

Modellierung des Kontaktverhaltens feiner adhäsiver Partikel

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Katja Mader-Arndt

geb. am 07.03.1986 in Frankenberg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Jun.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bück	(Vorsitz)
	Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. habil. Holm Altenbach	(Gutachter)

eingereicht am: 28.10.2016

Promotionskolloquium am: 12.12.2016

Für Susann und Anton

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl der Mechanischen Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas[†], der es mir ermöglichte, diese Dissertation an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten. Ich danke ihm vor allem für die Betreuung dieses Forschungsthemas und die vielen tollen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen. Besonders seine fachlich kompetente Unterstützung und der kollegiale, fast familiäre Umgang in seinem Lehrstuhl haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ohne ihn wäre ich heute nicht da, wo ich bin. Ich hoffe diese Arbeit hätte ihm gefallen.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler, Lehrstuhlinhaberin der Technischen Chemie des Chemischen Instituts der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk, Lehrstuhlinhaber der Mechanischen Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern bedanken, dass sie am Ende der Arbeit die Betreuung und die Begutachtung übernommen haben. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. mult. Holm Altenbach, Lehrstuhlinhaber der Technischen Mechanik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, für die Übernahme des dritten Gutachtens.

Ich möchte mich zudem bei allen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik bedanken. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Zinaida Todorova, ohne dich wäre es wirklich langweilig im Büro gewesen und die fachlichen Diskussionen werde ich sehr vermissen. Zudem danke ich Dr. rer. nat. Sergej Aman, Dr.-Ing. Andreas Schlinkert, Dr. rer. nat. Werner Hintz, Alexander Russell, Zheni Radeva, Nicolle Degen und Madeleine Ruhbaum für die tollen anregenden Diskussionen und die Unterstützung.

Bei Dr. rer. nat. Regina Fuchs möchte ich mich insbesondere für die gemeinsame Zusammenarbeit bedanken. Ohne deine Hilfe bei der Durchführung der Rasterkraftmikroskopie- und Nanoindentationsversuche wäre ein Gelingen der Arbeit nicht möglich gewesen. Unsere fachlichen Diskussionen und den Wissensaustausch habe ich stets sehr genossen. Ich habe sehr viel von dir lernen können und hoffe, dass wir auch über die Dissertation hinweg weiter wissenschaftlich zusammenarbeiten werden.

Zudem danke ich Dr. rer. nat. Thorsten Staedler, Oberingenieur des Lehrstuhls für Oberflächen- und Werkstofftechnologie der Universität Siegen und Dr. Michael Kappl vom

Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die Möglichkeit der Durchführung der Experimente in ihren Laboren.

Ich danke allen beteiligten wissenschaftlichen Hilfskräften für die durchgeführten Experimente und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich hier Antje Goldmann, Caroline Hornig und Marlen Fröhlich hervorheben. Zudem danke ich der Werkstatt für die wertvolle Unterstützung.

Ein besonderer Dank geht ebenso an meine Grillengruppe, Dr.-Ing. Sören Stein, Jens Markert und Christoph Beierke. Jungs, ohne unsere tiefgründigen Gespräche hätte ich das nicht geschafft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsschwerpunktes ‚PiKo - Partikel im Kontakt - Mikromechanik, Mikroprozessdynamik und Partikelkollektive‘. Zudem danke ich dem Graduiertenkolleg 1554 ‚Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particle Systems‘.

Des Weiteren danke ich meinen Eltern, Großeltern sowie Urgroßeltern, die mich immer unterstützt haben.

Letztlich danke ich meiner Frau Susann für ihre bedingungslose Liebe und Unterstützung in dieser anspruchsvollen Zeit. Du hast mir Freiräume geschaffen, mich immer wieder angespornt und mich in meinem Arbeiten bestätigt und somit auch maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, auch wenn unser Sohn Anton in dieser Zeit das ein oder andere Mal auf seine Mama verzichten musste.

Kurzfassung

Kohäsive und kompressible Pulver können aus feindispersen ($d < 100 \mu\text{m}$), ultrafeinen ($d < 10 \mu\text{m}$) und nanodispersen ($d < 100 \text{nm}$) Partikeln bestehen. Bei der Verarbeitung, in der Produktentwicklung, der Förderung sowie bei der Lagerung zeigen diese Pulver eine Reihe von Problemen im Hinblick auf deren Fließeigenschaften. Die Ursachen hierfür beruhen meist auf unerwünschter Adhäsion. Im Gegensatz dazu kann die erwünschte Adhäsion zur Steigerung der Produktqualität bei der Erzeugung von Agglomeraten, Granulaten oder der Beschichtung von Partikeln genutzt werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Verbesserung der Handhabung von kohäsiven Schüttgütern. Dadurch kann neues Wissen über den Einfluss der Fließeigenschaften von Pulvern erworben werden. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf der Grundlage eines elastisch-plastischen Kontaktmodells mit variabler Haftung, eine Brücke zwischen den "mikroskopischen" Partikeleigenschaften und dem "makroskopischen" mechanischen Verhalten von kohäsiven Schüttgütern zu bilden.

Mit Hilfe von ultrafeinen bis makroskopisch feindispersen Glaspartikeln wird in dieser Arbeit das Kontaktverhalten von glatten, sphärischen und trockenen Einzelpartikeln und granularen Medien untersucht. Zur Bestimmung der mikromechanischen Kontakteigenschaften wird hierbei sowohl das Kontaktverhalten zwischen Partikel-Partikel, Partikel-Wand, Wand-Partikel-Wand sowie auch in einer Partikelschüttung betrachtet. Die Untersuchung für mikroskopisch feindisperse ($d < 100 \mu\text{m}$) und ultrafeine ($d < 10 \mu\text{m}$) Partikel erfolgt unter Anwendung der Methoden der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Nanoindentation. Für die makroskopisch feindispersen Produkte ($d > 100 \mu\text{m}$) wird eine selbstgebaute Druckversuchsapparatur verwendet. Die Betrachtung des Kontaktverhaltens eines granularen Mediums wird in Ringscherversuchen realisiert.

Unter Aufzeichnung von Normalkraft-Weg-Kurven werden die physikalischen Stoffeigenschaften mit den verwendeten Methoden modellbasiert zurückgerechnet. Die Quantifizierung und der Vergleich der elastisch-plastischen Kontakteigenschaften erfolgt hierbei mit dem Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“. Dafür wird das Kontaktmodell mit variabler Haftung für die Belastungsarten der Normalbelastung, Tangentialverschiebung, Rollen und Torsion für die modellbasierte Rückrechnung hergeleitet.

Um den Einfluss der unverfestigten, charakteristischen Haftkraft untersuchen zu können, werden die Partikeloberflächen hydrophilisiert, hydrophobiert und mit dünnen Titandioxidschichten beschichtet.

Dabei kann bewiesen werden, dass Glaspartikel plastisch deformiert werden können ohne dabei zu zerbrechen.

Der Nachweis, dass das verwendete Modell ebenso für nicht-sphärische Partikel geeignet ist, wird durch Ringscherversuche mittels Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol erbracht.

Abstract

Cohesive and compressible powders consist of fine ($d < 100 \mu\text{m}$), ultrafine ($d < 10 \mu\text{m}$) and nanosized ($d < 100 \text{nm}$) particles. During processing, product design, conveying or storage these powders show a number of problems with regard to their flow properties. The reasons for this are undesired adhesion phenomena. On the contrary, the desired adhesion is used to increase the product quality for the production of agglomerates, granules or the coating of particles.

The present work is concerned with the improvement of handling of cohesive bulk materials. As a result new knowledge is acquired about the influence of the flow properties of powders. The main objective of this work is to build a bridge between the "microscopic" particle properties and the "macroscopic" mechanical behavior of cohesive bulk materials on the basis of an elastic-plastic contact model with variable adhesion.

By means of ultrafine to macroscopically fine dispersed glass particles, the contact behavior of smooth, spherical and dry single particles and granular matter is investigated. The contact behavior between particle-particle, particle-wall and wall-particle-wall as well as in granular matter is considered to determine the micromechanical contact properties. The investigation for microscopically fine disperse ($d < 100 \mu\text{m}$) and ultrafine ($d < 10 \mu\text{m}$) particles is carried out by using the methods of atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation. For the macroscopically fine dispersed products ($d > 100 \mu\text{m}$) a home-built compression tester is used. The consideration of the contact behavior of granular matter is realized in ring shear tests.

By recording the normal force-displacement data, the physical material properties are model-based back-calculated. The quantification and the comparison of the elastic-plastic contact properties are carried out with the contact model 'stiff particles with soft contacts'. Therefore the contact model with variable adhesion is derived for normal loading, tangential displacement, rolling and torsion.

To investigate the effect of the characteristic adhesion force, the particle surfaces are modified to be hydrophilic and hydrophobic as well as coated with a thin layer of titanium dioxide.

It can be proven that it is possible to deform glass particles plastically without any breakage.

The proof that the used contact model is also suitable for non-spherical particles is provided by ring shear tests using titanium dioxide, limestone, aluminum oxide and polystyrene.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen des Kontaktverhaltens feiner Partikel.....	5
2.1 Haftkräfte zwischen feinen, trockenen Partikeln.....	5
2.1.1 Oberflächen- und Feldkräfte	5
2.1.2 Materialbrücken zwischen Partikeloberflächen	6
2.1.3 Formschlüssige Bindungen	7
2.2 Konstitutive Kontaktmodelle unter Normalbelastung mit lastabhängiger Haftung ...	8
2.2.1 Elastische Kontaktdeformation	9
2.2.2 Elastisch-plastische Kontaktdeformation.....	12
2.2.3 Plastische Kontaktdeformation	14
2.2.4 Entlastung des Partikelkontaktes.....	15
2.2.5 Charakteristische Haftkraft-Normalkraft-Funktion.....	22
2.2.6 Zyklische Be- und Entlastung des Partikelkontaktes	23
2.2.7 Restitutionskoeffizient	25
2.3 Kontaktverhalten unter Tangentialbelastung mit lastabhängiger Haftung	26
2.4 Kontaktverhalten unter Rollen mit lastabhängiger Haftung.....	29
2.5 Kontaktverhalten unter Torsion mit lastabhängiger Haftung	31
3 Versuchsaufbau und Messmethoden	34
3.1 Untersuchung der physikalischen Stoffeigenschaften	34
3.1.1 Laserbeugungsspektroskopie zur Partikelgrößenanalyse.....	34
3.1.2 Statische Kontaktwinkelmessung.....	36
3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	36
3.1.4 Spezifische Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffadsorption.....	37
3.1.5 Bestimmung der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme.....	39

3.2	Untersuchung der mikromechanischen Stoffeigenschaften	40
3.2.1	Rasterkraftmikroskopie	40
3.2.2	Oberflächenrauheitsbestimmung mittels AFM	43
3.2.3	Nanoindentation	45
3.2.4	Druckversuchsapparatur	48
3.2.5	Ringscherversuche	49
4	Versuchsmaterialien und deren Modifizierung.....	53
4.1	Mikroglaspartikel.....	53
4.1.1	Hydrophilisierung.....	58
4.1.2	Hydrophobierung	59
4.1.3	Beschichtung mit Titandioxid	62
4.2	Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Polystyrol	67
5	Modellgestützte Auswertung der mikromechanischen Stoffeigenschaften	70
5.1	Adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt	70
5.1.1	Elastischer adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt.....	70
5.1.2	Elastisch-plastischer adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt	71
5.1.3	Entlastung des adhäsiven Partikel-Partikel-Kontaktes.....	72
5.2	Wand-Partikel-Wand-Kontakt.....	74
5.2.1	Elastischer Wand-Partikel-Wand-Kontakt beim Druckversuch	74
5.2.2	Elastisch-plastischer Wand-Partikel-Wand-Kontakt beim Druckversuch	76
5.2.3	Entlastung des Wand-Partikel-Wand-Kontaktes beim Druckversuch	77
5.3	Tangential-, Roll- und Torsionsreibungsgrenzen	78
5.3.1	Tangentialreibungsgrenzen	78
5.3.2	Rollreibungsgrenzen.....	79
5.3.3	Torsionsreibungsgrenzen	80
5.4	Partikelschüttungen - Mikro-Makro-Übergang.....	81
6	Ermittlung der mikromechanischen Stoffeigenschaften	87

6.1	Beschreibung der Einzelpartikel.....	88
6.1.1	Direkte Haftkraftmessung mittels Rasterkraftmikroskopie.....	88
6.1.2	Ermittlung der Stoffeigenschaften mittels Nanoindentation.....	91
6.1.2.1	<i>Direkte Haftkraftbestimmung.....</i>	<i>92</i>
6.1.2.2	<i>Stoffeigenschaften beim Partikel-Partikel-Kontakt</i>	<i>94</i>
6.1.2.3	<i>Stoffeigenschaften beim Partikel-Wand-Kontakt.....</i>	<i>100</i>
6.1.2.4	<i>Stoffeigenschaften bei zyklischer Be-/Entlastung am Beispiel der Titandioxid-beschichteten Partikel</i>	<i>106</i>
6.1.3	Ermittlung der Stoffeigenschaften mittels Druckversuchen	112
6.1.3.1	<i>Stoffeigenschaften bei Einzelbelastung eines Wand-Partikel-Wand- Kontaktes.....</i>	<i>113</i>
6.1.3.2	<i>Stoffeigenschaften bei zyklischer Be-/Entlastung eines Wand-Partikel- Wand-Kontaktes</i>	<i>130</i>
6.2	Beschreibung der granularen Medien.....	143
6.2.1	Fließeigenschaften sphärischer Partikel	143
6.2.2	Fließeigenschaften nicht-sphärischer Partikel.....	148
6.3	Bewertung der Prozessgüte und Vergleich der Ergebnisse	151
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	155
8	Literaturverzeichnis.....	160
Anhang A - Ergebnisse der Wasserdampfadsorptionsisothermen		
Anhang B - Bestimmung der Tangentialreibungsgrenzen		
Anhang C - Bestimmung der Rollreibungsgrenzen		
Anhang D - Torsionsreibungsgrenzen		
Anhang E - Ergänzende Ergebnisse der zyklischen Druckversuche		
Anhang F - Ergänzende Ergebnisse der Ringscherversuche		
Anhang G - Messgrenzen der verwendeten Methoden und Apparaturen		

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Abstand der Kontaktpartner	[nm]
A_K	Kontaktfläche	[nm ²]
A_m	Mittlere Fläche eines adsorbierten Moleküls	[nm ²]
A_{pl}	Plastische Kontaktfläche	[nm ²]
A_s	Spezifische Oberfläche	[m ² · g ⁻¹]
a_0	Molekularer Mindestabstand	[nm]
C	BET-Konstante	[-]
$C_{H,sls}$	Hamakerkonstante	[J]
d	Partikeldurchmesser	[μm]
$d_{50,3}$	Massebezogener mittlerer Partikeldurchmesser	[μm]
e	Restitutionskoeffizient	[-]
E	Elastizitätsmodul	[kN · mm ⁻²]
E_{Entl}	Elastizitätsmodul bei der Entlastung	[kN · mm ⁻²]
E^*	Effektiver Elastizitätsmodul der Kontaktpartner	[kN · mm ⁻²]
E^*_{Entl}	Effektiver Elastizitätsmodul bei der Entlastung	[kN · mm ⁻²]
ff_c	Fließfunktion nach Jenike	[-]
F_G	Gewichtskraft	[nN]
F_H	Haftkraft	[nN]
$F_{H,A}$	Haftkraft bei der Kontaktablösung	[nN]
F_{H0}	Charakteristische Haftkraft am Kontaktpunkt	[nN]
F_N	Normalkraft	[μN]
$F_{N,max}$	maximale Normalkraft	[μN]
$F_{N,U}$	Normalkraft bei der Entlastung	[μN]
$F_{N,Y}$	Normalkraft am Fließpunkt	[μN]
F_R	Kraft bei der Rollbewegung	[μN]
$F_{R,A}$	Kraft bei der Ablösung eines Rollkontaktes	[μN]
$F_{R,C,H}$	Rollreibungsgrenze für die Kraft	[μN]
F_T	Tangentialkraft	[μN]
$F_{T,C,H}$	Reibungsgrenze bei Tangentialverschiebung	[μN]

$F_{T,U}$	Tangentialkraft am Entlastungspunkt	[μN]
G	Schubmodul	[GPa]
G^*	Effektiver Schubmodul der Kontaktpartner	[GPa]
H	Härte	[-]
h_K	Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,A}$	Abplattung bei der Kontaktablösung	[nm]
$h_{K,E}$	Abplattung bei $F_N = 0$	[nm]
$h_{K,el}$	Elastische Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,el-pl}$	Elastisch-plastische Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,gesamt}$	Gesamte Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,max}$	Maximale Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,pl}$	Rückbleibende plastische Kontaktdeformation	[nm]
$h_{K,U}$	Abplattung bei der Entlastung	[nm]
$h_{K,vis}$	Viskose Kontaktabplattung	[nm]
$h_{K,Y}$	Abplattung am elastisch-plastischen Fließpunkt	[nm]
$k_{N,Abl}$	Kontaktsteifigkeit bei der Ablösung	[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]
$k_{N,el}$	Elastische Kontaktsteifigkeit	[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]
$k_{N,el-pl}$	Elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit	[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]
$k_{N,el,Sek}$	Elastische Sekanten-Kontaktsteifigkeit	[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]
$k_{N,Entl}$	Kontaktsteifigkeit bei der Entlastung	[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]
M_R	Rollmoment	[$\text{N} \cdot \text{m}$]
$M_{R,C,H}$	Reibungsgrenze des Rollmomentes	[$\text{N} \cdot \text{m}$]
M_{to}	Torsionsmoment	[$\text{N} \cdot \text{m}$]
$M_{to,C,H}$	Reibungsgrenze des Torsionsmomentes	[$\text{N} \cdot \text{m}$]
$M_{to,U}$	Torsionsmoment bei der Entlastung	[$\text{N} \cdot \text{m}$]
n	Kompressibilitätsindex	[-]
N_A	Avogadrokonstante	[$1 \cdot \text{mol}^{-1}$]
n_{ads}	Adsorbierte Gasmenge	[$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
n_{mono}	Monoschichtkapazität	[$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
p	Gasdruck	[MPa]
p_f	Mikroplastischer Fließdruck	[MPa]
p_{max}	Maximaler Kontaktdruck	[MPa]
p_{pl}	Kontaktdruck bei plastischer Deformation	[MPa]
p_{vdW}	Van der Waals-Bindungsdruck	[MPa]

\dot{Q}	Wärmestrom	$[\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}]$
r	Partikelradius	$[\mu\text{m}]$
r_K	Radius der Kontaktfläche	$[\text{nm}]$
$r_{K,\text{el}}$	Elastischer Kontaktkreisradius	$[\text{nm}]$
$r_{K,\text{pl}}$	Plastischer Kontaktkreisradius	$[\text{nm}]$
$r_{K,U}$	Kontaktkreisradius bei der Entlastung	$[\text{nm}]$
$r_{K,Y}$	Kontaktkreisradius am Fließpunkt	$[\text{nm}]$
$r_{1,2}$	Mittlerer Partikelradius	$[\text{nm}]$
$r_{1,2}^*$	Effektiver Krümmungsradius	$[\text{nm}]$
T	Temperatur	$[\text{° C}]$
v	Geschwindigkeit	$[\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}]$
W_{Diss}	Dissipative Arbeit	$[\text{J}]$
$W_{R,C}$	Reibungsarbeit beim Rollen	$[\text{J}]$
$W_{T,C}$	Reibungsarbeit bei der Tangentialverschiebung	$[\text{J}]$
$W_{\text{to},C}$	Reibungsarbeit bei der Torsion	$[\text{J}]$

Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
γ	Rollwinkel	$[\text{°}]$
γ_A	Rollwinkel bei der Ablösung	$[\text{°}]$
$\gamma_{C,H}$	Reibungsgrenze des Rollwinkels	$[\text{°}]$
γ_{sls}	Oberflächenenergie	$[\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$
γ_U	Rollwinkel bei der Entlastung	$[\text{°}]$
δ	Kontaktverschiebung	$[\text{nm}]$
δ_A	Kontaktverschiebung bei Kontaktablösung	$[\text{nm}]$
$\delta_{C,H}$	Reibungsgrenze der Kontaktverschiebung	$[\text{nm}]$
δ_U	Kontaktverschiebung bei der Entlastung	$[\text{nm}]$
Δ	Oberflächenspannung an Grenze zwischen Flüssigkeit und Gas	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$
ε	Porosität	$[-]$
ε_0	Porosität der unverfestigten Packung	$[-]$
κ	Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient	$[-]$

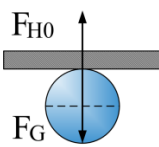
κ_A	Elastisch-plastischer Kontaktflächenkoeffizient	[-]
κ_p	Plastischer Repulsionskoeffizient	[-]
μ_d	Dämpfungskoeffizient	[-]
μ_i	Kontaktreibungskoeffizient	[-]
μ_R	Rollreibungskoeffizient	[-]
ν	Querkontraktionszahl	[-]
π	Kreiszahl	[-]
ρ_b	Schüttgutedichte	[kg·m ⁻³]
$\rho_{b,0}$	Schüttgutedichte der unverfestigten Packung	[kg·m ⁻³]
ρ_s	Feststoffdichte	[kg·m ⁻³]
σ	Normalspannung	[kPa]
σ_c	Einaxiale Druckfestigkeit	[kPa]
$\sigma_{M,st}$	Mittelpunktsspannung beim stationären Fließen	[kPa]
$\sigma_{R,st}$	Spannungsradius beim stationären Fließen	[kPa]
σ_{sls}	Effektive Oberflächenspannung	[mJ·m ⁻²]
σ_Y	Plastische Fließgrenze bei Zugbeanspruchung	[MPa]
σ_z	Zugfestigkeit	[kPa]
σ_0	Isostatische Zugfestigkeit der unverfestigten Packung	[kPa]
σ_1	Größte Hauptspannung beim stationären Fließen	[kPa]
σ_2	Kleinste Hauptspannung beim stationären Fließen	[kPa]
σ_Y	Fließspannung	[kPa]
τ	Scherspannung	[kPa]
φ_e	Effektiver innerer Reibungswinkel	[°]
φ_i	Innerer Reibungswinkel	[°]
φ_{st}	Stationärer Reibungswinkel	[°]
ψ	Sphärizität	[-]
ϕ	Rotationswinkel	[°]
$\phi_{C,H}$	Reibungsgrenze des Rotationswinkels	[°]
ϕ_U	Rotationswinkel bei der Entlastung	[°]

1 Einleitung

In den letzten Jahren haben nano- und mikroskalige Materialien für viele Anwendungen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Im Bezug auf die Fließeigenschaften von Schüttgutmaterialien wurde dabei festgestellt, dass kohäsive und kompressible Pulver aus feinen (Partikelgröße $d < 100 \mu\text{m}$), ultrafeinen ($d < 10 \mu\text{m}$) oder nanoskaligen ($d < 1 \mu\text{m}$) Partikeln bestehen [1]. Für eine große Zahl von Anwendungen, wie zum Beispiel in der Pharmazie, Werkstoff- oder Lebensmitteltechnologie, sind umfassende Kenntnisse über die Fließeigenschaften entscheidend im Hinblick auf das Produktdesign, die Förderung, die Lagerung oder den Transport. Aufgrund der höheren spezifischen Oberflächen und der abnehmenden Kontaktsteifigkeit von nanodispersen Partikeln verstärkt sich die Wirkung der Adhäsion zunehmend.

Bei feinen, trockenen Partikeln erfolgt eine Anhaftung durch die attraktive van der Waals-Haftkraft [2, 3]. Die meisten der Handhabungsprobleme werden durch unerwünschte Adhäsion in Form von Zusammenhaften oder Agglomeration der geförderten und gelagerten Produkte verursacht. Auf der anderen Seite kann Adhäsion aber auch wünschenswert sein, wie zum Beispiel in der Pharmazie, um die Produktqualität durch Prozesse wie Agglomeration, Formulierung (Tablettierung) oder Partikelbeschichtungen zu verbessern [4]. Diese auf der einen Seite erwünschten oder andererseits auch unerwünschten Anhaftungseffekte entstehen aufgrund der interpartikulären Adhäsionskräfte. Dabei überschreiten insbesondere die van der Waals-Anziehungskräfte (F_{H0}) die Gewichtskräfte (F_G) um mehrere Größenordnungen (siehe Tabelle 1) [4, 5]. Eine der wissenschaftlichen und industriellen Herausforderungen ist daher die problemlose Handhabung von kohäsiven Pulvern.

Tabelle 1: Bewertung des Haftvermögens feiner bis nanoskaliger trockener Partikel [4, 5].

	<i>Partikelgröße</i> $d [\mu\text{m}]$	<i>Verhältnis</i> <i>Haftkraft/Gewichtskraft</i> (F_{H0}/F_G)	<i>Bewertung</i>
	10 - 100	$1 - 10^2$	gering adhäsiv
	1 - 10	$10^2 - 10^4$	adhäsiv
	0,01 - 1	$10^4 - 10^8$	sehr adhäsiv

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf der Grundlage eines elastisch-plastischen Kontaktmodells mit variabler Haftung, eine Brücke zwischen den "mikroskopischen" Partikeleigenschaften und dem "makroskopischen" mechanischen Verhalten von kohäsiven Schüttgütern zu bilden. Das elastische, elastisch-plastische und plastische Kontaktverhalten von Schüttgütern und Einzelpartikeln wurde theoretisch und experimentell in den letzten Jahrzehnten verstärkt untersucht. Die meisten wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Partikeltechnologie beschäftigen sich dabei mit dem Kompressionsverhalten von Granulaten [6, 7, 8] oder der Druckbeanspruchung von Einzelpartikeln bis zum Bruch [9, 10, 11]. Dabei wurden die verschiedensten Kontaktmodelle angewendet. Das detaillierte Verständnis der Kompression, des Fließ- und Handhabungsverhaltens von kohäsiven Pulvern und die Wechselwirkung zwischen den Partikeln wurden jedoch für Einzelpartikel mit elastisch-plastischen Produkteigenschaften noch nicht hinreichend untersucht.

Anhand des Kontaktmodells „steife Partikel mit weichen Kontakten“ [1] werden daher in der vorliegenden Arbeit die elastisch-plastischen Kontakteigenschaften von Partikeln quantifiziert und verglichen. Dafür werden die analytischen Kraft-Weg- und Drehmoment-Winkel-Funktionen der sechs mechanischen Freiheitsgrade (FG) der Translation (3 FG) und Rotation (3 FG) für van der Waals-Haftkräfte modelliert und kombiniert (siehe Abbildung 1). Während bei der Normalbelastung in Abbildung 1 a) ein FG der Translation normalgerichtet wirkt, besitzt die Tangentialbelastung (Abbildung 1 b)) zwei translatorische FG in der Tangentenebene. Bei zwei übereinander rollenden Partikeln (Abbildung 1 c)) hingegen existieren zwei Rotationsfreiheitsgrade und bei der Torsion (Abbildung 1 d)) kommt es zur Ausbildung eines rotatorischen Freiheitsgrades in der Normalenrichtung.

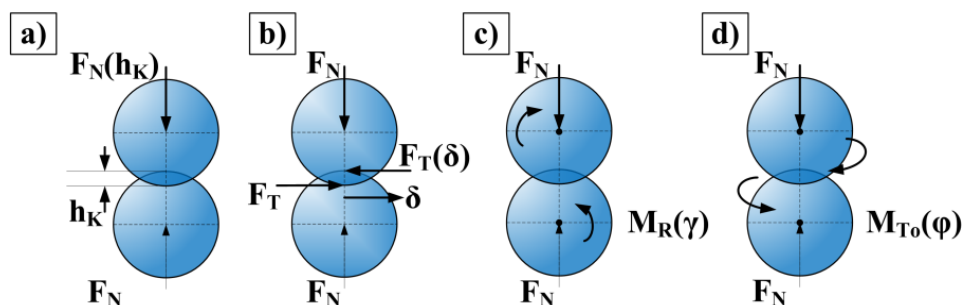


Abbildung 1: Übersicht über die mechanischen Beanspruchungen eines Partikelkontaktes, a) Normalbelastung, b) Tangentialbelastung, c) Rollen und d) Torsion.

Das Modell wird für den Kontakt von trockenen, sphärischen und isotropen Partikeln charakterisiert. Auf dieser Grundlage wurden Glaspartikel unterschiedlicher Größe gewählt.

So kamen zum einen im mikroskopisch feindispersen Größenbereich Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) und Kalknatronglaspartikel ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) zum Einsatz. Für den makroskopisch feindispersen Bereich erfolgte die Charakterisierung von Kalknatronglaspartikeln mit einem Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$.

Glaspartikel finden in den unterschiedlichsten Industrien Anwendung. Beispiele hierfür sind die Verwendung als Mahlkörper in Rührwerkskugelmöhlen zur Dispersion und Zerkleinerung von Lacken, Farben, Pigmenten oder keramischen Pulvern, in der Nanotechnologie oder in der Biotechnologie zum Zellaufschluss [12, 13, 14]. Des Weiteren sorgen Glaspartikel als Reflektoren in den Fahrbahnmarkierungen für mehr Sicherheit durch eine Nachsichtbarkeit im Straßenverkehr [15, 16]. Auch im medizinischen Bereich finden diese Partikel als Mischkugel in Insulinampullen Verwendung. Dabei erhöht sich die Wirksamkeit des Medikamentes durch Steigerung der Mischqualität [17]. Die Anwendung als Filtermaterial in der Ringraumfüllung von Trinkwasserbrunnen hingegen verstärkt eine nachhaltige Wassergewinnung durch Steigerung der Lebensdauer und Effektivität [18].

Da es zum Beispiel aber, wie beschrieben, bei Misch- und Dispergierprozessen von Pulvern mit Hilfe von Glasperlen zu Handhabungsproblemen durch unerwünschte Anhaftung und Adhäsion kommen kann, ist es umso wichtiger das Fließverhalten der Partikel gezielt steuern zu können. Eine Möglichkeit der Beeinflussung der Fließeigenschaften bietet die Methode der Silanisierung [19].

Glaspartikel weisen von Grund auf ein leicht hydrophiles Verhalten auf. Durch die Anbindung von Silangruppen an den Oberflächen der Partikel kann dieses in hydrophobes Verhalten umgewandelt werden, was eine Verbesserung der Fließeigenschaften zur Folge hat. Die unerwünschte Anhaftung kann dadurch minimiert werden und die Glaspartikel begünstigen deren jeweilige Anwendung, ohne selbst eine Veränderung dieser hervorzurufen. Deshalb werden die Fließeigenschaften der verwendeten Glaspartikel mittels Hydrophilisierung und Hydrophobierung verändert. Zudem werden die Oberflächen mit Titandioxid beschichtet, um so die Kontakteigenschaften nachhaltig zu verändern. Da in der Realität jedoch selten ideal sphärische Partikel zur Verfügung stehen, werden zudem die Kontakteigenschaften von häufig in der Industrie verwendeten Partikelsystemen, wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Titandioxid und Polystyrol ermittelt und miteinander verglichen.

Um das Kontaktmodell überprüfen, kalibrieren und bewerten zu können, wurden Einzelpartikel- und Partikelpackungsmessungen durchgeführt. Für die Einzelpartikelversuche

wurden die Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und eine selbstgebaute Druckversuchsapparatur verwendet. Scherversuche mit einem Ringschergerät dienen zur Ermittlung der Ergebnisse der granularen Medien. Die gewonnenen Ergebnisse dienen jedoch nicht allein dem Validieren des Modells, sondern viel mehr als Datensätze für die Durchführung von Simulationen, z.B. Diskrete-Elemente-Simulationen, in der Praxis. Somit können wichtige Fragestellungen aus der Industrie im Hinblick auf das Fließverhalten von kohäsiven Schüttgütern geklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb die folgenden grundsätzlichen Fragen über das Kontaktverhalten von sphärischen, trockenen sowie kohäsiven Partikeln diskutiert und beantwortet:

- Können Glaspartikel plastisch deformiert werden, ohne dabei zu brechen?
- Wie verändern sich die mikromechanischen Kontakteigenschaften, wenn die Oberflächen funktionalisiert sind?
- Inwiefern unterscheiden sich die mechanischen Kennwerte im Hinblick auf die unterschiedlichen Messmethoden?
- Welche Rolle spielen der mittlere Partikelradius und die Kontaktsteifigkeit im Hinblick auf die lastabhängige Haftkraft vor der Belastung und während der Kontaktabplattung?
- Ist es möglich, die mikromechanischen Kontakteigenschaften sowohl für mikroskopisch feindisperse wie auch für makroskopisch feindisperse Partikelsysteme mit dem verwendeten Kontaktmodell zu bestimmen?

2 Grundlagen des Kontaktverhaltens feiner Partikel

2.1 Haftkräfte zwischen feinen, trockenen Partikeln

Bei allen Handhabungs- und Stofftransportprozessen, wie der Förderung oder Lagerung von partikulären Systemen aller Art sorgen Haftkräfte für unerwünschte oder erwünschte Anhaftungen zwischen den Partikeln oder zwischen Partikel und Behälter/Wand. Um die Haftkräfte zwischen den Partikeln untersuchen zu können, muss deshalb die wirkende Art der Partikelhaftung für das jeweilige System bestimmt werden. In der Literatur existieren hierzu verschiedene Untersuchungen, wie von Rumpf [20, 3], Israelachvili [21], Schubert [22, 23], Krupp [24] oder Tomas [4]. Die Einteilung erfolgt in Oberflächen- und Feldkräfte, Materialbrücken zwischen Partikeloberflächen und formschlüssige Bindungen.

2.1.1 Oberflächen- und Feldkräfte

Unter den Oberflächen- und Feldkräften verstehen sich die van der Waals-, magnetischen und elektrostatischen Kräfte. Die Kräfte treten charakteristisch bei einem direkten Partikelkontakt auf. In Abbildung 2 sind die wirkenden Kräfte am Beispiel eines Partikel-Partikel Kontaktes dargestellt.

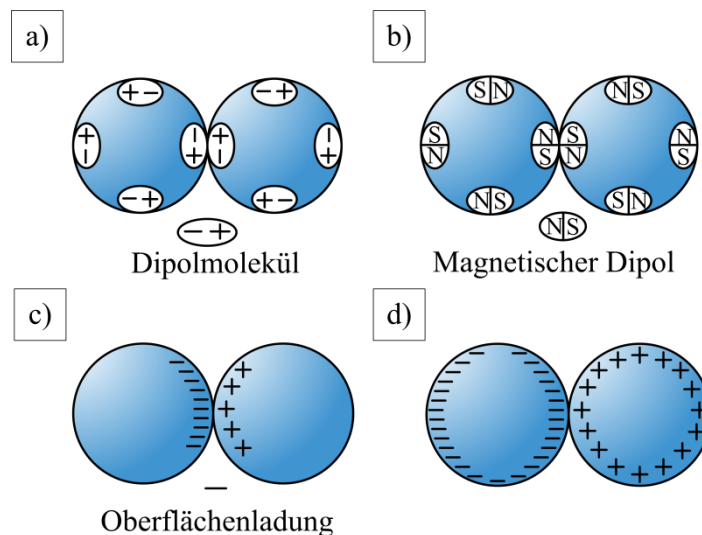


Abbildung 2: Arten von Oberflächen- und Feldkräften zwischen Partikel-Partikel-Kontakten, a) van der Waals-Kräfte, b) Magnetische Kräfte, c) Leiter und d) Nichtleiter.

Die van der Waals-Anziehungskräfte wirken zwischen Atomen und Molekülen. Die Ursache dafür sind elektrische Dipolmomente wie in Abbildung 2 a) dargestellt. Elektrische

Dipolmomente können dabei in Orientierungskräfte, Induktionskräfte und Dispersionskräfte unterteilt werden. Bei den Orientierungskräften oder Dipol-Dipol-Kräften kommt es zur elektrostatischen Anziehung zwischen zwei Partikeln mit unterschiedlichen Ladungsvorzeichen. Die Induktionskräfte hingegen bewirken, dass ein unpolares Partikel mit einem Dipol induziert wird, sodass es selbst zum Dipol wird. Bei den Dispersionskräften führen dagegen schnelle Elektronenbewegungen zu Ladungsfluktuationen. Die entstehende Haftkraft ist dabei von fünf Eigenschaften abhängig: dem Abstand der Adhäsionspartner, der Partikelform, der Oberflächenrauigkeit, der Oberflächenhärte und der Adsorptionsschichtdicke. Van der Waals-Haftkräfte treten bei allen Formen von trockenen Pulvern auf.

In Abbildung 2 b) ist die magnetische Kraft zwischen zwei Partikeln dargestellt. Dabei kommt es durch die Ausbildung eines magnetischen Dipols zur Wechselwirkung der beiden Partner. In der Praxis wirkt die magnetische Kraft zum Beispiel bei der Handhabung von Eisenpulver.

Handelt es sich dagegen um elektrostatische Haftkräfte, wird in den elektrischen Leiter (siehe Abbildung 2 c)) und in den elektrischen Nichtleiter/Isolator (siehe Abbildung 2 d)) unterschieden. Die Ursachen für die Entstehung der Ladungsunterschiede folgen aus dem Kontakt von Partikeln und damit dem Übertreten der Ladungen, aus dem Kontakt und der Reibung von Körpern oder durch elektrische Felder und der damit verbundenen Polarisierung nicht leitender Partikel und der Ausbildung von Kontaktpotentialen. Die wirkenden Kräfte werden hierbei als Coulomb-Kräfte bezeichnet. Beispiele für elektrische Leiter sind das Metallpulver und für Nichtleiter pharmazeutische Wirkstoffe oder Polymerpulver.

2.1.2 Materialbrücken zwischen Partikeloberflächen

Die Unterteilung der verschiedenen Materialbrücken erfolgt in Wasserstoffbrückenbindung, organische Makromoleküle, Flüssigkeitsbrückenbindungen, Festkörperbrückenbindungen und chemische Feststoff-Feststoffreaktionen. Befinden sich Pulver in Umgebungsatmosphäre kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wassermoleküle absorbieren dabei an der Partikeloberfläche. Organische Makromoleküle, wie in Abbildung 3 a) dargestellt, finden hingegen unter anderem bei der Abwasserreinigung Anwendung. Sie werden als Flockungsmittel ins Abwasser gegeben und sorgen damit für eine Agglomeration und eine vereinfachte Entfernung der Schmutzpartikel, siehe Abbildung 3 b). Unterschieden wird hierbei in niedrigviskose Flüssigkeiten und hochviskose Bindemittel.

Handelt es sich um Festkörperbrückenbindungen oder chemische Feststoff-Feststoffreaktionen (siehe Abbildung 3 e)), so wird die Zufuhr eines äußeren Wärmestromes ($+Q$) im Kontaktbereich benötigt. Bei den Festkörperbrückenbindungen kann wiederum in 7 Arten unterschieden werden. Beispiele hierfür sind die Rekristallisation von Flüssigkeitsbrücken (siehe Abbildung 3 c)) und die Kontaktverschmelzung durch Sintern (siehe Abbildung 3 d)) [4].

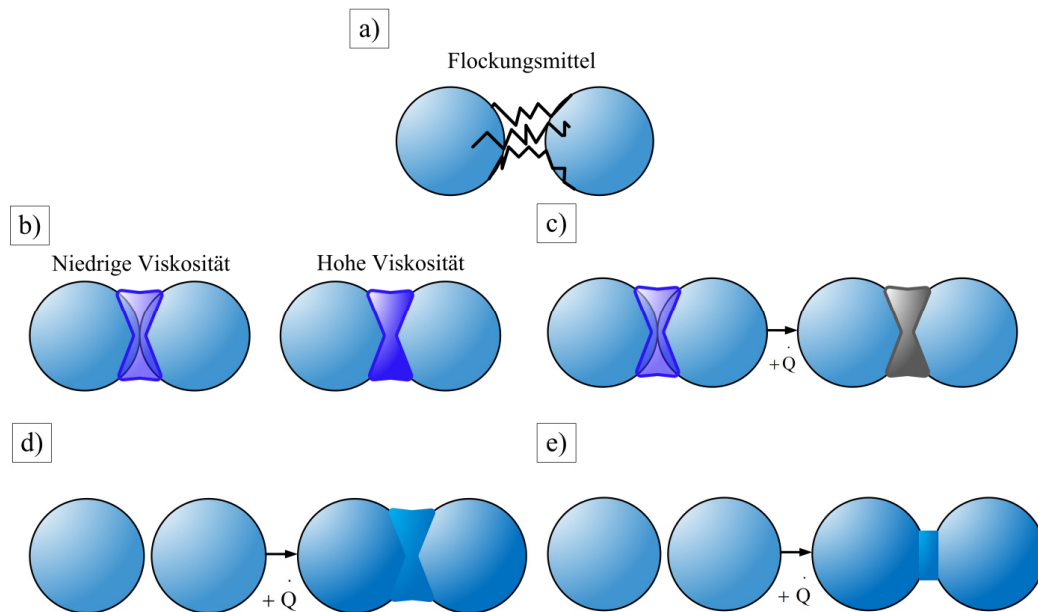


Abbildung 3: Arten von Materialbrücken zwischen Partikel-Partikel-Kontakten, a) Organische Makromoleküle, b) Flüssigkeitsbrückenbindungen, c) Rekristallisation von Flüssigkeitsbrücken, d) Kontaktverschmelzung durch Sintern und e) chemische Feststoff-Feststoffreaktionen.

2.1.3 Formschlüssige Bindungen

Bei den formschlüssigen Bindungen kommt es zur Verhakung von Makromolekülen oder Partikel- und Agglomeratstrukturen mit nicht-sphärischen Formen. Diese Verhakungen entstehen dabei zum Beispiel in der Biologie durch langkettige Proteinketten oder in der Partikeltechnik durch Überlappung von Oberflächenrauigkeiten [4].

Da das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Bestimmung der van der Waals-Anziehungskräfte zwischen feinen, trockenen und kohäsiven Partikeln im direkten Partikelkontakt beruht, wird im Anschluss ausschließlich der Einfluss der van der Waals-Haftkraft in der Kontaktmechanik diskutiert.

2.2 Konstitutive Kontaktmodelle unter Normalbelastung mit lastabhängiger Haftung

Vorrangig wird im folgenden Abschnitt der charakteristische, nachgiebige Kontakt isotroper, trockener, steifer (ersetzt in der vorliegenden Arbeit das Wort ‚starr‘, welches in der klassischen Mechanik für ‚nicht deformierbar‘ verwendet wird), feiner und monodisperser Partikel und Wände unter dem Effekt der Normalbelastung beschrieben. Hierfür werden das verwendete Modell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ [1] und die in der Literatur vorhandenen Kontaktmodelle kritisch diskutiert und vorgestellt. Die wichtigsten Merkmale der Modelle und die dazugehörigen Kontaktverhalten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Wird ein kugelförmiges Partikel nach dem Kontakt mit einem anderen Partikel oder einer Wand in der Draufsicht betrachtet, sind, wie in Abbildung 4 dargestellt, verschiedene Arten der Kontaktdeformation erkennbar.

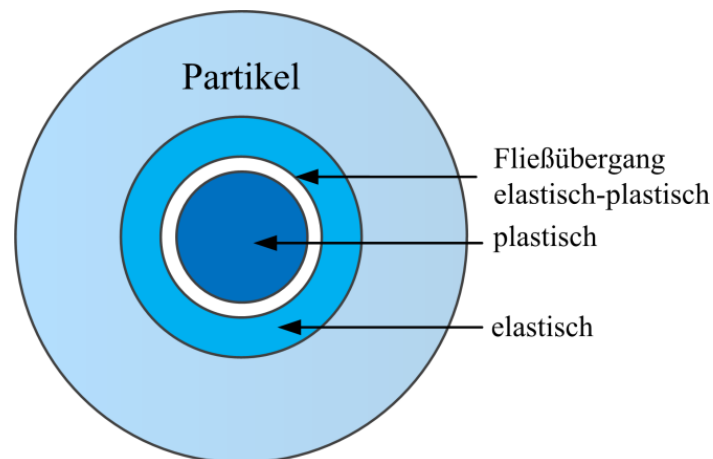


Abbildung 4: Verteilung der Kontaktdeformationen bei der Draufsicht auf die Partikelkontaktfläche.

Im Zentrum der Kontaktfläche ergibt sich der Bereich der irreversiblen plastischen Deformation infolge des Erreichens einer Kontaktdruckgrenze. Diese Grenze ist nach Johnson [25] mit Gleichung (1) formuliert

$$p_{pl} = 2,8 \cdot \sigma_Y \cdot \quad (1)$$

σ_Y beschreibt dabei die Fließspannung bei der Belastung in einaxialer Zugrichtung. Der Übergang zwischen der reversiblen elastischen Deformation ($h_{K,el}$) am Außenrand der Kontaktzone und der plastischen Deformation ($h_{K,pl}$) wird als elastisch-plastische Fließgrenze ($h_{K,pl} < h_{K,el-pl} < h_{K,el}$) bezeichnet, wobei $h_{K,el-pl}$ die elastisch-plastische Deformation beschreibt.

Im Folgenden wird nun der Kontakt von zwei Partnern in den einzelnen Phasen der Kontaktdeformation beschrieben.

2.2.1 Elastische Kontaktdeformation

In Folge der Annäherung von einer endlichen Distanz zu einem minimalen Abstand befinden sich zwei sphärische Kontaktpartner beziehungsweise ein Partikel und ein Substrat (siehe Abbildung 5 a)) im direktem Kontakt mit dem molekularen Mindestabstand a_0 . Dieser Oberflächenabstand kann für van der Waals-Anziehung und Born'sche Abstoßung als erste und zweite Ableitung des molekularen Lennard-Jones-Potentials berechnet werden, indem diese gleich Null gesetzt werden. Für einen adhäsiven Partikelkontakt ergibt sich die wirksame charakteristische van der Waals-Anziehungskraft F_{H0} mit Gleichung (2)

$$F_N(h_K) = -\frac{C_{H,sls} \cdot r_{1,2}}{6 \cdot (a_0 - h_K)^2} = -\frac{F_{H0} \cdot a_0^2}{(a_0 - h_K)^2}. \quad (2)$$

Die Hamaker-Konstante $C_{H,sls}$ [26] kann für die jeweiligen Kontaktpartner bei Wechselwirkungen zwischen fest-flüssig-fest (sls) [21], in Übereinstimmung mit der Lifshitz-Theorie [27] bestimmt werden. Der Abstand zwischen zwei Kugeln ohne Kontaktdeformation $h_K = 0$ ist gleich dem minimalem Oberflächenabstand a_0 zwischen den Kontaktpartnern. $r_{1,2}$ beschreibt den mittleren Radius der beiden Kugeln (für einen Partikel-Wand-Kontakt ist $r_{1,2} = R$, der Radius des Teilchens).

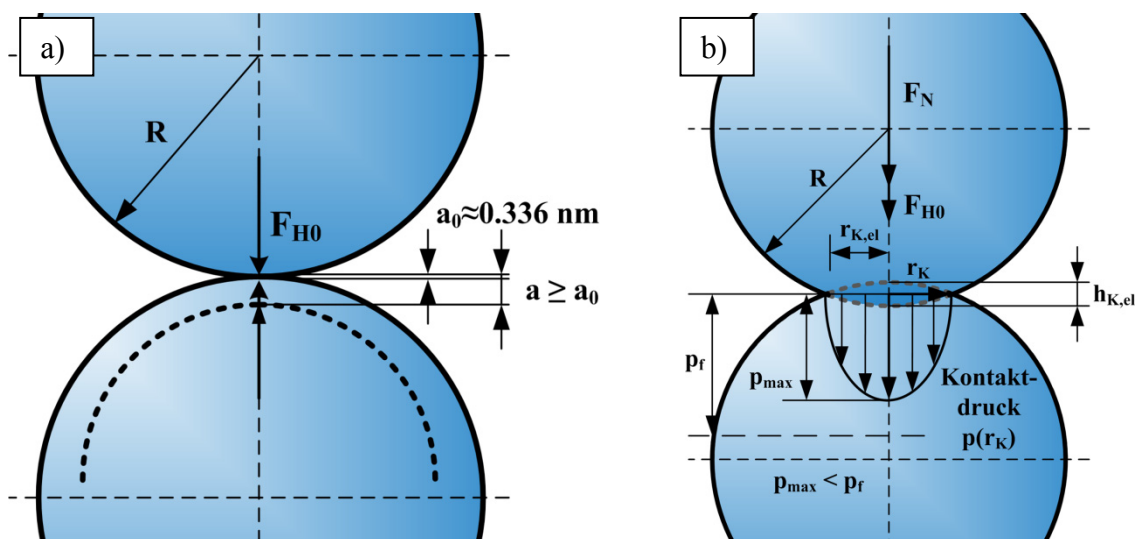


Abbildung 5: Charakteristische Kontaktdeformation von zwei sphärischen Partikeln, a) Annäherung und b) elastische Kontaktdeformation.

Der elastische, nicht-adhäsive Kontakt zwischen zwei Partikeln mit den Durchmessern d_1 und d_2 und der elastische Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ wurde erstmals 1882 von Hertz beschrieben [28]. Der Kontaktdruck $p_{el}(r_K)$ innerhalb einer kreisförmigen Kontaktzone mit dem elastischen Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ wird hierbei nach Gleichung (3) als elliptisch verteilt angenommen

$$\left(\frac{p_{el}}{p_{max}} \right)^2 = 1 - \left(\frac{r_K}{r_{K,el}} \right)^2, \quad (3)$$

wobei r_K den gesamten Kontaktkreisradius und p_{max} den Maximaldruck beschreibt, siehe Abbildung 5 b). Der maximale Kontaktdruck p_{max} für die elastische Verformung ist immer kleiner als der mikroplastische Fließdruck p_f . Wenn p_f erreicht ist, beginnt das irreversible Fließen der Partikel im Kontakt. Gemäß Hertz [28] kann die Beziehung zwischen dem elastischen Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ und der Normalkraft F_N mit Gleichung (4) beschrieben werden

$$r_{K,el} = \left(\frac{3 \cdot r_{1,2} \cdot F_N}{2 \cdot E^*} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Für zwei Partikel ergibt sich der mittlere Partikelradius $r_{1,2}$ mit Gleichung (5)

$$r_{1,2} = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Das nichtlineare, nichtadhäsive und elastische Normalkraft-Abplattungs-Gesetz nach Hertz ermöglicht mit Gleichung (6) ebenso die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E und der Querkontraktionszahl (nach Poisson) ν

$$E^* = 2 \cdot \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung der Hauptspannungen, die für die Zonen innerhalb der Kontaktfläche und außerhalb dieser Fläche durch Huber [29] eingeführt wurden, wird die Abplattung der beiden Kontaktpartner mit Gleichung (7) beschrieben

$$h_K = \frac{r_{K,el}^2}{r_{1,2}}. \quad (7)$$

Die Zusammenführung von Gleichung (6) und (7) führt zu der Normalkraft-Weg-Funktion des nicht-linearen Hertz'schen Gesetzes ohne Adhäsion (Gleichung (8))

$$F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K^3} . \quad (8)$$

Lurje [30] und Chen *et al.* [31] haben analytische und numerische Kontaktmodelle zur räumlichen Spannungsverteilung innerhalb einer Kugel entwickelt.

Da die van der Waals-Haftkraft maßgeblich den Kontakt zwischen zwei Partikeln im Mikrometerbereich mitbestimmt kann diese nicht vernachlässigt werden, sodass das bestehende Modell von Hertz in der Vergangenheit oft modifiziert wurde. Der wirksame Beitrag der Adhäsionskraft wurde durch Sperling [32], Derjaguin *et al.* [33, 34], Dahneke [35, 36], Johnson *et al.* [25, 37], Greenwood [38], Peukert *et al.* [39, 40, 41] und Tomas [1] betrachtet.

Bei Anwendung des Kontaktmodells „steife Partikel mit weichen Kontakten“ ergibt sich nach Tomas für die elastische Deformation Gleichung (9) unter Berücksichtigung der charakteristischen Haftkraft F_{H0}

$$F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K^3} - F_{H0} . \quad (9)$$

Nach Derjaguin, Muller und Toporov (DMT-Modell) [34, 42] wird Gleichung (8) mit der Haftkraft $F_{H,DMT}$ erweitert. Dieses Modell eignet sich für kleine, steife Partikel und Substrate [42, 43, 44].

Im Jahre 1971 entwickelten Johnson, Kendall und Roberts (JKR-Theorie) [37] ebenso ein Kontaktmodell mit Adhäsion. Im Gegensatz zum DMT-Modell, bei dem die Hälfte der Wechselwirkungskraft außerhalb des Kontaktes wirkt, wird bei der JKR-Theorie die gesamte Wechselwirkungskraft innerhalb des Kontaktkreisradius angenommen. Der Kontaktkreisradius mit einer konstanten Adhäsionskraft $F_{H,JKR}$ kann mit Gleichung (10) beschrieben werden

$$r_K^3 = \frac{3 \cdot r_{1,2}}{2 \cdot E^*} \cdot \left(F_N + F_{H,JKR} + \sqrt{2 \cdot F_{H,JKR} \cdot F_N + F_{H,JKR}^2} \right) . \quad (10)$$

Mit Gleichung (7) und (10) ergibt sich somit für die Normalkraft Gleichung (11)

$$F_N = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K^3} - \sqrt{\frac{4 \cdot E^* \cdot F_{H,JKR}}{3} \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K^3}} . \quad (11)$$

Dieses Modell eignet sich für den Kontakt einer Oberfläche mit relativ großen und weichen Partikeln [43, 44, 45]. Das Normalkraft-Weg-Verhalten für die vorgestellten Modelle ist in Abbildung 6 dargestellt.

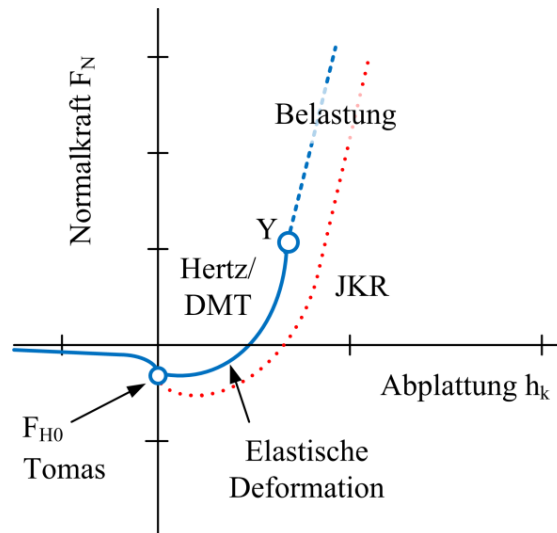


Abbildung 6: Normalkraft-Weg Verhalten bei einem elastischen Kontakt. Vergleich zwischen Tomas-Modell, Hertz/DMT Modell und JKR Theorie.

2.2.2 Elastisch-plastische Kontaktdeformation

Die elastisch-plastische Kontaktdeformation beschreibt den Übergang von der ideal elastischen zur ideal plastischen Materialverformung. Das bedeutet, die Normalkraft F_N überschreitet den Fließpunkt $F_{N,Y}$. Durch das einsetzende Fließen kann die resultierende elastisch-plastische Fließgrenze nicht überschritten werden, siehe Abbildung 7 a). Daher kann die Fließgrenze auch als dynamische Grenzspannungsfunktion bezeichnet werden. Der Punkt an dem das Material zu fließen beginnt, ist hierbei abhängig vom Fließdruck der Probe. Beim Belasten von kugelförmigen oder kugelförmig/planaren Materialien bildet sich eine kreisförmige Kontaktfläche aus.

Der Druck p_{\max} wird in der Mitte der Kreisfläche maximal und ist gleich dem mikroplastischen Fließdruck p_f ($p_{\max} = p_f$). Der ausgebildete plastische Kontaktkreisradius $r_{K,pl}$ steigt hier mit zunehmender Belastung. Die inneren Druckspannungen sind am äußeren Bereich des Kontaktes kleiner im Vergleich zur mikroplastischen Fließspannung, sodass es dort zu elastischer Deformation kommt (siehe Abbildung 7 b)) [25].

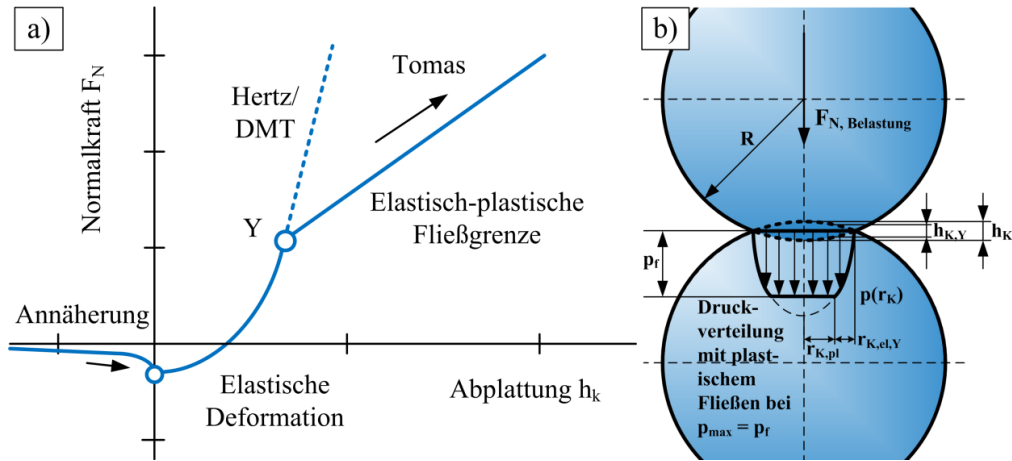


Abbildung 7: Elastisch-plastischer Kontakt, a) Normalkraft-Abplattung Verhalten mit der elastisch-plastischen Fließgrenze, b) Druckverteilung des elastisch-plastischen Kontaktes zweier Partikel.

In der Literatur existieren zwei weit verbreitete Fließkriterien, um den mikroplastischen Fließdruck von deformierbaren Materialien zu bestimmen: das Fließkriterium von Tresca [46] und von Mises [47]. Die Berechnung der Fließgrenze basiert bei von Mises auf Gleichung (12)

$$Y = \sqrt{3 \cdot J_2} = \frac{1}{6} \left\{ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right\}, \quad (12)$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ stellen die Hauptspannungen und J die zweite Invariante des Spannungsdeviators dar. Im Gegensatz dazu ist beim Tresca-Kriterium die maximale Schubspannung τ_{max} für das Fließen verantwortlich (Gleichung (13)) [25, 46, 48, 49]

$$Y = 2 \cdot \tau_{max} = \max\{|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1|\}. \quad (13)$$

Das abplattungsabhängige, elastisch-plastische Kontaktflächenverhältnis κ_A (Gleichung (14)) beschreibt den Zusammenhang der inneren kreisförmigen plastischen Kontaktfläche A_{pl} und der Gesamtkontaktfläche A_K einschließlich der ringförmigen elastischen Deformation [50]

$$\kappa_A = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{A_{pl}}{A_K} = 1 - \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{h_{k,Y}}{h_k} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{3} \dots 1. \quad (14)$$

Für eine ideal elastische Deformation ist $\kappa_A = 2/3$ und für eine perfekt plastische Deformation gleich 1.

Die effektive Normalkraft ergibt sich für einen Partikel-Partikel-Kontakt mit Adhäsion mit Gleichung (15)

$$F_N(h_K) = \pi \cdot r_{1,2} \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p) \cdot h_K - F_{H0}. \quad (15)$$

κ_p ist der plastische Repulsionskoeffizient (Gleichung (16)), welcher innerhalb der Kontaktfläche vom van der Waals-Bindungsdruck p_{vdW} und dem Fließdruck p_f an der Partikeloberfläche durch starke Feststoffbindungen (kovalent, metallisch oder ionisch) abhängt.

$$\kappa_p = \frac{p_{vdW}}{p_f} = \frac{C_{H,sls}}{6 \cdot \pi \cdot a_0^3 \cdot p_f} = \frac{4 \cdot \gamma_{sls}}{a_0 \cdot p_f} < 1, \quad (16)$$

ergibt sich zum Beispiel eine Oberflächenenergie von $\gamma_{sls} \approx 0.25 - 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (fest - flüssig - fest) und ein p_{vdW} von $\approx 3 - 600 \text{ MPa}$ [1].

2.2.3 Plastische Kontaktdeformation

Die plastische Deformation ist als eine irreversible Verschiebung der molekularen Struktur eines Stoffes definiert. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, beginnt die plastische Deformation mit Erreichen der Fließgrenze. Ab einer bestimmten Belastung, die von dem jeweiligen Material abhängt, wird der gesamte Kontakt dominant plastisch verformt. In Abbildung 8 ist die Druckverteilung für einen plastischen Partikel-Partikel-Kontakt dargestellt.

Die Druckverteilung ist linear und bildet den rein plastischen Kontaktkreisradius $r_{K,pl}$. Der Radius wird mit dem Satz des Pythagoras berechnet, daher ergibt sich die Normalkraft durch Gleichung (17)

$$F_N = p_f \cdot A_K = p_f \cdot \pi \cdot d_{1,2} \cdot h_K. \quad (17)$$

In der Praxis existieren mehrere Modelle, die die elastisch-plastischen und plastischen Kontaktdeformationen beschreiben (siehe Tabelle 2). Chang, Etsion und Bogy (CEB-Modell) [51] entwickelten im Jahr 1987 ein Modell für die Bestimmung des elastisch-plastischen Kontaktes. Es beschreibt die plastische Deformation in der Nähe der Kontaktzone und die zugehörige vertikale Spannungsverteilung. Das Modell bestimmt eine Diskontinuität in der Normalkraft und Steifigkeit, wie Chang in [52] geprüft hat.

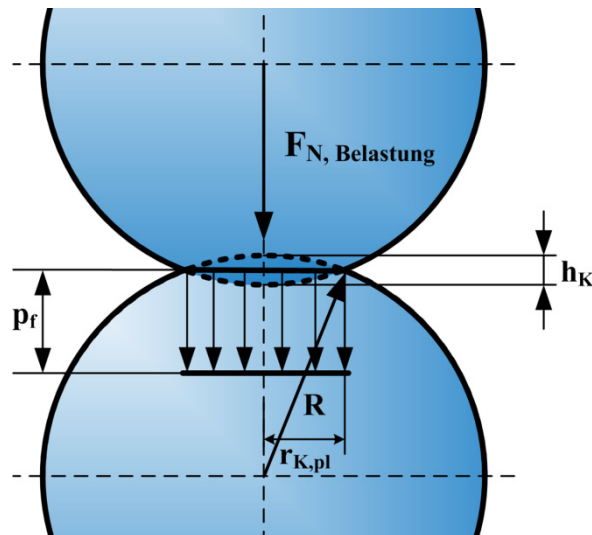


Abbildung 8: Druckverteilung bei einer ideal plastischen Partikeldeformation.

Im Gegensatz dazu beschreiben Kogut und Etsion [53] in ihrem FEM-basierten Modell die elastisch-plastische und ideal plastische Deformation von Materialien. Es betrachtet die dimensionslosen Normalkräfte und Oberflächen im Bereich der Kontaktüberlappung [44]. Das Modell ist allerdings nicht für große Deformationen geeignet. FEM-Studien von Jackson und Green ergaben, dass sich im Fall von großen Deformationen das Verhältnis zwischen der Fließgrenze und der Härte ändert [54]. Die meisten dieser Kontaktmodelle basieren auf dem ideal plastisch interpretierten Modell von Abbott und Firestone [55] aus dem Jahr 1933. Ursprünglich wurde es zur Beschreibung von Erosionsprozessen, bei denen es zu einem Kontakt zwischen einem rauen Material und einer starren Platte kommt, entwickelt. Jedoch wird es jetzt in der Literatur zur Charakterisierung des Deformationsprozesses von Materialien verwendet. Eine Weiterentwicklung dieses Modells stellt die Theorie von Greenwood und Tripp [56] dar.

2.2.4 Entlastung des Partikelkontaktes

Wird der Kontakt an einer beliebigen Stelle entlastet, so folgt die charakteristische Entlastungskurve. In der Literatur existiert dazu eine Vielzahl von Modellen, die das Entlastungsverhalten von Kontakten beschreiben. Während Wu *et al.* [57] und Thornton [58] die Entlastung eines Stoßes beschreiben, untersuchen Kadin *et al.* [59] die Abhängigkeit der rückbleibenden Oberflächenrauigkeit. Kogut *et al.* [60] charakterisieren hingegen die mechanischen Eigenschaften bei der Indentation und Choi [61] analysiert die Zerstörung von erodierenden Partikeln. Johnson [25] leitete 1985 ein analytisches Modell für die Entlastung eines elastisch-plastischen Kontaktes von sphärischen Kugeln unter der Berücksichtigung

einer ideal elastischen Entlastung her. In diesem Modell verläuft die Entlastungskurve entlang einer verlängerten parabolischen Hertz-Funktion (siehe Gleichung (8)) zwischen dem Entlastungspunkt U und dem Abszissenschnittpunkt E (Abbildung 9 b)).

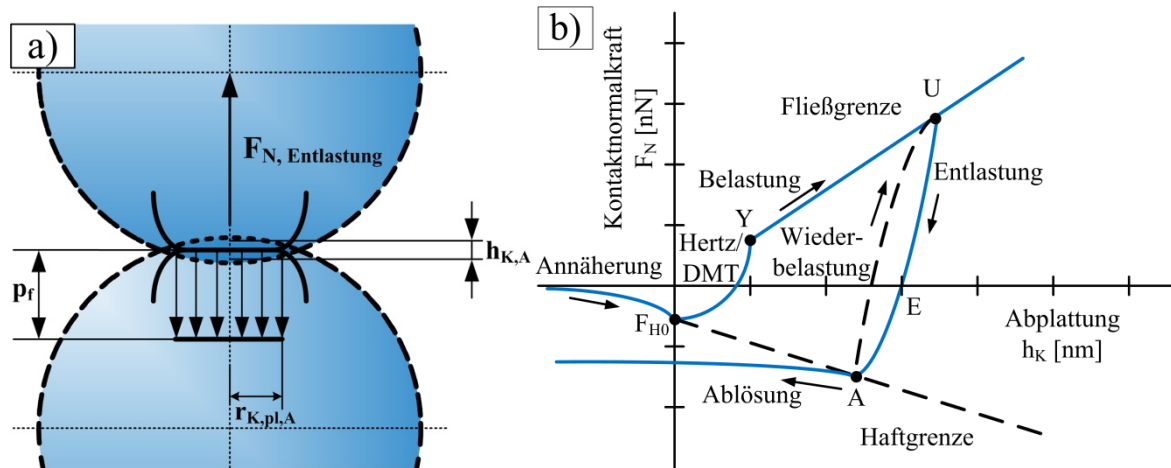


Abbildung 9: a) Druckverteilung bei der Entlastung, b) charakteristisches Normalkraft-Weg Verhalten mit Entlastung.

Li und Gu [62] erweiterten das Modell von Thornton [58] im Hinblick auf die Entlastung eines elastisch-plastischen Kontaktes einer deformierbaren Platte und einer steifen Kugel. Ihre analytischen Ergebnisse sind konsistent mit den finiten Elemente Ergebnissen von Yan *et al.* [63]. Weitere analytische Modelle für die Entlastung von relativ großen und kleinen Kontakten wurden von Vu-Quoc *et al.* [64] sowie von Mesarovic und Johnson [65] im Jahr 2000 veröffentlicht. Etsion *et al.* [66] stellten die erste genaue Lösung für die Entlastung eines elastisch-plastischen sphärischen Kontaktes dar, welches auf FEM basiert und über einen weiten Bereich von Materialeigenschaften effektiv ist. Kadin *et al.* [67] erweiterten dieses Modell durch den Einfluss der Adhäsion.

Die folgenden Funktionen für die Entlastung wurden von Maugis *et al.* [68], Walton und Braun [69] sowie von Sadd *et al.* [70] und Thornton *et al.* [71, 72] gekennzeichnet und finden im Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ Anwendung. In Abbildung 9 b) ist die erweiterte parabolische Hertz-Funktion für die Entlastung dargestellt. Mit dem Erreichen des Abszissen Schnittpunktes E wird der Kontakt ausschließlich plastisch verformt (Abbildung 9 a)). Der Schnittpunkt der Abszisse und der Entlastungskurve $h_{K,E}$ wird durch Gleichung (18) berechnet

$$h_{K,E} = h_{K,U} - \sqrt[3]{h_{K,Y} \cdot h_{K,U}^2} \quad (18)$$

Die Entlastungskurve verläuft zwischen den Punkten U - A (Gleichung (19)) bis zum Erreichen des Schnittpunktes $h_{K,A}$ mit der Haftgrenze

$$F_{N,Entlastung} = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot (h_K - h_{K,A})^3} - F_{H,A} \quad (19)$$

Die Wiederbelastungskurve verläuft symmetrisch zur Entlastungsfunktion zwischen den Punkten A-U mit Gleichung (20)

$$F_{N,Wiederbelastung} = -\frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot (h_{K,U} - h_K)^3} + F_{N,U} \quad (20)$$

Die Haftkraft am Ablösepunkt $F_{H,A}$ ergibt sich durch eine Kombination aus der elastisch-plastischen Fließgrenze (Gleichung (15)), der Haftkraft $F_H = F_{H0} + A_K \cdot p_{vdW}$ und der Abplattung $h_K = h_{K,A}$, siehe Gleichung (21)

$$F_{H,A} = F_{H,0} + \pi \cdot r_{1,2} \cdot p_{vdW} \cdot h_{K,A} \quad (21)$$

p_{vdW} beschreibt den wirkenden van der Waals-Druck $p_{vdW} = \kappa_P \cdot p_f$. κ_P beschreibt den plastischen Repulsionskoeffizienten und p_f die Oberflächenfestigkeit infolge kovalenter, metallischer, ionischer, Wasserstoffbrücken- oder van der Waals-Bindungen. Die Entlastungs- und Wiederbelastungs-hysterese folgt aus der Energieabsorption oder Dissipation W_{diss} des elastisch-plastischen Kontaktes, welche linsenförmig zwischen der Entlastungs- und Wiederbelastungsfunktion mit Gleichung (22) angenommen wird

$$W_{diss} = \int_{h_{K,A}}^{h_{K,U}} F_{N,Wiederbelastung}(h_K) dh_K - \int_{h_{K,A}}^{h_{K,U}} F_{N,Entlastung}(h_K) dh_K \quad (22)$$

Wenn die Haftgrenze erreicht ist, entfernen sich die Kontaktpartner mit steigendem Abstand a (siehe Gleichung (23))

$$a = a_{F=0} + h_{K,A} - h_K \quad (23)$$

Das hyperbolische Abklingen der van der Waals-Haftkraft erfolgt mit Gleichung (24)

$$F_N(h_K) = -\frac{F_{H0} \cdot a_0^2}{(a_0 + h_{K,A} - h_K)^2} - \frac{\pi \cdot r_{1,2} \cdot \kappa_P \cdot p_f \cdot h_{K,A}}{(a_0 + h_{K,A} - h_K)^3} \cdot a_0^3 \quad (24)$$

und kann als Ablösekraft bezeichnet werden. Bei wenigen Nanometern Oberflächenabstand nähert sich die Normalkraft fast null an ($F_N \approx 0$).

Jedes der dargestellten Kontaktmodelle kann durch mathematische Anpassung sowohl für den Kontakt zwischen Partikel-Partikel wie für Partikel-Wand Kontakte angewendet werden.

Tabelle 2: Überblick über die betrachteten Kontaktmodelle [73].

<i>Autoren</i>	<i>Jahr</i>	<i>Modellannahmen</i>	<i>Gleichungen der Kontaktmodelle</i>
Tresca [46]	1868	Fließkriterium, maximale Schubspannung	$Y = 2 \cdot \tau_{\max} = \max\{ \sigma_1 - \sigma_2 , \sigma_2 - \sigma_3 , \sigma_3 - \sigma_1 \}$
Hertz [28]	1882	elastisch, nicht adhäsiver Kontakt	$\left(\frac{p_{\text{el}}}{p_{\text{max}}}\right)^2 = 1 - \left(\frac{r_K}{r_{K,\text{el}}}\right)^2 \quad F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K^3}$
Huber [29]	1904	elastischer Kontakt	$\frac{\sigma_Y(r_K)}{p_{\text{max}}} = -\frac{1-2 \cdot \nu}{3} \cdot \frac{r_{K,\text{el}}^2}{r_K^2} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{r_K^2}{r_{K,\text{el}}^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] - \sqrt{1 - \frac{r_K^2}{r_{K,\text{el}}^2}} \text{ for } r_K \leq r_{K,\text{el}}$ $\frac{\sigma_Y(r_K)}{p_{\text{max}}} = -\frac{1-2 \cdot \nu}{3} \cdot \frac{r_{K,\text{el}}^2}{r_K^2} \text{ for } r_{K,\text{el}} \leq r_K$
von Mises [47]	1913	Fließkriterium, elastische Formänderungsenergie	$Y = \sqrt{3 \cdot J_2} = \frac{1}{6} \left\{ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right\}$
Abbott und Firestone [55], Greenwood und Tripp [56]	1933, 1970	ideal plastischer Kontakt	$F = A \cdot H \quad A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h_K$ $F_N(d) = 2 \cdot \pi^2 \cdot (\eta \cdot \beta \cdot \sigma)^2 \cdot H \cdot A \cdot F_2 \cdot \left(\frac{d}{\sigma}\right)$
Johnson, Kendall und Roberts [37]	1971	elastischer Kontakt, konstante Haftkraft	$r_K^3 = \frac{3 \cdot r_{1,2}}{2 \cdot E^*} \cdot \left(F_N + F_{H,\text{JKR}} + \sqrt{2 \cdot F_{H,\text{JKR}} \cdot F_N + F_{H,\text{JKR}}^2} \right)$

<i>Fortsetzung: Autoren</i>	<i>Jahr</i>	<i>Modellannahmen</i>	<i>Gleichungen der Kontaktmodelle</i>
Dahneke [36]	1975	elastischer Kontakt, variable Haftkraft	$F_H = F_{H0} + A_K \cdot p_{vdW} = \frac{C_{H,sls} \cdot r_{1,2}}{6 \cdot a_0^2} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot h_K}{a_0}\right)$
Derjaguin, Muller und Toporov [34]	1975	elastischer Kontakt, konstante Haftkraft	$F_{H0} = 4 \cdot \pi \cdot r_{1,2} \cdot \left(\sigma_{sg} - \frac{\sigma_{ss}}{2}\right)$
Maugis und Pollock [68]	1984	elastisch-plastischer Kontakt, variable Haftkraft, Entlastung	$F_{N,spröde} = \sigma_{ss} \cdot E^* \cdot \sqrt{\frac{F_N}{\pi \cdot p_f^3}} \quad F_{N,dehnbar} = \pi \cdot r_{K,f}^2 \cdot \sigma_f$
Walton und Braun [69]	1986	plastischer Kontakt, Entlastung	$F_{N,Belastung} = k_{N,1} \cdot h_K \quad F_{N,Entlastung} = k_{N,2} \cdot (h_K - h_{K,E})$
Chang, Etsion und Bogy [51]	1987	elastisch-plastischer Kontakt	$F = A \cdot K \cdot H \quad A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h_K \quad K = 0.454 + 0.41\nu$
Thornton [58]	1991	elastischer Kontakt, konstante Haftkraft, Entlastung	$\Psi_{Belastung}^3 = 1 - \frac{F_T + \mu_i \cdot \Delta F_N}{\mu_i \cdot F_N} \quad \Psi_{Entlastung}^3 = 1 - \frac{F_T^* - F_T + 2 \cdot \mu_i \cdot \Delta F_N}{2 \cdot \mu_i \cdot F_N}$
Sadd, Tai und Shukla [70]	1993	elastischer Kontakt, Entlastung	$F_{N,Belastung} = \alpha_{Belastung} \cdot h_K^p \quad F_{N,Entlastung} = \alpha_{Entlastung} \cdot h_K^{p+q}$

<i>Fortsetzung: Autoren</i>	<i>Jahr</i>	<i>Modellannahmen</i>	<i>Gleichungen der Kontaktmodelle</i>
Greenwood [38]	1997	elastischer Kontakt, variable Haftkraft	$\delta = \frac{r_{K,el}^2}{r} - k \cdot \left(\frac{r_{K,out}^2}{r} - \frac{r_{K,el}^2}{r} \right) \quad \sigma_0 = k \cdot \frac{2 \cdot E^*}{\pi \cdot r} \cdot \left(r_{K,out}^2 - r_{K,el}^2 \right)^{\frac{1}{2}}$
Thornton und Ning [71]	1998	elastisch-plastischer Kontakt, variable Haftkraft, Entlastung	$F_{N,Belastung} = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_{K,Y}^3} + \pi \cdot p_f \cdot r_{1,2} \cdot (h_K - h_{K,Y})$ $F_{N,Entlastung} = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot (h_K - h_{K,U})^3}$
Tomas [74]	2000	elastisch-plastischer Kontakt, variable Haftkraft	$F_H = F_{H0} + \left(\frac{\frac{p_{vdW}}{p_f}}{\frac{2}{3} + \frac{A_{pl}}{(3 \cdot A_K)} - \frac{p_{vdW}}{p_f}} + \frac{p_{vdW}}{\frac{\eta_K}{t}} \right) \cdot (F_{H0} + F_N)$
Mesarovic und Johnson [65, 25]	1985, 2000	elastisch-plastischer Kontakt, rein elastisch, Entlastung	$F_{Ablösung} = \frac{2 \cdot \omega \cdot E^* \cdot a_0}{H}$ $\frac{F_1}{F_0} = \frac{F_1}{\pi \cdot a_0^2 \cdot p_0} = \frac{2}{\pi} \cdot \left[\text{Arcsin} \left(\frac{a}{a_0} \right) - \frac{a}{a_0} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{a}{a_0} \right)^2} \right]$
Vu-Quoc, Zhang und Lesburg [64]	2000	elastische Entlastung	$\alpha - \alpha_{res} = \frac{(a^e)^2}{(C_R)_{F=F_{max}} \cdot R} \quad \text{für } F_{max} > F_Y$

<i>Fortsetzung: Autoren</i>	<i>Jahr</i>	<i>Modellannahmen</i>	<i>Gleichungen der Kontaktmodelle</i>
Kogut und Komvopoulos [60]	2004	elastische Entlastung, Indentation	$E_{R\delta} = \frac{\delta_i - \delta_r}{\delta_i}$
Jackson und Green [54]	2005	plastischer Kontakt, FEM basiert	$F_N = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{R}{E'}\right)^2 \cdot \left(\frac{C}{2} \cdot \pi \cdot S_Y\right)^3 \quad C = 1.295 \cdot \exp(0.736 \cdot \nu)$
Etsion, Kligerman und Kadin [66]	2005	elastische Entlastung, FEM basiert	$F = F_{\max} \cdot \left(\frac{h_{K,el}}{h_{K,max} - h_{K,0}}\right)^n \quad n = 1.5 \cdot \left(\frac{h_{K,max}}{h_{K,Y}}\right)^{-0.0331}$
Kadin, Kligerman und Etsion [67, 59]	2008	Entlastung	$dF(r) = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \frac{8 \cdot \Delta\gamma}{3 \cdot \varepsilon} \cdot [(\Delta(r)+1)^{-3} - (\Delta(r)+1)^{-9}] dr$
Choi [61]	2008	Entlastung	$F_{\text{unload}} = \phi' \cdot \left(\frac{k}{E}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \rho^{\frac{3}{5}} \cdot D^2 \cdot V^{\frac{6}{5}} \quad \text{für } k = \left[\frac{(1-\nu_t^2) + (1-\nu^2) \cdot E_t}{E}\right]$
Li und Gu [62]	2009	elastisch-plastischer Kontakt, erweitertes Entlastungsmodell nach Thornton	$F_N = F_Y \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{a}{a_Y}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_0}{p_Y}\right) - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{p_0}{p_Y}\right)^3\right]$ $F_{N,Entlastung} = F_Y \cdot \left(\frac{a}{a_Y}\right)^3 \cdot \left(\frac{R_1}{R} + \frac{3 \cdot n \cdot R_1 \cdot B_n \cdot a^{2n-2}}{2n+1}\right) \text{ für}$ $B_n = \frac{2 \cdot 4 \cdot \dots \cdot 2n}{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)} \cdot \beta_n$

2.2.5 Charakteristische Haftkraft-Normalkraft-Funktion

Um das Kontaktverhalten und Haftvermögen von adhäsiven Schüttgütern bei Einzelpartikel- und Partikelpackungsversuchen beurteilen zu können, wird der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ (Gleichung (25)) bestimmt

$$\kappa = \frac{\kappa_p}{\kappa_A - \kappa_p} \quad (25)$$

Die Berechnung von κ erfolgt mit Hilfe des ermittelten plastischen Repulsionskoeffizienten κ_p ($\kappa_A \approx 5/6$). Auf Grundlage dieses dimensionslosen Koeffizienten κ kann zum Beispiel annähernd die lineare Haftkraftverstärkung $F_H(F_N)$ von Partikeln bei der Kontaktabplattung (siehe Tabelle 3) bewertet werden. Diese ergibt sich aus der Vorbelastung mit einer Normalkraft F_N [75]. Ein steifes Kontaktverhalten mit ausgeprägter geringer Haftfähigkeit ist hierbei durch Kontaktverfestigungskoeffizienten von $\kappa = 0 - 0,1$ und demnach $F_H \approx F_{H0}$ charakterisiert. Im Bezug darauf bewirkt die Kontaktsteifigkeit bei Zunahme der Deformation eine Verringerung von κ und einen Zuwachs der Haftkraft F_H . Der Kontaktpunkt wird zu einer Kontaktfläche verformt mit der Folge eines zunehmenden Haftpotentials. Makroskopisch gesehen wird dieser Effekt durch die lastabhängige Erhöhung der Druck- und Scherfestigkeit von feindispersen, kohäsiven Pulvern beschrieben. Dieser Prozess wird als Vorverfestigung bezeichnet. Da dieses Verhalten typisch für die Konsolidierung von trockenen, feinen, adhäsiven Partikelsystemen ist, wird der wesentliche Einfluss der lastabhängigen Haftkraft mit Tabelle 3 mikroskopisch untersucht und ausgewertet.

Tabelle 3: Haftkraftverstärkung bei feinen, trockenen Partikeln [4].

	<i>Partikelgröße</i> <i>d [μm]</i>	<i>Kontaktverfestigungs-</i> <i>koeffizient κ</i>	<i>Bewertung</i>
	1 - 100	0,1 - 0,3	weich
	0,1 - 1	0,3 - 0,8	sehr weich
	0,01 - 0,1	> 0,8	extrem weich

Für die Bestimmung der charakteristischen, lastabhängigen Haftkraftfunktion $F_H(F_N)$ wird, gemäß des abschnittsweise linearen Kontaktmodells von Luding [76, 77], ein etwas geringerer elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient κ_{LU} (Gleichung (26)) verwendet

$$\kappa_{LU} = \frac{\frac{k_2}{k_1} - 1}{\frac{k_2}{k_c} + 1}. \quad (26)$$

Dieser ergibt sich aus den mittleren Kontaktsteifigkeiten für Belastung $k_1 = k_{N,el-pl}$ (Gleichung (57)), Entlastung $k_2 = k_{N,Entl}$ (Gleichung (27)) und Ablösung $k_c = k_{N,Abl}$ (Gleichung (28))

$$k_{N,Entl} = \frac{2 \cdot F_{N,max}}{h_{K,max} - h_{K,pl}}, \quad (27)$$

$$k_{N,Abl} = -\frac{\pi}{2} \cdot r_{1,2} \cdot \kappa_p \cdot p_f. \quad (28)$$

Somit lautet die lineare lastabhängige Haftkraft-Normalkraft-Funktion (Gleichung (29)):

$$F_H(F_N) = \frac{\frac{k_c}{k_1} + 1}{\frac{k_c}{k_2} + 1} \cdot F_{H0} + \frac{\frac{k_2}{k_1} - 1}{\frac{k_2}{k_c} + 1} \cdot F_N. \quad (29)$$

2.2.6 Zyklische Be- und Entlastung des Partikelkontaktes

Bei zyklischen Beanspruchungen eines Schüttgutes in Form eines Einzelpartikelkontaktes oder in einem granularen Medium müssen erweiterte Bedingungen für das Kontaktverhalten beachtet werden. Entscheidend ist dabei die Änderung der mikromechanischen Kontakteigenschaften über die Vielzahl der Be- und Entlastungen. So ist zum Beispiel die Änderung der Steifigkeit von großem Interesse. Dabei ist entscheidend, ob das Partikel bei wiederholtem Be- und Entlasten steiferes Kontaktverhalten zeigt oder ob der Kontakt weicher wird. Außerdem kann damit die Ausprägung des Kontaktkreisradius und die rückbleibende plastische Deformation auf dem Partikel charakterisiert werden, was wiederum zu einer Zunahme der charakteristischen Haftkraft führen kann.

In Abbildung 10 ist schematisch die Normalkraft-Weg-Kurve für den Kontakt zwischen einem Partikel und zwei Wänden bei fünf Be- und Entlastungszyklen dargestellt. Nach der Annäherung, der elastischen Deformation nach Hertz und der elastisch-plastischen Deformation während der Belastung bis zu einer vorgegebenen Maximalkraft $F_{N,max}$ (1) wird der Kontakt belastet. Die Entlastung erfolgt bei zyklischen Beanspruchungen bis zu $F_N = 0$ N und nicht bis zur Ablösung des Kontaktes. Im Anschluss wird der Kontakt erneut bis zum Punkt (2) belastet. Die Schritte (2)-(5) werden so oft wiederholt, bis die vorher definierte Anzahl der Zyklen oder die Sättigung des Normalkraft-Weg-Verhaltens erreicht wird. Die letzte Entlastung erfolgt dann bis zur Haftgrenze und der darüber hinaus folgenden Ablösung

des Wand-Partikel-Wand Kontaktes. Die totale Abplattung $h_{K,gesamt}$ ergibt sich dabei aus $2 \cdot h_K$.

Der Schnittpunkt der Entlastungskurve mit der x-Achse ist charakteristisch für die plastische Abplattung $h_{K,pl}$. Wie in der Abbildung 10 dargestellt, summiert sich die gesamte plastische Abplattung mit der Anzahl der zyklischen Be- und Entlastungen mit Gleichung (30) auf

$$h_{K,pl,gesamt} = h_{K,pl,1} + h_{K,pl,2} + \dots + h_{K,pl,i} \quad (30)$$

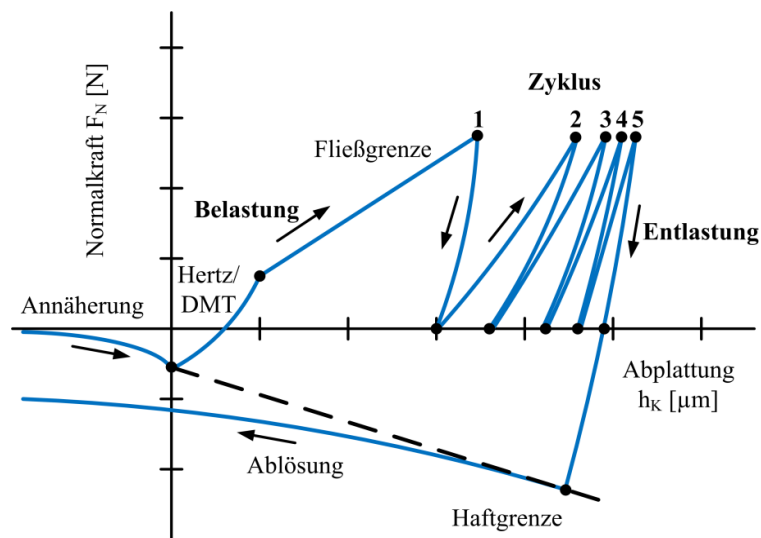


Abbildung 10: Schematisches Normalkraft-Abplattungs-Diagramm bei zyklischer Beanspruchung (fünf Be- und Entlastungen) eines elastisch-plastischen Wand-Partikel-Wand-Kontaktes.

In Abbildung 11 ist die Abplattung des Partikels mit zwei Wänden während der ersten und zweiten zyklischen Be- und Entlastung schematisch dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung der rückbleibenden plastischen Deformation wird der Entlastungsprozess bis zur Ablösung gezeigt. Nach Beendigung des ersten Zyklus bestimmt die rückbleibende plastische Deformation des Partikels den neuen Startpunkt der Wiederbelastung des Kontaktes. Für weggesteuerte Experimente bedeutet dies, dass für jeden neuen Zyklus die Anfangshöhe neu definiert werden muss. Um einer Veränderung der Kontaktfläche entgegenzuwirken, muss die Position des Partikels konstant gehalten werden.

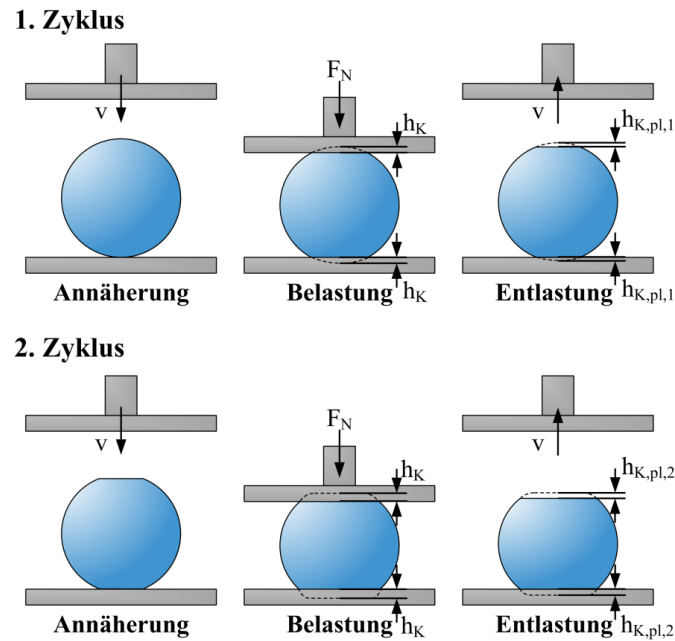


Abbildung 11: Beanspruchung und Deformation eines Partikels mit elastisch-plastischem Kontaktverhalten während des zyklischen Be- und Entlastens beim Druckversuch am Beispiel von zwei Zyklen.

2.2.7 Restitutionskoeffizient

Der Restitutionskoeffizient e ist ein wichtiger Parameter, um die Energiedissipation in einem Kontakt in diskreten Modellierungen für Partikel zu beschreiben [6]. Der elastische Anteil der Aufprallenergie, der während der Druckbeanspruchung absorbiert wird, wird bei der Rückdehnung freigegeben und führt zu einer wirkenden elastischen Kraft, die zum Trennen der Kontaktpartner führt. Die Absorption der kinetischen Energie während der Beanspruchung kann dann durch den Restitutionskoeffizienten beschrieben werden. Der Restitutionskoeffizient steht dabei allgemein für das Verhältnis der Relativgeschwindigkeiten von Körpern bei Stoßvorgängen. Er beschreibt jedoch auch das Flächenverhältnis der Beanspruchung während der Entlastungsphase ($h_K(E) \leq h_K \leq h_K(U)$) und der Belastungsphase ($0 \leq h_K \leq h_K(U)$) mit Gleichung (31)

$$e = \frac{\int_0^{h_K(U)} F dt}{\int_{h_K(E)}^{h_K(U)} F dt} \quad (31)$$

U steht, wie in Abbildung 9 b) beschrieben, für den Entlastungspunkt und E für den Schnittpunkt der Entlastungskurve mit der Abszisse. Anhand der Flächenintegrale für die Belastung und Entlastung kann e für Kontakte mit einer konstanten Geschwindigkeit

bestimmt werden. Im Falle eines vollständig elastischen Kontaktes wird die adsorbierte Aufprallenergie während der Entlastung wieder vollständig zurückgewonnen, sodass die sich bildenden Flächen der Belastung und Entlastung gleich groß sind. Für dieses Beispiel wird e nach Gleichung (31) gleich 1. Bei vollständiger Absorption der kinetischen Energie durch plastische Deformation, Adhäsion sowie Reibung innerhalb des Kontaktes können die beiden Kontaktpartner nach der Entlastung nicht voneinander getrennt werden. Dies entspricht einem Restitutionskoeffizienten von $e = 0$. Beim Kontakt von elastisch-plastischen Versuchsmaterialien liegt der Restitutionskoeffizient in einem Bereich von $0 < e < 1$. In Abbildung 12 sind die drei Beanspruchungsarten grafisch dargestellt. Die eingefärbten Bereiche stellen die dissipierte Energie während des elastisch-plastischen und plastischen Kontaktes dar.

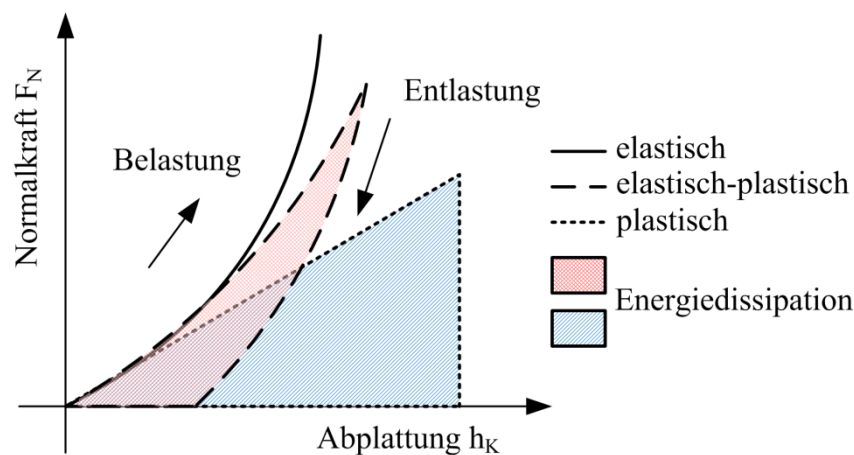


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Normalkraft-Weg-Verhaltens für das elastische, elastisch-plastische und plastische Kontaktverhalten.

2.3 Kontaktverhalten unter Tangentialbelastung mit lastabhängiger Haftung

Eine weitere Belastungsart, denen Partikel in einer Schüttung unterliegen können, ist die Tangentialbelastung beziehungsweise das Gleiten der Partikel übereinander wie zum Beispiel bei der Scherung. Fromm [78], Cattaneo [79], Föppl [80], Mindlin [81], Sonntag [82] sowie Mindlin und Deresiewicz [83] haben, neben dem linear elastischen Tangentialkraft-Verschiebungsweg-Gesetz nach Hooke [84], das nichtlineare reibungsbehaftete Verhalten eines Kugelkontaktes hergeleitet. Alle Publikationen sind jedoch nicht für nanodisperse bis feine Partikel geeignet, da die Partikelhaftung nur bedingt berücksichtigt wurde. Deshalb wird im Folgenden ein Ansatz zur Bestimmung der Tangentialkraft in Abhängigkeit der lastabhängigen Haftkraft dargestellt (siehe Abbildung 13 a)) [4].

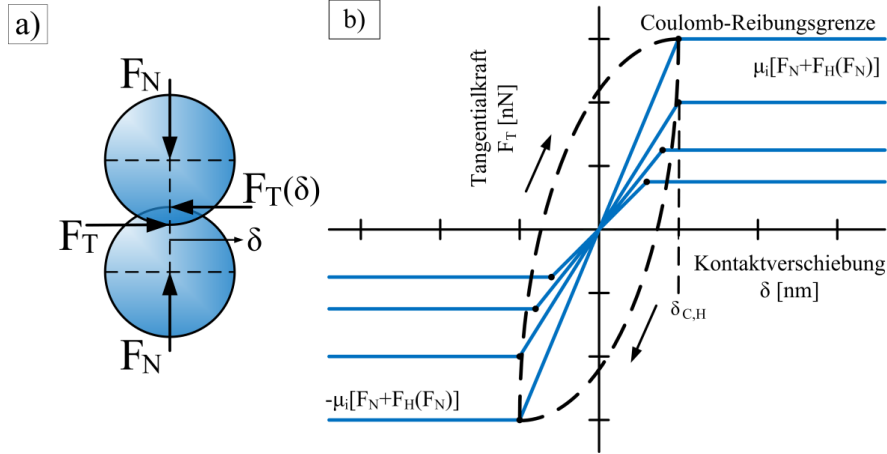


Abbildung 13: a) Tangentialbelastung eines Partikel-Partikel Kontaktes, b) Charakteristische Tangentialkraft-Verschiebungsweg Funktion mit Hysteresekurve.

In Abbildung 13 b) ist die erste Phase der Belastung eines abgeplatteten elastisch-plastischen Kontaktes in tangentialer Richtung aufgetragen. Der Kontaktkreisradius r_K (Gleichung (32)) ist direkt von der eingprägten Normalkraft F_N der elastisch-plastischen Fließgrenze abhängig

$$r_K = \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K(F_N)} = \sqrt{\frac{F_N + F_{H0}}{\pi \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_P)}}. \quad (32)$$

Der Vergleich der tangentialen Belastung mit den Druckniveaus des Schervorganges im Ringschergerät von $\sigma_1 = 2$ bis 16 kPa ergibt für die Normalkraft (siehe Gleichung (117), $F_N \approx \sigma_1 \cdot d_{50}^2$) Werte von $F_N = 6$ bis 40 nN. Für ultrafeine Titandioxidpartikel mit einem Durchmesser von $d_{50,3} = 0,6 \mu\text{m}$ kann so ein Kontaktkreisradius von $r_K = 3$ bis 9 nm berechnet werden [4, 50, 85].

Beim langsamen tangentialen Verschieben wird linear elastisches Verhalten erwartet. Durch das Zusammenpressen der Kontaktflächen wird jedoch ein weiterer Beitrag zur Haftkraft erzeugt. Das wiederum führt zu einem nichtlinear elastischen Verhalten bei der Erstbelastung (Gleichung (33))

$$F_T(\delta) = F_{T,C,H} \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{\delta}{\delta_{C,H}} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (33)$$

Der Index C beschreibt jeweils die Reibung und H steht für die lastabhängige Haftung. Das nichtlineare elastische Verhalten wird nach oben durch eine Reibungsgrenze eingeschränkt. Diese Coulombsche-Reibungsgrenze wird mit dem Kontaktreibungskoeffizienten μ_i ausgedrückt (Gleichung (34) und (35))

$$F_{T,C,H} = \mu_i \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_{H0} + F_N), \quad (34)$$

$$\delta_{C,H} = \frac{3 \cdot \mu_i}{8 \cdot G^*} \cdot \sqrt{\pi \cdot p_f \cdot \kappa_A \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_N + F_{H0})}. \quad (35)$$

Für die Entlastung sowie das Scheren in entgegengesetzter Richtung ergibt sich Gleichung (36)

$$F_{T,Entlastung} = F_{T,U} - 2 \cdot F_{T,C,H} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\delta_U - \delta}{2 \cdot \delta_{C,H}} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (36)$$

Für die Wiederbelastung, die in einem beliebigen negativen Punkt in Scherrichtung beginnt, ergibt sich (Gleichung (37))

$$F_{T,Wiederbelastung} = -F_{T,A} + 2 \cdot F_{T,C,H} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\delta + \delta_A}{2 \cdot \delta_{C,H}} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (37)$$

Der Partikelkontakt ergibt sich bei der tangentialen Verschiebung zum einen durch elastisch-plastisches und zum anderen durch reibungsbehaftetes Kontaktverhalten. Beim Überschreiten der Reibungsgrenze ($\delta > \delta_{C,H}$) kommt es zur Absorption der mechanischen Energie infolge der Kontaktreibung, das heißt sie wird in andere Energieformen umgewandelt. So erfolgt zum Beispiel die Dissipation der Reibungswärme. Die Reibungsarbeit ergibt sich nach Tomas [1] entsprechend mit Gleichung (38)

$$W_{T,C}(\delta) = F_{T,C,H} \cdot (\delta - \delta_{C,H}) = \mu_i \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_{H0} + F_N) \cdot (\delta - \delta_{C,H}). \quad (38)$$

In Abbildung 14 sind beispielhaft die Tangentialkraft-Verschiebungsweg-Funktionen für den Glaspartikel-Kontakt und Titandioxidpartikel-Kontakt dargestellt. Die Parameter der Partikel stammen aus der Literatur und wurden aus Scherversuchen rückgerechnet [86]. Zur besseren Darstellung wurden die Kraft und der Verschiebeweg durch die Partikelgröße d^2 dividiert, sodass eine charakteristische mikroskopische Tangential- oder Scherspannung über der relativen Verschiebung dargestellt werden konnte. Je größer die eingepprägten Normalkräfte und die daraus resultierenden Haftkräfte sind, desto steifer reagiert der Kontakt. Aufgrund des großen Adhäsionspotentials des Titandioxids ($\tau_{TiO_2} = F_T/d^2 = 15$ kPa) besitzt es einen doppelt so hohen Scherwiderstand bei gleichem Verschiebungsweg im Vergleich zum Glas ($\tau_{Glas} = F_T/d^2 = 7,5$ kPa).

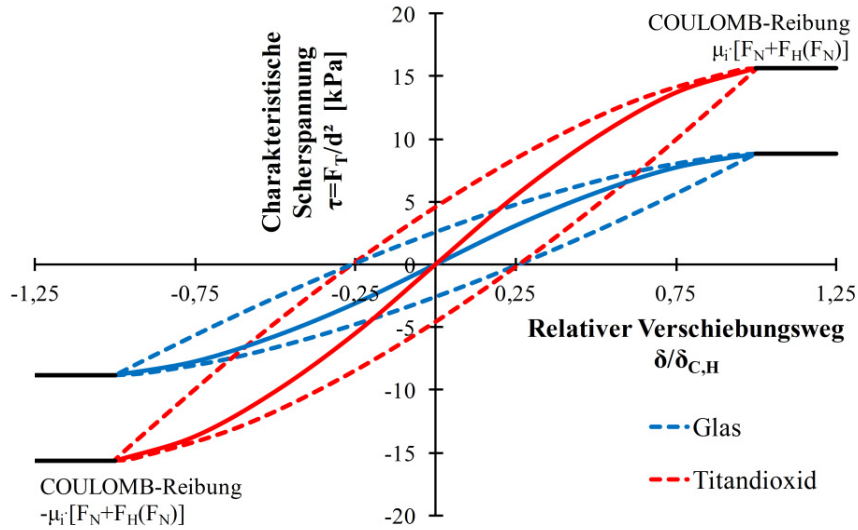


Abbildung 14: Beispiel Scherspannung über Verschiebungsweg bei tangentialer Belastung von Glas- und Titandioxidpartikeln (Glas: $d_{50,3} = 5,8 \mu\text{m}$, $G^* = 22,86 \text{ GPa}$, $\mu_i = 0,8$, $F_{H0} = 1,74 \text{ nN}$; Titandioxid: $d_{50,3} = 0,6 \mu\text{m}$, $G^* = 11,36 \text{ GPa}$, $\mu_i = 0,64$, $F_{H0} = 0,37 \text{ nN}$).

2.4 Kontaktverhalten unter Rollen mit lastabhängiger Haftung

Das Rollen stellt eine weitere mögliche Belastungsart eines Partikelgefüges dar. Die Partikel rollen dabei mit einem definierten Rollwinkel und Rollmoment übereinander. Mikrorauigkeiten, auftretende Kontaktdeformation aufgrund der Normallast und partielle Haftung sind dabei Ursachen für den Rollwiderstand von Partikeln. Beschrieben wurde dies unter anderem von Fromm [78], Sonntag [82], Johnson [25] und Iwashita *et al.* [87].

Das verwendete Modell nach Tomas [1] beinhaltet als neue Rollmoment-Rollwinkel-Funktion einen nichtlinearen elastischen Anteil für partielles lastabhängiges Haften innerhalb einer abrollenden Kontaktfläche, siehe Abbildung 15 a) und b). Für die Erstbelastung ergibt sich (Gleichung (39))

$$F_R = F_{R,C,H} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_{C,H}} \right)^3 \right]. \quad (39)$$

Die Entlastung an einem beliebigen Punkt und Rollen in reversibler Richtung wird durch Gleichung (40) beschrieben

$$F_{R,Entlastung} = F_{R,U} - 2 \cdot F_{R,C,H} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\gamma_U - \gamma}{2 \cdot \gamma_{C,H}} \right)^3 \right]. \quad (40)$$

Ebenso ergeben sich die Wiederbelastung und das Rollen in der ursprünglichen Drehrichtung durch Gleichung (41)

$$F_{R, \text{Wiederbelastung}} = -F_{R,A} + 2 \cdot F_{R,C,H} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\gamma - \gamma_A}{2 \cdot \gamma_{C,H}} \right)^3 \right]. \quad (41)$$

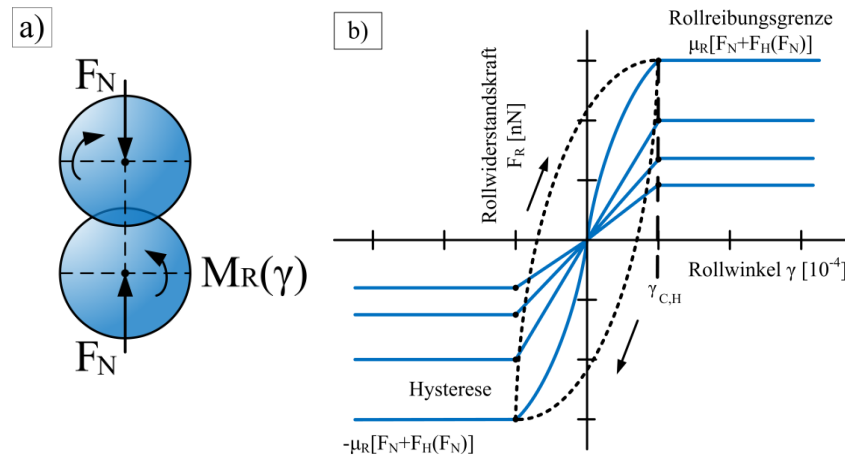


Abbildung 15: a) Rollbelastung eines Partikel-Partikel Kontaktes, b) Charakteristische Rollwiderstandskraft-Rollwinkel-Funktion mit Hysteresekurve.

Mit der elastisch-plastischen Kontaktdeformation in Normalrichtung und der lastabhängigen Haftkraft ergibt sich die Reibungsgrenze des Rollmomentes. Die Grenze des Rollmomentes kann, ebenso wie die tangentielle Reibungsgrenze, nicht überschritten werden. Beschrieben wird die Rollmomentengrenze mit dem Rollreibungskoeffizienten μ_R . Die mechanische Energie, die oberhalb dieser Grenze ($\gamma > \gamma_{C,H}$) wirkt, wird durch Kontaktreibung absorbiert oder durch Dissipation in andere Energieformen umgewandelt. Die Rollreibrungsarbeit ergibt sich daher mit Gleichung (42) zu

$$W_{R,C}(\gamma) = M_{R,C,H} \cdot (\gamma - \gamma_{C,H}). \quad (42)$$

In Abbildung 16 ist ein Vergleich der Anwendung des Modells beispielhaft an Glas- und Titandioxidpartikeln dargestellt. Da das Rollmoment-Rollwinkel-Gesetz ebenso wie die Tangentialbelastung von der lastabhängigen Haftkraft abhängt, ist der Rollwiderstand für das Titandioxid bei gleichem Rollwinkel höher als der Widerstand für Glas.

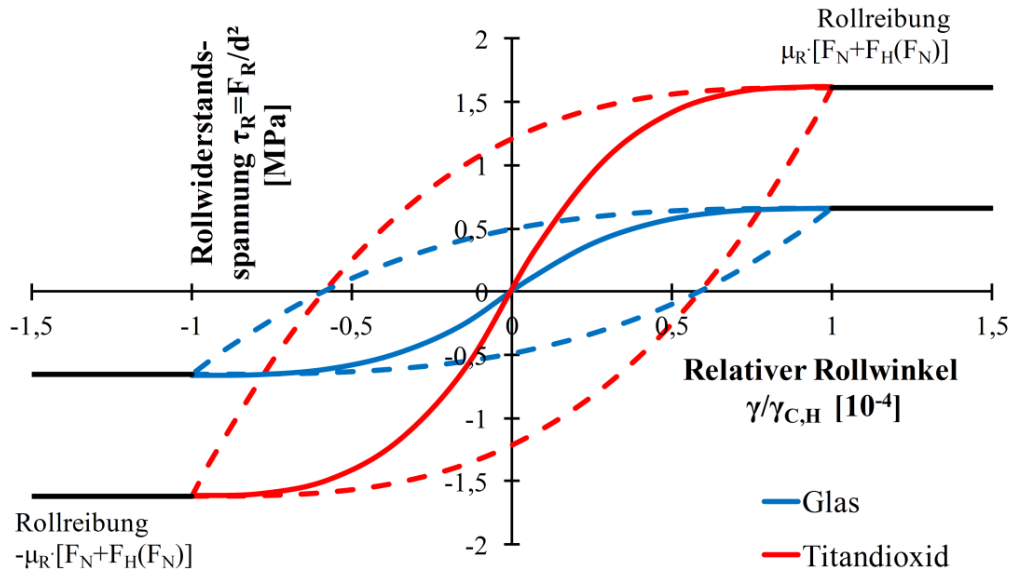


Abbildung 16: Beispiel Rollwiderstandsspannung über relativen Rollwinkel bei Rollbelastung von Glas- und Titandioxidpartikeln (Glas: $d_{50,3} = 5,8 \mu\text{m}$, $\mu_R = 0,005$, $F_{H0} = 1,74 \text{ nN}$; Titandioxid: $d_{50,3} = 0,6 \mu\text{m}$, $\mu_R = 0,007$, $F_{H0} = 0,37 \text{ nN}$).

2.5 Kontaktverhalten unter Torsion mit lastabhängiger Haftung

Wenn ein Partikelkontakt um seine eigene Hauptachse rotiert, so handelt es sich um die Belastung der Torsion, siehe Abbildung 17 a). Mindlin [81], Cattaneo [79], Deresiewicz [88] und Johnson [25] modellierten die radiale Verteilung des Torsionsmomentes im elastisch deformierten Kontaktkreis als Funktion des Drehwinkels. Trotz Kopplung der vier Belastungsarten [89] wurden bislang die elastisch-plastische Kontaktdeformation und die lastabhängige Haftung vernachlässigt.

Aus diesem Grund schließt das verwendete Modell nach Tomas [1] das Verdrehen eines nichtlinearen Anteils für das partielle lastabhängige Haften innerhalb der in Normalrichtung elastisch-plastisch deformierten Kontaktfläche mit ein (Abbildung 17 b)). Die Erstbelastungskurve des Torsionsmoment-Drehwinkel-Gesetzes ergibt sich aus Gleichung (43)

$$M_{\text{to}}(\phi) = 4 \cdot M_{\text{to,C,H}} \cdot \left[\sqrt{\frac{3 \cdot \phi}{\phi_{\text{C,H}}} + 1} - \frac{3 \cdot \phi}{4 \cdot \phi_{\text{C,H}}} - 1 \right]. \quad (43)$$

Die Entlastung und das Twisten in reversibler Richtung ergibt im Anschluss Gleichung (44)

$$M_{\text{to,Entlastung}} = M_{\text{to,U}} - 8 \cdot M_{\text{to,C,H}} \cdot \left[\sqrt{\frac{3 \cdot (\phi_U - \phi)}{2 \cdot \phi_{\text{C,H}}} + 1} - \frac{3 \cdot (\phi_U - \phi)}{8 \cdot \phi_{\text{C,H}}} - 1 \right]. \quad (44)$$

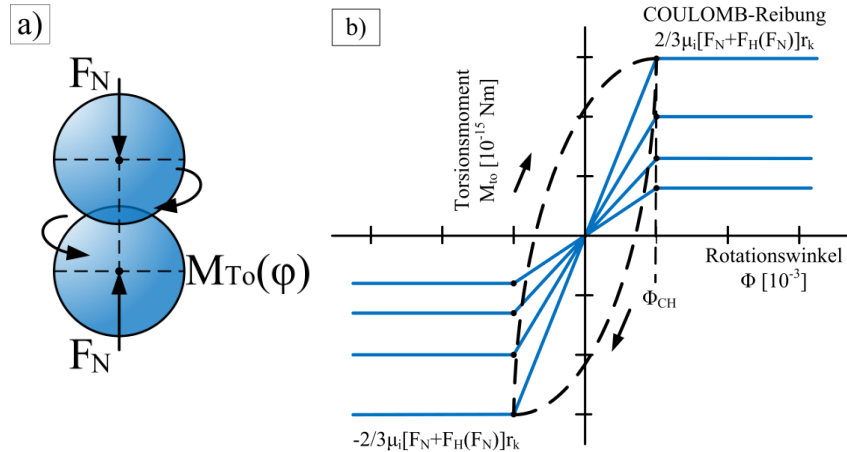


Abbildung 17: a) Torsionsbelastung eines Partikel-Partikel Kontaktes, b) Charakteristische Torsionsmoment-Drehwinkel-Beziehung.

Ebenso ergeben sich die Wiederbelastung und das Twisten in der ursprünglichen Drehrichtung, beginnend mit dem negativen Entlastungspunkt durch Gleichung (45)

$$M_{to,Wiederbelastung} = -M_{to,Wiederbelastung} + 8 \cdot M_{to,C,H} \cdot \left[\sqrt{\frac{3 \cdot (\phi_{Wiederbelastung} + \phi)}{2 \cdot \phi_{C,H}} + 1} - \frac{3 \cdot (\phi_{Wiederbelastung} + \phi)}{8 \cdot \phi_{C,H}} - 1 \right]. \quad (45)$$

Die Reibungsgrenze des Torsionsmomentes ergibt sich, ebenso dem Rollen, aus dem Reibungskoeffizienten μ_i , der elastisch-plastischen Kontaktdeformation und der lastabhängigen Haftkraft. Diese ist jedoch bei $\kappa_A = \text{const.}$ eine Funktion der Partikeleigenschaften und nicht mehr von der Normalkraft abhängig [4]. Beim Überschreiten der Reibungsgrenze ($\phi > \phi_{C,H}$) erfolgt hier ebenfalls die Umwandlung der mechanischen Energie in andere Energieformen durch Dissipation oder Absorption der Kontaktreibung. Die Torsions-Reibungsarbeit ergibt sich nach Tomas [1] mit Gleichung (46)

$$W_{To,C}(\phi) = M_{To,C,H} \cdot (\phi - \phi_{C,H}). \quad (46)$$

Beispielhaft wurde in Abbildung 18 jeweils das Torsionsmoment in Abhängigkeit von dem relativen Rotationswinkel für Glas- und Titandioxidpartikel aufgetragen. Es wird deutlich, dass das Torsionsmoment der Glaspartikel 500-mal größer ist, als das von Titandioxid. Diese Rechnung beruht auf den verwendeten Partikeldurchmessern, die bei Glas $5,8 \mu\text{m}$ und bei Titandioxid $0,6 \mu\text{m}$ betragen.

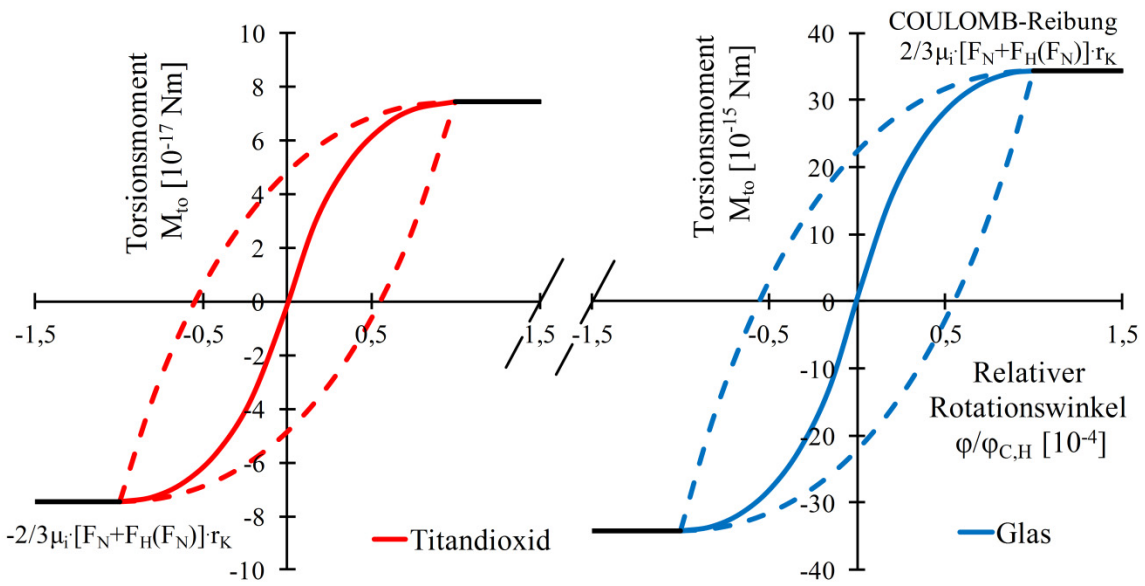


Abbildung 18: Beispiel Torsionsmoment über relativem Rotationswinkel bei Torsion von Titandioxid- und Glaspartikeln (Titandioxid: $d_{50,3} = 0,6 \mu\text{m}$, $\mu_i = 0,64$, $F_{H0} = 0,37 \text{ nN}$; Glas: $d_{50,3} = 5,8 \mu\text{m}$, $\mu_i = 0,8$, $F_{H0} = 1,74 \text{ nN}$).

3 Versuchsaufbau und Messmethoden

3.1 Untersuchung der physikalischen Stoffeigenschaften

Für eine Untersuchung des Kontaktverhaltens feiner, trockener und adhäsiver Partikel ist eine Beschreibung der physikalischen Stoffeigenschaften erforderlich. Die Partikelgrößenanalyse, die statische Kontaktwinkelmessung, die spezifische Oberflächenbestimmung und die Wasserdampfadsorptionsisothermen-Bestimmung bilden hierbei die wichtigsten Charakteristika, die bei der Auswertung der Experimente und Übertragung des Modells auf spätere Simulation erforderlich sind.

3.1.1 Laserbeugungsspektroskopie zur Partikelgrößenanalyse

Zur Partikelgrößenbestimmung von dispersen Partikelsystemen wie feine, trockene Pulver, aber auch Suspensionen oder Emulsionen eignet sich die Laserbeugungsspektroskopie. Ein Vorteil ergibt sich durch den großen Messbereich, welcher von einigen Nanometern bis zu mehreren Millimetern reicht [90]. Das Grundprinzip basiert auf der Beugung eines Laserstrahls am Partikel, dessen Winkel in einem direkten Zusammenhang mit der Partikelgröße steht. In Abbildung 19 ist der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Beugungswinkel grafisch dargestellt. Große Partikel beugen den einfallenden Laserstrahl mit hoher Intensität bei kleinen Messwinkeln, während kleine Partikel den Strahl mit niedriger Intensität bei hohen Messwinkeln beugen.

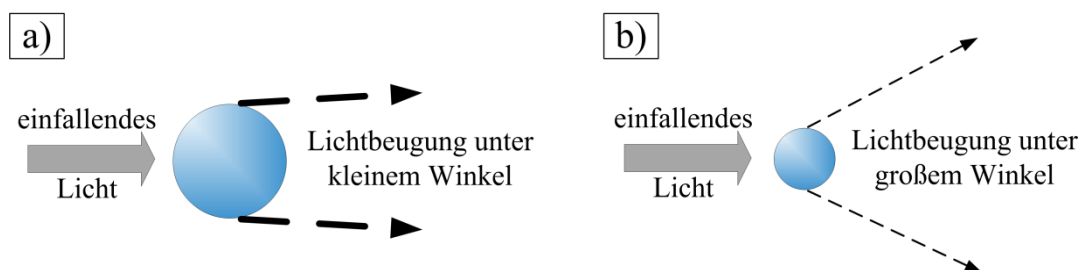


Abbildung 19: Lichtbeugung an a) großen und b) kleinen Partikeln.

Über Detektorelemente erfolgt im Anschluss die Messung der gebeugten Strahlen. Unter Verwendung geeigneter optischer Modelle werden diese in eine Partikelgrößenverteilung umgewandelt. So finden unter anderem das Fraunhofer Modell, das Mie Modell oder das Rayleigh Modell Anwendung [91, 92]. Die meisten Apparate nutzen als Grundlage

die Mie-Theorie zur Partikelgrößenanalyse. Diese beschreibt die Lichtbeugung durch sphärische Partikel. Kenntnisse über die optischen Eigenschaften der Partikel sowie das Dispersionsmedium sind hierbei notwendig. Für die Berechnung werden zudem der reale Brechungsindex (des Partikels und des Dispersionsmediums), wie auch der imaginäre Brechungsindex (Absorptionseigenschaften der dispergierten Partikel) benötigt [91, 93].

Da das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Charakterisierung von sphärischen Partikeln liegt, wurde ein entsprechendes Laserbeugungsspektrometer für die Partikelgrößenbestimmung gewählt. Hierbei handelt es sich um den Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments. Da das Gerät über zwei Dispergiereinheiten verfügt, können Proben sowohl nass wie auch trocken vermessen werden. Der Messbereich liegt hierbei zwischen 20 nm und 2 mm mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Um eine präzise Bestimmung der Partikelgröße zu gewährleisten besitzt das Gerät zwei Lichtquellen (siehe Abbildung 20): eine rote Lichtquelle (Helium - Neon - Laser, Wellenlänge: 633 nm) zur Detektion der großen Partikel und eine blaue Lichtquelle (Festkörperlichtquelle, Wellenlänge: 466 nm), die eine höhere Empfindlichkeit gegenüber kleineren Partikeln aufweist [94]. Ein Rührwerk verhindert während der Nassmessung eine Agglomeration beziehungsweise Sedimentation der Partikel. Zudem wird die Suspension während der Messung kontinuierlich im Kreislauf durch die Messzelle gepumpt.

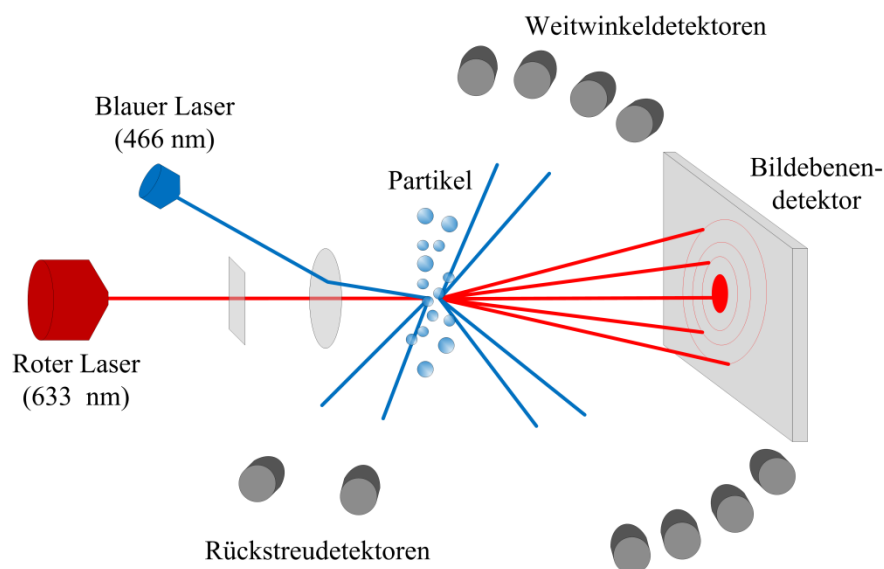


Abbildung 20: Funktionsprinzip Laserbeugungsspektrometer Mastersizer 2000, Malvern Instruments.

3.1.2 Statische Kontaktwinkelmessung

Zur Untersuchung der Benetzbarkeit von unmodifizierten und modifizierten Glasoberflächen wurden statische Kontaktwinkelmessungen mit einem OCA-15plus Kontaktwinkelmessgerät (DataPhysics Instruments GmbH) durchgeführt. Mit der ‚sessile drop technique‘ wird ein 2 µl Tropfen destilliertes Wasser bei Raumtemperatur über eine Dosiernadel auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben. Dabei ist es sowohl möglich, den statischen Kontaktwinkel auf glatten Oberflächen sowie auf Partikeln zu bestimmen. Der Tropfen wird im Anschluss mit Hilfe einer Kamera aufgenommen. Die Auswertung erfolgt mit der OCA-15plus Software indem die Form des Tropfens mit der Young-Laplace-Gleichung (Gleichung (47)) gefittet wird

$$\Delta p = \Delta \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (47)$$

Laut dieser Gleichung besteht zwischen den Krümmungsradien r_1 und r_2 , der Oberflächenspannung Δ an der Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit und dem Laplace-Druck p ein Zusammenhang. Dabei beeinflusst der hydrodynamische Druck die Krümmung des liegenden Tropfens unter Schwerkrafteinfluss. Die Kontaktradien ändern sich demnach höhenabhängig. Somit wird über die Young-Laplace-Gleichung die Form des Tropfens modelliert. Am Dreiphasenpunkt (siehe Abbildung 21) wird dann im Anschluss der Kontaktwinkel bestimmt. Dabei wird der Dreiphasenpunkt an der linken und rechten Seite bestimmt und der Mittelwert des statischen Kontaktwinkels ermittelt.

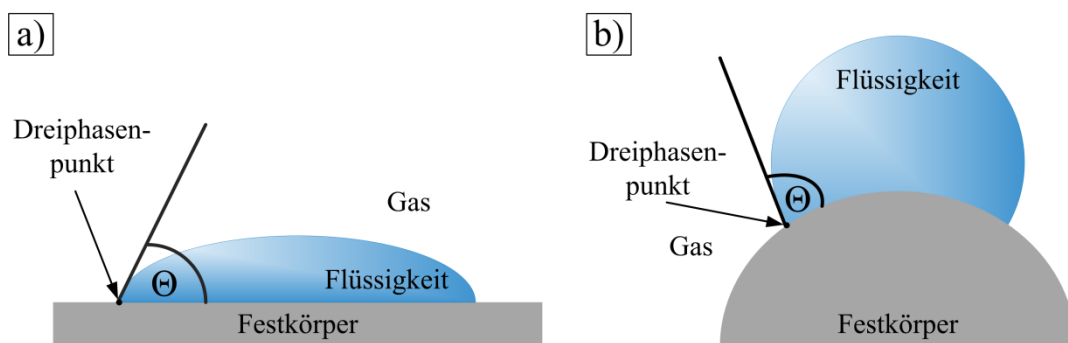


Abbildung 21: Statischer Kontaktwinkel und Dreiphasenpunkt auf a) planaren Oberflächen und b) kugelförmigen Körpern.

3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können allgemeine Charakteristika wie Oberflächenstrukturen und Sphärizität visuell untersucht werden. Dabei wird mittels eines

Elektronenstrahls die Oberfläche abgerastert. Das REM-Bild entsteht als Ergebnis der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Atomen auf der Probenoberfläche. Für die Untersuchungen wurde ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop FESEM Ultra55 der Firma Zeiss und ein Rasterelektronenmikroskop/Fokussierter Ionenstrahl (FIB) dual beam Instrument (Nova 600 Nanolab) der Firma FEI verwendet. Der Vorteil der Feldemissionsmessung liegt im Gegensatz zum herkömmlichen REM in einer niedrigeren Beschleunigungsspannung. Der Messbereich ist hierbei kleiner, wobei die gewonnenen Bildinformationen aus einem kleineren Volumen gewonnen werden, was eine verbesserte Bildqualität zur Folge hat. Zur Bildaufnahme werden sowohl die Sekundärelektronen wie auch die zurückgestreuten Elektronen (engl. backscattered electrons) detektiert. Dies ermöglicht eine Bildqualität mit dem höchstmöglichen Kontrast. Die Messungen werden im Hochvakuum bei 10^{-6} hPa mit einer Beschleunigungsspannung von 1 - 3 kV durchgeführt [95]. Da die untersuchten Materialien elektrisch isolierend wirken, kann es während der Messung zu Aufladungseffekten kommen. Um diese zu verhindern können vor der Messung Edelmetallschichten, wie Gold oder Platin, aufgedampft werden.

3.1.4 Spezifische Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffadsorption

Bei der Stickstoffadsorption wird mittels Gasadsorption die spezifische Oberfläche von Feststoffen, insbesondere von porösen Materialien untersucht. Damit ist es zum Beispiel möglich, nach erfolgter Oberflächenmodifizierung von Titandioxid auf Glas aufgrund der spezifischen Oberfläche Aussagen zur Güte der Beschichtung zu treffen. Für die vorliegende Arbeit wurde die BET-Methode verwendet. Der Name BET geht auf die Begründer, Brunauer, Emmett und Teller aus dem Jahr 1938 zurück [96].

Die spezifische Oberfläche beschreibt allgemein den Quotienten aus Oberfläche und Masse des Feststoffes. Die Adsorption der Gasmoleküle an den Feststoffoberflächen ist dabei durch die Adsorptionsisotherme charakterisiert und stellt die Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge von dem Gesamtdruck dar. Das Verfahren ist für nicht poröse, makroporöse oder disperse Partikelsysteme anwendbar. Da die Gasmoleküle nur an der Außenschicht eines Partikels adsorbieren können, ist es unmöglich, Porenräume im inneren einer Probe mit dieser Methode zu ermitteln. Die folgende Abbildung 22 zeigt schematisch die Oberflächenerfassung mittels der Adsorptionsmethode für sphärisch nicht poröse, nicht sphärische und nicht sphärisch makroporöse Partikel.

Üblicherweise wird Stickstoff bei einer Siedetemperatur von etwa 77,3 K als Adsorptiv verwendet. Für sehr kleine Oberflächen, wie sie bei nicht porösen Partikeln mit

einer Größe von $d > 100 \mu\text{m}$ vorkommen, kommen Adsorptive mit schweren Molekülen oder einem niedrigeren Sättigungsdampfdruck, wie zum Beispiel Argon oder Krypton, zum Einsatz. Das Adsorptionsgas wird bei konstanter Temperatur dem Probenbehälter zugeführt.

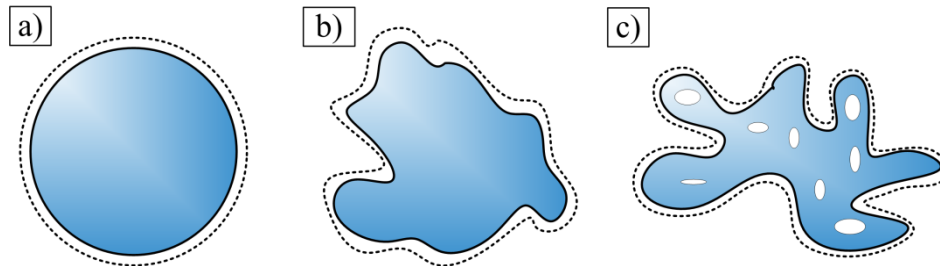


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Gasadsorption an a) sphärisch unporösen, b) nicht sphärischen und c) nicht sphärisch makroporösen Partikeln.

Die angebotenen Adsorbatmengen werden im Anschluss mit dem Gasdruck p des Adsorptivs im Gleichgewicht gemessen (Gleichung (48))

$$y = \frac{p/p_0}{n_{\text{ads}} \cdot [1 - (p/p_0)]} \quad (48)$$

Mittels linearer Regression werden die Steigung $a = \Delta y / \Delta x = (C-1)/(n_{\text{mono}} \cdot C)$ und der Ordinatenabschnitt $b = 1/(n_{\text{mono}} \cdot C)$ bestimmt. Mit Gleichung (49) werden anschließend die Monoschichtkapazität n_{mono} und mit Gleichung (50) der BET-Kennwert C ermittelt

$$n_{\text{mono}} = \frac{1}{a + b} \quad (49)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (50)$$

Über den Relativdruck $x = p/p_0$ wird daraufhin die linearisierte Adsorptionsisotherme (Gleichung (51)) im BET-Diagramm (siehe Abbildung 23) aufgetragen

$$\frac{p/p_0}{n_{\text{ads}} \cdot [1 - (p/p_0)]} = \frac{C-1}{n_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_{\text{mono}} \cdot C} \quad (51)$$

Die Messungen finden dabei im Relativdruckbereich von 0,05 – 0,3 statt.

Die resultierende spezifische Oberfläche A_s kann auf die Probenmasse bezogen mit der Monoschichtkapazität n_{mono} , der Avogadro-Konstanten N_A und der mittleren Fläche eines adsorbierten Moleküls in einer Monoschicht A_m mit Gleichung (52) bestimmt werden

$$A_s = n_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot A_m \quad (52)$$

Der Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls ist bei 77,3 K $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$ [97]. Für die durchgeführten Messungen wurde das BET-Messgerät NOVA®2000 der Firma Quantachrome verwendet.

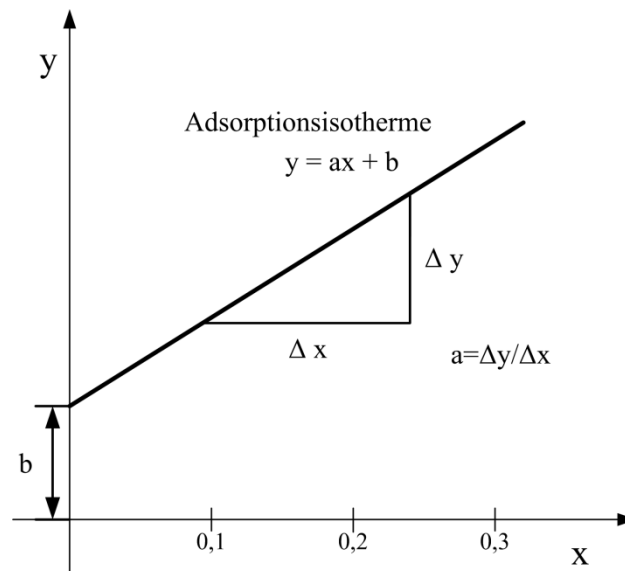


Abbildung 23: Auswertung linearisierte BET-Adsorptionsisotherme.

3.1.5 Bestimmung der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme

Bei der Handhabung und Untersuchung von oberflächenmodifizierten Partikelsystemen ist die Kenntnis zur Aufnahmefähigkeit und Abgabe von Wasser unerlässlich. Insbesondere beim Umgang mit hydrophilen und hydrophoben Oberflächen ist dies entscheidend. Die Polarität der Oberfläche bestimmt hierbei die Fähigkeit der Wasseraufnahme oder -abgabe. Das heißt, je unpolarer eine Beschichtung ist, desto schlechter ist deren Wasseraufnahme. Die Bestimmung der Adsorptionsisotherme bietet hier die Möglichkeit der Charakterisierung des Sorptionspotentials der modifizierten Partikeloberflächen.

Grundlegend erfolgt die Ermittlung gleich der Gasadsorption, siehe Kapitel 4.1.4. Der Unterschied zwischen den Methoden ist, dass die Kondensation des Adsorptivs (Wasser) keinen Einfluss auf die Messergebnisse bei der Wasserdampfadsorption haben darf. Zur Verhinderung wird aus diesem Grund die Methode der Dynamic Vapor Sorption (DVS) angewandt. Hierbei erfolgt eine gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme und Wasserabgabe durch die dynamische Zuführung eines feuchten Gasstromes. Somit erfolgt während der Sorptionsmessung eine exakte Ermittlung der Feststoffmasse und des Adsorptivs [98].

Zur Bestimmung der Wasserdampfadsorptionsisothermen wurde das Gerät TGA Q5000 der Firma TA Instruments verwendet. Unter kontrollierten Temperatur- (5 °C – 85 °C) und Feuchtebedingungen (0 % – 98 %) werden die Adsorption und Desorption der Proben mittels einer Mikrowaage in einer Inkubatorzelle gemessen. Die Adsorptionsisotherme kann im Anschluss mittels der ermittelten Masseänderungen und relativen Luftfeuchte dargestellt werden [99].

3.2 *Untersuchung der mikromechanischen Stoffeigenschaften*

Für die Beschreibung der mikromechanischen Stoffeigenschaften wird in Einzelpartikel- und Partikelpackungsversuche unterschieden. Um die wichtigsten Charakteristika, wie Haftkraft, Elastizitätsmodul, Steifigkeit oder Fließdruck zu ermitteln, werden die Methoden der Rasterkraftmikroskopie, Oberflächenrauigkeitsbestimmung mittels AFM, Nanoindentation, Druck- und Ringscherversuche erläutert. Die ermittelten Messgrenzen der verwendeten Methoden und Apparaturen sind in Anhang G dargestellt.

3.2.1 *Rasterkraftmikroskopie*

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Haftkräften zwischen zwei Körpern ist die Federkraftmethode [21, 100-106]. Bei der Betrachtung von sehr kleinen Partikeln von einigen Nanometern ist diese Methode jedoch nicht geeignet [86]. Für die Bestimmung der Haftkraft zwischen zwei Partikeln im mikroskaligen Bereich eignet sich daher die Methode der Rasterkraftmikroskopie, kurz AFM (aus dem Englischen: atomic force microscopy).

Die Anwendung der AFM spielt in vielen Bereichen, wie zum Beispiel der Materialwissenschaft, Oberflächentechnik und Biologie eine entscheidende Rolle [107]. So können durch die Aufzeichnung einer Kraft-Weg-Kurve die Produkteigenschaften, wie Haftkraft F_H , Elastizität E , Hamaker-Konstante $C_{H,sls}$ oder Härte H , bestimmt werden [108]. Die Kräfte, die hierbei zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche gemessen werden können, sind kleiner als 1 nN [109]. Mit dieser Methode, die 1986 von Binnig *et al.* [110] entwickelt wurde, können sowohl elektrische Leiter wie auch Nichtleiter auf atomarer Skala vermessen werden. Im Allgemeinen erfolgen die Messungen bei der Rasterkraftmikroskopie durch die Bestimmung der Auslenkung eines flexiblen Federbalkens, dem so genannten Cantilever [110]. Die folgende Abbildung 24 stellt schematisch den Aufbau eines Rasterkraftmikroskops dar.

Bei einer AFM-Kraftmessung wird der Cantilever in Normalrichtung auf die Probe zu bewegt. Die vertikale Position der Spitze und die Biegung des Cantilevers werden dann aufgezeichnet und in eine Kraft-Weg-Kurve konvertiert.

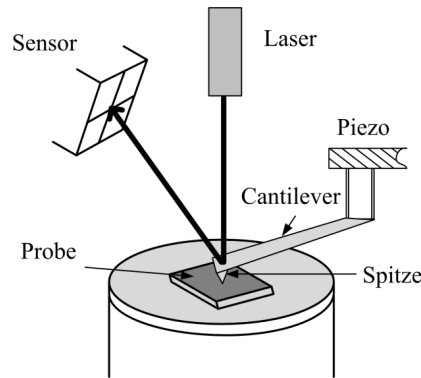


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (AFM).

Für die vorliegende Untersuchung der Haftkräfte zwischen zwei Partikeln oder einem Partikel und einer Wand wurde jedoch eine erweiterte Methode der Rasterkraftmikroskopie angewandt. Hierbei handelt es sich um das Verfahren der ‚kolloidalen Probentechnik‘. Dieses Verfahren wurde 1991 etabliert.

Die Wegbereiter dieser Methode waren Ducker und Butt. Dabei wird das zu untersuchende Partikel direkt am Cantilever befestigt. Während Ducker *et al.* [111] reine Silikasphären an den Cantilever klebte, verwendete Butt [112] Glassphären verschiedener Zusammensetzungen. Die Vorteile dieser Methodik sind für sphärische Partikel mit einem definierten Radius im Folgenden aufgeführt. Durch eine höhere aufzubringende Normalkraft nimmt die Sensitivität der Messung zu und es ist möglich, Partikel mit verschiedenen chemischen Modifikationen an die Cantilever anzubringen [108]. Die Befestigung erfolgt mittels eines Zweikomponentenklebers [113]. Dafür wird zunächst mittels einer Pipette ein Klebetropfen auf ein Substrat gesetzt (1), siehe Abbildung 25. Ein Cantilever mit Spitze (2) dient der Reduzierung des Klebetropfens. Nachdem die Spitze in den Klebstoff getaucht wurde, werden auf einem neuen Substrat solange Klebstofftropfen abgesetzt, bis dieser für das Probenpartikel klein genug ist (3). Im Anschluss wird der ausgewählte Tropfen durch Eintauchen des zur Messung notwendigen spitzenlosen Cantilevers aufgenommen (4). Nach der Auswahl des Partikels und Zusammenbringen von Cantilever und Probe (5) kann die kolloidale Probe (6) mittels Rasterkraftmikroskopie gemessen werden.

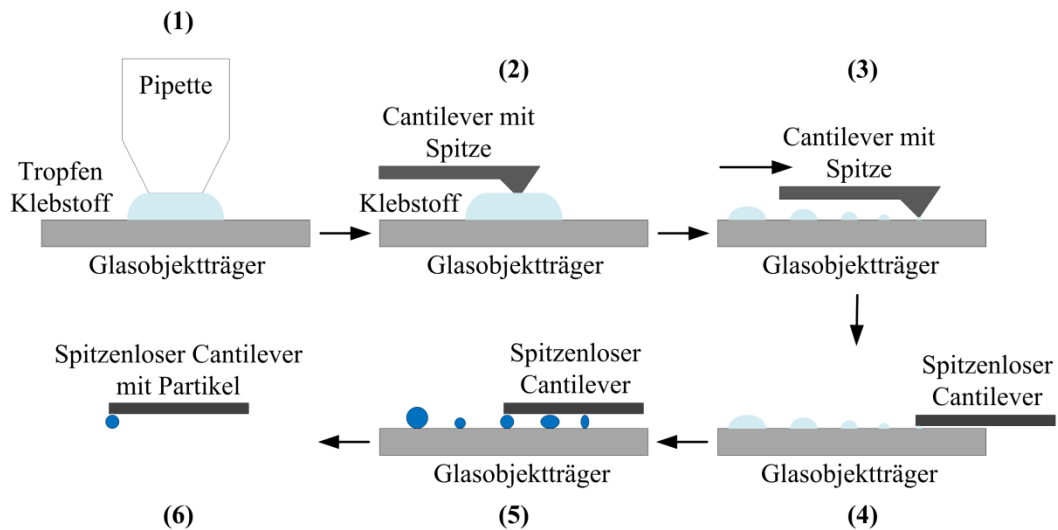


Abbildung 25: Probenpräparation des AFM-Cantilevers mittels der 'kolloidalen Probentechnik'.

In Abbildung 26 a) ist eine Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (REM) eines geklebten Glaspartikels ($d = 12 \mu\text{m}$) auf einem Cantilever dargestellt. Im rechten Bild der Abbildung 26 b) ist die sich ergebende Normalkraft-Weg-Kurve abgebildet. Im Bereich der Annäherung der kolloidalen Probe an die Oberfläche (1), indem noch kein Kontakt zwischen den Partnern vorliegt, ist keine Cantileververbiegung messbar. Aufgrund der Oberflächenkräfte zwischen den Kontaktpartnern kommt es durch die attraktiven van der Waals-Haftkräfte zu dem so genannten ‚Jump-in‘ (2) und zum direkten Kontakt der Partner. Bei weiterer Belastung des Kontaktes (3) steigen die lastabhängigen Haftkräfte proportional an und es kommt zur Auslenkung des Cantilevers. Die Entlastung (4) eines elastischen Kontaktes zum Beispiel verläuft mit der gleichen Steigung wie beim Belasten. Wenn die Federkraft des Cantilevers die Haftkräfte des Kontaktes übersteigt, springt der Federbalken in die Gleichgewichtsposition zurück (5). F_H beschreibt als Minimum der Entlastungskurve die Ablösungs-/Haftkraft.

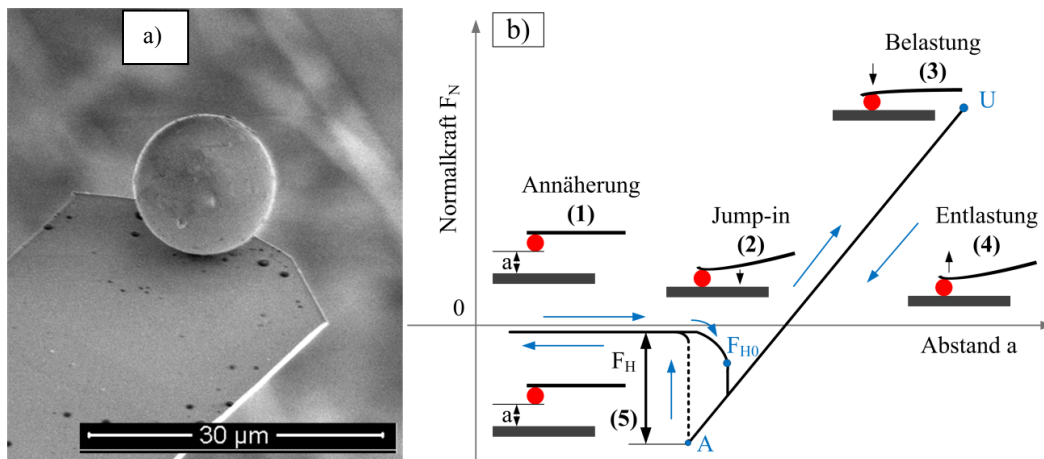


Abbildung 26: a) Partikel ($d = 12 \mu\text{m}$) geklebt auf Cantilever; b) Normalkraft-Weg-Kurve eines Partikel-Wand-Kontaktes bei einer AFM-Messung.

3.2.2 Oberflächenrauigkeitsbestimmung mittels AFM

Für die Untersuchung der mikromechanischen Kontakteigenschaften wie die van der Waals-Anziehungskraft zwischen mikroskopisch oder makroskopisch feindispersen Partikeln spielt der Oberflächenabstand a_0 eine entscheidende Rolle. Bei ideal glatten Kontaktpartnern im direkten Kontakt beträgt der Mindestabstand nach Krupp [24] $a_0 \approx 0,4 \text{ nm}$. Besitzen die Kontaktpartner jedoch Oberflächenrauigkeiten kommt es zu einem erhöhten Kontaktabstand, welcher die wirkende Haftkraft um 2 bis 3 Größenordnungen verringert [114]. In Abbildung 27 wird schematisch der Haftkraftverlauf für Kontaktabstände von $0,4 - 10 \text{ nm}$ beispielhaft für Kalknatronglaspartikel dargestellt. Dieser ist durch die Rauigkeit der Kontaktpartner charakterisiert. Nach Rumpf [3] ergibt sich die Haftkraft zwischen zwei Partikeln aus Gleichung (53)

$$F_H = \frac{C_{H,sls} \cdot d_p}{24 \cdot a_0^2} \quad (53)$$

Das Produkt aus Hamaker-Konstante $C_{H,sls}$ und mittlerem Partikeldurchmesser d_p der Kugeln dividiert durch den Kontaktabstand a_0 zum Quadrat limitiert die wirksame van der Waals-Haftkraft. Zudem ist die Gewichtskraft F_G , die sich aus Masse m mal Erdbeschleunigung g ergibt, dargestellt.

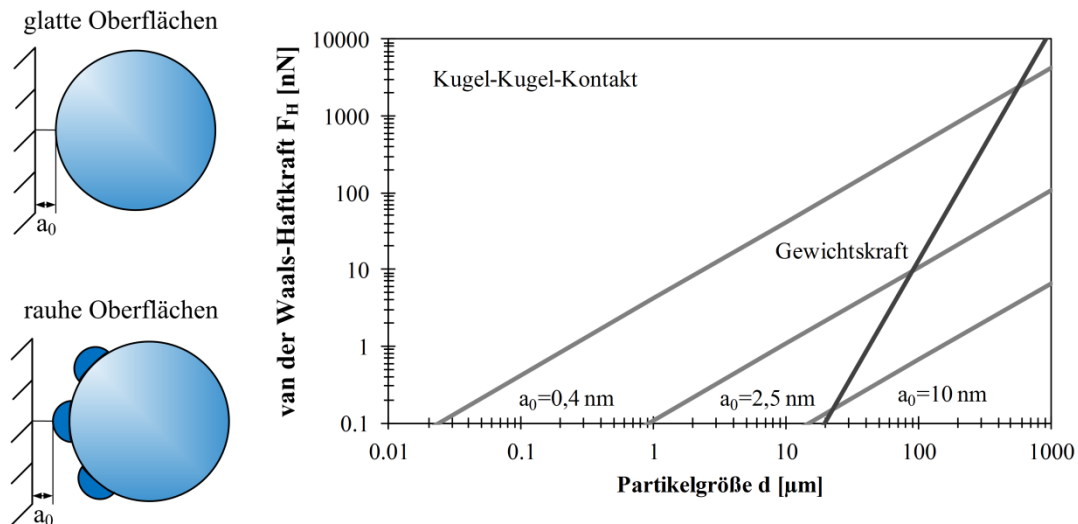


Abbildung 27: Einfluss des Kontaktabstandes a_0 auf die wirkende van der Waals-Haftkraft F_H (Beispielhaft für Kalknatronglaspartikel: Dichte $\rho_s = 2520 \text{ kg/m}^3$, Hamaker-Konstante $C_{H,sls} = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$).

Zur Untersuchung der Oberflächenrauigkeit kann gleich der Haftkraftmessung ein Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet werden. Dafür stehen drei häufig verwendete Ansätze zur Verfügung: der Kontaktmodus, der intermittierende Modus und der Nicht-Kontaktmodus. Die Prinzipien sind in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Das Profil der Oberflächentopografie wird anhand der Auslenkung des Cantilevers abgebildet. Im Kontaktmodus ist die Spitze des Cantilevers in direktem Kontakt mit der zu untersuchenden Probe. Durch Anlegen einer kleinen definierten Normalkraft kann somit die Oberfläche abgerastert werden. Beim intermittierenden Modus, auch tapping mode genannt, hingegen wird der Cantilever mit einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Sobald es zu einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze kommt, wird die Oszillation gedämpft. Im Gegensatz zu den beiden Ansätzen kommt es beim Nicht-Kontaktmodus zu keiner Berührung zwischen Probe und Cantilever. Der Cantilever wird mit einem definierten Abstand h von wenigen Nanometern in x- und y-Richtung über das Untersuchungsmaterial bewegt. Entgegen dem ‚tapping mode‘ wird der Federbalken mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Diese verschiebt sich, sobald zwischen der Spitze und der zu untersuchenden Probenoberfläche eine Kraft auftritt [115].

Für die Untersuchungen wurde ein AFM (XE-100, PSIA) im Nicht-Kontaktmodus verwendet. Der Spitzendurchmesser lag hierbei unter 20 nm im Durchmesser. Für jede Probe wurden fünf $1,25 \times 1,25 \text{ μm}^2$ Scans an unterschiedlichen Oberflächenpositionen durchgeführt,

um die mittlere Oberflächenrauigkeit RMS sowohl von planaren Oberflächen wie auch Partikeln zu bestimmen [116].

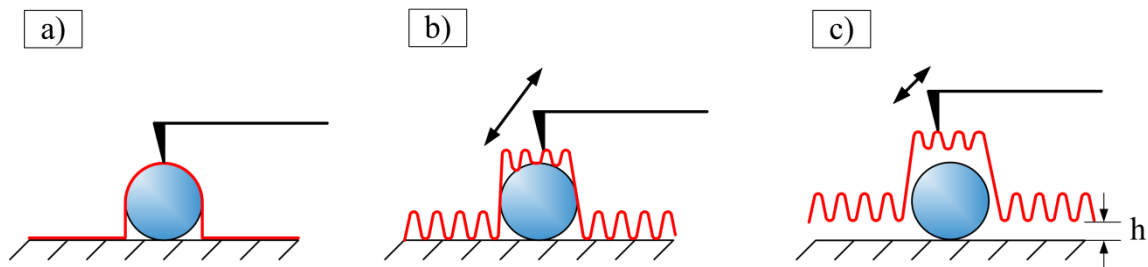


Abbildung 28: AFM Kontaktmodi zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit, a) Kontaktmodus, b) Intermittierender Modus und c) Nicht-Kontaktmodus.

3.2.3 Nanoindentation

Der Nachteil der Rasterkraftmikroskopie ist die Abhängigkeit der Messung vom Cantilever, der zum einen das Gewicht und die Größe des zu untersuchenden Partikels limitiert. Zum anderen ist der Kräftebereich eingeschränkt ($0,001 - 10 \mu\text{N}$) [113]. Um die Lücke zwischen dem Lastregime und einem Rasterkraftmikroskop zu schließen, bietet sich die Methode der Nanoindentation an. Im Gegensatz zur direkten Bestimmung der Haftkraft mittels des AFM soll in diesem Abschnitt das Verfahren zur direkten Haftkraftmessung und modellgestützten Charakterisierung von mikromechanischen Kontakteigenschaften mittels der Nanoindentation vorgestellt werden.

In der Material- und Werkstoffwissenschaft ist seit vielen Jahren bekannt, dass Kräfte zwischen Materialien sehr von deren mechanischen Eigenschaften abhängen [25, 117]. Aus diesem Grund wurde vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten die Forschung im Hinblick auf neue Sensoren und Antriebe (Piezokristalle) im Submikronbereich vorangetrieben [118]. Die Nanoindentation bietet aufgrund dessen nun die Möglichkeit die Kontaktoberflächen im Nanometerbereich zu betrachten und geeignete Kraft-Weg-Kurven aufzuzeichnen. Des Weiteren können Eigenschaften wie Härte H und Elastizitätsmodul E [109, 119, 120], Fließverhalten ff_c [121-125] und Haftkräfte F_H [116] bestimmt werden.

Dabei werden die Eigenschaften der Partikel oder Oberflächen mittels eines Indenters im Druckversuch untersucht [126, 127]. Um Produkteigenschaften zwischen verschiedenen Materialien zu ermitteln und die Methodik der Rasterkraftmikroskopie in Einklang zu bringen, wird die kolloidale Technik ebenfalls in der Nanoindentation, als Erweiterung der Methode angewandt [113]. Das heißt, am unteren Ende der Spitze eines Diamantindenters wird ein Partikel angebracht. Hierfür existieren zwei Möglichkeiten der Fixierung. Im ersten

Fall haftet das Partikel aufgrund der wirkenden Haftkräfte an der flachen Indenterunterseite (Abbildung 29 a)). Wenn das zu untersuchende Partikel zu groß ist und die Gewichtskräfte überwiegen, wird das Partikel in der Spitze fixiert (Abbildung 29 b)).

Im weiteren Verlauf soll nun ausschließlich auf die Methode der ‚kolloidalen Probentechnik‘ eingegangen werden. Die Präparationsmethode wurde erstmals von Fuchs *et al.* [113] beschrieben. Im Folgenden soll anhand eines Beispiels die Präparation der Indenterspitze für einen Nanoindentationsversuch gezeigt werden. Als Referenz dient ein an eine dreiseitig-pyramidale Spitze (Diamant cube corner tip (Hysitron Inc., Abbildung 30 a))) befestigtes, sphärisches Glaspartikel. Im ersten Schritt wird mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB, FEI Helios 600) mit Galliumionen eine Kavität in die Diamantspitze geschnitten (Abbildung 30 b)). Das Loch bietet mit seinem Durchmesser ($d_{\text{Loch}} < d_{\text{Partikel}}$) ein ideale Auflage für das Partikel.

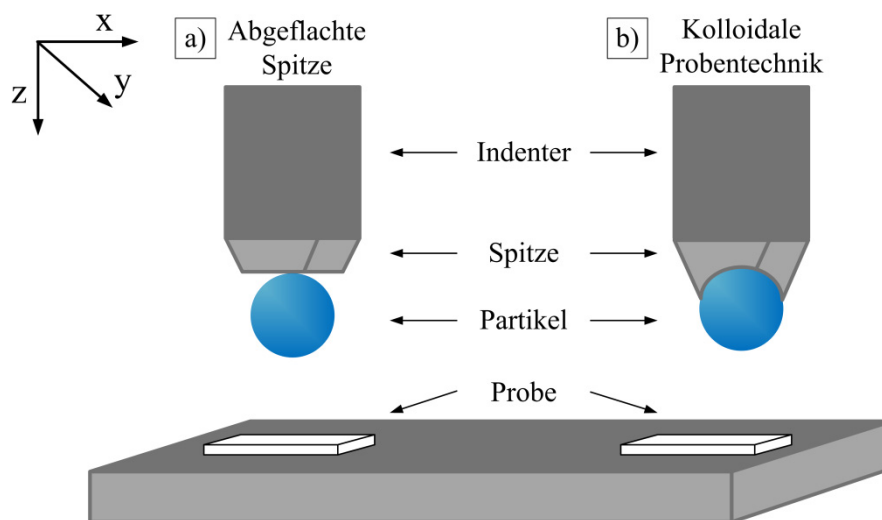


Abbildung 29: Vergleich der Probenpräparation bei Nanoindentationsmessungen: a) Abgeflachte Indenterspitze, Partikel haftet aufgrund der Haftkräfte; b) Partikel ist durch die kolloidale Probentechnik in der Diamantspitze fixiert.

Zur Verhinderung eines zweiten wirkenden Kontaktes zwischen Indenterspitze und Partikel im späteren Experiment ist der Durchmesser des Lochs kleiner als dessen Tiefe, wodurch lediglich eine Kreisfläche als Auflagefläche entsteht. Im Anschluss wird das Glaspartikel unter Zuhilfenahme eines AFM (XE-100, PSIA) mit einer kleinen Menge eines photosensitiven Acrylat-basierten Klebers (DIC Europe GmbH) in die Spitze geklebt. Das AFM dient bei dieser Methode als Mikromanipulator für die Positionierung des Partikels. Die

Qualität der einzelnen Spitzen kann im Anschluss mittels REM-Bildern (Zeiss Ultra 55) überprüft werden (Abbildung 30 c)).

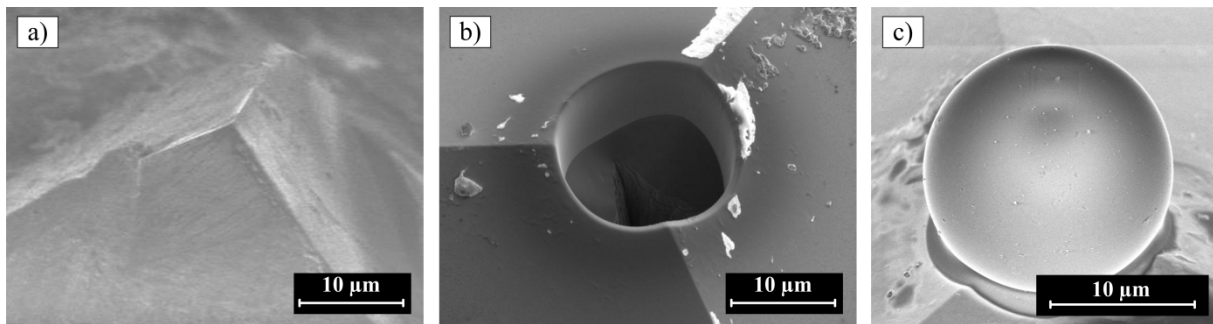


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (Zeiss Ultra 55), a) dreiseitig-pyramidale Diamant cube corner Spitze (Hysitron Inc.) [128]; b) mittels fokussiertem Ionenstrahl geschnittenes Loch, als Kavität für das Partikel; c) in Spitze geklebtes Glaspartikel.

Um einen eventuellen viskosen Einfluss des Klebers zu überprüfen, wird die erste Probe im Anschluss mit einer definierten Normalkraft in einen Quarzkristall gedrückt und das resultierende Normalkraft-Weg Verhalten aufgezeichnet. Ein Einfluss durch viskoses Verhalten des Klebers kann ausgeschlossen werden, wenn, wie in [113] beschrieben, die Belastungskurve gleich der Entlastungskurve entspricht.

Zur direkten Haftkraftbestimmung mittels der Nanoindentation wird die Messung wie bei der Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Der Indenter wird hierbei mit dem Partikel in Richtung des Kontaktpartners bewegt, bis es zu einem direkten Partikelkontakt kommt. Im Anschluss erfolgt eine Belastung des Kontaktes bis zu einer definierten maximalen Normalkraft. Durch das Hochziehen des Indenters erfolgen die Entlastung des Kontaktes und die daraus folgende Bestimmung der Ablösekraft, die gleichzeitig die wirkende Haftkraft F_H charakterisiert. Belastung und Entlastung erfolgen hierbei bei denselben Geschwindigkeiten.

Für eine modellbasierte Bestimmung der mikromechanischen Kontakteigenschaften wird das Normalkraft-Weg Verhalten aufgezeichnet. Dieses dient im Anschluss den Berechnungen der Partikeleigenschaften in den verschiedenen Phasen des Kontaktes (siehe Abbildung 9 b)). Die Messungen können je nach Anwendung sowohl kraft- wie auch weggesteuert durchgeführt werden.

Beide Messregime lassen sich hierbei für Partikel-Partikel- oder Partikel-Wand-Kontakte durchführen. Um das untere Partikel beim Partikel-Partikel-Kontakt zu fixieren,

wird zuvor auf eine Platte der gleiche adhäsive Kleber, der auch zur Spitzenpräparation verwendet wurde, mit einem Spincoater aufgebracht und das Partikel fixiert.

3.2.4 Druckversuchsapparatur

Um das Kontaktverhalten von makroskopisch feindispersen Partikelkollektiven mit Partikeldurchmessern von $d > 100 \mu\text{m}$ untersuchen zu können, eignet sich eine Druckversuchsapparatur. Es existieren verschiedene kommerziell erhältliche Testapparaturen, die jedoch meist für einen Partikeldurchmesser im Millimeterbereich ausgelegt sind. Um die mikromechanischen Kontakteigenschaften jedoch im makroskopisch feindispersen Größenbereich bestimmen zu können, wurde eigens eine Druckversuchsapparatur gebaut.

Abbildung 31 zeigt den schematischen Aufbau der selbstgebauten und für diese Untersuchungen verwendeten Druckversuchsanlage. Die Belastung der Proben erfolgt in Normalenrichtung. Die Apparatur besteht aus einem unteren, auf einer Platte befestigten, Stahlstempel mit integriertem Kraftsensor. Der Messbereich des Sensors beträgt $0,25 - 50 \text{ N}$. Der obere Stahlstempel ist über eine Linearführung mit Schrittmotor (Geschwindigkeit $v \leq 1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) beweglich befestigt. An der Linearführung sind außerdem ein Wegsensor mit einer Auflösung von $0,1 - 500 \mu\text{m}$ und eine Mikrometerschraube zur Bestimmung der jeweiligen Partikelgröße angebracht.

Zur Beobachtung des Druckversuches ist zusätzlich eine Mikroskopkamera (Conrad Electronics) installiert. Diese erleichtert zudem das Handling des mikroskopischen Probenmaterials beim Einlegen und Entfernen der Partikel mittels einer Pinzette. So ist es zum Beispiel möglich, eine wirkende Haftkraft $F_H(F_N)$ oder plastische Deformation darzustellen, siehe Abbildung 32. Wie in Abbildung 32 a) dargestellt, übersteigt die wirkende Haftkraft eines Glaspartikels ($d = 513,2 \mu\text{m}$) dessen Gewichtskraft. Mittels der Mikroskopkamera kann somit ein Bild erzeugt werden, was ein Partikel nach der Belastung am oberen Stempel haftend zeigt. Abbildung 32 b) hingegen zeigt ein sphärisches Aluminiumoxidpartikel ($d = 5 \mu\text{m}$), was eine deutliche rückbleibende plastische Deformation an der oberen Kontaktfläche aufweist.

Der obere Stempel fährt nach Einstellen der Maximalkraft und der Geschwindigkeit in Richtung des Probenmaterials und belastet und entlastet dieses in Normalenrichtung je nach geforderter Beanspruchung.

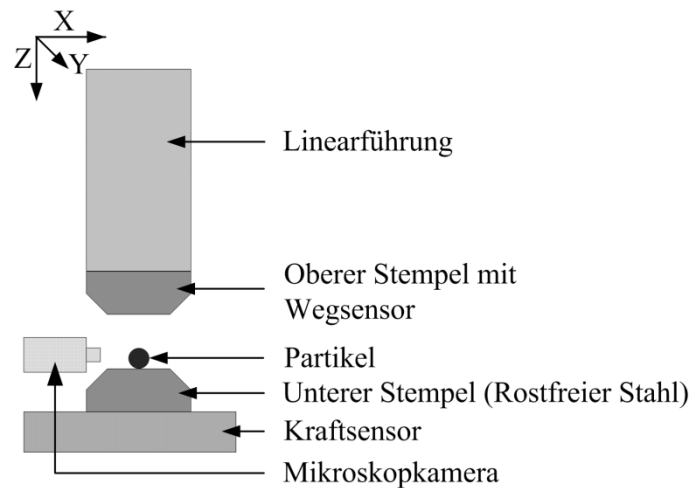


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der verwendeten Druckversuchsapparatur.

Die Aufzeichnung und Ausgabe der Normalkraft-Weg-Daten zur Bestimmung der mikromechanischen Kontakteigenschaften erfolgt im Anschluss über ein Programm mittels LabVIEW, welches zur Signalverarbeitung und Datenerfassung geschrieben wurde (National Instruments).

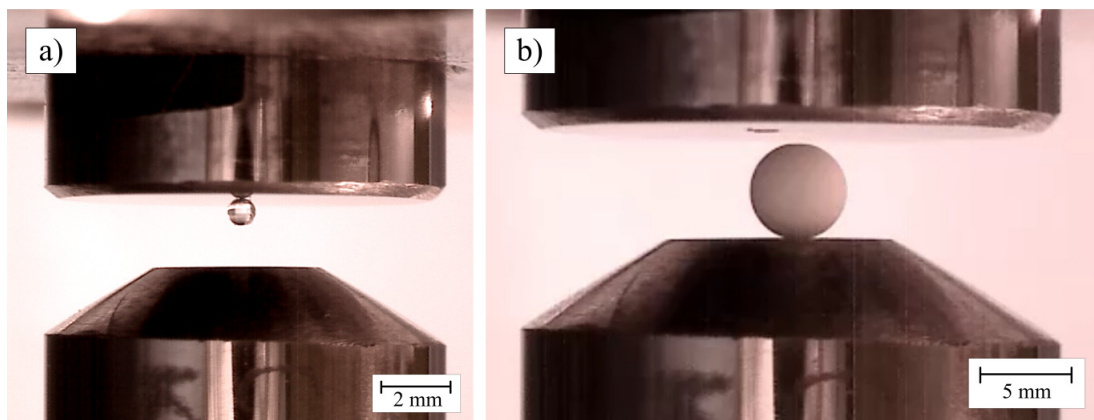


Abbildung 32: Mikroskopaufnahmen während des Druckversuches; a) Glaspartikel ($d = 513,20 \mu\text{m}$) haftet nach dem Komprimieren am oberen Stempel; b) Aluminiumoxidpartikel ($d = 5 \text{ mm}$) zeigt rückbleibende plastische Deformation der Kontaktfläche.

3.2.5 Ringscherversuche

Da in einem Schüttgut eine Vielzahl von Einzelpartikelwechselwirkungen stattfinden, müssen zur Bestimmung der mikromechanischen Stoffeigenschaften Partikelpackungsversuche durchgeführt werden [129]. Ein Schüttgut ist durch seine Fließfähigkeit, Kompressibilität, Permeabilität und Fluidisierbarkeit charakterisiert. Das Fließen der Partikel

wird dabei durch irreversible plastische Deformation beschrieben. Aus diesem Grund werden bei Partikelpackungsversuchen die Spannungsbereiche der plastischen Deformation bestimmt. Die einfachste Möglichkeit dies zu messen ist der uniaxiale Kompressionstest eines Schüttgutes, siehe Abbildung 33.

Nach dem Einfüllen des Schüttgutes in einen Zylinder (Höhe/Durchmesser = 2, Wandreibung = 0) mit abnehmbaren Wänden wird das granulare Medium bis zu einer angegebenen Normalspannung σ_1 komprimiert und verdichtet. Danach wird die Normalspannung auf 0 gesetzt und die Wände werden entfernt. Im Anschluss wird die komprimierte Packung erneut in Normalenrichtung belastet bis sie bricht. Dieser Moment ist als beginnendes Fließen definiert. Die Bruchspannung wird als uniaxiale Druckfestigkeit σ_c bezeichnet. Mit σ_1 und σ_c kann dann die Fließfähigkeit des Pulvers bestimmt werden, siehe Kapitel 5.4.

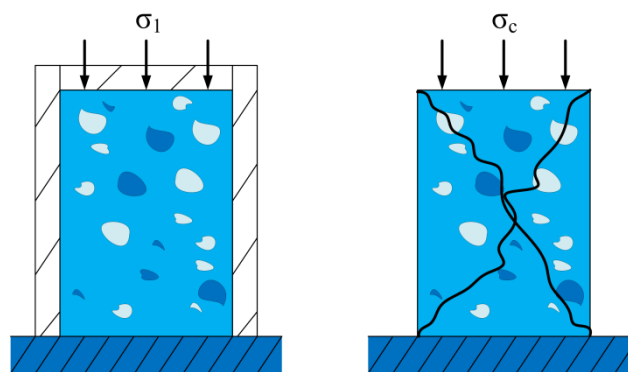


Abbildung 33: Uniaxialer Kompressionstest eines Schüttgutes.

Andere Möglichkeiten zur Bestimmung von Fließeigenschaften bieten Scherversuche. Hierbei kann in Translations-, Torsions- und Ringschergerät unterschieden werden [73]. Für die Untersuchungen wurde ein Schulze Ringschergerät RST-XS.s verwendet. Vorteile des Ringschergerätes ergeben sich aus der leichten Handhabung und dem geringeren Probeneinsatz im Vergleich zu anderen Schergeräten [130].

Bei dem verwendeten Gerät stehen drei verschiedene Scherzellgrößen mit etwa 3 ml, 10 ml und 30 ml Volumen (siehe Tabelle 4) zur Verfügung. Je nach Anwendungsbereich und Probenmenge wird die entsprechende Scherzelle gewählt. Um jedoch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sollten unterschiedliche Proben nicht mit verschiedenen Scherzellen gemessen werden, da sich die Scherzellen im Aufbau und den wirkenden Wandreibungen unterscheiden. In Abbildung 34 ist die 30 ml Scherzelle schematisch dargestellt.

Für eine Messung wird die Scherzelle mit dem Schüttgut gefüllt. Um Reibung zwischen Schüttgut, Deckel und Boden zu verhindern, besitzen sowohl der Boden wie der Deckel Mitnehmer, die in die Probe hineinragen [129]. Lediglich zwischen den einzelnen Partikeln kann es so bei der Scherung zu Reibung kommen.

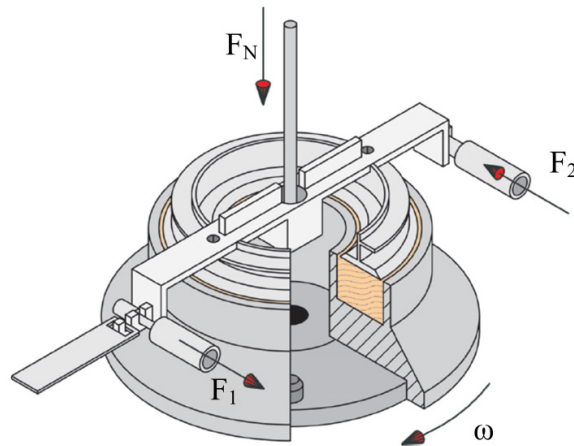


Abbildung 34: Schulze Ringscherzelle (Volumen 30 ml, XS-Mr) im belasteten Zustand mit Druck- und Zugstangen [130].

Der Schervorgang besteht aus der Vorverfestigung, dem Anscheren und dem Abscheren. Im ersten Schritt wird das Schüttgut durch Aufbringen einer Normalspannung σ_{pre} vorverfestigt. Im Anschluss erfolgt das Anscheren der Probe bei einer definierten Normalspannung. Beim Übergang zum stationären Fließen, das heißt die Scherkraft erreicht einen konstanten Wert, wird die Probe abgeschert. Dabei wird die Schüttgutpackung entlastet und erneut geschert, jedoch mit einer niedrigeren Spannung σ_{sch} ($\sigma_{pre} > \sigma_{sch}$). Das Abscheren erfolgt bis die Probe bricht, was wie vorher beschrieben mit dem beginnenden Fließen gleichzusetzen ist. Um den jeweiligen Fließort bestimmen zu können, werden diese Schritte zweimal mit jeweils höheren Spannungen wiederholt. Zur vollständigen Charakterisierung des Fließverhaltens eines Schüttgutes werden vier Fließorte bestimmt. Diese beschreiben dann die Verfestigungsfunktion oder Fließfunktion ff_c der Packung. Für die Messungen wird ein Standardprotokoll verwendet. Dabei werden vier Vorverfestigungsspannungen (2, 4, 8, 16 kPa) ausgewählt und jeweils dreimal die Verfestigungsfunktionen gemessen.

Da für die Berechnungen der Fließeigenschaften die Daten der Scherzellen eine entscheidende Rolle spielen, sind diese in Tabelle 4 für die drei Scherzellgrößen aufgeführt.

Tabelle 4: Daten der verwendeten Scherzellen.

<i>Scherzelle</i>	<i>XS-Mr</i>	<i>XS-MV4</i>	<i>XS-SV3</i>
Volumen der Scherzelle [cm ³]	31,37	9,65	4,07
Masse Scherzelle [g]	210,90	263,15	184,94
Masse Deckels [g]	27,43	27,80	20,24
Durchmesser Deckel innen [cm]	3,40	3,40	2,60
Durchmesser Deckel außen [cm]	6,20	6,20	4,60
Fläche Scherzelle (Probenraum) [cm ²]	24,13	24,13	13,57
Volumen Mitnehmer [cm ³]	1,90	0,70	0,41
Höhe Mitnehmer [cm]	0,30	0,030	0,030

4 Versuchsmaterialien und deren Modifizierung

Als Versuchsmaterialien wurden Glaspartikel, Titandioxid (TiO_2), Calciumcarbonat (CaCO_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie Polystyrol (PS) ausgewählt. Die Mikroglaspartikel sind sphärisch, glatt, trocken und weisen ein steifes elastisch-plastisches Kontaktverhalten auf. Während die feindispersen Glaspartikel als leichtfließend gekennzeichnet werden können, verhält sich TiO_2 -Pulver sehr kohäsiv bis nicht fließend (Fließfähigkeit: $1 < ff_c < 2$). Die Partikel agglomerieren und haften aufgrund der großen Hamaker-Konstante sehr stark. Somit lässt sich das Kontaktverhalten für Agglomerate als extrem weich kennzeichnen. Unter Einwirkung einer Normalkraft hat dies eine große Kontaktabplattung mit einem großen Haftkraftanstieg zur Folge. Ultrafeines Calciumcarbonat ist ein häufig genutztes Modellsystem. Die makroskopischen mechanischen Eigenschaften des CaCO_3 sind gut zugänglich. Die mikromechanischen Kontakteigenschaften lassen sich daher gut abschätzen. Das Al_2O_3 steht hingegen für vergleichsweise steifes Kontaktverhalten und die organischen Polystyrolpartikel wurden aufgrund des rein elastischen, weichen Kontaktverhaltens mit unbekanntem Reibungs- und Fließeigenschaften ausgewählt.

4.1 Mikroglaspartikel

Voraussetzung für die Validierung der Messergebnisse mit dem Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ sind sphärische, glatte, trockene und isotrope Partikel. Aufgrund der Erfüllung dieser Kriterien wurden Mikroglaspartikel ausgewählt. Je nach Größe der Partikel handelt es sich um ein weißes Pulver, das chemisch inert und außer in Flusssäure nicht lösbar ist. Den Hauptbestandteil des Glases bildet Siliziumdioxid SiO_2 .

Für die vorliegende Arbeit wurden zur Evaluierung des Modells verschiedene Glasarten (Borsilikatglas/Kalknatronglas) in unterschiedlichen Partikelgrößen (mikroskopisch und makroskopisch feindispers) ausgewählt. In Tabelle 5 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Glaspartikel und weitere Stoffeigenschaften dargestellt. Die Nummerierung der Proben erfolgt hierbei wie folgt: $d_{50,3}$ beschreibt den massebezogenen mittleren Partikeldurchmesser, d_1 steht für Borsilikatglas, $d_2 - d_4$ für Kalknatronglas mit den verschiedenen Partikelgrößen und d_5 bezieht sich auf die Titandioxid beschichteten Kalknatronglaspartikel.

Die Zusammensetzung des Glases spielt für die vorliegende Arbeit dabei eine entscheidende Rolle. Die Struktur bestimmt dabei, ob sich das Glas plastisch deformieren lässt und es somit, bei Einwirkung einer äußeren Normalkraft auf die Glaspartikel, zu einer

Verfestigung des Materials in der Kontaktzone kommt. Die Grundeinheit des Glases besteht, wie beim Kristall, aus SiO_4 -Tetraedern, die über die Ecken miteinander verknüpft sind. Bei Betrachtung eines Quarzkristalls ergibt sich ein regelmäßiges Gitter mit einer Nah- und Fernordnung (Abbildung 35 a)). Das Quarz-Glas hingegen verfügt nur über eine Nahordnung in Form eines verzerrten Tetraeders und nicht über eine Fernordnung [131], siehe Abbildung 35 b).

Tabelle 5: Stoffeigenschaften der verwendeten unmodifizierten Glaspartikel.

Stoffeigenschaften	<i>Borsilikatglas</i>	<i>Kalknatronglas</i>		
	1 $d_{1,50,3}$	2 $d_{2,50,3}$	3 $d_{3,50,3}$	4 $d_{4,50,3}$
mittlerer Partikel- durchmesser $d_{50,3}$ [μm]	17,30	8,15	284,30	513,20
Feststoffdichte ρ_s [kg/m^3]	2550	2520		
Sphärizität ψ	≈ 1	$\geq 0,89$	≈ 1	≈ 1
Rauigkeit RMS [nm]	$1,1 \pm 0,1$	$53,64 \pm 32,85$	$73,92 \pm 52,28$	$41,54 \pm 25,68$
Zusammensetzung [%]	52,5 % SiO_2 22,5 % CaO 14,5 % Al_2O_3 8,6 % B_2O_3 1,2 % MgO 0,3 % Na_2O 0,2 % $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ 0,2 % K_2O	72,30 % SiO_2 13,30 % Na_2O 8,90 % CaO 4 % MgO 1,5 % sonstige Zusätze		

Beim Borsilikat- und Kalknatronglas ist die Zusammensetzung jedoch eine andere. Das Siliziumdioxid dient als Netzwerkbilder hierbei dem Grundgerüstaufbau. Netzwerkandler oder -störer (Na_2O und CaO) hingegen werden in das Gerüst eingebaut und unterbrechen die Regelmäßigkeit der Struktur [132, 133], siehe Abbildung 35 c). Dadurch kann die Glasübergangstemperatur gesenkt werden, wodurch sich das Glas bei niedrigeren Temperaturen bearbeiten lässt. Somit kommt es nicht zur Ausbildung einer kristallinen

Fernordnung. Die Abbildungen sind hier zur besseren Übersichtlichkeit in zwei Dimensionen dargestellt. Das heraustretende Sauerstoffatom wird vernachlässigt.

Durch die Unregelmäßigkeiten in der dargestellten Struktur des Borsilikat-beziehungsweise Kalknatronglases kann es bei Beanspruchungen bestimmter Stellen des Partikels zur Verschiebung der einzelnen Tetraederstrukturen kommen, was wiederum eine Verfestigung des Materials hervorruft. Diese Versteifung kann dann in Form der rückbleibenden plastischen Deformation am Partikel bestimmt werden.

Als Borsilikatglas wurden monodisperse, glatte, nicht-poröse Partikel der Firma Thermo Scientific verwendet. Es handelt sich hierbei um Duke Standard™ der 9000 Glass Series mit einem massebezogenen mittleren Durchmesser von $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$. In Abbildung 36 ist eine REM-Aufnahme dieser Partikel dargestellt. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte, wie in Kapitel 3 beschrieben, mittels der Laserbeugungsspektroskopie. Mit Hilfe eines Nicht-Kontakt Rasterkraftmikroskops wurde im Anschluss die Oberflächenrauigkeit bestimmt.

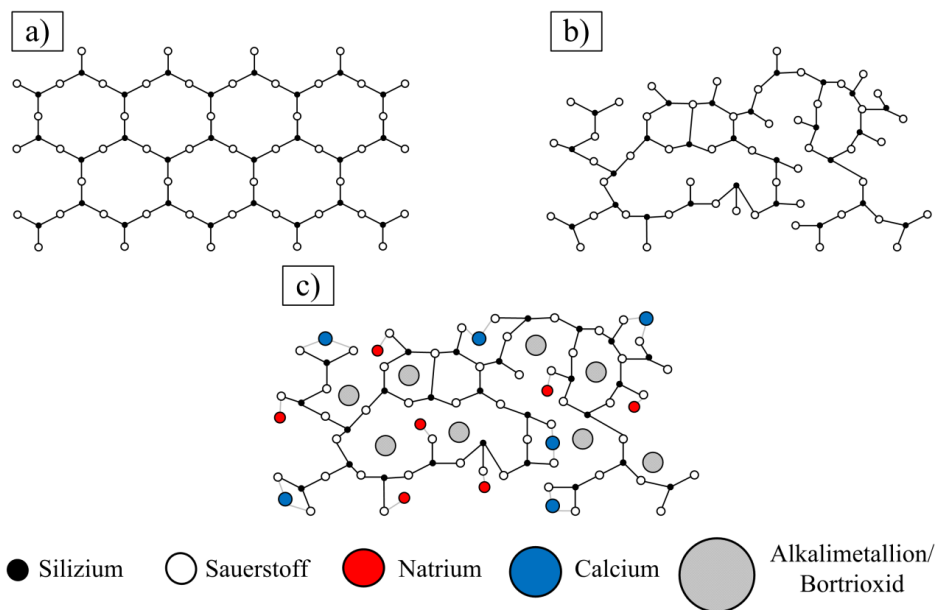


Abbildung 35: Strukturmodelle in zwei Dimensionen von a) kristallinem Quarz, b) Quarzglas und c) Borsilikat-/Kalknatronglas.

Da die Herstellung der Borsilikatglaspartikel sehr kostenintensiv ist, wurden zudem günstigere Kalknatronglaspartikel (SiLibeads Typ S) der Firma Sigmund Lindner GmbH verwendet. In den folgenden Abbildungen sind die ausgewählten Partikelkollektive dargestellt. Hierbei wurden drei verschiedene Partikelgrößen gewählt.

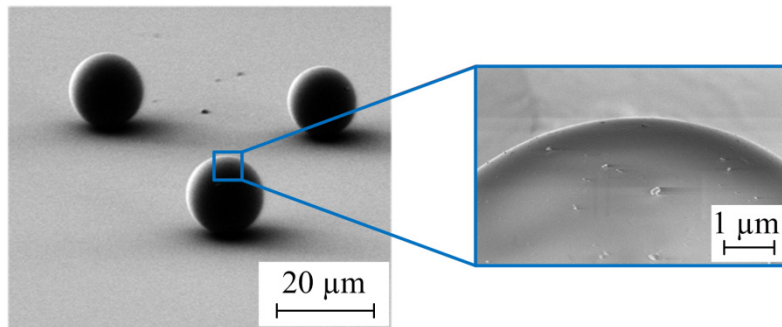


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der verwendeten Borsilikatglaspartikel (Duke Standards™, Thermo Scientific), $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$.

Abbildung 37 zeigt REM-Aufnahmen der mikroskopisch feindispersen Partikel mit einem massebezogenen mittleren Durchmesser von $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$. Sie weisen ebenso eine hohe Sphärizität auf und sind nicht-porös, siehe Tabelle 5.

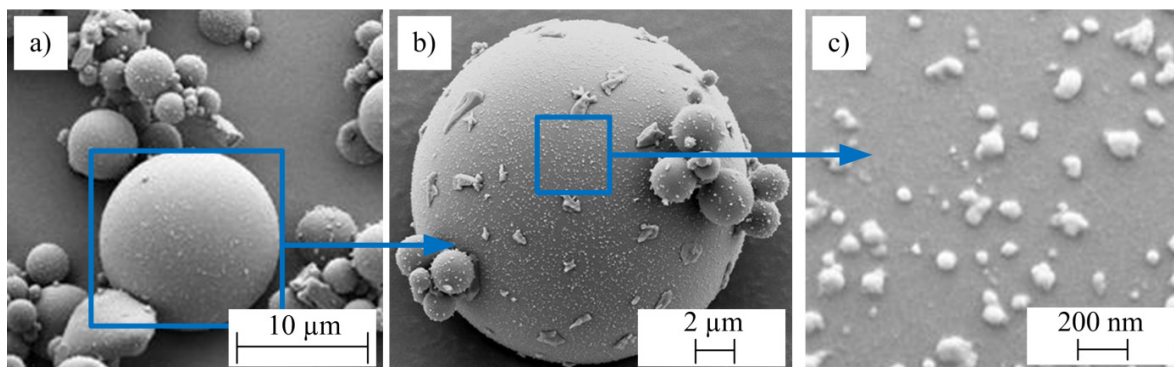


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der verwendeten Kalknatronglaspartikel (SiLibeads Typ S, Sigmund Lindner GmbH), $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$; a) 1000-fache Vergrößerung, b) 3000-fache Vergrößerung, c) 20000-fache Vergrößerung.

Der Unterschied zu den Borsilikatglaspartikeln ergibt sich jedoch durch die Oberflächenrauigkeiten. Zudem ist zu erkennen, dass durch die Produktion viel Glasbruch, Abrieb und kleinere Partikel auf den Partikeln abgelagert sind.

Um die makroskopisch feindispersen Kontakteigenschaften zu untersuchen, wurden ebenso zwei Partikelgrößen ausgewählt. Abbildung 38 a) – c) zeigt die Kalknatronglaspartikel mit dem mittleren Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und Abbildung 38 d) – f) die Partikel mit $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$.

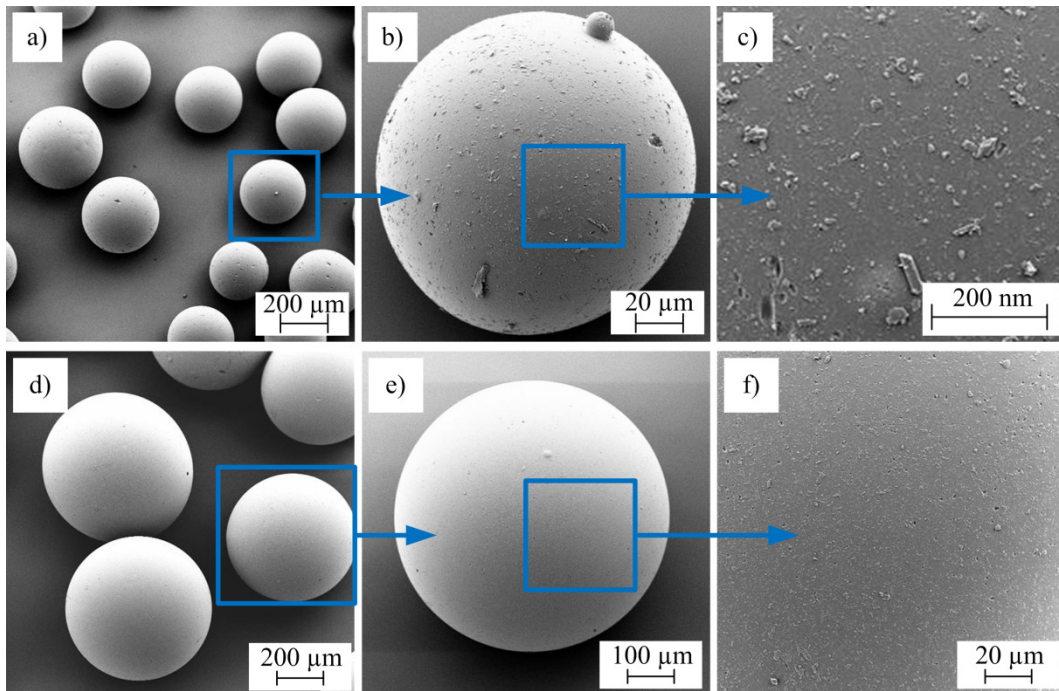


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der verwendeten Kalknatronglaspartikel (SiLibeads Typ S, Sigmund Lindner GmbH), $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$; a) 50-fache Vergrößerung, b) 200-fache Vergrößerung, c) 1000-fache Vergrößerung; $d_{4,50,3} = 513,2 \mu\text{m}$; a) 50-fache Vergrößerung, b) 100-fache Vergrößerung, c) 500-fache Vergrößerung.

Die Stoffeigenschaften sind ebenso in Tabelle 5 aufgeführt. Die Partikelgrößenverteilungen für die makroskopisch feindispersen Kalknatronglaspartikel sind in Abbildung 39 dargestellt.

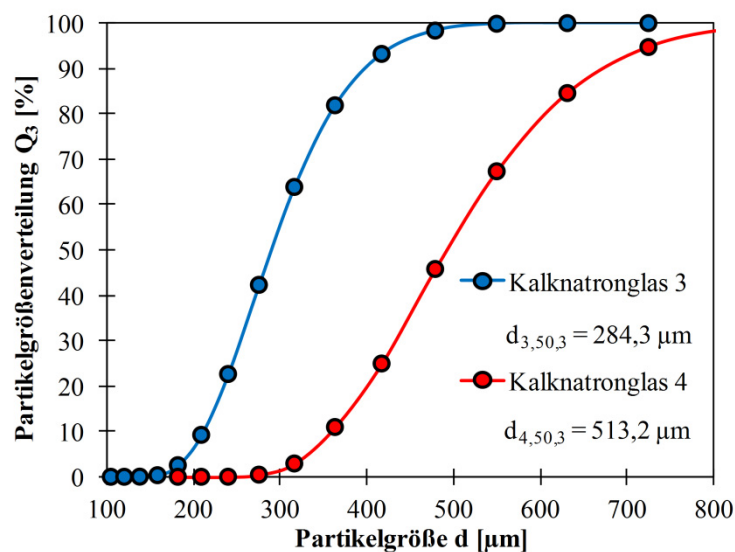


Abbildung 39: Partikelgrößenverteilung der Kalknatronglaspartikel mit den massebezogenen mittleren Durchmessern $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$.

4.1.1 Hydrophilisierung

Ultrafeine Glaspartikel gelten wie oben beschrieben als leicht fließfähig. Aufgrund ihrer chemischen Inertheit und einfachen Funktionalisierbarkeit können die Fließeigenschaften und damit auch die Kontakteigenschaften durch Oberflächenmodifikationen oder Beschichtungen verändert oder beeinflusst werden. Bevor die Partikel jedoch beschichtet werden können, muss zum einen eine Reinigung der Oberflächen von Verschmutzungen, wie Staub oder Abrieb, aus der Produktion erfolgen. Dies kann zum Beispiel laut Groover [134] durch chemische Reinigung erfolgen. Er unterscheidet hierbei in fünf Arten der Reinigung: alkalische Reinigung, Reinigung mit Säure, elektrolytische Reinigung, Ultraschallreinigung sowie Reinigung mit Emulsionen und Lösungsmitteln. Der Reinigungsprozess und damit auch die Generierung von Hydroxylgruppen (OH) an den Oberflächen sind dabei entscheidend, um bei der späteren Modifizierung saubere und vollständige Monoschichten zu erzeugen. Der weitverbreitetste Prozess zur Reinigung von Glasoberflächen ist die Hydrophilisierung mittels Peroxymonoschwefelsäure. Die Lösung besteht aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in einem Verhältnis von 3:1. Die Wirkung der Schwefelsäure wird durch die Bildung von elementarem Sauerstoff verstärkt, welcher zur Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) führt. Dadurch können alle organischen Reste auf den Oberflächen entfernt werden. Zudem wird die Oberfläche hydroxyliert, wodurch es zu einer Anreicherung von OH-Gruppen auf den Glasoberflächen kommt. In Abbildung 40 ist schematisch die Hydroxylierung mit Peroxymonoschwefelsäure dargestellt. Das Resultat der Reinigung kann im Anschluss durch Kontaktwinkelmessungen überprüft werden. So ergibt sich eine extrem hydrophile Oberfläche mit einem statischen Kontaktwinkel $< 10^\circ$ [135].

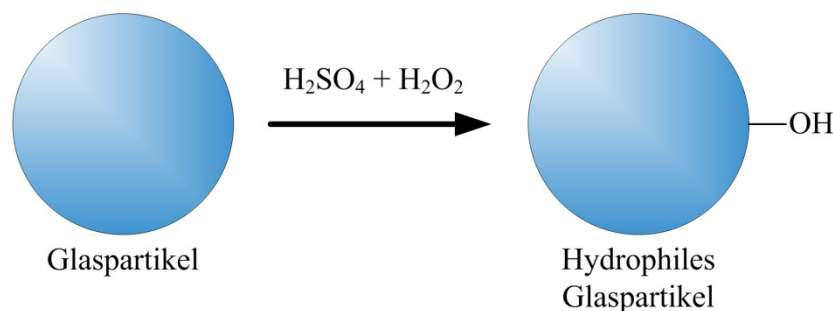


Abbildung 40: Chemische Reinigung von Glaspartikeln mit Peroxymonoschwefelsäure.

Für die Vorbereitung der Peroxymonoschwefelsäure werden 90 ml H_2SO_4 (96 %) und 30 ml H_2O_2 (50 %) in einem Becherglas vorgelegt. Da es sich um eine exotherme Reaktion

mit starker Gasentwicklung handelt, erfolgt im Anschluss die langsame Zugabe von 100 g gesiebten Glaspartikeln. Bei Raumtemperatur werden die Partikel im Anschluss 4 h gerührt. Nach dem Absaugen der Säure über eine Fritte und dem mehrmaligen Waschen mittels destillierten Wassers trocknen die Glaspartikel bei 80 °C für 24 h im Trockenschrank.

4.1.2 Hydrophobierung

Eine Möglichkeit der Veränderung der Fließeigenschaften von Glaspartikeln bietet die Methode der Silanisierung. Die Methode wurde erstmals von Hegde *et al.* [19] beschrieben. Silane kommen häufig als Haftvermittler, Vernetzer sowie Hydrophobier- und Dispergiermedium in der Elektrochemie, Chromatografie und Biochemie zum Einsatz [136]. Diese bestehen aus einem Siliziumgrundgerüst und mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe, wie einer Halogen-, Alkoxy- oder Hydroxylgruppe [73], die mit der Oberfläche reagieren können. Es wird dabei in hydrophile (wasseranziehende) und hydrophobe (wasserabstoßende) Silane unterschieden [137]. Die allgemeine Form eines Silans ist $R'SiR_3$, wobei R den funktionalisierten Rest und R_3 die hydrolysierbare Gruppe beschreibt. Die Reaktion der Silanisierung ist in Abbildung 41 dargestellt.

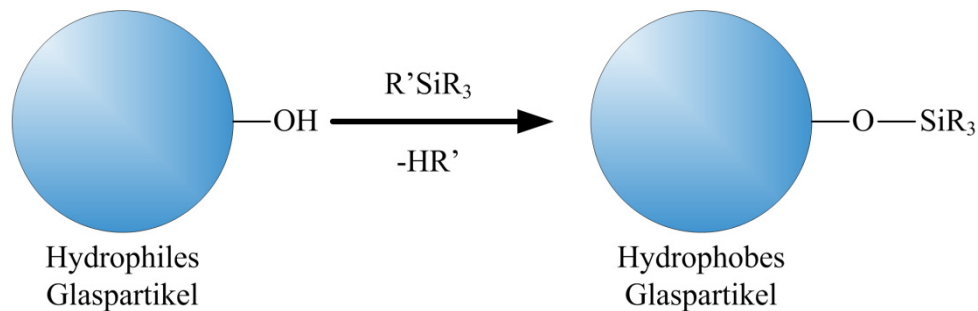
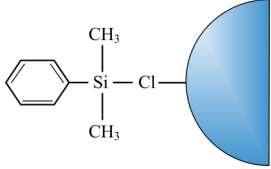
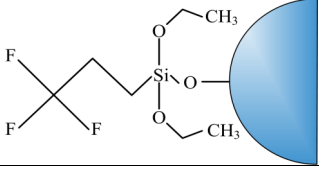
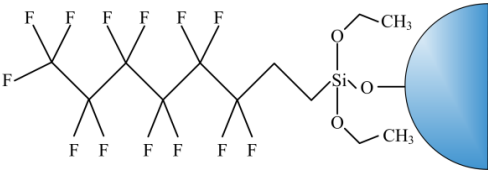


Abbildung 41: Hydrophobierung der Glaspartikel mittels Silanisierung.

Für die vorliegende Arbeit wurden drei Silane ausgewählt, ein Chlor- und zwei Fluorsilane, siehe Tabelle 6. Das Chlorodimethylphenylsilan (CDMPS) gehört zur Gruppe der hydrophilen Silane (statischer Kontaktwinkel $< 90^\circ$). Die Fluorsilane wurden gewählt, da diese in den letzten Jahren weit verbreitete Anwendung auf dem Gebiet der Glasoberflächenmodifikation finden. Sie bieten den Vorteil, dass die Oberflächen nach der Funktionalisierung nicht ausschließlich hydrophob sondern ebenso lipophob sind [138]. Der Grund hierfür liegt in der hohen Elektronegativität des Fluors, was die Polarisierbarkeit dieses Atoms herabsetzt.

Tabelle 6: Chemische Eigenschaften der verwendeten Silane.

<i>Silan</i>	<i>Molekülstruktur</i>	<i>Molare Masse</i> [g/mol]	<i>Dichte</i> [kg/m ³] bei 25 °C	<i>Molekül- länge</i> [nm]
Chlorodimethyl- phenylsilan (CDMPS)		107,71	1020	0,89
3,3,3-Trifluoro- propyltrimethoxy- silan (FPTS)		218,25	1140	0,47
1H, 1H, 2H, 2H- Perfluorooctyltri- ethoxysilan (PFOTES)		510,36	1330	0,85

Die Silanisierung erfolgte in einem Teflonbecher unter kontinuierlichem Rühren. 100 g hydrophile Glaspartikel werden dafür in 100 ml Toluol vorgelegt. Im Anschluss wird 1 ml des jeweiligen Silans zugegeben und 24 h gerührt. Danach werden die Partikel mit Toluol über eine Fritte gewaschen. Um ein schnelleres Trocknen der Probe zu erreichen, erfolgte zum Abschluss ein Waschgang mit Chloroform. Die silanierte Probe trocknete im Anschluss 24 h bei Raumtemperatur.

Die Charakterisierung der unmodifizierten und modifizierten Oberflächen im Hinblick auf die Funktionalisierung erfolgte, wie in Kapitel 3 beschrieben, mit der statischen Kontaktwinkelmessung, der Oberflächenanalyse mit dem Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskop, der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET und der Wasserdampfadsorptionsisotherme.

In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessung dargestellt. Die hydrophilen Oberflächen zeigen mit einem Kontaktwinkel von $< 10^\circ$ super hydrophiles Verhalten, gefolgt von den unmodifizierten und CDMPS-modifizierten Glasoberflächen. Kontaktwinkel von $> 90^\circ$ gegenüber Wasser stellen hydrophobe Oberflächen dar. Die FPTS- und PFOTES-beschichteten Oberflächen zeigen demnach hydrophobes Verhalten.

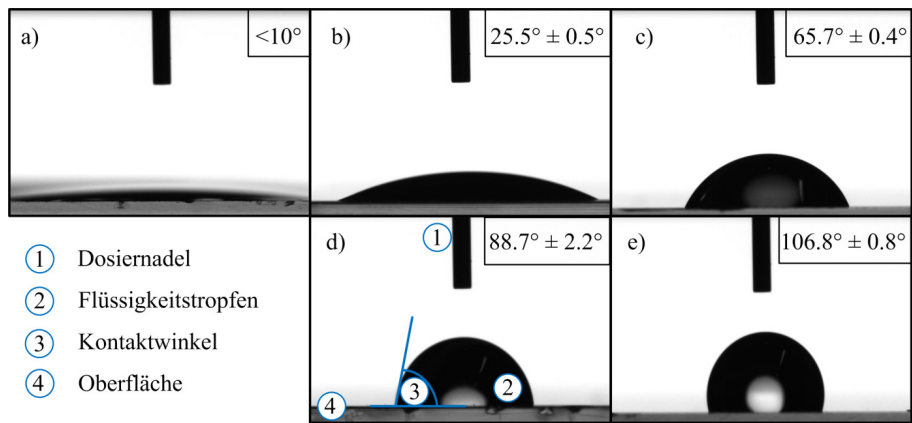


Abbildung 42: Statische Kontaktwinkelmessung unmodifizierter und modifizierter Glasoberflächen: a) hydrophil, b) unmodifiziert, c) CDMPS, d) FPTS und e) PFOTES.

Da es aufgrund der dünnen Silanschichten nicht möglich war die Schichtdicken direkt zu bestimmen, wurden Nicht-Kontakt AFM-Aufnahmen gemacht. Diese Methode wird im Allgemeinen zur Bestimmung der Oberflächengüte im Hinblick auf Rauigkeitszunahme oder -abnahme sowie zur Agglomeratbildung verwendet. Dabei wurde pro Substrat eine Fläche von $1,25 \times 1,25 \mu\text{m}^2$ fünfmal abgerastert und die hydrophilen Oberflächen mit den silanisierten Proben verglichen und deren quadratischer Mittelwert (RMS) ermittelt. In Abbildung 43 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

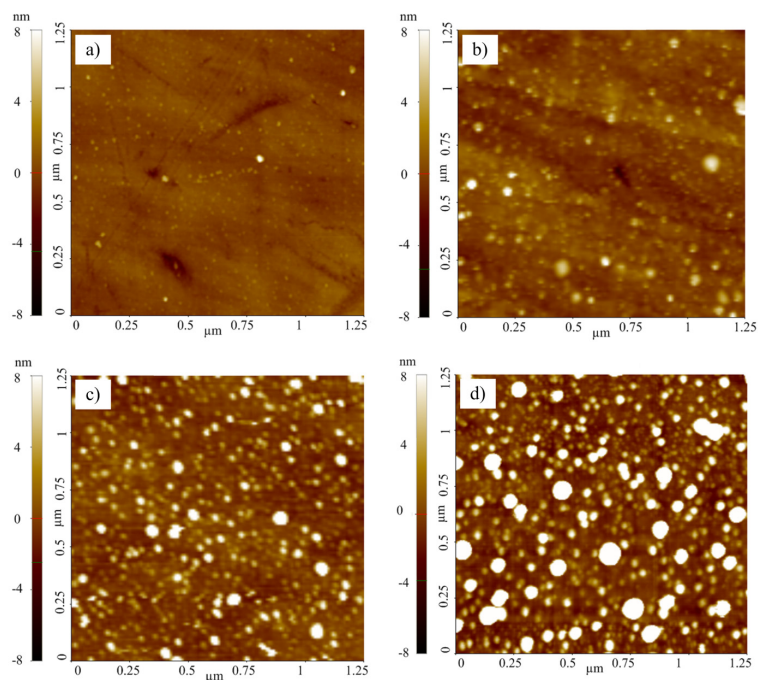


Abbildung 43: AFM-Messungen der Oberflächentopografie von a) hydrophilen (RMS = 0,8 nm), b) CDMPS-modifizierten (RMS = 2,1 nm), c) FPTS-modifizierten (RMS = 4,2 nm) und d) PFOTES-modifizierten Glasplättchen (RMS = 11 nm).

4.1.3 Beschichtung mit Titandioxid

Durch die Beschichtung von steifen Glaspartikeln mit weichen Titandioxidpartikeln können die Fließeigenschaften und mikromechanischen Kontakteigenschaften verändert werden. Aus diesem Grund werden alle verwendeten Glaspartikelgrößen ebenso mit Titandioxid beschichtet.

Die Beschichtung erfolgt mit der Hydrolyse und Polykondensation in zwei Schritten. Voraussetzung für die Hydrolyse ist jedoch das Vorhandensein von Hydroxylgruppen auf den Glaspartikeloberflächen, welches durch Hydrophilisierung, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, erreicht wird. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 44 dargestellt. Mittels Titan-tetraisopropoxid ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), Isopropanol und Salpetersäure (HNO_3) kommt es durch die Hydrolyse zur Bildung von Titan(IV)-oxid an den Partikeloberflächen. Durch die Abspaltung von Wasser erfolgt im Anschluss in der Polykondensation die Bildung des Titandioxids an den Oberflächen.

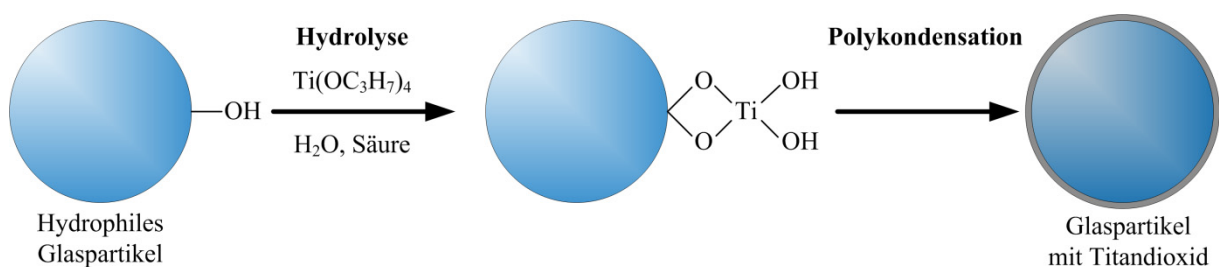


Abbildung 44: Beschichtung der Glaspartikel mit Titandioxid.

Für den Ansatz der Beschichtung werden zunächst 60 g hydrophile Glaspartikel in 60 ml Isopropanol in einem extra Becherglas vorgelegt. Im Anschluss wird in einem zweiten Becherglas 0,4 ml HNO_3 und 230 ml Isopropanol kontinuierlich 5 Minuten miteinander vermischt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 19 ml Titan-tetraisopropoxid (97 %) und Hydroxypropylcellulose (HPC, Dichte: 1500 kg/m^3) als Haftvermittler. Die Menge des Haftvermittlers beträgt 1 % bezogen auf die verwendete Gesamtmenge an Isopropanol (2,9 g auf 290 ml). Das Gemisch wird dann bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Danach wird das Glaspartikel/Isopropanol Gemisch zu der Titandioxidmischung gegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die beschichteten Partikel werden dann über eine Fritte mit Isopropanol gewaschen. Im Anschluss müssen die Partikel kalziniert werden. Das heißt die Proben werden entwässert und anhand der Kalzinierungstemperatur kann definiert eine Kristallstruktur erreicht werden. Zudem wird die überschüssige Cellulose aus dem

Haftvermittler verbrannt, sodass lediglich Titandioxid an den Partikeloberflächen gebunden ist.

Um einen möglichst weichen Kontakt zu erhalten wird als Kristallstruktur Anatas ausgewählt. Diese bildet sich bei einer Temperatur von 450 °C und ist charakterisiert durch eine Mohs-Härte von 5,5 – 6 [139]. Die Proben müssen für die Kalzinierung in 5 °C·min⁻¹ Schritten bis auf 450 °C erhitzt und 3 h ausgeheizt werden. Die Abkühlung erfolgt dann ebenso in 5 °C·min⁻¹ Schritten.

In Abbildung 45 ist dargestellt, warum es notwendig ist einen Haftvermittler bei der Beschichtung zu verwenden. In Abbildung 45 a) ist eine gleichmäßige und durchgängige Titandioxidbeschichtung auf der Oberfläche zu erkennen. Diese wurde durch den Einsatz von 1 % Haftvermittler erreicht. Hingegen zeigt sich in Abbildung 45 b) eine aufgerissene, spröde Schicht. Das Titandioxid konnte nicht an das Glaspartikel anbinden und löste sich beim kalzinieren ab.

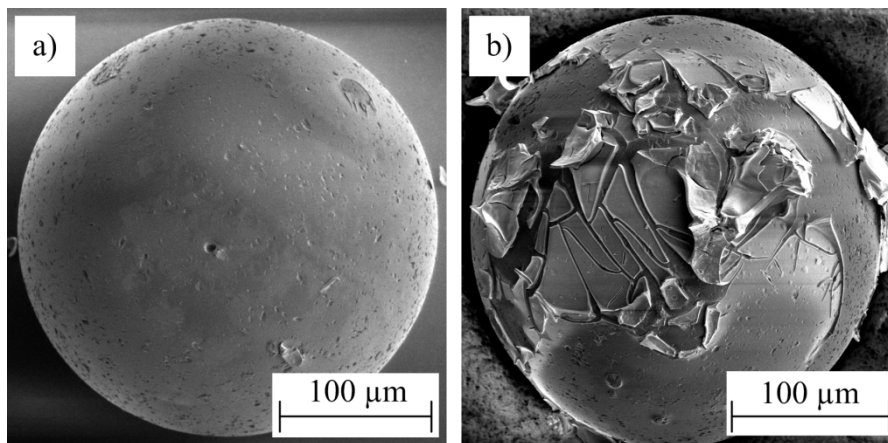


Abbildung 45: REM-Aufnahme der Beschichtung von Kalknatronglaspartikeln ($d_{3,50,3} = 284,3 \mu\text{m}$) mit Titandioxid a) mit Haftvermittler (HPC) und b) ohne Haftvermittler.

Mittels Laserbeugungsspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass es zu einer Ausbildung einer Titandioxidschicht in Höhe von 60 nm kommt. Der massebezogene mittlere Durchmesser $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ vergrößert sich auf $d_{5,50,3} = 8,27 \mu\text{m}$, siehe Abbildung 46.

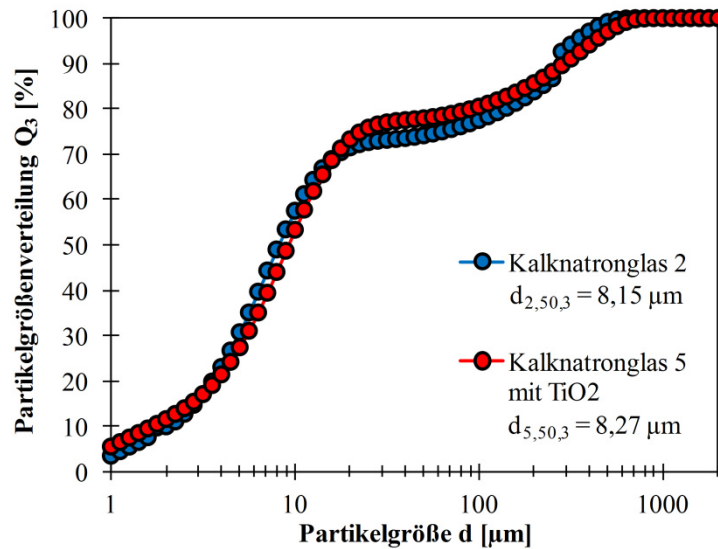


Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung der Kalknatronglaspartikel unmodifiziert und Titandioxid-beschichtet mit den massebezogenen mittleren Durchmessern $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ und $d_{5,50,3} = 8,27 \mu\text{m}$.

Um in späteren Experimenten die mikromechanischen Kontakteigenschaften der beschichteten Partikel zu bestimmen, muss die Feststoffdichte durch die effektive Dichte ersetzt werden. Anhand des Durchmessers und der Schichtdicke wurde zwischen Glas ($\rho_{s,\text{Glas}} = 2520 \text{ kg/m}^3$) und Titandioxidbeschichtung ($\rho_{s,\text{TiO}_2} = 3840 \text{ kg/m}^3$) eine effektive Dichte von $\rho_{s,\text{Glas+TiO}_2} = 2539 \text{ kg/m}^3$ ermittelt.

Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeiten wurde, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, ein Nicht-Kontakt-AFM verwendet. Dabei wurden die beschichteten Glasoberflächen sowie die Glaspartikel jeweils fünfmal über einen Bereich von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ vermessen. Die erhaltenen Rauigkeiten sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Anhand der hohen Standardabweichungen ist zu erkennen, dass bei der Beschichtung keine homogenen Titandioxidschichten auf den Oberflächen erzeugt werden.

Mittels der spezifischen Oberfläche A_s konnte, wie in Tabelle 8 dargestellt, ebenso die Funktionalisierung nachgewiesen werden. Die Bestimmung erfolgte hier direkt an den Partikeln, wobei beispielhaft eine Partikelgröße ausgewählt wurde (Kalknatronglas $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$).

Mittels der Methode der Wasserdampfadsorptionsisotherme kann, wie in Kapitel 3 beschrieben, die Wasseraufnahmefähigkeit der Proben bestimmt werden. Abbildung 47 stellt beispielhaft die ermittelten Adsorptionsisothermen der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel am Beispiel des mittleren Durchmessers $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ dar.

Tabelle 7: Ermittelte Oberflächenrauigkeiten der Titandioxid beschichteten Oberflächen und Partikeln.

<i>Material/Probe</i>	<i>Oberflächenrauigkeit [nm]</i>	<i>Standardabweichung [\pm nm]</i>
Glasobjektträger mit TiO ₂	3,64	2,21
Borsilikatglaspartikel mit TiO ₂ (d _{1,50,3} = 17,30 μ m)	2,30	1,31
Kalknatronglaspartikel mit TiO ₂ (d _{3,50,3} = 284,30 μ m)	18,23	13,91
Kalknatronglaspartikel mit TiO ₂ (d _{4,50,3} = 513,20 μ m)	16,03	10,21

Tabelle 8: Spezifische Oberfläche A_s der modifizierten Kalknatronglaspartikel (d_{2,50,3} = 8,15 μ m).

<i>Modifikation des Kalknatronglas 2</i>	<i>spezifische Oberfläche [m²/g]</i>
unmodifiziert	0,82
hydrophil	0,60
CDMPS	0,80
FPTS	1,20
PFOTES	1,00
mit Titandioxid	3,70

In Anhang A sind die Adsorptionsisothermen der anderen verwendeten Materialien dargestellt. Die Vermessung der Proben erfolgt in 20 Stufen bei einer relativen Luftfeuchte von 0 - 95 %. Dabei werden sowohl die Adsorption sowie die Desorption bestimmt. Zur besseren Darstellung werden in der Abbildung lediglich die Adsorptionskurven dargestellt.

Um den Unterschied zwischen den hydrophilen, FPTS- und PFOTES-beschichteten Proben sichtbar zu machen ist der Bereich der unteren Beladung optisch vergrößert im Diagramm dargestellt.

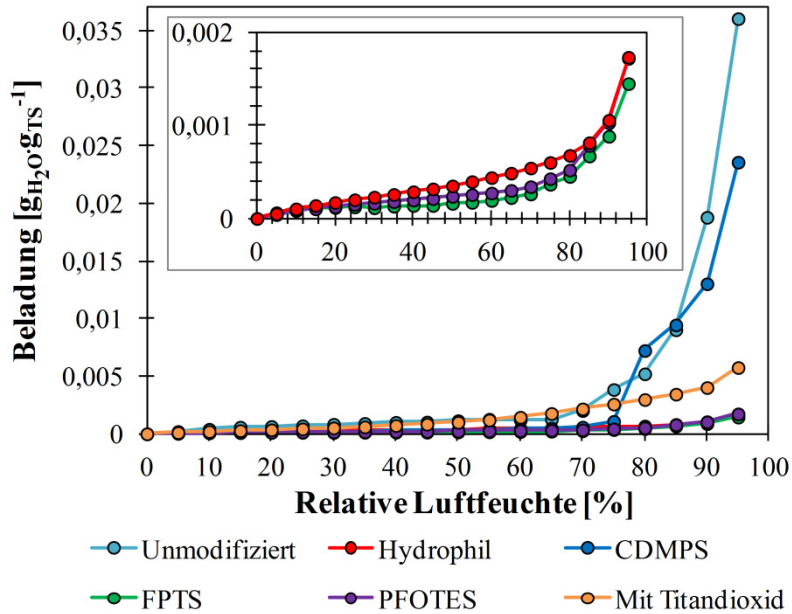


Abbildung 47: Adsorptionsisothermen der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) bei einer Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bis zu einer relativen Luftfeuchte von 70 % nimmt die Beladung aller Proben nur langsam zu. Bei weiter steigender relativer Luftfeuchte nimmt die Beladung dann unterschiedlich steil zu. Die höchste Wasserbeladung erreichen die unmodifizierten Glaspartikel aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Wie in Abbildung 37 zu erkennen ist, sind an der Oberfläche viele Schmutzpartikel und Abrieb von der Produktion angelagert, was eine erhöhte Adsorption zur Folge hat. Der maximale Wert der Beladung liegt hier bei $0,036 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{TS}}$ bei einer relativen Luftfeuchte von 95 %. Die zweithöchste Beladung kann bei den hydrophilen, CDMPS-beschichteten Partikeln festgestellt werden. Eine Studie von Forny *et al.* [140] hat gezeigt, dass das Chlor mit dem Natriumoxid des Glases zu Natriumchlorid substituiert, was eine sprunghafte Zunahme der Beladung ab 70 % relativer Luftfeuchte zur Folge hat. Die Titandioxid-beschichteten Partikel nehmen aufgrund der porösen Oberflächenstruktur des Titandioxids bis zu einer Beladung von $0,006 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{TS}}$ Feuchtigkeit auf. Im Vergleich zwischen den hydrophilen Glaspartikeln und hydrophoben Fluorsilanen zeigen die hydrophilen Proben die höchste Beladung. Insgesamt betrachtet ändert sich die Beladung dieser drei Modifikationen jedoch nur geringfügig.

4.2 Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Polystyrol

Durch die Auswahl der nicht-sphärischen, teilweise auch porösen sowie weichen und plastischen Materialien soll gezeigt werden, dass es ebenso möglich ist mit dem Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ die mikromechanischen Kontakteigenschaften zu bestimmen. In Abbildung 48 sind REM-Aufnahmen der verwendeten Partikel dargestellt.

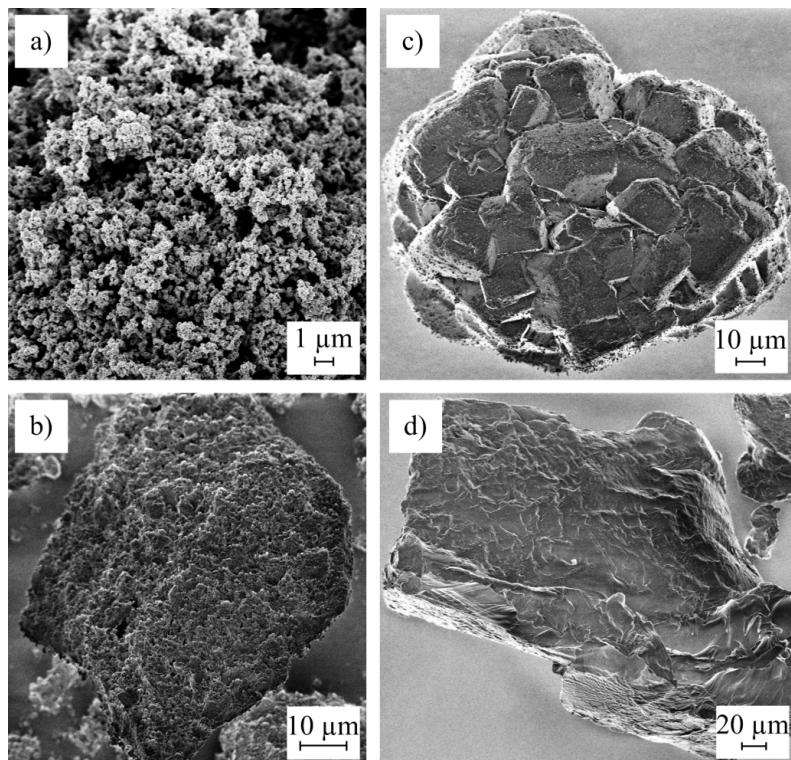


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Referenzpartikel a) Titandioxid, b) Calciumcarbonat, c) Aluminiumoxid und d) Polystyrol, (1000 - fache Vergrößerung).

Abbildung 49 zeigt die ermittelten Partikelgrößenverteilungen der Referenzpartikelsysteme mit den massebezogenen mittleren Durchmessern $d_{50,3}$. In der folgenden Tabelle 9 sind die Stoffeigenschaften, die in Kapitel 3 beschrieben ermittelt wurden, zusammengefasst dargestellt. Aus Anhang A können die ermittelten Wasserdampfadsorptionsisothermen entnommen werden.

Titandioxid

Bei dem verwendeten Titandioxid (TiO_2) handelt es sich um ein weißes, kristallines Pulver der Firma Fisher Scientific. Es ist ein geruchloses und in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln unlösliches, chemisch inertes Material. Es kommt in der Natur in drei

verschiedenen Kristallmodifikationen vor: Brookit, Rutil und Anatas. Während sich beim Rutil und Anatas ein tetragonales Kristallgitter ausbildet, besitzt das Brookit eine orthorhombische Kristallstruktur [139].

Die Kristallorientierung des hier verwendeten Titandioxids ist Anatas. So ist es möglich, die mikromechanischen Kontakteigenschaften zwischen den sphärischen TiO_2 -beschichteten Glaspartikeln mit dieser nicht-sphärischen Probe zu vergleichen.

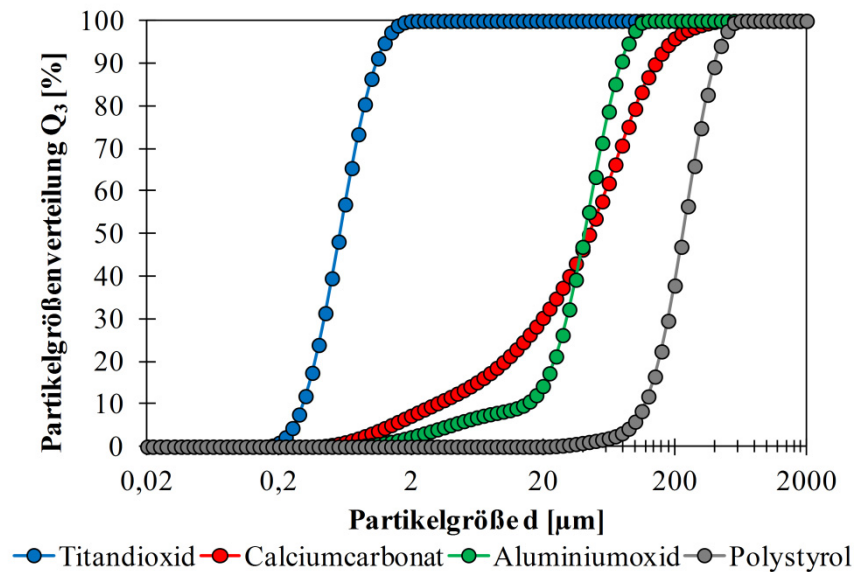


Abbildung 49: Partikelgrößenverteilung von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol mit den massebezogenen mittleren Durchmessern ($d_{\text{TiO}_2,50,3} = 0,65 \mu\text{m}$, $d_{\text{CaCO}_3,50,3} = 50,59 \mu\text{m}$, $d_{\text{Al}_2\text{O}_3,50,3} = 46,72 \mu\text{m}$, $d_{\text{PS},50,3} = 262,29 \mu\text{m}$).

Calciumcarbonat

Das verwendete Calciumcarbonat (CaCO_3) der Firma KWT GmbH ist ein weißes und wasserunlösliches Pulver. Es bildet in trockener Form Agglomerate bis zu 500 μm Größe. Wie in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen ist, lassen sich diese jedoch in Wasser dispergieren. In der Natur kommt das Calciumcarbonat vorwiegend als Calcit oder Aragonit vor. Die Hauptanwendungsgebiete sind die Baustoffindustrie, als Zusatz von Zement und Branntkalk sowie in der Düngemittelproduktion oder als Füllstoff bei der Papier-, Teppich- oder Putzproduktion [141].

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) Puralox TH 100/150 der Firma Sasol ist ebenso ein weißes, geruchloses Pulver, das nahezu unlöslich in Wasser und nur schwer in Säuren und Basen

löslich ist. Es kommt in der Natur hauptsächlich in zwei Modifikationen vor, als α -Al₂O₃ (Korund) und γ -Al₂O₃ (Tonerde). Der Korund besitzt eine rhomboedrische, triagonale Struktur und wird bei der Chromdotierung oder als Schleifmittel eingesetzt. Die Tonerde hingegen findet als Ausgangsstoff in der Keramik- und Aluminiumherstellung Anwendung und besitzt eine kubische Struktur [142]. Verwendung findet das Aluminiumoxid zudem aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche von $A_s = 269,30 \text{ m}^2/\text{g}$ vorwiegend als Katalysator, Trocknungsmittel oder als Adsorbens. Bei dem verwendeten Material handelt es sich um die γ -Al₂O₃ Modifikation, die aus 98 % Al₂O₃ und 2 % sonstigen Zusätzen besteht.

Polystyrol

Das Polystyrol (PS) ist ein Pulver, welches rein elastisches Kontaktverhalten besitzt. Das Produkt ist ein transparenter sowie amorpher oder teilkristalliner Thermoplast. Es kann in Homopolymere und Co-Polymere unterteilt werden. Während die Polystyrol-Homopolymere aus reinem Polystyrol bestehen, werden bei den Co-Polymeren Zusätze, wie Butadien oder Acrylnitril, beigemischt. Je nach Ausrichtung der Phenylgruppen in den Polymerketten werden die Polystyrole in amorphe oder teilkristalline Strukturen gruppiert. Es ist in wässrigen Laugen und Mineralsäuren nicht löslich, kann jedoch in Ketonen und Aldehyden sowie in Benzin gelöst werden. In geschäumter Form findet es als Dämmstoff in der Baustoffindustrie oder als Verpackungsmaterial Anwendung. Des Weiteren wird es in der Kunststoffindustrie oder Elektrotechnik aufgrund der guten Isolationseigenschaften verwendet [143].

Bei dem verwendeten Polystyrol handelt es sich um ein amorphes Homopolymer der Firma Goodfellow.

Tabelle 9: Stoffeigenschaften der nicht-sphärischen Referenzpartikel.

<i>Stoffeigenschaften</i>	<i>Titandioxid</i>	<i>Calciumcarbonat</i>	<i>Aluminiumoxid</i>	<i>Polystyrol</i>
mittlerer Partikeldurchmesser $d_{50,3}$ [μm]	0,65	50,59	46,72	262,29
Feststoffdichte ρ_s [kg/m^3]	3840	2740	3910	1040
spezifische Oberfläche A_s [m^2/g]	9,50	2,00	269,30	1,80
Hamaker-Konstante $C_{H,sls}$ [10^{-20} J]	12,60	3,60	6,90	1,30

5 Modellgestützte Auswertung der mikromechanischen Stoffeigenschaften

Die Quantifizierung von sphärischen, adhäsiven und trockenen Glaspartikeln wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Dabei werden die wesentlichen mechanischen Kontakteigenschaften adhäsiver Partikel auf der mikroskopischen Skala für die Kennzeichnung ihrer physikalischen Produktqualität beurteilt:

- a) Elastizitätsmodul des Partikels E ,
- b) Mittlere Kontaktsteifigkeit für Belastung bei elastischer Kontaktverformung $k_{N,el}$,
- c) Kontaktabplattung r_K ,
- d) Elastische Kontaktabplattung $h_{k,Y}$ und Normalkraft $F_{N,Y}$ am Fließpunkt Y ,
- e) Charakteristischer Mikrofließdruck p_f ,
- f) Charakteristische Haftkraft F_{H0} ,
- g) Kontaktsteifigkeit der elastisch-plastischen Kontaktdeformation $k_{N,el-pl}$,
- h) elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient κ ,
- i) Wirksame Oberflächenenergie (Bindungsenergie) σ_{sls} und
- j) Effektive Hamaker-Konstante $C_{H,sls}$.

Wie in [73, 116] beschrieben, werden die mikromechanischen Kontakteigenschaften aus den Normalkraft-Weg Daten aus den Versuchen der Nanoindentation und den Druckversuchstests modellbasiert rückgerechnet. Dabei findet das in Kapitel 2 vorgestellte Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ [1] Anwendung. Der Kontakt zwischen zwei (Partikel-Partikel oder Partikel-Wand) beziehungsweise drei Kontaktpartnern (Wand-Partikel-Wand) in Normalenrichtung wird laut dem Modell in vier Beanspruchungsstadien unterteilt: elastischer Kontakt, elastisch-plastischer Kontakt, Entlastung und Ablösung.

5.1 Adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt

5.1.1 Elastischer adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, folgt nach der Annäherung der Kontaktpartner und begründet durch die Nahwirkung der charakteristischen Haftkraft F_{H0} ein unmittelbarer Partikel-Partikel-Kontakt und eine repulsive Antwort. Durch die unmittelbare Kontaktstauchung und Oberflächenverzerrung/Querdehnung außerhalb der Kontaktfläche

kommt es zunächst zu einer rein elastischen Deformation der beiden kontaktierenden Halbkugeln 1 und 2, die sich aus gleichen Teilen zusammensetzt, siehe Gleichung (4) ($r_{K,el}$ entspricht dem Radius des Kontaktkreises). Das charakteristische Normalkraft-Weg Gesetz lässt sich ohne Haftung nach Hertz [28] und mit Haftung nach Derjaguin *et al.* [34, 42] (DMT-Modell) beschreiben, siehe Gleichung (9). Die Bestimmung des mittleren Radius $r_{1,2}$ und das mittlere Elastizitätsmodul E^* ist ebenso in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Die elastische Kontaktsteifigkeit wird mittels der ersten Ableitung der Normalkraft über die Abplattung berechnet (Gleichung (30)), wobei mit $k_{N,el} = f(h_K)$ gilt

$$k_{N,el} = \frac{dF_N}{dh_K} = E^* \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K} = E^* \cdot r_{K,el}. \quad (54)$$

Der Kehrwert dh_K/dF_N ist hierbei charakteristisch für die Nachgiebigkeit. Wie zuvor beschrieben, ist der elastische Deformationsbereich durch den Fließpunkt Y begrenzt (Abbildung 7 a)). Mit Gleichung (4), (9) und dem Maximaldruck im Kontaktzentrum, der sich mit Gleichung (55) ergibt

$$p_{\max} = \frac{3}{2} \frac{F_{N,Y}}{\pi \cdot r_{K,Y}^2} = \frac{3}{2} \frac{F_{N,Y}}{\pi \cdot r_{1,2} \cdot h_{K,Y}}, \quad (55)$$

wird der zugehörige charakteristische Mikrofließdruck p_f berechnet (Gleichung (56))

$$p_f \approx p_{\max} = \frac{E^*}{\pi} \sqrt{\frac{h_{K,Y}}{r_{1,2}}}. \quad (56)$$

5.1.2 Elastisch-plastischer adhäsiver Partikel-Partikel-Kontakt

Oberhalb des Fließpunktes Y, das heißt $h_K \geq h_{K,Y}$, folgt bei einer zunehmenden äußeren Normalkraft F_N eine zunehmende Abplattung h_K als direkte Antwort. Diese Ursache-Antwort-Beziehung kann mit einer charakteristischen Geraden (Gleichung (15)) beschrieben werden [1, 4, 75]. Bei Betrachtung im mikroskopischen Bereich verhält sich diese Gerade analog einer Grenzspannungsfunktion der Kontinuumsmechanik. Der plastische Repulsionskoeffizient κ_p (siehe Gleichung (16)) beschreibt hierbei die Haftwirkung im Kontakt. Durch diese reduziert sich im abgeplatteten Kontakt die elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit [1, 4, 75], siehe Gleichung (57)

$$k_{N,el-pl} = \frac{dF_N}{dh_K} = \pi \cdot r_{1,2} \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p). \quad (57)$$

5.1.3 Entlastung des adhäsiven Partikel-Partikel-Kontaktes

Die Haftgrenze eines Normalkraft-Abplattungsverlaufes entspricht als Verbindungslinie aller möglicher Ablösepunkte A (Abbildung 50) ebenfalls einer Grenzspannungsfunktion, siehe Gleichung (58)

$$F_N(h_{K,A}) = -\pi \cdot r_{1,2} \cdot p_{vdw} \cdot h_{K,A} - F_{H0} \quad (58)$$

Die Steigung charakterisiert hierbei die Haftsteifigkeit im Zugkraftbereich. Nachgiebiges Kontaktverhalten verbunden mit einem hohen Haftkraftverstärkungspotential des Partikelkontaktes wird dabei durch eine große negative Steigung beschrieben. Eine geringe Neigung hingegen charakterisiert einen steifen Kontakt mit nahezu konstanter Ablöse- und Haftkraft $F_N(h_{K,A}) \approx -F_{H0}$ [1, 4, 75].

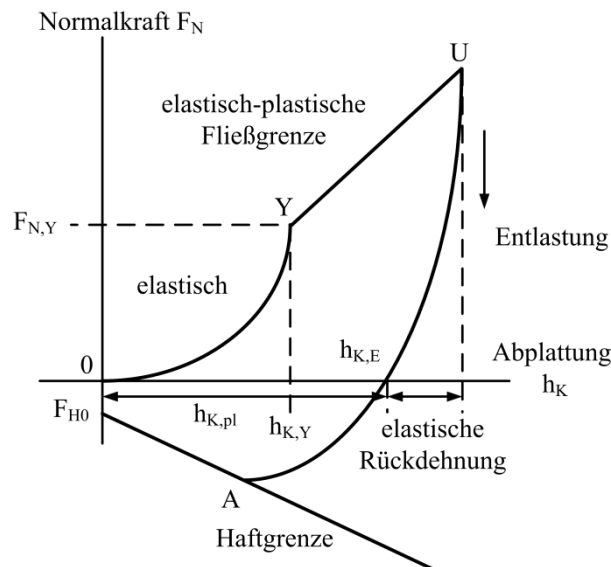


Abbildung 50: Entlastung des elastisch-plastischen Kontaktes zweier Kontaktpartner.

Zwischen der elastisch-plastischen Fließgrenze und der Haftgrenze befindet sich der Bereich der elastischen Rückdehnung. Beginnend am Punkt U wird bei der Entlastung dieser elastische Anteil der Kontaktdeformation zurückgewonnen, siehe Gleichung (59)

$$F_N(h_{K,A}) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2}} \cdot (h_K - h_{K,A})^3 - \pi \cdot r_{1,2} \cdot \kappa_p \cdot p_f \cdot h_{K,A} - F_{H0} \quad (59)$$

Die Entlastungskurve schneidet die x-Achse am Punkt $h_{K,E}$, Abbildung 50. Eine weitere Entlastung lässt sich ausschließlich durch die Aufwendung von Zugkräften erzeugen. Am Punkt A löst sich der Kontakt ab [1, 4, 75].

Durch die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ des Kontaktes vergrößert sich der Krümmungsradius der beiden Kontaktpartner zu $r_{1,2}^* > r_{1,2}$. Nach Stronge [144] und Antonyuk [145] lässt sich dieser mit Gleichung (60) beschreiben

$$r_{1,2}^* = r_{1,2} \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,Y}} - 1}. \quad (60)$$

Ein Plausibilitätstest lässt sich mit Hilfe der Gleichung (61) für den Kontaktkreisradius durchführen

$$r_K^2 = r_{1,2} \cdot h_K(F_N) = \frac{F_N + F_{H0}}{\pi \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p)}. \quad (61)$$

Der Radius der erzeugten Kontaktfläche hängt hierbei unmittelbar von der eingepprägten Normalkraft F_N der elastisch-plastischen Fließgrenze gemäß Gleichung (15) ab. Für $r_K \geq r_{K,Y}$ ergibt sich $r_K^2 = r_{1,2}^* \cdot (2 h_K - h_{K,Y})$ und es sei $r_K = r_{K,U} - r_{K,Y}$, wodurch sich bei Annahme der geometrischen Ähnlichkeit Gleichung (62) ergibt

$$\frac{r_K^2}{r_{K,Y}^2} = \frac{r_{1,2}^*}{r_{1,2}} = \sqrt{\frac{(2 h_{K,U} - h_{K,Y})}{h_{K,Y}}}. \quad (62)$$

Aufgrund von $h_{K,E} = h_{K,U} - h_{K,pl} - h_{K,vis}$ und unter Berücksichtigung von viskoplastischen Verformungen $h_{K,vis}$ wurde bei Antonyuk [145] ein zusätzlicher Faktor $\mu_d \geq 1$ eingeführt. Somit wird mit zunehmender Vorverfestigung ($h_{K,U}$, $F_{N,U}$) der Anstieg der Entlastungskurve steiler, was ein steiferes Kontaktverhalten zur Folge hat. In Gleichung (63) und (64) ist die angepasste Normalkraft und die Kontaktsteifigkeit bei der Entlastung dargestellt

$$F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot \mu_d \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1} \cdot (h_K - h_{K,A})^3} - \pi \cdot r_{1,2} \cdot \mu_d \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1} \cdot \kappa_p \cdot p_f \cdot h_{K,A} - F_{H0}, \quad (63)$$

$$k_{N,el,Entl} = \frac{F_N(h_K)}{dh_K} = E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot \mu_d \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1} \cdot h_K} > k_{N,el} > k_{N,el-pl}. \quad (64)$$

Wird der zusätzliche Faktor μ_d in die Haftgrenze eingesetzt, so ergibt sich Gleichung (65)

$$F_N(h_{K,A}) = -\pi \cdot r_{1,2} \cdot \mu_d \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1} \cdot \kappa_p \cdot p_f \cdot h_{K,A} - F_{H0}. \quad (65)$$

Das bedeutet wiederum eine Zunahme der negativen Steigung, was ein nachgiebigeres Kontaktverhalten verbunden mit einer erhöhten Haftkraftverstärkung des Kontaktes zur Folge hat.

Die experimentelle Bestimmung des effektiven Elastizitätsmoduls E_{Entl}^* der Entlastungskurve wird ohne Berücksichtigung der Haftgrenze bis zum Entlastungspunkt $h_{K,E}$ (Abbildung 50) mit Gleichung (66) bestimmt

$$F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot \mu_d} \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1} \cdot (h_K - h_{K,E})^3 = a_3 \cdot (h_K - h_{K,E})^{3/2}. \quad (66)$$

Mittels linearer Regression der Messpunkte $F_N = f((h_K - h_{K,E})^{3/2})$ wird der Anstieg a_1 ermittelt. Damit wird in Gleichung (67) E_{Entl}^* für die Entlastung bestimmt

$$E_{\text{Entl}}^* = \frac{3 \cdot a_1}{2 \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot \mu_d} \cdot \sqrt{2 \frac{h_{K,U}}{h_{K,E}} - 1}}. \quad (67)$$

Mit Hilfe der Querkontraktionszahl kann im Anschluss der Partikel E-Modul E_2 für die Entlastung mit Gleichung (68) abgeschätzt werden (hier am Beispiel $E_1 = E_2$)

$$E_{2,\text{Entl}} = (1 - \nu_2^2) \cdot E_{\text{Entl}}^*. \quad (68)$$

5.2 Wand-Partikel-Wand-Kontakt

5.2.1 Elastischer Wand-Partikel-Wand-Kontakt beim Druckversuch

Beim Druckversuch wird das Partikel zwischen zwei gleichen, ideal glatten, sehr steifen Platten unter Formzwang eingespannt. Die gemessene gesamte Abplattung setzt sich aus der Abplattung von zwei Partikel-Wand-Kontakten zusammen $h_{k,\text{gesamt}} = 2 \cdot h_K$. Die mikromechanischen Kontakteigenschaften, wie das effektive Elastizitätsmodul E^* werden jedoch nur für einen Partikel-Wand-Kontakt ermittelt. Für den elastischen Kontakt ($h_K < h_{K,Y}$, $F_{H0} \rightarrow 0$) nach Hertz gilt [28] (Gleichung (69)):

$$F_N(h_K) = \frac{2}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{r_{1,2}} \cdot \left(\frac{h_K}{2}\right)^3 = \frac{E^*}{3} \cdot \sqrt{\frac{r_{1,2}}{2}} \cdot h_K^3, \quad (69)$$

mit dem mittleren Krümmungsradius (Gleichung (70)) der glatten Platte $r_1 \rightarrow \infty$ und deren höherer Steifigkeit $E_1 \gg E_2$ (Gleichung (71)):

$$r_{1,2} = r_2, \quad (70)$$

$$E^* = 2 \cdot \frac{E_2}{1 - \nu_2^2}. \quad (71)$$

Die Gleichungen (9) und (69) ergeben in einem Normalkraft-Weg Diagramm $F_N = f(h_K)$ mit linearer Achsenteilung eine Parabel, Abbildung 51 a).

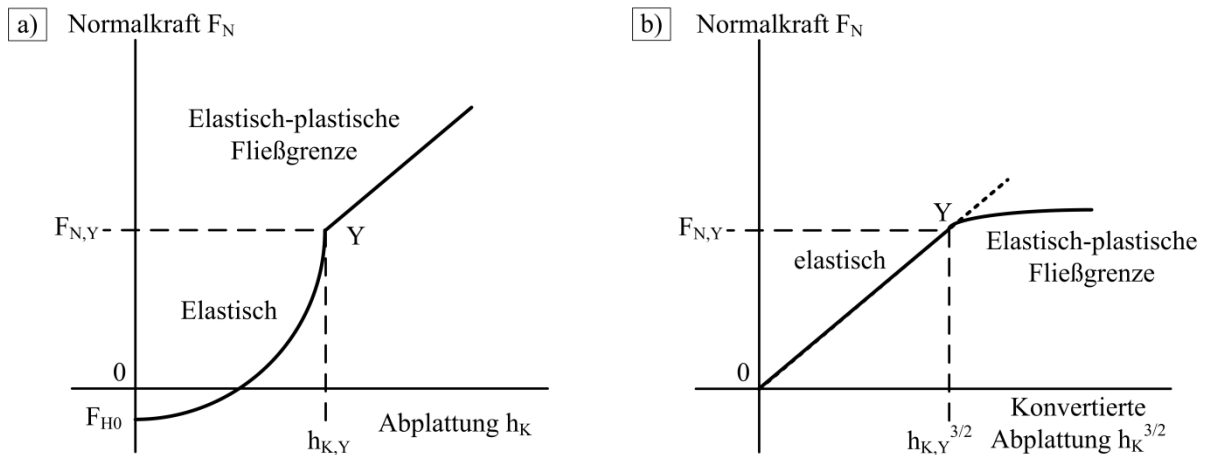


Abbildung 51: a) Normalkraft-Abplattung Verhalten beim elastischen Kontakt; b) Linearisierte Normalkraft-Weg Funktion.

Wenn die elastisch-plastische Fließgrenze ebenfalls gekrümmt ist, wird zur besseren Erkennbarkeit des elastischen Stauchungsbereiches und des Fließpunktes Y die Abszisse mit der Abplattung $h_K^{3/2}$ konvertiert (Gleichung (72)) und aufgetragen. Somit wird eine Gerade mit dem Anstieg a_2 erhalten, siehe Abbildung 51 b)

$$F_N(h_K^{3/2}) = \frac{E^*}{3} \cdot \sqrt{\frac{r_{1,2}}{2}} \cdot h_K^{3/2} = a_2 \cdot h_K^{3/2}. \quad (72)$$

Mittels der linearen Regression der Messpunkte $F_N = f(h_K^{3/2})$ wird a_2 ermittelt, woraus mit Gleichung (73) der effektive Elastizitätsmodul E^* für die Belastung berechnet wird

$$E^* = 3 \cdot a_2 \cdot \sqrt{\frac{2}{r_{1,2}}}. \quad (73)$$

Die Deformation in Richtung der Hauptachse (F_N) bewirkt eine Querdehnung des Partikels. Anhand der materialspezifischen Querkontraktionszahl nach Poisson und des effektiven Elastizitätsmoduls E^* lässt sich das Elastizitätsmodul des Partikels E_2 mit Gleichung (74) bestimmen

$$E_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{2} \cdot E^*. \quad (74)$$

Des Weiteren kann die Fließkraft $F_{N,Y}$ und die Kontaktabplattung am Fließpunkt Y abgelesen werden (Gleichung (75))

$$h_{K,Y} = \left(h_{K,Y}^{3/2} \right)^{2/3}. \quad (75)$$

Die mittlere Kontaktsteifigkeit für die Belastung wird im elastischen Bereich der Kontaktdeformation $0 \leq h_K \leq h_{K,Y}$ als Sekanten-Kontaktsteifigkeit mit Gleichung (76) berechnet (zur Bestimmung eines Kontaktes wird $h_{K,Y} = h_{K,Y}/2$ ermittelt)

$$k_{N,el,Sek} = \frac{2 \cdot F_{N,Y}}{h_{K,Y}}. \quad (76)$$

5.2.2 Elastisch-plastischer Wand-Partikel-Wand-Kontakt beim Druckversuch

Die im elastisch-plastischen Druckbereich gemessene gesamte Deformation setzt sich bei der Belastung wiederum aus der Summe aller Abplattungen der beiden Wand-Partikel-Kontakte zusammen $h_{k,gesamt} = 2 \cdot h_K$. Die effektive Steifigkeit wird jedoch nur für einen Wand-Partikel-Kontakt bestimmt. Wenn der elastische Deformationsbereich verhältnismäßig groß ist und die Fließgrenze demnach hohe Werte erreicht [145, 146], dann muss diese in Gleichung (77) für das adhäsive Partikel berücksichtigt werden ($h_K \geq h_{K,Y}$)

$$\begin{aligned} F_N(h_K) &= \frac{\pi}{2} \cdot r_{1,2} \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p) \cdot (h_K - h_{K,Y}) + F_{N,Y} - F_{H0} \\ &= a_3 \cdot (h_K - h_{K,Y}) + b_3. \end{aligned} \quad (77)$$

Die lineare Regression der experimentellen Normalkraft-Weg Kurve liefert den Anstieg a_3 , welcher die elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ angibt, und den Ordinatenabschnitt b_3 . Damit folgen mit Gleichung (78) die Haftkraft F_{H0} des unverfestigten Kontaktes

$$F_{H0} = F_{N,Y} - b_3, \quad (78)$$

der mikroplastische Fließdruck p_f (Gleichung (79)) mit der modifizierten Gleichung (56)

$$p_f = \frac{E^*}{\pi} \sqrt{\frac{h_{K,Y}}{2 \cdot r_{1,2}}}, \quad (79)$$

die elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ (Gleichung (80))

$$k_{N,el-pl} = a_3 = \frac{\pi}{2} \cdot r_{1,2} \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p) \quad (80)$$

und der plastische Repulsionskoeffizient $\kappa_p \geq 0$ (wenn $\kappa_A \approx 5/6$ angenommen wird) mit Gleichung (81)

$$\kappa_p = \kappa_A - \frac{2 \cdot a_3}{\pi \cdot r_{1,2} \cdot p_f}. \quad (81)$$

Für vergleichsweise weiches, sehr adhäsives Titandioxid (TiO_2) ergibt sich zum Beispiel $0 < \kappa_p < \kappa_{p,max} \approx 0,5$.

Durch Umstellen der Gleichung (16) kann die effektiv wirksame Oberflächenenergie σ_{sls} (oberflächenbezogene Bindungsenergie für solid-liquid-solid Wechselwirkungen unter Berücksichtigung flüssigkeitsanaloger Wasseradsorptionsschichten) mit Gleichung (82) bestimmt werden

$$\sigma_{\text{sls}} = \frac{\kappa_p \cdot a_0 \cdot p_f}{4}. \quad (82)$$

Des Weiteren kann dann im Anschluss die effektive Hamaker-Konstante mit Gleichung (83) zurückgerechnet werden, um deren physikalische Plausibilität mit bekannten Stoffdaten vergleichen zu können, siehe zum Beispiel Israelachvili [21]

$$C_{\text{H,sls}} = 24 \cdot \pi \cdot a_0^2 \cdot \sigma_{\text{sls}}. \quad (83)$$

5.2.3 Entlastung des Wand-Partikel-Wand-Kontaktes beim Druckversuch

Die Entlastung eines Wand-Partikel-Wand-Kontaktes lässt sich beim Druckversuch ohne zusätzliche Fixierung nur bis zum Schnittpunkt $h_{\text{K,E}}$ bei $F_{\text{N}} = 0$ verfolgen, siehe Abbildung 50. Gleichung (59) wird für die Rückdehnung zwischen $h_{\text{K,E}} \leq h_{\text{K}} \leq h_{\text{K,U}}$ zu Gleichung (84) umformuliert

$$F_{\text{N}}(h_{\text{K}}) = \frac{E^*}{3} \cdot \sqrt{\frac{r_{1,2}}{2}} \cdot (h_{\text{K}} - h_{\text{K,E}})^3. \quad (84)$$

Wie bereits in Abbildung 51 b) dargestellt, kann die elastische Rückdehnung in einem Diagramm mit einer $h_{\text{K}}^{3/2}$ -geteilten x-Achse aufgetragen werden, um die Gerade mit dem Anstieg a_4 zu erhalten, siehe Gleichung (85)

$$F_{\text{N}}\left((h_{\text{K}} - h_{\text{K,E}})^{3/2}\right) = \frac{E^*}{3} \cdot \sqrt{\frac{r_{1,2}}{2}} \cdot (h_{\text{K}} - h_{\text{K,E}})^{3/2} = a_4 \cdot (h_{\text{K}} - h_{\text{K,E}})^{3/2}. \quad (85)$$

Mittels der linearen Regression $F_{\text{N}} = f((h_{\text{K}} - h_{\text{K,E}})^{3/2})$ wird der Anstieg a_4 ermittelt. Daraus lässt sich im Anschluss mit Gleichung (86) der effektive Elastizitätsmodul E_{Entl}^* für die Entlastung berechnen

$$E_{\text{Entl}}^* = 3 \cdot a_4 \cdot \sqrt{\frac{2}{r_{1,2}}}. \quad (86)$$

Aufgrund der plastischen Vorverfestigung des Kontaktgefüges kann dieser Wert durchaus größer sein als das E-Modul für die Belastung, der mit Gleichung (73) ermittelt wird. Mit der Querkontraktionszahl lässt sich der Partikel-Elastizitätsmodul $E_{2,\text{Entl}}$ für die Entlastung wie folgt abschätzen (Gleichung (87))

$$E_{2,\text{Entl}} = \frac{1 - \nu_2^2}{2} \cdot E_{\text{Entl}}^*. \quad (87)$$

Die mit der Vorverfestigung ebenfalls zunehmende mittlere Kontaktsteifigkeit $\kappa_{\text{N,Entl,Sek}}$ wird im elastischen Rückdehnungsbereich $h_{\text{K,E}} \leq h_{\text{K}} \leq h_{\text{K,U}}$ als Sekanten-Kontaktsteifigkeit mit Gleichung (88) berechnet

$$k_{N,Entl,Sek} = \frac{2 \cdot F_{N,U}}{h_{K,U} - h_{K,E}}. \quad (88)$$

Die Kontaktsteifigkeit für die Ablösung $k_{N,Abl}$ des Kontaktes kann mit Hilfe des Geradenanstieges der Gleichung (58) ermittelt werden, siehe Gleichung (89)

$$k_{N,Abl} = \frac{dF_N(h_{K,A})}{dh_{K,A}} = -\frac{\pi}{2} \cdot r_{1,2} \cdot p_{vdW} = -\frac{\pi}{2} \cdot r_{1,2} \cdot \kappa_p \cdot p_f. \quad (89)$$

5.3 Tangential-, Roll- und Torsionsreibungsgrenzen

Mit den ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften ist es möglich, die entsprechenden Reibungsgrenzen für spätere Tangential-, Roll- und Torsionsbelastungsversuche zu bestimmen.

5.3.1 Tangentialreibungsgrenzen

Das nichtlineare elastische Verhalten bei Tangentialbelastungen wird nach oben durch eine Reibungsgrenze eingeschränkt. Diese hängt von der eingepprägten Normalkraft F_N und der lastabhängigen Haftkraft $F_H(F_N)$ ab. Da diese hier unterstützend wirkt, ist diese positiv. Die sogenannte Coulomb-Reibungsgrenze der Tangentialkraft $F_{T,C,H}(F_N)$ kann mit dem inneren Reibungskoeffizienten μ_i ausgedrückt werden (Gleichung (90))

$$F_{T,C,H}(F_N) = \mu_i \cdot [F_N + F_H(F_N)]. \quad (90)$$

Mit der linearisierten Haftkraftfunktion für vergleichsweise weiche Kontakte ergibt sich Gleichung (34). Der zusätzliche Index H wird hier benutzt, um den haftenden Partikelkontakt besonders zu kennzeichnen. Dieser Reibungswiderstand kann nicht überschritten werden und ist jenseits eines kritischen Tangentialverschiebungsweges $\delta_{C,H}$ konstant [4]. Eine weitere Beanspruchung bedeutet in diesem Fall keine weitere Zunahme der Gleitreibungskraft $F_{T,C,H}$. Der Verschiebungsweg verlängert sich jedoch deutlich $\delta > \delta_{C,H}$. An diesem Übergangspunkt $(\delta_{C,H}, F_{T,C,H})$ verliert der Kontakt seine Steifigkeit und das vollständige Kontaktgleiten setzt ein. Diese Reibungsgrenze ist für den mikroskopischen Verschiebungsweg ebenfalls von der lastabhängigen Haftkraft $F_H(F_N)$ abhängig, siehe Tomas [1] (Gleichung (35)). $G_i = E_i/2(1+\nu_i)$, $i = 1,2$ beschreibt das Gleitmodul. Das mittlere Gleitmodul G^* setzt sich aus zwei Partikel-Wand Kontakten mit den dazugehörigen Querkontraktionszahlen und Gleitmodulen der Kontaktpartner zusammen (Gleichung (91)), siehe auch Gleichung (73) für E^*

$$G^* = 2 \cdot \left(\frac{2 - \nu_P}{G_P} + \frac{2 - \nu_W}{G_W} \right)^{-1}. \quad (91)$$

Für die Auswertung eines tangentialen Verschiebungsversuches eines haftenden Partikelkontaktes mittels Druckbeanspruchung oder Nanoindentation ist es zweckmäßig Gleichung (34) heranzuziehen und die Tangentialkraft F_T über die Normalkraft F_N aufzutragen, siehe Abbildung 52.

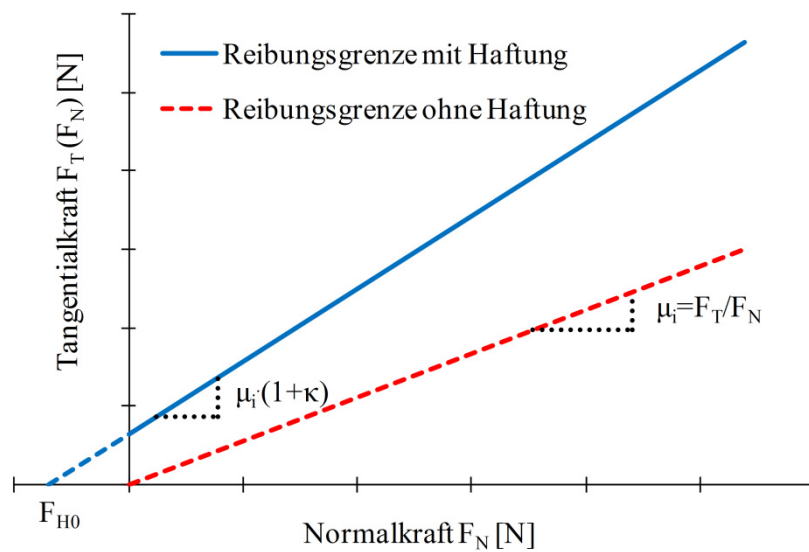


Abbildung 52: Tangentialkraft-Normalkraft-Funktionen des elastisch-plastischen Kontaktes mit und ohne lastabhängige Haftung.

5.3.2 Rollreibungsgrenzen

Beim Rollreibungsversuch entsteht als Antwort einer eingepprägten Normalkraft F_N eine elastisch-plastische Kontaktablattung mit dem Radius r_K . Die Rollreibungskraft F_R wirkt dabei senkrecht zur Kontaktnormalen mit dem Hebelarm $(r - h_K/2) \approx r$, siehe Gleichung (92)

$$F_{R,C,H} = \frac{r_K}{r} \cdot [F_N + F_H(F_N)]. \quad (92)$$

Mit der Gleichung (29) für die lastabhängige Haftkraft $F_H(F_N)$ folgt Gleichung (93)

$$F_{R,C,H} = \frac{r_K}{r} \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_N + F_{H0}) = \mu_R \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_N + F_{H0}). \quad (93)$$

Ein Koeffizientenvergleich mit Gleichung (34) für die Gleitreibungskraft liefert den Rollreibungskoeffizienten μ_R mit Gleichung (94)

$$\mu_R = \frac{r_K}{r} = \sqrt{\frac{F_N + F_{H0}}{\pi \cdot r_{1,2} \cdot p_f \cdot (\kappa_A - \kappa_p)}} \neq \text{const.} \quad (94)$$

μ_R stellt keinen konstanten Stoffwert dar, deshalb wird der Rollreibungskoeffizient für die Berechnungen für die maximale Normalkraft $F_{N,\max}$ bestimmt. Für die Reibungsgrenze des Rollmomentes $M_{R,C,H} = F_{R,C,H} \cdot r$ folgt damit Gleichung (95)

$$M_{R,C,H}(F_N) = \sqrt{\frac{(1 + \kappa)^3 \cdot (F_N + F_{H0})^3}{\pi \cdot p_f \cdot \kappa_A}} \quad (95)$$

Die Grenze des Rollmomentes kann laut Tomas [4] nicht überschritten werden. Wenn die Rollreibungsgrenze des kritischen Rollwinkels $\gamma_{C,H}$ (Gleichung (96)) erreicht wird, verliert der Kontakt seine Steifigkeit $dM_R/d\gamma = 0$

$$\gamma_{C,H}(F_N) = \frac{3 \cdot (4 - 3 \cdot \nu)}{16 \cdot G \cdot r_{1,2}} \cdot \sqrt{\pi \cdot \kappa_A \cdot p_f \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_N + F_{H0})} \quad (96)$$

5.3.3 Torsionsreibungsgrenzen

Bei der Torsion von zwei Partnern entsteht ein nichtlinearer Anteil für das lastabhängige Haften $F_H(F_N)$, wodurch in Normalenrichtung eine elastisch-plastische Kontaktabplattung mit dem Radius r_K entsteht. Das Torsionsmoment M_{to} wirkt hierbei gleich gerichtet zur Kontaktnormalen F_N , siehe Gleichung (97)

$$M_{to} = \frac{2}{3} \cdot \mu_i \cdot [F_N + F_H(F_N)] \cdot r_K \quad (97)$$

Durch Einsetzen der lastabhängigen Haftkraft $F_H(F_N)$ ergibt sich Gleichung (98)

$$M_{to} = \frac{2}{3} \cdot \mu_i \cdot r_K \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_N + F_{H0}) \quad (98)$$

Mit der elastisch-plastischen Kontaktdeformation r_K in Normalenrichtung (Gleichung (61)) und der lastabhängigen Haftkraft (Gleichung (29)) kann im Anschluss die Reibungsgrenze des Torsionsmomentes $M_{to,C,H}$ mit Gleichung (99) beschrieben werden

$$M_{to,C,H} = \frac{2}{3} \cdot \mu_i \cdot \sqrt{\frac{(1 + \kappa)^3 \cdot (F_N + F_{H0})^3}{\pi \cdot p_f \cdot \kappa_A}} \quad (99)$$

Vergleichbar zum Rollmoment kann diese Grenze nicht überschritten werden [4]. Der Verlust der Kontaktsteifigkeit $dM_{to}/d\phi = 0$ ergibt sich hierbei durch das Erreichen der Reibungsgrenze des Drehwinkels $\phi_{C,H}$, siehe Gleichung (100)

$$\phi_{C,H} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \mu_i \cdot \kappa_A \cdot p_f}{4 \cdot G} \quad (100)$$

Die sich aus den Normalbelastungsversuchen ergebenden Reibungsgrenzen für Tangentialverschiebung, Rollen und Torsion sind in Anhang B – D für die durchgeführten Experimente für die jeweiligen Modifikationen und Partikelgrößen dargestellt.

5.4 Partikelschüttungen - Mikro-Makro-Übergang

Die Ziele der Scherversuche bestehen in der Quantifizierung der charakteristischen mechanischen Fließeigenschaften feiner kohäsiver Schüttgüter auf der makroskopischen Skala zur Kennzeichnung der physikalischen Produktqualität:

- a) Fließorte $\tau = f(\sigma)$: größte Hauptspannung σ_1 , einaxiale Druckfestigkeit σ_c , Fließfunktion (Fließfähigkeit) ff_c , innerer Reibungswinkel φ_i , effektiver innerer Reibungswinkel φ_e und Schüttgutdichte ρ_b ,
- b) Verfestigungsfunktionen: einaxiale Druckfestigkeit $\sigma_c = f(\sigma_1)$ und isostatische Zugfestigkeit $\sigma_Z = f(\sigma_{M,st})$ und
- c) Kompressionsfunktion $\rho_b = f(\sigma_{M,st})$ oder $\rho_b = f(\sigma_1)$: Schüttdichte des unverfestigten Pulvers $\rho_{b,0}$ und Kompressibilitätsindex n .

Zudem werden zum Vergleich mit den mikroskopisch ermittelten Kontakteigenschaften adhäsiver Partikel folgende Parameter ermittelt:

- d) Charakteristische Haftkraft des unverfestigten Kontaktes F_{H0} ,
- e) Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient κ ,
- f) Plastischer Repulsionskoeffizient κ_p ,
- g) Charakteristische Haftkraftfunktion $F_H = f(F_N)$ und
- h) Charakteristische Tangentialkraftfunktion $F_T = f(F_N, \delta)$.

Um die Ergebnisse der Ringscherzellversuche für Schüttgüter ermitteln zu können, wird ebenso den Einzelpartikelexperimenten, das elastisch-plastische Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ verwendet. In Abbildung 53 ist das Scherkraft-Scherweg-Diagramm kombiniert mit dem Scherspannung-Normalspannungs-Diagramm zur Bestimmung des Fließortes grafisch dargestellt.

Neben dem beginnenden Fließen ist ebenso das stationäre Fließen eines adhäsiven feinen Schüttgutes kohäsiv [4, 147]. Die dazugehörige Grenzspannungsfunktion kann mittels der Verbindungslinie aller End-Mohrkreise des stationären Fließens mit der Mittelpunktsspannung $\sigma_{M,st}$ und Radiusspannung $\sigma_{R,st}$ beschrieben werden, siehe Gleichung (101) und (102) [148]

$$\sigma_{M,St} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (101)$$

$$\sigma_{R,St} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}. \quad (102)$$

Physikalisch lässt sich die Grenzspannungsfunktion als Gerade mit dem Ordinatenabschnitt b_5 , aufgrund des Mikro-Makro-Übergangs eines adhäsiven, reibungsbehafteten Partikelkontaktes, mit Gleichung (103) annähern

$$\sigma_{R,st} = \sin \varphi_{st} \cdot (\sigma_{M,st} + \sigma_0) = a_5 \cdot \sigma_{M,st} + b_5. \quad (103)$$

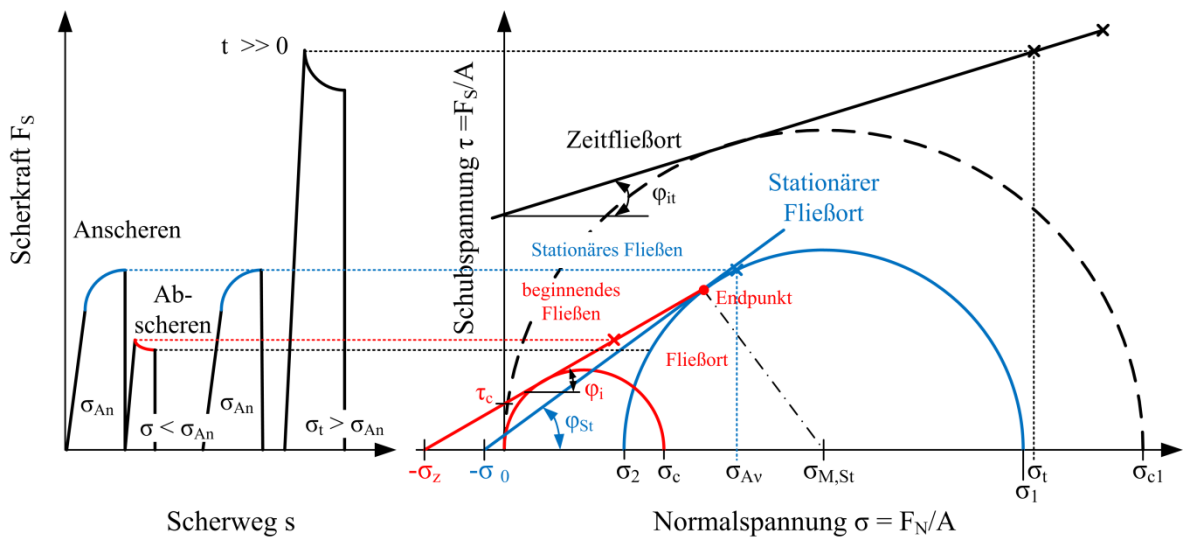


Abbildung 53: Scherkraft-Scherweg-Diagramm in Kombination mit dem Scherspannung-Normalspannung-Diagramm zur Bestimmung des Fließortes.

Der stationäre Reibungswinkel φ_{st} kann nach linearer Regression mit Gleichung (104)

$$\varphi_{st} = \arcsin(a_5), \quad (104)$$

genauso wie die isostatische Zugfestigkeit für unverfestigte Kontakte σ_0 (Gleichung (105)) bestimmt werden

$$\sigma_0 = \frac{b_5}{\sin \varphi_{st}}. \quad (105)$$

Die charakteristische Kompressionsfunktion wird mittels einer isentropen Pulverkompression beschrieben, da sich während der Verdichtung der Ordnungszustand der Zufallspackung nicht ändert. In diesem Zusammenhang wird die Gleichung für die adiabate Gaskompression, unter Berücksichtigung der zusätzlich wirkenden inneren Haftung zwischen den einzelnen Partikeln, verwendet. Die Funktion kann als $\rho_b = f(\sigma_{M,st})$ [148] oder $\rho_b = f(\sigma_1)$ [5] dargestellt werden, siehe Gleichung (106)

$$\rho_b = \rho_{b,0} \cdot \left(1 + \frac{\sigma_{M,st}}{\sigma_0}\right)^n = \rho_{b,0} \cdot \left(\frac{1}{1 + \sin \varphi_{st}}\right)^n \cdot \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^n. \quad (106)$$

Der Anstieg n und Ordinatenabschnitt b_6 werden durch lineare Regression der logarithmierten Kompressionsfunktion (Gleichung (107)) mit der dimensionslosen Verfestigungsspannung $x = (1 + \sigma_1/\sigma_0)$ bestimmt

$$\ln \rho_b = n \cdot \ln \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right) + \ln \rho_{b,0} - \ln(1 + \sin \varphi_{st})^n = n \cdot \ln x + b_6. \quad (107)$$

Der Exponent n wird als Kompressibilitätsindex bezeichnet und beschreibt das Kompressionsverhalten eines kohäsiven Schüttgutes [4, 5, 148]. In Tabelle 10 ist der Kompressibilitätsindex im Bezug auf das Fließverhalten dargestellt. Ein großer Kompressibilitätsindex beschreibt hierbei ein schlechtes Fließverhalten aufgrund einer hohen Anzahl an wirkenden Haftkräften. Zudem gibt es in der Packung zu Beginn der Messung viele freie Porenräume. Trockener Sand hingegen ist als freifließende Partikelschüttung wenig bis gar nicht kompressibel.

Tabelle 10: Kompressibilitätsindex n von Partikelschüttungen [4].

<i>Kompressibilitätsindex</i> n	<i>Bewertung</i>	<i>Beispiele</i>	<i>Fließfähigkeit</i>
0 - 0,01	inkompressibel	Schotter	frei fließend
0,01 - 0,05	wenig kompressibel	feiner Sand	
0,05 - 0,1	kompressibel	trockene Pulver	kohäsiv
0,1 - 1	sehr kompressibel	feuchte Pulver	sehr kohäsiv

Des Weiteren kann mit Hilfe des Ordinatenabschnittes b_6 die Schüttdichte der unverfestigten, lockeren Packung $\rho_{b,0}$ mit Gleichung (108) bestimmt werden

$$\rho_{b,0} = \exp[b_6 + n \cdot \ln(1 + \sin \varphi_{st})]. \quad (108)$$

Für die Porosität der unverfestigten, lockeren Packung ε_0 ergibt sich damit (Gleichung (109))

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_{b,0}}{\rho_s}, \quad (109)$$

wobei ρ_s die reine Feststoffdichte des Partikels beschreibt.

Zur Charakterisierung der Fließfähigkeit eines Schüttgutes kann die Fließfunktion ff_c nach Jenike [149] mit Gleichung (110) bestimmt werden

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}. \quad (110)$$

Die Fließfunktion gibt das Verhältnis zwischen der Hauptspannung σ_1 und der einaxialen Druckfestigkeit σ_c an und erlaubt so eine quantitative Aussage über die Schüttgutfließfähigkeit zu treffen.

Um die mikromechanischen Kontakteigenschaften aus den Scherversuchen zurück zu rechnen kann ein reverser Mikro-Makro-Übergang angewendet werden. Daraus lässt sich unter anderem die charakteristische Haftkraft des unverfestigten Kontaktes F_{H0} mit Gleichung (111) zurückrechnen

$$F_{H0} = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \cdot \sigma_0 \cdot d_{50}^2. \quad (111)$$

Die Porosität ε_0 und die isostatische Zugfestigkeit σ_0 der unverfestigten, lockeren Schüttung wurden zuvor mit Gleichung (109) und (105) ermittelt. Unter diesen Voraussetzungen kann mittels des inneren Reibungswinkels φ_i und des stationären Reibungswinkels φ_{st} (siehe Gleichung (104)) der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ eines charakteristischen, abgeplatteten Partikelkontaktes bestimmt werden, siehe Gleichung (112)

$$\kappa = \frac{\tan \varphi_{st}}{\tan \varphi_i} - 1. \quad (112)$$

Der innere Reibungswinkel φ_i ist definiert als der Steigungswinkel beim beginnenden Fließen. Dieser kann jedoch entlang des Fließortes variieren, da in der Regel ein Fließort gekrümmt ist. Folglich wird der innere Reibungswinkel durch den Anstiegswinkel des linearisierten Fließortes ersetzt [150].

Mit dem elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem Kontaktflächenkoeffizient κ_A lässt sich der plastische Repulsionskoeffizient κ_p mit Gleichung (113) abschätzen

$$\kappa_p = \frac{\kappa}{1 + \kappa} \cdot \kappa_A. \quad (113)$$

Um die Haftkraftfunktion eines adhäsiven Kugel-Kugel-Kontaktes für die Auswertung der Scherversuche zu verwenden wird die vereinfachte, linearisierte Haftkraftgleichung aus [4], siehe Gleichung (29), verwendet. Diese beschreibt die wirkenden Kräfte zwischen den Partikeln der Packung in Abhängigkeit von der größten Hauptspannung σ_1 .

Nach der Ermittlung der Stoffparameter lässt sich die Bewertung des Schüttgutes auf Basis der Daten in Tabelle 11 treffen. Hier am Beispiel eines konstanten inneren Reibungswinkels $\varphi_i = 30^\circ$.

Tabelle 11: Bewertung des Fließverhaltens für einen konstanten inneren Reibungswinkel $\varphi_i = 30^\circ$ [4].

<i>Fließfunktion</i> f_f^c	<i>Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ</i>	<i>Stationärer Reibungswinkel</i> $\varphi_{st} [^\circ]$	<i>Bewertung</i>	<i>Beispiele</i>
100 - 10	0,01 - 0,11	30,3 - 33	frei fließend	trockener Feinsand
10 - 4	0,11 - 0,3	33 - 37	leicht fließend	feuchter Feinsand
4 - 2	0,3 - 0,77	37 - 46	kohäsiv	trockene Pulver
2 - 1	0,77 - ∞	46 - 90	sehr kohäsiv	feuchte Pulver
< 1	∞	-	nicht fließend, verhärtet	feuchte Pulver, hydratisierter Zement

Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, wird die nichtlineare elastische Tangentialkraft von der Coulomb-Reibungsgrenze beschränkt. In der makroskopischen Betrachtungsweise kann diese als Grenzspannungsfunktion beschrieben werden. Die Reibungsgrenze $F_{T,C,H}$ wird mit dem inneren Reibungskoeffizienten μ_i nach Gleichung (34) ausgedrückt. μ_i kann mittels des inneren Reibungswinkels φ_i nach Gleichung (114) abgeschätzt werden

$$\mu_i = \tan \varphi_i. \quad (114)$$

Die Coulomb Reibungsgrenze der Tangentialkraft kann nicht überschritten werden und verläuft oberhalb des kritischen Verschiebeweges $\delta_{C,H}$ konstant.

Um eine lineare Gleichung (115) für den stationären Fließort zu erreichen, wird ein analytischer Mikro-Makro-Übergang der Kontaktkräfte in Spannungen angewandt [4, 148]

$$\tau = \tan \varphi_i \cdot (1 + \kappa) \cdot (\sigma + \sigma_0) = \tan \varphi_{st} \cdot (\sigma + \sigma_0). \quad (115)$$

Für den inneren φ_i und stationären Reibungswinkel φ_{st} ergibt sich damit folgender theoretischer Zusammenhang (Gleichung (116))

$$\tan \varphi_{st} = (1 + \kappa) \cdot \tan \varphi_i. \quad (116)$$

Je mehr beide Winkel voneinander abweichen desto adhäsiver/kohäsiver verhält sich das Schüttgut. Handelt es sich um ein leicht fließfähiges Produkt sind beide Winkel nahezu gleich $\varphi_i \approx \varphi_{St}$. In diesem Fall läuft der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient gegen null ($\kappa \rightarrow 0$), was ein sehr steifes Kontaktverhalten zur Folge hat.

6 Ermittlung der mikromechanischen Stoffeigenschaften

Im nun folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Einzelpartikel- und Partikelpackungsversuche dargestellt und diskutiert. Dabei werden die Methoden untereinander verglichen und ein Zusammenhang zwischen den Methoden erläutert. Die Messgrenzen, Vor- sowie Nachteile der jeweiligen Methoden sind in Anhang G dargestellt. Während in Kapitel 6.1 die Resultate der Einzelpartikelversuche mit der Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und Druckversuchsapparatur vorgestellt werden, enthält Kapitel 6.2 die Ergebnisse der Ringscherversuche.

Um die Einzelpartikelversuche mit den Partikelschüttungsversuchen vergleichen zu können, wurden alle Messungen mit demselben Spannungsniveau vermessen. Die Scherversuche wurden, wie in 3.2.5 beschrieben, mit vier unterschiedlichen Vorverfestigungsspannungen durchgeführt ($\sigma = 2, 4, 8, 16$ kPa). Dadurch ergibt sich aus den Scherversuchen eine maximale Normalspannung von $\sigma_1 = 3,5$ kPa bis 40 kPa. Zur Bestimmung des Makro-Mikro-Überganges wird die entsprechende Normalkraft, die bei den Einzelpartikelversuchen eingesetzt werden muss, mit Gleichung (117) berechnet [4, 50, 85]

$$F_N \approx \sigma_1 \cdot d_{50}^2. \quad (117)$$

Um also zum Beispiel die mikromechanischen Kontakteigenschaften von Partikeln mit einem Durchmesser von $d_{50} = 17,30 \mu\text{m}$ in einem Spannungsbereich von $\sigma_1 = 3,5$ kPa bis 40 kPa zu bestimmen, muss eine Normalkraft von $F_N = 0,60 \mu\text{N}$ bis $4,79 \mu\text{N}$ angelegt werden. In Tabelle 12 sind die Normallasten F_N für die Partikelgrößen bei den Einzelpartikelversuchen dargestellt. Für alle Experimente wurde die Normalspannung $\sigma_1 = 2$ kPa ausgewählt.

Tabelle 12: Normalkraft F_N bezogen auf die Normalspannung σ_1 bei den verwendeten Partikelgrößen.

Normalspannung σ_1 [kPa]	Borsilikatglas $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$	Kalknatronglas $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$	Kalknatronglas $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$
	Normalkraft F_N [μN]		
2	0,60	161,65	526,75
4	1,20	323,30	1053,49
8	2,39	646,61	2106,99
16	4,80	1293,22	4213,98

6.1 Beschreibung der Einzelpartikel

Für die Einzelpartikelversuche wurden lediglich die Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) und die Kalknatronglaspartikel ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) verwendet. Aufgrund des Abriebs und aus der Produktion stammenden Glasverunreinigungen wurden die Kalknatronglaspartikel mit dem Durchmesser $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ ausschließlich für die Partikelpackungsversuche verwendet.

6.1.1 Direkte Haftkraftmessung mittels Rasterkraftmikroskopie

Alle Versuche zur direkten Bestimmung der Haftkraft F_{H0} mittels AFM-Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von $23,4 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $15,9 \pm 0,7 \%$ durchgeführt. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, wurde auf das Ende eines Cantilevers, welcher als Kraftsensor verwendet wird, ein mikroskaliges Glaspartikel geklebt. Der verwendete NSC35/tipless/A1BS spitzenlose Cantilever der Schaefer Technology GmbH wurde mittels des fokussierten Ionenstrahls (FIB) auf eine Länge von $90 \mu\text{m}$ geschnitten. Die Bestimmung der Federkonstanten des Cantilevers wurde mit der Methode des thermischen Rauschens [151] durchgeführt und ergab einen Wert von $8 - 16 \text{ N/m}$.

Die direkten Haftkraftmessungen mittels AFM wurden mit den monodispersen Borsilikatglaspartikeln ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) durchgeführt. Dabei wurden die Haftkräfte zwischen einem Partikel und einer Wand durch Aufzeichnung einer Normalkraft-Weg-Kurve gemessen. Als Wand kam ein Glasobjektträger aus Kalknatronglas (Dicke: $1,0 \text{ mm}$) zum Einsatz. Um das Partikel an dem Cantilever zu befestigen, wurde ein Zweikomponentenepoxidkleber (Araldite) verwendet. Die Partikel und Glaswände wurden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, hydrophilisiert, silanisiert sowie Titandioxid-beschichtet und vermessen. Insgesamt wurden pro Modifikation 300 Messungen durchgeführt. Dafür wurde an 10×10 Punkten jeweils dreimal in einem Bereich von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}^2$ gemessen. Die Geschwindigkeit der Belastung und Entlastung war konstant $1 \mu\text{m/s}$. Wie in Tabelle 12 dargestellt, erfolgte die Beanspruchung der Partikel mit einer Normallast von $F_N = 0,60 \mu\text{N}$ auf der Glasoberfläche. Abbildung 54 zeigt beispielhaft eine aufgezeichnete Normalkraft-Weg-Kurve eines unmodifizierten Glaspartikels und einer Glaswand. Die blaue Kurve zeigt zunächst die Annäherung des Cantilevers mit dem fixierten Partikel, bis es am Ursprung zum ‚jump-in‘ durch die charakteristische Haftkraft F_{H0} kommt. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, wirkt an dieser Stelle ausschließlich die Adhäsionskraft auf den Kontakt. Im Anschluss wird der Kontakt bis zur vorgegebenen maximalen Normalkraft F_N belastet. Für die AFM-

Messungen ergab sich so eine mittlere Belastung von $F_N = 0,57 \pm 0,09 \mu\text{N}$. Im Anschluss wird der Kontakt entlastet, siehe rote Kurve. Beim Versagen des Kontaktes, also wenn die Haftkräfte nicht mehr ausreichen um den Kontakt zusammenzuhalten, kommt es zur Ablösung und der Cantilever springt in seine Ausgangsposition zurück.

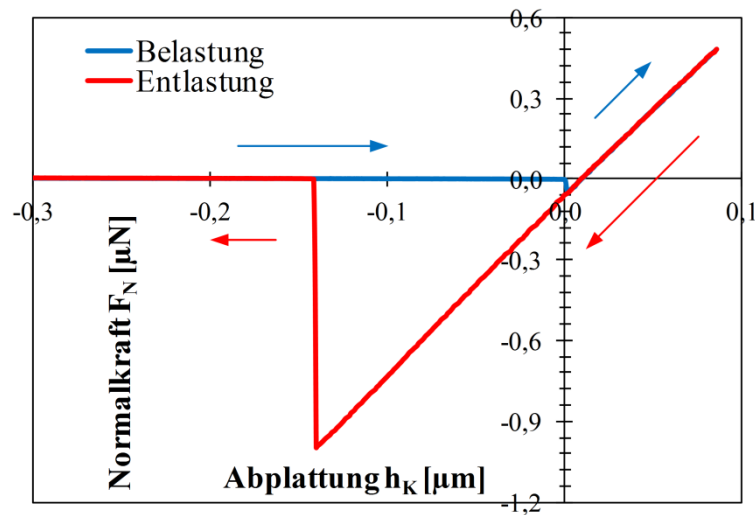


Abbildung 54: Beispiel einer Normalkraft-Weg-Kurve zur Haftkraftmessung eines unmodifizierten Glaspartikels mit einer Glasoberfläche mittels AFM.

Abbildung 55 zeigt die erhaltenen mittleren Haftkräfte aus den AFM-Messungen. Die höchste Adhäsionskraft konnte für den hydrophilen Kontakt gemessen werden. Er beträgt $1,93 \mu\text{N}$ mit einer Standardabweichung von $0,34 \mu\text{N}$. Der Grund dafür basiert auf der großen Zahl an verfügbaren polaren OH-Gruppen, die während der Reinigung mit Peroxymonoschwefelsäure an den Oberflächen des Partikels und des Glasplättchens zugänglich gemacht sowie angelagert werden. Bei Messungen unter Umgebungsatmosphäre kommt es dabei schlagartig zur Bildung eines dünnen Wasserfilms auf den hydrophilen Partikeloberflächen, da hier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen gebildet werden können. Das bedeutet, dass die Freilegung und Anlagerung der Hydroxylgruppen auf den Glasoberflächen eine Erhöhung der Anziehungskräfte zur Folge hat. Mit zunehmender Unpolarität der Silangruppen steigt die Hydrophobizität des Kontaktes an, was zu einer Abnahme der gemessenen Haftkraft führt. Die hohe Standardabweichung des hydrophilen Kontaktes resultiert durch die Umgebungsatmosphäre während der Messungen. Im Gegensatz dazu folgt eine erhöhte Standardabweichung der unmodifizierten Proben durch die Produktion der Glaspartikel. So ist zum Beispiel Abrieb an den Oberflächen angelagert, der bei jeder Messung zu unterschiedlich großen Kontaktflächen und damit auch

differierenden Haftkräften führt. Im Vergleich zwischen den Silanen zeigt die CDMPS-beschichtete Probe aufgrund der Hydrophilie die höchste Haftkraft. Die Fluoralkylsilane hingegen besitzen die niedrigste Haftkraft mit $F_{H0,FPTS} = 0,11 \mu\text{N}$ und $F_{H0,PFOTES} = 0,16 \mu\text{N}$. Damit konnte im Vergleich mit den Kontaktwinkelmessungen aus Kapitel 4.1.2 (Abbildung 42) bewiesen werden, dass die Beschichtungen mit FPTS und PFOTES das hydrophobste Kontaktverhalten mit der niedrigsten Adhäsionskraft aufweisen.

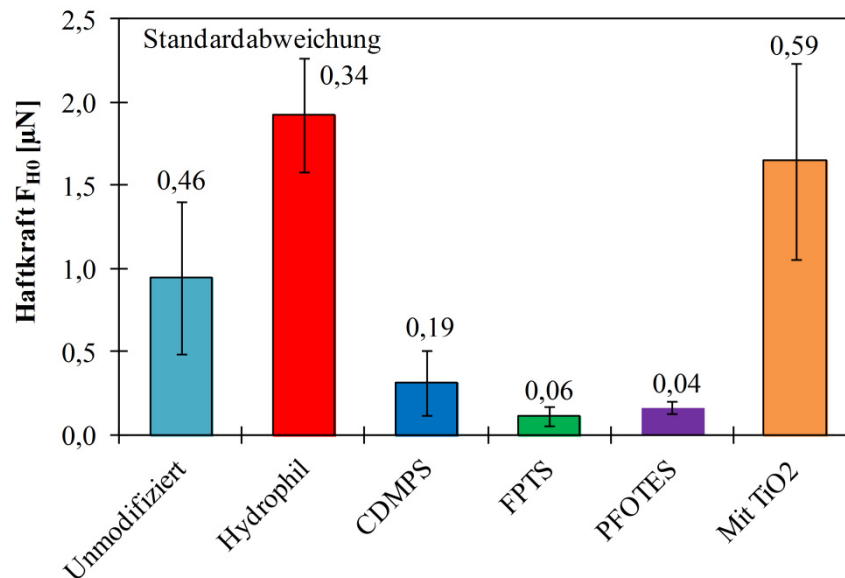


Abbildung 55: Ergebnisse der Haftkraftmessung F_{H0} für unmodifizierte und modifizierte Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) mittels AFM.

Im Gegensatz zu den hydrophilen und hydrophoben Modifikationen konnte für die Titandioxid-beschichteten Glaspartikel und Glaswände eine Haftkraft von $F_{H0,TiO_2} = 1,65 \mu\text{N} \pm 0,59 \mu\text{N}$ gemessen werden. Aufgrund der Modifikation mit dem weichen Titandioxid kommt es zur Ausbildung einer größeren Kontaktfläche durch plastische Deformation, was eine erhöhte Haftkraft F_{H0} zur Folge hat. Die hohe Standardabweichung folgt durch die Formierung der Beschichtung auf der Oberfläche mit einer Oberflächenrauigkeit von $2,30 \pm 1,31 \text{ nm}$. Durch diese Rauigkeit kann es bei unterschiedlichen Bereichen des Kontaktes zu Abweichungen in den Messergebnissen kommen.

6.1.2 Ermittlung der Stoffeigenschaften mittels Nanoindentation

Wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, beruhen die Haftkraftmessungen mittels AFM auf Federbalkenmessungen, die durch die angebrachte Partikelmasse limitiert sind. Wenn das zu vermessende Partikel zu groß ist, besitzt das AFM nicht genügend Hubkraft (Piezo) um dieses von der Oberfläche zu lösen. Je nach Nanoindentationsaufbau ist es jedoch möglich mit einem Nanoindenter direkt die Haftkraft zu bestimmen. Aufgrund des größeren Stellweges des Piezokristalls wurde ein Asylum MFP3D Standard Nanoindenter von Asylum Research für die direkten Adhäsionsmessungen verwendet. Gemessen wurden die Haftkräfte, die sich zwischen einem Partikel und einer Glaswand bei Einwirken einer Normallast (Tabelle 12) für die Kalknatronglaspartikel mit einem mittleren Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ ergeben. Neben den unmodifizierten Partikeln wurden die Modifikationen hydrophil, PFOTES- und Titandioxid-beschichtet vermessen. Die Aufzeichnung der Normalkraft-Weg-Kurven zur modellbasierten Auswertung der mikromechanischen Kontakteigenschaften erfolgte mit einem TriboIndenter der Firma Hysitron Inc. Die Messungen erfolgten hierfür mittels der Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) mit allen vorgestellten Modifikationen und Beschichtungen, sowohl für Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Kontakte.

Die Präparation der Partikel an die Diamantspitze erfolgte hierbei wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Um die Reaktivität der funktionalisierten Oberflächen zu gewährleisten, erfolgte die Modifikation immer kurz vor der Messung. Das heißt das Partikel wurde zunächst an die Spitze geklebt und im Anschluss gereinigt. Während die Titandioxidbeschichtung, wie in Kapitel 4.1.3 erläutert wurde, erfolgte, musste der Reinigungsschritt zur Hydrophilierung der Glasoberflächen angepasst werden. Aufgrund der organischen Basis des Klebstoffes konnte keine Peroxymonoschwefelsäure zur Reinigung verwendet werden. Für die Anlagerung der Hydroxylgruppen an den Glasoberflächen wurde als Ersatz Sauerstoffplasma angewandt. Die Proben wurden dafür 10 min im Plasma (Plasma PrepIITM, SPI Supplies) gereinigt.

Wie experimentelle Auswertungen gezeigt haben, sind die mikromechanischen Kontakteigenschaften in der Kontaktzone von dem ausgebildeten Kontaktkreisradius r_K abhängig, der wiederum von der jeweiligen Abplattung h_K gebildet wird [116]. Indem der Kontaktkreisradius während der Messungen konstant gehalten wird kann nachgewiesen werden, ob das Kontaktverhalten zudem von anderen Parametern wie der Normallast beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurden die Nanoindentationsversuche weggesteuert mit einer konstanten Abplattung $h_{K,max}$ durchgeführt.

6.1.2.1 Direkte Haftkraftbestimmung

Die Versuche zur direkten Bestimmung der Haftkraft F_{H0} mittels Nanoindentation wurden bei einer Umgebungstemperatur von $25,2 \pm 0,1$ °C und einer relativen Luftfeuchte von $21,6 \pm 2,4$ % durchgeführt. Entgegen den Haftkraftmessungen mit einem AFM ist es nicht möglich ein Partikel der Größe $d > 200$ µm an einen Cantilever zu kleben. Das Gewicht des Partikels würde den Federbalken schon vor der Belastung verbiegen/auslenken, was wiederum die Messergebnisse negativ beeinflusst. Der verwendete Nanoindenter MFP3D Standard Nanoindenter verfügt über ein Nanoindentersystem mit integriertem AFM-Messsystem. Die Diamantspitze ist hierfür auf vier Federn gelagert. Die Verbiegung des sehr steifen, innen liegenden Cantilevers wird hierbei zur Bestimmung der Haftkraft verwendet. Während für Normalkraft-Weg-Aufzeichnungen eine Kavität in Form eines Loches in die Diamantspitze geschnitten werden muss, um die Auflagefläche des Partikels zu minimieren, kann dies hier aufgrund der Federlagerung vernachlässigt werden. Aus diesem Grund wurde, wie in Abbildung 56 a) dargestellt, lediglich die Spitze des Diamanten mit dem FIB abgeschnitten und im Anschluss das Partikel mit der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen kolloidalen Probentechnik unter Zuhilfenahme eines Klebetropfens (Zweikomponenten-Epoxid, Uhu, sofortfest) fixiert, siehe Abbildung 56 b). Der Durchmesser der Auflagefläche beträgt hierbei 95 µm.

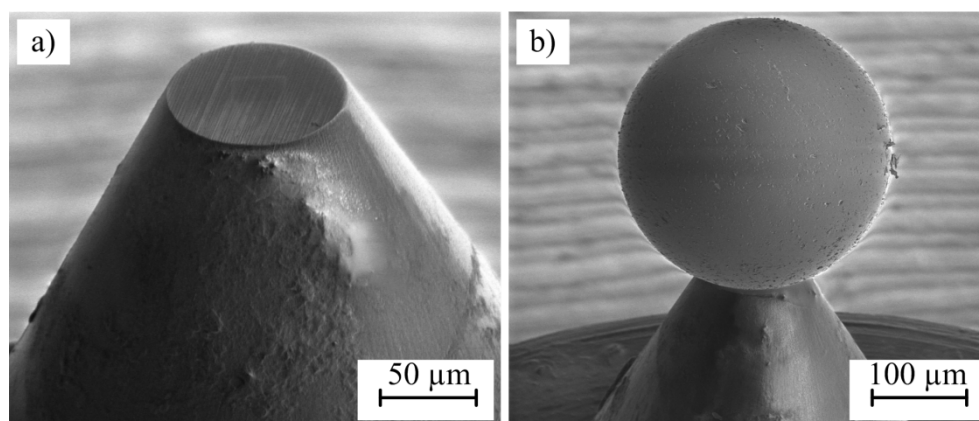


Abbildung 56: a) Mit FIB geschnittene Diamantspitze (Durchmesser Schnittfläche $d = 95$ µm), b) auf Spitze geklebtes Glaspartikel ($d_{3,50,3} = 284,30$ µm).

In einem Bereich von 10×10 mm² wurde pro Partikelgröße und Modifikation je 100mal die Haftkraft gemessen und der Mittelwert mit dazugehöriger Standardabweichung bestimmt. Die anzahlbezogenen Durchmesser entsprechen für die durchgeführten Haftkraftmessungen $d_{3,50,0} = 291,74 \pm 25,87$ µm und $d_{4,50,0} = 515,77 \pm 94,79$ µm. Mit einem

Triggerpunkt von 10 μN wurden die Partikel mit einer Normallast von 160 μN (Normallast mit Trigger: $170,40 \pm 2,15 \mu\text{N}$) für $d_{3,50,3}$ und 530 μN (Normallast mit Trigger: $537,57 \pm 1,65 \mu\text{N}$) für $d_{4,50,4}$ mit einer Geschwindigkeit von 160 $\mu\text{N/s}$ belastet. Dies entspricht für die kleineren Partikel einer Belastungszeit von 1 s und für die Größeren einer Zeit von 3 s.

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der direkten Haftkraftmessungen für beide Partikelgrößen mit den dazugehörigen Standardabweichungen dargestellt.

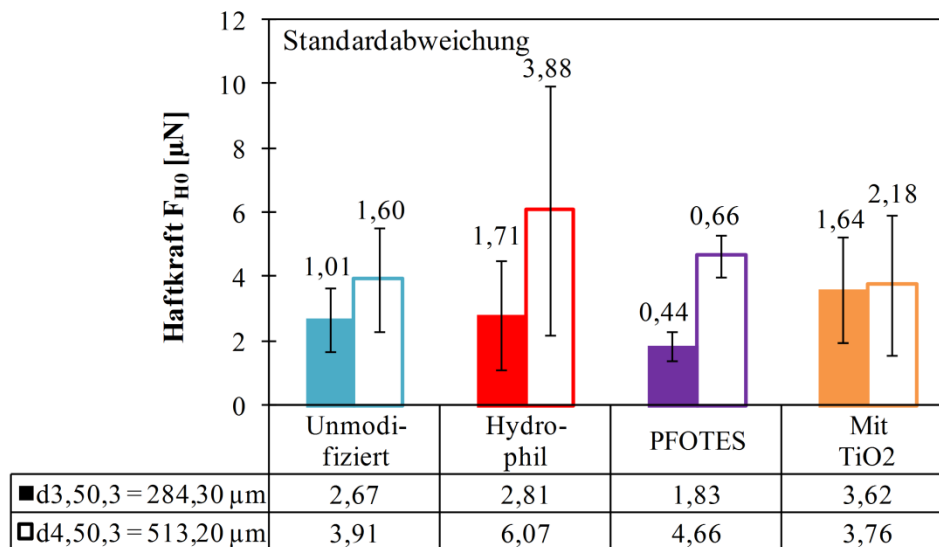


Abbildung 57: Ergebnisse der direkten Haftkraftmessung F_{H0} für unmodifizierte und modifizierte Kalknatronglaspartikel (linke Säule: $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$; rechte Säule: $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) mittels Nanoindentation.

Es fällt zunächst im Vergleich der kleineren Partikel auf, dass die TiO_2 -beschichteten Glaspartikel die höchste Haftkraft mit 3,62 μN aufweisen. Im Anschluss folgt, gleich den AFM-Ergebnissen, der hydrophile ($F_{H0} = 2,81 \mu\text{N}$) und der unmodifizierte Kontakt ($F_{H0} = 2,67 \mu\text{N}$). Die kleinste Haftkraft und damit den hydrophobsten Kontakt besitzen die PFOTES beschichteten Proben. Bei Betrachtung der Haftkrafteergebnisse der großen modifizierten Glaspartikel fällt auf, dass die gereinigten Partikel aufgrund ihrer hohen Polarität der Hydroxylgruppen mit $F_{H0} = 6,07 \mu\text{N}$ den adhäsivsten Kontakt aufweisen. Jedoch ist die Standardabweichung mit 3,88 μN sehr hoch, was darauf schließen lässt, dass während der Messungen die Reaktivität der Proben unterschiedlich stark variiert hat. Entgegen den kleineren Partikeln zeigen die PFOTES beschichteten Partikel die zweitstärkste Haftkraft mit $F_{H0} = 4,66 \mu\text{N}$. Anhand dieser Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass die verwendeten Silane im Bereich der eingepprägten Normallast von $F_N = 526,75 \mu\text{N}$ nicht mehr stabil sind. Es wirkt lediglich als eine weiche Schicht zwischen dem Glaspartikel und der Glaswand. Durch

diesen weichen Kontakt wird das Haftkraftpotential künstlich verstärkt. Für die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ heißt das, dass die Adhäsion ausschließlich von der Oberflächenrauigkeit der Partikel bestimmt wird. Im Vergleich der Haftkräfte mit den Partikelgrößen fällt auf, dass die Haftkräfte mit steigender Partikelgröße ebenso zunehmen. Der Grund hierfür liegt in dem steigenden Kontaktkreisradius, der sich durch die eingestellte Normalspannung ergibt. Alle Proben wurden, wie vorher beschrieben, mit 2 kPa Normalspannung belastet. Das bedeutet, unter Betrachtung der mittleren Partikelradien $r_{1,2}$ und der maximalen Abplattungen $h_{K,\text{max}}$, die sich aus den Normallasten bei der Beanspruchung ergeben, einen Kontaktkreisradius (Gleichung (61)) von $r_K(d_{3,50,0} = 291,74 \mu\text{m}) = 2,24 \pm 0,41 \mu\text{m}$ für die kleineren Glaspartikel und $r_K(d_{4,50,0} = 515,77 \mu\text{m}) = 3,72 \pm 0,93 \mu\text{m}$ für die Größeren. Je größer die abgeplattete Fläche während des Kontaktes also ist, umso größer wird auch die ausgeprägte charakteristische Haftkraft F_{H0} . Was jedoch auffällt, dass die Haftkraft zwischen den Titandioxid-beschichteten Partikeln fast gleich groß ist. Das lässt Rückschlüsse zu, dass die Titandioxidbeschichtung ab einer Partikelgröße von etwa 500 μm keinen signifikanten Einfluss auf die entstehende Haftkraft hat.

6.1.2.2 Stoffeigenschaften beim Partikel-Partikel-Kontakt

Die Partikel-Partikel Versuche wurden lediglich mit unmodifizierten Borsilikatglaspartikeln mit dem mittleren Durchmesser von $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Umgebungstemperatur betrug dabei $22,8 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer relativen Luftfeuchte von $29,6 \pm 0,4 \%$. Die Fixierung des Partikels an der Diamantspitze erfolgte wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Um Partikel-Partikel-Kontakte vermessen zu können wurden Borsilikatglaspartikel auf einen Glasobjektträger geklebt. Dafür wurde zuvor mittels eines Spincoaters ein Zweikomponentenepoxidkleber aufgebracht. Im Anschluss erfolgte dann das Darüberstreuen der Partikel mit einem Pinsel, um eine dichte Packung der Partikel zu verhindern. Die Messungen wurden weggesteuert mit einer Vorbelastungsrate von $1 \mu\text{N/s}$ durchgeführt. Die maximale Indentationstiefe wurde dabei auf 15 nm (Eindringtiefe mit Trigger: $15,01 \pm 0,28 \text{ nm}$) festgelegt. In einem Bereich von $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ erfolgte die Durchführung von 20 Messungen. In der folgenden Tabelle 13 sind die ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften aufgeführt.

Tabelle 13: Ermittelte mikromechanische Kontakteigenschaften von Borsilikatglaspartikeln ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) beim Partikel-Partikel-Kontakt mittels Nanoindentation.

<i>Mikromechanische Kontakteigenschaften</i>	<i>Unmodifiziertes Partikel</i>
Partikelgröße d [μm]	17,30
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [μN]	$5,49 \pm 5,39$
Effektiver Elastizitätsmodul E^* [GPa]	$83,59 \pm 37,14$
Plastischer Repulsionskoeffizient κ_P	$0,015 \pm 0,007$
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	$0,02 \pm 0,009$
Mikrofließdruck p_f am Fließpunkt [MPa]	$972,10 \pm 400,81$
el.-pl. Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$]	$10,83 \pm 4,54$
Effektive Oberflächenenergie σ_{sls} [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	$1,62 \pm 0,02$
Effektive Hamaker-Konstante $C_{H,sls} \cdot 10^{-20}$ [J]	$1,96 \pm 0,019$

Beim Partikel-Partikel Versuch kommt es nach der Annäherung und durch die Nahwirkung der Haftkraft F_{H0} zu einem unmittelbaren Partikel-Partikel-Kontakt und einer repulsiven Antwort. Diese zunächst rein elastische Antwort setzt sich aus gleichgroßen Anteilen einer unmittelbaren Kontaktstauchung sowie einer Oberflächenverzerrung und Querdehnung der kontaktierenden Partner außerhalb der Kontaktzone zusammen. Aus diesem Zusammenhang lässt sich der entstehende elastische Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ aus Gleichung (61) ableiten (Gleichung (118))

$$r_{K,el} = \sqrt{r_{1,2} \cdot h_{K,Y}} \quad (118)$$

Er ergibt sich aus dem mittleren Partikelradius $r_{1,2}$ und der Abplattung am Fließpunkt $h_{K,Y}$. Für die durchgeführten Experimente ergibt sich ein elastischer Kontaktkreisradius von $r_{K,el} = 163,16 \pm 19,96 \text{ nm}$.

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse des Normalkraft-Weg-Verhaltens dargestellt. Beispielhaft wird hierfür eine der 20 Messungen gezeigt. Bei einer Maximalkraft $F_{N,max}$ von $54 \mu\text{N}$ zeigt der unmodifizierte Partikel-Partikel-Kontakt eine maximale Abplattung von $h_{K,max} = 14,57 \text{ nm}$. Die vergrößerte Ansicht in Abbildung 58 stellt den Schnittpunkt der Entlastungskurve mit der Abszisse dar. Dieser Schnittpunkt charakterisiert, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$. Die ermittelte mittlere plastische Deformation beträgt für den Partikel-Partikel-Kontakt $h_{K,pl} = 1,51 \pm 0,51 \text{ nm}$.

In der folgenden Abbildung 59 ist die elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ vom Bilden des Kontaktes bis zum Erreichen des Fließpunktes $F_{N,Y}$ ($h_K = 0 \rightarrow h_{K,Y}$) dargestellt. Die Kontaktsteifigkeit ist dabei über die Normalkraft F_N aufgetragen.

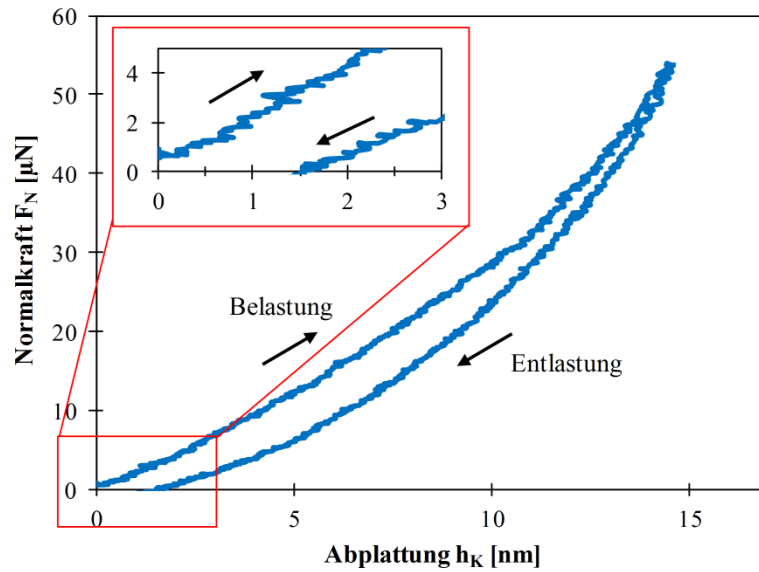


Abbildung 58: Beispiel eines Normalkraft-Weg Verhaltens des Partikel-Partikel-Kontaktes bei der Nanoindentation; vergrößerte Ansicht: Schnittpunkt der Entlastungskurve mit der Abszisse, welcher den Bereich der rückbleibenden plastischen Deformation beschreibt.

Wird lediglich die Kontaktsteifigkeit als Sekantensteifigkeit am Fließpunkt angegeben, so kann diese mit Gleichung (76) umgesetzt werden. In der vorliegenden Untersuchung soll jedoch $k_{N,el}$ vom Beginn der Belastung an gezeigt werden. Dafür wird Gleichung (119) verwendet

$$k_{N,el} = E^* \cdot \sqrt{r_{1,2} \cdot h_K} \quad (119)$$

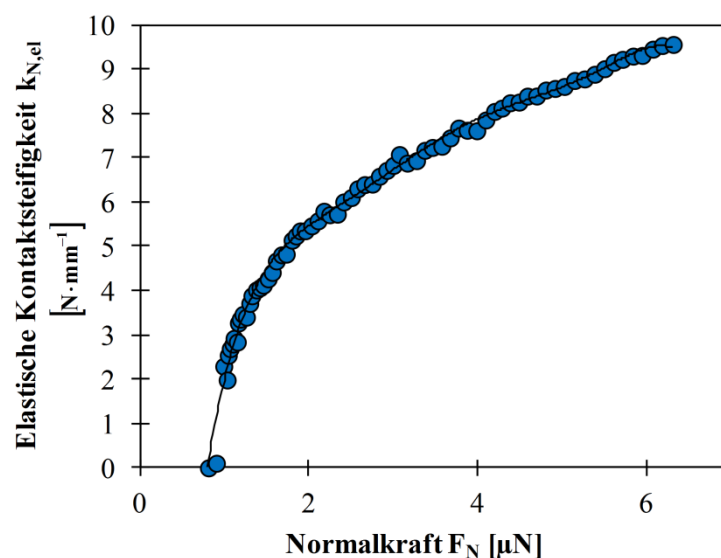


Abbildung 59: Elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ über die Normalkraft F_N vom Kontakt bis zum Fließpunkt.

Mit dem mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$ und dem ermittelten effektiven Elastizitätsmodul E^* (siehe Tabelle 13) wurde die jeweilige elastische Steifigkeit für die Abplattung ermittelt. Aufgrund des Triggerpunktes der Apparatur ist es erst ab einer Normalkraft von $F_N = 0,8 \mu\text{N}$ möglich, eine elastische Kontaktsteifigkeit zu ermitteln. Die elastische Kontaktsteifigkeit steigt hierbei nichtlinear bis zum Erreichen des Fließpunktes bei $F_{N,Y} = 39,04 \mu\text{N}$ an.

Anhand der mittleren Krümmungsradien $r_{1,2}$ und der entsprechenden Abplattung am Fließpunkt $h_{K,Y}$ wurden, wie zuvor beschrieben, für die jeweiligen effektiven Elastizitätsmodule E^* die dazugehörigen elastischen Kontaktradien $r_{K,el}$ (Gleichung (118)) für jede der 20 Messungen ermittelt und grafisch dargestellt, siehe Abbildung 60. Die Ergebnisse wurden dafür der Größe nach geordnet. Somit können die einzelnen effektiven Elastizitätsmodule in Abhängigkeit des steigenden elastischen Kontaktkreisradius miteinander verglichen werden. Die rote Gerade zeigt den errechneten Mittelwert von $E^* = 83,59 \text{ GPa}$. Bestimmt man den Elastizitätsmodul mithilfe der Querkontraktionszahl nach Gleichung (74) (Querkontraktionszahl Glas: $\nu = 0,25$ [152]), erhält man $E = 39,18 \text{ GPa}$. In der Literatur wird Borsilikatglas mit etwa $60 - 70 \text{ GPa}$ angegeben [153]. Da der effektive Elastizitätsmodul E^* mit steigendem elastischen Kontaktkreisradius sinkt und der ermittelte Elastizitätsmodul E unter dem Literaturwert liegt, kann auf ein zunehmendes weiches Kontaktverhalten geschlossen werden. Die blaue Gerade dient hierbei lediglich der Veranschaulichung der abnehmenden Steifigkeit.

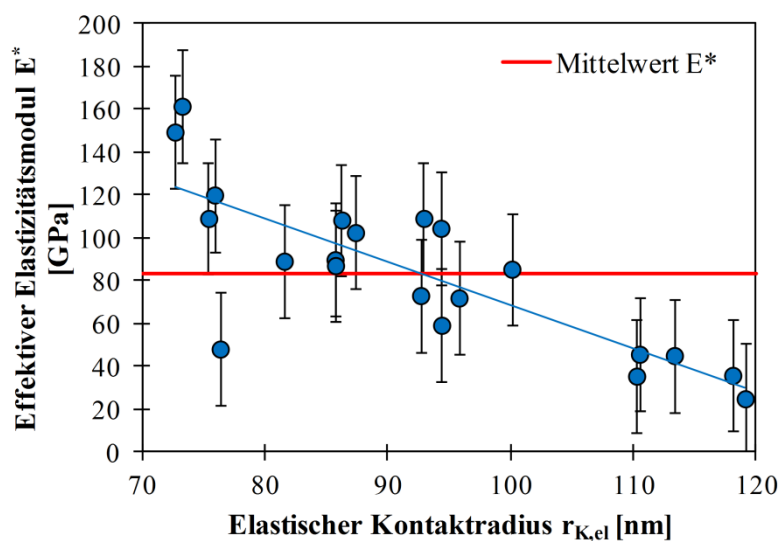


Abbildung 60: Effektiver Elastizitätsmodul E^* über dem elastischen Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ für den unmodifizierten Partikel-Partikel-Kontakt.

Mittels Gleichung (78) wurde anhand des Ordinatenabschnitts der elastisch-plastischen Fließgrenze die charakteristische Haftkraft des unverfestigten Kontaktes am Fließpunkt ($F_{N,Y}$) für ein Borsilikatglaspartikel bestimmt. Dabei ergab sich eine Haftkraft von $F_{H0} = 5,49 \pm 5,39 \mu\text{N}$. Der hohe Wert der Standardabweichung ist mit dem unterschiedlichen Kontaktverhalten der Partikel begründet. Aufgrund der weggesteuerten Durchführung schwankten die Werte der Normalkraft von $F_N = 54,00 - 212,44 \mu\text{N}$. Das hat zur Folge, dass, wie vorher beschrieben, die Kontaktfläche unterschiedlich groß ausgebildet wird, was wiederum direkt mit der Höhe der wirkenden Haftkraft korreliert. Um die Haftkraftverstärkung beurteilen zu können, wird das Verhältnis aus Haftkraft zu Gewichtskraft (F_{H0}/F_G) gebildet. Bei einem Partikel mit dem Durchmesser $d = 17,30 \mu\text{m}$ und einer Feststoffdichte von $\rho_s = 2520 \text{ kg/m}^3$ folgt eine Gewichtskraft von $F_G = 0,067 \text{ ng}$. In das Verhältnis eingesetzt ergibt sich $F_{H0}/F_G = 8,18 \cdot 10^8$. Verglichen mit Tabelle 1 kann das Verhalten als sehr adhäsiv beurteilt werden. Um hingegen das Kontaktverhalten zu bewerten, wird der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ bestimmt (siehe Tabelle 13). Im Vergleich mit Tabelle 3 kann für den Partikel-Partikel-Kontakt zwischen Borsilikatglaspartikeln auf vergleichsweise steifes Kontaktverhalten geschlossen werden. Mittels der lastabhängigen Haftkraft und dem Kontaktverfestigungskoeffizienten kann im Anschluss die lastabhängige lineare Haftkraft-Funktion $F_H(F_N)$ mit Gleichung (29) berechnet werden. Die erhaltene Funktion ist in Abbildung 61 dargestellt.

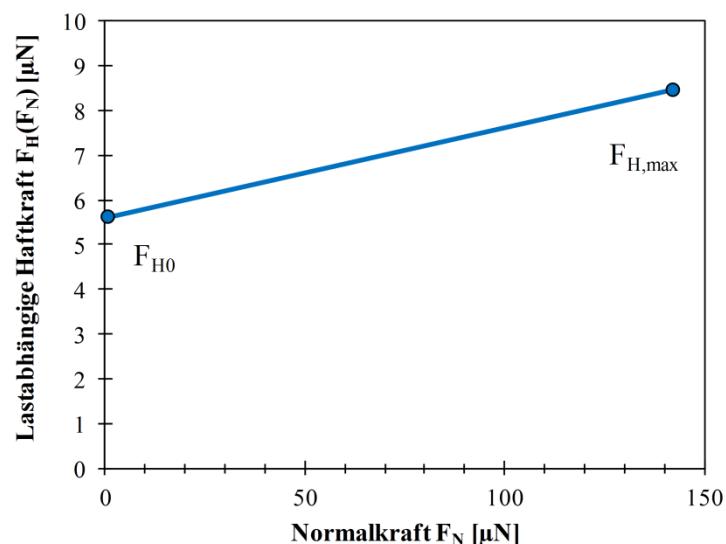


Abbildung 61: Lastabhängige Haftkraft $F_H(F_N)$ über der Normalkraft F_N des unmodifizierten Partikel-Partikel-Kontaktes bei der Nanoindentation.

Das es sich um einen sehr adhäsiven Partikel-Partikel-Kontakt handelt wird ebenso in dieser Abbildung deutlich. Mit steigender Normalkraft F_N steigt die lastabhängige Haftkraft $F_H(F_N)$ an. Die Haftkraft beginnt bei $F_N = 0 \mu\text{N}$ und dem Kontaktverfestigungskoeffizient κ , die ab dem Kontakt ohne Kontaktdeformation wirken, mit $F_H = (1 + \kappa) \cdot F_{H0} = 5,60 \mu\text{N}$ durch die wirkende charakteristische Haftkraft F_{H0} . Mit zunehmender Normalkraft F_N steigt die Haftkraft dann ebenfalls an, bis sie bei $F_{N,\text{max}}$ das Maximum von $F_{H,\text{max}} = 8,45 \mu\text{N}$ erreicht.

Der Radius der gesamt erzeugten Kontaktfläche ist ebenso abhängig von der aufgetragenen Normalkraft $r_K(F_N)$ (Gleichung (61)). So zeigt sich in Abbildung 62 die Zunahme des Kontaktkreisradius mit steigender Belastung.

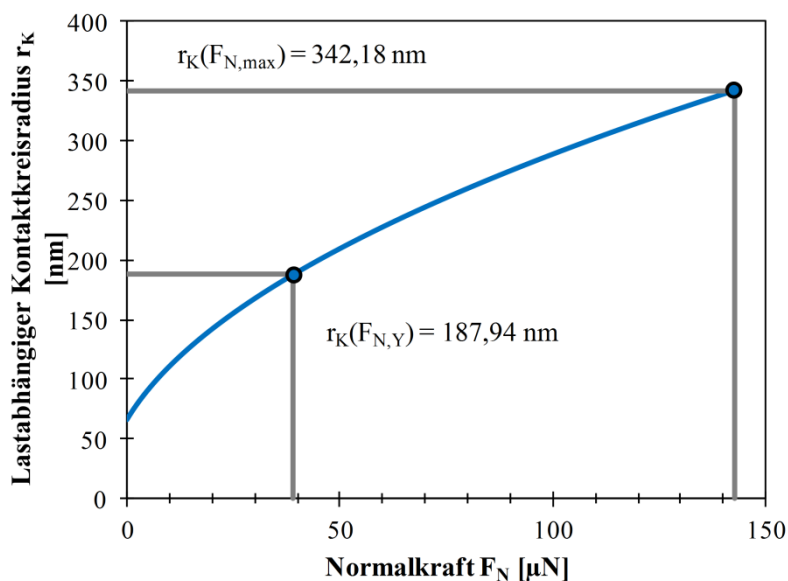


Abbildung 62: Lastabhängiger Kontaktkreisradius r_K des Partikel-Partikel-Kontaktes.

Theoretisch kann ein linear elastisches Verhalten des Kontaktes bei einer langsamen Indentation erwartet werden. Allerdings wird durch das Zusammenpressen der beiden Kontaktpartner ein zusätzlicher Beitrag zur Haftkraft erzeugt, da die inneren Kontaktdrücke bis zu einigen hundert MPa betragen können. Da zu Beginn der Belastung ausschließlich die eingepreßte Haftkraft F_{H0} wirkt, beträgt der Kontaktkreisradius ohne den Einfluss der Normalkraft $r_K(F_{H0}) = 65,95 \text{ nm}$. Mit zunehmender Normalkraft überwiegt diese und der Kontaktkreisradius steigt bis auf $r_K(F_{N,\text{max}}) = 342,18 \text{ nm}$ an.

Mit den gewonnenen Ergebnissen werden im Anschluss die wirksame Oberflächenenergie σ_{sls} und die daraus folgende effektive Hamakerkonstante $C_{H,\text{sls}}$ mit den Gleichungen (82) und (83) bestimmt. Laut Tomas [4] liegt die Oberflächenspannung σ_{sls} zwischen $0,25 - 50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Berechnungen ergaben für die Borsilikatglaspartikel eine

wirksame Oberflächenenergie von $1,62 \pm 0,02 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Die effektive Hamakerkonstante hingegen stellt eine physikalische Größe dar, die die Kräfte zwischen zwei Teilchen, zwischen denen van der Waals-Kräfte wirken, angibt. In der Literatur existieren für Glaspartikel effektive Hamakerkonstanten $C_{H,sls}$ mit Werten zwischen $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ und $1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ [4, 40, 154, 155, 156]. Der erhaltene Wert aus den Experimenten beträgt $C_{H,sls} = 1,96 \pm 0,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Er liegt damit genau im Bereich der angegebenen Literaturwerte.

6.1.2.3 Stoffeigenschaften beim Partikel-Wand-Kontakt

Für die Partikel-Wand-Nanoindentationsversuche wurden ebenso, wie im Kapitel davor, Borsilikatglaspartikel mit einem mittleren Durchmesser von $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$ verwendet. Als Glaswand wurden Objektträger aus Kalknatronglas mit einer Stärke von 1 mm verwendet. Die Kontaktpartner wurden sowohl unmodifiziert wie auch modifiziert vermessen. Die Umgebungstemperatur und relative Luftfeuchte dieser Experimente entsprach den angegebenen Werten aus 6.1.2.2. Die Durchführung erfolgte weggesteuert bis zu einer Eindringtiefe von 32 nm mit einer Vorbelastung von $1 \mu\text{N}$. In einem Bereich von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ wurden jeweils 50 Messungen dreimal durchgeführt. Aus den 150 Messungen pro Modifizierung wurden im Anschluss die Mittelwerte mit den jeweiligen Standardabweichungen gebildet. Bei der gewählten maximalen Abplattung $h_K = 32 \text{ nm}$ und dem mittleren Partikelradius $r_{1,2}$, der bei einem Partikel-Wand-Kontakt mit dem Radius r_1 gleichzusetzen ist, ergibt sich nach Gleichung (61) ein maximaler Kontaktkreisradius von $r_{K,max} = 526,11 \text{ nm}$.

In Tabelle 14 sind die ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften für die unmodifizierten und modifizierten Kontakte zusammengefasst dargestellt.

Bei Betrachtung des Normalkraft-Abplattungs-Verhaltens in Abbildung 63 fällt auf, dass sich die eingepprägten Normallasten signifikant zwischen den Modifikationen unterscheiden. Hierfür wurden jeweils die mittleren Kurven für jede Modifikation ermittelt und grafisch dargestellt. Während für den unmodifizierten Partikel-Wand-Kontakt eine Normalkraft von $F_{N,unmod} = 735 \mu\text{N}$ nötig ist um die geforderten 32 nm Abplattung zu erreichen, benötigt man für den Titandioxid-beschichteten Kontakt lediglich $F_{N,TiO_2} = 48 \mu\text{N}$. Der hydrophile Kontakt weist die zweitgrößte eingepprägte Normalkraft gefolgt von den Silan modifizierten Kontakten auf.

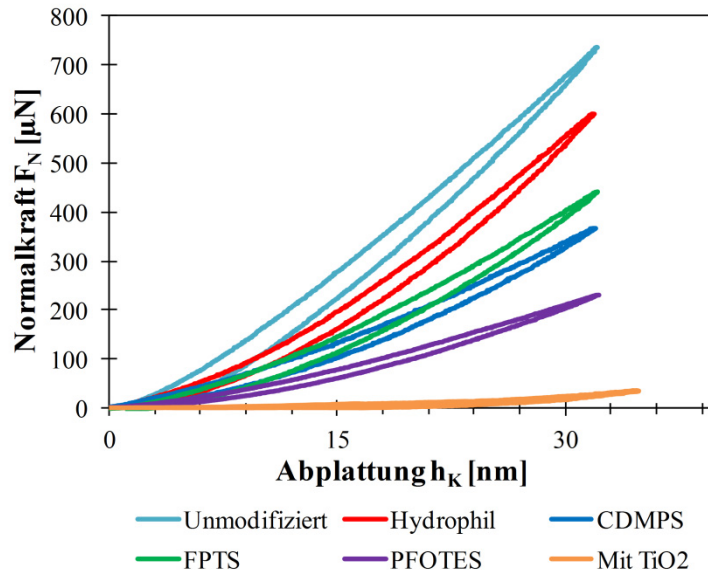


Abbildung 63: Normalkraft-Abplattung-Verhalten von unmodifizierten und modifizierten Borsilikatglaspartikeln ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) beim Partikel-Wand-Kontakt mittels Nanoindentation.

Der Grund hierfür liegt in den mikromechanischen Kontakteigenschaften, wie der Kontaktsteifigkeit k_N oder des Elastizitätsmoduls E der jeweiligen Modifikation. Betrachtet man die elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ (siehe Abbildung 64), so bestätigt sich die Annahme aus dem Normalkraft-Weg-Verhalten. Die elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ wurde hierfür mit Gleichung (119) vom Kontaktbeginn ($F_N = F_{H0}$, $h_K = 0$) bis zum Fließpunkt ($F_N = F_{N,Y}$, $h_K = h_{K,Y}$) ermittelt. Aufgrund des Triggerpunktes des Nanoindenters ist es auch hier, genauso wie bei den Partikel-Partikel-Versuchen, nicht möglich, die Kontaktsteifigkeit am Startpunkt zu ermitteln. Da die Auswertung unterschiedliche Fließpunkte für die Modifikationen ergab, besitzen die aufgezeigten Kontaktsteifigkeiten eine unterschiedliche Anzahl an Messpunkten. Jedoch zeigt sich für den unmodifizierten Partikel-Wand-Kontakt die größte elastische Kontaktsteifigkeit von $k_{N,el,unmod} = 40,75 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$. Im Anschluss daran folgen der hydrophile und die hydrophoben Kontakte. Die Silan beschichteten Proben zeigen aufgrund der Beschichtung ein deutlich weiches Kontaktverhalten. Die niedrigste Kontaktsteifigkeit und damit das weichste Verhalten zeigen die Titandioxid-beschichteten Partikel und Wände. Mit einer elastischen Kontaktsteifigkeit von $k_{N,el} = 2,52 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ entspricht das lediglich 6,15 % der Steifigkeit der unmodifizierten Partikel.

Tabelle 14: Ermittelte mikromechanische Kontakteigenschaften von unmodifizierten und modifizierten Borsilikatglaspartikeln ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) beim Partikel-Wand-Kontakt mittels Nanoindentation.

<i>Mikromechanische Kontakteigenschaften</i>	<i>Unmodifiziert</i>	<i>Hydrophil</i>	<i>CDMPS</i>	<i>FPTS</i>	<i>PFOTES</i>	<i>Mit TiO₂</i>
Partikelgröße d [μm]	17,30					
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [μN]	140,13 $\pm 40,62$	105,87 $\pm 23,16$	59,02 $\pm 11,20$	85,11 $\pm 15,48$	101,97 $\pm 26,81$	60,52 $\pm 36,02$
Effektiver Elastizitätsmodul E^* [GPa]	238,05 $\pm 23,89$	190,45 $\pm 21,74$	177,91 $\pm 42,13$	112,36 $\pm 23,61$	62,61 $\pm 15,23$	20,95 $\pm 15,98$
Elastizitätsmodul E [GPa]	111,59 $\pm 23,58$	89,27 $\pm 20,36$	83,40 $\pm 41,09$	52,67 $\pm 22,46$	29,35 $\pm 10,73$	9,82 $\pm 7,49$
Plastischer Repulsionskoeffizient κ_p	0,06 $\pm 0,01$	0,21 $\pm 0,14$	0,21 $\pm 0,10$	0,26 $\pm 0,12$	0,20 $\pm 0,08$	0,16 $\pm 0,09$
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	0,08 $\pm 0,02$	0,34 $\pm 0,15$	0,34 $\pm 0,12$	0,45 $\pm 0,14$	0,31 $\pm 0,11$	0,37 $\pm 0,15$
Mikrofließdruck p_f am Fließpunkt [MPa]	1060,25 $\pm 351,62$	724,35 $\pm 254,85$	719,17 $\pm 216,89$	511,37 $\pm 167,32$	502,57 $\pm 201,62$	162,26 $\pm 91,54$
el.-pl. Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]	25,87 $\pm 2,01$	20,57 $\pm 1,84$	12,18 $\pm 1,46$	15,17 $\pm 2,56$	8,68 $\pm 1,38$	4,11 $\pm 1,88$
Effektive Oberflächenenergie σ_{sls} [$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$]	6,83 $\pm 2,46$	15,34 $\pm 3,69$	15,13 $\pm 4,87$	13,21 $\pm 2,67$	9,93 $\pm 3,54$	3,80 $\pm 3,43$
Effektive Hamaker-Konstante $C_{H,sls} \cdot 10^{-20}$ [J]	8,24 $\pm 4,38$	0,19 $\pm 0,09$	0,18 $\pm 0,12$	0,16 $\pm 0,11$	0,12 $\pm 0,08$	4,58 $\pm 4,13$

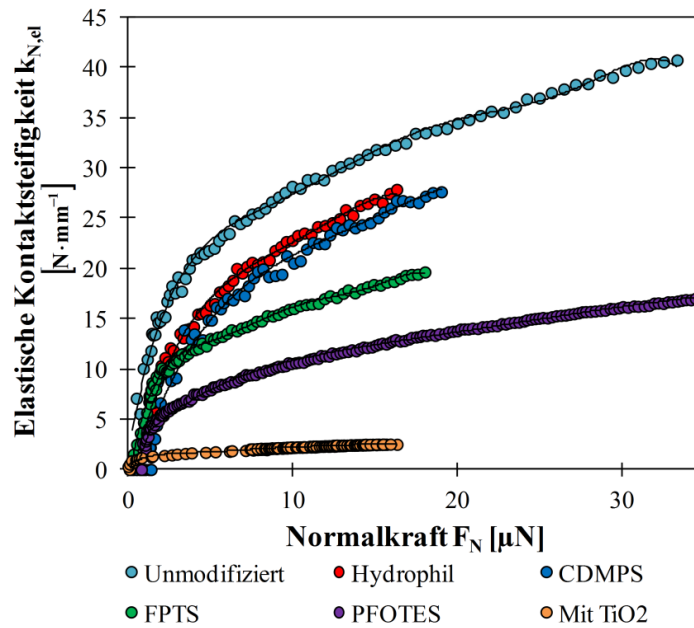


Abbildung 64: Elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ über die Normalkraft F_N vom Kontakt bis zum Fließpunkt für unmodifizierte und modifizierte Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$).

Anhand der Bewertung des Adhäsionspotentials und der Haftkraftverstärkung mittels der charakteristischen Haftkraft F_{H0} und des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ werden die Ergebnisse im Folgenden verglichen. Die ermittelten Werte können dafür aus Tabelle 14 entnommen werden. Theoretisch müsste der hydrophile Kontakt aufgrund seiner polaren Hydroxylgruppen an den Oberflächen die höchsten Haftkräfte zeigen. Dem gegenüber wird erwartet, dass sich für die Silan-beschichteten Kontakte hinsichtlich der unpolaren Oberflächengruppen die geringste Adhäsion einstellt. Wie jedoch aus der Tabelle hervorgeht, besitzt der unmodifizierte Kontakt die höchste Haftkraft mit $F_{H0,Unmod} = 140,13 \mu\text{N}$. Die nächsthöchste Haftkraft zeigen die hydrophilen Kontakte gefolgt von den hydrophoben und Titandioxid-beschichteten. Ebenso zeigt der unmodifizierte Kontakt mit $\kappa_{Unmod} = 0,08$ sehr steifes Kontaktverhalten im Vergleich zu den anderen Modifikationen. Die κ -Werte der anderen Funktionalisierungen können als sehr weich eingeordnet werden (siehe Tabelle 1). Da der ausgebildete Kontaktkreisradius von der Abplattung h_K abhängig ist und dieser für alle Modifikationen konstant $r_K = 526,11 \text{ nm}$ ist, konnte anhand dieser Ergebnisse nachgewiesen werden, dass die Haftkraft neben dem Kontaktkreisradius zudem lastabhängig ist [1]. In Tabelle 15 ist die Bewertung des Adhäsionspotentials anhand des Verhältnisses zwischen Haftkraft und Gewichtskraft dargestellt. Hierbei wurde für die Gewichtskraft der Titandioxid-beschichteten Partikel die neue effektive Feststoffdichte berücksichtigt. Für alle Modifikationen wurde ein Verhältnis im

Bereich des sehr adhäsiven Kontaktverhaltens ermittelt. Die Titandioxid-beschichteten Partikel weisen anhand dieses Verhältnisses den adhäsivsten Kontakt auf. Begründet ist dies in der Beschaffenheit der Beschichtung. Aufgrund der porösen Struktur der Titandioxidnanopartikel steigt das Haftpotential stark an.

Tabelle 15: Bewertung des Kontaktverhaltens anhand des Verhältnisses zwischen Haftkraft und Gewichtskraft (F_{H0}/F_G).

<i>Modifikation</i>	<i>Verhältnis Haftkraft/Gewichtskraft (F_{H0}/F_G)</i>	<i>Bewertung</i>
Unmodifiziert	$2,09 \cdot 10^{12}$	} sehr adhäsiv
Hydrophil	$1,58 \cdot 10^{12}$	
CDMPS	$8,81 \cdot 10^{11}$	
FPTS	$1,27 \cdot 10^{12}$	
PFOTES	$1,52 \cdot 10^{12}$	
Mit TiO_2	$8,96 \cdot 10^{12}$	

In Abbildung 65 ist zur Darstellung der linearen Lastabhängigkeit die Haftkraft $F_H(F_N)$ über der Normalkraft F_N abgebildet. Während alle Modifikationen eine deutliche Zunahme der Haftkraft bei steigender Normalkraft zeigen, verläuft die Gerade für den unmodifizierten Kontakt nahezu konstant. Mit Beginn des Kontaktes, an dem lediglich der Kontaktverfestigungskoeffizient κ und die charakteristische Haftkraft F_{H0} wirken, besitzt der unmodifizierte Kontakt die höchste lastabhängige Haftkraft. Mit Zunahme der Normallast steigt sie jedoch nur um 40,55 % im Vergleich zwischen Kontaktbeginn und maximaler Kontaktlast an. Im Gegensatz dazu steigt die lastabhängige Haftkraft zum Beispiel für die FPTS-beschichteten Kontakte um 161,44 %. Damit kann gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung einer Oberfläche bei den durchgeführten Experimenten einen erheblichen Einfluss auf das ausgebildete mikromechanische Kontaktverhalten zeigt.

Der Kontaktkreisradius ist nicht allein von der Abplattung h_K abhängig. Dies beweist Abbildung 66. Sie stellt den lastabhängigen Kontaktkreisradius über der Normalkraft für die verwendeten Partikel-Wand-Kontakte dar. Durch die verschiedenen eingepprägten Normallasten F_N , die zum Erreichen der maximalen Abplattung von $h_K = 32$ nm für die Modifikationen nötig waren, ergeben sich verschiedene lastabhängige Kontaktradien r_K . Zur Bestimmung wurde Gleichung (61) verwendet.

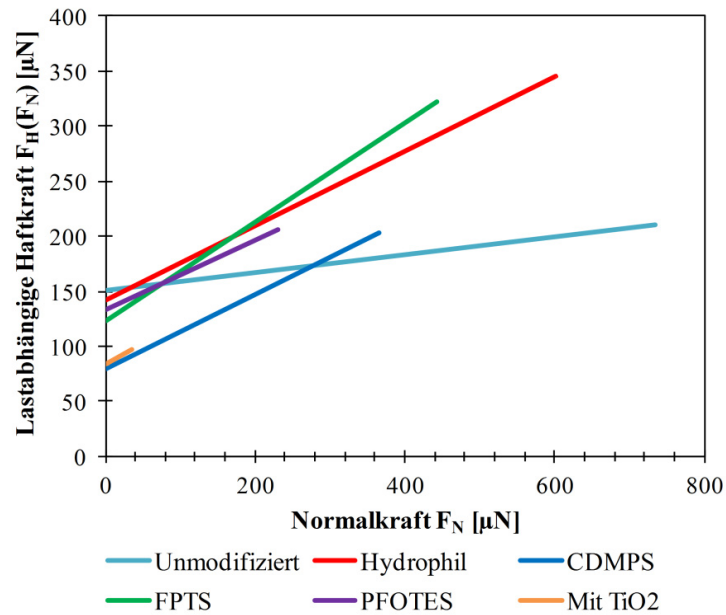


Abbildung 65: Lastabhängige Haftkraft $F_H(F_N)$ über der Normalkraft F_N des unmodifizierten und modifizierten Partikel-Wand-Kontaktes bei der Nanoindentation.

Der unmodifizierte Kontakt zeigt den niedrigsten Anstieg des Kontaktkreisradius bis zum Erreichen von $F_{N,max}$. Der Anstieg der hydrophilen und hydrophoben Partikel zeigt demgegenüber für die Funktionalisierungen die gleichen Zunahmen des Gesamtkontaktkreisradius $r_{K,max}$. Bei der Betrachtung der Titandioxid-beschichteten Partikel fällt hingegen direkt der steile Anstieg des Kontaktkreisradius auf.

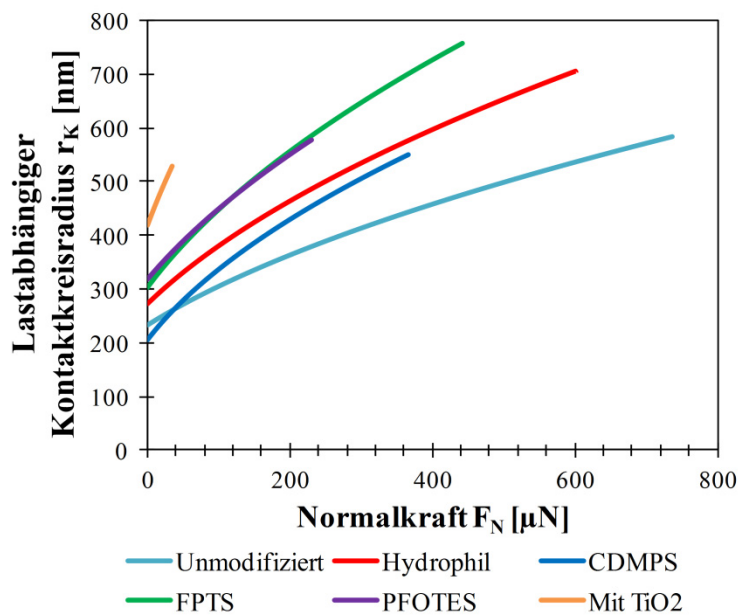


Abbildung 66: Lastabhängiger Kontaktkreisradius r_K des Partikel-Wand-Kontaktes von unmodifizierten und modifizierten Borsilikatglaspartikeln.

Schon vom Beginn der Belastung bis zur maximalen Normalkraft liegt der Wert deutlich über dem der anderen Modifikationen. Der Grund hierfür liegt in der Plastizität der weichen Titandioxidschicht. Direkt nach dem Kontaktbeginn ohne Kontaktdeformation beträgt der Kontaktkreisradius durch die Abplattung der Beschichtung $r_{K,TiO_2} = 419,90$ nm.

Dass der Anteil der plastischen Deformation bei den TiO_2 -beschichteten Kontakten am höchsten ist, zeigt ebenso Abbildung 67. Hierfür wurden die jeweiligen plastischen Deformationen $h_{K,pl}$ am Ende einer jeden Beanspruchung ermittelt und die plastischen Kontaktkreisradien $r_{K,pl}$ in Anlehnung an Gleichung (118) berechnet. Die rückbleibende plastische Deformation ist mit 14,09 nm um das 4,8-fache höher als die plastische Abplattung des unmodifizierten Kontaktes, der mit $h_{K,pl,Unmod} = 2,92$ nm den zweitgrößten Wert darstellt.

Der entstehende plastische Kontaktkreisradius ist für die Titandioxidbeschichtung mit $r_{K,pl,TiO_2} = 349,11$ nm um das 2,2-fache höher als der Radius des unmodifizierten Kontaktes.

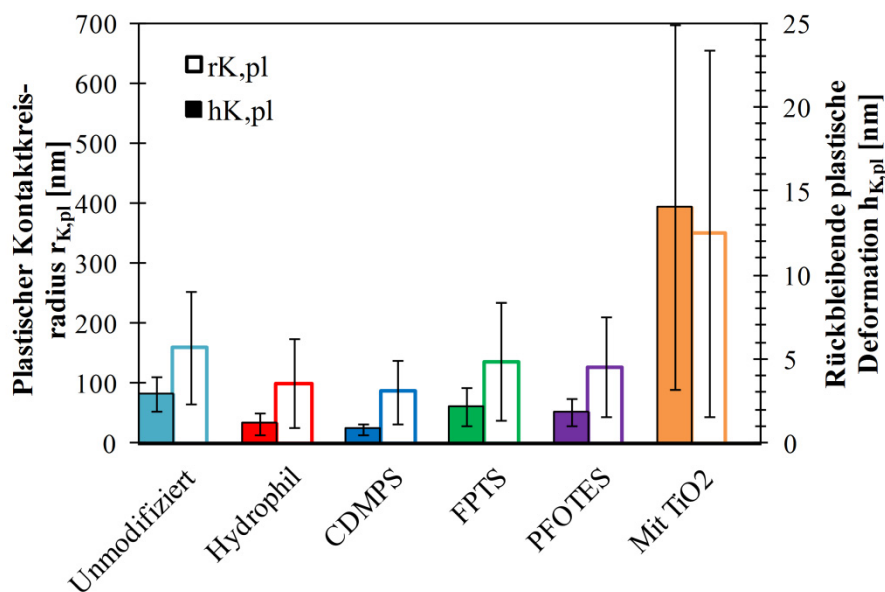


Abbildung 67: Plastischer Kontaktkreisradius $r_{K,pl}$ und rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ der unmodifizierten und modifizierten Borsilikatglaspartikel beim Partikel-Wand-Kontakt mittels Nanoindentation.

6.1.2.4 Stoffeigenschaften bei zyklischer Be-/Entlastung am Beispiel der Titandioxid-beschichteten Partikel

Wie verändern sich die mikromechanischen Kontakteigenschaften wenn ein Partikel zyklisch beansprucht wird? Was geschieht in der Kontaktzone? Um diese fundamentalen

Fragen zu klären, wurden zyklische Beanspruchungsversuche mit den Titandioxid-beschichteten Glaspartikeln mittels Nanoindentation durchgeführt und modellbasiert ausgewertet. Die Versuche wurden zum Vergleich ebenso weggesteuert bis zu einer maximalen Abplattung von $h_{K,max} = 32$ nm durchgeführt. 100 beschichtete Partikel wurden jeweils 10mal belastet und entlastet. Was jedoch direkt bei Betrachtung der Abbildung 68 auffällt ist, dass es aufgrund des Triggerpunktes nicht möglich war, die geforderten 32 nm zu erreichen. Es konnte lediglich eine Abplattung zwischen 11 - 14 nm gemessen werden. Um die Darstellung der Abbildung zu vereinfachen wird lediglich der erste und zehnte Zyklus abgebildet. Um die Kraft-Weg-Verläufe zudem vergleichen zu können, wurde der Startpunkt des 10. Zyklus auf null gesetzt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Anzahl der Zyklen und bei gleicher Normalkraft die Abplattung geringer ist. Das heißt, es muss letztlich mehr Kraft aufgebracht werden, um die gleiche Abplattung zu erreichen. Die Steifigkeit des Kontaktes nimmt demnach zu. Um die Steifigkeit des Versuches bewerten zu können, wird die elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit über die Anzahl der Zyklen verglichen. Die Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ beschreibt, wie in Kapitel 5 erläutert, den Anstieg der elastisch-plastischen Fließgrenze.

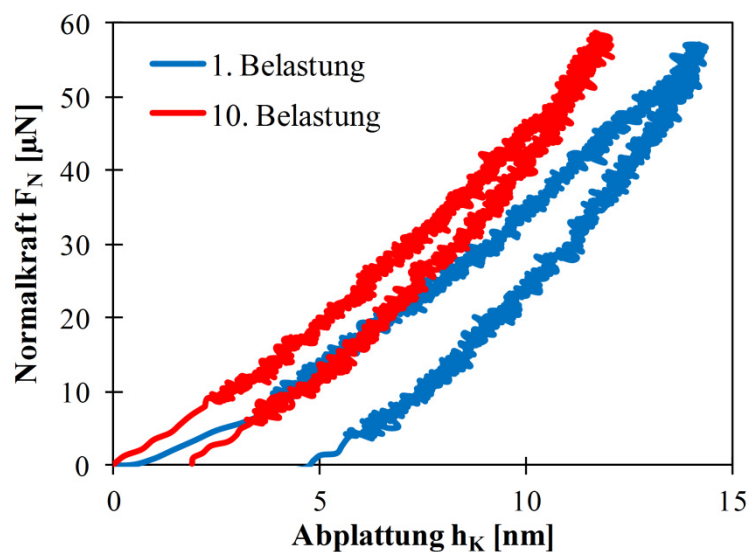


Abbildung 68: Beispiel für das Normalkraft-Weg Verhalten bei der zyklischen Be-/Entlastung eines Titandioxid-beschichteten Borsilikatglaspartikels bei zehnfacher Wiederholung; zur besseren Übersicht sind lediglich der erste und zehnte Zyklus dargestellt.

Die so ermittelten Kontaktsteifigkeiten betragen für den ersten Zyklus $3,56 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ und $4,19 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ für den zehnten Zyklus. Der Grund für das versteifende Verhalten ist die Kontaktverfestigungswirkung der Beschichtung, die innerhalb der Kontaktzone fließt und verdichtet wird. Bei unendlicher zyklischer Belastung wird der Kontakt mehr und mehr

plastisch verformt bis ein Maximalwert erreicht wird und das Partikel brechen würde. Ein weiterer Parameter, um eine Aussage über die Änderung der Steifigkeit zu treffen, ist der effektive Elastizitätsmodul E^* . Für den ersten Zyklus wurde ein E_1^* von 3,93 GPa ermittelt. Nach zehn Wiederholungen zeigt sich ein steiferes Kontaktverhalten mit $E_{10}^* = 4,19$ GPa. Vergleicht man diese Werte mit dem effektiven Elastizitätsmodul von unmodifiziertem Glas (siehe Tabelle 14, $E_{\text{Unmod}}^* = 238,05$ GPa), so zeigt der Titandioxid-beschichtete Kontakt ein deutlich weiches Kontaktverhalten. Allein die Beschichtung mit mindestens 60 nm bewirkt eine Steigerung der Elastizität um das 56,8-fache.

Nach jedem Zyklus ergibt sich so eine rückbleibende plastische Deformation. Über die Anzahl der Zyklen summiert sich diese mit Gleichung (30) auf. Während nach dem ersten Zyklus die plastische Deformation $h_{K,pl,1} = 20,69$ nm beträgt, ergibt sich nach zehn Wiederholungen eine rückbleibende Abplattung von $h_{K,pl,gesamt} = 136,89$ nm. Betrachtet man nun ausgehend von der plastischen Deformation den plastischen Kontaktkreisradius, so muss für zyklische Beanspruchungen die Änderung des mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$ berücksichtigt werden. Wie in Kapitel 5 beschrieben, bewirkt die plastische Abplattung eine Zunahme des Krümmungsradius zu $r_{1,2}^*$ nach Gleichung (60).

In Abbildung 69 ist der Verlauf der charakteristischen Haftkraft F_{H0} über die Anzahl der Zyklen dargestellt.

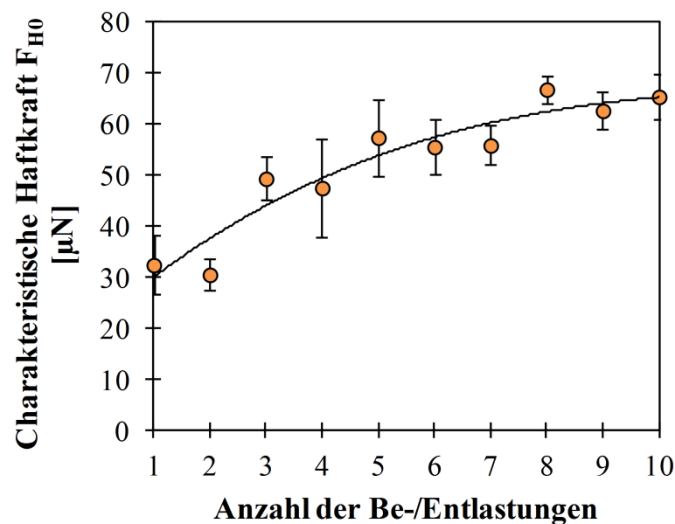


Abbildung 69: Charakteristische Haftkraft des unverfestigten Kontaktes F_{H0} für Titandioxid-beschichtete Borsilikatglaspartikel bei zehnfacher Be-/Entlastung beim Partikel-Wand-Kontakt mittels Nanoindentation.

Die Haftkräfte wurden mittels der elastisch-plastischen Fließgrenze für jeden Zyklus ermittelt (siehe Gleichung (78)). Unter Berücksichtigung dieser Gleichung kann die Haftkraft durch die Differenz der Normalkraft am Fließpunkt und dem Ordinatenabschnitt der elastisch-plastischen Fließgrenze berechnet werden. Der Trend zeigt eine deutliche Zunahme der Haftkraft F_{H0} von $32,32 \mu\text{N}$ nach dem ersten Zyklus auf $65,22 \mu\text{N}$ nach dem zehnten Zyklus. Der Grund liegt zum einen im steigenden Kontaktkreisradius durch steigende plastische Abplattung des Kontaktes und zum anderen in der steigenden elastisch-plastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$. Je steiler der Anstieg der Grenzspannungsfunktion ist, umso höher wird der negative Ordinatenabschnitt, der zum Anstieg der Haftkraft führt. Die Zunahme des Adhäsionspotentials zeigt ebenso der Vergleich des Verhältnisses zwischen Haftkraft und Gewichtskraft (F_{H0}/F_G) über die Zahl der Zyklen. Bereits nach dem ersten Zyklus ist der Kontakt durch ein sehr adhäsives Kontaktverhalten charakterisiert. Es stellt sich ein Verhältnis von $4,79 \cdot 10^{11}$ ein. Ab einem Wert von 10^4 kann von einem sehr adhäsiven Verhalten ausgegangen werden. Nach dem letzten Zyklus hat sich das Verhältnis nochmals verdoppelt und man erhält einen Wert von $9,66 \cdot 10^{11}$.

Als weiterer Parameter zur Charakterisierung der lastabhängigen Haftkraftverstärkung bei zyklischen Belastungs- und Entlastungsversuchen wurde der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ als Funktion über die Zyklenanzahl in Abbildung 70 dargestellt. Mit Hilfe des plastischen Repulsionskoeffizienten κ_p und dem Kontaktflächenverhältnis κ_A wurde die Kontaktverfestigung nach Gleichung (25) ermittelt. Zur Vereinfachung wurde κ_A auch hier, wie in Kapitel 2 beschrieben, für elastisch-plastisches Kontaktverhalten konstant $5/6$ gesetzt [1, 4, 50, 73].

κ gibt jedoch nicht nur Auskunft über das Kontaktverhalten, sondern zeigt anhand dieses Beispiels deutlich, was durch die zyklische Beanspruchung mit der aufgebrachten Beschichtung passiert. Was auf REM-Bildern nicht sichtbar ist wird jedoch durch die Abnahme des Kontaktverfestigungskoeffizienten sehr deutlich. Die Titandioxidschicht wird durch die sich wiederholende Belastung zerdrückt und an die Seiten des Kontaktbereiches gedrängt. κ verringert sich von $0,49$ im ersten Zyklus auf $0,14$ nach dem zehnten Zyklus. Das Kontaktverhalten ändert sich nach Tabelle 1 von sehr weich zu verhältnismäßig steif. Während also zu Beginn der Beanspruchung der sehr weiche Titandioxidkontakt dominiert, zeigt sich zum Schluss das steife Verhalten der Glaspartikel.

Um Aussagen zur Änderung der Kontaktfläche bei zyklischer Beanspruchung zu treffen, wurden für jeden Zyklus die lastabhängigen Kontaktkreisradien $r_K(F_N)$ ermittelt und in Abbildung 71 über die Normalkraft aufgetragen.

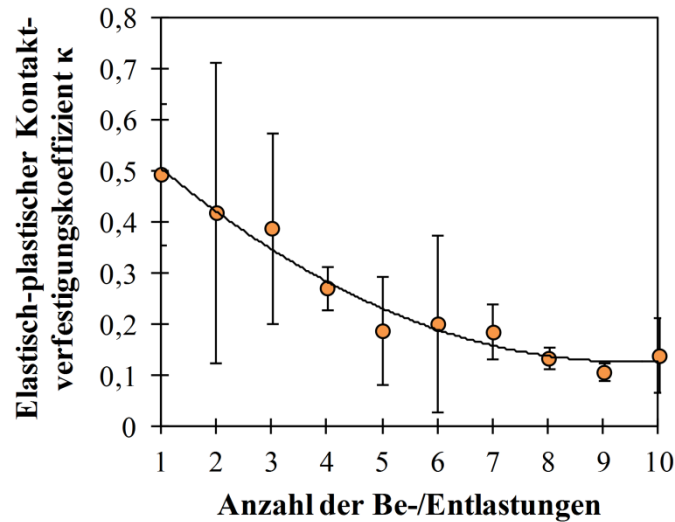


Abbildung 70: Elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ für Titandioxid-beschichtete Borsilikatglaspartikel bei zehnfacher Be-/Entlastung beim Partikel-Wand-Kontakt mittels Nanoindentation.

Dabei wurden zur besseren Darstellung jeweils die Kontakttradien des ersten, fünften und zehnten Zyklus abgebildet. Zur Bestimmung wurde Gleichung (61) verwendet. Jedoch muss bei zyklischer Beanspruchung beachtet werden, dass sich der mittlere Krümmungsradius $r_{1,2}$, wie in Kapitel 5 beschrieben, durch die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ vergrößert.

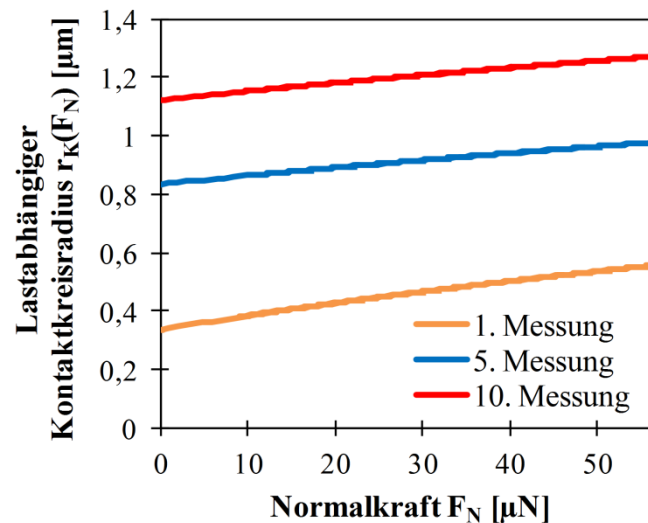


Abbildung 71: Lastabhängiger Kontaktkreisradius $r_K(F_N)$ für Titandioxid-beschichtete Borsilikatglaspartikel bei zehnfacher Be-/Entlastung am Beispiel der ersten, fünften und zehnten Messung.

Aus diesem Grund wurde nach Gleichung (60) der neue vergrößerte Krümmungsradius $r_{1,2}^*$ ermittelt und für die Bestimmung des lastabhängigen Kontaktkreisradius berücksichtigt. Als neuer mittlerer Krümmungsradius wurde $r_{1,2}^* = 13,15 \mu\text{m}$ bestimmt. Somit ergibt sich als maximaler Kontaktkreisradius nach der ersten Beanspruchung $r_{K,\text{max},1} = 0,56 \mu\text{m}$. Durch die rückbleibende plastische Deformation erhöht sich das Maximum für den zehnten Zyklus auf $1,28 \mu\text{m}$. Der Kontaktkreisradius vergrößert sich also um das 2,3-fache bei einer zehnfachen zyklischen Belastung.

Die Auswertung des Restitutionskoeffizienten, siehe Abbildung 72, ergab eindeutig einen elastisch-plastischen Kontakt, da die Restitutionskoeffizienten der einzelnen Zyklen in einem Bereich von $0 < e < 1$ liegen [145]. Berechnet wurden die Werte mittels Gleichung (31) indem jeweils die Flächenintegrale der Belastungs- und Entlastungskurven bestimmt wurden. Über die Zahl der Beanspruchungen hinweg ist kein Trend beobachtbar. Der Restitutionskoeffizient schwankt um den Mittelwert $e = 0,35 \pm 0,11$ über die zehn Beanspruchungen. Ein Grund für diese Beobachtung stellt das nicht einheitliche Abplattungsverhalten in den einzelnen Zyklen dar. Während die plastische Deformation im ersten Zyklus $20,69 \text{ nm}$ beträgt kommt es ebenso vor, dass diese im siebten Zyklus nur noch $9,43 \text{ nm}$ groß ist und in der zehnten Wiederholung wieder $13,46 \text{ nm}$. Das heißt, es kommt innerhalb der einzelnen Zyklen zu unterschiedlichen Energiedissipationen, was wiederum eine Schwankung des Restitutionskoeffizienten zur Folge hat.

Zum Vergleich der Restitutionskoeffizienten zwischen den unmodifizierten und modifizierten Partikeln wurden die Ergebnisse von e aus den Einzelbelastungsversuchen verwendet. Die Werte der Restitutionskoeffizienten für die unmodifizierten, hydrophilen und hydrophoben Kontakte zeigen im Vergleich mit den Titandioxid-beschichteten Proben starke Unterschiede. In Tabelle 16 sind die ermittelten Koeffizienten des jeweils ersten Belastungszyklus dargestellt. Während die hydrophilen, CDMPS- und FPTES-beschichteten Kontakte nahezu elastisches Kontaktverhalten zeigen, liegen die unmodifizierten und PFOTES-beschichteten Partikel im elastisch-plastischen Bereich mit einer Dominanz zum Elastischen. Hingegen weisen die Titandioxid-beschichteten Partikel elastisch-plastisches Verhalten mit einem plastisch dominierenden Anteil auf. Begründet ist dies in dem plastischen, weichen Kontaktverhalten des Titandioxids.

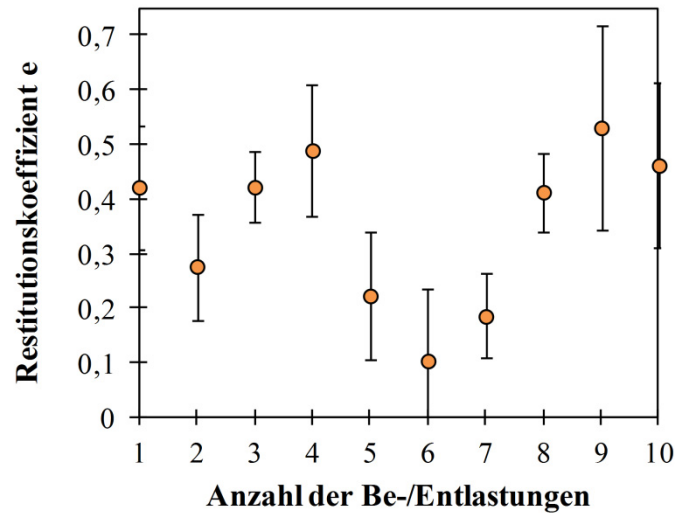


Abbildung 72: Restitutionskoeffizient e für Titandioxid-beschichtete Borsilikatglaspartikel bei zehnfacher Be-/Entlastung.

Tabelle 16: Ermittelter Restitutionskoeffizient e für unmodifizierte und modifizierte Borsilikatglaspartikel nach einem Belastungszyklus.

<i>Modifikation</i>	<i>Restitutionskoeffizient e [-]</i>
Unmodifiziert	0,75
Hydrophil	0,98
CDMPS	0,99
FPTS	0,98
PFOTES	0,83
mit Titandioxid	0,42

6.1.3 Ermittlung der Stoffeigenschaften mittels Druckversuchen

Nachdem in den vorhergehenden Unterkapiteln das Kontaktverhalten von mikroskopisch feindispersen Partikeln bestimmt und charakterisiert wurde, erfolgt im nun folgenden Abschnitt der Nachweis der modellbasierten Rückrechnung mit dem Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ für makroskopisch feindisperse Partikelsysteme.

Der Fokus der Druckversuche liegt hierbei in der Beantwortung von drei fundamentalen Fragen: Lassen sich mit der dargestellten Auswertemethodik Aussagen zur belastungsabhängigen Haftwirkung des Wand-Partikel-Wand-Kontaktes für makroskopisch feindisperse Partikel gewinnen, ohne die sehr aufwendigen Zug- oder Abreißkräfte im

Druckversuch direkt messen zu müssen? Bedeutsam ist zudem die Frage, ob es eine lineare Abhängigkeit der Kontaktsteifigkeit k_N vom mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$ vor der Belastung und bei der Kontaktstauchung gibt? Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die plastische Deformation der Kontaktstelle der Glaspartikel durch wiederholte Einwirkung einer definierten Normalkraft F_N bei zyklischer Beanspruchung. Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass sich Kalknatronglas durch die fehlende Fernordnung der Glasstruktur durch Druckbeanspruchung verdichten/verfestigen lässt. Daher stellt sich die Frage, ob der Nachweis der Verdichtung des Materials in der Kontaktfläche erbracht werden kann?

Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, wurde zur Untersuchung des Druckverhaltens für Partikelgrößen von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ eine Druckversuchsapparatur gebaut. Anders als bei der Nanoindentation werden bei den Druckversuchen zwei Partikel-Wand-Kontakte gemessen, da das Partikel zwischen zwei nicht deformierbaren Wänden beansprucht wird. In den Berechnungen wird das berücksichtigt. Die dargestellten Ergebnisse zeigen jeweils zur Vergleichbarkeit mit den anderen Versuchen die Werte eines Partikel-Wand-Kontaktes. Die Kalknatronglaspartikel wurden mit den angegebenen Größen und den in Kapitel 4 beschriebenen Modifikationen unter Einzel- und zyklischer Belastung vermessen. Die Durchführung der Messungen erfolgte kraftgesteuert bei einer Umgebungstemperatur von $22,6 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $29,2 \pm 0,6 \%$.

6.1.3.1 Stoffeigenschaften bei Einzelbelastung eines Wand-Partikel-Wand-Kontaktes

Für die Einzelbelastungsversuche des Wand-Partikel-Wand-Kontaktes wurden je Modifikation und Partikelgröße 100 Einzelmessungen durchgeführt und deren Mittelwerte mit den dazugehörigen Standardabweichungen gebildet. Wie zuvor beschrieben erfolgte die Durchführung kraftgesteuert. Um jedoch zu ermitteln, wie sich die Partikel bei größeren Normalkräften verhalten, wurde keine, wie in Tabelle 12 beschrieben, Normalspannung von $\sigma = 2 \text{ kPa}$ gewählt. Basierend auf den Ergebnissen von Portnikov *et al.* [157] über das Bruchverhalten von Glaspartikeln wurde die maximale Normalkraft für $d_{3,50,3}$ auf 30 % und für $d_{4,50,3}$ auf 40 % der Bruchkraft festgesetzt. Daraufhin ergab sich für die kleineren Partikel eine maximale Normalkraft von $F_{N,\text{max}}(d_{3,50,3}) = 26 \pm 0,4 \text{ N}$ und für die größeren Partikel eine maximale Beanspruchung von $F_{N,\text{max}}(d_{4,50,3}) = 36 \pm 4,8 \text{ N}$. Die Abweichungen in den Normalkräften ergeben sich durch den Triggerpunkt der Apparatur.

Ein weiterer Unterschied zu den Nanoindentationsversuchen stellt die Tatsache dar, dass lediglich das Partikel funktionalisiert wurde. Die Stahlstempel wurden nach jeder Messung gereinigt und lagen unmodifiziert vor. Zur besseren Übersicht werden in den

folgenden Liniendiagrammen ausschließlich die Ergebnisse für die unmodifizierten, hydrophilen und hydrophoben (PFOTES beschichteten) Kontakte gezeigt. Lediglich die Säulendiagramme zeigen die Ergebnisse für alle verwendeten Modifikationen.

Nachdem das Partikel in direktem Kontakt mit den Wänden ist, folgt die elastische Deformation des Partikels. Aus dieser Deformation lässt sich mittels Gleichung (118) der elastische Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ berechnen. Abbildung 73 zeigt die ermittelten Ergebnisse der elastischen Kontaktkreisradien mit den jeweiligen Standardabweichungen. Um den maximalen elastischen Radius zu bestimmen, wurden die Abplattungen am Fließpunkt $h_{K,Y}$ verwendet, siehe Tabelle 17.

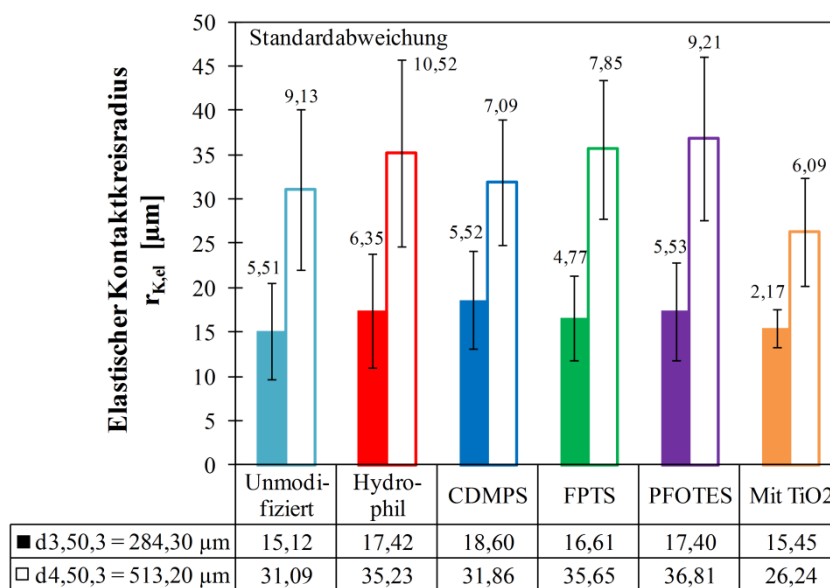


Abbildung 73: Ermittelter elastischer Kontaktkreisradius $r_{K,el}(h_{K,Y})$ für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel.

Die elastischen Kontaktkreisradien $r_{K,el}$ variieren zwischen 15,12 - 18,60 μm für die Partikel mit dem massebezogenen Durchmesser $d_{3,50,3}$ und 26,24 - 36,81 μm für die größeren Partikel ($d_{4,50,3}$). Im Vergleich zwischen den Partikelgrößen besitzen die größeren Glaspartikel größere elastische Kontaktradien aufgrund des späteren Überganges von elastisch zu elastisch-plastisch. Die Abplattungen am Fließpunkt sind für die größeren Partikel im Mittel um das 2,23-fache höher als für $d_{3,50,3}$. Die TiO_2 -beschichteten Partikel zeigen im Verhältnis für beide Größen den kleinsten elastischen Kontaktkreisradius. Begründet ist dies mit der erhöhten Plastizität des Titandioxids. Durch das weiche Kontaktverhalten verringert sich der elastische Anteil der Deformation.

Tabelle 17: Abplattung am Fließpunkt $h_{K,Y}$ und die dazugehörigen elastischen Kontaktkreisradien $r_{K,el}$.

<i>Modifikation</i>	$h_{K,Y} [\mu m]$	<i>Standard- abweichung $h_{K,Y} [\pm \mu m]$</i>	$r_{K,el} [\mu m]$	<i>Standard- abweichung $r_{K,el} [\pm \mu m]$</i>
<i>$d_{3,50,3} = 284,30 \mu m$</i>				
Unmodifiziert	1,80	1,30	15,12	5,51
Hydrophil	2,49	2,00	17,42	6,35
CDMPS	2,39	1,51	18,60	5,52
FPTS	2,09	1,11	16,61	4,77
PFOTES	2,34	1,47	17,40	5,53
Mit TiO ₂	2,17	0,46	15,45	2,17
<i>$d_{4,50,3} = 513,20 \mu m$</i>				
Unmodifiziert	3,92	2,41	31,09	9,13
Hydrophil	5,71	3,20	35,23	10,52
CDMPS	4,05	1,79	31,86	7,09
FPTS	5,20	2,42	35,65	7,85
PFOTES	5,83	2,81	36,81	9,21
Mit TiO ₂	2,45	0,99	26,24	6,09

Die Ergebnisse des Normalkraft-Weg-Verhaltens sind in Abbildung 74 dargestellt. Beispielhaft werden die Kurven für Kalknatronglaspartikel (unmodifiziert, hydrophil und PFOTES-beschichtet) mit dem mittleren Durchmesser von 284,30 μm gezeigt.

Auf den ersten Blick werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Daten der unmodifizierten und modifizierten Partikel deutlich. Bei einer maximalen Normalkraft von $F_{N,max} = 26 \text{ N}$ zeigen die unmodifizierten Partikel die größte maximale Abplattung mit $h_{K,max} = 19,82 \mu m$, gefolgt von den hydrophoben (PFOTES) $h_{K,max} = 19,41 \mu m$ und den hydrophilen Kontakten $h_{K,max} = 18,65 \mu m$. Die vergrößerte Ansicht in Abbildung 74 stellt den Schnittpunkt der Entlastungskurven mit der Abszisse dar. Wie in der Theorie beschrieben, ist dieser Punkt charakteristisch für die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$, siehe Gleichung (84). Während in Kapitel 5 die Abplattung am Schnittpunkt allgemein als $h_{K,E}$ beschrieben wurde, wird es hier direkt durch $h_{K,pl}$ ersetzt.

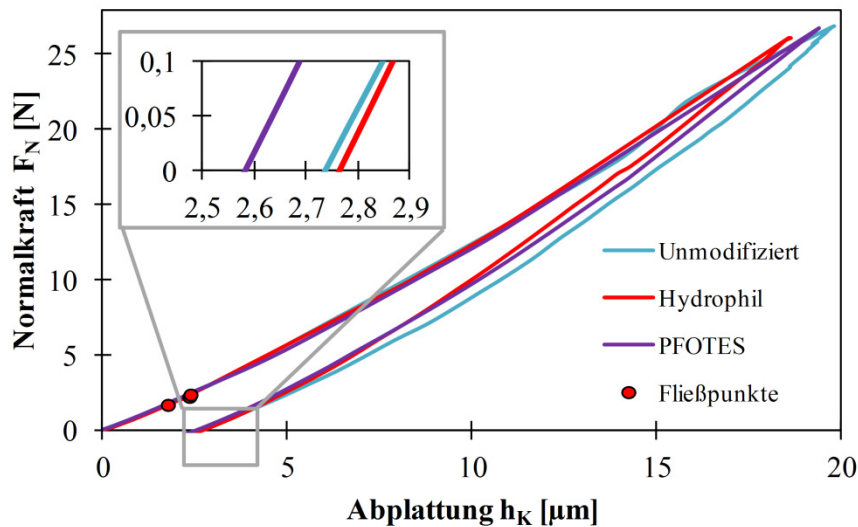


Abbildung 74: Vergleich des Normalkraft-Weg-Verhaltens für verschieden modifizierte Partikel bei der Druckbeanspruchung; vergrößerte Ansicht: Schnittpunkt mit der Abszisse, welcher charakteristisch für die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ ist.

Abbildung 75 stellt die erhaltenen plastischen Deformationen für die unmodifizierten und modifizierten Partikel mit den Standardabweichungen dar. Es fällt direkt auf, dass die plastische Deformation im Hinblick auf die unterschiedlichen Größen für die Partikel mit $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ (ausgeschlossen der hydrophile (23,23 %) und TiO_2 -beschichtete Kontakt) im Mittel 65,36 % unter der plastischen Abplattung der kleineren Partikel liegt. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der aufgebrachten Normalkraft. Mit abnehmender Partikelgröße steigt die Abplattung bei gleicher Belastung an [6, 158]. Aus diesem Grund sinkt die plastische Deformation mit steigender Partikelgröße. Für die TiO_2 -beschichteten Partikel fällt hingegen auf, dass die plastische Deformation für beide Partikelgrößen am höchsten und fast gleich groß ist. Dies ist ebenso durch die weiche Titandioxidhülle begründet, wodurch eine plastische Kontaktabplattung begünstigt wird.

Während der Durchführung der Experimente konnte verstärkt beobachtet werden, dass die oberflächenbehandelten hydrophilen Partikel schneller brechen. Um 100 verwertbare Messungen zur Mittelwertbildung auswerten zu können, mussten 174 Partikel vermessen werden. 74 Partikel brachen bereits vor dem Erreichen der maximalen Normalkraft $F_{N,max} = 36 \text{ N}$. Verglichen mit den anderen Modifikationen wurden lediglich im Mittel 115 Messungen zum Erhalt der 100 Be- und Entlastungskurven benötigt. Vermutlich verändert die Peroxymonoschwefelsäure die chemische Zusammensetzung der Partikeloberfläche bzw. kommt es zur Bildung von Nano- oder Mikrorissen. Diese Vermutung muss jedoch in

weiterführenden Untersuchungen überprüft werden, da in herkömmlichen REM-Aufnahmen keine Rissbildung nachgewiesen werden konnte.

Im Anschluss wurde die elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ von der Kontaktbildung bis zum Fließpunkt $F_{N,Y}$ ($0 \leq h_K \leq h_{K,Y}$) untersucht. In der folgenden Abbildung 76 sind die elastischen Kontaktsteifigkeiten als Funktion über der Normalkraft F_N dargestellt. Wird lediglich die Kontaktsteifigkeit als Sekantensteifigkeit am Fließpunkt angegeben, so kann diese mit Gleichung (76) umgesetzt werden. In der vorliegenden Untersuchung soll jedoch $k_{N,el}$ wie beschrieben von Beginn der Belastung bestimmt werden. Dafür wird Gleichung (119) verwendet.

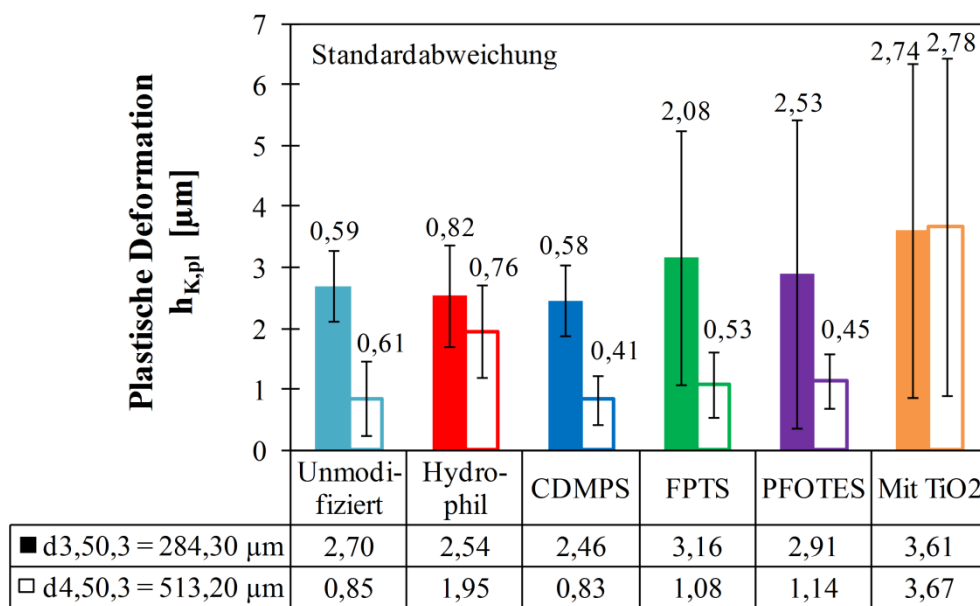


Abbildung 75: Rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel.

Mit den gemessenen mittleren Krümmungsradien $r_{1,2}$ und den ermittelten effektiven Elastizitätsmodulen E^* (siehe Tabelle 19) wurde die jeweilige elastische Steifigkeit für die Abplattung ermittelt. Betrachtet man beide Diagramme in Abbildung 76, so wird deutlich, dass das unmodifizierte Partikel den größten Anstieg der elastischen Kontaktsteifigkeit über die Zunahme der Normalkraft zeigt. Der Grund dafür liegt in den hohen Werten des ermittelten effektiven Elastizitätsmoduls E^* . Die Oberflächenfunktionalisierung ändert die physikalischen Materialkennwerte signifikant, was sich dann in Folge im Kontaktverhalten widerspiegelt.

Abbildung 77 zeigt die Abhängigkeit der elastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ vom mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$. Vorangegangene Arbeiten über Druckversuche mit

Granulaten [7, 157], wie Zeolith-4A, zeigten aufgrund der hohen Porosität ($\epsilon > 0,5$) eine Abnahme der elastischen Kontaktsteifigkeit. Größere Granulate zeigten hier höhere strukturelle Inhomogenitäten als Kleinere. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich jedoch um nicht-poröse Produkte, so können auch hier zunehmend Inhomogenitäten erwartet werden. Insgesamt wurden pro Modifikation 200 Messungen (100mal $d_{3,50,3}$ und 100mal $d_{4,50,3}$) zur Auswertung verwendet.

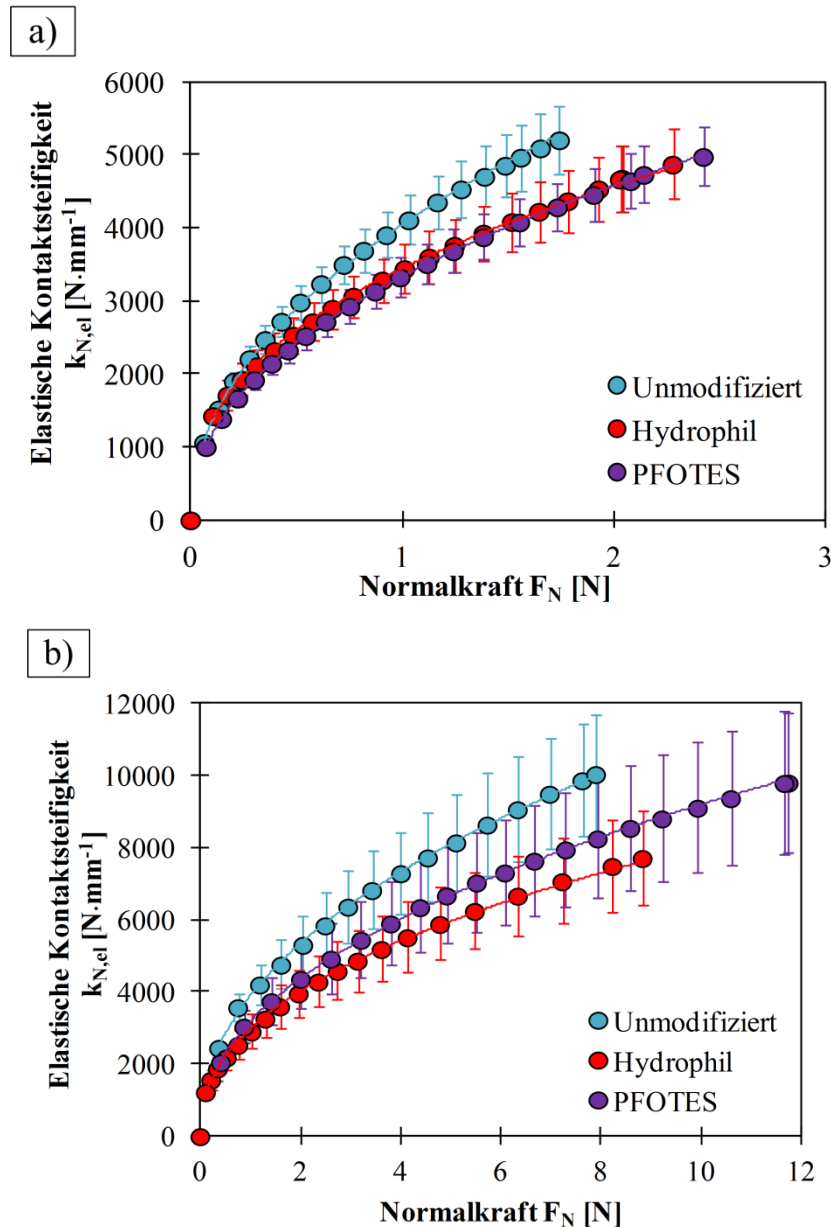


Abbildung 76: Elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ der unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel, a) $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und b) $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$.

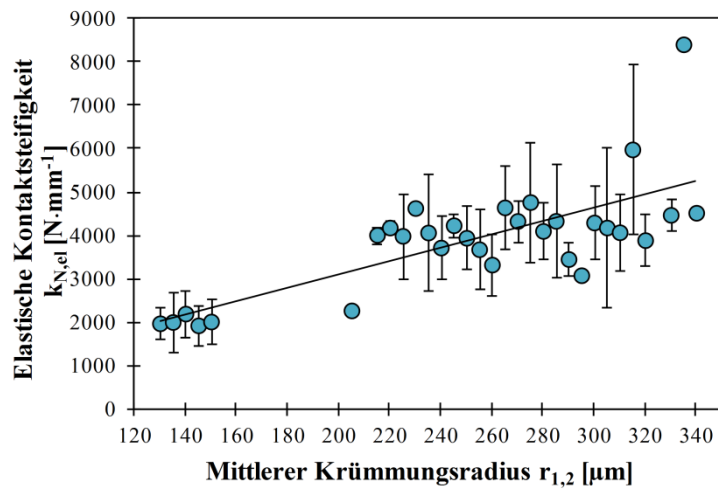
Die elastischen Kontaktsteifigkeiten sind mit den jeweiligen Standardabweichungen dargestellt. Hierfür wurden jeweils die ermittelten Kontaktsteifigkeiten am Fließpunkt zur

Darstellung verwendet. Laut dem verwendeten Modell (siehe Gleichung (119)) variiert die Steifigkeit direkt mit der Wurzel aus dem Krümmungsradius mit der Abplattung. Für alle Modifikationen steigt die elastische Kontaktsteifigkeit mit dem steigenden mittleren Krümmungsradius an. Die Steifigkeit steigt hierbei gemäß Hertz [28] mit der Partikelgröße $k \sim d^{3/2}$ an. Beim Vergleich der drei Modifikationen untereinander ist zu erkennen, dass die Kontaktsteifigkeit für die hydrophoben Partikel am meisten ansteigt. Die PFOTES-beschichteten Partikel zeigen also aufgrund ihrer Oberflächenmodifikation bei gleicher Einwirkung einer Normalkraft F_N ein steiferes Kontaktverhalten.

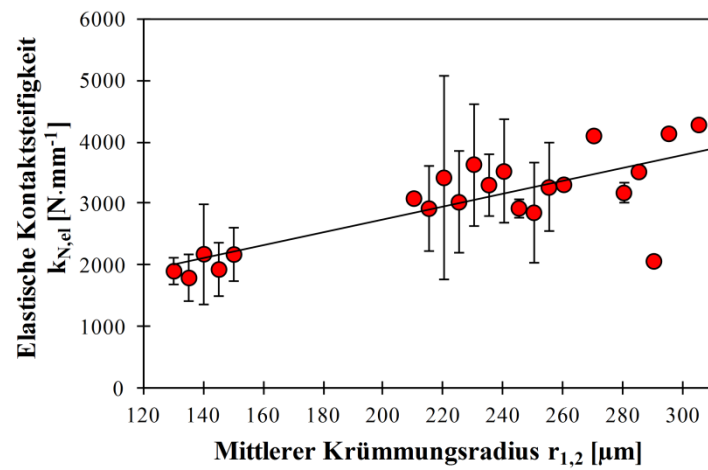
Bei der Betrachtung der Fließübergänge von elastisch zu elastisch-plastisch wird deutlich, dass sich die Abplattung von $h_{K,Y,Unmod} = 2,85 \mu\text{m}$ auf $h_{K,Y,PFOTES} = 4,08 \mu\text{m}$ für modifizierte Partikel verschiebt.

Die ermittelten effektiven Elastizitätsmodule E^* sind nach Abbildung 78 ebenso von den mittleren Krümmungsradien $r_{1,2}$ abhängig. Die Berechnungen erfolgten mittels Gleichung (73). Für einen besseren Überblick sind lediglich vier effektive Elastizitätsmodule mit den jeweiligen mittleren Krümmungsradien dargestellt. Der Trend des effektiven Elastizitätsmoduls E^* mit steigendem mittlerem Krümmungsradius $r_{1,2}$ zeigt, dass kleinere Partikel im Vergleich zu den Größeren ein relativ steiferes Verhalten zeigen. Für die hydrophil modifizierten Partikel ist zu erkennen, dass die Oberflächenbehandlung die Elastizität der Partikel maßgeblich herabsetzt. Dies macht ebenso deutlich, dass nicht ausschließlich die Oberfläche sondern auch die chemische Struktur verändert wird und Inhomogenitäten im Partikel entstehen. Die hydrophoben Oberflächen wurden vor der Silanisierung ebenso mit Peroxymonoschwefelsäure gereinigt, zeigen aber in den Experimenten ein anderes Kontaktverhalten. Eine mögliche Begründung könnte das Auffüllen der Nano- und Mikrorisse durch die Silane sein. Da es dafür aber keinen Nachweis gibt, muss dieses Verhalten weiterführend untersucht werden.

a)



b)



c)

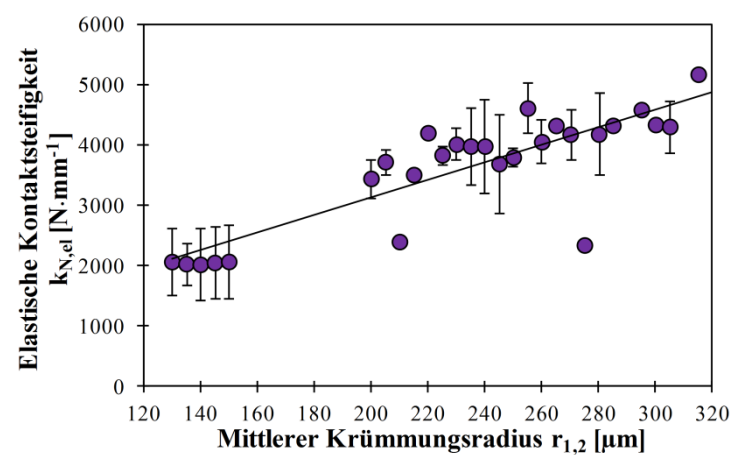


Abbildung 77: Abhängigkeit der elastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ am Fließpunkt als Funktion des mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$ für a) unmodifizierte, b) hydrophile und c) hydrophobe (PFOTES) Glaspartikel.

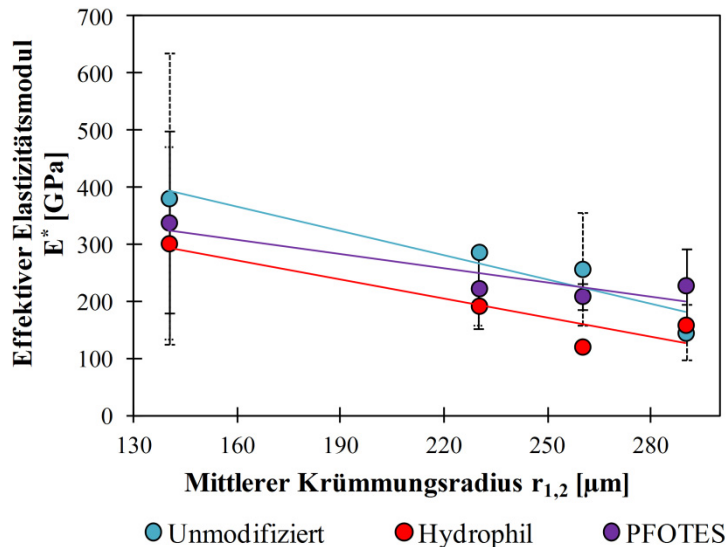
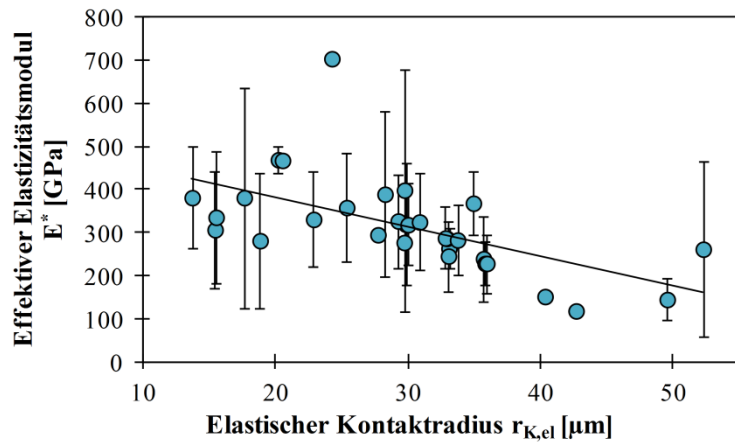


Abbildung 78: Effektiver Elastizitätsmodul E^* als Funktion des mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$ für unmodifizierte, hydrophile und hydrophobe (PFOTES) Glaspartikel.

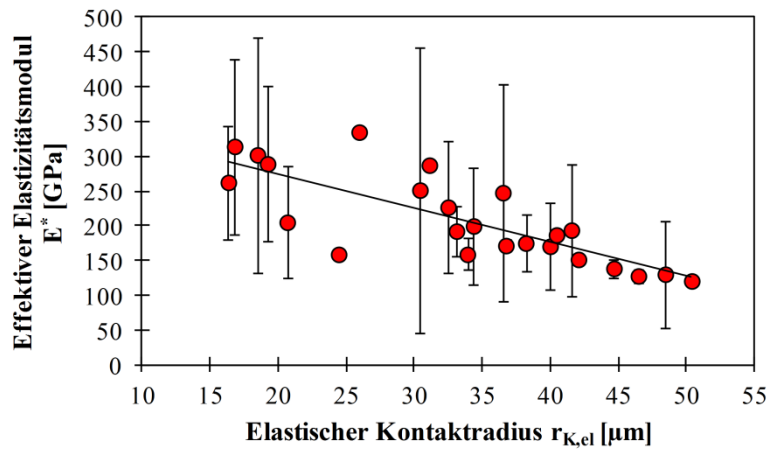
Anhand der mittleren Krümmungsradien $r_{1,2}$ und der entsprechenden Abplattung am Fließpunkt $h_{K,Y}$ wurden für die jeweiligen effektiven Elastizitätsmodule die dazugehörigen elastischen Kontaktradien $r_{K,el}$ ermittelt (Gleichung (118)) und grafisch dargestellt (Abbildung 79).

Es ist zu erkennen, dass bei allen drei Modifikationen mit steigendem elastischem Kontaktflächenanteil der effektive Elastizitätsmodul sinkt. Das Partikelverhalten wird demnach weicher. Im Vergleich der Modifikationen untereinander erkennt man, dass relativ gesehen das hydrophile Partikel eine geringere Abnahme zeigt. Der effektive E-Modul E^* sinkt von etwa 300 GPa auf 100 GPa bei einem elastischen Kontaktkreisradius von $r_{K,el} \approx 50 \mu\text{m}$. Für unmodifizierte und hydrophobe Partikel fällt der Wert von 350 - 400 GPa auf ebenso 100 GPa. Daraus kann geschlossen werden, dass ab einem $r_{K,el}$ von $50 \mu\text{m}$ die Art der Oberflächenmodifikation keinen Einfluss mehr auf das effektive Elastizitätsmodul nimmt.

a)



b)



c)

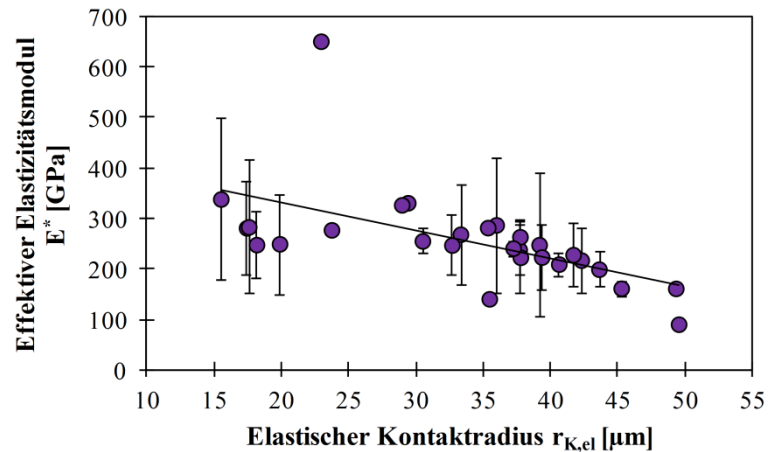


Abbildung 79: Abhängigkeit des effektiven Elastizitätsmoduls E^* vom elastischen Kontaktkreisradius $r_{K,el}$ für a) unmodifizierte, b) hydrophile und c) hydrophobe (PFOTES) Glaspartikel.

Mittels Gleichung (78) wurden anhand der Ordinatenabschnitte der elastisch-plastischen Fließgrenzen die charakteristischen Haftkräfte des unverfestigten Kontaktes an den Fließpunkten ($F_{N,Y}$) für die Kalknatronglaspartikel bestimmt. Die Werte sind grafisch mit den dazugehörigen Standardabweichungen in Abbildung 80 dargestellt.

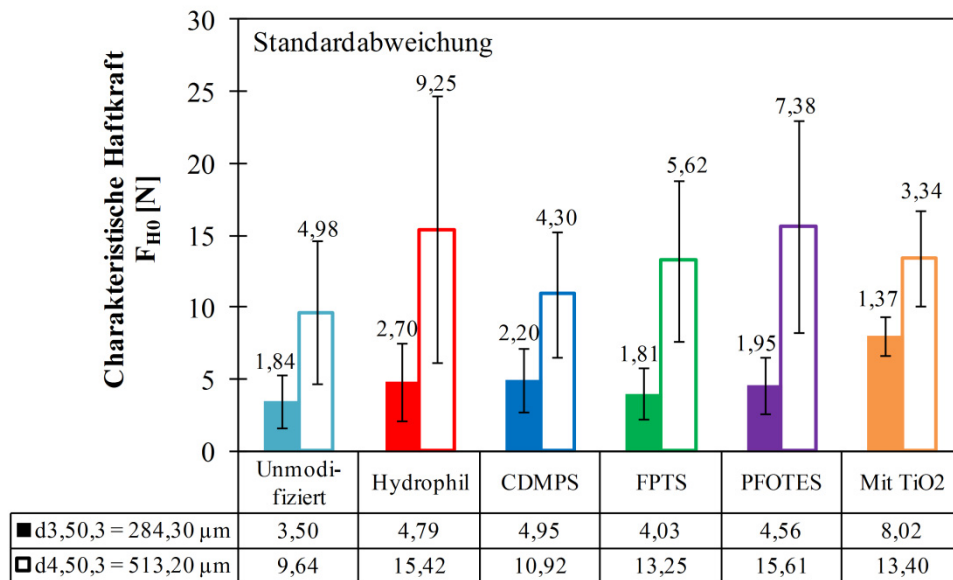


Abbildung 80: Charakteristische Haftkraft F_{H0} des unverfestigten Kontaktes für unmodifizierte und oberflächenmodifizierte Glaspartikel.

Anhand der Oberflächenmodifizierung wird erwartet, dass das hydrophile Partikel, gefolgt vom TiO_2 -beschichteten, unmodifizierten und hydrophoben Partikel, die größte Haftkraft besitzt [116]. Die dargestellten Ergebnisse weichen jedoch von den erwarteten Werten ab. Die hydrophilen Partikel zeigen nahezu die gleiche Haftkraft F_{H0} wie die hydrophoben Partikel. Da die erzeugten Schichten auf den Partikeln jeweils nur wenige Nanometer im Vergleich zu den Partikelgrößen betragen (siehe Kapitel 4.1.2), können keine deutlichen Unterschiede beobachtet werden. Lediglich die TiO_2 -beschichteten Partikel mit $d_{3,50,3}$ zeigen eine erhöhte charakteristische Haftkraft von $F_{H0} = 8,02 \text{ N}$. Der erzeugte größere plastische Kontaktkreisradius $r_{K,pl}$ begünstigt hierbei die Wirkung der wirkenden Haftkraft.

Zur Charakterisierung der momentanen Kontaktsteifigkeit und dem Anstieg der Haftkraft F_H bei Einwirkung einer Vorverfestigungskraft F_N wurde im Anschluss der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ (Gleichung (25)) bestimmt. Abbildung 81 zeigt die ermittelten Koeffizienten.

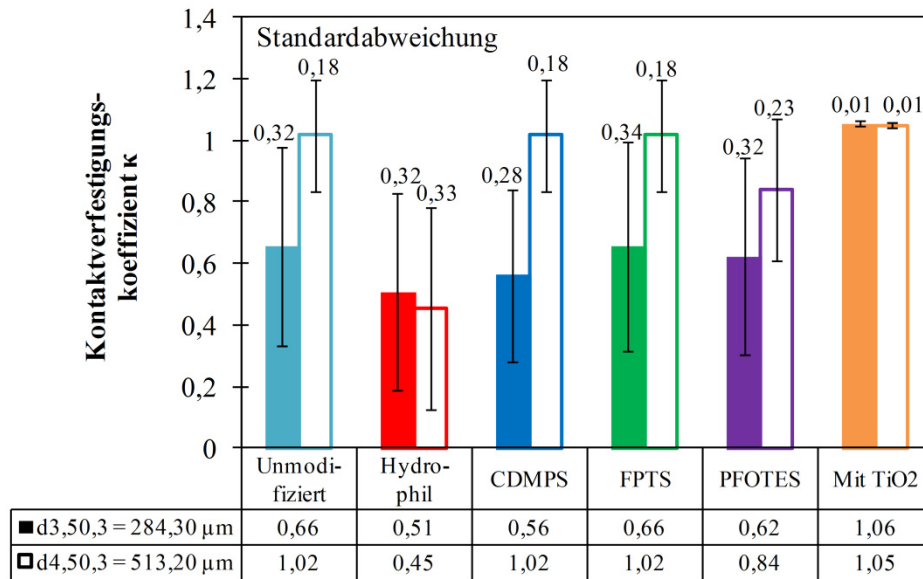


Abbildung 81: Kontaktverfestigungskoeffizient κ für unmodifizierte und oberflächenmodifizierte Glaspartikel.

Für die Bewertung des ermittelten Kontaktverhaltens in Abhängigkeit des Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und der Adhäsivität der verwendeten Partikel wurden die Bewertungstabellen aus Kapitel 1 (siehe Tabelle 1 und Tabelle 3) verwendet und in Tabelle 18 dargestellt. Für die Partikel mit dem mittleren Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ wurde ein sehr weiches (ausgenommen TiO_2 -beschichtet: extrem weich) und sehr adhäsives Kontaktverhalten ermittelt. Die hydrophilen Partikel zeigen dabei relativ gesehen das steifere Kontaktverhalten im Verhältnis zu den hydrophoben und unmodifizierten Partikeln. Die TiO_2 -beschichteten Partikel besitzen mit einem Kontaktverfestigungskoeffizienten von $\kappa = 1,06$ extrem weiches Verhalten und zeigen damit, dass sich durch die Beschichtung der Kontakt maßgeblich ändert. Das gleiche Verhalten zeigt sich bei den größeren Partikeln ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$). Für die TiO_2 -beschichteten, unmodifizierten sowie hydrophoben Proben wurde ein extrem weiches Kontaktverhalten ermittelt. Die hydrophilen Partikel weisen auch hier ein sehr weiches Verhalten auf. Der Grund hierfür liegt an den Oberflächenrauigkeiten durch die Glasproduktion der unmodifizierten Partikel, der weichen Titandioxidbeschichtung sowie an den Silansichten auf den hydrophoben Partikeln. Diese Ablagerungen beziehungsweise Oberflächenschichten begünstigen weicherer Verhalten beim Druckversuch.

Mithilfe der charakteristischen Haftkraft F_{H0} und dem Kontaktverfestigungskoeffizienten κ wurde die lastabhängige lineare Haftkraft-Funktion $F_H(F_N)$ (Gleichung (29)) für beide Partikelgrößen berechnet ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ Abbildung 82 a), $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ Abbildung 82 b)).

Der Trend zeigt, dass bei steigender Normalkraft F_N die Haftkraft F_H zunimmt. Für beide Partikelgrößen ist der Anstieg von F_H für die unmodifizierten und hydrophoben Partikel am steilsten. Die hydrophilen Partikel zeigen die geringste Zunahme mit zunehmender Haftkraft. Ein hoher Anstieg ist hierbei charakteristisch für ein sehr nachgiebiges Verhalten. Im Gegensatz dazu steht ein geringer Anstieg für ein steifes Kontaktverhalten. Die Ergebnisse entsprechen den Resultaten in [116] für den Partikel-Partikel-Kontakt von ultrafeinen oberflächenmodifizierten Glasparkeln.

Tabelle 18: Bewertung des Kontaktverhaltens und des Adhäsionspotentials $F_H(F_N)$ im Hinblick auf den Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem Verhältnis zwischen Haftkraft und Gewichtskraft F_{H0}/F_G [116].

<i>Partikel</i>	<i>Modifikation</i>	κ	<i>Bewertung</i>	F_{H0}/F_G	<i>Bewertung</i>
$d_{3,50,3} =$ $284,30 \mu m$	Unmodifiziert	0,66	sehr weich	$11,18 \cdot 10^6$	} sehr adhäsiv
	Hydrophil	0,51	sehr weich	$17,97 \cdot 10^6$	
	CDMPS	0,56	sehr weich	$15,74 \cdot 10^6$	
	FPTS	0,66	sehr weich	$13,50 \cdot 10^6$	
	PFOTES	0,62	sehr weich	$15,43 \cdot 10^6$	
	Mit TiO_2	1,06	extrem weich	$57,6 \cdot 10^6$	
$d_{4,50,3} =$ $513,20 \mu m$	Unmodifiziert	1,02	extrem weich	$4,78 \cdot 10^6$	
	Hydrophil	0,45	sehr weich	$11,28 \cdot 10^6$	
	CDMPS	1,02	extrem weich	$5,41 \cdot 10^6$	
	FPTS	1,02	extrem weich	$7,22 \cdot 10^6$	
	PFOTES	0,84	extrem weich	$9,93 \cdot 10^6$	
	Mit TiO_2	1,05	extrem weich	$5,75 \cdot 10^6$	

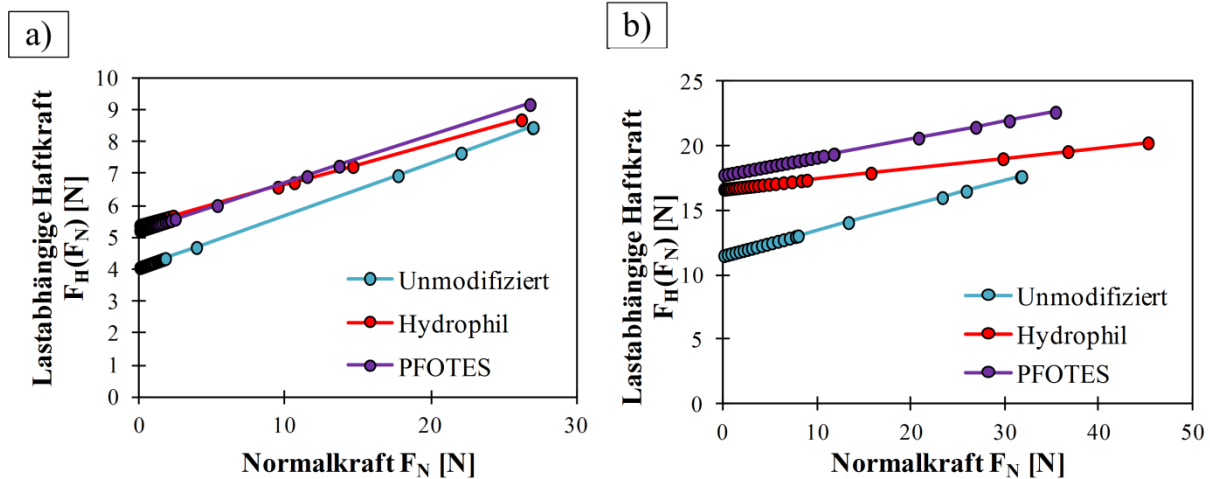


Abbildung 82: Lineare charakteristische lastabhängige Haftkraftfunktion $F_H(F_N)$ für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel a) $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und b) $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$.

Der Radius der erzeugten Kontaktfläche $r_K(F_N)$ ist abhängig von der aufgebrachten Normalkraft der elastisch-plastischen Fließgrenze (Gleichung (61)). So zeigt sich in Abbildung 83 der Anstieg des Kontaktkreisradius mit steigender Normalkraft.

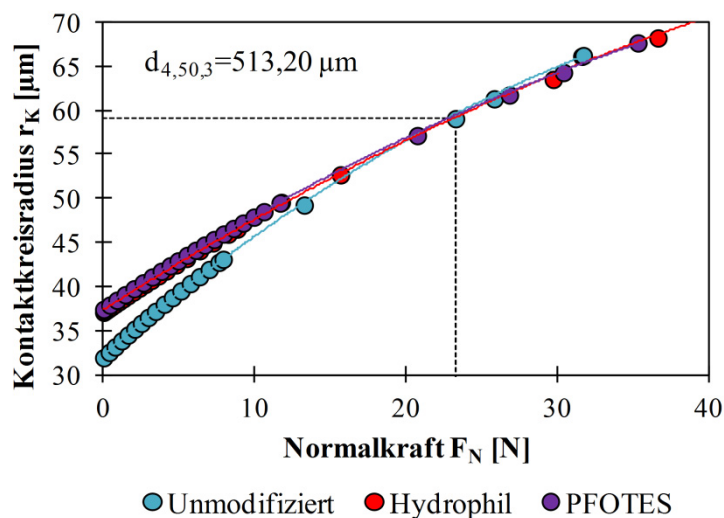


Abbildung 83: Lastabhängiger Kontaktkreisradius r_K für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$).

Allgemein wird ein linear elastisches Verhalten des Kontaktes beim langsamen Komprimieren erwartet. Allerdings wird durch das Zusammenpressen der beiden Kontaktpartner ein zusätzlicher Haftkraftbeitrag erzeugt, da die inneren Kontaktdrücke bis zu einigen hundert MPa betragen können. Da zu Beginn der Belastung ausschließlich die

eingeprägte Haftkraft F_{H0} wirkt, beträgt der Kontaktkreisradius der unmodifizierten Partikel lediglich $r_{K,Unmod} = 32 \mu\text{m}$ im Gegensatz zu den $r_{K,Hydrophil} = 37,2 \mu\text{m}$ und $r_{K,PFOTES} = 37,7 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Normalkraft überwiegt diese und die Oberflächenmodifizierung spielt bei der Ausprägung des Kontaktkreisradius keine entscheidende Rolle mehr. So liegt r_K mit einer Normalkraft von $F_N \approx 23 \text{ N}$ bei $\approx 59 \mu\text{m}$.

Mit den gewonnenen Ergebnissen wurden im Anschluss die wirksame Oberflächenenergie σ_{sls} (Abbildung 84) und die daraus folgende effektive Hamakerkonstante $C_{H,sls}$ (Abbildung 85) mit den Gleichungen (82) und (83) bestimmt.

Für hydrophile und TiO_2 -beschichtete Oberflächen wird aufgrund der polaren Hydroxylgruppen an der Oberfläche die größte wirksame Oberflächenenergie erwartet [73]. Das Gegenteil gilt für hydrophobe Oberflächen. Beim Kontakt mit Wasser bildet sich ein kugelförmiger Tropfen auf der Oberfläche. Der Grund hierfür sind die stark wirkenden Kräfte zwischen den Wassermolekülen im Gegensatz zur Interaktion zwischen Wasser und Oberfläche. Die modifizierte Oberfläche wirkt demnach wasserabweisend und besitzt daher eine kleinere wirksame Oberflächenenergie [137]. Für unmodifizierte, trockene Kalknatronglasoberflächen (planar) liegt dieser Wert bei $251 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [159]. Die Oberflächenenergie wurde hierfür mittels der Wasserdampfadsorptionsisotherme ermittelt.

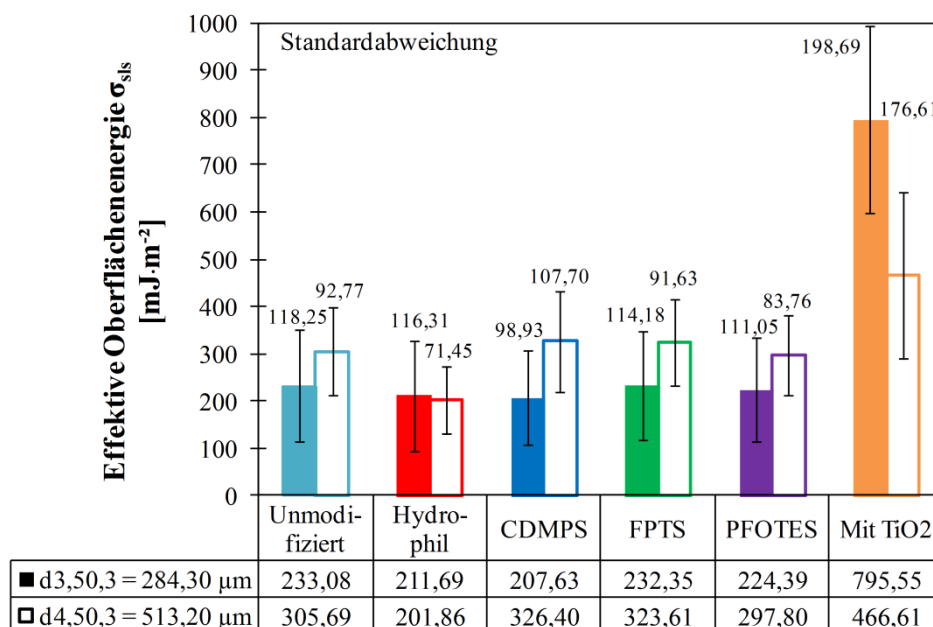


Abbildung 84: Effektive Oberflächenenergie σ_{sls} für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel.

Im dargestellten Fall handelt es sich jedoch nicht um planare Oberflächen sondern um Partikel. Die ermittelten Oberflächenenergien liegen zwischen $207,63 - 795,55 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ für $d_{3,50,3} = 284,30 \text{ } \mu\text{m}$ und $201,86 - 466,61 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ für $d_{4,50,3} = 513,20 \text{ } \mu\text{m}$. Die Berechnung erfolgt entgegen der Kontaktwinkelmessung [160] mittels des vorgestellten Kontaktmodells mit dem elastisch-plastischen Repulsionskoeffizienten κ_p und dem mikroplastischen Fließdruck p_f . Da die hydrophilen Partikel nach der Aktivierung einen kleineren mittleren Durchmesser und ein steiferes Kontaktverhalten aufweisen, ergeben sich im vorliegenden Fall kleinere Oberflächenenergien. Die OH-Gruppendichte von vollständig hydroxyliertem, amorphem Siliziumdioxid wird in der Literatur mit $4,9 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ angegeben [161]. Hingegen beträgt die OH-Gruppendichte für Titandioxid $12 - 14 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ [162]. Die OH-Gruppendichte entspricht demnach für TiO_2 etwa dem vierfachen von Siliziumdioxid. Diese Annahme stimmt mit den erhaltenen Ergebnissen der effektiven Oberflächenenergie für Titandioxid überein. Der Vergleich zwischen Theorie und Praxis zeigt demnach, dass die dargestellten Ergebnisse gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmen.

Die effektive Hamakerkonstante gibt die zwischen zwei Teilchen wirkenden van der Waals-Haftkräfte an. In Abbildung 85 weist daher der hydrophile Kontakt, gefolgt von dem unmodifizierten, hydrophoben und TiO_2 -beschichteten Kontakt, die niedrigste effektive Hamakerkonstante auf. Wie in Kapitel 6.1.2.2 beschrieben, existieren in der Literatur verschiedenste Hamakerkonstanten für Glas. Die modellbasierten ermittelten Werte liegen für die kleineren Partikel zwischen $2,50 - 2,81 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ und für die größeren Partikel zwischen $2,44 - 3,90 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Diese Werte liegen 10^2 über den theoretischen Werten aus der Literatur. Die Ergebnisse zeigen, dass aufgrund der hohen Standardabweichungen nur ein geringer Einfluss der Oberflächenmodifizierung deutlich wird. Hingegen kann für die TiO_2 -beschichteten Glaspartikel für beide Partikelgrößen ein Einfluss der Oberflächenmodifizierung beobachtet werden. Die effektiven Hamakerkonstanten liegen mit $9,60$ und $5,63 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ deutlich über den Werten der unmodifizierten, hydrophilen und hydrophoben Partikel. Die ermittelten Konstanten sind ebenso genau 10^2 höher als die theoretischen Werte, bei denen $C_{\text{H,sls,TiO}_2}$ mit $5,35 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ angegeben wird [163]. Um die Ursachen für diese erhöhten Werte zu erhalten sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

In der folgenden Tabelle 19 sind die ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel beim Wand-Partikel-Wand-Kontakt in den zwei Partikelgrößen zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 19: Ermittelte mikromechanische Kontakteigenschaften von unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikeln ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) beim Wand-Partikel-Wand-Kontakt bei einaxialer Druckbeanspruchung.

<i>Mikromechanische Kontakteigenschaften</i>	<i>Unmodifiziert</i>	<i>Hydrophil</i>	<i>CDMPS</i>	<i>FPTS</i>	<i>PFOTES</i>	<i>Mit TiO₂</i>
<i>(d_{3,50,3} = 284,30 μm)</i>						
Partikelgröße d [μm]	289,22	274,02	289,62	284,67	283,72	220,21
Charakteristische Haftkraft F _{H0} [N]	3,50	4,79	4,95	4,03	4,56	8,02
Effektiver Elastizitätsmodul E* [GPa]	326,67	272,18	260,14	281,01	271,50	16,11
Plastischer Repulsionskoeffizient κ _p	0,33	0,28	0,30	0,33	0,32	16,78
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	0,66	0,51	0,56	0,66	0,62	1,06
Charakteristischer Mikrofließdruck p _f am Fließpunkt [MPa]	6583,97	6680,67	6642,89	6642,89	6784,57	505,88
el.-pl. Kontaktsteifigkeit k _{N,el-pl} [Nmm ⁻¹]	1430,98	1512,54	1554,50	1434,38	1513,81	2877,99
Effektive Oberflächenenergie σ _{sls} [mJm ⁻²]	233,08	211,69	207,63	232,35	224,39	795,55
Effektive Hamakerkonstante C _{H,sls} · 10 ⁻¹⁸ [J]	2,81	2,55	2,50	2,80	2,71	9,60
<i>(d_{4,50,3} = 513,20 μm)</i>						
Partikelgröße d [μm]	538,35	472,71	538,21	521,49	495,21	563,25
Charakteristische Haftkraft F _{H0} [N]	9,64	15,42	10,92	13,25	15,61	13,40
Effektiver Elastizitätsmodul E* [GPa]	308,76	210,07	310,58	263,52	259,09	13,08
Plastischer Repulsionskoeffizient κ _p	0,42	0,26	0,42	0,42	0,38	18,83
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	1,02	0,45	1,02	1,02	0,84	1,05
Charakteristischer Mikrofließdruck p _f am Fließpunkt [MPa]	7243,30	6195,28	7757,35	7648,97	7792,97	267,47
el.-pl. Kontaktsteifigkeit k _{N,el-pl} [Nmm ⁻¹]	2506,60	2639,95	2686,36	2539,83	2880,01	4212,98
Effektive Oberflächenenergie σ _{sls} [mJm ⁻²]	305,69	201,86	326,40	323,61	297,80	466,61
Effektive Hamakerkonstante C _{H,sls} · 10 ⁻¹⁸ [J]	3,69	2,44	3,94	3,90	3,59	5,63

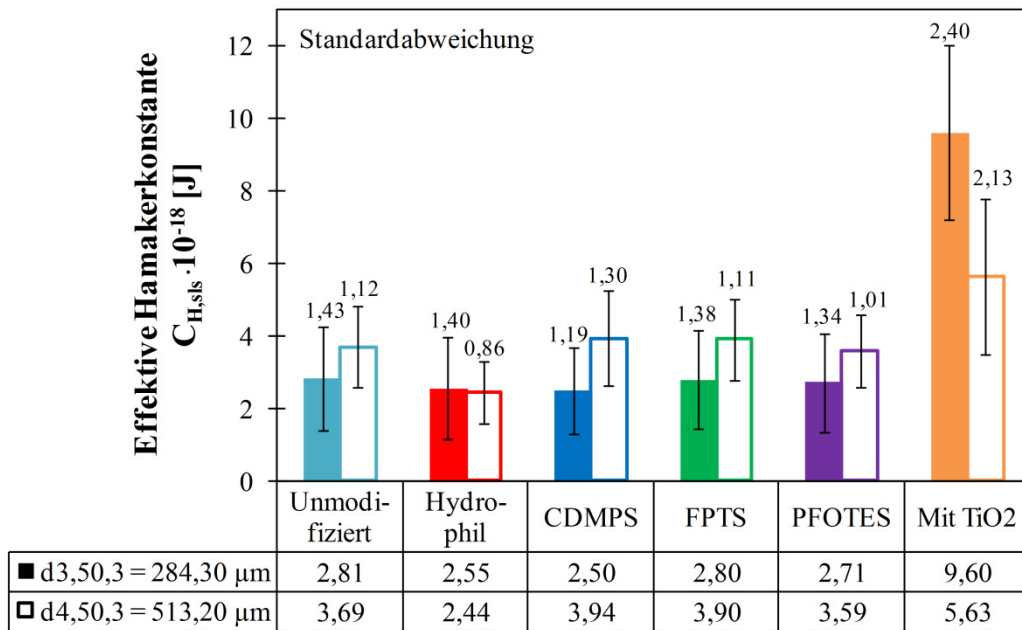


Abbildung 85: Effektive Hamakerkonstante $C_{H,sls}$ für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel.

6.1.3.2 Stoffeigenschaften bei zyklischer Be-/Entlastung eines Wand-Partikel-Wand-Kontaktes

Für jede Oberflächenfunktionalisierung (unmodifiziert, hydrophil, hydrophob und TiO_2 -beschichtet) wurden 100 Partikel ($d_{4,50,0} = 512.93 \pm 35.83 \mu m$) zehnmals zyklisch in der Druckversuchsanlage be- und entlastet. Das Partikel wurde auch bei diesen Versuchen, wie bei den Einzelbelastungen, nicht am unteren Stempel fixiert. Da die Entlastung eines jeden Zyklus lediglich bis zu einer Normlast von $F_N = 0 N$ erfolgte, bleibt der Wand-Partikel-Wand-Kontakt bis zum Abschluss des letzten Belastungszyklus bestehen. Somit kann eine Änderung des Kontaktpunktes ausgeschlossen werden.

Die zyklischen Experimente wurden ebenso kraftgesteuert mit einer maximalen Normalkraft von $F_{N,max} = 45 \pm 2,6 N$ durchgeführt. Das entspricht nach Portnikov *et al.* [157] 37,5 % der Bruchwahrscheinlichkeit der verwendeten Kalknatronglaspartikel. Um insgesamt 500 zyklische Beanspruchungskurven zu erhalten (d.h. 100 für jede Modifikation), mussten insgesamt 820 Messungen durchgeführt werden. Zur besseren Übersicht werden auch hier in den folgenden Liniendiagrammen nur die Ergebnisse für die unmodifizierten, hydrophilen und hydrophoben (PFOTES beschichteten) Kontakte gezeigt. Lediglich die Säulendiagramme zeigen die Ergebnisse für alle verwendeten Modifikationen. Die Ergebnisse der CDMPS-, FPTS- und TiO_2 -beschichteten Partikel sind in Anhang E dargestellt.

In Abbildung 86 ist das Normalkraft-Weg-Verhalten eines unmodifizierten Glaspartikels bei der ersten und zehnten Beanspruchung dargestellt.

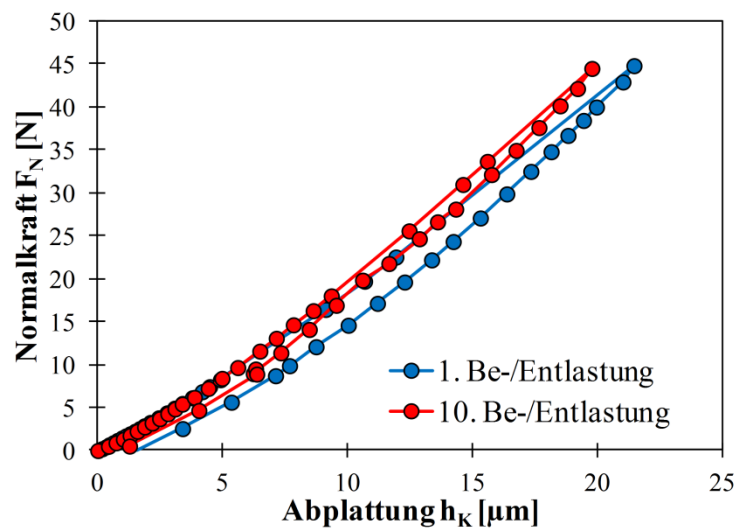


Abbildung 86: Normalkraft-Weg-Verhalten bei der zehnfachen zyklischen Beanspruchung eines unmodifizierten Glaspartikels ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) zwischen zwei Stahlplatten; zur vereinfachten Übersicht sind nur der erste und zehnte Zyklus dargestellt.

Nach der elastischen Deformation nach Hertz und dem elastisch-plastischen Kontaktverhalten kommt es nach Erreichen der maximalen Normalkraft $F_{N,\text{max}}$ zur elastischen Rückdehnung. In der vorliegenden Abbildung 86 beginnt die Normalkraft-Weg-Kurve der 10. Be-/Entlastung entgegen der dargestellten Kurve in Abbildung 10 im Ursprung. Diese Darstellung erleichtert den Vergleich der beiden Graphen miteinander. Im Hinblick auf die Zahl der Be-/Entlastungszyklen ist zu erkennen, dass mit Zunahme der zyklischen Beanspruchungen der Anstieg der elastisch-plastischen Fließgrenze ebenfalls steigt, was ein steiferes Kontaktverhalten zur Folge hat. Der Grund hierfür liegt im Verfestigungsverhalten des Materials. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, führt die Struktur des Kalk-Natronlases zur Deformation des verwendeten Materials. Der Einfluss der Versteifung des Kontaktes auf die elastische und elastisch-plastische Kontaktsteifigkeit wird im Folgenden genauer betrachtet.

Wie zuvor beschrieben, kann die rückbleibende plastische Deformation anhand des Schnittpunktes der Entlastungskurve mit der Abszisse bestimmt werden. Die entstehenden plastischen Deformationen werden bei zyklischer Beanspruchung aufsummiert, siehe Gleichung (30). In Abbildung 87 sind die Anstiege der plastischen Deformationen $h_{K,\text{pl,gesamt}}$ für die drei Partikelmodifikationen dargestellt.

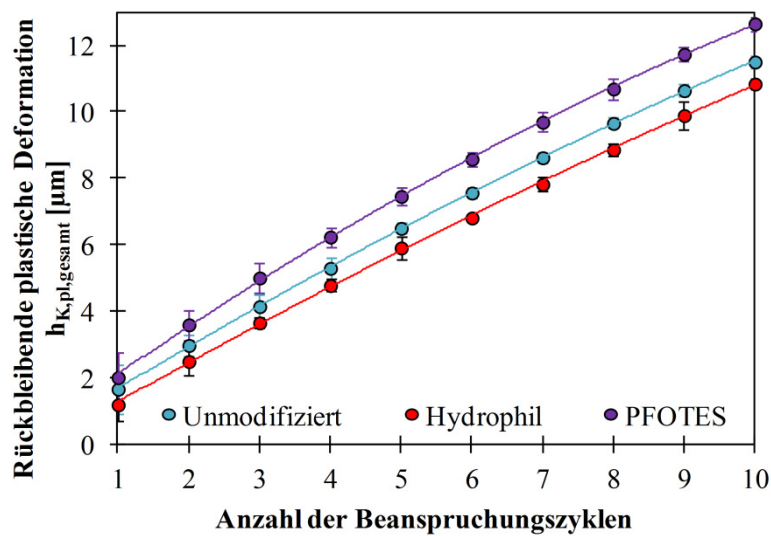


Abbildung 87: Rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl,total}$ von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln über zehn Beanspruchungszyklen.

Über den Verlauf der 10 Be-/Entlastungen hinweg ist zu erkennen, dass die hydrophilen Glaspartikel die geringste rückbleibende plastische Deformation aufweisen. Die mit PFOTES-beschichteten Partikel, hingegen weisen die größte Deformation auf. Bereits nach dem ersten Zyklus ist die plastische Deformation des PFOTES-beschichteten Partikels $0,82 \mu\text{m}$ (erster Zyklus, $h_{K,pl,PFOTES} = 2,02 \mu\text{m}$) höher als die der Hydrophilen (erster Zyklus, $h_{K,pl,phil} = 1,20 \mu\text{m}$). In Tabelle 20 sind die aufsummierten plastischen Deformationen mit den dazugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Auch nach 10 Wiederholungen weisen die PFOTES-beschichteten Partikel eine größere plastische Deformation auf.

Tabelle 20: Gesamte rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl,gesamt}$ bei zyklischer Beanspruchung von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) nach zehn Zyklen.

<i>Modifikation</i>	<i>Plastische Deformation $h_{K,pl,gesamt}$ [μm]</i>	<i>Standardabweichung [$\pm \mu\text{m}$]</i>
Unmodifiziert	11,50	0,18
Hydrophil	10,84	0,18
PFOTES	12,65	0,22

Dieses Ergebnis ergibt sich durch die Beschichtung der Partikel. Da bei den hydrophilen Glaspartikeln durch die Reinigung mit Peroxymonoschwefelsäure alle

Verunreinigungen, wie Staub oder Abrieb, aus der Produktion entfernt wurden, weisen diese eine glattere Oberfläche auf. Die unmodifizierten Partikel hingegen besitzen Rauigkeiten, die zunächst bei den ersten Zyklen mit gemessen und plastisch deformiert werden. Wenn man aber die hydrophoben Partikel betrachtet, so wird anhand der Ergebnisse deutlich, dass die Silanschichten zerdrückt und irreversibel zerstört werden. Ob diese sich von den beanspruchten Kontaktstellen ablösen oder an die Seite gedrückt werden war in REM-Aufnahmen nicht ersichtlich und muss in nachfolgenden Experimenten untersucht werden.

Mit steigender Anzahl der Beanspruchungszyklen kann zudem ein Verfestigungseffekt beobachtet werden. Wie in Gilson *et. al* [164] beschrieben kann dieses Versteifungsverhalten zum Beispiel am Wert der rückbleibenden Abplattung $h_{K,pl}$ beschrieben werden. Hierbei werden die plastischen Deformationen nicht aufsummiert, sondern die plastischen Abplattungen mit Zunahme der Beanspruchungszyklen ausgewertet. In Abbildung 88 sind diese dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Wert der rückbleibenden Deformation mit steigender Anzahl der Be- und Entlastungszyklen für die unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel abnimmt. Der höchste Wert der Abplattung konnte demnach nach dem ersten Zyklus und der niedrigste Wert nach der zehnten Beanspruchung ermittelt werden. Die gezeigten Werte weisen allerdings nach dem letzten Zyklus noch keine Sättigung auf. Würde man also die Zahl der Beanspruchungen erhöhen, so könnte eine Sättigung festgestellt werden, wie in [164] beschrieben.

Im Vergleich zwischen den untersuchten Partikeln werden sowohl die Oberflächenrauigkeiten und Verschmutzungen für die unmodifizierten Partikel wie auch die Silanschichten auf den hydrophoben Partikeln deutlich. Diese werden durch den deutlich höheren ersten Abplattungswert im Vergleich mit den hydrophilen Partikeln sichtbar. Bei diesen kommt es durch die glattere Oberflächenbeschaffenheit eher zur Ausbildung einer stabilen Kontaktzone.

Aus den ermittelten Abplattungen h_K des Normalkraft-Weg-Verhaltens und den entsprechenden mittleren Partikelradien $r_{1,2}$, ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeiten, wurden die sich ausbildenden elastischen und plastischen Kontaktkreisradien mit Gleichung (118) bestimmt. Da sich der mittlere Krümmungsradius $r_{1,2}$, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, durch die rückbleibende plastische Deformation auf $r_{1,2}^*$ vergrößert, wurde dieser neue Krümmungsradius zur Berechnung verwendet. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung (60). Zur Bestimmung des rückbleibenden plastischen Kontaktkreisradius $r_{K,pl}$ wird ebenso Gleichung (118) angewandt.

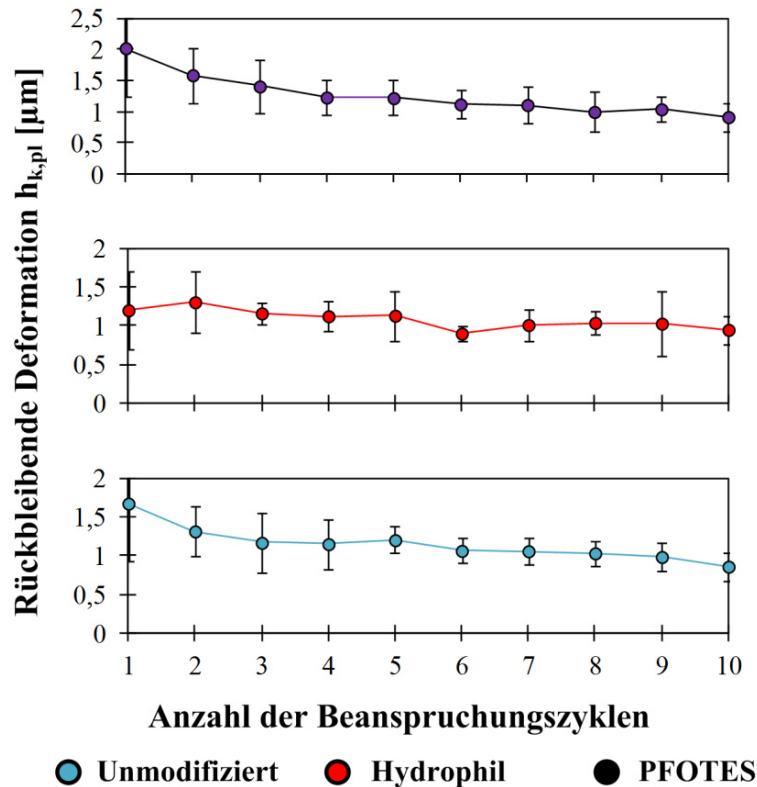


Abbildung 88: Rückbleibende Deformation $h_{K,pl}$ von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln über zehn Beanspruchungszyklen.

Während beim elastischen Kontaktkreisradius die jeweilige Abplattung am Fließpunkt $h_{K,Y}$ verwendet wird, wird zur Bestimmung des plastischen Kontaktkreisradius die rückbleibende plastische Deformation $h_{K,pl}$ des jeweiligen Zyklus aufsummiert. Damit kann gezeigt werden, welcher plastische Kontaktkreisradius am Ende eines jeden Beanspruchungszyklus auf dem Partikel zurückbleibt. Die Bestimmung erfolgt dabei mittels Gleichung (120)

$$\begin{aligned}
 r_{K,pl,1.Zyklus} &= \sqrt{r_{1,2} \cdot h_{K,pl,1}} \\
 r_{K,pl,2.Zyklus} &= \sqrt{r_{1,2}^* \cdot (h_{K,pl,1} + h_{K,pl,2})} \\
 &\vdots \\
 r_{K,pl,gesamt} &= \sqrt{r_{1,2}^* \cdot h_{K,pl,gesamt}}
 \end{aligned}
 \tag{120}$$

In Abbildung 89 sind sowohl die ermittelten elastischen $r_{K,el}$ wie auch die plastischen Kontaktkreisradien $r_{K,pl}$ über die Anzahl der Be-/Entlastungen dargestellt. Die elastischen Kontaktkreisradien steigen für alle drei Partikelkollektive mit der Zahl der Be-/Entlastungszyklen an. Hierbei steigen die Werte von etwa 35 μm für unmodifizierte sowie hydrophile Partikel und 40 μm für PFOTES-beschichtete Partikel bei der ersten Beanspruchung auf 45 – 49 μm bei der zehnten Beanspruchung. Der Grund für die Zunahme des elastischen Kontaktkreisradius liegt in dem immer größer werdenden

Gesamtkontaktkreisradius r_K , der mit steigender Zahl der Beanspruchungen zunimmt. Im Vergleich zwischen den unmodifizierten und modifizierten Partikeln ist jedoch kein Unterschied über die Beanspruchungszyklen zu erkennen.

Bei Betrachtung der plastischen Kontaktkreisradien hingegen ist zu erkennen, dass die hydrophilen Partikel mit einem $r_{K,pl,gesamt}$ von $52 \mu\text{m}$ einen $2 \mu\text{m}$ kleineren Radius zu den unmodifizierten Partikeln und $4 \mu\text{m}$ kleineren Radius zu den PFOTES-beschichteten Partikeln aufweisen. Obwohl die Standardabweichung des plastischen Kontaktkreisradius für hydrophile Partikel $\pm 1.73 \mu\text{m}$ vom Mittelwert beträgt, bestätigt das Konfidenzintervall bei 95 % [$51.96 \mu\text{m}$; $52.04 \mu\text{m}$], dass der plastische Kontaktkreisradius für hydrophile Proben im Vergleich zu den anderen Partikelmodifikationen abnimmt. Der Grund für diesen Unterschied ist die Oberflächenbeschaffenheit beziehungsweise Modifikation der Partikel. Wie schon im vorhergehenden Teil der rückbleibenden plastischen Deformation beschrieben, wurden die hydrophilen Glaspartikel von Verunreinigungen gereinigt. Hierbei lösen sich alle kleinen Anlagerungen, die bei den unmodifizierten Partikeln als Unebenheiten auf den Oberflächen anhaften und zusätzlich bei Beanspruchung deformiert und an den Kontakträndern angelagert werden. Ebenso kommt es bei den hydrophoben Partikeln zur Verdrängung/Quetschung der Silanschichten an den äußeren Rand der Kontaktflächen, welcher sich als zusätzlicher Beitrag zur plastischen Deformation am Rand ablagert.

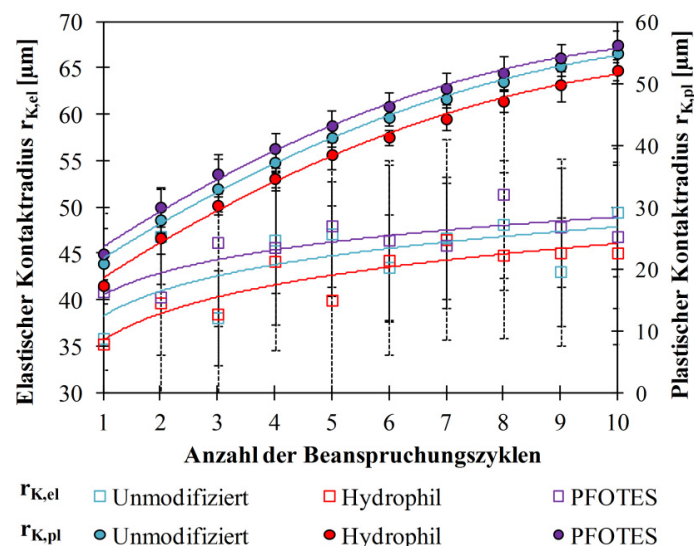


Abbildung 89: Ausbildung des elastischen $r_{K,el}$ und plastischen $r_{K,pl}$ Kontaktkreisradius bei zehnfacher Beanspruchung.

Die Bestimmung der elastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ erfolgte mit Gleichung (119). Bei zyklischer Beanspruchung kommt es, wie vorher beschrieben, zu einer Verfestigung des

Materials. Im elastischen Bereich der Kontaktverformung kommt es dabei zu mikroplastischen Verformungen.

Wie in Abbildung 90 dargestellt, steigt die Kontaktsteifigkeit mit zunehmender Abplattung mit dem Anstieg $\sim d^{3/2}$ an. Die Zunahme tritt besonders stark bei den ersten Zyklen auf, wobei es im Bereich der Kontaktfläche lokal zu mikroplastischen Deformationen kommt [6]. Mit jeder weiteren Beanspruchung nimmt die elastische Kontaktsteifigkeit zu. So ist in der Abbildung zu erkennen, dass die Steifigkeit des elastischen Bereiches nach der 5. Beanspruchung in die Sättigung übergeht. Ab dieser Stelle liefert die plastische Deformation keinen weiteren nennenswerten Beitrag.

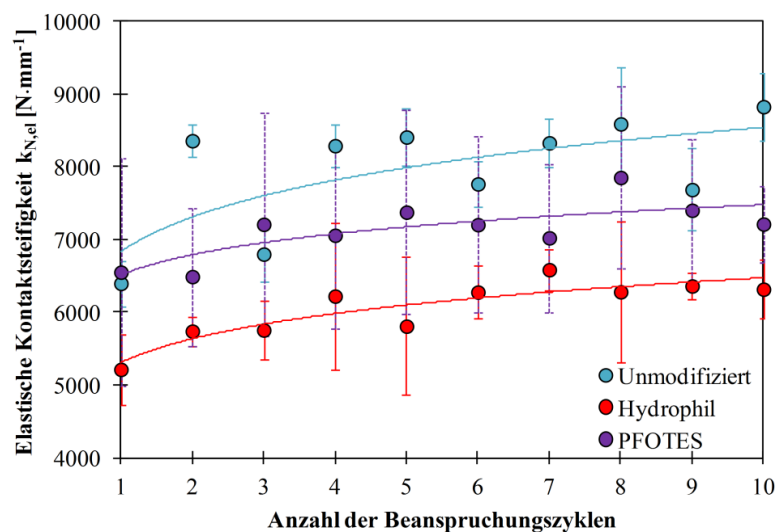


Abbildung 90: Elastische Kontaktsteifigkeit $k_{N,el}$ für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel bei zehnfacher Beanspruchung.

Im Vergleich zwischen den untersuchten Partikelkollektiven fällt auf, dass die hydrophilen Partikel eine deutlich geringere elastische Kontaktsteifigkeit im Gegensatz zu den unmodifizierten und hydrophoben Partikeln aufweisen. Wie zuvor bei den Einzelbelastungsversuchen beschrieben, führt die Reinigung der Partikel vermutlich zur Ausbildung von Nano- und Mikrorissen in der Glasstruktur. Damit ist auch zu begründen, warum die hydrophilen Partikel während der zyklischen Experimente eher zerbrachen als die Unmodifizierten und Hydrophoben. So wurde von Tavares *et. al* [165] herausgefunden, dass es bei zyklischen Beanspruchungen von Feststoffen zur Ermüdung des Materials kommen kann, noch bevor Kompressionsdrücke, wie sie beim einfachen Belasten Anwendung finden, erreicht werden.

Im Anschluss wurden die effektiven Elastizitätsmodule E^* mit Gleichung (73) ermittelt. In Abbildung 91 sind die ermittelten effektiven Elastizitätsmodule E^* für die untersuchten Partikel dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung ist jedoch nur der erste, fünfte und zehnte Be- und Entlastungszyklus dargestellt.

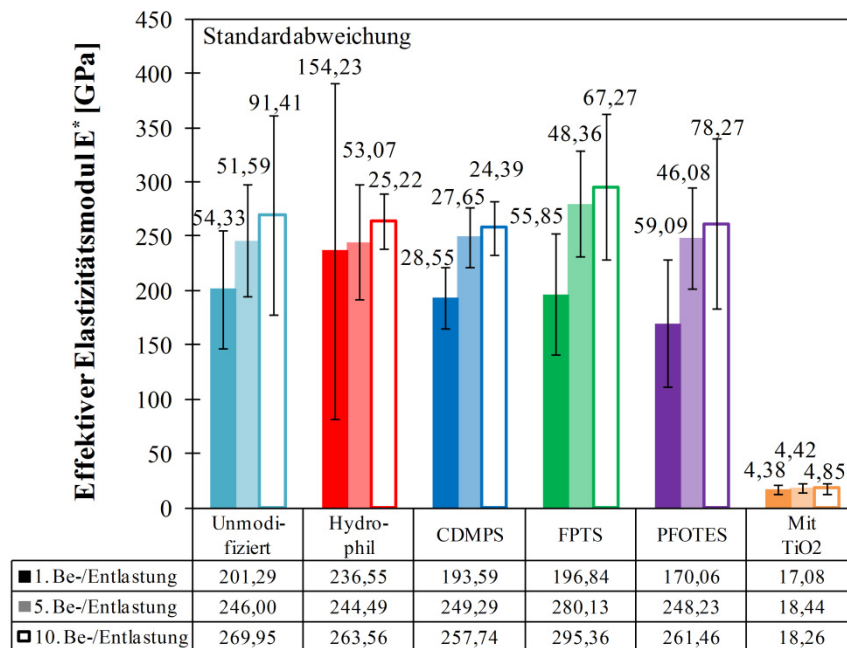


Abbildung 91: Effektiver Elastizitätsmodul E^* für unmodifizierte und modifizierte Kalknatronglaspartikel beim ersten, fünften und zehnten Be-/Entlastungszyklus.

In Abbildung 91 ist deutlich zu sehen, dass der effektive Elastizitätsmodul E^* für die untersuchten Modifikationen mit zunehmender Anzahl der Beanspruchungszyklen zunimmt. Denn mit steigender Anzahl der Zyklen wird das Partikel zunehmend plastisch deformiert, was zu einer Verfestigung des Materials in der Kontaktzone führt. Dies wiederum führt zwingend zu einer Abnahme der Elastizität des Materials und einer Erhöhung des effektiven Elastizitätsmoduls. Weiterhin kommt es, wie in Russell *et. al* [7] und Mader-Arndt *et. al* [166] beschrieben, zur Ausbildung von Inhomogenitäten in der Struktur der Partikel, die durch die zyklische Beanspruchung nochmals verstärkt wird. Wie von Thornton und Yin [72] beschrieben, steigt der effektive Elastizitätsmodul bei elastischen Kontakten auf Grund der Änderung des Partikeldurchmessers in der Kontaktzone.

Im nächsten Schritt der Auswertung wurde der Zusammenhang der van der Waals-Haftkraft F_{H0} und des Kontaktverfestigungskoeffizienten κ mit der steigenden Anzahl der Beanspruchungen untersucht. Die Haftkraft wurde mittels Gleichung (78) bestimmt. In Abbildung 92 sind die ermittelten charakteristischen Haftkräfte F_{H0} für die untersuchten

unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung werden lediglich die Ergebnisse des ersten und zehnten Beanspruchungszyklus gezeigt.

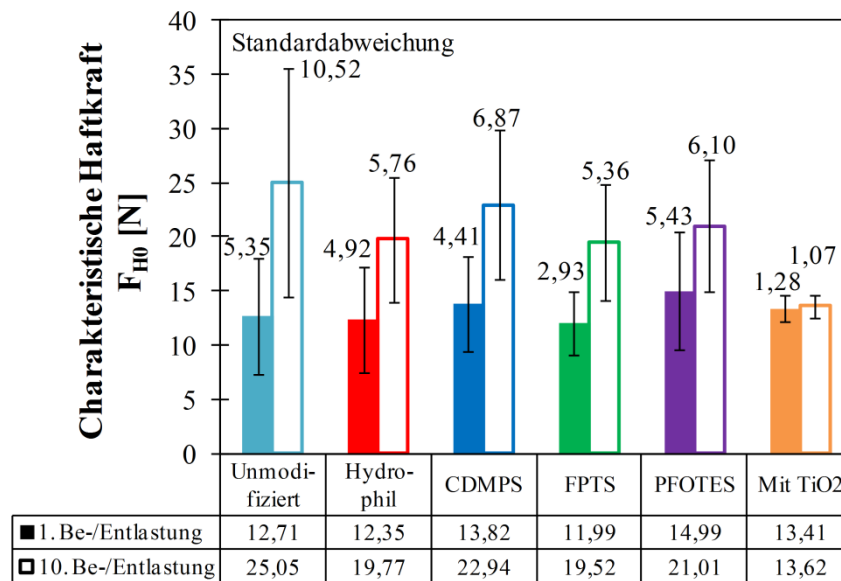


Abbildung 92: Charakteristische Haftkraft des unverfestigten Kontaktes F_{H0} für unmodifizierte und modifizierte Kalknatronglaspartikel beim ersten und zehnten Be- und Entlastungszyklus.

Die Haftkraft steigt für die untersuchten Partikel, mit Ausnahme der TiO_2 -beschichteten Partikel, gleichermaßen an. Hierbei kann zwischen den Modifikationen kein Trend festgestellt werden. Folglich hat die Oberflächenmodifikation mittels Hydrophilisierung und Hydrophobierung keinen Einfluss auf die charakteristische Haftkraft bei zyklischer Druckbeanspruchung. Der Anstieg der charakteristischen Haftkraft ist durch die vergrößerte Kontaktfläche bei der Zunahme der Beanspruchungszyklen begründet. Je größer die Abplattung des Partikels wird, umso größer ist die wirkende Haftkraft zwischen Wand und Partikel.

Mit Gleichung (25) kann der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ bestimmt werden. In Abbildung 93 sind die berechneten Koeffizienten κ für die unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel bei der ersten und zehnten Beanspruchung dargestellt. Nach der ersten Belastung zeigt sich, dass die TiO_2 -beschichteten Partikel den höchsten Kontaktverfestigungskoeffizienten aufweisen und damit das weichste Kontaktverhalten zeigen. Begründet ist das in der weichen Titandioxidschicht. Die hydrophilen Partikel zeigen ebenso den steifsten Kontakt durch die gereinigten Oberflächen. Nach der zehnten Beanspruchung der Partikel ist zu beobachten, dass κ unabhängig von der

Art der Modifikation, ausgenommen der Titandioxid-beschichteten Partikel, sinkt. Durch die Verfestigung der Materialien während der Be-/Entlastungen besitzen die Partikel nach zehn Wiederholungen einen steiferen Kontakt. Das Titandioxid führt hingegen nach zehn Wiederholungen weiterhin zu einem extrem weichen Kontaktverhalten.

Die Bewertung der einzelnen Kontaktverfestigungskoeffizienten mit der Tabelle aus Kapitel 1 ist in Tabelle 21 dargestellt. Hierbei wurde zudem das Verhältnis der Haftkraft zur Gewichtskraft betrachtet und bewertet.

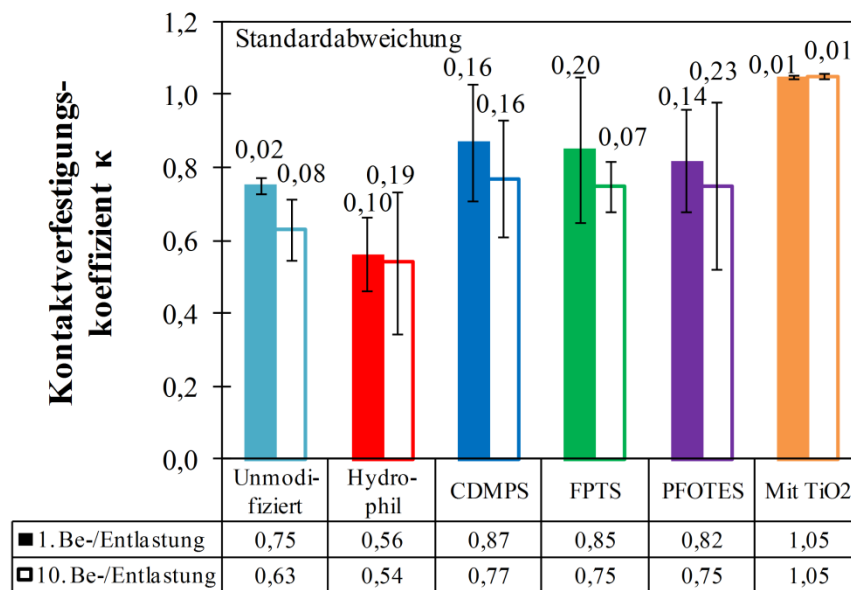


Abbildung 93: Vergleich des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ bei zyklischer Be- und Entlastung von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln bei der ersten und zehnten Beanspruchung.

Aus den Werten wird deutlich, dass die Anzahl der Be-/Entlastungen einen Einfluss auf den Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und das Verhältnis zwischen Haftkraft und Gewichtskraft F_{H0}/F_G aufweist. Jedoch sind die Durchmesser der untersuchten Partikel zu groß und die erzeugten Oberflächenschichten der hydrophilen und hydrophoben Partikel zu gering, um einen Trend zwischen den Modifikationen zu erkennen. Hierbei ist erkennbar, dass die Kontakte steifer werden und der Partikelkontakt mit steigender Anzahl der Wiederholungen adhäsiver wird. Lediglich die TiO_2 -beschichteten Partikel verändern mit Zunahme der Wiederholungen nicht das Kontaktverhalten.

Tabelle 21: Bewertung des Kontaktverhaltens und des Adhäsionspotentials $F_H(F_N)$ im Hinblick auf den Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und des Verhältnisses zwischen Haftkraft und Gewichtskraft F_{H0}/F_G [116] unter zyklischer Beanspruchung für den ersten und zehnten Zyklus.

$d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$	Modifikation	κ	Bewertung	F_{H0}/F_G	Bewertung
1. Zyklus Be-/Entlastung	Unmodifiziert	0,75	sehr weich	$6,82 \cdot 10^6$	} sehr adhäsiv
	Hydrophil	0,56	sehr weich	$7,56 \cdot 10^6$	
	CDMPS	0,87	extrem weich	$6,28 \cdot 10^6$	
	FPTS	0,85	extrem weich	$6,28 \cdot 10^6$	
	PFOTES	0,82	extrem weich	$6,28 \cdot 10^6$	
	Mit TiO_2	1,05	extrem weich	$4,87 \cdot 10^6$	
10. Zyklus Be-/Entlastung	Unmodifiziert	0,63	sehr weich	$13,45 \cdot 10^6$	
	Hydrophil	0,54	sehr weich	$12,10 \cdot 10^6$	
	CDMPS	0,77	sehr weich	$10,42 \cdot 10^6$	
	FPTS	0,75	sehr weich	$12,31 \cdot 10^6$	
	PFOTES	0,75	sehr weich	$12,96 \cdot 10^6$	
	Mit TiO_2	1,05	extrem weich	$4,95 \cdot 10^6$	

Mit dem Restitutionskoeffizienten e wurde, wie in der Arbeit von Antonyuk *et al.* [6] beschrieben, die Absorption der kinetischen Energie während der Beanspruchung über die Anzahl der Zyklen ermittelt. In Abbildung 94 sind die ermittelten Restitutionskoeffizienten über die Anzahl der Zyklen dargestellt. Zur besseren Darstellung werden auch hier lediglich die unmodifizierten, hydrophilen und PFOTES-beschichteten Kontakte beim ersten, fünften und zehnten Zyklus betrachtet.

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, nimmt der Restitutionskoeffizient bis zur Vollendung des zehnten Zyklus zu. Er liegt für die Modifikationen im Bereich von $e = 0,85 - 0,96$. Mit Blick auf Abschnitt 2.2.7 kann man demnach schlussfolgern, dass der Kontakt aufgrund der makroskopisch feindispersen Partikelgröße dominant elastisch ist. Mit Abschluss der zehnten Beanspruchung sieht man eine Zunahme auf $e = 0,96$ für den hydrophilen und PFOTES-beschichteten Kontakt und $e = 0,92$ für die unmodifizierten Partikel. Da die erzeugte plastische Deformation $h_{K,pl}$ mit zunehmender Zyklusanzahl geringer wird, wirkt der Kontakt elastischer. Aufgrund der hohen Standardabweichungen ist es jedoch nicht möglich einen Einfluss der Modifikationen untereinander zu erkennen und zu bewerten.

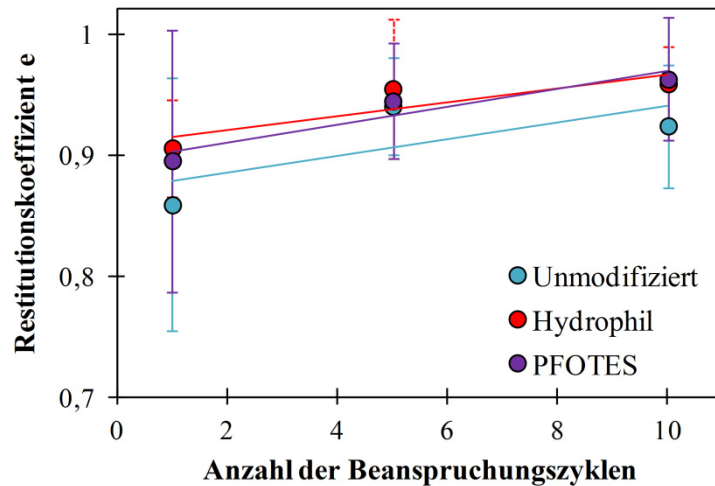


Abbildung 94: Restitutionskoeffizient e als Funktion über der Anzahl der Beanspruchungszyklen.

Im Folgenden sind in Tabelle 22 die resultierenden mikromechanischen Kontakteigenschaften zusammengefasst. Während in manchen Abbildungen alle hydrophoben Partikel erläutert wurden, sind hier zur übersichtlicheren Darstellung lediglich die Ergebnisse der unmodifizierten, hydrophilen und PFOTES beschichteten, hydrophoben Kalknatronglaspartikel dargestellt. Es werden jeweils die Werte aus dem ersten und zehnten Be- und Entlastungszyklus miteinander verglichen.

Die in der Tabelle 22 dargestellten van der Waals-Haftkräfte F_{H0} zeigen eine deutliche Zunahme mit steigender Anzahl der zyklischen Be-/Entlastungen. Wie vorher beschrieben, steigen diese durch die größer werdende plastische Deformation und damit steigende Kontaktfläche an. Ein Maß für die Verfestigung/Verdichtung stellt die Zunahme der elastischen und elastisch-plastischen Kontaktsteifigkeit dar. Der Mikrofließdruck p_f und der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ spiegelt genauso dieses Verhalten wider. Im Vergleich zwischen den unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln untereinander kann jedoch kein genereller Trend beobachtet werden. Dies bedeutet, dass die Schichtdicken, die auf der Oberfläche der Partikel angelagert sind, nicht ausreichen, um nach zehn Druckversuchen einen deutlichen Einfluss auf das mikromechanische Kontaktverhalten zu haben.

Tabelle 22: Ermittelte mikromechanische Kontakteigenschaften der uniaxialen zyklischen Druckversuche für oberflächenmodifizierte Kalknatronglaspartikel bei der ersten und zehnten Be- und Entlastung [167].

<i>Mikromechanische Kontakteigenschaften</i>	<i>Unmodifiziert</i>		<i>Hydrophil</i>		<i>PFOTES</i>	
	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>
<i>($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$)</i>						
Partikelgröße d [μm]	524,00		501,67		500,00	
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [N]	12,71	25,05	12,35	19,77	14,99	21,01
Effektiver Elastizitätsmodul E^* [GPa]	201,29	172,94	236,55	162,72	170,09	151,33
Plastischer Repulsionskoeffizient κ_p	0,33	0,35	0,30	0,31	0,37	0,35
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	0,75	0,63	0,56	0,54	0,82	0,75
Mikrofließdruck p_f [MPa]	5594,80	6782,80	5844,96	6011,92	5759,46	6153,99
el.-pl. Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]	2301,48	2683,38	2453,85	2452,90	2055,68	2275,18
Effektive Oberflächenenergie σ_{sls} [$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$]	185,95	237,76	170,42	187,11	215,68	220,24
Effektive Hamakerkonstante $C_{H,sls} \cdot 10^{-18}$ [J]	2,24	2,87	2,06	2,26	2,60	2,66

6.2 Beschreibung der granularen Medien

Nachdem die Ergebnisse der Einzelpartikelversuche vorgestellt wurden, soll im Anschluss das Fließverhalten der Modellsysteme in einem granularen Medium dargestellt werden. Damit soll als weiteres Ziel der Arbeit, auf Grundlage des elastisch-plastischen Kontaktmodells mit variabler Haftung, eine Brücke zwischen den mikroskopischen Partikeleigenschaften und dem makroskopischen mechanischen Verhalten von kohäsiven Schüttgütern gebildet werden. Zudem soll untersucht werden inwiefern das Modell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ nicht nur für sphärische sondern ebenso für nicht-sphärische Partikel angewendet werden kann.

Auf dieser Basis wurden Ringscherversuche mit unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikeln, mit den Durchmessern $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$, $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$, in drei verschiedenen Ringscherzellen mit dem Volumen 3 ml, 10 ml und 30 ml durchgeführt. Als nicht-sphärische Modellpartikel wurden die in Kapitel 4 vorgestellten Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol verwendet. Für alle Versuche wurden konstant vier Vorverfestigungsspannungen von $\sigma_1 = 2, 4, 8, 16 \text{ kPa}$ ausgewählt. In Tabelle 12 sind die sich aus den Spannungen ergebenden Normalkräfte zusammengefasst. Jeder Fließort wurde zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit dreimal vermessen und die Mittelwerte gebildet.

6.2.1 Fließigenschaften sphärischer Partikel

Beispielhaft werden in den folgenden beiden Abschnitten die Ergebnisse der Scherversuche für sphärische, unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel mit dem Durchmesser von $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ und die nicht-sphärischen Proben aus der XS-Mr Scherzelle vorgestellt. Die ermittelten Fließverhalten der Glaspartikel ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) sowie die Ergebnisse aus den anderen beiden Scherzellen (XS-MV4, XS-SV3) sind in Anhang F dargestellt.

Um die Fließfähigkeit eines Schüttgutes bewerten zu können, wird die Fließfunktion ff_c nach Jenike [149] gebildet. Zur Bestimmung wurde Gleichung (110) verwendet. Diese ergibt sich aus dem Quotienten zwischen der ermittelten Verfestigungsspannung σ_1 und der einaxialen Druckfestigkeit σ_c . Trägt man für die vier ermittelten Fließorte σ_c über σ_1 auf, so lässt sich die Verfestigungsfunktion, wie in Abbildung 95 dargestellt, bestimmen.

Abbildung 95 zeigt die Ergebnisse der Verfestigungsfunktion für unmodifizierte und modifizierte Kalknatronglaspartikel mit dem massebezogenen Durchmesser $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$.

Anhand der Fließfunktion ff_c ist zu erkennen, dass die hydrophilen Partikel die schlechteste und die hydrophoben Proben die beste Fließfähigkeit besitzen. Da der Anstieg der Verfestigungsfunktion durch die Adhäsion zwischen den Partikeln charakterisiert ist, bedeutet ein steiler Anstieg eine hohe Haftkraft zwischen den Partikeln und umgekehrt ist eine geringe Haftkraft durch einen geringen Anstieg definiert. Das ergibt sich durch die Oberflächenenergie, welche zum Beispiel für hydrophile Materialien durch die hohe Dichte an polaren OH-Gruppen bedingt ist [73].

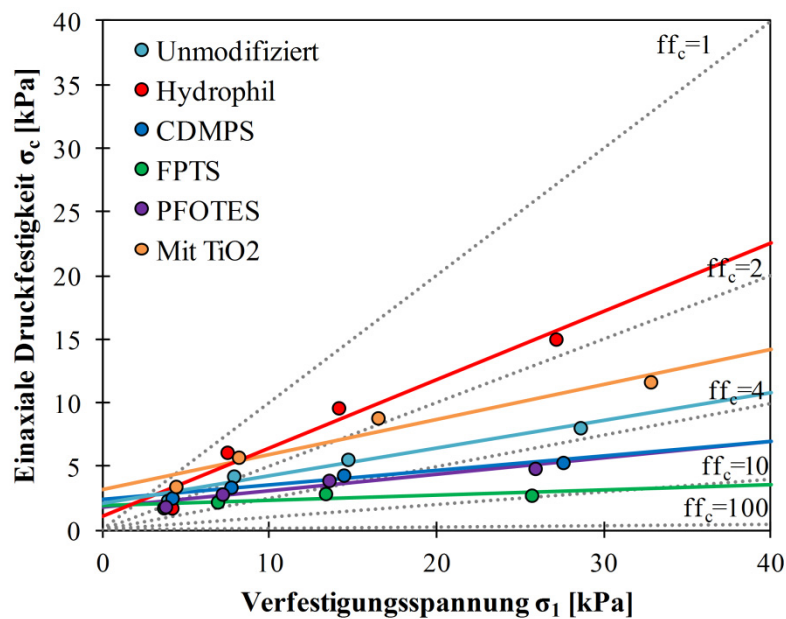


Abbildung 95: Verfestigungsfunktion ff_c von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, lässt sich die Haftkraft zwischen zwei Partikeln in einem Schüttgut rückrechnen, indem ein umgekehrter Mikro-Makro-Übergang angewendet wird. Dieser ist mit dem vorgestellten Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ realisierbar. Zur Bestimmung der einzelnen Parameter wurden die Gleichungen aus Kapitel 5.2 angewandt. In Abbildung 96 sind die mittleren Haftkräfte F_{H0} für einen unverfestigten Partikelkontakt für die unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel dargestellt. Während die Hydrophilierung der Partikel zur Zunahme der Adhäsionskraft im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln führte, sinkt diese durch Silanisierung der Proben ab.

Mittels des Anstieges der Verfestigungsfunktion lässt sich zudem der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient κ bestimmen. In Abbildung 97 sind die ermittelten Koeffizienten dargestellt.

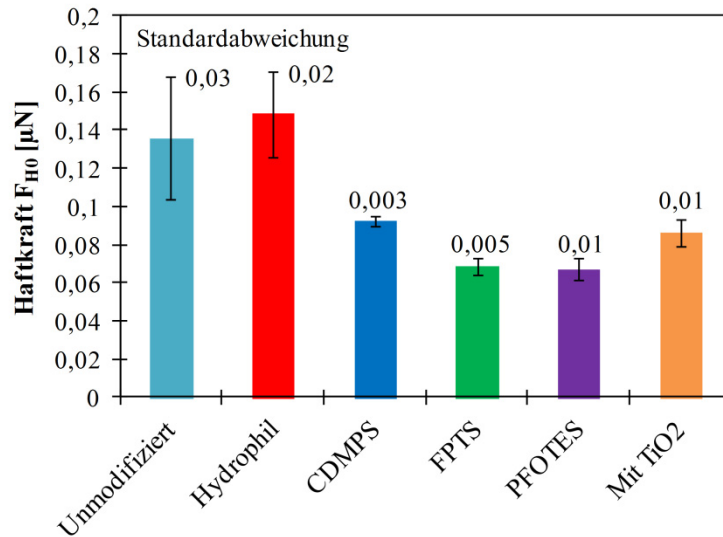


Abbildung 96: Haftkraft F_{H0} von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Die Ergebnisse zeigen unter Betrachtung der Tabelle 11 aus Kapitel 5.2 sehr kohäsives Fließverhalten der hydrophilen Glaspartikel. Zudem konnte für die TiO_2 -beschichteten und unmodifizierten Partikel kohäsives Fließverhalten nachgewiesen werden. Die Silanisierung der Partikel hingegen bewirkt eine Verbesserung der Fließfähigkeit zu leicht fließend.

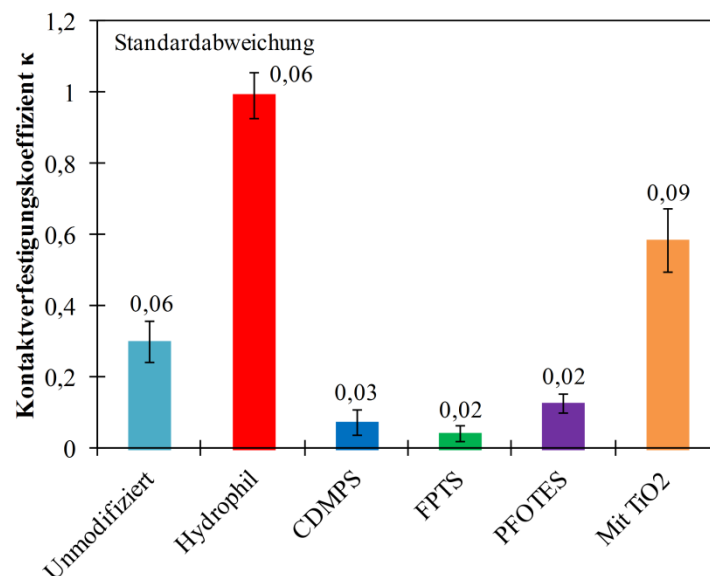


Abbildung 97: Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient κ von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Die Ausprägung der Lastabhängigkeit der Haftkraft $F_H(F_N)$ wird in Abbildung 98 deutlich. Hier wurde für die vier Fließorte der jeweiligen Modifikation die lastabhängige Haftkraft über der Normalkraft aufgetragen. Die Ergebnisse spiegeln die Messwerte der Haftkraft wider. Während die hydrophoben Partikel bei Zunahme der Normalbelastung kaum eine Steigerung der Haftkraft aufweisen, steigt diese bei den hydrophilen, TiO_2 -beschichteten und unmodifizierten Proben stark an. Der Grund für die hydrophilen Partikel ist auch hier die hohe Dichte an polaren OH-Gruppen an den Oberflächen.

Die TiO_2 -beschichteten Partikel weisen diese Haftkraftsteigerung zum einen durch das weiche Kontaktverhalten und zum anderen durch die poröse Nanopartikelstruktur auf der Oberfläche auf. Dadurch erhöht sich der stationäre innere Reibungswinkel φ_{st} . Die Ursache dafür liegt in den äußeren Kräften, die verfestigend wirken und in der entstehenden elastisch-plastischen Kontaktdeformation. Für kohäsive Pulver liegt dieser Wert für φ_{st} nach Tabelle 11, Kapitel 5.2, zwischen $37 - 46^\circ$. Aus den Untersuchungen konnte $\varphi_{\text{st}} = 42,58^\circ$ für TiO_2 -beschichtete Partikel ermittelt werden.

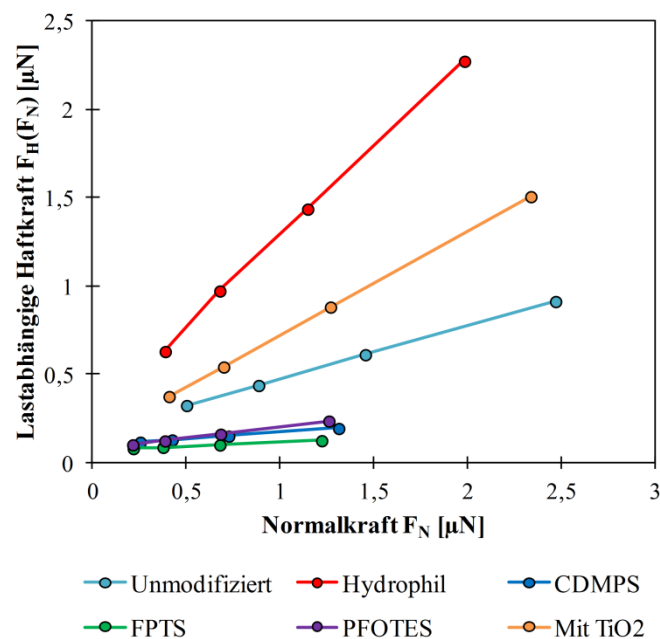


Abbildung 98: Lastabhängige Haftkraft $F_H(F_N)$ als Funktion über der Normalkraft F_N für unmodifizierte und modifizierte Glaspartikel ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$), gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Die Ergebnisse aller stationären Reibungswinkel φ_{st} sind in Abbildung 99 zusammengefasst. Diese spiegeln ebenso das verbesserte Fließverhalten der hydrophoben

Partikel wider wie die Verschlechterung durch Hydrophilisierung und Titandioxidbeschichtung.

Die abschließende Bewertung des Fließverhaltens der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel mit dem Durchmesser $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ ist in Tabelle 23 zusammengefasst. Die Charakterisierung erfolgte anhand der Fließfunktion ff_c , des Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären inneren Reibungswinkel φ_{st} , bezugnehmend auf Tabelle 11.

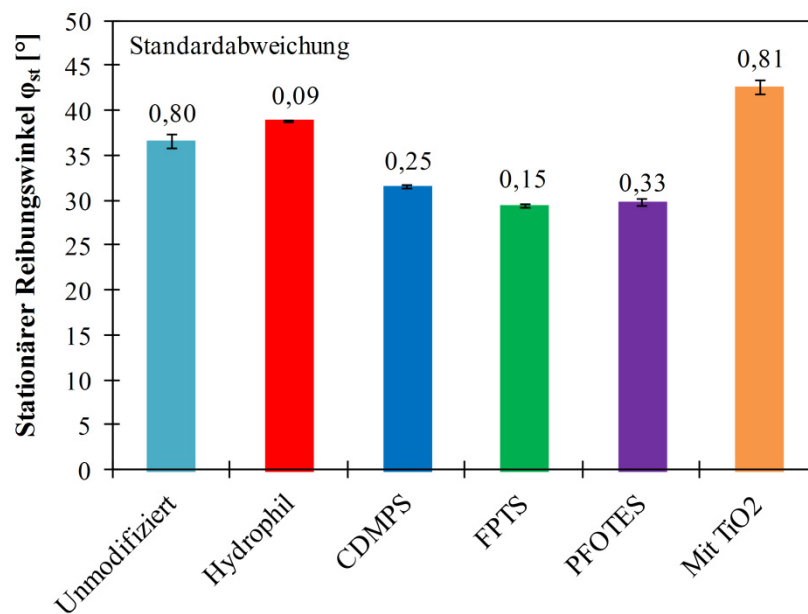


Abbildung 99: Stationärer Reibungswinkel φ_{st} von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Die unmodifizierten Partikel besitzen kohäsives Fließverhalten in einer Partikelschüttung. Dem entgegen verbessern Silane die Fließeigenschaften zu leicht fließend. Damit konnte zudem nachgewiesen werden, dass auch das hydrophile Silan CDMPS zur Verbesserung des Fließverhaltens beiträgt. Werden die Kalknatronglaspartikel hingegen hydrophilisiert oder Titandioxid-beschichtet, so bleibt das Fließverhalten gleich beziehungsweise verschlechtert sich zu einem sehr kohäsiven Partikelkontakt.

Tabelle 23: Bewertung des Fließverhaltens unmodifizierter und modifizierter Glaspartikel ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der XS-Mr Scherzelle anhand der Fließfunktion ff_c , des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären Reibungswinkel φ_{st} .

Modifikation	Fließfunktion $ff_c = \sigma_1/\sigma_c$	Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	Stationärer Reibungswinkel $\varphi_{st} [^\circ]$	Fließverhalten
Unmodifiziert	1,64 – 3,54	0,30	36,61	kohäsiv
Hydrophil	1,16 – 1,81	0,99	38,92	sehr kohäsiv
CDMPS	1,64 – 5,16	0,07	31,57	leicht fließend
FPTS	2,04 – 9,28	0,04	29,49	leicht fließend
PFOTES	2,00 – 5,32	0,13	29,86	leicht fließend
Mit TiO_2	1,26 – 2,83	0,59	42,58	kohäsiv

6.2.2 Fließeigenschaften nicht-sphärischer Partikel

Zur Bestimmung des Fließverhaltens von nicht-sphärischen Partikeln wurde, gleich den sphärischen Partikeln, die Fließfunktion ff_c durch Auftragen der einaxialen Druckfestigkeit σ_c als Funktion über der Verfestigungsspannung σ_1 bestimmt. In Abbildung 100 sind die erhaltenen Fließfunktionen dargestellt.

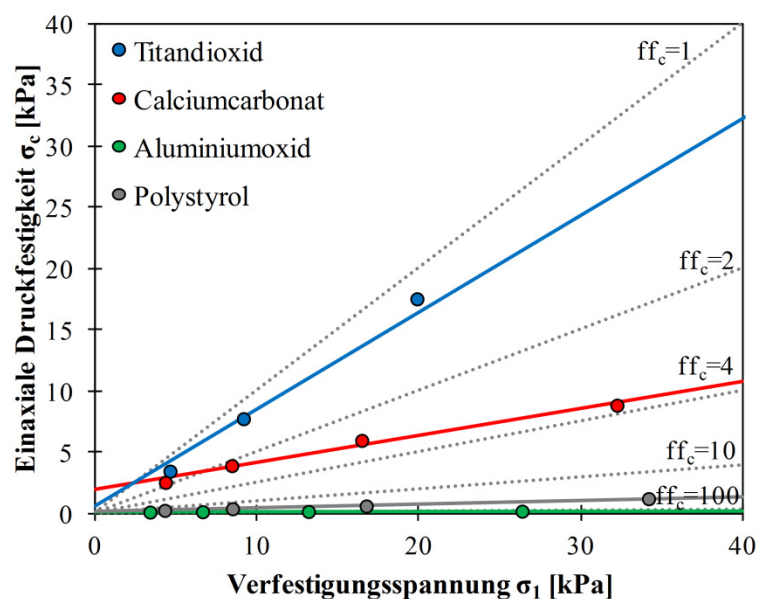


Abbildung 100: Verfestigungsfunktion ff_c von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Die Titandioxidpartikel zeigten hierbei ein sehr kohäsives Fließverhalten. Bedingt ist dies durch die poröse Struktur der Partikel. Wie in Abbildung 48 a) bereits zu erkennen war, besteht ein Titandioxidpartikel aus vielen nanoskaligen Primärpartikeln. Diese Agglomeratstruktur verstärkt die Haftkraft und sorgt für ein sehr kohäsives Fließverhalten. Die Calciumcarbonatpartikel fließen besser als die Titandioxidpartikel, besitzen aber dennoch kohäsives Pulververhalten. Aluminiumoxid und Polystyrol hingegen zeigen frei fließendes Verhalten bei einem ff_c von 15,22 - 27,68 für Polystyrol und 15,41 - 73,68 für Al_2O_3 .

Die gewählte Form der Darstellung der ermittelten Haftkräfte in Abbildung 101 lässt zunächst vermuten, dass die Haftkräfte für Al_2O_3 und Polystyrol viel zu hoch im Vergleich mit TiO_2 und $CaCO_3$ und den ermittelten Fließfunktionen in Abbildung 100 sind. Der Grund für diese Unterschiede ergibt sich jedoch durch die unterschiedlichen massebezogenen mittleren Durchmesser der Partikel. Um die Haftkraft zu bestimmen wurde Gleichung (111) verwendet. Hierbei geht der Durchmesser zum Quadrat ein. Während der mittlere Durchmesser der Titandioxidpartikel lediglich $d_{TiO_2,50,3} = 0,65 \mu m$ beträgt, sind die Polystyrolpartikel $d_{PS,50,3} = 262,29 \mu m$ groß.

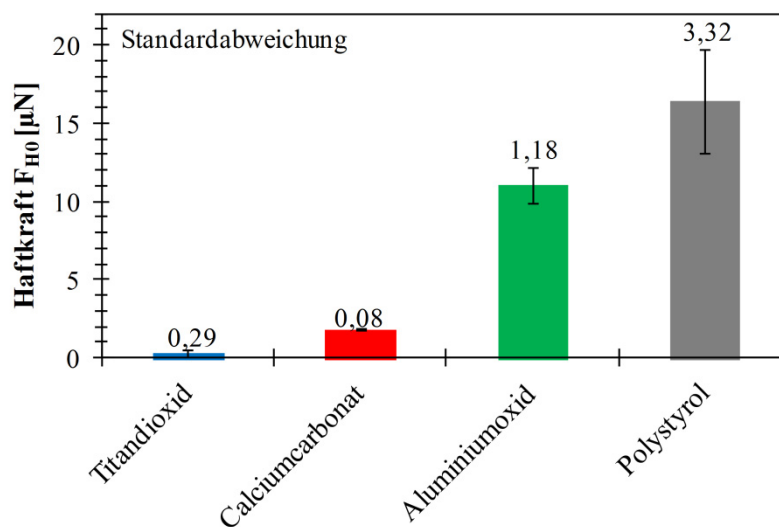


Abbildung 101: Haftkraft F_{H0} von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

Um eine Aussage zum Adhäsionspotential des unverfestigten Kontaktes treffen zu können müssen die Verhältnisse der charakteristischen Haftkraft zur Gewichtskraft (F_{H0}/F_G) gebildet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 dargestellt. Zur Bestimmung der Gewichtskraft wurden die Stoffeigenschaften aus Tabelle 9 verwendet. Die Bewertung des Haftvermögens erfolgte im Anschluss mit Tabelle 1. Die Ergebnisse zeigen, dass die

Titandioxidpartikel im Vergleich mit den drei Modellpartikelsystemen einen sehr adhäsiven Partikelkontakt besitzen.

Tabelle 24: Bewertung des Haftvermögens zweier unverfestigter Partikel in einer Partikelschüttung für die verwendeten nicht-sphärischen Modellpartikel.

<i>Material</i>	<i>Haftkraft</i> $F_{H0} [\mu N]$	<i>Gewichtskraft</i> $F_G [\mu N]$	<i>Verhältnis</i> F_{H0}/F_G	<i>Bewertung</i>
Titandioxid	0,25	$5,42 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^7$	sehr adhäsiv
Calciumcarbonat	1,81	$1,82 \cdot 10^{-3}$	993,27	adhäsiv
Aluminiumoxid	3,08	$2,05 \cdot 10^{-3}$	1503,83	adhäsiv
Polystyrol	20,68	0,10	215,54	adhäsiv

Die Ermittlung der elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ ergab ebenso einen sehr kohäsiven Kontakt zwischen den Titandioxidpartikeln, gefolgt vom kohäsiven Kontakt zwischen der Calciumcarbonatpartikelpackung. Die Koeffizienten für Aluminiumoxid und Polystyrol liegen im negativen Bereich. Die Ursache hierfür ergibt sich aus dem deutlich geringeren stationären inneren Reibungswinkel φ_{st} im Vergleich mit dem inneren Reibungswinkel φ_i . Da beide Partikelkollektive frei fließend sind, werden die Wirkung der verfestigenden äußeren Kräfte und die elastisch-plastische Kontaktdeformation deutlich geschwächt, was zu einem sehr steifen Kontaktverhalten ($\kappa \rightarrow 0$) führt.

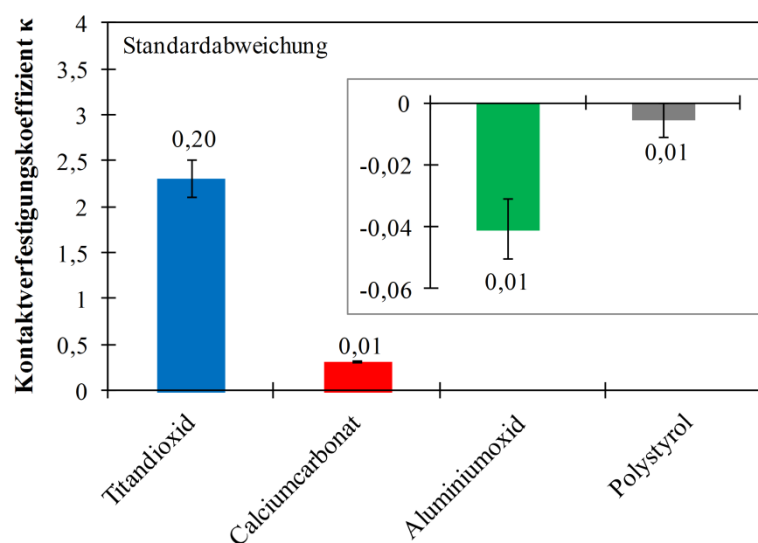


Abbildung 102: Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient κ von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der XS-Mr Scherzelle.

In Tabelle 25 sind die ermittelten Fließverhalten für nicht-sphärische Partikel zusammenfassend mit der Fließfunktion ff_c , dem Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären inneren Reibungswinkel φ_{st} dargestellt. Während die Titandioxidpartikel sehr kohäsives und die Calciumcarbonatpartikel kohäsives Kontaktverhalten aufweisen, besitzen die Aluminiumoxid- und Polystyrolpartikel frei fließende Fließeigenschaften. Damit konnte gezeigt werden, dass das verwendete Modell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ ebenso zur Bestimmung der Fließeigenschaften für nicht-sphärische, nicht glatte Partikel geeignet ist.

Tabelle 25: Bewertung des Fließverhaltens von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der XS-Mr Scherzelle anhand der Fließfunktion ff_c , des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären Reibungswinkel φ_{st} .

<i>Partikel</i>	<i>Fließfunktion</i> $ff_c = \sigma_1/\sigma_c$	<i>Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ</i>	<i>Stationärer Reibungswinkel</i> $\varphi_{st} [^\circ]$	<i>Fließverhalten</i>
Titandioxid	1,26 – 1,36	2,313	63,970	sehr kohäsiv
Calciumcarbonat	1,69 – 3,63	0,314	42,019	kohäsiv
Aluminiumoxid	15,41 – 73,68	-0,041	30,141	frei fließend
Polystyrol	15,22 – 27,68	-0,005	39,586	frei fließend

6.3 Bewertung der Prozessgüte und Vergleich der Ergebnisse

Die mikromechanischen Kontakteigenschaften von sphärischen, trockenen Glaspartikeln wurden mittels Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation, Druckversuchsapparatur und Ringscherversuchen untersucht. Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der charakteristischen Haftkraft, des Kontaktverhaltens und der lastabhängige Kontaktkreisradius verglichen.

In Tabelle 26 sind vergleichend die erhaltenen Werte der Haftkraft F_{H0} und des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ beispielhaft für die verwendeten unmodifizierten Glaspartikel zusammengefasst.

Tabelle 26: Vergleich der Haftkraft F_{H0} und des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ für unmodifizierte Glaspartikel, gemessen mit vier verschiedenen Methoden.

<i>Material- eigenschaft</i>	<i>AFM</i>	<i>Nanoinden- tation (direkte Haftkraft- messung)</i>	<i>Nanoinden- tation (modell- basiert)</i>	<i>Druck- versuchs- apparatur</i>	<i>Ringscher- versuche</i>
$d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$					
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [μN]	0,94	0,17	140,13	–	0,14
El.-pl. Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	–	–	0,08	–	0,3
$d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$					
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [μN]	-	2,67	–	$3,50 \cdot 10^6$	48,12
El.-pl. Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	–	–	–	0,66	≈ 0
$d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$					
Charakteristische Haftkraft F_{H0} [μN]	–	3,91	–	$9,64 \cdot 10^6$	38,97
El.-pl. Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	–	–	–	1,02	≈ 0

Bei Betrachtung des Verhältnisses zwischen Haftkraft und Gewichtskraft der Borsilikatglaspartikel mit einem Durchmesser von $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$ wurde adhäsives bis sehr adhäsives Kontaktverhalten mit einem steifen Partikelkontakt ermittelt. Die Haftkraftwerte für die modellbasierte Auswertung der Nanoindentation weichen dabei stark von den Ergebnissen

der direkten AFM-Messung und den modellbasierten Ringscherversuchen ab. Die Ursache liegt in der weggesteuerten Durchführung der Nanoindentationsversuche. Um die Lastabhängigkeit zu untersuchen, wurden die maximalen Abplattungen konstant gesetzt. Diese ergaben für eine Abplattung von $h_K = 32 \text{ nm}$ eine maximale Normalkraft von $734,65 \text{ }\mu\text{N}$. Dies entspricht nach Gleichung (53) einer Normalspannung von 2454 kPa . Im Vergleich entspricht diese dem 1227-fachen der AFM- und Ringscherversuche.

Für die Partikelgrößen $d_{3,50,3} = 284,30 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \text{ }\mu\text{m}$ ergeben sich ähnliche Unterschiede. Das Adhäsionspotential ist adhäsiv bis sehr adhäsiv bei einem sehr bis extrem weichen Kontaktverhalten. Die hohen Haftkraftwerte aus der Druckversuchsapparatur sind mit der hohen einwirkenden Normalkraft begründet. Die gewählten Normalbelastungen lagen im Newtonbereich, wohingegen bei Nanoindentation und Ringscherversuchen in Mikronewton gemessen wurde. Die Ergebnisse weisen dennoch denselben Trend auf, da sowohl die Normalkraft wie auch die ermittelten Haftkräfte für die Druckversuche um 10^6 größer sind.

Die Auswertung der Ringscherversuche hat gezeigt, dass die verwendeten Scherzellgrößen nicht für Partikel mit Partikelgrößen $> 250 \text{ }\mu\text{m}$ geeignet sind. Sowohl die Ergebnisse der Haftkraft sowie des Kontaktverfestigungskoeffizienten zeigen starke Abweichungen. Aufgrund der Partikelgröße kommt es während der Messungen zum Stick-Slip-Effekt [168], welcher maßgeblich die Ergebnisse beeinflusst.

Im Vergleich der Methoden untereinander konnte ein Zusammenhang zwischen der ermittelten Haftkraft und der Partikelgröße hergestellt werden. Wie in der Literatur [169-173] beschrieben und in Abbildung 103 dargestellt, steigt die charakteristische Haftkraft mit steigendem Partikeldurchmesser linear an. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenmodifizierung keinen signifikanten Einfluss zeigt. Es ist demnach einflusslos ob das Partikel unmodifiziert, hydrophil, hydrophob oder Titandioxid-beschichtet ist.

Der maximale Kontaktkreisradius r_K wächst mit steigender Partikelgröße ebenfalls linear an. Damit konnte der Zusammenhang zwischen lastabhängigem Kontaktkreisradius und dem Partikeldurchmesser nachgewiesen werden. Bei einer konstanten Normalspannung von $\sigma_1 = 2 \text{ kPa}$ kann somit direkt der maximale Kontaktkreisradius für jede gewünschte Partikelgröße abgelesen werden.

In Tabelle 27 sind die maximalen Kontaktradien für die verwendeten anzahlbezogenen mittleren Durchmesser zusammenfassend mit den mittleren Partikelradien $r_{1,2}$ und den maximalen Abplattungen $h_{K,\text{max}}$ bei $\sigma_1 = 2 \text{ kPa}$ dargestellt.

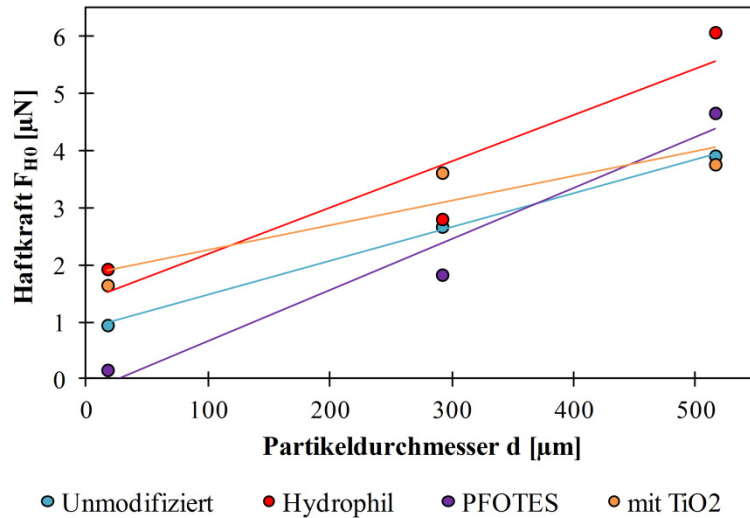


Abbildung 103: Vergleich der Haftkraft F_{H0} über den Partikeldurchmesser d (Normalspannung: $\sigma_1 = 2$ kPa) aus den direkten Haftkraftmessungen mittels AFM und Nanoindentation.

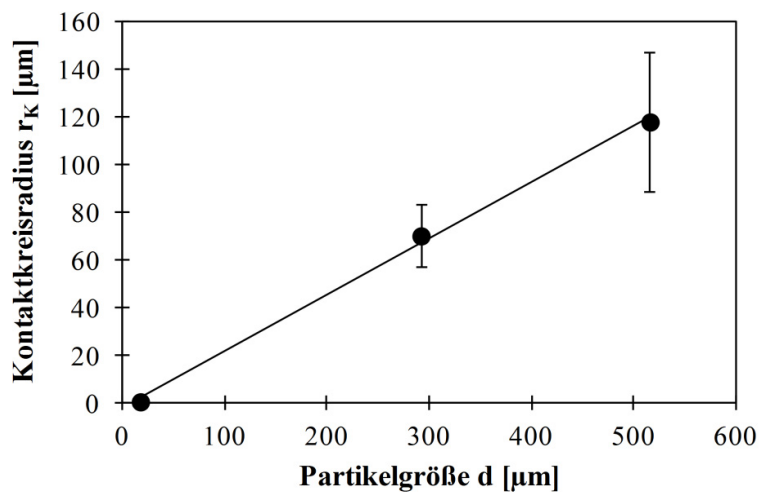


Abbildung 104: Maximaler Kontaktkreisradius r_K in Abhängigkeit der Partikelgröße d bei der jeweiligen maximalen Abplattung $h_{K,max}$.

Tabelle 27: Maximale Kontaktradien r_K der verwendeten Partikelgrößen d bei maximaler Abplattung $h_{K,max}$ (Normalspannung: $\sigma_1 = 2$ kPa) mit den jeweiligen Standardabweichungen.

Partikelgröße $d_{50,0}$ [μm]	mittlerer Partikel- radius $r_{1,2}$ [μm]	maximale Abplattung $h_{K,max}$	Kontaktkreisradius r_K [μm]
$17,30 \pm 1$	$8,65 \pm 0,5$	$26,50 \pm 11,12$ nm	$0,48 \pm 0,07$
$291,74 \pm 25,87$	$145,87 \pm 12,94$	$33,60 \pm 12,92$ μm	$70,01 \pm 12,93$
$515,77 \pm 94,79$	$257,89 \pm 47,40$	$53,77 \pm 18,06$ μm	$117,76 \pm 29,26$

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird das mikromechanische Kontaktverhalten feiner adhäsiver Partikel grundlegend untersucht. Dabei wurde ein detailliertes Verständnis des Fließ- und Handhabungsverhaltens von kohäsiven Pulvern und die Wechselwirkungen zwischen Einzelpartikeln mit elastisch-plastischen Produkteigenschaften erhalten. Die Dissertation stellt damit einen Beitrag zur Verbesserung der Handhabung von Einzelpartikeln in einem granularen Medium für die Praxis dar.

Der Umgang mit kohäsiven Schüttgütern, wie der Transport, die Lagerung, die Förderung oder das Produktdesign, stellt aufgrund der Fließeigenschaften eine Herausforderung dar. Die Hauptursache des kohäsiven Fließverhaltens ist im verstärkten Haftvermögen zwischen den Partikeln begründet. Die interpartikulären Haftkräfte, insbesondere die van der Waals-Adhäsionskräfte übersteigen die Partikelgewichtskräfte um mehrere Größenordnungen. Eine Veränderung der mikroskopischen und makroskopischen Kontakteigenschaften von Partikeln besitzt daher einen bedeutenden Einfluss auf das resultierende Fließverhalten. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es daher, eine Brücke zwischen den mikroskopischen Partikeleigenschaften und dem makroskopischen mechanischen Kontaktverhalten von kohäsiven Schüttgütern auf Grundlage eines elastisch-plastischen Kontaktmodells mit variabler Haftung zu bilden.

Basierend auf Einzelpartikelversuchen erfolgte daher eine umfassende Analyse von Kontaktmodellen für den Kontakt von sphärischen, trockenen, feinen und isotropen Partikeln unter Normalbelastung. Dabei wurden die elastische, elastisch-plastische und plastische Kontaktdeformation sowie die Entlastung von Kontakten vorgestellt. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf den Herleitungen des Kontaktmodells „steife Partikel mit weichen Kontakten“. Hierbei wurden sowohl das Kontaktverhalten unter Normalbelastung, Tangentialverschiebung, Rollen und Torsion sowie die modellbasierte Rückrechnung vorgestellt.

Zur Validierung und Quantifizierung des Kontaktmodells wurden sphärische Glaspartikel unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung als Modellmaterial ausgewählt. Hierbei wurde im mikroskopisch feindispersen Größenbereich Borsilikatglas ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) und Kalknatronglas ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) ausgewählt. Für die Untersuchung der makroskopisch feindispersen Größen kamen Kalknatronglaspartikel mit einem massebezogenen mittleren Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ zum Einsatz.

Um das Fließverhalten von diesen Partikeln und damit Handhabungsprobleme durch unerwünschte Adhäsion oder erwünschte Anhaftung zur Erzeugung von Agglomeraten oder Beschichtungen gezielt steuern zu können, wurden die Glaspartikel hydrophilisiert, hydrophobiert sowie mit dünnen Titandioxidschichten beschichtet. Die Hydrophilisierung erfolgte durch chemische Reinigung der Partikeloberflächen mit Peroxymonoschwefelsäure. Während die Funktionalisierung der hydrophoben Oberflächen mittels Silanisierung erreicht wurde, konnte die Titandioxid-beschichtung durch Hydrolyse und Polykondensation eines Titanpräkursors realisiert werden. Der Nachweis, dass das verwendete Modell ebenso für nicht-sphärische Partikel geeignet ist, wurde durch die Bestimmung des mikromechanischen Kontaktverhaltens von, in der Industrie häufig verwendeten, Partikelsystemen (Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol) erbracht.

Die Modellpartikel wurden zu Beginn eingehend auf ihre physikalischen Stoffeigenschaften untersucht. Dabei wurden unter anderem die Partikelgrößenanalyse, die statische Kontaktwinkelmessung, die Bestimmung der spezifischen Oberflächen und die Ermittlung der Adsorptionsisothermen angewendet.

Zur Bewertung und Kalibration des verwendeten Kontaktmodells wurden Einzel- und Partikelpackungsversuche durchgeführt. Die Einzelpartikelversuche erfolgten mittels der Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und einer selbstgebauten Druckversuchsapparatur. Ringscherversuche mit einem Schulze Ringschergerät dienten der Bestimmung des Fließverhaltens von Modellpartikeln in einem granularen Medium. Somit wurde das mikromechanische Kontaktverhalten sowohl von Partikel-Partikel, Partikel-Wand, Wand-Partikel-Wand wie auch in einem granularen Medium direkt gemessen beziehungsweise modellbasiert berechnet. Unter anderem konnte auf diese Weise der wesentliche Einfluss der lastabhängigen Haftkraft mikroskopisch untersucht und ausgewertet werden.

Da sowohl Einzelbelastungen als auch zyklische Beanspruchungen an den Modellpartikeln durchgeführt wurden, konnte die erste zentrale Frage dieser Arbeit beantwortet werden: Warum deformieren sich Glaspartikel plastisch ohne dabei zu brechen? Ausgangspunkt dieser plastischen Deformation ist eine entstehende Verfestigung/Versteifung der Glaspartikel in der Kontaktzone. Der Grund für die Verfestigung des Materials liegt in der fehlenden Fernordnung der Glasstruktur. Durch den Einschluss von, unter anderem, Natrium (Na^+) und Calcium (Ca^{2+}) zwischen dem SiO_2 kommt es zu Unregelmäßigkeiten in der Struktur. Dies wiederum begünstigt eine Verschiebung der Moleküle bei Einwirkung einer äußeren Kraft. Anhand der steigenden elastischen $k_{N,el}$ und elastisch-plastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$ sowie dem steigenden elastisch-plastischen Kontaktverfestigungs-

koeffizienten κ konnte mit steigender Normalbelastung die Verfestigung und die damit einhergehende rückbleibende plastische Deformation $h_{\kappa,pl}$ nachgewiesen werden.

Eine weitere grundlegende Frage, die in dieser Arbeit geklärt werden konnte, ist: Wie verändern sich die mikromechanischen Kontakteigenschaften, wenn die Oberflächen funktionalisiert sind? Der Zusammenhang zwischen Haftkraft und Gewichtskraft (F_{H0}/F_G) ergab für alle Partikelmodifikationen ein sehr adhäsives Kontaktverhalten. Im Vergleich mit den unmodifizierten Partikeln konnte eine Verstärkung der charakteristischen Haftkraft durch Hydrophilisierung und Beschichtung mit Titandioxid nachgewiesen werden. Die Adhäsion liegt im Mittel für die direkte Haftkraftmessung mit AFM und Nanoindentation $0,71 \mu\text{N}$ über der gemessenen Haftkraft der unmodifizierten Partikel. Die hydrophoben Partikel zeigten hingegen eine deutliche Abnahme von F_{H0} um $0,75 \mu\text{N}$ aufgrund ihrer unpolaren Oberflächengruppen. Anhand des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ konnte gezeigt werden, dass ein hydrophiler Kontakt ein steiferes Kontaktverhalten im Gegensatz zum hydrophoben Partikelkontakt hervorruft. Der weichste Kontakt konnte für die Titandioxidbeschichtung erzielt werden. Der Grund hierfür sind die weichen Kontakteigenschaften des Titandioxids. Gleichmaßen bestätigte sich dieses Verhalten bei dem Vergleich des effektiven Elastizitätsmoduls E^* und der elastisch-plastischen Kontaktsteifigkeit $k_{N,el-pl}$. E^* und $k_{N,el-pl}$ steigen für hydrophile Partikel signifikant an, wohingegen diese für hydrophobe und Titandioxid-beschichtete Partikel sinken.

Vergleicht man die Ergebnisse der zyklischen Beanspruchungen der unmodifizierten und modifizierten Partikelkontakte, so stellen sich gleichermaßen eine Zunahme des Haftkraftpotentials und ein versteifendes Kontaktverhalten ein. Begründet ist dies in der zunehmenden Größe des Kontaktkreisradius r_K und der damit vergrößerten Abplattungsfläche. Eine steigende Elastizität spiegelt die Zunahme des Restitutionskoeffizienten e mit zunehmenden Beanspruchungszyklen wider. Dieser vergrößert sich von elastisch-plastischem zu dominant elastischem Verhalten bei zehn Belastungen. Die Ergebnisse der Glaspartikel mit einem Durchmesser von $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ zeigten jedoch, dass die Art der Beschichtung mit steigender Anzahl der zyklischen Wiederholungen kaum mehr eine Rolle spielt. Bis zur fünften Be- und Entlastung zeigte sich deren Einfluss, in den folgenden Zyklen kann davon ausgegangen werden, dass die Silanschichten zerdrückt/zerquetscht wurden. Damit konnte bewiesen werden, dass bei den gewählten Größenbereichen der Normalkraft ($F_{N,max} = 45 \text{ N}$) der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung bei makroskopisch feindispersen Partikeln ab dem fünften Zyklus kaum sichtbar wird.

Bei Betrachtung der mikromechanischen Kontakteigenschaften aus den Scherversuchen konnte nachgewiesen werden, dass hydrophile Partikelkontakte aufgrund der hohen Haftkraft ein sehr kohäsives Fließverhalten im Gegensatz zu dem leicht fließenden Kontaktverhalten der hydrophoben Kontakte aufweisen. Für die nicht-sphärischen Modellpartikel wurde für Aluminiumoxid und Polystyrol ein frei fließendes Verhalten ermittelt. Hingegen besitzen die Titandioxidpartikel ebenso wie die Titandioxid-beschichteten Glaspartikel ein verstärktes Haftpotential, was wiederum ein sehr kohäsives Fließverhalten zur Folge hat.

Beim Vergleich der Messmethoden konnte festgestellt werden, dass die direkt gemessenen Haftkräfte der Borsilikatglaspartikel ($d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$) eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Auswertung der Ergebnisse der unterschiedlichen Partikelgrößen hat jedoch gezeigt, dass sich die mikromechanischen Kontakteigenschaften bei Einhaltung des gleichen Spannungsniveaus von $\sigma = 2 \text{ kPa}$ deutlich unterscheiden. Der Grund hierfür liegt in der Lastabhängigkeit der Kontakteigenschaften. Um demnach die gleiche Spannung bei größeren Partikeln zu erreichen wird eine deutlich höhere Normalkraft F_N benötigt. Dies wiederum verändert die Kontakteigenschaften im Hinblick auf die Haftkraft F_{H0} , den Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und den Elastizitätsmodul E signifikant. Demnach bietet dennoch jede Methode seine Vor- und Nachteile für die jeweiligen Partikelgrößen, was eine explizite vorherige Auswahl des geeigneten Verfahrens bedingt. Zudem konnte festgestellt werden, dass eine Oberflächenfunktionalisierung durch Hydrophilisierung und Hydrophobierung der Glaspartikel mit $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ keinen signifikanten Einfluss auf die mikromechanischen Kontakteigenschaften zeigt. Die Schichtdicken von wenigen Nanometern sind im Vergleich zur Partikelgröße zu gering. Eine Wirkung auf die mikromechanischen Kontakteigenschaften könnte zum Beispiel durch Polyschichtenbildung erreicht werden.

Es konnte aufgezeigt werden, dass mit der vorgestellten Methodik Aussagen zur belastungsabhängigen Haftwirkung des Partikel-Kontaktes getroffen werden können. So wurde dargestellt, dass die Haftkraft $F_H(F_N)$ mit steigender Normalkraft F_N linear ansteigt. Der Anstieg der Funktion ist hierbei durch die verwendete Oberflächenfunktionalisierung limitiert. Damit können die sehr aufwendigen Zug- oder Abreißkraftmessungen beim Druckversuch entfallen.

Die Kontaktsteifigkeit k_N zeigte vor der Belastung und während der Kontaktstauchung eine lineare Abhängigkeit vom jeweiligen mittleren Krümmungsradius $r_{1,2}$, wodurch eine weitere fundamentale Frage der Partikelmechanik geklärt werden konnte. Demnach steigt die

Steifigkeit mit steigendem Partikelradius linear an. Während in vorangegangenen Messungen lediglich diese Art von Abhängigkeit für Granulate bestimmt wurde, erfolgte hier erstmals die Messung für nichtporöse Einzelpartikel.

Des Weiteren sollte in der vorliegenden Arbeit geklärt werden, ob es möglich ist die mikromechanischen Kontakteigenschaften sowohl für mikroskopisch feindisperse wie auch für makroskopisch feindisperse Partikelsysteme mit dem verwendeten Kontaktmodell zu bestimmen. Da die ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften für die modifizierten Glaspartikel den Ergebnissen der Nanoindentermessungen grundlegend entsprechen, kann das verwendete Kontaktmodell „steife Partikel mit weichen Kontakten“ sowohl für mikroskopisch feindisperse Partikel ($d < 100 \mu\text{m}$) wie auch für makroskopisch feindisperse ($d > 100 \mu\text{m}$) Partikelsysteme Anwendung finden.

Abschließend wurde mit der vorgestellten Methode gezeigt, dass mittels der durchgeführten Normalbelastungsversuche und des verwendeten Modells „steife Partikel mit weichen Kontakten“ die Reibungsgrenzen für spätere Tangential-, Roll- und Torsionsversuche ermittelt werden können.

Aus der Arbeit ging hervor, dass die Bruchwahrscheinlichkeit durch die Hydrophilisierung der Glaspartikel erhöht wird. Diese ist auf Inhomogenitäten im Material und Nano- beziehungsweise Mikrorissbildung zurückzuführen. Die Bruchwahrscheinlichkeit sinkt hingegen bei den Silan-beschichteten Partikeln. Doch wie ist dieses Verhalten zu erklären? Kommt es bei der Silanisierung zum Eindringen und Verschließen der Risse durch die Silane? Da REM-Aufnahmen keinen Aufschluss zu diesem Phänomen geben konnten, wird empfohlen den Fokus weiterer Untersuchungen auf dieses Thema zu legen.

Die Diskrete-Elemente-Methode findet in der Industrie häufig Anwendung zur Bestimmung des Fließverhaltens von kohäsiven bis frei fließfähigen Schüttgütern. Die erhaltenen Datensätze sind demnach nicht ausschließlich der Validierung des Kontaktmodells bestimmt, sondern können zur Durchführung von realistischen Produktionsprozessen mittels DEM-Simulationen verwendet werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Tomas, Adhesion of ultrafine particles - a micromechanical approach, *Chem. Eng. Sci.*, **62** 1997-2010 (2007).
- [2] K. Borho, R. Polke, K. Wintermantel, H. Schubert und K. Sommer, Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik, *Chem. Ing. Tech.*, **63** 792-808 (1991).
- [3] H. Rumpf, Grundlagen und Methoden des Granulierens, *Chem. Ing. Tech.*, **30** 144-158 (1958).
- [4] J. Tomas, Produkteigenschaften ultrafeiner Partikel - Mikromechanik, Fließ- und Kompressionsverhalten kohäsiver Pulver, *Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Technikwissenschaftliche Klasse*, **1(3)** 1-46 (2009).
- [5] S. Kleinschmidt und J. Tomas, Improvement of Flowability of Fine Cohesive Powders by Flow Additives, *Chem. Eng. Technol.*, **32(10)** 1470-1483 (2009).
- [6] S. Antonyuk, S. Heinrich, J. Tomas, N. G. Deen, M. S. van Buijtenen und J. A. M. Kuipers, Energy absorption during compression and impact of dry elastic-plastic spherical granules, *Granul. Matter*, **12** 15-47 (2010).
- [7] A. Russell, P. Müller und J. Tomas, Quasi-static diametrical compression of characteristic elastic-plastic granules: Energetic aspects at contact, *Chem. Eng. Sci.*, **114** 70-84 (2014).
- [8] P. Müller und J. Tomas, Compression behavior of moist spherical zeolite 4A granules, *Chem. Eng. Technol.*, **35(9)** 1677-1684 (2012).
- [9] P. Müller, M. Seeger und J. Tomas, Compression and breakage behavior of γ -Al₂O₃ granules, *Powder Technol.*, **237** 125-133 (2013).
- [10] A. Russell, J. Schmelzer, P. Müller, M. Krüger und J. Tomas, Mechanical properties and failure probability of compact agglomerates, *Powder Technol.*, **286** 546-556 (2015).
- [11] S. Aman, J. Tomas und H. Kalman, Breakage probability of irregularly shaped particles, *Chem. Eng. Sci.*, **65** 1503-1512 (2010).
- [12] G. Giersiepen und J. Schwedes, Erfahrungen mit Maschinen zur Naßzerkleinerung in der chemischen Industrie, *Chem. Ing. Tech.*, **47(17)** 695-736 (1975).
- [13] H. Hirschberg, Feststoffreaktoren - Verbindungssysteme, In: *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau*, pp. 1019-10124, Springer Verlag, Berlin (1999).
- [14] P. Präve, U. Faust, W. Sittig und D. A. Sukatsch, *Handbuch der Biotechnologie*, R.

- Oldenbourg Verlag, München (1994).
- [15] W. Bockelmann, Verkehrszeichen bei Nacht, In: *Auge-Brille-Auto*, pp. 553-559, Springer Verlag, Berlin (1987).
- [16] H. Wambsganß, *Lichttechnische Anforderungen an Fahrbahnmarkierungen bei Dunkelheit*, Herbert Utz Verlag, München (1996).
- [17] W. Kircher, Handling of insulin pen injectors and pumps, *Pharmkon*, **1**(2) 147-157 (2013).
- [18] W. Klauder, *Experimentelle Untersuchung der Anströmung von Vertikalfilterbrunnen*, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (2010).
- [19] N. D. Hegde, H. Hirashima und A. V. Rao, Two step sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor, *J. Porous Mat.*, **14**(2) 165-171 (2007).
- [20] H. Rumpf, Die Wissenschaft des Agglomerierens, *Chem. Ing. Tech.*, **46** 1-11 (1974).
- [21] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1992).
- [22] H. Schubert, Grundlagen des Agglomerierens, *Chem. Ing. Tech.*, **51** 266-277 (1979).
- [23] H. Schubert, Wechselwirkungen in grobdispersen Systemen, In: *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, pp. 213-270, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [24] H. Krupp, Particle adhesion theory and experiment, *Adv. Colloid Interfac.*, **1** 111-239 (1967).
- [25] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (1985).
- [26] H. C. Hamaker, The London - van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, **4** 1058-1072 (1937).
- [27] E. M. Lifshitz, The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids, *Soviet Physics (JETP)*, **2** 73-83 (1956).
- [28] H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper, *J. Reine Angew. Math.*, **92** 156-171 (1882).
- [29] M. T. Huber, Zur Theorie der Berührung fester elastischer Körper, *Ann. Phys.*, **14** 153-163 (1904).
- [30] A. I. Lurje, *Räumliche Probleme der Elastizitätstheorie*, Akademie-Verlag, Berlin (1963).
- [31] Y. Chen, A. Best, T. Haschke, W. Wiechert und H.-J. Butt, Stress and failure at

- mechanical contacts of microspheres under uniaxial loading, *J. Appl. Phys.*, **101** 084908-1-084908-6(2007).
- [32] G. Sperling, *Eine Theorie der Haftung von Feststoffteilchen an Festkörpern*, Dissertation, TH Karlsruhe (1964).
- [33] B. V. Derjaguin, Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV - Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, *Kolloid Zeitschrift*, **69** 155-164 (1934).
- [34] B. V. Derjaguin, V. M. Muller und U. P. Toporov, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J. Colloid Interf. Sci.*, **53** 314-326 (1975).
- [35] B. Dahneke, The influence of flattening on the adhesion of particles, *J. Colloid Interf. Sci.*, **40** 1-13 (1972).
- [36] B. Dahneke, Further measurements of the bouncing of small latex spheres, *J. Colloid Interf. Sci.*, **51** 58-65 (1975).
- [37] K. L. Johnson, K. Kendall und A. D. Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. Roy. Soc.*, **A 324** 301-313 (1971).
- [38] J. A. Greenwood, Adhesion of elastic spheres, *Proc. Roy. Soc.*, **A 453** 1277-1297 (1997).
- [39] M. Götzinger und W. Peukert, Particle adhesion force distributions on rough surfaces, *Langmuir*, **20** 5298-5303 (2004).
- [40] Q. Li, V. Rudolph und W. Peukert, London-van der Waals adhesiveness of rough particles, *Powder Technol.*, **161**(3) 248-255 (2006).
- [41] H. Zhou und W. Peukert, Modelling adhesion forces between deformable bodies by FEM and Hamaker summation, *Langmuir*, **24** 1459-1468 (2008).
- [42] V. M. Muller, V. S. Yuschenko und B. V. Derjaguin, On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane, *J. Colloid Interf. Sci.*, **77** 91-101 (1980).
- [43] D. Maugis, Adhesion of spheres: the JKR-DMT transition using a dugdale model, *J. Colloid Interf. Sci.*, **150** 243-272 (1992).
- [44] H. Eid und N. Joshi, A model of contact with adhesion of a layered elastic-plastic microsphere with a rigid flat surface, *J. Tribol.*, **133** 031406-1-031406-5 (2011).
- [45] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, M. S. Esayanur, A. Ata, R. K. Singh und B. M. Moudgil, Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness, *Adv. Colloid Interfac.*, **96** 213-230 (2002).

- [46] H. Tresca, Mémoire sur l'écoulement des corps solides, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **18** 75-135 (1868).
- [47] R. von Mises, Mechanik des festen Körpers im plastischen deformablen Zustand, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse*, 582-592 (1913).
- [48] A. Castellanos, The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders, *Adv. Phys.*, **54**(4) 263-376 (2005).
- [49] M. Stieß, *Die Druckbeanspruchung von elastischen und inelastischen Kugeln bis zum Bruch*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1976).
- [50] J. Tomas, Assessment of mechanical properties of cohesive particulate solids - part 2: powder flow criteria, *Particulate Sci. Technol.*, **19** 111-129 (2001).
- [51] W. R. Chang, I. Etsion und D. B. Bogy, An elastic-plastic model for the contact of rough surfaces, *J. Tribol.*, **109**(2) 257-263 (1987).
- [52] W. R. Chang, An elastic-plastic contact model for a rough surface with an ion-plated soft metallic coating, *Wear*, **212** 229-237 (1997).
- [53] L. Kogut und I. Etsion, Elastic-plastic contact analysis of a sphere and a rigid flat, *J. Appl. Mech.*, **69** 657-662 (2002).
- [54] R. L. Jackson und I. Green, A finite element study of elasto-plastic hemispherical contact against a rigid flat, *J. Tribol.*, **127** 343-354 (2005).
- [55] E. J. Abbott und F. A. Firestone, Specifying surface quality: a method based on accurate measurement and comparison, *Mech. Eng.*, **55** 569-572 (1933).
- [56] J. A. Greenwood und J. H. Tripp, The contact of two nominally flat rough surfaces, *P. I. Mech. Eng.*, **185** 625-633 (1970).
- [57] C. Y. Wu, C. Thornton und L. Y. Li, Rebound behavior of spheres during elastic-plastic oblique impacts, *Int. J. Mod. Phys. B*, **22** 1095-1102 (2008).
- [58] C. Thornton, Interparticle sliding in the presence of adhesion, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **24** 1942-1946 (1991).
- [59] Y. Kadin, Y. Kligerman und I. Etsion, Unloading of elastic-plastic contact of rough surfaces, *J. Mech. Phys Solids*, **54** 2652-2674 (2006).
- [60] L. Kogut und K. Komvopoulos, Analysis of the spherical indentation cycle for elastic-perfectly plastic solids, *J. Mater. Res.*, **19** 3641-3653 (2004).
- [61] S. R. Choi, Foreign object damage behavior in a silicon nitride ceramic by spherical

- projectiles of steels and brass, *Mater. Sci. Eng.*, **497** 160-167 (2008).
- [62] L. Y. Li und J. Z. Gu, An analytical solution for the unloading in spherical indentation of elastic-plastic solids, *Int. J. Eng. Sci.*, **47** 452-462 (2009).
- [63] S. L. Yan und L. Y. Li, Finite element analysis of cyclic indentation of elastic-perfectly plastic half-space by a rigid sphere, *J. Mech. Eng.*, **217** 505-514 (2003).
- [64] L. Vu-Quoc, X. Zhang und L. Lesburg, A normal force-displacement model for contacting spheres accounting for plastic deformation: force-driven formulation, *J. Appl. Mech.*, **67** 363-371 (2000).
- [65] S. D. Mesarovic und K. L. Johnson, Adhesive contact of elastic-plastic spheres, *J. Mech. Phys. Solids*, **48**(10) 2009-2033 (2000).
- [66] I. Etsion, Y. Kligerman und Y. Kadin, Unloading of an elastic-plastic loaded spherical contact, *Inter. J. Solids Structure*, **42**(13) 3716-3729 (2005).
- [67] Y. Kadin, Y. Kligerman und I. Etsion, Loading-unloading of an elastic-plastic adhesive spherical microcontact, *J. Colloid Interf. Sci.*, **321** 242-250 (2008).
- [68] D. Maugis und H. M. Pollock, Surface forces, deformation and adherence at metal microcontacts, *Acta Metall. Mater.*, **32** 1323-1334 (1984).
- [69] O. R. Walton und R. L. Braun, Viscosity, granular-temperature, and stress calculations for shearing assemblies of inelastic, frictional disks, *J. Rheol.*, **30**(5) 949-980 (1986).
- [70] M. H. Sadd, Q. Tai und A. Shukla, Contact law effects on wave propagation in particulate materials using distinct element modeling, *Int. J. Nonlinear Mech.*, **28** 251-265 (1993).
- [71] C. Thornton und Z. Ning, A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres, *Powder Technol.*, **99** 154-162 (1998).
- [72] C. Thornton und K. K. Yin, Impact of elastic spheres with and without adhesion, *Powder Technol.*, **65** 153-166 (1991).
- [73] K. Mader-Arndt, Z. Kutelova und J. Tomas, Microscopic Particle Contact Adhesion Models and Macroscopic Behavior of Surface Modified Particles, In: *Particle Adhesion and Removal*, pp. 105-156, Scrivener Publishing, Beverly (2015).
- [74] J. Tomas, Particle Adhesion Fundamentals and Bulk Powder Consolidation, *PowderHandling Proc.*, **12** 131-138 (2000).
- [75] J. Tomas, Assessment of mechanical properties of cohesive particulate solids - part 1: particle contact constitutive model, *Particulate Sci. Technol.*, **19** 95-110 (2001).

- [76] S. Luding, Shear flow modelling of cohesive and frictional fine powder, *Powder Technol.*, **158** 45-50 (2005).
- [77] S. Luding, Cohesive frictional powders: Contact models for tension, *Granul. Matter*, **10**(4) 235-246 (2008).
- [78] G. Fromm, Berechnung des Schlupfes beim Rollen deformierbarer Scheiben, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **7** 27-58 (1927).
- [79] C. Cattaneo, Meccanica – Sul contatto di due corpi elastici, distribuzione locale degli sforsi, *Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti*, **27** 342-478 (1938).
- [80] L. Föppl, *Die strenge Lösung für die rollende Reibung*, Leibnitz Verlag, München (1947).
- [81] R. D. Mindlin, Compliance of elastic bodies in contact, *ASME, J. Appl. Mech.*, **16** 259-268 (1949).
- [82] G. Sonntag, Berechnung des Spannungszustandes und Schlupfes beim Rollen deformierbarer Kugeln, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **30** 73-83 (1950).
- [83] R. D. Mindlin und H. Deresiewicz, Elastic spheres in contact under varying oblique forces, *ASME, J. Appl. Mech.*, **20** 327-344 (1953).
- [84] H. Göldner, *Lehrbuch höhere Festigkeitslehre*, 1, Fachbuchverlag, Leipzig (1992).
- [85] J. Tomas, Fundamentals of cohesive powder consolidation and flow, *Granul. Matter*, **6** 75-86 (2004).
- [86] R. Tykhoniuk, J. Tomas, S. Luding, M. Kappl, L. Heim und H.-J. Butt, Ultrafine cohesive powders: From interparticle contacts to continuum behaviour, *Chem. Eng. Sci.*, **62** 2843-2864 (2007).
- [87] K. Iwashita und M. Oda, Micro-deformation mechanism of shear banding process based on modified distinct element method, *Powder Technol.*, **109** 192-205 (2000).
- [88] H. Deresiewicz, Contact of elastic spheres under an oscillating torsional couple, *ASME, J. Appl. Mech.*, **21** 52-56 (1954).
- [89] Z. Farkas, G. Bartels, T. Unger und D. E. Wolf, Frictional coupling between sliding and spinning motion, *Phys. Rev. Lett.*, **90** 248302 (2003).
- [90] C. M. Keck und R. H. Müller, *Moderne Arzneiformen & Pharmazeutische Technologie, Lehrbuch für Studierende der Pharmazie & Nachschlagewerk für Apotheker in Offizin und Forschung*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Berlin (2012).

- [91] H. Merkus, *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Springer Verlag, Berlin (2009).
- [92] H.-D. Tscheuschner, *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*, Behr's Verlag, Hamburg (2004).
- [93] C. Jacobs, *Neue Nanosuspensionsformulierungen für verschiedene Applikationsformen*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2003).
- [94] Malvern Instruments, [Online]. <http://www.malvern.com/de/support/resource-center/user-manuals/MAN0384EN.aspx>. [Zugriff am 23 März 2016].
- [95] S. L. Flegler, J. W. Heckman und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995).
- [96] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(2) 309-319 (1938).
- [97] D. Klank, Bestimmung von spezifischen Oberflächen unterschiedlicher Größenordnung, In: *Produktgestaltung in der Partikeltechnologie*, pp. 545-558, Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart (2006).
- [98] J. Adolphs, Thermodynamics and Modeling of Sorption Isotherms, *Chem. Ing. Tech.*, **88** 274-281 (2016).
- [99] Porotec GmbH, *Bedienerhandbuch DVS 2.18*.
- [100] R. S. Bradley, The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids, *Philos. Mag.*, **13** 853-862 (1932).
- [101] B. V. Derjaguin, I. I. Abrikosova und E. M. Lifshitz, Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap, *Quarterly Rev. Chem. Soc.*, **10** 295-329 (1956).
- [102] W. Black, J. G. V. de Jongh, J. T. G. Overbeek und M. J. Sparnaay, Measurements of retarded van der Waals forces, *Transact. Fara. Soc.*, **56** 1597-1608 (1960).
- [103] G. C. J. Rouweler und J. T. G. Overbeek, Dispersion forces between fused silica objects at distances between 25 and 350 nm, *Transact. Fara. Soc.*, **67** 2117-2121 (1971).
- [104] J. N. Israelachvili und D. Tabor, The measurement of the van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 331** 19-38 (1972).
- [105] J. N. Israelachvili und D. Tabor, Van der Waals forces. Theory and experiment, In: *Progress in Surface and Membrane Science*, Danielli, J. F., Rosenberg, M. D. and

- Cadenhead, D. A. (Eds.), pp. 1-55, Academic Press, New York (1973).
- [106] J. N. Israelachvili und G. E. Adams, Measurements of the forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, *J. Chem. Soc. Fara. Trans.*, **I(74)** 975-1001 (1978).
- [107] J. Drelich und K. L. Mittal, *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*, CRC Press, Boca Raton (2005).
- [108] H.-J. Butt, B. Capella und M. Kappl, Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surf. Sci. Rep.*, **59** 1-152 (2005).
- [109] B. Bhushan, *Handbook of Micro/Nano Tribology*, CRC Press LLC, Boca Raton (1999).
- [110] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, Atomic force microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **56** 930-933 (1986).
- [111] W. A. Ducker, T. J. Senden und R. M. Pashley, Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, *Nature*, **353** 239-241 (1991).
- [112] H.-J. Butt, Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope, *Biophys. J.*, **60(6)** 1438-1444 (1991).
- [113] R. Fuchs, J. Meyer, T. Staedler und X. Jiang, Sliding and rolling of individual micrometre sized glass particles on rough silicon surfaces, *Tribology*, **7(2)** 103-107 (2013).
- [114] S. Kleinschmidt und J. Tomas, Verbesserung der Fließfähigkeit feiner kohäsiver Pulver durch nanoskalige Fließhilfsmittel, *Chem. Ing. Tech.*, **81** 717-733 (2009).
- [115] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt und J. Mannhart, Subatomic features on the silicon (111)-(7×7) surface observed by atomic force microscopy, *Science*, **289(5478)** 422-425 (2000).
- [116] K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, R. Fuchs, J. Meyer, T. Staedler, W. Hintz und J. Tomas, Single particle contact vs. particle packing behavior: Model based analysis of chemically modified glass particles, *Granul. Matter*, **16(3)** 359-375 (2014).
- [117] S. P. Timoshenko, *Histry of Strength of Materials*, McGraw-Hill, New York (1953).
- [118] C. A. Schuh, Nanoindentation studies of materials, *Materials Today*, **9(5)** 32-40 (2006).
- [119] W. C. Oliver und G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, **7(6)** 1564-1583 (1992).

- [120] W. C. Oliver und G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.*, **19**(1) 3-20 (2004).
- [121] A. C. Fisher-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New York (2004).
- [122] M. L. Oyen und R. F. Cook, Load-displacement behavior during sharp indentation of viscous-elastic-plastic materials, *J. Mater. Res.*, **18** 139-150 (2003).
- [123] B. Storakers und P.-L. Larsson, On Brinell and Boussinesq indentation of creeping solids, *J. Mech. Phys. Solids*, **42**(2) 307-332 (1994).
- [124] B. N. Lucas und W. C. Oliver, Indentation Power-Law Creep of High-Purity Indium, *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** 601-610 (1999).
- [125] H. Takagi, M. Dao, M. Fujiwara und M. Otsuka, Experimental and computational creep characterization of Al-Mg solid-solution alloy through instrumented indentation, *Philos. Mag.*, **83**(35) 3959-3976 (2003).
- [126] X. Li und B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its application, *Mater. Charact.*, **48** 11-36 (2002).
- [127] K. M. Mussert, W. P. Vellinga, A. Bakker und S. van der Zwaag, A nano-indentation study on the mechanical behaviour of the matrix material in an AA 6061-Al₂O₃ MMC, *J. Mater. Sci.*, **37** 789-794 (2002).
- [128] Hysitron Inc., [Online] http://hysitron.com/LinkClick.aspx?fileticket=bcq5arPC_GE%3d&tabid=429 [Zugriff am 25. Juli 2013].
- [129] D. Schulze, *Powders and Bulk Solids - Behavior, Characterization, Storage and Flow*, Springer Verlag, Berlin (2008).
- [130] Dr.-Ing. Dietmar Schulze, Schüttgutmesstechnik, [Online] <http://www.dietmar-schulze.de/leaf1xss.pdf> [Zugriff am 07.04.2016].
- [131] W. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(10) 3841-3851 (1932).
- [132] A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin (2007).
- [133] H. Scholze, *Glas. Natur, Struktur, Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [134] M. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems*, John Wiley and Sons, New York (2010).
- [135] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH,

- Weinheim (2006).
- [136] K. Mittal (Ed.), *Silanes and Coupling Agents*, **5**, CRC Press, Boca Raton (2009).
- [137] B. Arkles, Hydrophobicity and hydrophilicity and silane surface modification, *Report from Gelest Inc.*, 1-80 (2011).
- [138] N. Yoshino, T. Sato, K. Miyao, M. Furukawa und Y. Kondo, Synthesis of novel highly heat-resistant fluorinated silane coupling agents, *J. Fluorine Chem.*, **127** 1058-1065 (2006).
- [139] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz Network, Hannover (2003).
- [140] L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guigon und L. Komunjer, Peculiar absorption of water by hydrophobized glass beads, *Colloids Surf. A*, **270-271** 263-269 (2005).
- [141] F. Tegethoff, *Calciumcarbonat: von der Kreidezeit ins 21. Jahrhundert*, Springer Basel AG, Basel (2001).
- [142] A. Petzold und J. Ulbricht, *Aluminiumoxid: Rohstoff - Werkstoff - Werkstoffkomponente*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991).
- [143] W. Keim, *Kunststoffe - Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [144] W. Stronge, *Impact mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [145] S. Antonyuk, *Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung*, Dissertation, Docupoint Verlag, Magdeburg (2006).
- [146] P. Müller, *Untersuchung des Stoßverhaltens kugelförmiger Granulate*, Dissertation, Docupoint Verlag, Magdeburg (2011).
- [147] O. Molerus, *Schüttgutmechanik - Grundlagen und Anwendungen in der Verfahrenstechnik*, Springer Verlag, Heidelberg (1985).
- [148] J. Tomas, Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver - mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten, *Chem. Ing. Tech.*, **75**(6) 651-661 (2003).
- [149] A. Jenike, *Storage and Flow of Solids*, University of Utah, Salt Lake City, 1964.
- [150] D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*, Springer Verlag, Berlin (2014).
- [151] H.-J. Butt, M. Jaschke, W. A. Ducker, Measuring surface forces in aqueous solution with the atomic force microscope, *Bioelectroch Bioener*, **381** 91-201 (1995).
- [152] H. Czichos und M. Hennecke, *Hütte - Das Ingenieurwissen*, **33**, Springer Verlag, Berlin

- (2008).
- [153] J. Kuntschke, *Mechanisches Verhalten von Verbundglas unter zeitabhängiger Belastung und Explosionsbeanspruchung*, Springer Verlag, Berlin (2015).
- [154] J. M. Valverde und A. Castellanos, Compaction of Fine Powders: From Fluidized Agglomerates to Primary Particles, *Granul. Matter*, **9**(1) 19-24 (2007).
- [155] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1997).
- [156] H. Zhou, M. Götzinger und W. Peukert, The Influence of Particle Charge and Roughness on Particle-Substrate Adhesion, *Powder Technol.*, **135-136** 82-91 (2003).
- [157] D. Portnikov und H. Kalman, Determination of elastic properties of particles using single particle compression test, *Powder Technol.*, **268** 244-252 (2014).
- [158] M. Paulick, M. Morgeneyer und A. Kwade, A new method for the determination of particle contact stiffness, *Granul. Matter*, **17** 83-93 (2015).
- [159] S. Rhee, Surface energies of silicate glasses calculated from their wettability data, *J. Mat. Sci.*, **12** 823-824 (1977).
- [160] L. White, On deviations from Young's equation, *J. Chem. Soc. Fara. Trans. 1*, **73** 390-398 (1997).
- [161] L. T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloid Surface A*, **173** 1-38 (2000).
- [162] H. P. Boehm, M. Herrmann, Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, thermische Entwässerung und Rehydroxylierung, *Z Anorg Allg Chem*, **352** 156-167 (1967).
- [163] L. Bergström, Hamaker constants of inorganic materials, *Adv Colloid Interfac*, **70** 125-169 (1997).
- [164] L. Gilson, S. Kozhar, S. Antonyuk, U. Bröckel und S. Heinrich, Contact models based on experimental characterization of irregular shaped, micrometer-sized particles, *Granul. Matter*, **16**(3) 313-326 (2014).
- [165] L. M. Tavares und R. P. King, Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics, *Powder Technol.*, **123** 138-146 (2002).
- [166] K. Mader-Arndt, S. Aman, R. Fuchs und J. Tomas, Contact Properties Determination of Macroscopic Fine Disperse Glass Particles via Compression Tests in Normal Direction, *Adv. Powder Technol.*, **28** (1) (2017) 101-114, DOI 10.1016/j.appt.2016.09.014.

- [167] K. Mader-Arndt, S. Aman, R. Fuchs und J. Tomas, Contact Properties Determination of Macroscopic Fine Disperse Glass Particles via Compression Tests under Cyclic Loading/Unloading, *Adv. Powder Technol.*, **28** (3) (2017) 687-696, DOI 10.1016/j.appt.2016.10.028.
- [168] E. Rabinowicz, The Intrinsic Variables affecting the Stick-Slip Process, *Proc. Phys. Soc.*, **71** 668-675 (1958).
- [169] R. S. Bradley, The cohesion between smoke particles, *Trans Faraday Soc*, **32** 1088-1090 (1936).
- [170] M. C. Kordecki, C. Orr, Adhesion of solid particles to solid-surfaces, *Archives of environmental health*, **1** 1-9 (1960).
- [171] K. K. Lam, J. M. Newton, Investigation of applied compression on the adhesion of powders to a substrate surface, *Powder Technol*, **65** 167-175 (1991).
- [172] F. Podczec, J. M. Newton, M. B. James, The influence of constant and changing relative humidity of the air on the autoadhesion force between pharmaceutical powder particles, *Int Journal of Pharm*, **145** 221-229 (1996).
- [173] M. A. Felicetti, F. Piantino, J. R. Coury, M. L. Aguiar, Influence of removal time and particle size on the particle substrate adhesion force, *Braz J Chem Eng*, **25**(1) 71-82 (2008).

Anhang A - Ergebnisse der Wasserdampfadsorptionsisothermen

In den folgenden Abbildungen sind die ermittelten Wasserdampfadsorptionsisothermen für unmodifizierte und modifizierte Kalknatronglaspartikel mit den massebezogenen Partikeldurchmessern $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ dargestellt. Zum Vergleich werden zudem die Adsorptionsisothermen der nicht-sphärischen Partikelkollektive des Titandioxids, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol beschrieben.

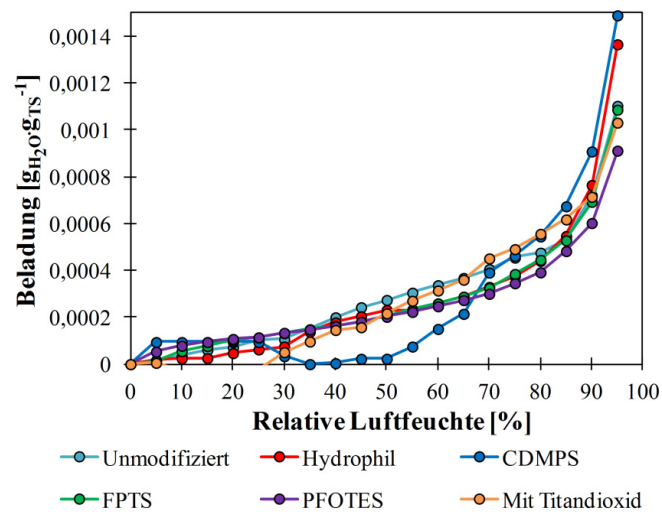


Abbildung A 1: Adsorptionsisothermen der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$) bei einer Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikeln mit einem Durchmesser von $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ liegen die Adsorptionsisothermen eng verteilt zueinander. Bei einer maximalen relativen Luftfeuchte von 95 % sind diese im Bereich von $0,9 - 1,5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mg}_{\text{TS}}^{-1}$. Im Vergleich mit den kleineren Glaspartikeln mit einem Durchmesser von $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$ nehmen die größeren Glaspartikel im Mittel das Zehnfache an Feuchtigkeit auf. Die CDMPS-beschichteten Glaspartikel zeigen zudem, ebenso wie bei den kleineren Partikeln, eine höhere Feuchtigkeitsaufnahme in Folge der Substitution zu Natriumchlorid.

Die Darstellung der Adsorptionsisothermen für die Kalknatronglaspartikel mit $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ zeigt hingegen ein anderes Ergebnis. Entgegen der kleineren Partikelgrößen, in denen die Titandioxidbeschichtung keinen Einfluss auf die Ausbildung der Isothermen zeigte, kann hier festgestellt werden, dass die Hydrophilisierung und

Hydrophobierung keinen direkten Einfluss in der Feuchtigkeitsaufnahme hat. Die TiO_2 -beschichteten Partikel haben eine maximale Feuchtigkeitsbeladung von $6 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mg}_{\text{TS}}^{-1}$. Jedoch nimmt diese erst ab einer relativen Luftfeuchte von 65 % sprunghaft zu.

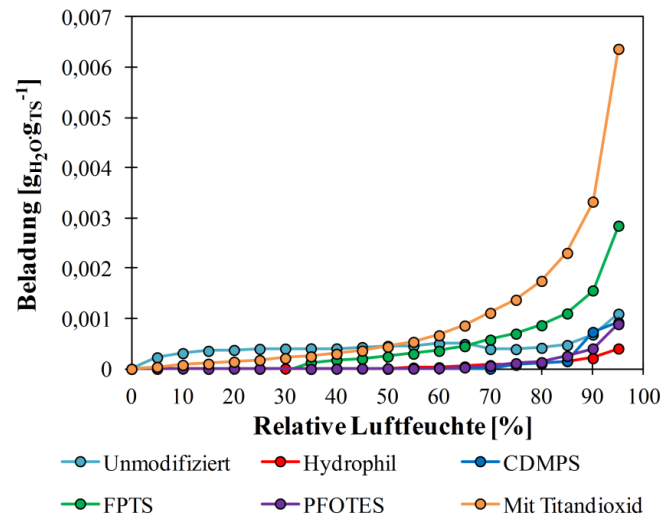


Abbildung A 2: Adsorptionsisothermen der unmodifizierten und modifizierten Kalknatronglaspartikel ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) bei einer Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aufgrund der porösen Struktur des Aluminiumoxids nehmen die Partikel während der Adsorptionsisothermenbestimmung die meiste Feuchtigkeit auf. Die maximale Beladung liegt bei $0,41 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{TS}}^{-1}$. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass die anderen Partikelkollektive bei einer relativen Luftfeuchte von 95 % lediglich eine Beladung von $0,007 - 0,013 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{TS}}^{-1}$ aufweisen.

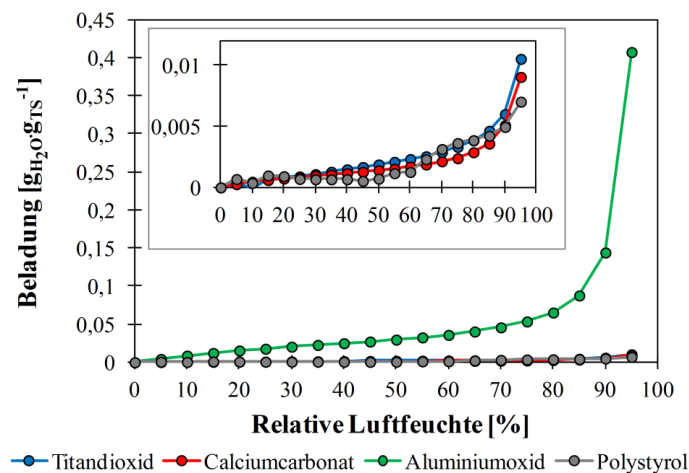


Abbildung A 3: Adsorptionsisothermen der nicht-sphärischen Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrolpartikel bei einer Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anhang B - Bestimmung der Tangentialreibungsgrenzen

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, ist es möglich die entsprechenden Reibungsgrenzen für spätere Tangentialverschiebungsversuche mit den ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften der Normalbelastung zu bestimmen. In der folgenden Tabelle sind die Grenzen der Coulomb-Reibung und des Verschiebungsweges für die jeweiligen Partikelgrößen dargestellt.

Tabelle B 1: Mikroskopische Coulomb-Reibungsgrenze $F_{T,C,H}(F_N)$ und Grenze des Verschiebungsweges $\delta_{C,H}(F_N)$ für Tangentialbelastungsversuche.

Modifikation	Effektiver			
	Innerer Reibungs- koeffizient μ_i	Schubmodul P-W- Kontakt G^* [GPa]	Coulomb- Reibungsgrenze $F_{T,C,H}(F_N)$	Grenze Verschiebungsweg $\delta_{C,H}(F_N)$ [μm]
<i>Borsilikatglas</i> $d_{1,50,3} = 17,30 \mu\text{m}$			[μN]	
Unmodifiziert	0,57	32,09	540,40	0,12
Hydrophil	0,41	27,73	381,79	0,07
CDMPS	0,57	26,46	326,16	0,06
FPTS	0,54	18,83	414,84	0,09
PFOTES	0,51	11,62	222,19	0,10
Mit TiO_2	0,58	4,27	86,40	0,07
<i>Kalknatronglas</i> $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$			[N]	
Unmodifiziert	0,56	38,69	28,16	8,88
Hydrophil	0,56	34,83	26,08	10,92
CDMPS	0,46	33,90	23,27	9,78
FPTS	0,49	35,50	24,38	8,99
PFOTES	0,42	34,78	21,29	8,48
Mit TiO_2	0,55	3,25	36,11	45,79

Fortsetzung Tabelle B 1: Mikroskopische Coulomb-Reibungsgrenze $F_{T,C,H}(F_N)$ und Grenze des Verschiebungsweges $\delta_{C,H}(F_N)$ für Tangentialbelastungsversuche.

<i>Modifikation</i>	<i>Effektiver</i>			
	<i>Innerer Reibungs- koeffizient μ_i</i>	<i>Schubmodul P-W- Kontakt G^* [GPa]</i>	<i>Coulomb- Reibungsgrenze $F_{T,C,H}(F_N)$</i>	<i>Grenze Verschiebungsweg $\delta_{C,H}(F_N)$ [μm]</i>
<i>Kalknatronglas $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$</i>			[N]	
Unmodifiziert	0,58	37,48	48,66	19,95
Hydrophil	0,61	29,60	53,41	31,11
CDMPS	0,48	37,65	43,35	18,65
FPTS	0,56	34,16	52,85	25,99
PFOTES	0,44	33,81	41,05	22,09
Mit TiO_2	0,60	2,65	58,72	68,79

Anhang C - Bestimmung der Rollreibungsgrenzen

Die Rollreibungsgrenzen, der Rollreibungskoeffizient und die Grenze des Rollmomentes lassen sich ebenso aus den ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften unter Normalbelastung berechnen. Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse für die jeweiligen Partikelgrößen dar.

Tabelle C 1: Rollreibungsgrenze $F_{R,C,H}(F_N)$ mit lastabhängiger Haftung, Rollreibungskoeffizient $\mu_R(F_{N,max})$ und Reibungsgrenze des Rollmomentes $M_{R,C,H}(F_N)$ für Rollversuche.

<i>Modifikation</i>	$F_{R,C,H}(\mu_{R,max})$	$\mu_R(F_{N,max})$	$M_{R,C,H}(F_N)$
<i>Borsilikatglas</i> $d_{1,50,3} = 17,30 \mu m$	[μN]		[$\mu N \cdot mm$]
Unmodifiziert	63,65	0,07	0,55
Hydrophil	76,75	0,08	0,66
CDMPS	36,14	0,06	0,31
FPTS	66,99	0,09	0,58
PFOTES	29,13	0,07	0,25
Mit TiO_2	9,72	0,07	0,09
<i>Kalknatronglas</i> $d_{3,50,3} = 284,30 \mu m$	[N]		[N · mm]
Unmodifiziert	18,84	0,37	2,73
Hydrophil	17,69	0,38	2,42
CDMPS	18,65	0,37	2,70
FPTS	18,71	0,38	2,66
PFOTES	19,11	0,38	2,71
Mit TiO_2	21,20	0,32	14,69

Fortsetzung Tabelle C 1: Rollreibungsgrenze $F_{R,C,H}(F_N)$ mit lastabhängiger Haftung, Rollreibungskoeffizient $\mu_R(F_{N,max})$ und Reibungsgrenze des Rollmomentes $M_{R,C,H}(F_N)$ für Rollversuche.

<i>Modifikation</i>	$F_{R,C,H}(\mu_{R,max})$	$\mu_R(F_{N,max})$	$M_{R,C,H}(F_N)$
<i>Kalknatronglas</i> $d_{4,50,3} = 513,20 \mu m$	[N]		[N·mm]
Unmodifiziert	20,58	0,25	5,54
Hydrophil	27,51	0,31	6,50
CDMPS	22,15	0,25	5,96
FPTS	25,09	0,26	6,54
PFOTES	25,75	0,27	6,38
Mit TiO ₂	19,68	0,20	36,94

Anhang D - Torsionsreibungsgrenzen

Zur Bestimmung der Torsionsreibungsgrenzen wurden die Gleichungen aus Kapitel 5.3 verwendet. Die Parameter stammen aus den Ergebnissen der Normalbelastungsversuche aus Kapitel 6 für die jeweiligen Partikelgrößen. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Grenzen des Torsionsmomentes und des Drehwinkels dargestellt.

Tabelle D 1: Reibungsgrenzen des lastabhängigen Torsionsmomentes $M_{t0,C,H}$ und des Drehwinkels $\phi_{C,H}$ für Torsionsversuche.

<i>Modifikation</i>	$M_{t0,C,H}$	$\phi_{C,H}$ [°]
<i>Borsilikatglas</i> $d_{1,50,3} = 17,30 \mu m$	[$\mu N \cdot mm$]	
Unmodifiziert	0,21	0,027
Hydrophil	0,18	0,016
CDMPS	0,12	0,024
FPTS	0,21	0,026
PFOTES	0,09	0,043
Mit TiO ₂	0,03	0,047
<i>Kalknatronglas</i> $d_{3,50,3} = 284,30 \mu m$	[N · mm]	
Unmodifiziert	1,02	0,12
Hydrophil	0,90	0,14
CDMPS	0,84	0,12
FPTS	0,87	0,12
PFOTES	0,76	0,11
Mit TiO ₂	5,38	0,19

Fortsetzung Tabelle D 1: Reibungsgrenzen des lastabhängigen Torsionsmomentes $M_{to,C,H}$ und des Drehwinkels $\phi_{C,H}$ für Torsionsversuche.

<i>Modifikation</i>	$M_{to,C,H}$	$\phi_{C,H}$ [°]
<i>Kalknatronglas</i> $d_{4,50,3} = 513,20 \mu m$	[N·mm]	
Unmodifiziert	2,16	0,14
Hydrophil	2,63	0,19
CDMPS	1,92	0,13
FPTS	2,43	0,17
PFOTES	1,86	0,14
Mit TiO ₂	14,70	0,13

Anhang E - Ergänzende Ergebnisse der zyklischen Druckversuche

Die folgende Tabelle E 1 zeigt die Ergebnisse der ermittelten mikromechanischen Kontakteigenschaften der CDMPS-, FPTS- und TiO₂-beschichteten Glaspartikel unter zyklischer Druckbeanspruchung.

Tabelle E 1: Ermittelte mikromechanische Kontakteigenschaften der uniaxialen zyklischen Druckversuche für oberflächenmodifizierte Kalknatronglaspartikel bei der ersten und zehnten Be- und Entlastung

<i>Mikromechanische Kontakteigenschaften</i>	<i>CDMPS</i>		<i>FPTS</i>		<i>Mit TiO₂</i>	
	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>	<i>1. Zyklus</i>	<i>10. Zyklus</i>
<i>(d_{4,50,3} = 513,20 μm)</i>						
Partikelgröße d [μm]	554,00		496,67		595,33	
Charakteristische Haftkraft F _{H0} [N]	13,82	22,92	11,99	19,52	13,41	13,63
Effektiver Elastizitätsmodul E* [GPa]	193,59	162,29	196,84	171,31	17,08	18,26
Plastischer Repulsionskoeffizient κ _p	0,38	0,36	0,38	0,36	17,77	17,36
Kontaktverfestigungskoeffizient κ	0,87	0,77	0,85	0,75	1,05	1,05
Mikrofließdruck p _f [MPa]	5990,36	6221,16	6213,40	6591,49	314,39	334,74
el.-pl. Kontaktsteifigkeit k _{N,el-pl} [N · mm ⁻¹]	2312,28	2537,20	2152,31	2424,31	5335,43	5556,83
Effektive Oberflächenenergie σ _{sls} [mJ · m ⁻²]	233,08	225,95	239,10	235,24	547,04	570,66
Effektive Hamakerkonstante C _{H,sls} · 10 ⁻¹⁸ [J]	2,81	2,73	2,88	2,84	6,60	6,88

Anhang F - Ergänzende Ergebnisse der Ringscherversuche

In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind die Ergebnisse der Ringscherversuche für Kalknatronglaspartikel mit dem massebezogenen Durchmesser $d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$, Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol in den Scherzellen mit den Volumina 3 ml (XS-SV3) sowie 10 ml (XS-MV4) dargestellt. Zudem werden die Ergebnisse der unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel mit den Durchmessern $d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$ und $d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$ in der Standardscherzelle (XS-Mr) mit einem Volumen von 30 ml vorgestellt. Zum Abschluss erfolgt die Bewertung des Fließverhaltens der Partikel.

3 ml Scherzelle (XS-SV3)

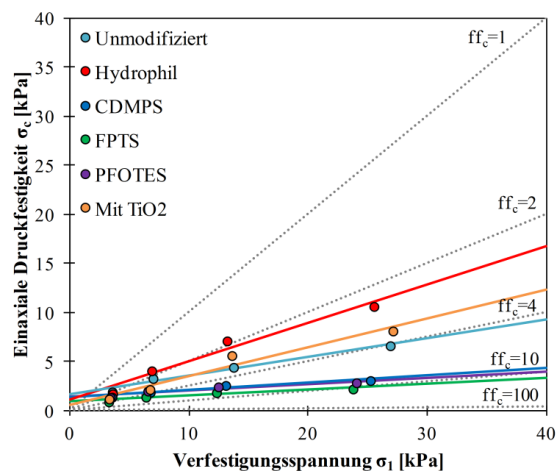


Abbildung F 1: Verfestigungsfunktion ff_c von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der 3 ml Scherzelle.

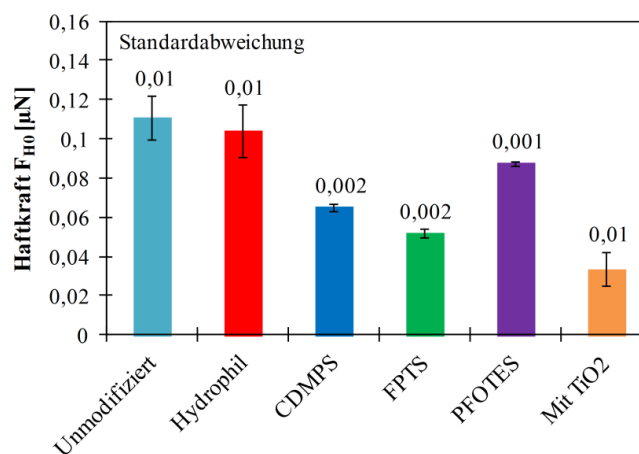


Abbildung F 2: Haftkraft F_{H0} von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{2,50,3} = 8,15 \mu\text{m}$) gemessen in der 3 ml Scherzelle.

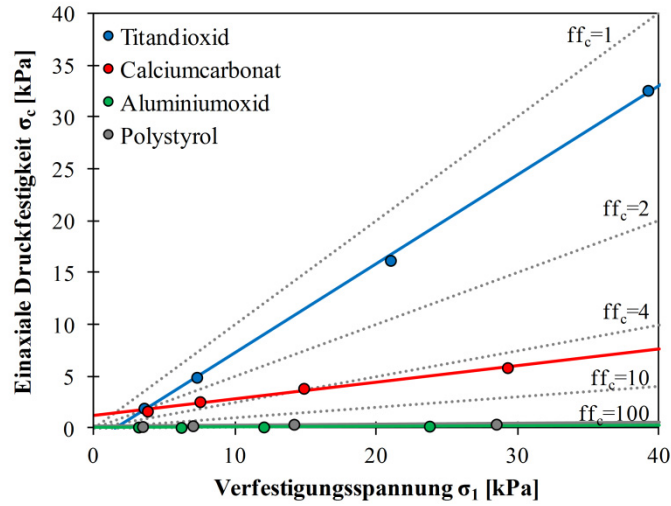


Abbildung F 3: Verfestigungsfunktion ff_c von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der 3 ml Scherzelle.

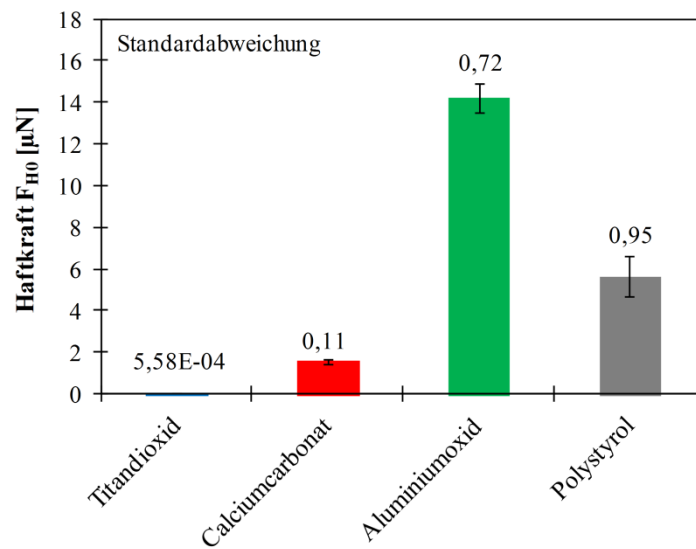


Abbildung F 4: Haftkraft F_{H0} von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der 3 ml Scherzelle.

Tabelle F 1: Bewertung des Fließverhaltens von sphärischen und nicht-sphärischen Partikeln in der 3 ml Scherzelle anhand der Fließfunktion ff_c , des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären Reibungswinkel φ_{st} .

Partikel/Modifikation	Fließfunktion $ff_c = \sigma_1/\sigma_c$	Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	Stationärer Reibungswinkel $\varphi_{st} [^\circ]$	Fließverhalten
$d_{2,50,3} = 8,15 \mu m$				
Unmodifiziert	1,85 – 4,06	0,28	33,90	kohäsiv
Hydrophil	2,07 – 2,40	0,53	34,90	kohäsiv
CDMPS	2,55 – 8,17	-0,02	29,70	leicht fließend
FPTS	3,55 – 10,73	-0,05	27,03	frei fließend
PFOTES	2,50 – 8,40	-0,04	25,66	leicht fließend
Mit TiO ₂	2,74 – 3,34	0,41	35,00	kohäsiv
Titandioxid	1,20 – 1,79	3,27	68,67	sehr kohäsiv
Calciumcarbonat	2,29 – 5,00	0,21	38,26	leicht fließend
Aluminiumoxid	20,38 – 79,91	-0,06	25,63	frei fließend
Polystyrol	20,09 – 79,77	0,04	34,32	frei fließend

10 ml Scherzelle (XS-MV4)

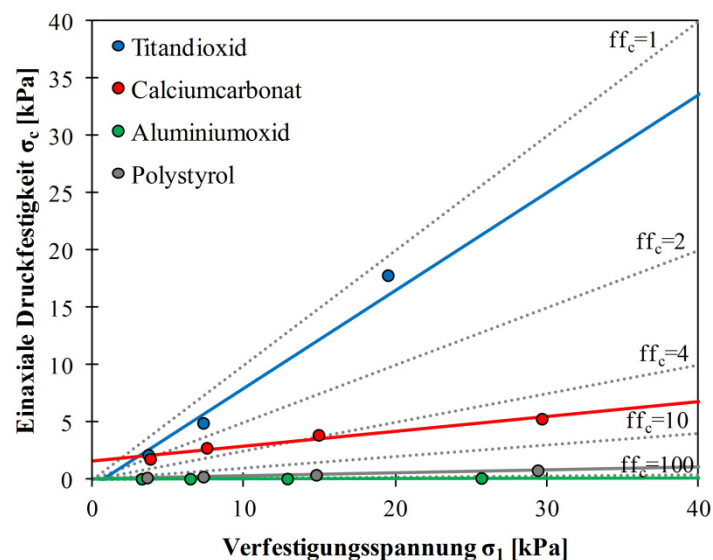


Abbildung F 5: Verfestigungsfunktion ff_c von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der 10 ml Scherzelle.

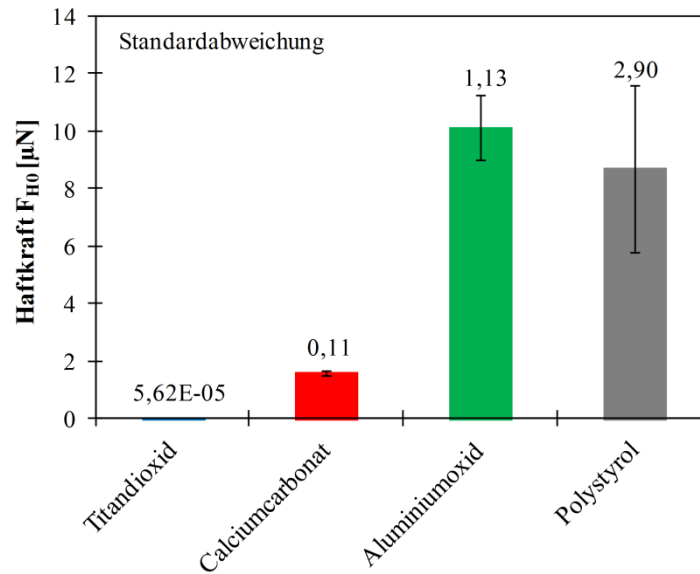


Abbildung F 6: Haftkraft F_{H0} von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der 10 ml Scherzelle.

Tabelle F 2: Bewertung des Fließverhaltens von Titandioxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Polystyrol gemessen in der 10 ml Scherzelle anhand der Fließfunktion ff_c , des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären Reibungswinkel φ_{st} .

<i>Partikel</i>	<i>Fließfunktion</i> $ff_c = \sigma_l / \sigma_c$	<i>Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ</i>	<i>Stationärer Reibungswinkel</i> $\varphi_{st} [^\circ]$	<i>Fließverhalten</i>
Titandioxid	1,22 – 1,65	3,38	68,48	sehr kohäsiv
Calciumcarbonat	2,10 – 5,59	0,22	39,10	leicht fließend
Aluminiumoxid	18,30 – 96,72	-0,03	28,26	frei fließend
Polystyrol	19,08 – 35,84	0,014	35,14	frei fließend

30 ml Scherzelle (XS-Mr)

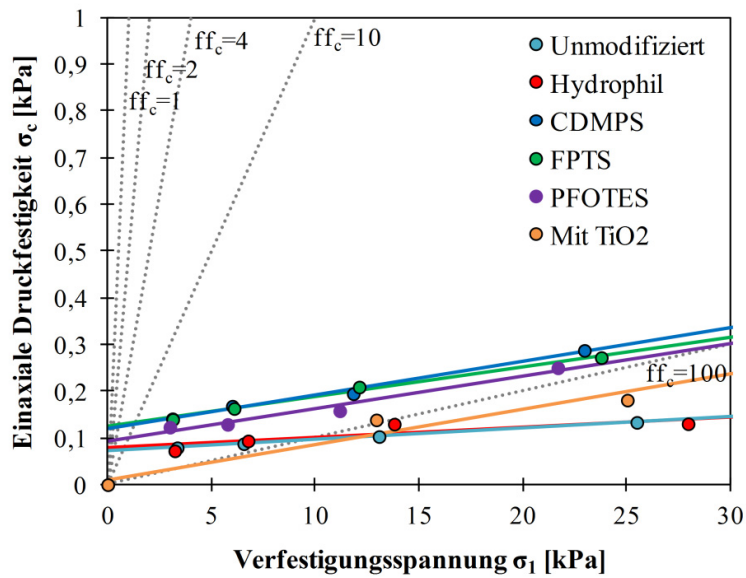


Abbildung F 7: Verfestigungsfunktion ff_c von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$) gemessen in der 30 ml Scherzelle.

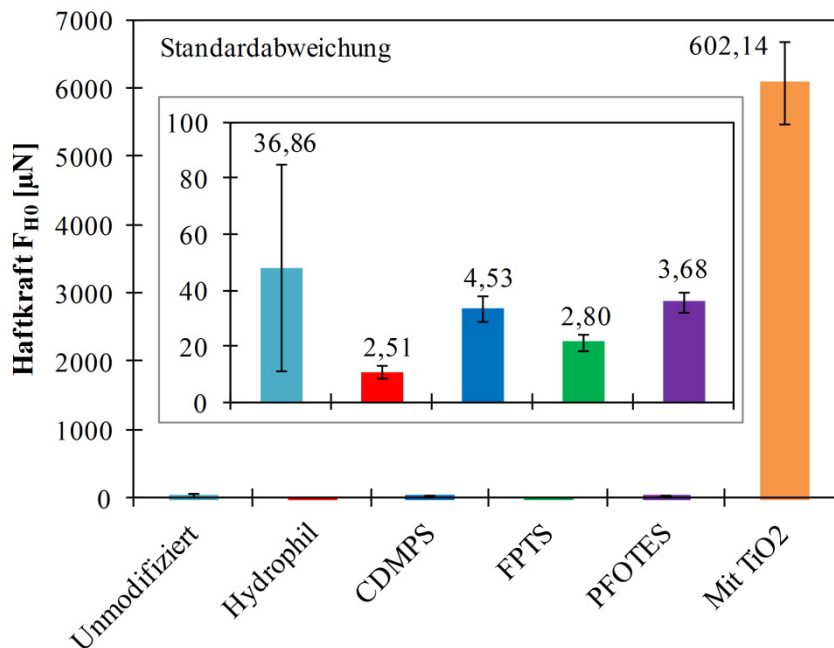


Abbildung F 8: Haftkraft F_{H0} von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$) gemessen in der 30 ml Scherzelle.

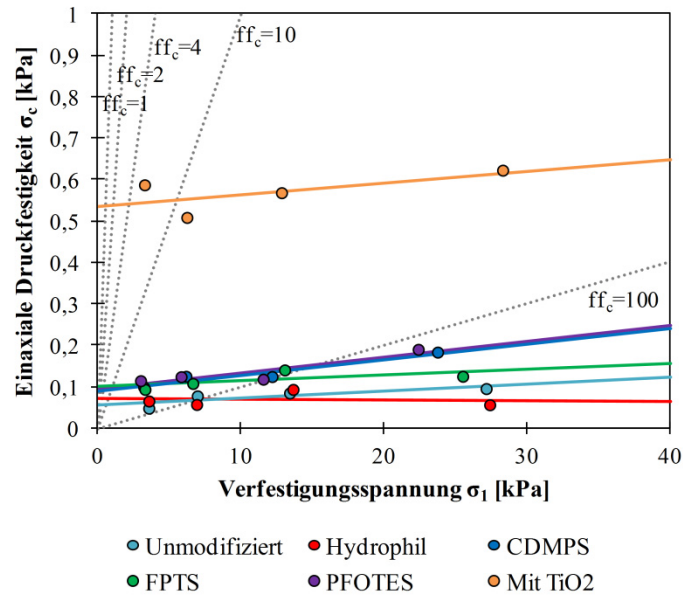


Abbildung F 9: Verfestigungsfunktion ff_c von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln ($d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$) gemessen in der 30 ml Scherzelle.

Tabelle F 3: Bewertung des Fließverhaltens von unmodifizierten und modifizierten Glaspartikeln gemessen in der 30 ml Scherzelle anhand der Fließfunktion ff_c , des elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten κ und dem stationären Reibungswinkel φ_{st} .

Partikel/Modifikation	Fließfunktion $ff_c = \sigma_1/\sigma_c$	Kontakt- verfestigungs- koeffizient κ	Stationärer Reibungswinkel $\varphi_{st} [^\circ]$	Fließverhalten
$d_{3,50,3} = 284,30 \mu\text{m}$				frei fließend
Unmodifiziert	43,03 – 191,58	-0,08	27,25	
Hydrophil	45,22 – 214,68	0,07	30,81	
CDMPS	22,14 – 79,98	-0,08	23,15	
FPTS	22,58 – 87,78	-0,05	24,88	
PFOTES	24,41 – 86,83	-0,09	20,95	
Mit TiO ₂	33,56 – 139,55	-0,006	28,63	
$d_{4,50,3} = 513,20 \mu\text{m}$				
Unmodifiziert	87,84 – 283,57	-0,05	29,06	
Hydrophil	54,10 – 651,58	-0,001	31,16	
CDMPS	33,04 – 131,87	-0,02	25,27	
FPTS	35,26 – 205,23	-0,04	28,18	
PFOTES	25,96 – 117,83	-0,07	22,12	
Mit TiO ₂	7,73 – 45,59	0,03	31,61	

Anhang G - Messgrenzen der verwendeten Methoden und Apparaturen

In den folgenden Tabellen werden die ermittelten Messgrenzen, Vor- sowie Nachteile der jeweiligen Methoden und Apparaturen dargestellt.

Tabelle G 1: Messgrößen und Kennwerte der verwendeten Rasterkraftmikroskopie.

<i>Messgrößen und Kennwerte</i>	<i>Rasterkraftmikroskop: AFM – XE 100 (Park Systems)</i>
<i>Gerätespezifikationen</i>	
Scanbereich XY [μm]	5, 50 & 100
Scanbereich Z [μm]	12 oder 25
Optische Auflösung [μm]	1
<i>Realistische Messbereiche</i>	
Kraftbereich [μN]	0,001 – 10
Wegauflösung [μm]	1 – 6
Geschwindigkeit [$\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	0,001 – 5
Messbare Partikelgröße d [μm]	< 50 μm
<i>Vorteil</i>	
+ Direkte Haftkraftmessung	
<i>Nachteil</i>	
- Geringe Wegauflösung	

Tabelle G 2: Messgrößen und Kennwerte des verwendeten Nanoindenters.

<i>Messgrößen und Kennwerte</i>	<i>Nanoindenter: TriboIndenter (Hysitron) & Asylum MFP3D Standard Nanoindenter (Asylum Research)</i>
<i>Gerätespezifikationen</i>	
Kraftbereich (Normalrichtung) [nN]	< 1
Wegauflösung (Normalrichtung) [nm]	< 0,02
Drift [nm · s ⁻¹]	< 0,05
<i>Realistische Messbereiche</i>	
Kraftbereich [μN]	< 1 μN – 10 mN
Wegauflösung [μm]	< 2 nm – 5 μm
Geschwindigkeit [μm · s ⁻¹]	0,001 – 3
Messbare Partikelgröße d [μm]	< 5 μm – 600 μm
<i>Vorteil</i>	
+ Möglichkeit der weg- und kraftgesteuerten Messung + Großer Kraft- und Wegmessbereich + Direkte und modellbasierte Haftkraftmessung möglich	
<i>Nachteil</i>	
- Aufwendige Probenpräparation der kolloiden Proben	

Tabelle G 3: Messgrößen und Kennwerte der verwendeten Druckversuchsapparatur.

<i>Messgrößen und Kennwerte</i>	<i>Druckversuchsapparatur: Eigenbau</i>
<i>Gerätespezifikationen</i>	
Kraftauflösung [N]	< 50
Wegauflösung [μm]	< 500
} Maximale Werte der Sensoren	
<i>Realistische Messbereiche</i>	
Kraftbereich [μN]	0,25 – 50
Wegauflösung [μm]	0,1 – 500
Geschwindigkeit [μm · s ⁻¹]	1 – 100
Messbare Partikelgröße d [μm]	≥ 200
<i>Vorteil</i>	
+ Große Kraft- und Wegauflösung	
<i>Nachteil</i>	
- Keine direkte Haftkraftmessung möglich (modellbasiert)	
- Partikelgrößen > 200 μm	

Tabelle G 4: Messgrößen und Kennwerte des verwendeten Ringschergerätes für die Standard-scherzelle XS-Mr (30 ml).

<i>Messgrößen und Kennwerte</i>	<i>Ringschergerät: RST-XS.s (Schulze Schüttgutmesstechnik)</i>	
<i>Realistische Messbereiche</i>		
Kraftauflösung [μN]	0,5 – 20 kPa	Normalspannung
	1 – 40 kPa	Verfestigungsspannung
	0,3 – 12 μN (für Partikel $d = 17 \mu\text{m}$ umgerechnet)	Normalkraft
	0,2 – 16 kPa	Scherspannung
Wegauflösung [mm]	0,01 – ∞ horizontal 0,5 – 25 vertikal	
Geschwindigkeit [$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$]	0,025 – 15	
Messbare Partikelgröße d [mm]	1,5	
<i>Vorteil</i>		
+ Großer Kraft- und Wegmessbereich		
<i>Nachteil</i>		
- Keine direkte Haftkraftmessung möglich; - Je nach Scherzelle größere Probenmengen notwendig		

Curriculum Vitae

Katja Mader-Arndt

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik

Institut für Verfahrenstechnik

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Universitätsplatz 2

D-39106 Magdeburg

Tel: +49 (0) 391 67 51866

Email: mader.katja@googlemail.com

Persönliches

Geburtsdatum: 07.03.1986

Geburtsort: Frankenberg/Sachsen

Nationalität: Deutsch

Familienstand: Verheiratet, einen Sohn

Beruflicher und wissenschaftlicher Werdegang

- 07/2010 – Heute Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik (*Thema: Modellierung des Kontaktverhaltens feiner adhäsiver Partikel*)
- 06/2014 – 06/2015 Elternzeit
- 03/2010 Abschluss der Diplomarbeit am Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden und der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (*Thema: Technologieentwicklung zur Oberflächenmodifizierung in Mikroreaktorsystemen*)
- 06/2009 Studienarbeit an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Experimentelle Physik, Abteilung Biophysik (*Thema: Chemo-mechanische Kopplung zwischen einem aktiven Gel und einer Reaktion*)
- 10/2004 – 03/2010 Studium der Biosystemtechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- 09/1996 – 07/2004 Städtisches Gymnasium Mittweida, Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife

Publikationsliste und Konferenzbeiträge

Buchbeiträge (peer-reviewed)

1. K. Mader, J. Tomas, *Modelling of the contact behaviour between fine adhesive particles with viscous damping*, in: Discrete Element Modelling of Particulate Media, Chuan-Yu Wu (Ed.), RSC Publishing, Birmingham, 2012, 76-85, ISBN 978-1-84973-360-1
2. Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader, W. Hintz, J. Tomas, *Glass spheres: Functionalization, surface modification and mechanical properties*, in: Surface Effects in Solid Mechanics, H. Altenbach und N.F. Morozov (Eds.), Springer, Heidelberg, 2013, 95-104, ISBN 978-3-642-35782-4
3. K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, J. Tomas, *Microscopic particle contact adhesion models and macroscopic behavior of surface modified particles*, in: Particle and Removal, K.L. Mittal und R. Jaiswal (Eds.), Scrivener Publishing, Beverly, 2015, 105-156, ISBN 978-1-118-83153-3

Journalbeiträge (peer-reviewed)

1. K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, R. Fuchs, J. Meyer, T. Staedler, W. Hintz, J. Tomas, *Single particle contact versus particle packing behavior: model based analysis of chemically modified glass particles*, Granular Matter 16 (3) (2014) 359-375, DOI 10.1007/s10035-013-0478-9
2. A. Haarmann, K. Mader-Arndt, J. Tomas, E. Schmidt, *Nanoskalige Betrachtung eines Partikel/Wand-Kontaktes–Vergleich zwischen Simulation und Experiment*, Chemie Ingenieur Technik 86 (3) (2014) 389-394, DOI 10.1002/cite.201300121
3. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Uniaxial compression tests of modified glass particles*, 12th International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, 11.-14.07.2016, Darwin/Australien, 10 Seiten, ISBN 9781922107886
4. K. Mader-Arndt, S. Aman, R. Fuchs, J. Tomas, *Contact properties determination of macroscopic fine disperse glass particles via compression tests in normal direction*, Advanced Powder Technology 28 (1) (2017) 101-114, DOI 10.1016/j.appt.2016.09.014

5. K. Mader-Arndt, S. Aman, R. Fuchs, J. Tomas, *Contact properties determination of macroscopic fine disperse glass particles via compression tests under cyclic loading/unloading*, *Advanced Powder Technology* 28 (3) 2017 687-696, DOI10.1016/j.appt.2016.10.028

Konferenzbände

1. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Micro mechanical particle properties and elastic-plastic frictional contact behavior with adhesion*, GRK 1554 - Summer School Proceedings, August 2012, 189-198
2. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Fine adhesive particles – A contact model including viscous damping*, Konferenzbeitrag, 7th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, 10.-13. September 2012, Friedrichshafen, 9 Seiten
3. Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Functionalization and surface modification of spherical glass beads*, 7th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, 10.-13. September 2012, Friedrichshafen, 6 Seiten
4. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Determination of micromechanical contact properties using an in-house designed compression tester*, GRK 1554 - Winter Workshop Proceedings, November 2015, 131-142

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

1. K. Mader, J. Tomas, *Modelling of the contact behaviour between fine adhesive particles including viscous damping*, International Symposium on Discrete Element Modelling of Particulate Media, Birmingham, 30.03.2012
2. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Contact behaviour of adhesive particles including viscous damping*, 8th European Solid Mechanics Conference ESMC, Graz, 10.07.2012
3. Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Glass spheres - Functionalization and surface modification*, 8th European Solid Mechanics Conference ESMC, Graz, 12.07.2012

4. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Fine adhesive particles – A contact model including viscous damping*, 7th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, Friedrichshafen, 12.09.2012
5. K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, J. Tomas, *Einzelpartikelkontakt vs. Partikelpackung*, ProcessNET-Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Weimar, 04.03.2013
6. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *A contact model of fine adhesive particles*, PARTEC-International Congress on Particle Technology, Nürnberg, 24.04.2013
7. K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, J. Tomas, *Measurement of the micromechanical material properties of glass particles using atomic force microscopy, nanoindentation and compression tests*, The 7th World Congress on Particle Technology WCPT, Peking, 19.-22.05.2014
8. K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, J. Tomas, *Determination of the micromechanical material properties of glass beads via: Atomic force microscopy, nanoindentation and compression tests*, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Prag, 23.-27.08.2014
9. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Charakterisierung des mikromechanischen Kontaktverhaltens feiner adhäsiver Partikel - Ein Überblick -*, ProcessNET-Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Bingen, 29.02.2016, Vortragspreis
10. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Uniaxial compression tests of modified glass particles*, 12th International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, Darwin, 11.-14.07.2016
11. K. Mader-Arndt, *Characterization of the micromechanical contact behavior of fine adhesive particles - an overview*, Internal Symposium at the Department of Chemical Engineering, Monash University, Melbourne, 18.07.2016
12. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Compression tests of fine, surface modified soda lime glass particles for the determination of their micromechanical material and contact properties*, 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Prag, 28.-31.08.2016

Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Konferenzen

1. K. Mader, J. Tomas, *Micro mechanical particle properties and elastic-plastic, frictional contact behaviour with adhesion*, 8th European Congress of Chemical Engineering, Berlin, 25.-29.09.2011
2. K. Mader, J. Tomas, *Kontaktverhalten feiner adhäsiver Partikel mit viskoser Dämpfung*, ProcessNET-Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Lutherstadt Wittenberg, 05.-06.03.2012
3. Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Oberflächenmodifizierung und Funktionalisierung von Glasparkeln*, ProcessNET-Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Lutherstadt Wittenberg, 05.-06.03.2012
4. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Contact model of fine adhesive particles including viscous damping*, ANQUE International Congress on Chemical Engineering, Sevilla, 24.-27.06.2012
5. Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Functionalization and surface modification of spherical glass beads*, 7th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, Poster, Friedrichshafen, 10.-13.09.2012
6. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Determination of micro mechanical contact properties using single particle contact experiments*, Anniversary Scientific Conference with International Participation, Sofia, 04.-05.06.2013
7. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Messung der mikromechanischen Stoffeigenschaften von Glasparkeln mittels Rasterkraftmikroskopie, Nanoindentation und Kompressionsversuchen*, ProcessNET-Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Magdeburg, 10.-12.03.2014
8. K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Determination of micromechanical contact properties using a home-built compression tester*, PARTEC - International Congress on Particle Technology, Nürnberg, 19.-21.04.2016