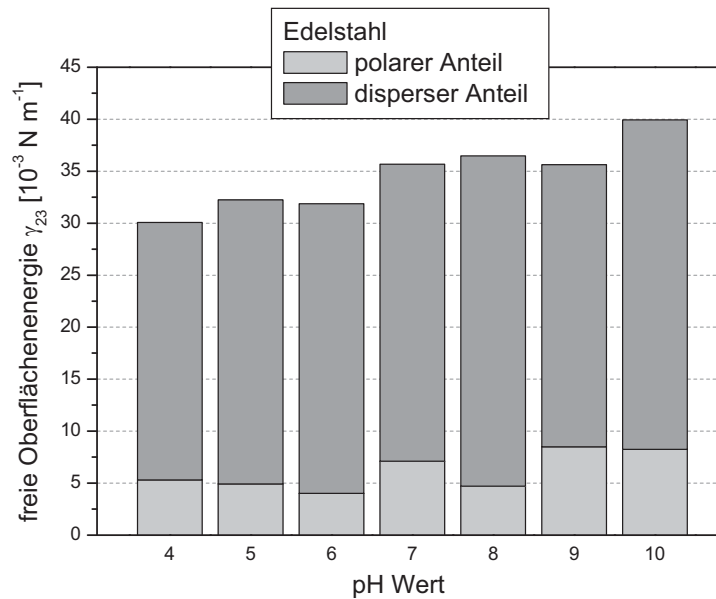


Abb. 4.29 Oberflächenenergie von Edelstahl nach 24h Lagerung bei unterschiedlichen pH-Werten

Oberflächenenergie und Zetapotential sind beides energetische Grenzflächeneigenschaften. Hierbei ist nicht bekannt, ob und in welchem Maße es zu einer gegenseitigen Beeinflussung kommt. Entscheidend für beide Messverfahren ist jedoch die Betrachtung der realen Grenzfläche. Während im wässrigen Milieu die Messung stark von der Adsorptionswirkung der Oberfläche abhängig ist, wird die Messung der Tropfenkontur sowohl von Interaktionen zwischen Flüssigkeit und Grenzfläche als auch vom Zustand dieser entscheidend beeinflusst. Neben Alterungserscheinungen können Oberflächenreaktionen das Messverfahren empfindlich stören. Messungen des Zetapotentials von Kohlenstoffpartikeln zeigen eine starke Abhängigkeit des Potentialverlaufes von der vorher verwendeten Reinigungslösung [167]. Ausgehend von starken Vereinfachungen kann die Oberflächenenergie als Maß für die van der Waals-Kräfte angesehen werden [163], während das Zetapotential die elektrostatischen Kräfte widerspiegelt. Nach der DLVO-Theorie (Erläuterung u.a. in [65]) ergeben sich die resultierenden Kräfte durch eine Summation, wobei am isoelektrischen Punkt (IEP) einzig die van der Waals-Kräfte wirken.

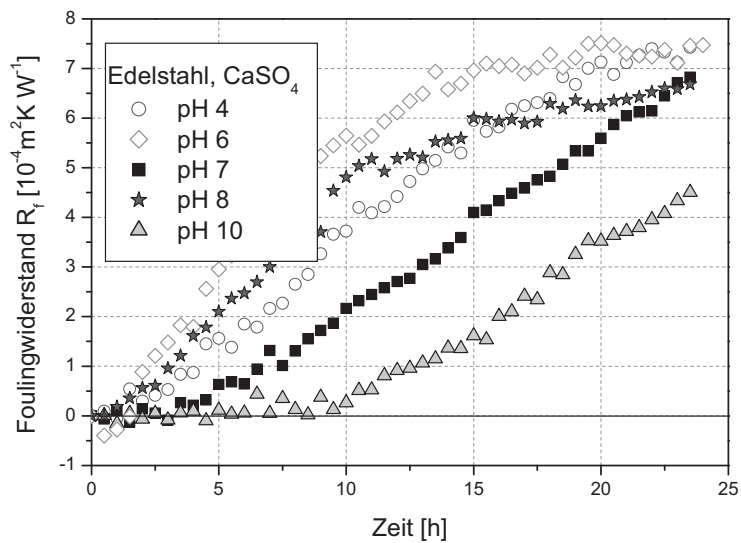


Abb. 4.30 Foulingverlauf von Edelmetallproben bei unterschiedlichen pH-Werten

Abb. 4.30 zeigt exemplarische Foulingkurven von Edelmetallsubstraten bei der Variation des pH-Wertes. Die sich daraus ergebenden Induktionszeiten werden in Abb. 4.31 mit den Ergebnissen der Zetapotentialmessung verglichen.

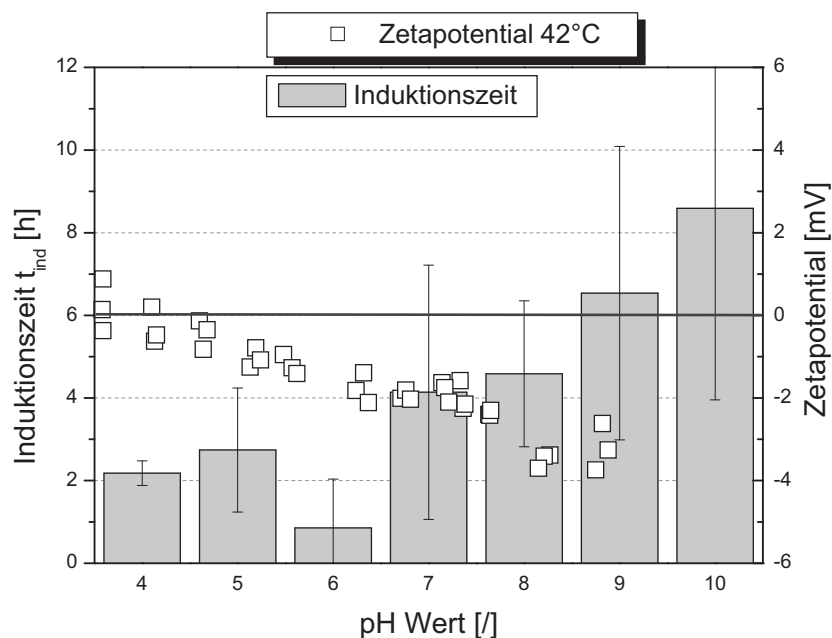


Abb. 4.31 Vergleich der Induktionszeit und des Zetapotentials von Edelmetall bei unterschiedlichen pH-Werten

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Wie in Abb. 4.31 zu erkennen, liegt der IEP bei Versuchen mit Edelstahlpartikeln bei einem pH-Wert von 4,5. Abgebildet sind die Ergebnisse der Zetapotentialmessung bei 42°C und 0,025mol/l CaSO<sub>4</sub>, was den Versuchsbedingungen im Bulk entspricht. Aufgrund der hohen Ionenkonzentration ist der Betrag des Zetapotential resultierend aus der Stauchung der Doppelschicht niedrig.

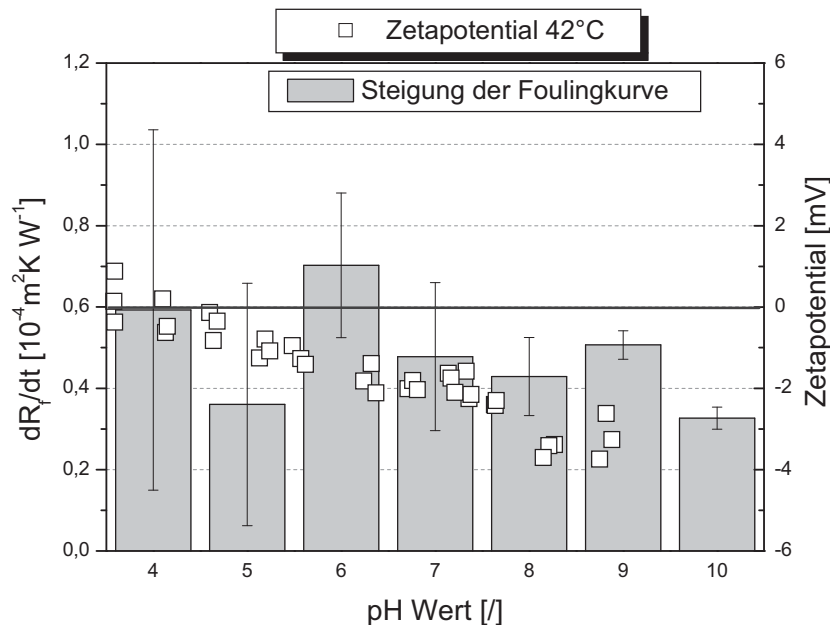


Abb. 4.32 Vergleich der Steigung innerhalb der Schichtwachstumsphase und des Zetapotentials von Edelstahl bei unterschiedlichen pH-Werten

Abb. 4.32 zeigt die Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase sowie das Zetapotential als Funktion des pH-Wertes. Durch die Schwankungsbreite der Standardabweichung kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen pH-Wert und Steigung der Foulingkurve hergestellt werden. Während tendenziell Zusammenhänge zur gemessenen Induktionszeit deutlich in Abb. 4.31 erkennbar sind, scheint der pH-Wert keinen Einfluss auf die Schichtwachstumsphase zu haben.

Die Gegenüberstellung unterschiedlicher Messmethoden (elektrophoretische Mobilität vs. Strömungspotential) zeigt vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Potentialverlaufs und des IEP (4,5 vs. 5,5). Die Induktionszeit der Foulingversuche auf Edelstahl erreicht ein Minimum bei einem pH-Wert von 6, also nahe des mittels Strömungspotential festgestellten IEP. An diesem Punkt wirken nur noch attraktive van der Waals-Kräfte, während die elektrostatische Abstoßung vernachlässigbar ist. Hierdurch kann es zu einem Einfluss auf den Stoffstrom der Ionen kommen, der jedoch aufgrund der Unsicherheit des Messverfahrens nicht exakt

verifizierbar ist. Einflüsse des pH-Wertes auf andere Foulingmechanismen, beispielweise Partikelfouling, sind bekannt [171] und mit Messungen des Zetapotentials zugänglich.

Aufgrund der Prozessbedingungen im Bulk bei moderaten Übersättigungen in Wandnähe kann eine homogene Kristallisation vernachlässigt werden. Zieht man jedoch diese Möglichkeit sowie eine sekundäre Kristallisation in Betracht, muss die Interaktion zwischen Kristall und wärmeübertragender Wand berücksichtigt werden. Hierzu sind Potentialverläufe von mechanisch zerkleinerten Calciumsulfatkristallen aufgenommen und der isoelektrische Punkt bei analogen Versuchsbedingungen abgeschätzt worden. Dieser liegt bei einem pH-Wert von 4. Dies führt bei der Betrachtung der Interaktion zwischen dem Kristall und der Edelstahloberfläche zu einem Maximum der attraktiven Kräfte beim pH-Wert von 4, so dass die Ablagerungsrate maximal werden kann. Messungen im Bereich der homogenen Kristallisation von  $\text{CaSO}_4$  [144] deuten auf ein maximales Wachstum bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 4,6 hin sowie auf eine Verlängerung der Induktionszeit der homogenen Kristallisation bei höheren pH-Werten [135]. Bemerkenswert bei den Messungen von Schierholz [135] sind Versuche, bei denen der pH-Wert nach der Induktionszeit geändert worden ist. Dies hat keinen Effekt auf die Kristallisationsrate und ist somit einzig von der vorgelagerten Induktionsphase abhängig.

Die Messung des ZP von Kristallen in wässrigen Lösungen ist jedoch aufgrund der Interaktion von Kristall und Lösung sowie der erhöhten Ionendichte in Partikelnähe schwierig. Auch Literaturdaten kristalliner Systeme sind entweder durch fehlende Versuchsbeschreibungen nicht eindeutig oder weisen starke Schwankungen auf [102].

Die vorliegenden Ergebnisse lassen einen Einfluss des Zetapotentials auf das Kristallisationsfouling vermuten, ohne jedoch eindeutige Rückschlüsse auf das Maß der Beeinflussung zuzulassen. Durch einen erhöhten Zetapotentialbetrag scheinen die Keimbildung und das anfängliche Wachstum verringert zu sein, ohne dass weitere Einflussfaktoren, beispielsweise die Oberflächenenergie der Probe, auszuschließen sind. Messungen der Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase zeigen keinen Einfluss des pH-Wertes auf die Kristallisation.

#### 4.4 Foulinguntersuchungen mit Strömungseinfluss

Foulinguntersuchungen mit Strömungseinfluss sind mit der in Kap. 3.1 beschriebenen kontinuierlichen Strömungsanlage mit dem Salzsystem Calciumnitrat-Tetrahydrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{xH}_2\text{O}$ ) und Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) durchgeführt worden, um den Einfluss auf die „removal rate“ zu untersuchen. Die in der angegebenen Reynoldszahl enthaltenen Stoffdaten sind für die mittlere Fluidtemperatur bestimmt worden.

##### 4.4.1 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Materialien

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten auf die Induktionszeit und die Schichtwachstumsphase sind Experimente mit Strömungsgeschwindigkeiten von 0,05m/s und 0,15m/s durchgeführt worden. Die hierbei erzielten Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit dienen als Hinweis für erweiterte Einsatzgebiete beschichteter Wärmeübertragungsflächen in industriellen Anwendungen. Durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit wird zum Einen der Stofftransport der Ionen zur wärmeübertragenden Fläche verbessert. Zum Anderen wirken gleichzeitig vermehrt Schubspannungskräfte, die einen Abtrag der gebildeten Kristallschicht begünstigen.

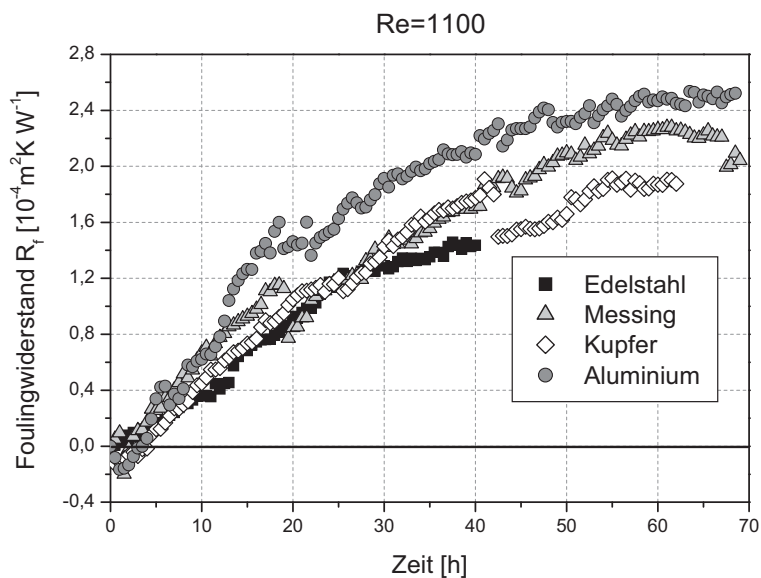


Abb. 4.33 Foulingkurven unterschiedlicher Wärmeübertragermaterialien bei  $Re=1100$  ( $\text{CaSO}_4$ ) [30]

Bei niedriger Reynoldszahl ( $Re = 1100$ ) zeigt sich kein Unterschied hinsichtlich der Induktionszeit wie auch der Steigung der Foulingkurve bezüglich der untersuchten Materialien [30], wie in Abb. 4.33 dargestellt. Die Induktionszeit kann materialübergreifend

mit ca. 3h angegeben werden. Die Heterogenität der Oberflächen bezüglich Topographie und Oberflächenenergie ist gegenüber der Haftkraft der Kristalle vernachlässigbar. Bei einer Erhöhung der Reynoldszahl auf 3100, was gleichzeitig zu einem Wechsel des Strömungsregimes hin zur Turbulenz führt, kommt es zu einer moderaten Verlängerung der Induktionszeit der untersuchten Materialien, wie in Abb. 4.34 dargestellt. Messing kann aufgrund der geringen Rautiefe die längste Induktionszeit vorweisen. Die Oberflächeneigenschaften von Aluminium sind aufgrund der starken Reaktionen zwischen Aluminium und der Calciumsulfatlösung während des Versuches als nicht konstant anzusehen, was einerseits zu geringen Foulingwiderständen, andererseits zu Verschleißerscheinungen an der Oberfläche führt.

Im Vergleich zu den Versuchen bei niedriger Geschwindigkeit zeigt sich allgemein eine Reduktion der Steigung der Foulingkurve sowie ein erhöhter Einfluss der Oberfläche auf den Foulingverlauf.

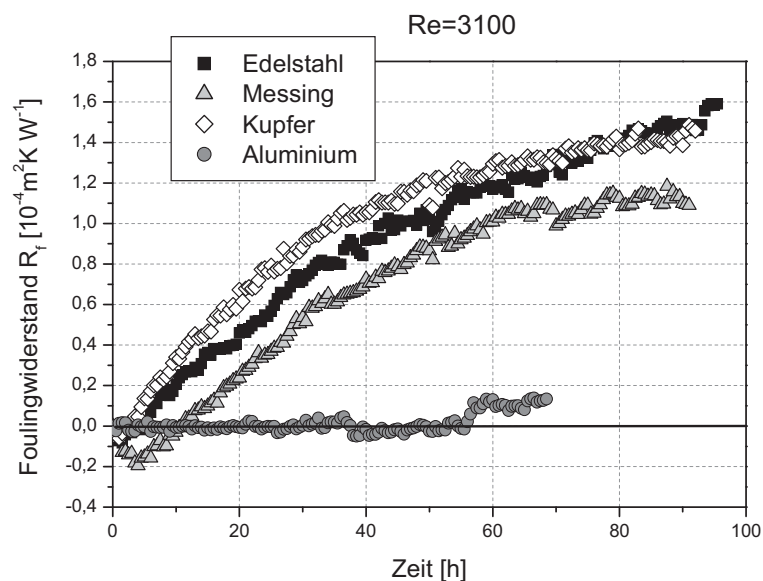


Abb. 4.34 Foulingkurven unterschiedlicher Wärmeübertragermaterialien bei  $Re=3100$  ( $\text{CaSO}_4$ ) [30]

#### 4.4.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Beschichtungen

Durch die in Kap. 4.1.1 beschriebene Reduktion der Einflussfaktoren auf den energetischen Part kann der Oberflächeneinfluss der beschichteten Proben direkt quantifiziert werden. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von  $0,05 \text{ m/s}$ , wie in Abb. 4.35 dargestellt, zeigen sich signifikante Abweichungen der Foulingverläufe gegenüber dem Referenzsystem Edelstahl. Sowohl die Induktions- als auch die Schichtwachstumsphase deuten einen starken Einfluss



#### 4. Experimentelle Ergebnisse

der Oberflächenmodifikation an. Hierbei muss sowohl die unterschiedliche Kristallbildung, wie sie in Kap. 4.2.2 beschrieben ist, als auch die mit der Beschichtung einhergehende Änderung der Haftbedingungen berücksichtigt werden. Während sich die beiden als kristallisationsfördernd identifizierten Oberflächen Chromnitrit (CrN) und SICON<sup>®</sup> konträr verhalten, weisen die siliziumdotierten DLC-Schichten einen relativ einheitlichen Foulingverlauf auf. Die Ungleichheit der Proben CrN und SICON<sup>®</sup> resultiert aus unterschiedlichen Haftbedingungen der CaSO<sub>4</sub>-Kristalle auf den jeweiligen Oberflächen. Während die Haftkräfte auf SICON<sup>®</sup> niedrig sind und so die „removal rate“ auch schon bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten begünstigt wird, zeigt CrN eine stärker ausgeprägte Haftfestigkeit gegenüber CaSO<sub>4</sub>. Die siliziumdotierten Beschichtungen Si-DLC und SICAN sowie die reine DLC-Schicht weisen gegenüber Edelstahl eine erhöhte Induktionszeit, eine niedrigere Steigung innerhalb der Schichtwachstumsphase sowie im Falle von SICON<sup>®</sup> und SICAN einen ausgeprägten Sägezahnverlauf auf.

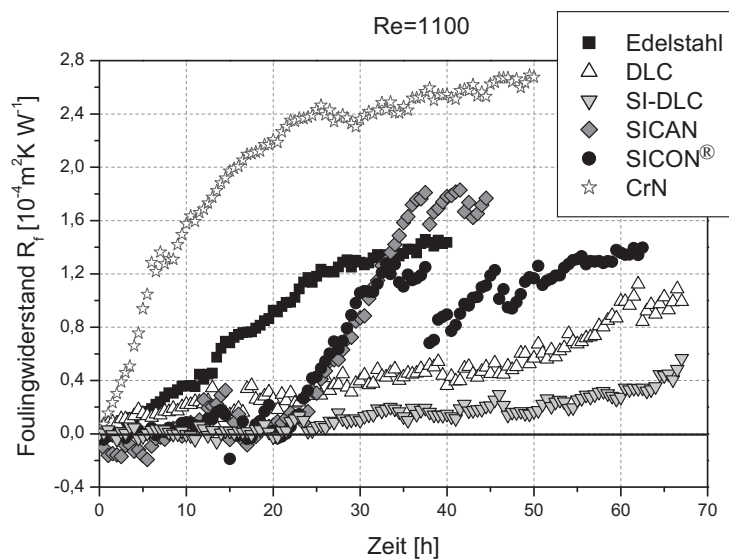


Abb. 4.35 Foulingkurven unterschiedlicher Beschichtungen bei  $Re=1100$  (CaSO<sub>4</sub>) [30]

Wird die Strömungsgeschwindigkeit um den Faktor drei erhöht ( $w = 0,15 \text{ m/s}$ ), so ergeben sich Foulingverläufe nach Abb. 4.36. Während sich die Induktionszeit des Referenzsystems Edelstahl von 3h auf ca. 5h erhöht, verzeichnen die übrigen untersuchten Beschichtungen eine verstärkte Abhängigkeit der Induktionszeit als auch der Steigung innerhalb der Schichtwachstumsphase von der Strömungsgeschwindigkeit. Bei Versuchen mit CrN kann durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit die Induktionszeit aufgrund der hohen Keimbildungsrate nicht merklich verlängert werden. Die Steigung der Foulingkurve reduziert

sich jedoch signifikant, obwohl die Haftfestigkeit von Calciumsulfat auf CrN stärker ausgeprägt ist als bei siliziumdotierten Beschichtungen.

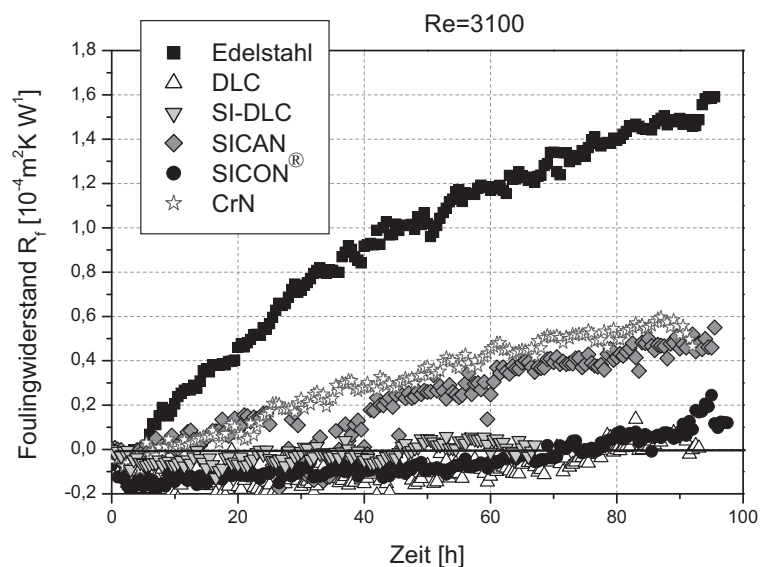


Abb. 4.36 Foulingkurven unterschiedlicher Beschichtungen bei  $Re=3100$  ( $\text{CaSO}_4$ ) [30]

Vergleichend zeigt sich, dass alle Beschichtungen von der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit durch eine Reduktion der Steigung der Foulingkurve stärker profitieren als das Referenzsystem. Zusätzlich resultiert aus der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit eine Verlängerung der Induktionszeit, was im Falle der Beschichtungen SICON® und DLC im Folgenden näher erläutert wird.

In Kap. 4.2.2 ist der Einfluss der unterschiedlichen Beschichtungen auf die Kristallbildung im Anfangsstadium beschrieben worden. Durch die zusätzliche Betrachtung der Haftfestigkeit, die mit der Oberflächenenergie abschätzbar ist [33, 117], können optimierte Oberflächen für die Foulingminderung identifiziert werden. Während bei diskontinuierlichen Versuchen die DLC-Beschichtung aufgrund eines langsameren Kristallwachstums Vorteile bezüglich der Induktionszeit gegenüber SICON® besitzt, egalisieren sich diese Vorteile in durchströmten Systemen. Da SICON® eine geringe Haftkraft gegenüber den sich bildenden  $\text{CaSO}_4$ -Kristallen aufweist, resultiert die erhöhte Kristallisationsgeschwindigkeit bei SICON® in vermehrten Angriffspunkten gegenüber der strömungsinduzierten Schubspannung. Aufgrund der geringen Haftkräfte kommt es so zu einem verstärkten Abtrag der Kristalle, was zu einer sehr langen Induktionszeit von mehr als 70h führt. Die nicht modifizierte DLC-Schicht hingegen zeigt aufgrund ihrer reduzierten Keimbildungsneigung schon bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten foulingmindernde Eigenschaften. Die Induktionszeit kann so

auch für durchströmte Systeme bei bis zu 80h liegen. Insgesamt profitieren die Beschichtungen wesentlich deutlicher von erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten als unbeschichtete Wärmeübertragermaterialien. Durch die Induktionszeitverlängerung um den Faktor größer zehn können Beschichtungen unter bestimmten Rahmenbedingungen ihre erhöhten Investitionskosten im Vergleich zu nicht modifizierten Oberflächen durch reduzierte Betriebskosten systemabhängig ausgleichen.

#### 4.4.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlich topographisch und energetisch modifizierten Oberflächen

Zur Verifizierung der in Kap. 4.3.2 gezeigten Ergebnisse ohne Strömungseinfluss, die eine Abhängigkeit der Induktionszeit von der mechanisch behandelten Oberfläche und deren Rautiefen identifizieren, sind kontinuierliche Versuche mit ausgewählten Oberflächen unternommen worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4.37 zusammengefasst.

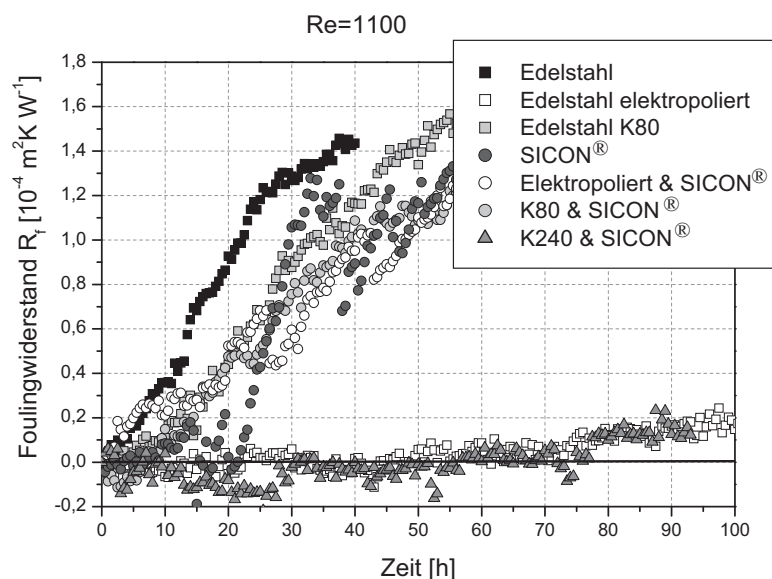


Abb. 4.37 Foulingkurven unterschiedlicher mechanisch und energetisch modifizierter Oberflächen bei  $Re=1100$  ( $\text{CaSO}_4$ ) [52]

Hierbei zeigt sich ein uneinheitliches Bild bezüglich des Einflusses der Rauigkeit. Während bei Edelstahlproben eine höhere Rautiefe zu keiner signifikanten Änderung des Foulingverlaufes führt, scheint einzig die mittels 240er Körnung angeraute und anschließend beschichtete SICON®-Oberfläche eine Reduktion der Foulingneigung zu bewirken. Foulingversuche bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie in Abb. 4.38 dargestellt

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

sind, zeigen bei Edelstahl eine Verlängerung der Induktionszeit bei elektropolierten Oberflächen. Bei der mit der Antihafbeschichtung modifizierten Oberfläche SICON<sup>®</sup> ergibt sich rauheitsunabhängig eine stark verlängerte Induktionsphase. Hierbei reduziert sich der Einfluss der Rauigkeit und die damit verbundenen Keimbildungsstellen aufgrund der geringen Haftkräfte, die zwischen Kristall und Oberfläche wirken. Der topographische Einfluss auf die Keimbildungshäufigkeit wird von der erhöhten Abtragsrate gänzlich egalisiert.

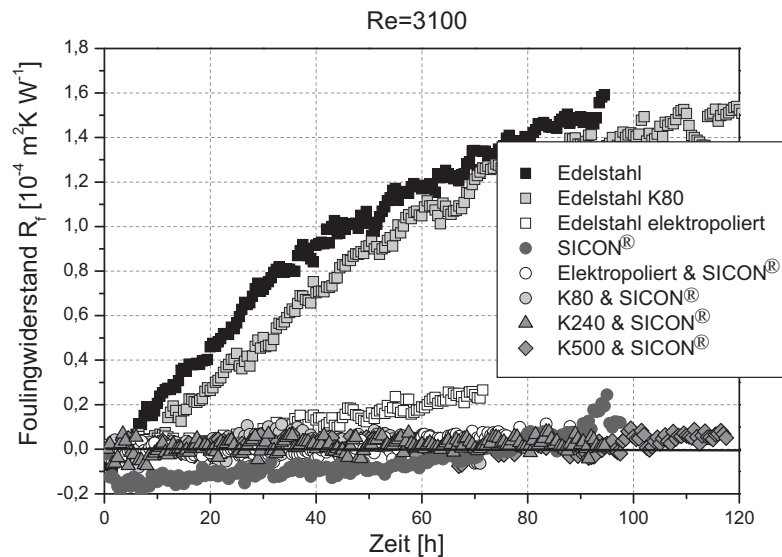


Abb. 4.38 Foulingkurven unterschiedlicher mechanisch und energetisch modifizierter Oberflächen bei  $Re=3100$  ( $\text{CaSO}_4$ ) [52]

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass eine mechanische Vorbehandlung bei haftmindernden Schichten nicht effektiv ist, sobald innerhalb des Systems eine kritische Reynoldszahl herrscht, bei der die Schubspannung die Haftkräfte Kristall/Oberfläche überwindet. Bei Vernachlässigung der Erkenntnisse aus Kap. 4.2.2, also dem Einfluss der Oberflächen auf das anfängliche Kristallwachstum, sollten unterschiedliche Oberflächen abhängig von den Hafteigenschaften der sich bildenden Kristalle bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten eine stark verlängerte Induktionsphase aufweisen. Bei homogenen Oberflächen sollten diese Eigenschaften korrelierbar sein, da sobald die Schubspannung die Haftkräfte übersteigt, der Kristall von der Oberfläche abgelöst werden müsste. Die Bestimmung der realen Haftkräfte ist ohne weiteres jedoch nicht möglich, da eine Modellkristallisation mit einer realen Foulingschicht aufgrund unterschiedlicher Kristallformen und -vernetzungen nicht vergleichbar ist [64, 66]. Screeningversuche mit dem Modellsystem  $\text{CaSO}_4-2\text{H}_2\text{O}$  zeigen eine Abhängigkeit der mittleren Haftkraft von der beschichteten Oberfläche [49]. Hierbei steigt die mittlere Haftkraft der kristallinen

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Modellkörper von SICON<sup>®</sup> über CrN bis hin zu Edelstahl. Die Haftfestigkeit der siliziumdotierten Schichten ist abhängig vom Siliziumgehalt der Schicht und steigt von DLC bis SICAN an. Der Einfluss der Strömung auf die unterschiedlichen Beschichtungen kann hiermit abgeschätzt werden. Die Haftkraft ist jedoch nur ein einzelner Parameter, der den Foulingverlauf beeinflusst und darf nicht isoliert von anderen Einflussfaktoren betrachtet werden.

Um den topographischen Einfluss auf den Foulingverlauf gänzlich auszuschließen sind Versuche mit elektroplattierten Oberflächen unternommen worden. Anschließend ist die Oberfläche mittels PA-CVD beschichtet worden, um die Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Rautiefe und der Beschichtung zu kombinieren und so die Induktionszeit zu maximieren.

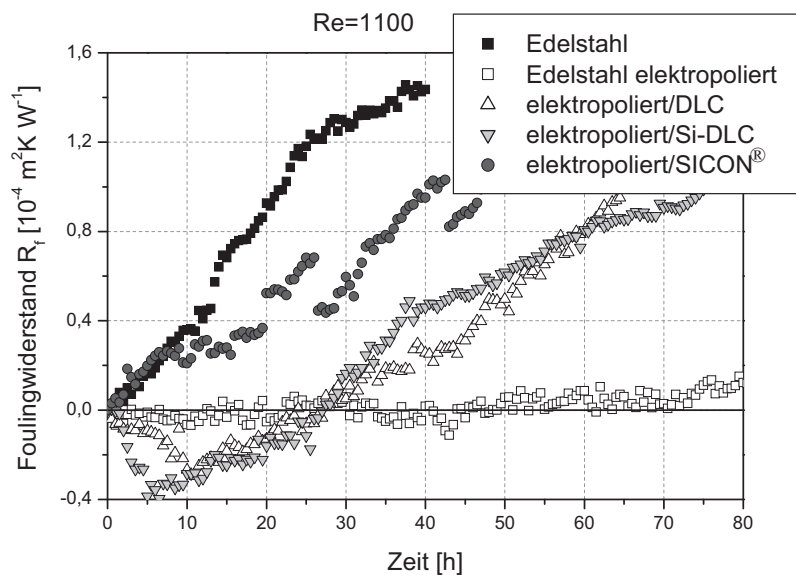


Abb. 4.39 Foulingkurven energetisch modifizierter und elektroplattierter Oberflächen bei  $Re=1100$  ( $\text{CaSO}_4$ )

Abb. 4.39 stellt die Ergebnisse der Foulinguntersuchungen bei geringer Strömungsgeschwindigkeit dar. Die zusätzliche Oberflächenbearbeitung führt im Falle der Beschichtungen Si-DLC und DLC zu einer signifikanten Verlängerung der Induktionszeit, die jedoch nicht an die Induktionszeit einer elektroplattierten Edelstahloberfläche heranreicht. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit, siehe Abb. 4.40, profitieren alle Beschichtungen von der steigenden Schubspannung, was zu einer Verlängerung der Induktionszeit der Beschichtungen im Vergleich zu einer elektroplattierten Oberfläche führt. Im Falle einer SICAN-Beschichtung

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

zeigt sich ein Foulingverlauf, der nach mehr als 130h nicht in die Schichtwachstumsphase mündet.

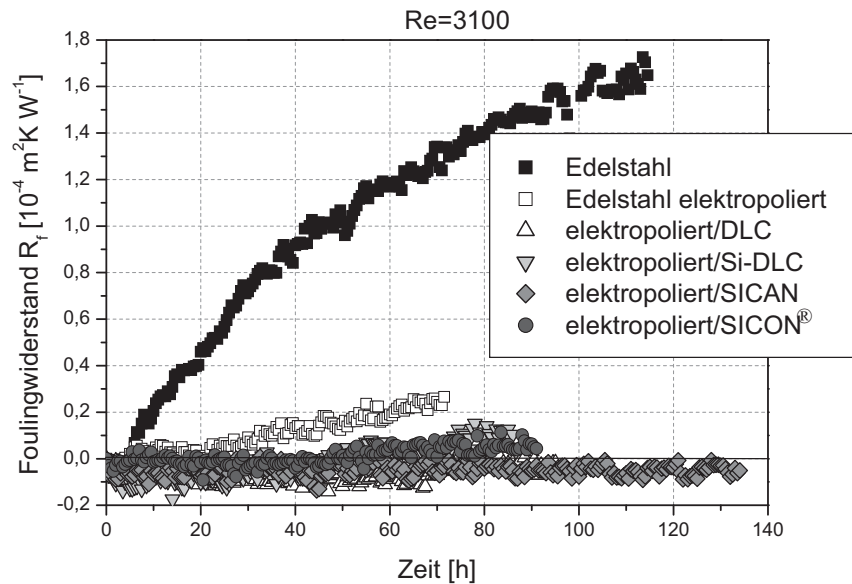


Abb. 4.40 Foulingkurven energetisch modifizierter und elektrolierter Oberflächen bei  $Re=3100$  ( $\text{CaSO}_4$ )

Hinsichtlich der betriebswirtschaftlichen Bewertung muss die zusätzliche Investition in Folge der Oberflächenmodifikation (Beschichten oder Glätten) durch geringere Betriebskosten infolge verlängerter Standzeiten und verkürzter Reinigungsintervalle aufgefangen werden. Orientierende Arbeiten [134] anhand eines handelsüblichen Plattenwärmeübertrager mit 300 Platten ( $77\text{m}^2$ , 10.000€) zeigen, dass eine Oberflächenmodifikation durch Elektrolieren mit  $50 - 60\text{€/m}^2$  abgeschätzt werden kann. Hierdurch ergibt sich im vorliegenden Fall eine Erhöhung der Investmentkosten um 40%, die wieder erwirtschaftet werden müssen. Belastbare Kostenschätzungen im Bereich der PA-CVD Beschichtungen sind aufgrund geringer Stücksätze nicht möglich. Beschichtungen mit höheren Durchsätzen werden im optischen Bereich bei Schichtdicken von ca. 100nm verwirklicht, was bei einer konservativen Abschätzung Kosten von  $50 - 75\text{€/m}^2$  bei dem in dieser Arbeit untersuchten Schichtsystem (Beispiel DLC mit  $3\mu\text{m}$  Schichtdicke) bedeuten würde.

Insgesamt zeigen die untersuchten Beschichtungen insbesondere bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten ihr volles Potential bezüglich der Foulingminderung. Hierbei können bei geeigneter Wahl der Beschichtung und der Oberflächenkontur

Induktionszeitverlängerungen um weit mehr als das zehnfache bezogen auf das Referenzsystem Edelstahl realisiert werden.

#### 4.5 Energetische und strukturelle Änderungen der Beschichtungen

Beschichtungen zeichnen sich durch ihre definierten Oberflächeneigenschaften aus. Es ist essenziell, dass sogenannte „tailor made surfaces“ ihre Oberflächeneigenschaften über lange Betriebszyklen konstant halten können. Aufgrund des stetigen Wechsels der Beanspruchungen innerhalb eines Lebenszyklus zwischen Belagbildung und Reinigung muss gewährleistet sein, dass chemische und/oder mechanische Reinigungsstrategien keine standzeitreduzierenden Einflüsse auf die Beschichtung haben. Hierzu ist sowohl der Einfluss von Foulinguntersuchungen mit anschließender saurer Reinigung auf die Oberflächenenergie untersucht als auch gezielte Untersuchungen bezüglich Lagerung und Reinigung von beschichteten Oberflächen unternommen worden. Ausgehend von ersten Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Induktionszeit sind Unterschiede zwischen verschiedenen Nutzungsgraden der Proben (Neuwertig vs. dreifacher Gebrauch) identifiziert worden [124, 175]. Die Nutzung der Oberflächen innerhalb eines Foulingversuches mit anschließender saurer Reinigung geht mit einer Änderung der Oberflächenenergie (OFE) gegenüber den neuwertigen Beschichtungen einher, wie sie in Abb. 4.41 dargestellt ist.

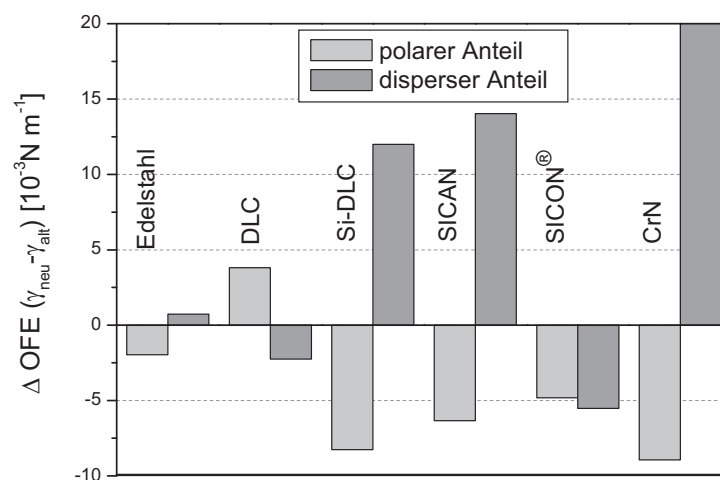


Abb. 4.41 Unterschiede in den Oberflächenenergieanteilen zwischen neuwertigen und gebrauchten Proben

Bei der Gesamtbetrachtung ist jedoch kein gravierender Unterschied zwischen den ermittelten Induktionszeiten, sondern ausschließlich Unterschiede in der Messung der



Oberflächenenergie festgestellt worden. Um die Einflüsse der Kristallisation und der zu dem Zeitpunkt durchgeführten Reinigung mittels Salzsäure getrennt erfassen zu können, sind Reinigungsversuche mit neuwertigen Beschichtungen durchgeführt worden. Die einzelnen Versuchsbedingungen sind:

- 4 Wochen Lagerung an Umgebungsluft
- 24h Lagerung bei 150°C
- 24h Lagerung in dest. Wasser
- 24h Lagerung in 6% HCl
- 24h Lagerung in 6% NaOH

Abb. 4.42 zeigt die Ergebnisse der Luft- und Wasserlagerung sowie der Wärmebehandlung. Die Änderungen der Oberflächenenergie bei einer Lagerung an Umgebungsluft sind nur bei Edelstahl (aufgrund der Veränderung der Oxidschicht) messtechnisch nachweisbar, wobei sich lediglich die Verteilung in disperse und polare Anteile unterscheiden lässt. Die mittels PA-CVD beschichteten Proben weisen keinen Einfluss der Lagerung auf die Oberflächenenergie auf. Bei einer Wasserlagerung (Raumtemperatur) kann es je nach Interaktion zwischen Wasser und Oberfläche zu einer Verschiebung der polaren und dispersen Anteile kommen, ohne nachhaltige Änderungen der Gesamtoberflächenenergie. Der erhöhte polare Anteil resultiert aus der Anlagerung bzw. Umlagerung von Molekülen an der Grenzfläche, die polare Wechselwirkungen induzieren.

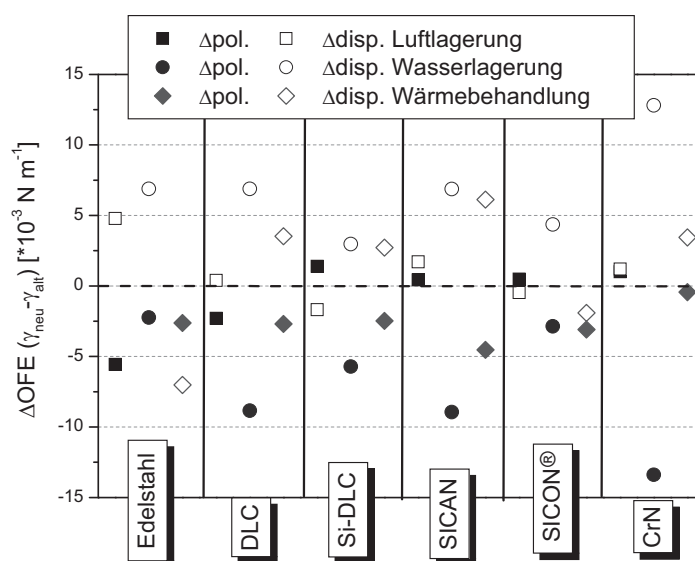


Abb. 4.42 Änderung der Oberflächenenergieanteile abhängig von der Lagerungsart



Aus einer Wärmebehandlung bei 150°C ergeben sich lediglich bei Edelstahl Änderungen der Oberflächenenergie aufgrund der Einwirkungen der Temperatur auf den Oxidfilm. Bei einer Simulation eines Reinigungsprozesses mittels Lagerung in Salzsäure (6 Gew.%) oder Natronlauge (6 Gew.%) kommt es zu einer Reaktion an der Grenzfläche. Das Silizium bei siliziumdotierten Schichten verbindet sich wahlweise mit Hydroxylgruppen oder mit Sauerstoff, wodurch die Polarität der Oberfläche steigt [155]. Das Benetzungsverhalten kann somit maßgeblich beeinflusst werden, wie aus Abb. 4.43 deutlich wird. Die Beschichtung CrN zeigte sich im dauerhaften Gebrauch als nicht säureresistent, weshalb die Messung der Oberflächenenergie nicht möglich war.

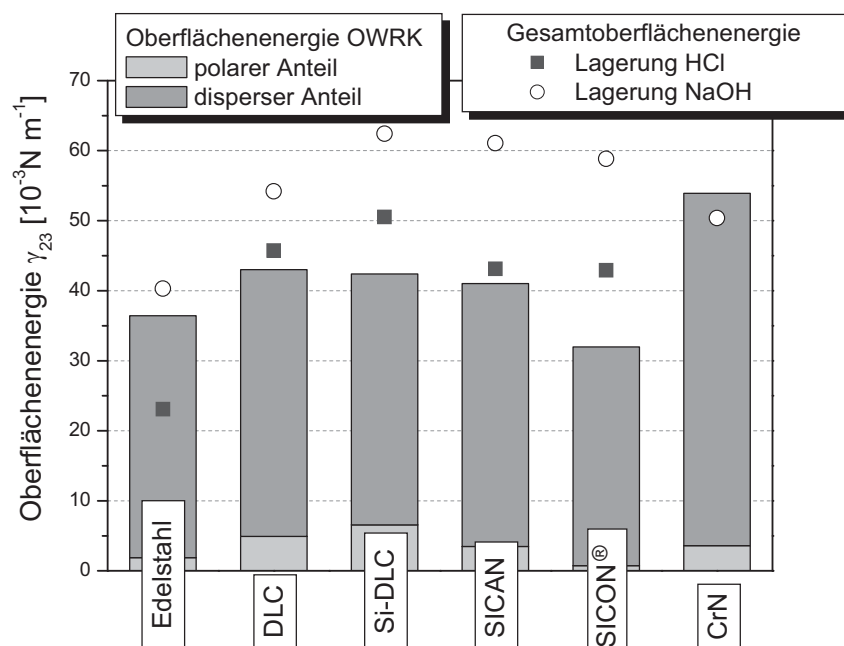


Abb. 4.43 Änderung der Oberflächenenergieanteile abhängig von der Lagerungsart in unterschiedlichen Reinigungslösungen

Zur Identifikation möglicher Grenzflächen bzw. oberflächennaher Reaktionen sind ausgewählte Proben nach diversen Fouling- und Reinigungsversuchen mittels SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie) am IST untersucht worden. Abb. 4.44 zeigt exemplarisch die Schichtdickenanalyse einer reinen DLC-Schicht und einer mittels Silizium modifizierten DLC-Schicht. Der Einbau von Sauerstoff in die grenzflächennahe Schicht kann eindeutig nachgewiesen werden. Ob sich die Reaktion innerhalb der Schicht durch Diffusionsprozesse und nicht gesättigte Bindungen oder innerhalb der Grenzfläche vollzieht, kann jedoch nicht abschließend geklärt werden.

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

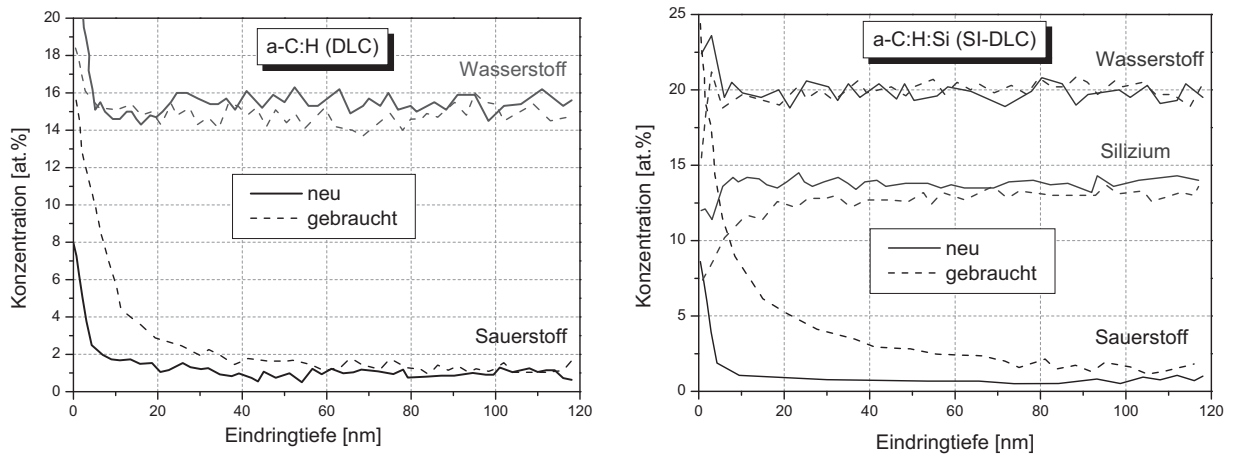


Abb. 4.44 Konzentrationsprofil einer DLC-Schicht vor und nach Foulingversuchen mit Reinigung [49]

Neben Alterungserscheinungen können auch strukturelle Defizite einzelner Beschichtungen identifiziert werden. Bei Untersuchungen an Ni-PTFE Schichten sind lange Induktionsphasen festgestellt worden. Wiederholte Messungen (System  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2$ ) innerhalb des diskontinuierlichen Kristallisators zeigen eine kontinuierliche Reduktion der Induktionszeit, wie in Abb. 4.45 zu erkennen ist. Ursächlich hierfür ist eine Ablösung der Schicht durch den Foulingprozess (siehe auch [174]).

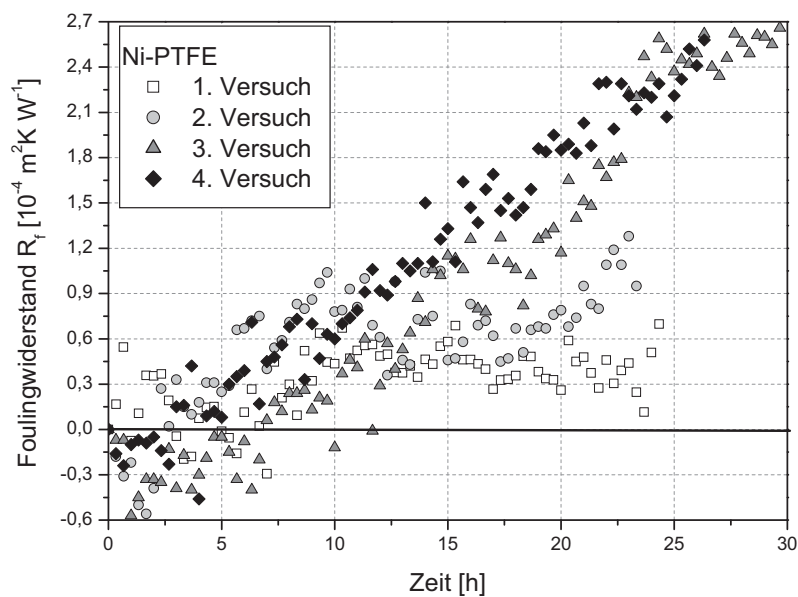


Abb. 4.45 Diskontinuierliche Foulingversuche einer Ni-PTFE Oberfläche

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Die foulingmindernde Eigenschaft der Nickel-Schicht ist aufgrund von Lösungsprozessen innerhalb der Grenzfläche reduziert worden. Hieraus resultiert eine starke Rauheitsvergrößerung aufgrund von partieller Ablösung der Beschichtung [49].

Um den Einfluss struktureller Defizite von Beschichtungen gezielt untersuchen zu können, sind SICON<sup>®</sup>-Beschichtungen wahlweise vor dem Beschichtungsprozess maskiert, um fünf kreisförmige, nicht beschichtete Stellen zu generieren ( $d = 1,5\text{mm}$ ), oder nach dem Beschichtungsprozess mittels eines Nanoindentors definiert (zehn längliche Fehlstellen  $a 8 \times 0,15\text{mm}^2$ ) beschädigt worden. Hierbei liegt der Anteil der beschädigten Fläche bezogen auf die Gesamtfläche unterhalb von einem Prozent.

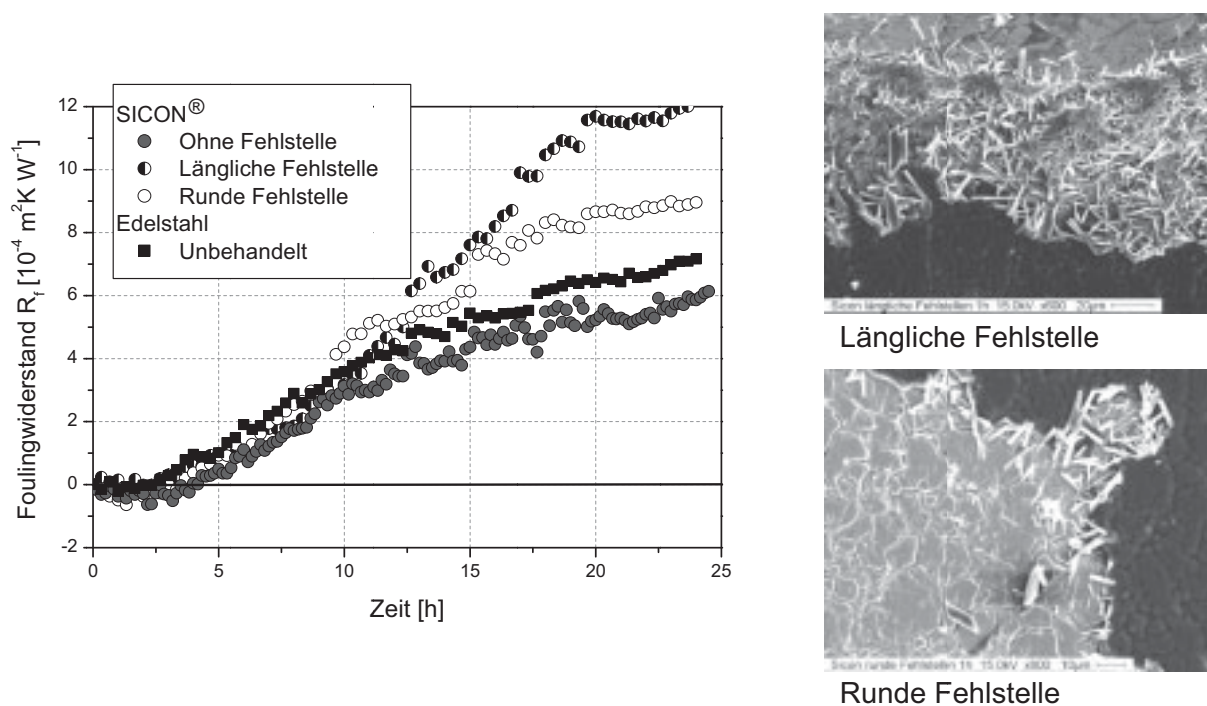


Abb. 4.46 Foulingverläufe von SICON<sup>®</sup>-Beschichtungen mit definierten Fehlstellen

Wie in Abb. 4.46 zu erkennen, haben Fehlstellen innerhalb der Beschichtung in der hier untersuchten Größenordnung nur einen geringen Einfluss auf die Induktionszeit (diskontinuierlicher Kristallisator, System  $\text{NaSO}_4/\text{CaCl}_2$ ). REM-Aufnahmen, wie sie in Abb. 4.44 rechts zu sehen sind, zeigen jedoch eine verstärkte Kristallbildung an den Kanten der künstlich erzeugten Fehlstellen auf. An den so generierten Keimbildungsstellen können früher Kristalle gebildet werden. Zusätzlich bieten sie durch ihre fraktale Geometrie viele Verankerungspunkte, so dass es zur Brückenbildung von Kristallclustern kommen kann. Hierbei wird, ausgehend von einer haftenden Oberfläche, die homogene Kristallbildung vorangetrieben, ohne dass es zu einem direkten Kontakt mit der Beschichtung kommt. Aus den hier vorgestellten Screeningversuchen kann der Einfluss von Fehlstellen innerhalb der

Beschichtung abgeschätzt werden. Bei Kratzern oder strukturschwachen Regionen haben Fehlstellen auf haftmindernden Beschichtungen bei genügend großer Strömungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf das Foulingverhalten, da der Einfluss der verstärkten Keimbildung durch die Schubspannung egalisiert wird. Bei Strukturfehlern in wenig durchströmten Gebieten des Wärmeübertragers können die zusätzlichen Keimbildungsstellen die Kristallisation jedoch forcieren und so das Fouling begünstigen.

## 5. Modellvorstellungen des Kristallisationsfoulings

Das folgende Kapitel widmet sich den existierenden Modellvorstellungen im Bereich des Kristallisationsfoulings. Hierbei wird der Bereich der Schichtwachstumsphase gesondert betrachtet, da hier die Modellierung am weitesten fortgeschritten ist und die betrachteten Einflussfaktoren Rückschlüsse auf die Induktionsphase und somit auf die Induktionszeit zulassen.

### 5.1 Modellübersicht für die Schichtwachstumsphase

Kristallisationsfouling wird sowohl von Grenzflächen- wie auch von Fluideigenschaften und Prozessbedingungen beeinflusst. Der allgemeinste Ansatz für die Beschreibung des Foulingverlaufs geht aus Arbeiten von Kern und Seaton [78] hervor. Er beschreibt die Zunahme der Belagschicht pro Zeit als Differenz zwischen der Ablagerungsrate („deposition rate“) und der Abtragsrate („removal rate“).

$$\frac{dR_f}{dt} \sim \frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad (5.1)$$

Beide Terme sind individuell anpassbar und liefern von Autor zu Autor verschiedene Detaillierungsgrade. Auch ist in diesem Stadium der Modellierung der Foulingmechanismus nicht festgelegt. Sowohl  $\dot{m}_d$  als auch  $\dot{m}_r$  können für das Partikel- wie auch das Reaktions- oder das Kristallisationsfouling angewandt werden.

Der Detaillierungsgrad von Modellen zur Vorhersage von Foulingverläufen ist sehr unterschiedlich und reicht von empirischen über halbempirische Ansätze bis hin zu detaillierten Beschreibungen, die mit Hilfe von CFD-Lösern die Fluidodynamik in die jeweilige Modellierung einbeziehen [20, 110].

Ein einfacher, halbempirischer Ansatz ist das älteste bekannte Foulingmodell von McCabe [96] für die Ablagerungsrate im Kristallisationsfouling.

$$\dot{m}_d = a \cdot \dot{q} \quad (5.2)$$

Es beinhaltet als messbaren Einflussfaktor lediglich die Wärmestromdichte  $\dot{q}$ , die mittels einer Proportionalitätskonstante „a“ an den realen Foulingverlauf angepasst wird. Dabei existiert jedoch kein funktioneller Zusammenhang zwischen dem Anpassungsfaktor a und weiteren physikalischen Messgrößen.

Ein Modell mit höherem Detaillierungsgrad ist der Ansatz von Bohnet [17], der hier für eine Reaktion 1. Ordnung angegeben ist und sowohl die Ablagerungs- wie auch die Abtragungsrate beinhaltet.

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{(c_F - c_s)}{\rho_f \cdot \lambda_f \cdot \left( \frac{1}{k_r} + \frac{1}{\beta} \right)} - \frac{K}{P} \cdot (1 + \delta \Delta T) \cdot d_p \cdot (\rho^2 \cdot \eta \cdot g)^{\frac{1}{3}} \cdot w^2 \cdot R_f \quad (5.3)$$

Dieses Modell basiert auf physikalischen Prinzipien und berücksichtigt neben dem Stoffübergang den fluiddynamischen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit sowie durch die Parameter P und K die Interaktionen zwischen der Kristallschicht und dem Fluid [20]. Eine Weiterentwicklung des Modells durch Hirsch [64] beinhaltet den Einfluss eines Geometrieverhältnisses der Kristallschicht auf den Stoffübergang sowie die zeitliche Änderung der Stoffeigenschaften der Belagschicht (Alterung).

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{(c_F - c_s)}{\rho_f \cdot \lambda_f \cdot \left( \frac{1}{k_r \cdot \left( \frac{A_{\text{wahr}}}{A_{\text{geometrisch}}} \right)} + \frac{1}{\beta} \right)} - K \cdot \frac{\tau_F}{\rho_f} \cdot \frac{d \left( \frac{\rho_f}{\sigma_f} \right)}{dx_f} \cdot R_f \cdot \left( \frac{\eta \cdot g}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.4)$$

Die Gln. 5.2 - 5.4 zeigen, dass basierend auf Gl. 5.1 unterschiedlich detaillierte Beschreibungen möglich sind. Hierbei sind alle Modelle nur innerhalb der Schichtwachstumsphase gültig und erlauben keine Vorhersage der zu erwartenden Induktionszeit.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Bandbreite an verfügbaren Modellen beliebig komplex in Bezug auf die Einflussfaktoren ist. Auch die Art der physikalisch-mathematischen Modelle reicht von einfachen Ansätzen (siehe Tab. 8.1 – 8.3) über neuronale Netze [93, 94, 128, 141] hin zu komplexen Ansätzen, die mit Hilfe von Strömungssimulationen gelöst werden müssen [20, 110]. Die Wahl des Modells ist vom gewünschten Detaillierungsgrad abhängig, also ob sich verschiedenste experimentelle Befunde mit dem Modell abbilden lassen. Zum Anderen darf der Detaillierungsgrad nicht zu hoch sein, da sonst überparametrisierte Modelle wie Gl. 8.21 für die Belagbildung von  $\text{CaCO}_3$  entstehen [23]. Weitere Modelle für unterschiedliche Foulingmechanismen sind unter anderem von Jun [74] zusammengetragen worden.

## 5.2 Modellierung der Induktionszeit

### 5.2.1 Bekannte Modellvorstellungen

Die Modellierung der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling ist bis heute nicht möglich. Alle nach Gl. 5.1 aufgestellten Modelle gelten ausschließlich für die Schichtwachstumsphase und benötigen die experimentell bestimmte Induktionszeit, um den gesamten Foulingverlauf berechnen zu können [182].

Theoretische Überlegungen zu den Einflussfaktoren auf die Induktionszeit basieren meist auf der klassischen Keimbildungstheorie. Hierbei wird ausgehend von der homogenen Kristallisation die Keimbildungsrate  $J$

$$J = A \cdot \exp\left(-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{N_A \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{12}}{(R \cdot T)^2 \cdot (\ln S)^2}\right) \quad (5.5)$$

bzw. bei Betrachtung der heterogenen Kristallisation die Keimbildungsrate inklusive des Volmer-Faktors  $\Phi$

$$J = A \cdot \exp\left(-\Phi \cdot \frac{\Delta G_{\text{hom}}}{R \cdot T}\right) \quad (5.6)$$

mit der Induktionszeit in Verbindung gebracht [59, 107, 129].

$$t_{\text{ind}} \sim \frac{1}{J} \quad (5.7)$$

Somit ergibt sich bei Betrachtung der heterogenen Kristallisation eine Abhängigkeit zwischen der Induktionszeit und dem Korrekturfaktor von Volmer (siehe Kap 2.2, Gl. 2.2) sowie der lokalen Übersättigung an der wärmeübertragenden Fläche.

$$\ln(t_{\text{ind}}) \sim \frac{\Phi}{\ln(SI)^2} \quad (5.8)$$

Abb. 5.1 zeigt die Abhängigkeit der Induktionszeit für Kupfer und Edelstahl von der Übersättigung (Annahme  $T=80^\circ\text{C}$ , pH 7) und dem Korrekturfaktor. Es wird deutlich, dass die Induktionszeit stark von der Übersättigung des Systems abhängig ist. Bei steigender Übersättigung reduziert sich die Induktionszeit. Diese Abhängigkeit wird jedoch von weiteren Oberflächeneinflüssen überlagert, für die der Korrekturfaktor  $\Phi$  kein hinreichendes Kriterium darstellt.

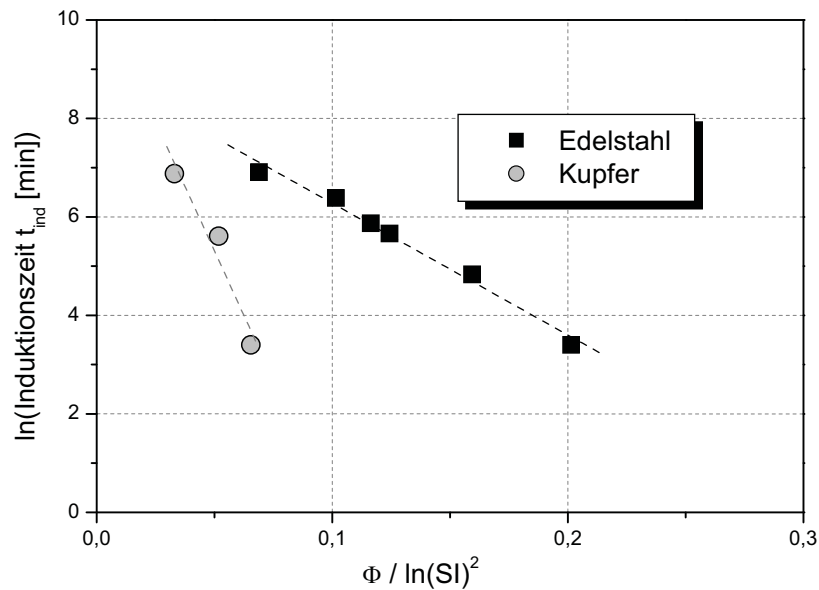


Abb. 5.1 Einfluss der Übersättigung auf die Induktionszeit

Entscheidend bei der Betrachtung der Salzkonzentration ist die Berechnung der Sättigung. Hierbei ist es unerlässlich, den Effekt anderer in Lösung befindlicher Ionen zu berücksichtigen, da andernfalls Versuche bei unterschiedlichen Prozessbedingungen verglichen werden [80] oder der Einfluss von Metallionen auf die Kristallisation überschätzt wird [58, 122].

Branch [21] nutzt einen Arrhenius-Ansatz, um die Induktionszeit abzuschätzen.

$$\frac{1}{t_{ind}} = k_d \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.9)$$

In der Arbeit von Najibi [111] wird dieses Modell für unterkühltes Verdampfen jedoch als nicht ausreichend eingestuft. Nach Meinung des Autors kann aufgrund der starken Abhängigkeit der Induktionszeit von dem Grad der Übersättigung diese nicht als Reaktion 0. Ordnung angesehen werden, was durch eigene Untersuchungen, siehe Abb. 5.1, bestätigt worden ist. In Gl. 5.9 werden alle Oberflächeneinflüsse auf die Parameter  $k_d$  und  $E_a$  reduziert. Die Literaturangaben zu der jeweils identifizierten Aktivierungsenergie, wie in Tab. 5.1 dargestellt, sind sehr unterschiedlich. Die Aktivierungsenergie wird über eine lineare Regression bestimmt und ist somit als Anpassungsparameter der jeweiligen Versuche anzusehen. Hierbei ist zu bemerken, dass die „deposition rate“ im klassischen Sinne weder die



Induktionszeit noch irgendeinen Oberflächeneinfluss beinhaltet, da sie die abgelagerte Masse basierend auf dem erwarteten Stoffübergang repräsentiert.

Tab. 5.1 Literaturdaten zur Aktivierungsenergie der CaSO<sub>4</sub>-Kristallisation

Literatur	Aktivierungsenergie E <sub>a</sub>
[38]	139 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[111]	112,5 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[12]	108,0 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[144]	62,8 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[101]	62 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[90]	61,1 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>
[86]	37,12 kJ/mol CaSO <sub>4</sub>

Neben der Übersättigung und der Einbeziehung der Heterogenität der Oberfläche durch den von Volmer vorgeschlagenen Korrekturfaktor basieren andere Modelle rein auf der empirischen Beschreibung experimenteller Ergebnisse. Hierbei können die durch Förster [42] erzielten Ergebnisse durch einen Vorschlag von Zhao [176] mit Hilfe der Formel

$$t_{\text{ind}} = \frac{100}{\sqrt{\gamma_{23}^{\text{LW}-5,3}}} \quad (5.10)$$

angepasst werden. Aus Gl. 5.10 resultiert, dass eine wärmeübertragende Fläche mit einem dispersen Anteil der Oberflächenenergie von 28mN/m eine maximale Induktionszeit besitzt. Die hieraus zu ziehenden Schlüsse bezüglich optimierter Oberflächen sind jedoch nur für den vorliegenden Versuch schlüssig, da weder die Übersättigung, die Strömungsgeschwindigkeit noch die topographischen Eigenschaften der Oberfläche betrachtet worden sind.

Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind im Folgenden aus der Literatur bekannte Modelle für diesen Anwendungsfall adaptiert worden. Hierbei ist dem vielfältigen Einfluss der wärmeübertragenden Fläche Rechnung zu tragen. Zunächst muss versucht

werden, die Einflussfaktoren isoliert von einander zu erfassen und mathematisch zu beschreiben. Aufgrund der Versuchsbedingungen im diskontinuierlichen Kristallisator kann die „removal rate“ annähernd vernachlässigt werden. Zum Einen sind nur geringe Abtragungen von Kristallen nach Beendigung der Versuche im Kristallisator visuell beobachtet worden, zum Anderen profitieren gerade haftmindernde Schichten von den auftretenden Schubspannungen. Aufgrund der niedrigen Induktionszeit der haftmindernden SICON<sup>®</sup>-Oberfläche, ist die Vereinfachung durch die Vernachlässigung der „removal rate“ zutreffend.

Der Einfluss der Oberfläche auf die heterogene Keimbildung wird in der Literatur häufig durch den Volmer-Faktor  $\Phi$  [160], also mit Hilfe des Kontaktwinkels des sich bildenden Keimes auf der Oberfläche, beschrieben. Der Kontaktwinkel des Keimes ist jedoch messtechnisch nicht bestimmbar. Vereinfacht soll hier eine Analogie zwischen einem Kristallkeim und einem Wassertropfen angenommen werden. Die Ergebnisse der Berechnung des Korrekturfaktors für die untersuchten Oberflächen sind in Abb. 5.2 dargestellt.

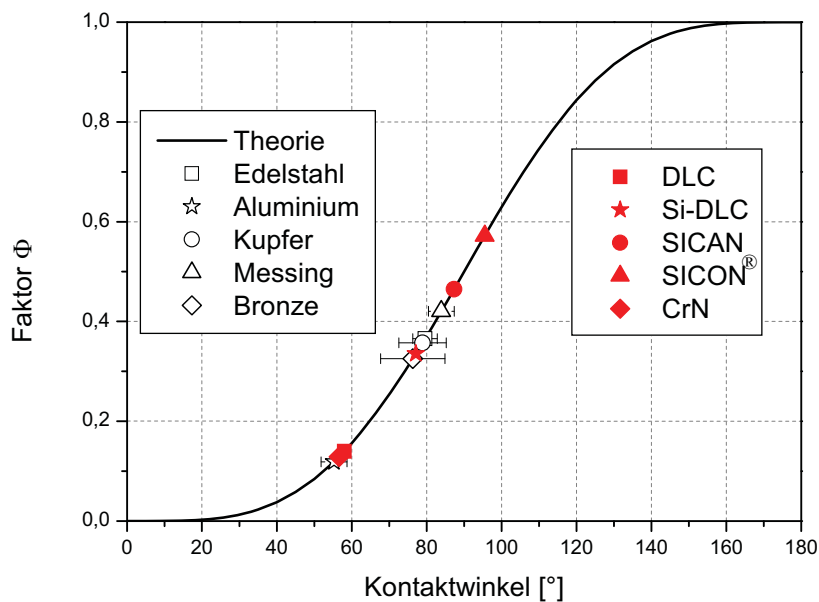


Abb. 5.2 Korrekturfaktoren der untersuchten Oberflächen nach Volmer

Durch die in dieser Arbeit eingesetzten Oberflächen ist ein Bereich von  $0,12 < \phi < 0,57$  experimentell zugänglich. Bei Anwendung des Korrekturfaktors  $\phi$  auf die Keimbildungsrate  $J$  und bei Beachtung der in den Versuchen konstant gehaltenen äußeren Einflüsse wie Temperatur und Übersättigung, sollte nach Gl. 5.27 eine Proportionalität zwischen der

Induktionszeit und dem Korrekturfaktor bei konstanter Übersättigung erkennbar sein. Abb. 5.3 zeigt die Auswertung der erzielten Ergebnisse. Es lässt sich keinerlei Einfluss des Korrekturfaktors auf die Induktionszeit feststellen.

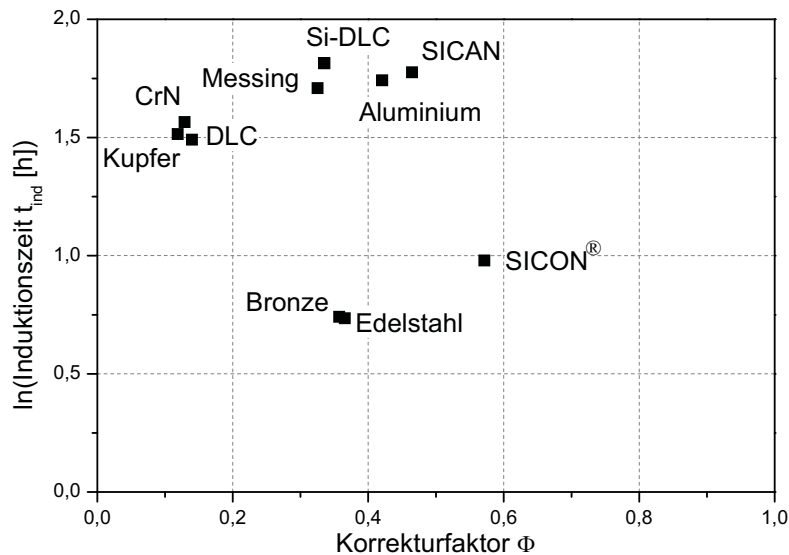


Abb. 5.3 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Korrekturfaktors nach Volmer

Noch gravierender fällt der Vergleich der Induktionszeit mit dem Korrekturfaktor aus, wenn einzig die Variation der Rautiefe betrachtet wird. Da die mechanische Modifikation Auswirkungen auf die Messung der Tropfenkontur hat, ist diese Unsicherheit bei der Betrachtung der Ergebnisse zu berücksichtigen. Hierdurch ergeben sich für unterschiedlich mechanisch modifizierte Oberflächen eines identischen Materials unterschiedliche Korrekturfaktoren. Die Ergebnisse einer mechanischen Modifizierung von Edelstahl sind in Abb. 5.4 in Abhängigkeit der Induktionszeit und der jeweiligen Korrekturfaktoren aufgetragen. Sowohl Abb. 5.3 als auch Abb. 5.4 lassen erkennen, dass der Korrekturfaktor nach Volmer kein hinreichendes Kriterium zur Beschreibung der Länge der Induktionszeit beim Kristallisationsfouling ist.

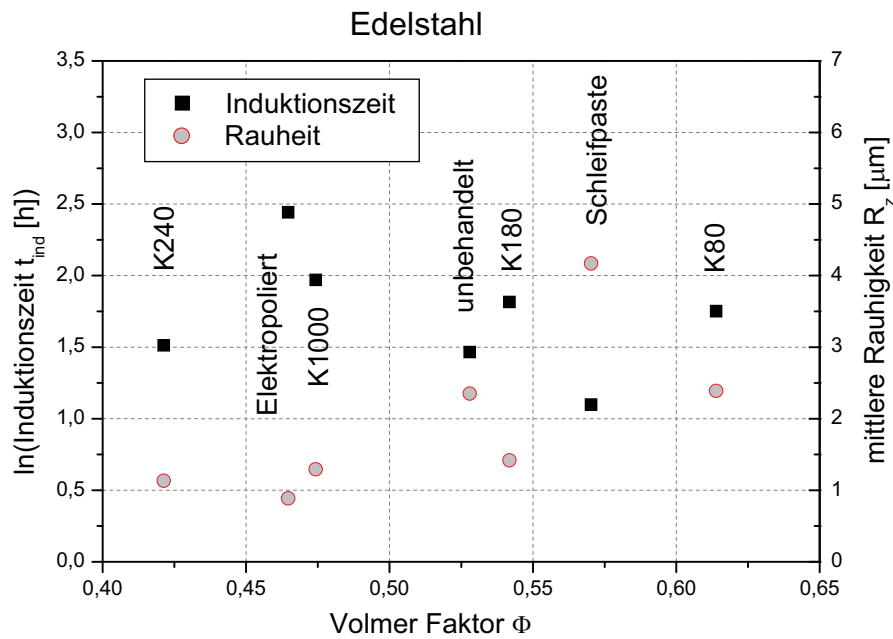


Abb. 5.4 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Korrekturfaktors nach Volmer

Neben der Beschreibung durch den Korrekturfaktor von Volmer [160], der einzig den Kontaktwinkel des Keims auf der Oberfläche betrachtet, existieren weitere Modelle, um den Einfluss der in Kontakt tretenden Phasen zu beschreiben. Bei dem sogenannten Grenzflächendefektmodell werden die benetzenden Phasen miteinander durch die Formel

$$\lambda_{12} = \gamma_{23} - \gamma_{13} - \gamma_{12} \quad (5.11)$$

in Verbindung gebracht. Hierbei sind die Werte zur Beschreibung der Kristallfläche von Förster [42] übernommen. Die Ergebnisse der Induktionszeit in Abhängigkeit des Benetzungskoeffizienten  $\lambda_{12}$  sind in Abb. 5.5 dargestellt. Obgleich hier die Grenzflächenenergie Kristall/Umgebung, Substrat/Umgebung und Kristall/Substrat betrachtet worden ist, ergibt sich ein vergleichbares Bild zu der Korrelation mittels des Korrekturfaktors  $\phi$  nach Volmer. Die Betrachtung des Benetzungskoeffizienten soll Aufschluss über die Interaktionen der in Kontakt stehenden Phasen gewähren. Hierdurch lassen sich Rückschlüsse über die Haftfestigkeit kristalliner Schichten auf unterschiedlich modifizierten Oberflächen ziehen. Damit die Haftfestigkeit überhaupt einen Einfluss auf die Induktionszeit haben kann, muss ein Mindestmaß an Schubspannung vorhanden sein. Daher können mit diesem Modell

nur Versuche bei ausreichend hohen Strömungsgeschwindigkeiten verifiziert werden, welche hier nicht erreicht worden sind.

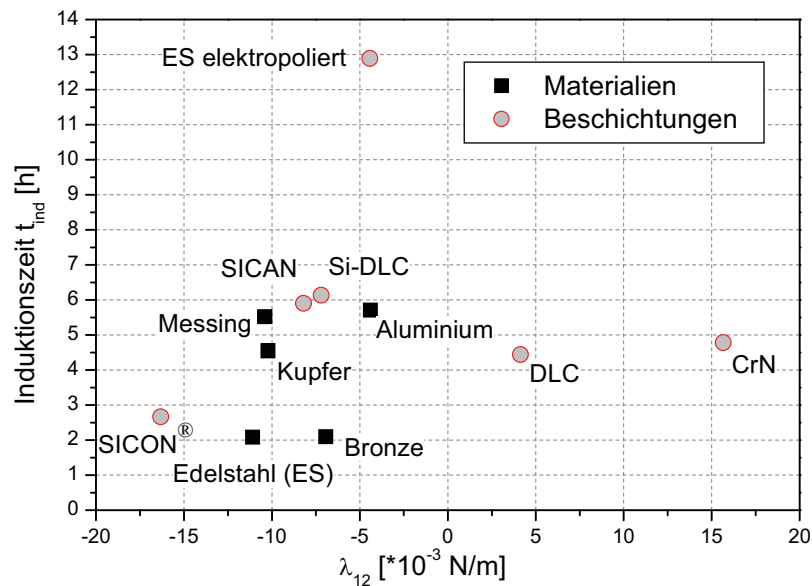


Abb. 5.5 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Benetzungskoeffizienten  $\lambda_{12}$

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass keiner der hier verwendeten Anpassungsparameter alleine als geeignet erscheint, die Induktionszeit basierend auf den jeweiligen Einflussfaktoren beschreiben zu können. Gerade die Einflussfaktoren Oberflächenprofil und energetischer Zustand der Oberfläche sind mit den vorgestellten Berechnungsmethoden nur unzureichend beschreibbar. Vor allem die Nutzung des Korrekturfaktors nach Volmer [160] kann als alleiniger Parameter nicht die Komplexität der Einflussfaktoren der Oberfläche erfassen.

### 5.2.2 Modellvorstellung zur Abschätzung der Induktionszeit ohne Abtrag

Wie in Kap. 2 erwähnt sowie in den experimentellen Ergebnissen in Kap. 4 und durch die Nutzung existierender Modelle in Kap 5.2.1 gezeigt, sind die Oberflächeneinflüsse vielfältiger und komplexer als in den bisher existierenden Modellen erfasst. Die im folgenden vorgestellten Beziehungen zwischen den Einflussfaktoren auf den Foulingverlauf und der Induktionszeit respektive Schichtwachstumsphase beziehen bekannte Modelle aus der Literatur ein, bilden jedoch immer nur die experimentellen Erkenntnisse der hier untersuchten Bedingungen ab.

*Übersättigung:*

Durch eine starke Übersättigung des Systems wird die heterogene Keimbildung vorangetrieben und das Wachstum verstärkt. Hieraus ergibt sich eine Abhängigkeit des Foulingfortschrittes in der Schichtwachstumsphase von der Übersättigung der Lösung, wie sie in Abb. 5.6 dargestellt ist.

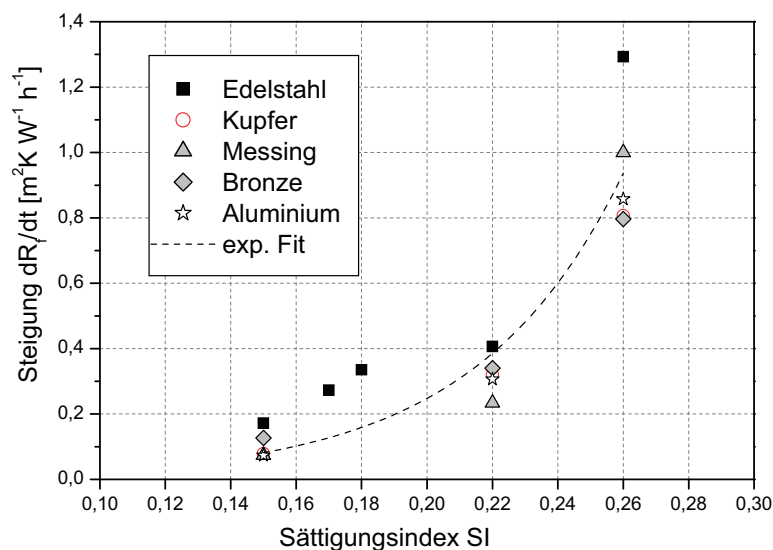


Abb. 5.6 Einfluss der Übersättigung auf die Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase

Der Einfluss der Übersättigung auf die Induktionszeit resultiert aus der Gültigkeit der Gl. 5.7 für die homogene Kristallisation. Die hieraus geltende Proportionalität  $\ln(t_{\text{ind}}) \sim \ln(\text{SI})^{-2}$  wird in Abb. 5.7 dargestellt. Die Induktionszeit als Funktion der Übersättigung kann bei konstanten Einflussfaktoren fluidseitig (Temperatur, pH-Wert, Schubspannung) bei hinreichend genauer Beschreibung einzig als Funktion der Übersättigung dargestellt werden. Dabei wird bewusst

der Einfluss des Oberflächenprofils und des energetischen Zustandes der Oberfläche vernachlässigt.

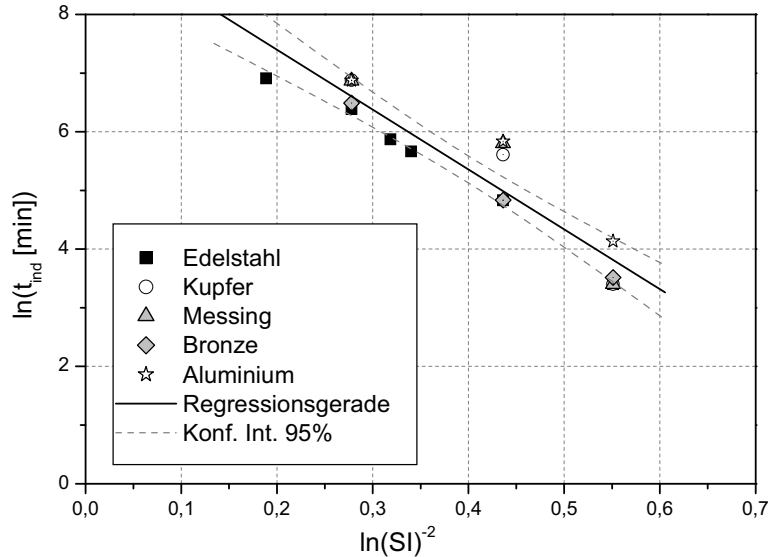


Abb. 5.7 Einfluss der Übersättigung auf die Induktionszeit

Der hieraus resultierende Zusammenhang zwischen der Induktionszeit und der Übersättigung ergibt sich zu:

$$\ln(t_{ind}) [\text{min}] = -10,204 \cdot \ln(SI)^{-2} + 9,439 \quad (5.12)$$

*Oberfläche:*

Um den Einfluss der Oberfläche auf die Induktionszeit erfassen zu können, wird basierend auf der Arbeit von Förster [42] ein Konturparameter definiert. Hierbei wird, ausgehend von den Ergebnissen aus Kap. 4.3.2, die Induktionszeit der Versuche im diskontinuierlichen Kristallisor mittels eines Konturparameters abgeschätzt. Dieser muss sowohl einen für die Höhen und Tiefen der Struktur eindeutigen und signifikanten Rauheitsparameter enthalten, als auch einen Parameter zur Beschreibung der Oberflächenzerklüftung.

Neben eigenen experimentellen Arbeiten werden die Literaturkenntnisse im Hinblick auf unterschiedliche Rauheitskennwerte [32, 73] sowie Einflüsse der Rautiefe auf die Induktionszeit [169] genutzt.

Der hier verwendete Oberflächenkonturparameter  $K_R$  ergibt sich zu:

$$t_{\text{ind}} \sim \frac{1}{K_R} = \frac{1}{R_z \cdot S_{\text{dr}}} \quad (5.13)$$

Der Rauheitsparameter  $R_z$  ist messtechnisch eindeutig definiert und bestimmbar, jedoch ohne weitere Informationen bezüglich der Oberflächentopographie nicht hinreichend aussagekräftig. Daher wird die Rautiefe durch die prozentuale Oberflächenvergrößerung  $S_{\text{dr}}$  erweitert, um Informationen über die Struktur der Oberfläche einzubinden. Der Einfluss der Rauheit auf die Induktionszeit ohne Einbeziehung energetischer Einflussfaktoren ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Die Induktionszeit des Kristallisationsfoulingings bei der hier betrachteten Proportionalität bei geringem Strömungseinfluss wird maximal ( $t_{\text{ind}} \rightarrow \infty$ ), wenn der Konturparameter  $K_R$  unendlich klein wird ( $K_R \rightarrow 0$ ), das heißt, dass sowohl die Oberflächenvergrößerung als auch die mittlere Rautiefe minimal sind. Wird davon ausgegangen, dass die Keimbildung verstärkt an Versetzungen innerhalb der Oberflächenkontur beginnt, so ist eine heterogene Keimbildung auf idealen, fehlerstellenfreien Oberflächen stark eingeschränkt sowie bei fraktalen Oberflächen begünstigt.

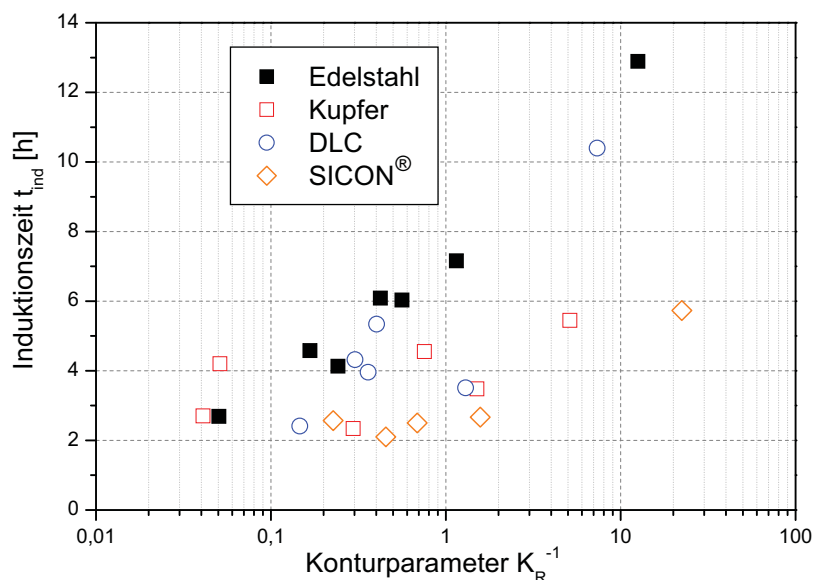


Abb. 5.8 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Konturparameters  $K_R$

Der energetische Einfluss der Oberfläche auf die Induktionszeit soll, unter Einbeziehung von Literaturerkenntnissen [19, 131, 177], mit dem polaren Anteil der Oberfläche abgeschätzt



## 5. Modellvorstellungen des Kristallisationsfoulingings

werden. Hierbei wird angenommen, dass die Induktionszeit proportional zum polaren Anteil der Oberflächenenergie ist.

$$t_{\text{ind}} \sim \frac{1}{K_{\text{RE}}} = \frac{\gamma_{23,\text{pol}}}{R_z \cdot S_{\text{dr}}} \quad (5.14)$$

Die Ergebnisse der Korrelation zwischen der Induktionszeit und dem Oberflächenparameter  $K_{\text{RE}}$  sind in Abb. 5.9 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Induktionszeit bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen sowohl von den topographischen wie auch von den energetischen Faktoren abhängig ist. Durch die topographische Glättung wie auch durch eine energetische Modifikation im Hinblick auf polare Interaktionen ist es möglich, die Induktionszeit signifikant zu verlängern.

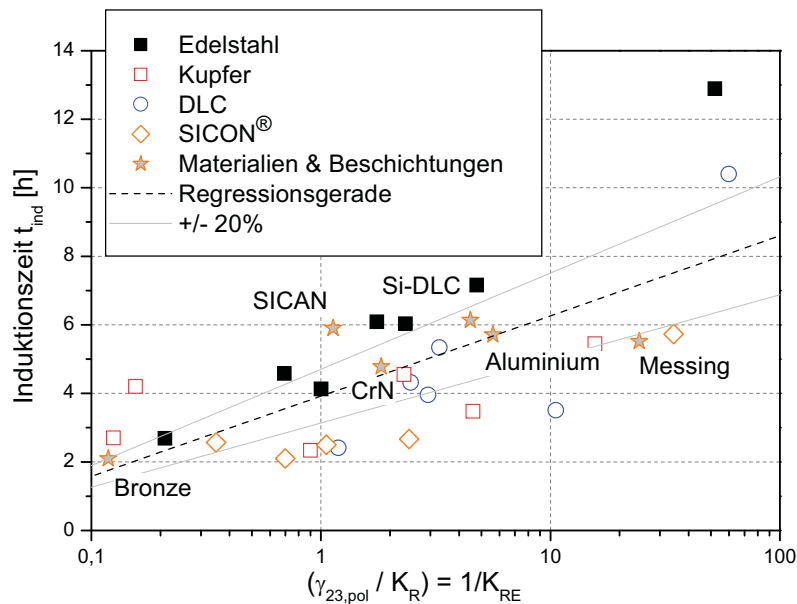


Abb. 5.9 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Reziprokwertes des Oberflächenparameters  $K_{\text{RE}}$  (log)

Die Abhängigkeit der Induktionszeit basierend auf dem Oberflächenparameter  $K_{\text{RE}}$  stellt sich dar zu:

$$t_{\text{ind}} [\text{h}] = 2,34 \cdot \log_{10}(K_{\text{RE}}) + 3,92 \quad (5.15)$$

Um die beiden Abhängigkeiten ineinander zu überführen, wird der Einfluss der Übersättigung auf die Induktionszeit bei einer Konzentration von 25mmol/l bezogen und als Korrekturfaktor in Gl. 5.15 eingebunden.

$$t_{\text{ind}}[\text{h}] = (2,34 \cdot \log_{10}(K_{\text{RE}}) + 3,92) \cdot K(\text{SI}) \quad (5.16)$$

mit

$$K(\text{SI}) = 481,69 \cdot \text{SI}^2 - 238,16 \cdot \text{SI} + 29,812 \quad (5.17)$$

Hierdurch ist es möglich, die Induktionszeit bei Kenntnis der Übersättigung und des Oberflächenkennwertes ohne Einfluss der Schubspannung abzuschätzen. Die Einschränkungen dieses empirischen Modells sind:

- Stoffsystem  $\text{CaSO}_4$
- Stoffübergang ist einbaulimitiert
- Strömungsgeschwindigkeit minimal,  $\dot{m}_r=0$
- Experimentell validiert zwischen  $0,1 < \text{SI} < 0,26$
- Grenzbetrachtung für  $K_{\text{RE}}$  nur theoretisch möglich

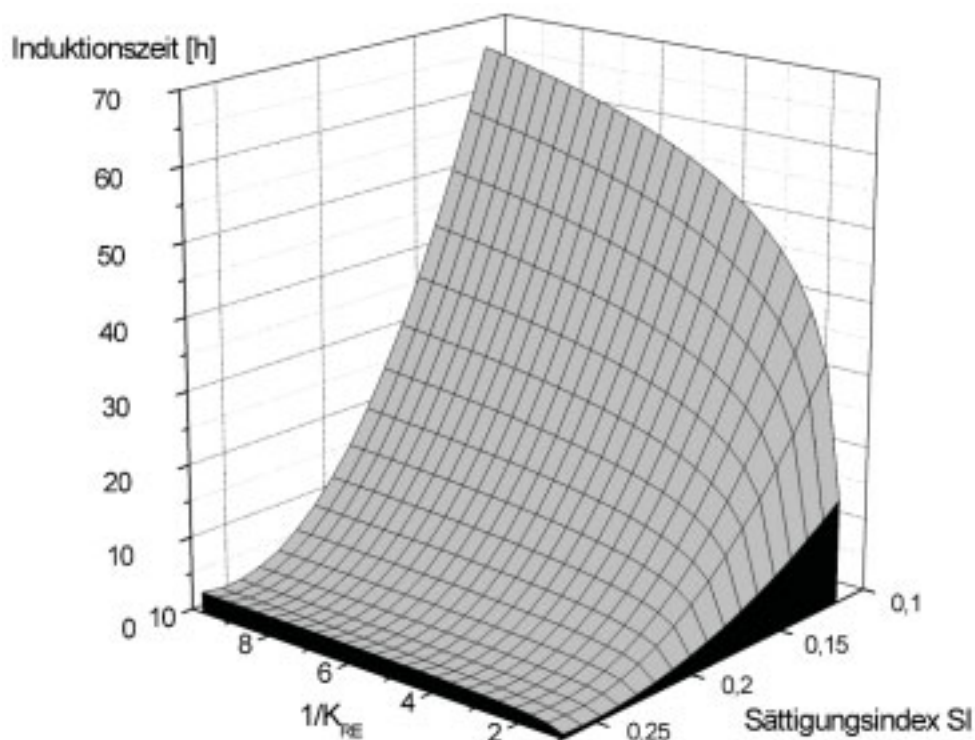


Abb. 5.10 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche als Funktion des Konturparameters  $K_{\text{RE}}$  und des Sättigungsindex SI

In Abb. 5.10 ist die mit Hilfe der Gl. 5.16 berechnete Induktionszeit als Funktion der Übersättigung  $SI$  und des Konturparameters  $K_{RE}$  dargestellt. Hierbei werden der Anteil der Übersättigung als Haupteinflussfaktor sowie die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Oberflächenbeschaffenheit deutlich. Als Grenzfallbetrachtungen sind der Sättigungsindex  $SI=0$  (Gleichgewicht) sowie eine absolut glatte, fehlerstellenfreie Oberfläche ( $K_{RE}^{-1} \rightarrow \infty$ ) anzusehen. Aus beiden Betriebsbedingungen resultiert eine unendlich lange Induktionszeit, da im Gleichgewicht die Triebkraft zur Kristallisation nicht vorhanden sowie bei einer fehlerstellenfreien Oberfläche die Kristallisation energetisch auf der Oberfläche nicht begünstigt ist. Hierbei kommt es bei sehr hohen Übersättigungen zu einer Kombination aus homogener und heterogener Kristallisation, für die die gewählte Definition der Induktionszeit nicht mehr zulässig ist.

Die Bewertung der Ergebnisse des empirischen Modells hinsichtlich der Induktionszeit geben kein einheitliches Bild ab. Durch die Anpassung der Daten anhand mathematischer Modelle bezüglich der Übersättigung und der Oberflächeneigenschaften summieren sich die möglichen Fehler auf, so dass es zu beträchtlichen Abweichungen zwischen berechneter Induktionszeit und experimentellen Ergebnissen kommen kann. Während die Induktionszeiten der untersuchten Materialien und Beschichtungen bei 25mmol/l mit einem mittleren Fehler von weniger als 30% wiedergegeben werden können, werden die Induktionszeiten bei der Kombination aus mechanischer und energetischer Modifikation mit annähernd 40% unterschätzt. Der Einfluss der Übersättigung auf die Länge der Induktionszeit wird mit Hilfe von Gl. 5.37 stark überschätzt. Obgleich der Einfluss der Übersättigung auf die Induktionszeit bei Betrachtung konstanter Oberflächen über das Keimbildungsmodell gut reproduzierbar erscheint, ergeben sich bei Betrachtung verschiedener Oberflächen starke Abweichungen. Hierbei spielt die mittels AFM identifizierte oberflächenabhängige Keimbildung eine entscheidende Rolle.

Die Anpassung des Keimbildungsmodells mittels Regressionsanalyse ergibt eine gute Übereinstimmung, jedoch lassen sich weder die Anpassungsfaktoren  $A$  noch  $B$  mit den Oberflächeneigenschaften korrelieren. Beispielhaft sei dies anhand des Konturparameters  $K_{RE}$  dargestellt. Der Einfluss der Oberfläche wird als Korrekturfaktor  $A$  in die Keimbildungsrate  $J$  integriert.

$$t_{ind} \sim \frac{1}{J} = \frac{1}{A \cdot \exp\left(-\frac{B}{\ln(SI)^2}\right)} \quad (5.18)$$

Unter der Annahme, dass nur der Korrekturfaktor A die Oberflächencharakteristika enthält und die Induktionszeit bei konstanter Übersättigung für alle Oberflächen ausschließlich von diesem Korrekturterm abhängt, ergeben sich die in Abb. 5.11 dargestellten Zusammenhänge zwischen Induktionszeit und den Parametern  $K_{RE}$  und SI. Aufgrund der Konstanz des Anpassungsparameters bei der Variation der Übersättigung resultiert die bekannte Proportionalität zwischen der Übersättigung und der Induktionszeit, jedoch ist diese nicht eindeutig einer oder mehreren Oberflächencharakteristika zuzuordnen.

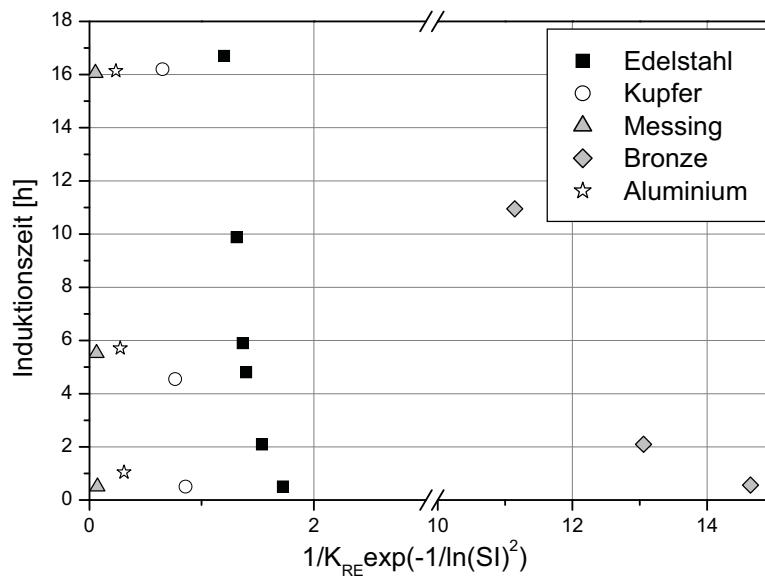


Abb. 5.11 Induktionszeit der diskontinuierlichen Foulingversuche in Abhängigkeit von Gl. 5.18

*Interaktionen Oberfläche/Fluid:*

Bei der Betrachtung der Induktionszeiten unterschiedlicher Oberflächen muss eine mögliche Interaktion zwischen dem Material und der Calciumsulfatlösung beachtet werden. Hierzu sind Berechnungen für den Sättigungsindex von Calciumsulfat-Dihydrat mittels des Programmes Phreeqc [121] für den Temperaturverlauf einer 25mmol/l enthaltenden Lösung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Zugabe von 10mmol/l der jeweils betrachteten Ionen unternommen worden. Der aus der Literatur bekannte Einfluss der jeweiligen Ionen [58, 122] bezüglich der Inhibierung des Kristallwachstums ist so verifiziert worden. Wenn es zu einer Lösung von Ionen aus dem Material kommt, haben Aluminium, Kupfer und vor allem Zink aufgrund des Anstiegs möglicher Bindungen bezogen auf Calciumsulfat in der Lösung einen starken Einfluss auf die Übersättigung. Die Reduktion der lokalen Übersättigung hat somit

einen Einfluss auf die Induktionszeit. Aufgrund fehlender Informationen der Fluidzusammensetzung nach den Versuchen kann dieser Einfluss lediglich vermutet werden.

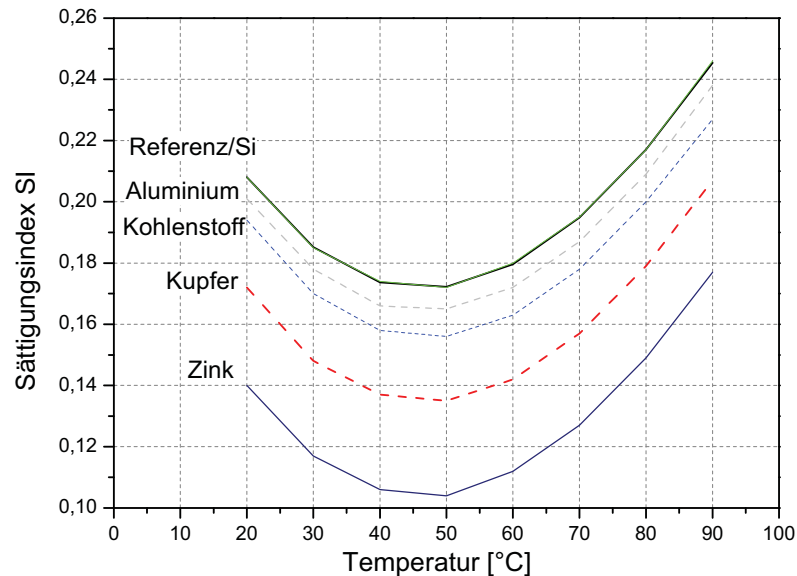


Abb. 5.12 Sättigungsindex von 25mmol/l Calciumsulfat als Funktion der Temperatur und 10mmol/l weiterer Ionen in der Lösung

### 5.2.3 Modellvorstellung zur Abschätzung der Induktionszeit inklusive Abtrag

Die bisher dargestellten Einflussfaktoren beziehen sich auf Versuche im diskontinuierlichem Kristallisor bei sehr geringer Scherbeanspruchung. Wird die Fluidgeschwindigkeit erhöht, so steigt die Schubspannung in Wandnähe und erhöht die „removal rate“. Hierdurch ergibt sich sowohl ein Einfluss auf die Steigung der Foulingkurve innerhalb der Schichtwachstumsphase als auch auf die Länge der Induktionszeit. Die innerhalb dieser Zeitspanne aufwachsenden Kristalle sind weder in der Anzahl noch in der Ausbreitung ausreichend, um den integralen Wärmedurchgang signifikant zu reduzieren. Die Kristalle können innerhalb der Induktionsphase, analog zur Modellvorstellung in der Schichtwachstumsphase, durch die Schubspannung abgetragen werden. Hierfür ist es notwendig, dass die angreifende Schubspannung des Fluides größer als die Haftkraft (Adhesion) zwischen Kristall und wärmeübertragender Fläche oder innerhalb des Kristalles (Kohesion) ist. Bezüglich der Haftmechanismen auf Oberflächen gibt es zahlreiche Untersuchungen [33, 70, 166, 159], die auch direkt die Interaktion zwischen Kristall und Oberfläche betrachten [42, 64, 179]. Nachfolgend sollen die identifizierten Einflussfaktoren beschrieben und auf Möglichkeiten der Induktionszeitberechnung hingewiesen werden.

### *Oberfläche:*

Der Einfluss der Oberfläche ist vielfältig, wie in Kap. 4 erläutert. Zum einen resultiert aus unterschiedlichen Oberflächen eine unterschiedliche Kristallisation, zum anderen erzeugen Oberflächenzerklüftungen Keimbildungsstellen, was die Induktionszeit verkürzt. Haftkräfte andererseits werden durch Beschichtungen massiv verändert und können somit den Einfluss der Rauheit überdecken. Durch experimentelle Ergebnisse ist der Oberflächeneinfluss bei vernachlässigbarer „removal rate“ nachgewiesen und mit Hilfe der Oberflächenkennzahl  $K_{RE}$  beschrieben worden. Bei der hierbei identifizierten Abhängigkeit der Rauheit und der Oberflächenenergie ist bei vernachlässigbarer Schubspannung die Haftung der Kristalle auf der Oberfläche nicht entscheidend. Die Haftkraft der Oberfläche ist anhand der hier vorgestellten Oberflächenparameter nicht beschreibbar. Glatte Oberflächen haben grundsätzlich eine Reduktion der Foulingneigung zur Folge, während die Haftung bei rauen Oberflächen einen starken Einfluss auf die zu erwartende Induktionszeit hat. Raue, haftmindernde Beschichtungen weisen trotz der hohen Oberflächenzerklüftung eine lange Induktionszeit bei ausreichender Schubgeschwindigkeit auf. Diese Erkenntnis erschwert eine Modellbildung in durchströmten Systemen, da Strömungsgeschwindigkeit und Haftung nicht unabhängig betrachtet werden können. Bei niedrigen Geschwindigkeiten müssen die Erkenntnisse der diskontinuierlichen Versuche weiterhin Gültigkeit besitzen, da hier der Einfluss der Haftung nicht berücksichtigt werden muss (Grenzfall  $w \rightarrow 0\text{m/s}$ ).

$$t_{\text{ind}} = f(K_{RE}, \text{Übersättigung}) \quad (5.19)$$

Zusätzlich reduziert sich der Einfluss der Oberflächenenergie im Oberflächenparameter  $K_{RE}$  bzw. weicht einer Haftwahrscheinlichkeit, die abhängig von der Topographie und der Oberflächenenergie der jeweiligen Oberfläche sowie der vorherrschenden Schubspannung ist.

### *Strömungsgeschwindigkeit:*

Bei der Annahme einer Einbaulimitierung für das Kristallwachstum resultiert aus einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit einzig eine Veränderung der „removal rate“. Hierbei wird der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit im turbulenten Fall durch die an der Oberfläche wirkende Schubspannung beschrieben.

$$\tau \sim \rho w^2 \quad (5.20)$$

Der Einfluss der Schubspannung auf die Induktionszeit ist in Abb. 5.13 dargestellt. Es zeigt sich eine Verlängerung der Induktionszeit bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten.

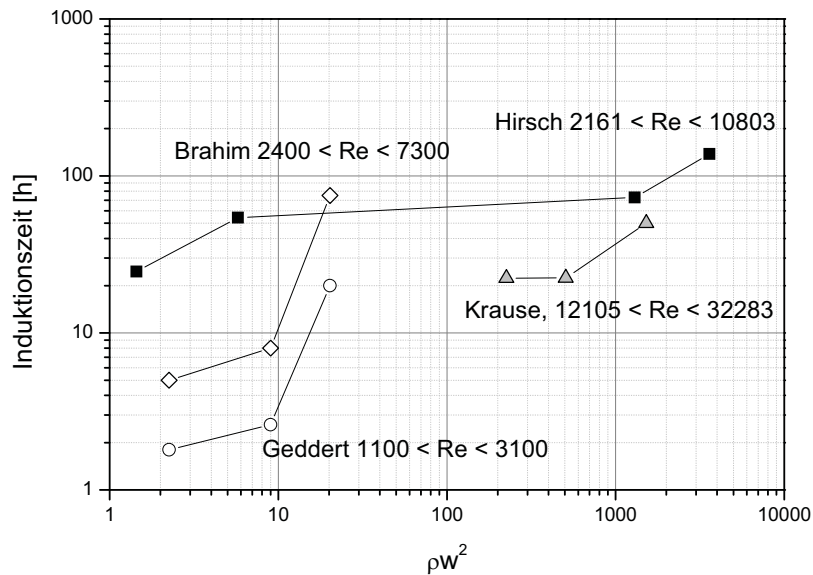


Abb. 5.13 Einfluss der Schubspannung auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling [20, 64, 86]

Die Induktionszeit in einem turbulent durchströmten System ist von den Oberflächen- und Fluideigenschaften, der Schubspannung und der Haftwahrscheinlichkeit, Wachstums- und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kristalle beeinflusst.

$$t_{\text{ind}} = f(K_{\text{RE}}, \text{Übersättigung, Haftkraft, Schubspannung, Kristallwachstum}) \quad (5.21)$$

Für eine umfassende Modellierung ist die derzeitige Daten- und Simulationsbasis jedoch nicht ausreichend. Den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und des Kristallwachstums soll folgendes Beispiel belegen. Ausgehend von den Untersuchungen von Scholl und Augustin [137], die anhand von gezielt aufwachsenden Modellrauheiten den Einfluss auf den fluidseitigen Wärmeübergang berechnet haben, ergibt sich bei Annahme eines linearen Kristallwachstums und der Gültigkeit dieser Wärmeübergangsverbesserung der Foulingwiderstand  $R_f$  zu:

$$R_f = \frac{1}{\frac{x_f(t)}{\lambda_f} + \frac{1}{\alpha(t, \Theta)} - \frac{1}{\alpha_0}} \quad (5.22)$$

Für eine überschlägige Berechnung wird die Foulingschichtdicke aus dem Foulingwiderstand am Ende des Versuches berechnet, das Schichtwachstum linear angenommen und die Verbesserung des Wärmeübergangswiderstand  $\alpha$  als Funktion der Belegung berechnet. Die Berechnung endet bei einer Monolage der Foulingschicht am Ende des Versuches (Schließbedingung  $R_f(\text{Ende}) \sim x_f$ ).

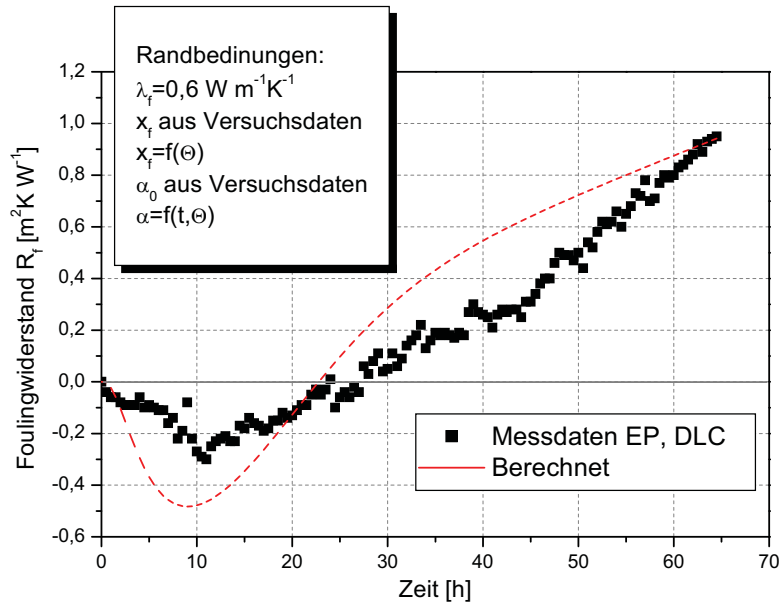


Abb. 5.14 Beispielhafte Berechnung des Foulingwiderstands abhängig von der Verbesserung der Wärmeübertragung aufgrund erhöhter Turbulenz

Abb. 5.14 zeigt die Möglichkeit auf, negative Foulingwiderstände anhand von Simulations- und Messergebnissen nachzubilden. Die starken Vereinfachungen offenbaren jedoch die erhöhte Komplexität des Systems, anhand derer eine exakte Modellierung der Induktionsphase in strömenden Systemen bei derzeitigem Kenntnisstand nicht als erfolgsversprechend angesehen wird. Durch Kombinationen aus Keimbildungswahrscheinlichkeiten auf heterogenen Oberflächen und Abtragungswahrscheinlichkeiten basierend auf der Fluidströmung und den jeweiligen Oberflächeneigenschaften könnten jedoch die Einflussfaktoren und somit Maßnahmen zur Foulingminderung richtig wiedergegeben werden.

Um die Vorgänge innerhalb der Induktionsphase korrekt zu beschreiben, bedarf es weiterer Informationen bezüglich der Einflussfaktoren, der Fluidodynamik und deren Wechselwirkung mit der Oberfläche sowie allgemein der Kristallisation. Erst wenn alle Einflussfaktoren eindeutig identifiziert sowie die Kristallform und deren Wachstumsgeschwindigkeit bekannt



sind, kann die Induktionszeit anhand der Kristallisationskinetik kombiniert mit der Fluiddynamik berechnet sowie die genauen Vorgänge innerhalb der Induktionsphase aufgeklärt werden. Hierzu muss die Kristallisation in-situ bei einer breiten Parametervariation erfasst und mit Hilfe geeigneter Modelle beschrieben werden. Die aus unterschiedlichen Prozessbedingungen resultierende Kristallgeometrie und deren zeitliche Änderung können in ein CFD-Programm implementiert und dort die fluiddynamischen Interaktionen berechnet werden. Durch die Kombination aus Kristallisationsmodellen und Fluiddynamik könnte so der Foulingverlauf innerhalb der Induktionsphase beschrieben sowie bei geeigneter zeitlicher Wichtung der Einflussfaktoren der gesamten Foulingprozess (Induktions- und Schichtwachstumsphase) modelliert werden.

### 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss unterschiedlicher Oberflächen auf die Induktionsphase beim Kristallisationsfouling experimentell wie auch theoretisch untersucht worden. Die Modifikation der Oberfläche erfolgt hinsichtlich ihrer topographischen und energetischen Eigenschaften. Hierbei liegt der Fokus der energetischen Modifikation von wärmeübertragenden Flächen auf der Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffbeschichtungen (DLC oder a-C:H), die durch Variation einzelner Elemente innerhalb der Kohlenstoffmatrix hinsichtlich ihrer strukturellen und energetischen Eigenschaften definiert verändert worden sind. Als Referenz dienen Untersuchungen mit den Materialien Edelstahl, Kupfer, Messing, Bronze und Aluminium sowie Ni-PTFE und CrN.

Ziel der Untersuchungen ist die Identifikation von Einflussfaktoren auf die Induktionszeit sowie deren experimentelle Validierung. Durch die Visualisierung der Kristallisation mittels Rasterkraft- (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sind genaue Einblicke in die frühen Kristallbildungsstadien von Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) auf verschiedenen Oberflächen gewonnen worden. Durch zeitabhängige Aufnahmen innerhalb der Induktionsphase ist es somit möglich, den Einfluss der Oberfläche auf die Kristallisation zu identifizieren.

Neben der mikroskopischen Betrachtung der Kristallisation sind Experimente unter minimalen Strömungsbelastungen mit energetisch wie auch mechanisch modifizierten Oberflächen unternommen worden. Ziel der Untersuchungen ist die isolierte Betrachtung der Einflussfaktoren auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling mit Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ). Bei Variation der Oberflächentopographie verlängert sich die Induktionszeit mit Reduktion der Rautiefe merklich, was aus einer Verringerung optimaler Keimbildungsstellen auf der Oberfläche resultiert. Analogien zwischen der Reduktion der Rautiefe und der Verlängerung der Induktionszeit sind auch bei der Verwendung unterschiedlicher Materialien bzw. Beschichtungen identifiziert worden. Der Grad der Induktionszeitverlängerung durch eine mechanische Modifikation ist jedoch oberflächenabhängig und durch die mikroskopischen Untersuchungen zugänglich. Bei konstanter Topographie und Variation der energetischen Oberflächeneigenschaften ist die Induktionszeit mehr als verdoppelt worden. Durch systematische Untersuchungen ist es somit möglich, topographische wie auch energetische Einflussfaktoren auf die Induktionsphase gezielt zu identifizieren. Zusätzlich ist durch Screeningversuche der Einfluss des Zetapotentials der Oberfläche auf die Induktionszeit aufgezeigt worden, ohne jedoch eindeutige Rückschlüsse über das Maß der Beeinflussung zuzulassen.

Der Versuch, basierend auf Modellvorstellungen der heterogenen Kristallisation, die Induktionszeit im Voraus zu berechnen scheiterte aufgrund der nicht ausreichenden Informationen bezüglich der Interaktionen zwischen Oberfläche, Kristall und Fluid. Die Modellvorstellung der heterogenen Kristallisation konnte für die Induktionszeit nicht adaptiert werden. Der Korrekturfaktor  $\Phi$  scheint als alleiniger Oberflächenparameter aufgrund der Vielfältigkeit der Einflussfaktoren nicht geeignet.

Hinsichtlich einer kennzahlbasierenden Modellierung der Induktionszeit bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten sind die Einflussfaktoren mittlere Rautiefe  $R_z$ , Oberflächenvergrößerungsfaktor  $S_{dr}$ , polarer Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_{23}^{pol}$  sowie die Übersättigung des Systems  $SI$  identifiziert worden. Anhand dieser Einflussfaktoren ist es möglich, die Induktionszeit basierend auf Materialkennwerten und Stoffdaten abzuschätzen. Trotz der Vielzahl an möglichen Einflussfaktoren und der Reduktion auf vier Kenngrößen ist die qualitative Genauigkeit des empirischen Modells gut. Tendenziell können alle Einflussfaktoren richtig wiedergegeben werden, wobei der mittlere Fehler der berechneten Induktionszeit bei ca. 30% liegt.

Bei Untersuchungen in durchströmten Systemen können haftmindernde Beschichtungen ihr volles Potential hinsichtlich der Reduktion von kristallinen Belägen entfalten. Bei genügend hoher Strömungsgeschwindigkeit ist die Induktionszeit bezogen auf eine Edelstahloberfläche mehr als verzehnfacht worden, wobei gerade die Beschichtungen DLC und SICON<sup>®</sup> eine starke Foulingminderung aufweisen. Während die Keimbildung von  $CaSO_4$  auf einer DLC-Oberfläche erschwert ist und somit die Beschichtung auch für niedrige Strömungsgeschwindigkeiten optimale Foulingminderungseigenschaften aufweist, liegen die optimalen Prozessbedingungen für SICON<sup>®</sup>-Beschichtungen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund der reduzierten Haftkräfte gegenüber  $CaSO_4$  und der daraus resultierenden höheren Abtragungsrate.

Die Modellierung der Induktionsphase bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit ist aufgrund der hohen Anzahl an unbekanntem Einflussfaktoren nicht möglich gewesen. Gerade die Verknüpfung aus unbekanntem Kristallbildungsmechanismen auf der Oberfläche und Turbulenzerhöhung basierend auf der Kristallanzahl, -geometrie und der Strömungsgeschwindigkeit verhindert bisher eine umfassende Beschreibung der Induktions- und Schichtwachstumsphase im Kristallisationsfouling.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Amjad, Z., *"Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum) Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces: The Influence of Scale Inhibitors"* J. Colloid Interface Sci., Bd. 123, Nr. 2, S. 523-536, 1988.
- [2] Andritsos, N. und Karabelas, A. J., *"The Influence of Substrate Material on CaCO<sub>3</sub> Scale Formation"* Eurotherm Nr. 40, Comb. Energy Water Management, 1994.
- [3] Andritsos, N., Kontopoulou, M., Karabelas, A. und Koutsoukos, P., *"Calcium Carbonate Deposit Formation under Isothermal Conditions"* Can. J. Chem. Eng., Bd. 74, Nr. 6, S. 911-919, 1996.
- [4] Angerhöfer, M., *"Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat"* TU München, Diss., 1994.
- [5] Armaou, A. und Christofides, P., *"Materials processing - Plasma enhanced chemical vapor deposition: Modeling and control"* Chem. Eng. Sci., Bd. 54, Nr. 15-16, S. 3305-3314, 1999.
- [6] Augustin, W., *"Verkrustung (Fouling) von Wärmeübertragungsflächen"* TU Braunschweig, Diss., 1993.
- [7] Augustin, W., Geddert, T. und Scholl, S., *"Surface Treatment for the Mitigation of Whey Protein Fouling"* Müller-Steinhagen et al., "Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII", Berkeley Electronic Press, S. 206-214, 2008.
- [8] Augustin, W., Zhang, J., Bialuch, I., Geddert, T. und Scholl, S., *"Modifizierte Oberflächenbeschichtungen zur Foulingminderung auf wärmeübertragenden Flächen"* Chem. Ing. Tech., Bd. 78, Nr. 5, S. 607-612, 2006.
- [9] B. Bhushan, *"Handbook of Nanotechnology"* Springer, 2004.
- [10] Bach, F., *"Moderne Beschichtungsverfahren"* Wiley-VCH, 2000.
- [11] Bansal, B. und Müller-Steinhagen, H., *"Crystallization Fouling in Plate Heat Exchangers"* J. Heat Transfer, Bd. 115, Nr. 3, S. 584-591, 1993.
- [12] Bansal, B., Chen, X. D. und Müller-Steinhagen, H., *"Analysis of 'classical' deposition rate law for crystallisation fouling"* Chem. Eng. Process., Nr. 47, S. 1201-1210, 2008.
- [13] Beck, U., Bobe, U., Gamer, N., Reiners, G. und Sommer, K., *"Reinigung realer Oberflächen"* Chem. Ing. Tech., Bd. 77, Nr. 12, S. 1942-1946, 2005.
- [14] Bellows, M., *"Rauheit und Oberflächenenergie"* Projektarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2005.
- [15] Bobe, U. und Wildbrett, G., *"Anforderungen an Werkstoffe und Werkstoffoberflächen bezüglich Reinigbarkeit und Beständigkeit"* Chem. Ing. Tech., Bd. 78, S. 1615-1622, 2006.
- [16] Bode, K., Hooper, R. J., Paterson, W. R., Wilson, D. et al., *"Reinigung von Molkeproteinablagerungen mit pulsierender Strömung"* Chem. Ing. Tech., Bd. 78, Nr. 5, S. 613-620, 2006.
- [17] Bohnet, M., *"Fouling von Wärmeübertragungsflächen"* Chem. Ing. Tech., Bd. 57, Nr. 1, S. 24-36, 1985.
- [18] Bott, T., *"Fouling of heat exchangers"* Elsevier, 1995.

- [19] Boulangé-Petermann, L., Gabet, C. und Baroux, B., *"On the respective effect of the surface energy and micro-geometry in the cleaning ability of bare and coated steels"* Colloids Surf., Nr. 272, S. 56-62, 2006.
- [20] Brahim, F., *"Numerische Simulation des Kristallwachstums auf wärmeübertragenden Flächen (Fouling)"*, TU Braunschweig, Diss., 2003.
- [21] Branch, C. und Müller-Steinhagen, H., *"Influence of thermal boundary conditions on calcium carbonate fouling in double pipe heat exchangers"* Chem. Eng. Process, Nr. 24, S. 65-73, 1988.
- [22] Brandon, S., Wachs, A. und Marmur, A., *"Simulated Contact Angle Hysteresis of a Three-Dimensional Drop on a Chemically Heterogeneous Surface: A Numerical Example"* J. Colloid Interface Sci., Bd. 191, Nr. 1, S. 110-116, 1997.
- [23] Budair, M., Khan, M., Zubair, S., Sheikh, A. und Quddus, A., *"CaCO<sub>3</sub> scaling in AISI 316 stainless steel tubes - effect of thermal and hydraulic parameters on the induction time and growth rate"* Wärme- und Stoffübertragung, Bd. 34, Nr. 2, S. 163-170, 1998.
- [24] Busscher, H., Van Pelt, A., De Boer, P., De Jong, H. und Arends, J., *"The Effect of Surface Roughening of Polymers on measured Contact Angles of Liquids"* Colloids Surf., Nr. 9, S. 319-331, 1983.
- [25] Cassie, A. B. D., *"Contact Angles"* Discuss. Faraday Soc., Nr. 3, S. 11-16, 1948.
- [26] Chaudagne, D., *"Fouling costs in the field of heat exchange equipment in the french market"* Proceeding "Fouling Mechanisms, Theoretical and Practical Aspects", Grenoble, 1992.
- [27] Combes, C., Frèche, M., Rey, C. und Biscans, B., *"Heterogeneous crystallization of dicalcium phosphate dihydrate on titanium surfaces"* J. Mater. Sci., S. 231, 1999.
- [28] Crittenden, B. und Alderman, N., *"Mechanisms by which Fouling can increase overall Heat Transfer Coefficients"* Heat Trans. Eng., Bd. 13, Nr. 4, 1992.
- [29] Crittenden, B. und Alderman, N., *"Negative Fouling Resistance: The Effect of Surface Roughness"* Chem. Eng. Sci., Bd. 43, Nr. 4, S. 829-838, 1988.
- [30] Dietrich, M. S., *"Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf das Foulingverhalten beschichteter Wärmeübertragerflächen"* Studienarbeit ICTV, TU-Braunschweig, 2007.
- [31] Donnet, C., *"Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review"* Surf. Coat. Technol., Bd. 100, Nr. 1, S. 175-181, 1998.
- [32] Dürr, H., *"Influence of Surface Roughness and Wettability of Stainless Steel on Soil Adhesion, Cleanability and Microbial Inactivation"* Trans. Inst. Chem. Eng., Nr. Bd. 85, S. 49-56, 2007.
- [33] Dyckerhoff, G. und Sell, P., *"Über den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit"* Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Nr. 21, S. 169-185, 1972.
- [34] Emoto, K., Nagasaki, Y., Iijima, M., Kato, M. und Kataoka, K., *"Preparation of non-fouling surface through the coating with core-polymerized block copolymer micelles having aldehyde-ended PEG shell"* Colloids Surf., B, Nr. 18, S. 337-346, 2000.
- [35] Epstein, N., *"Fouling of Heat Exchangers"* Heat Exchanger: Theory and Practice, 1983.
- [36] Epstein, N., *"Thinking about Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix"* Heat Trans. Eng., Bd. 4, Nr. 1, S. 43-56, 1983.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [37] Evenhuis, C. J., Guijt, R. M., Macka, M., Marriott, P. J. und Haddad, P. R., "*Variation of zeta-potential with temperature in fused-silica capillaries used for capillary electrophoresis*" *Electrophoresis*, Bd. 27, Nr. 3, S. 672-676, 2006.
- [38] Fahiminia, F., Epstein, N. und Watkinson, A., "*Calcium sulfate scaling delay times under sensible heating conditions*" Müller-Steinhagen et al., "Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities" Berkeley Electronic Press, S. 310-315, 2006.
- [39] Faupel, J., "*Wachstum metallischer Nanoclustern auf Polymeroberflächen = Growth of Metallic Nanoclusters on Polymer - Surfaces*" Univ. Göttingen, Diss., 2005.
- [40] Fedosenko, G., "*Plasmaunterstützte Abscheidung diamantähnlicher Schichten für medizinische Anwendungen: Plasmawerkzeuge und Mechanismen*" Univ. Wuppertal, Diss., 2002.
- [41] Fischmeister, H. und Jehn, H., "*Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*" DGM Informationsges.-Verl., 1987.
- [42] Förster, M. L., "*Verminderung des Kristallisationsfoulings durch gezielte Beeinflussung der Grenzfläche zwischen Kristallen und Wärmeübertragungsfläche*" TU Braunschweig, Diss., 2001.
- [43] Förster, M., Augustin, W. und Bohnet, M., "*Influence of the adhesion force crystal-heat exchanger surface on fouling mitigation*" *Chem. Eng. Process.*, Bd. 38, Nr. 4-6, S. 449-462, 1999.
- [44] Fowkes, F. M., "*Attractive Forces at Interfaces*" *Industr. Eng. Chem.*, Bd. 56, Nr. 12, S. 40-52, 1964.
- [45] Franke, J., "*Über den Einfluss der Prozessparameter auf die Fällungskristallisation am Beispiel von Calciumcarbonat und Calciumsulfat Dihydrat*" TU München, Diss., 1994.
- [46] Fryer, P. J., "*Modelling the Behaviour of Heat Exchangers undergoing Scaling*", *Geothermics*, Bd. 18, Nr. 1/2, S. 89-96, 1989.
- [47] Garrett-Price, B. A., "*Fouling of heat exchangers: Characteristics, costs, prevention, control, and removal*", Noyes Publications, 1985.
- [48] Geddert, T., Augustin, W., Bialuch, I. und Scholl, S., "*Extending the induction period of crystallization fouling through surface coating*" Müller-Steinhagen et al., "Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII", Berkeley Electronic Press, S. 221-228, 2008.
- [49] Geddert, T., Bialuch, I., Augustin, W. und Scholl, S., "*Schlussbericht für das AiF Forschungsvorhaben 136 Zn/1: Verbesserung des Fouling- und Reinigungsverhaltens wärmeübertragender Flächen durch optimierte Oberflächenbeschichtungen*" 2006.
- [50] Geddert, T., Kipp, S., Augustin, W. und Scholl, S., "*Influence of different surface materials on nucleation and crystal growth in heat exchangers*" Müller-Steinhagen et al., "Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII", Berkeley Electronic Press, S. 229-236, 2008.
- [51] Görlich, M., "*Rasterkraftmikroskopie an weichen Materialien*" Univ. Osnabrück, Diss., 2003.
- [52] Gothsch, T., "*Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf das Foulingverhalten beschichteter strukturierter Oberflächen*" Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2007.
- [53] Götzinger, M. und Peukert, W., "*Haftkraftverteilungen von rauen Haftsystemen am Beispiel Kugel-Platte*" *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 75, Nr. 12, S. 1848-1852, 2003.



- [54] Grill, A., *"Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review"* Surf. Coat. Technol., Nr. 94-95, S. 507-513, 1997.
- [55] Grischke, M., Bewilogua, K., Trojan, K. und Dimigen, H., *"Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like carbon-based coatings"* Surf. Coat. Technol., Bd. 74, S. 739-745, 1995.
- [56] Gunn, D. J., *"Effect of Surface Roughness on the Nucleation and Growth of Calcium Sulfate on Metal Surfaces"* J. Crystal Growth, Nr. 50, S. 533-537, 1980.
- [57] Haasner, T., Stadler, R. und Ulrich, J., *"Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Keimbildung bei der Schichtkristallisation"* Chem. Ing. Tech., Nr. 73, S. 50-55, 2001.
- [58] Hamdona, S. K. und Al Hadad, U. A., *"Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions"* J. Crystal Growth, Nr. 299, S. 146-151, 2007.
- [59] Hasson, D., Drak, A. und Semiat, R., *"Induction times induced in an RO system by antiscalants delaying CaSO<sub>4</sub> precipitation"* Desalination, Bd. 157, S. 193-208, 2003.
- [60] Helalizadeh, A., Müller-Steinhagen, H. und Jamialahmadi, M., *"Application of fractal theory for characterisation of crystalline deposits"* Chem. Eng. Sci., Bd. 61, Nr. 6, S. 2069-2078, 2006.
- [61] Helalizadeh, A., Müller-Steinhagen, H. und Jamialahmadi, M., *"Mathematical modelling of mixed salt precipitation during convective heat transfer and sub-cooled flow boiling"* Chem. Eng. Sci., Bd. 60, S. 5078-5088, 2005.
- [62] Herz, A., Malayeri, M. und Müller-Steinhagen, H., *"Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions"* Energy Convers. Manage., Bd. 49, S. 3381-3386, 2008.
- [63] Hieke, A., *"Verschleissfeste Antihafschichten auf Basis modifizierter diamantähnlicher Kohlenstoffschichten"* Vakuum in Forschung und Praxis, Bd. 13, Nr. 1, S. 9-14, 2001.
- [64] Hirsch, H. R., *"Scher- und Haftfestigkeit kristalliner Foulingsschichten auf wärmeübertragenden Flächen"* TU Braunschweig, Diss., 1997.
- [65] Hoek, E. M. und Agarwal, G. K., *"Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces"* J. Colloid Interface Sci., Bd. 298, Nr. 1, S. 50-58, 2006.
- [66] Höfling, V., *"Kristallisationsfouling auf wärmeübertragenden Flächen durch Mehrkomponentensysteme"* TU Braunschweig, Diss., 2004.
- [67] Hoke, J., Georgiadis, J. und Jacobi, A., *"Effect of Substrate Wettability on Frost Properties"* J. Thermohys. Heat Transfer, Bd. 18, Nr. 2, S. 228-235, 2004.
- [68] Ikeda, K., Hachisuka, H., Nakamura, T., Kimura, S. und Ueyama, K., *"Separations - Zeta-Potential of Fouled Thin Film Composite Membrane"* J. Chem. Eng. Japan, Bd. 32, S. 581-587, 1999.
- [69] Internationaler Währungsfond, Datenbank Stand 2008, <http://www.imf.org>
- [70] Israelachvili, J. N., *"Intermolecular and surface forces"* Academic Pr., 1991.
- [71] Jamialahmadi, M., *"Heat Exchanger Fouling and Cleaning in the Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid"* Trans. Inst. Chem. Eng., Bd. 85, S. 245-255, 2007.

- [72] Jie-Rong, C. und Wakida, T., "*Studies on the Surface Free Energy and Surface Structure of PTFE Film Treated with Low Temperature Plasma*" J. Appl. Pol. Sci., Bd. 63, Nr. 13, S. 1733-1740, 1997.
- [73] Jullien, C., Bénézech, T., Carpentier, B., Leuret, V. und Faille, C., "*Identification of surface characteristics relevant to the hygienic status of stainless steel for the food industry*" J. Food Eng., Bd. 56, Nr. 1, S. 77-88, 2003.
- [74] Jun, S. und Puri, V., "*Fouling Models for Heat Exchangers in Dairy Processing: A Review*" J. Food Proc. Eng., Bd. 28, Nr. 1, S. 1-34, 2005.
- [75] Junghahn, L., "*Untersuchungen über die Krustenbildung an metallischen Werkstoffen*" RWTH Aachen, Diss., 1960.
- [76] Kaelble, D. H., "*Physical chemistry of adhesion*" Wiley-Interscience, 1971.
- [77] Kanani, N., "*Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren, Praxis*" Hanser, 2000.
- [78] Kern, D. O. und Seaton, R. E., "*A theoretical analysis of thermal surface fouling*" Brit. Chem. Eng., Bd. 14, Nr. 5, S. 258, 1959.
- [79] Keysar, S., Semiat, R., Hasson, D. und Yahalom, J., "*Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel*" J. Colloid Interface Sci., Nr. 162, S. 311-319, 1993.
- [80] Kho, T., Zettler, H., Müller-Steinhagen, H. und Hughes, D., "*Effect of Flow Distribution on Scale Formation in Plate and Frame Heat Exchangers*" Trans. Inst. Chem. Eng., Bd. 75, S. 635-640, 1997.
- [81] Kipp, S., "*Untersuchungen von Oberflächenstrukturen und dynamischen Prozessen mittels Rastersondenmikroskopie*" TU Braunschweig, Diss., 1995.
- [82] Klinzing, K., "*Einfluss von Oberflächenmodifizierungen auf die Kristallbildung an Wärmeübertragerflächen*" Studienarbeit ICTV, TU-Braunschweig, 2007.
- [83] Koch, G., Kraft, K. und Leipertz, A., "*Parameter study on the performance of dropwise condensation*" Revue générale de thermique, Nr. 37, S. 539-548, 1998.
- [84] Köhler, S., "*Einfluss von Oberflächenmodifizierungen auf die heterogene Keimbildung*" Studienarbeit ICTV, TU-Braunschweig, 2008.
- [85] Krasowska, M., Terpilowski, K., Chibowski, E. und Malysa, K., "*Apparent Contact Angles and Time of the three Phase Contact Formation by the Bubble Colliding with Teflon Surfaces of Different Roughness*" Physicochemical Problems of Mineral Processing, Bd. 40, S. 293-306, 2006.
- [86] Krause, S., "*Fouling an Wärmeübertragungsflächen durch Kristallisation und Sedimentbildung*" TU Braunschweig, Diss., 1986.
- [87] Lammers, J., "*Zur Kristallisation von Calciumsulfat bei der Verkrustung von Heizflächen*" TU Berlin, Diss., 1972.
- [88] Lampin, M., Warocquier-Clérout, R., Legris, C., Degrange, M. und Sigot-Luizard, M., "*Correlation Between Substratum Roughness and Wettability, Cell Adhesion, and Cell Migration*" J. Biomed. Mater. Res., Bd. 36, Nr. 1, S. 99-108, 1997.



## 7. Literaturverzeichnis

---

- [89] Lehmann, H., *"Die Phasenbeziehungen im System CaSO<sub>4</sub>-2H<sub>2</sub>O"* Tonind.-Ztg., Nr. 1, S. 6-12, 1967.
- [90] Linnikov, O. D., *"Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 1: Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation and its crystallization on a heat-exchange surface"* Desalination, Bd. 122, Nr. 1, S. 1-14, 1999.
- [91] Luke, A., *"Preparation, measurement and analysis of the microstructure of evaporator surfaces"* Int. J. Therm. Sci., Bd. 45, S. 237-256, 2006.
- [92] Mahr GmbH, *"Phermometer Oberflächen-Kenngrößen"* 1999.
- [93] Malayeri, M. R. und Müller-Steinhagen, H., *"Intelligent Discrimination Model to Identify Influential Parameters during Crystallisation Fouling"* Müller-Steinhagen et al., *"Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII"*, Berkeley Electronic Press, S. 285-291, 2008.
- [94] Martins, F. G., Campos, T., Rosmaninho, R. und Melo, L., *"Simulation of Calcium Phosphate Deposition on Stainless Steel Surfaces: A new Approach based on Cellular Automata"* Müller-Steinhagen et al., *"Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII"*, Berkeley Electronic Press, S. 168-171, 2008.
- [95] Matz, G., *"Kristallisation: Grundlagen und Technik"* Springer, 1969.
- [96] McCabe, W. L. und Robinson, C. S., *"Evaporator Scale Formation"* Industr. Eng. Chem., Bd. 16, Nr. 5, S. 478-479, 1924.
- [97] Mersmann, A., *"Calculation of Interfacial Tensions"* J. Cryst. Growth, Bd. 102, S. 841-847, 1990.
- [98] Mersmann, A., *"Verkrustungsprobleme - Ursachen"* Chem. Ing. Tech., Bd. 52, S. 576-581, 1980.
- [99] Mertz, K. W. und Jehn, H. A., *"Praxishandbuch moderne Beschichtungen = Advanced surface coatings"* Hanser, 2001.
- [100] Miller, J., Veeramasoneni, S., Drelich, J., Yalamanchili, M. und Yamauchi, G., *"Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films"* Polymer Eng. Sci., Bd. 36, Nr. 14, S. 1849-1855, 1996.
- [101] Mori, H., Nakamura, M. und Toyama, S., *"Crystallization Fouling of Calcium Sulfate Dihydrate on Heat-Transfer Surface"* J. Chem. Eng. Japan, Bd. 29, S. 166-173, 1995.
- [102] Moulin, P. und Roques, H., *"Zeta potential measurement of calcium carbonate"* J. Colloid Interface Sci., Bd. 261, Nr. 1, S. 115-126, 2003.
- [103] Müller, B., Riedel, M., Michel, R., Paul, S. M., Hofer, R., Heger, D. et al., *"Impact of nanometer-scale roughness on contact-angle hysteresis and globulin adsorption"* J. Vac. Sci. Technol. /B, Bd. 19, Nr. 5, S. 1715-1720, 2001.
- [104] Müller, R. H., Nitzsche, R. und Paulke, B., *"Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Einführung in die Theorie. Praktische Meßdurchführung. Dateninterpretation"*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996.
- [105] Müller-Steinhagen, H., *"Cooling-Water Fouling in Heat Exchangers"* Adv. Heat Trans., Bd. 33, Nr. 5. 415-496, 1999.

- [106] Müller-Steinhagen, H., „*Verschmutzung von Wärmeübertragungsflächen*“ in VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer, 2006
- [107] Mullin, J. W., "*Crystallization*" Butterworth-Heinemann, 2001.
- [108] Mwaba, M. G., Golriz, M. R. und Gu, J., "*A semi-empirical correlation for crystallization fouling on heat exchange surfaces*" Appl. Therm. Eng., Nr. 26, S. 440-447, 2006.
- [109] Mwaba, M., Rindt, C., Van Steenhoven, A. und Vorstman, M., "*Experimental Investigation of CaSO<sub>4</sub> Crystallization on a Flat Plate*" Heat Trans. Eng., Bd. 27, Nr. 3, S. 42-54, 2006.
- [110] Mwaba, M., Rindt, C., Van Steenhoven, A. und Vorstman, M., "*Validated Numerical Analysis of CaSO<sub>4</sub> Fouling*" Heat Trans. Eng., Bd. 27, Nr. 3, S. 50-62, 2006.
- [111] Najibi, S., Müller-Steinhagen, H. und Jamialahmadi, M., "*Calcium sulphate scale formation during subcooled flow boiling*" Chem. Eng. Sci., Bd. 52, Nr. 8, S. 1265-1284, 1997.
- [112] Nassauer, J. und Kessler, H., "*The Effect of Electrostatic Phenomena on the Cleaning of Surfaces*" Chem. Eng. Process., Bd. 20, S. 27-32, 1986.
- [113] Nationmaster, "GDP of the World," 1960-2005, <http://www.nationmaster.com>. 2008.
- [114] Nebot, E., Casanueva, J., Casanueva, T. und Sales, D., "*Model for fouling deposition on power plant steam condensers cooled with seawater: Effect of water velocity and tube material*" Int. J. Heat Mass Trans., Nr. 50, S. 3351-3358, 2007.
- [115] Nielsen, A. E. und Söhnel, O., "*Interfacial Tensions Electrolyte Crystal-Aqueous Solution, from Nucleation Data*" J. Cryst. Growth, Bd. 11, S. 233-242, 1971.
- [116] Nitzsche, R. und Simon, F., "*Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität*" tm- Technisches Messen, Nr. 3, S. 106-113, 1997.
- [117] Oliveira, R., "*Understanding Adhesion: A Means for Preventing Fouling*" Exp. Therm. Fluid Sci., Bd. 14, Nr. 4, S. 316-322, 1997.
- [118] Owens, D. und Wendt, R., "*Estimation of the free surface energy of polymers*" J. Appl. Polym. Sci., Nr. 13, S. 1741-1747, 1969.
- [119] Palzer, S., Hiebl, C., Sommer, K. und Lechner, L., "*Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel*" Chem. Ing. Tech., Nr. 73, S. 1032-1038, 2001.
- [120] Park, J., Lee, H., Choi, S., Geckeler, K. und Cho, J. M. S., "*Fouling mitigation of anion exchange membrane by zeta potential control*" J. Colloid Interface Sci., Nr. 259, S. 293-300, 2003.
- [121] Parkhurst, D. und Appelo, C. A. J., "*PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*" 2006, [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/), 2008.
- [122] Parsieglä, K. I. und Katz, J. L., "*Calcite growth inhibition by copper(II) I. Effect of supersaturation*" J. Crystal Growth, Bd. 200, S. 213-22, 1998.
- [123] Petersen, B., "*Foulingminderung durch Beschichtungen von Wärmeübertragerflächen in organischen Systemen*" Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2006.
- [124] Porada, D. P., "*Untersuchungen der Alterungserscheinungen an modifizierten Wärmeübertragungsflächen*" Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2005.

- [125] Rabel, *"Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren"* Farbe und Lack, Bd. 77, Nr. 10, S. 997-1006, 1971.
- [126] Raju, K. U. G. und Atkinson, G., *"The Thermodynamics of "Scale" Mineral Solubilities 3: Calcium Sulfate in Aqueous NaCl"* J. Chem. Eng. Data, Nr. 35, S. 361-367, 1990.
- [127] Reitzer, B. J., *"Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchangers"* I&EC Proc. Design Develop., Bd. 3, Nr. 4, S.345-348, 1964.
- [128] Riverol, C. und Napolitano, V., *"Estimation of fouling in a plate heat exchanger through the application of neural networks"* J. Chem. Technol. Biotechnol., Bd. 80, Nr. 5, S. 594-600, 2005.
- [129] Rizzo, G., Richter, E. und Müller-Steinhagen, H., *"Induction period of heterogeneous nucleation during crystallisation fouling: ion implantation effects"* Müller-Steinhagen et al., *"Heat Exchanger Fouling and Cleaning- Challenges and Opportunities"*, Berkeley Electronic Press, S. 316-326, 2006.
- [130] Robertson, J., *"Amorphous carbon cathodes for field emission display"* Thin solid films, Bd. 296, S. 61-65, 1997.
- [131] Rosmaninho, R., *"Fouling caused by Milk Components on Modified Surfaces during Heat Treatment Processes"* University of Porto, Diss, 2007.
- [132] Saikhwan, P., Augustin, W., Geddert, T., Paterson, W. R. und Wilson, D. I., *"Effect of surface treatment on cleaning of a model food soil"* Surf. Coat. Technol., Nr. 201, S. 943-951, 2005.
- [133] Santos, O., Nylander, T., Rosmaninho, R., Rizzo, G., Yiantsios, S., Andritsos, N. et al., *"Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling - surface characterization"* J. Food Eng., Bd. 64, Nr. 1, S. 63-80, 2004.
- [134] Sass, R., *"Wirtschaftliche Bewertung von Oberflächenmodifikationen bezüglich deren Auswirkung auf die Belagbildung bei Wärmeübertragern"* Projektarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2008.
- [135] Schierholtz, O. J., *"The Crystallization of Calcium Sulphate Dihydrate"* Can. J. Chem., Nr. 36, S. 1057-1063, 1958.
- [136] Schmidt, R., *"Werkstoffverhalten in biologischen Systemen"* Springer, 1999.
- [137] Scholl, S. und Augustin, W., *"Numerical Simulation of Micro Roughness Effects on Convective Heat Transfer"* Proceedings "16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering", S. 671-676, 2006.
- [138] Schreier, P. und Fryer, P., *"Heat exchanger fouling: A model study of the scaleup of laboratory data"* Chem. Eng. Sci., Bd. 50, S. 1311-1322, 1995.
- [139] Schubert, H., *"Keimbildung bei der Kristallisation schwerlöslicher Feststoffe"* TU München, Diss., 1998.
- [140] Schwanke, C., *"Einfluss der Siliziumdotierung von modifizierten DLC-Schichten auf das Foulingverhalten von Wärmeübertragungsflächen"* Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2005.
- [141] Seelinger, P., Pflieger, D., Adomeit, P. und Sperber, A., *"Fouling in Wärmeübertragern - Berechnung der Widerstandswerte über Neuro-Fuzzy-Modelle"* Chem. Ing. Tech., Bd. 68, Nr. 7, S. 835-839, 1996.

- [142] Sheikholeslami, R., *"Composite Fouling of Heat Transfer Equipment in Aqueous Media - A Review"* Heat Trans. Eng., Bd. 21, Nr. 3, S. 34-42, 2000.
- [143] Shuttleworth, R. und Bailey, G. L. J., *"The Spreading of a Liquid over a Rough Surface"* Disc. Faraday Soc., Bd. 3, S. 16-22, 1948.
- [144] Smith, B. R. und Sweett, F., *"The Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate"* J. Colloid Interface Sci., Bd. 37, Nr. 3, S. 612-618, 1971.
- [145] Smith, P., Austin, P. und Ilievski, D., *"Modeling the Induction Period in Gibbsite Precipitation"* The Minerals, Metal & Material Soc., S. 45-49, 1995.
- [146] Statistisches Bundesamt, *"Bruttoinlandsprodukt 2007 für Deutschland"* 2008.
- [147] Steffens, H., *"Moderne Beschichtungsverfahren"* DGM Informationsges.-Verl., 1996.
- [148] Steinhagen, R., Müller-Steinhagen, H. und Maani, K., *"Problems and Costs due to Heat Exchanger Fouling in New Zealand Industries"* Heat Trans. Eng., Bd. 14, Nr. 1, S. 19-30, 1993.
- [149] Ström, G., Frederikson, M. und Stenius, P., *"Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface"* J. Coll. Interf. Sci, Bd. 119, Nr. 2, S.352-361, 1987.
- [150] Taborek, J., Aoki, T., Ritter, R. B., Palen, J. W. and Knudsen, J. G., *"Prediction Methods for Fouling Behavior"* Chem. Eng. Proc., Bd. 68, Nr. 7, S. 69-78, 1972.
- [151] Thackeray, P. A., *"The Cost of Fouling in Heat Exchanger Plants"* Effl. Water Treat. J., Bd. 20, Nr. 3, S. 111-118, 1980.
- [152] Tianqing, L. und Xinghai, W., *"Fouling induction period of CaCO<sub>3</sub> on heated surface"* Chinese J. Chem. Eng., Bd. 7, Nr. 3, S. 230-236, 1999.
- [153] Tlili, M., Rousseau, P., Ben Amor, M. und Gabrielli, C., *"An electrochemical method to study scaling by calcium sulphate of a heat transfer surface"* Chem. Eng. Sci., Bd. 63, S. 559-566, 2008.
- [154] Torguet, J. R., *"Influence of the energetic modification of coated heat transfer surfaces on the fouling behaviour in organic systems"* Final Project ICTV, TU Braunschweig, 2006.
- [155] Trojan, K., *"Untersuchungen zum Einfluß netzwerkmodifizierender Elemente auf die freie Oberflächenenergie amorpher Kohlenwasserstoff-Schichten"* Univ. Hamburg, Diss., 1996.
- [156] Troup, D. H. und Richardson, J. A., *"Scale Nucleation on a Heat Transfer Surface and its Prevention"* Chem. Eng. Community, Bd. 2, S. 167-180, 1978.
- [157] van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. und Good, R. J., *"Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems"* Chem. Rev., Bd. 88, S. 927-941, 1988.
- [158] Vendel, M. und Rasmuson, A. C., *"Mechanisms of Initiation of Incrustation"* American Inst. Chem. Eng.: AIChE J., Bd. 43, Nr. 5, S. 1300-1308, 1997.
- [159] Visser, H., *"ADHESION, BIOADHESION, ADSORPTION, AND SPECIFIC ADHESION - The Role of Surface Forces in Fouling of Stainless Steel in the Dairy Industry"* J. Dispersion Sci. Technol., Bd. 19, Nr. 6-7, S. 1127-1150, 1998.
- [160] Volmer, M., *"Kinetik der Phasenbildung: mit 15 Tabellen"* Steinkopff, 1939.

- [161] Wang, X., Peng, X., Lu, J., Liu, T. und Wang, B., "*Contact angle hysteresis on rough solid surfaces*" Heat Trans. / Asian Res., Bd. 33, Nr. 4, S. 201-210, 2004.
- [162] Watkinson, A. P. and Martinez, O., "*Scaling of Heat Exchanger Tubes by Calcium Carbonate*" Trans. ASME, Bd. 97, Nr. 11, S.504-508, 1975.
- [163] Weigl, B., "*Trennkraften zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen*" TU München, Diss., 2004.
- [164] Weise, T., "*Einfluss von Oberflächenmodifizierungen auf die Foulingneigung beschichteter Wärmeübertragerflächen*" Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2006.
- [165] Wenzel, R. N., "*Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*" Ind. Eng. Chem., Bd. 28, Nr. 8, S. 988-994, 1936.
- [166] Wu, S., "*Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion*" J. Adhesion, Bd. 5, S. 39-63, 1973.
- [167] Wu, S., Yanagisawa, K. und Nishizawa, T., "*Zeta-potential on carbons and carbides*" Carbon, Bd. 39, S. 1537-1541, 2000.
- [168] Xu, Z., Yang, S., Zhang, Z., "*Costs due to utility fouling in China*" Müller-Steinhagen et al., "Heat Exchanger Fouling & Cleaning VII", Berkeley Electronic Press, S. 113-118, 2008.
- [169] Yang, Q., Ding, J. und Shen, Z., "*Transport Phenomena, Fluid Mechanics and Mixing - Investigation of Calcium Carbonate Scaling on ELP Surface*" J. Chem. Eng. Japan, Bd. 33, S. 591-596, 2000.
- [170] Yang, Q., Liu, Y., Gu, A., Ding, J. und Shen, Z., "*Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface*" Chem. Eng. Sci., Bd. 57, Nr. 6, S. 921-932, 2002.
- [171] Yiantsios, S. G. und Karabelas, A. J., "*Deposition of micron-sized particles on flat surfaces: effects of hydrodynamic and physicochemical conditions on particle attachment efficiency*" Chem. Eng. Sci., Bd. 58, Nr. 14, S. 3105-3114, 2003.
- [172] Yiantsios, S. und Karabelas, A., "*Fouling of Tube Surfaces: Modeling of Removal Kinetics*" AIChE journal, Nr. 11, S. 1804-1813, 1994.
- [173] Young, T., "*An Essay on the cohesion of Fluids*" Philos. Trans. R. Soc., Nr. 95, S. 65-87, 1805.
- [174] Zettler, H., Weiß, M., Zhao, Q. und Müller-Steinhagen, H., "*Influence of Surface Properties and Characteristics on Fouling in Plate Heat Exchangers*" Heat Trans. Eng., Nr. 26, S. 3-17, 2005.
- [175] Zhang, J., "*Untersuchung zur Verbesserung des Foulingverhaltens wärmeübertragender Flächen durch optimierte Oberflächen*" Studienarbeit ICTV, TU Braunschweig, 2005.
- [176] Zhao, Q. und Müller-Steinhagen, H., "*Intermolecular and Adhesion Forces of Deposits on Modified Heat Transfer Surfaces*" Proceedings: "Heat Exchanger Fouling, Fundamental Approaches and Technical Solutions", Davos, 2001.
- [177] Zhao, Q. und Wang, X., "*Heat transfer surfaces coated with fluorinated diamond-like carbon films to minimize scale formation*" Surf. Coat. Technol., Bd. 192, Nr. 1, S. 77-80, 2005.
- [178] Zhao, Q., Liu, Y. und Abel, E., "*Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films*" J. Colloid Interface Sci., Bd. 280, Nr. 1, S. 174-183, 2004.



- [179] Zhao, Q., Liu, Y., Wang, C., Wang, S. und Müller-Steinhagen, H., "*Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling*" Chem. Eng. Sci., Bd. 60, Nr. 17, S. 4858-4865, 2005.
- [180] Zhou, X. und Hosson, J. M., "*Influence of surface roughness on the wetting angle*" J. Mater. Res., Bd. 10, Nr. 8, S. 1984-1992, 1995.
- [181] Zisman, W. A. und Fox, H. W., "*The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene*" J. Colloid Sci., Bd. 5, Nr. 6, S. 514-531, 1950.
- [182] Zubair, S., Sheikh, A., Budair, M. und Badar, M., "*A Maintenance Strategy for Heat Transfer Equipment Subject to Fouling: A Probabilistic Approach*" J. Heat Transfer, Bd. 119, Nr. 3, S. 575-580, 1997.

## 8. Anhang

Die Tabn. 8.1 und 8.2 listen basierend auf Recherchen von Krause [86] unterschiedliche Foulingmodelle im Bereich des Kristallisationsfouling, aufgeteilt in Ablagerungs- und Abtragsrate, auf.

Tab. 8.1 Modellübersicht zur Ablagerungsrate innerhalb der Schichtwachstumsphase im Kristallisationsfouling

Literatur	Modell	Gl.
[96]	$\dot{m}_d = a \cdot \dot{q}$	8.1
[127]	$\dot{m}_d = a \cdot (c_F - c_s)^n$	8.2
[86]	$\dot{m}_d = \frac{1}{\frac{1}{k_R} + \frac{1}{\beta}} \cdot (c_F - c_s)$	8.3
[86]	$\dot{m}_d = \beta \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{k_R} \right) + (c_F - c_s) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{\beta}{k_R} \right)^2 + \frac{\beta}{k_R} (c_F - c_s)} \right]$	8.4
[61]	$\dot{m}_d = a \cdot \beta \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{k_R} \right) + (c_F - c_s) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{\beta}{k_R} \right)^2 + \frac{\beta}{k_R} (c_F - c_s)} \right]$	8.5
[162]	$\dot{m}_d = a \left[ \frac{(c_F - c_s)}{1 + a \cdot x_f} \right]^n$	8.6
[86]	$\dot{m}_d = a \cdot c_F \cdot \dot{q}^2$	8.7
[108]	$\dot{m}_d = a \cdot k_r \cdot (c_b - c_s)^2$	8.8
[150]	$\dot{m}_d = a \cdot P \cdot \Omega^n \cdot \exp \left[ \frac{-E_A}{R \cdot T_f} \right]$	8.9
[64]	$\dot{m}_d = \frac{(c_F - c_s)}{\left( \frac{1}{k_r \left( \frac{A_{\text{wahr}}}{A_{\text{geometrisch}}} \right)} + \frac{1}{\beta} \right)}$	8.10

Tab. 8.2 Modellübersicht zur Abtragungsrate innerhalb der Schichtwachstumsphase im Kristallisationsfouling

Literatur	Modell	Gl.
[78]	$\dot{m}_r = a \cdot \tau_F \cdot m_f$	8.11
[150]	$\dot{m}_r = a \cdot \tau_F \cdot m_f^a \cdot \frac{1}{\psi}$	8.12
[86]	$\dot{m}_r = \frac{K}{P} \cdot (1 + \delta \Delta T) \cdot d_p \cdot (\rho^2 \cdot \eta \cdot g)^{\frac{1}{3}} \cdot w^2 \cdot R_f \cdot \varrho_f \cdot \lambda_f$	8.13
[108]	$\dot{m}_r = a \cdot \frac{\tau_F}{\sigma_f} \cdot \delta_f$	8.14
[108]	$\dot{m}_r = a_{\text{rough}} \cdot a_{\text{removal}} \cdot \frac{\tau_F}{\sigma_f}$	8.15
[46]	$\dot{m}_r = a \cdot R_f^b \cdot \left( \frac{Re}{10000} \right)^c$	8.16

Zu denen in Tab. 8.1 und Tab. 8.2 genannten Modellen, die auf Gl. 5.1 basieren, sind in der Literatur noch weitere Modelle bekannt, die empirisch die jeweiligen Foulingverläufe anzupassen vermögen. Eine Auswahl dieser Modelle ist in Tab. 8.3 zusammengefasst. Hierbei sind die Gln. 8.17 - 8.18 für das System Molkeprotein und die Gln. 8.19 – 8.20 für das Kühlwasserfouling aufgestellt worden.

Tab. 8.3 Modellübersicht zu unterschiedlichen Foulingmechanismen, die nicht auf Gl. 5.1 beruhen

Literatur	Modell	Gl.
[138]	$\frac{dR_f}{dt} = k_f \cdot \exp \left[ \frac{-E}{R} \left( \frac{1 + R_f \cdot k_0}{T_f + R_f \cdot k_0 \cdot T_b} \right) \right] + \frac{d}{4} \cdot k_b \cdot \exp \left( \frac{-E_b}{R \cdot T_b} \right) - k_r \cdot R_f \cdot \tau_F$	8.17
[138]	$\frac{dR_f}{dt} = \frac{k_f}{k_0} \cdot Nu \left[ \frac{k_f}{d} \exp \left( \frac{-E}{R} \frac{1 + R_f \cdot k_0}{T_f + R_f \cdot k_0 \cdot T_b} \right) + \frac{k_b}{4} \cdot \exp \left( \frac{-E_b}{R \cdot T_b} \right) \right] - \frac{k_r \cdot R_f \cdot k_0}{d^2} \left( \frac{0,5 \left[ \frac{\tau_F}{0,5 \cdot \rho_F \cdot w_F^2} \right] Re^2 \cdot \eta_F^2}{\rho_F} \right)$	8.18
[114]	$\frac{dR_f}{dt} = k' \cdot (R_{f,\infty} - R_f)^n$	8.19
[114]	$\frac{dR_f}{dt} = k \cdot (R_{f,\infty} - R_f) \cdot R_f$	8.20
[23]	$R_{f,\infty} = A \cdot (t^*)^B$ $A = a_0 + a_1 (Re^*) + a_2 (D^*) + a_3 (T^*) + a_4 (Re^* \cdot T^*) + a_5 (D^* \cdot T^*) + a_6 (D^{*2})$	8.21



$\begin{aligned} &+a_7(T^* \cdot D^{*2}) + a_7(T^* \cdot Re^{*2}) \\ B = &b_0 + b_1(Re^*) + b_2(D^*) + b_3(T^*) + b_4(Re^* \cdot D^*) + b_5(Re^* \cdot T^{*2}) \\ &+ b_6(D^* \cdot T^*) + b_7(D^{*2}) + b_8(T^{*2}) + b_9(D^{*2} \cdot Re^*) \\ &+ b_{10}(D^{*2} \cdot T^*) + b_{11}(T^{*2} \cdot D^*) \end{aligned}$
---

## Lebenslauf

---

Name: Timo Geddert  
Geburtstag/-ort: 25.01.1978 in Norden  
Lebensstand: Verheiratet

### **Ausbildung:**

---

1984-1988                      Grundschule Norden  
1988-1990                      Orientierungsstufe Norden  
1990-1997                      Ulrichsgymnasium Norden  
06/1997                         Abitur  
1997-1998                      Zivildienst im Helenenstift, Hage  
10/1998 – 08/2004             Maschinenbaustudium an der Technischen Universität Braunschweig,  
Vertiefungsrichtung Bioverfahrenstechnik  
  
Abschluss: Diplom-Ingenieur

### **Berufstätigkeit:**

---

09/2004 – 05/2009             Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, TU  
Braunschweig: Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
  
Ab 05/2009                      Salzgitter AG, Salzgitter: Prozessentwicklung TKDV

Braunschweig, Juli 2009





