

Morphologische Charakterisierung beschichteter Partikel und feststoffhaltiger Mikrotropfen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin

(Dr.-Ing.)

von **Dipl.-Ing. Franziska Sophia Sondej**

geb. am 05.09.1986 in Magdeburg

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

Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Lothar Mörl (Vorsitz)
Prof. Prof. e.h. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas (Gutachter)
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Stefan Heinrich (Gutachter)
Prof. Dr.-Ing. Andreas Bück (Gutachter)

eingereicht am: 18.01.2019

Promotionskolloquium am: 02.08.2019

Vorwort

Diese Arbeit fasst die zwischen April 2013 und März 2018 erzielten Ergebnisse meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin der InnoProfile-Nachwuchsforschergruppe NaWiTec am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg zusammen. Die NaWiTec ist ein Projekt der Innovationsinitiative Unternehmen Region“ für die Neuen Länder. Für Finanzierung und Betreuung der Initiative sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung hiermit herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas für die intensive und engagierte Begleitung eines interessanten Themas, dessen Auswahl für mich wohl nicht hätte passender sein können. Ich möchte mich herzlichst dafür bedanken, dass ich in der Zeit der Promotion meine vielen Ideen umsetzen und verwirklichen konnte. Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Stefan Heinrich und Prof. Dr.-Ing. Andreas Bück für die Übernahme der Begutachtung und Begleitung dieser Arbeit.

Herzlichst möchte ich mich bei den Kollegen bedanken, die den Weg zu dieser Arbeit geebnet haben und mir mit zahlreichen Ratschlägen zur Seite standen: Dr.-Ing. Maryam Dadkhah, Dipl.-Ing. Christian Fischer, M. Sc. Kaicheng Chen, Dr.- Ing. Torsten Hoffmann, Dipl.-Phys. Diethard Kürschner, Dr.-Ing. Reihaneh Pashmineh und Dr.-Ing. Mathias Dervedde. Gleichwohl sei auch allen (ehemaligen) Mitarbeitern des Lehrstuhls für die freundschaftliche und entspannte Stimmung am Lehrstuhl gedankt. Die Studentinnen M.Sc. Katharina Koslowsky, M.Sc. Nona Afraz und B.Sc. Mareike Benecke haben durch ihre Studien und experimentellen Arbeiten ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Auch Ihnen gilt mein herzlichster Dank.

Ich bedanke mich herzlich bei all meinen Freunden und den lieben Kollegen des IFQ, IFF und ILM für die Zeit, in der der ermüdete Kopf mit Hilfe guter Ratschläge oder auch der totalen Ablenkung wieder frische Luft bekommen hat.

Aus tiefstem Herzen danke ich meiner Oma Irmgard Sondej, ohne sie hätte ich das Studium der Verfahrenstechnik nie begonnen. Ich danke von Herzen meinen Eltern Rita Sondej-Babor und Frank Babor. Sie haben den Weg geebnet, den ich mit Begeisterung und Freude gehen kann.

An letzter, doch eigentlich an erster Stelle möchte ich meinem Verlobten Mirko Peglow danken. Vornehmlich bin ich für sein unermüdliches geduldiges Zuhören, seine uneingeschränkte Unterstützung und Aufmunterungen dankbar.

Felix, danke auch dir, dass du so geduldig mit deiner Mama bist.

Das hier, das ist für dich, Engel!

Kurzzusammenfassung

Die Qualität vieler Produkte ist stark von der Beschaffenheit ihrer Beschichtungen abhängig. In dieser Dissertation werden Methoden zur Charakterisierung vorgestellt, die es ermöglichen, die Mikrostrukturen der Beschichtungen mit Hilfe der Röntgen-Mikrocomputer-tomographie (μ -CT) und der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) hinsichtlich der Schichtdicke, Schichthomogenität und -porosität zu analysieren. Die untersuchten Partikelsysteme bestehen aus zwei verschiedenen Arten von Kernpartikeln, die mit Hilfe der Wirbelschicht-Sprühgranulation sowohl mit kristallinen als auch mit filmbildenden Materialien beschichtet wurden. Da den verwendeten Messsystemen unterschiedliche Messverfahren zu Grunde liegen, wurden die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen miteinander verglichen und somit aufgezeigt, welche Methodik für diese Analysezwecke geeignet ist. Zur Untersuchung der Schichtporosität wurde aufgrund der dreidimensionalen Bildgebung auf die μ CT Technologie zurückgegriffen. Zur Optimierung der Messungen wurden im Vorfeld die Einflüsse der Messparameter auf die Bildqualität der erzielten Ergebnisse geprüft.

Um das Verständnis für partikelbildende Prozesse zu verbessern, wird im zweiten Teil dieser Arbeit ein neuer Ansatz zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens feststoffhaltiger Einzeltropfen vorgestellt. Es wird untersucht, wie die Strukturbildung der getrockneten Ablagerungen sowie deren Porosität von den Trocknungsbedingungen abhängen. Hierfür wurden aufgesetzte, feststoffhaltige Tropfen unter verschiedenen Bedingungen getrocknet und die entstehenden Ablagerungen unter Verwendung der Weißlichtinterferometrie (WLI) vermessen. Die zweidimensionalen Datensätze wurden auf zwei Wegen ausgewertet und die mittlere Porosität der getrockneten Tropfen berechnet. Anhand der resultierenden Strukturinformationen, die in Abhängigkeit der gewählten Prozessbedingungen entstanden sind, kann gezeigt werden, dass die Art des Trocknungsprozesses einen großen Einfluss auf die Strukturbildung der Ablagerung hat.

Abschließend wurden die Porositätswerte der Ablagerungen mit Porositätswerten von beschichteten Partikeln verglichen, um zu überprüfen, ob eine mögliche Abhängigkeit zwischen den Ergebnissen vorliegt.

Abstract

The quality of coated products depends strongly on the morphology of the coating layer. Therefore, this dissertation presents characterization methods that enable the analysis of the microstructures of coatings in terms of layer thickness, layer homogeneity and porosity, by X-ray micro-computed tomography (μ -CT) and confocal laser-scanning microscopy (CLSM). The studied particle systems consist of two different types of core particles that have been coated with both crystalline and film-forming materials using fluidized bed spray granulation. Since the used measuring systems are based on different measuring methods, the results of the layer thickness measurements were compared with each other and thus indicated which methodology is suitable for this purpose of analysis. The investigation of the layer porosity is based on the three-dimensional imaging of the μ CT technology. To optimize these measurements, the influences of the measurement parameters on the image quality of the desired results were checked in advance.

The second part of this thesis presents a new approach to investigate the drying behavior and deposits from the drying solid-containing droplet. It is shown how the structure formation of the deposits and their porosity depend on the drying conditions. The obtained results are intended to contribute to a better understanding of particle-forming processes. Therefore, solid-containing droplets were dried under various conditions and the resulting deposits were measured using white light interferometry (WLI). The two-dimensional data sets were evaluated in two different ways and the mean porosity of the dried drops was calculated. Based on the structural information, which has arisen depending on the selected process conditions, it can be shown that the type of drying process has a strong influence on the structure formation of the deposit. Finally, the porosity values of the deposits were compared with porosity values of coated particles to check for a possible interdependence between the results.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VII
Verzeichnis der verwendeten Symbole.....	XI
1 Einleitung.....	1
2 Forschungsstand.....	5
2.1 Morphologische Analyse beschichteter Partikel.....	5
2.1.1 Wirbelschicht-Sprühbeschichtung.....	5
2.1.2 Beurteilung beschichteter Produkte	6
2.2 Morphologische Untersuchung getrockneter Einzeltropfen.....	11
2.2.1 Physikalische Betrachtung der Tropfentrocknung und Kaffee-Ring Bildung.....	12
2.2.2 Strukturelle Analyse getrockneter Einzeltropfen	15
3 Charakterisierung beschichteter Partikel	21
3.1 Beschichtungsprozesse.....	21
3.2 Versuchsmaterialien.....	24
3.2.1 Materialeigenschaften der Primärpartikel.....	24
3.2.2 Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien	25
3.3 Morphologische Indikatoren	29
3.3.1 Schichtporosität.....	29
3.3.2 Schichtdicke	30
3.3.3 Sehnenlängen	31
3.3.4 Homogenität der Beschichtung.....	33
3.4 Messmethodik	35
3.4.1 Röntgen-Mikrocomputertomographie	35
3.4.2 Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie.....	38
3.5 Bildauswertung.....	43
3.5.1 Bildanalyse der μ CT und CLSM Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke und Schichtporosität.....	43
3.6 Charakterisierung der Schichteigenschaften mittels μ CT	47
3.6.1 Charakterisierung von Partikel A in Abhängigkeit der Messparameter.....	47

3.6.2	Charakterisierung der Partikel B bis E in Abhängigkeit der verwendeten Beschichtungsmaterialien.....	54
3.7	Komparative Analyse der Schichtdickenbestimmung	59
3.7.1	Messung der Sehnenlängen der Partikel B bis E mittels CLSM	59
3.7.2	Analyse der Oberflächenprojektionen.....	63
3.7.3	Rekonstruktion der Sehnenlänge zur Ermittlung der Schichtdicke	65
3.7.4	Diskussion zur Schichtdickenbestimmung mittels CLSM	67
3.8	Zwischenfazit	71
4	Morphologische Analyse aufgesetzter, feststoffhaltiger Einzeltropfen.....	73
4.1	Konzeptentwicklung zur Untersuchung der Trocknung aufgesetzter Einzeltropfen	73
4.1.1	Entwicklung einer Klimakammer für aufgesetzte Einzeltropfen	73
4.1.2	Versuchsablauf.....	76
4.1.3	Ermittlung der Verdunstungsraten	78
4.1.4	Bestimmung der theoretischen Feststoff- und Wassermassen im Tropfen	79
4.2	Messmethodik	81
4.2.1	Weißlichtinterferometrie.....	81
4.2.2	Röntgen-Mikrocomputertomographie zur Untersuchung getrockneter Tropfen	82
4.2.3	Wassergehaltsbestimmung in Feststoffen mittels Coulometrie	84
4.3	Bildauswertung zur Charakterisierung der getrockneten Tropfen	87
4.3.1	Bildanalyse der WLI-Messungen zur Bestimmung der Oberflächentopographie mit Monte Carlo Methode	87
4.3.2	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	90
4.3.3	Darstellung der Höhendaten anhand der Höhendichteverteilung	91
4.3.4	Typisierung mittels standardisierten Höhenprofil und Höhenverteilung	93
4.3.5	Bildauswertung der μ CT Messungen zur Bestimmung der Strukturporosität	96
4.4	Ergebnisse der Analyse – Auswertung der Trocknungsgeschwindigkeiten.....	99
4.4.1	Einfluss der initialen Feststoffkonzentration auf die Trocknungsgeschwindigkeit	99
4.4.2	Einfluss der Temperatur auf die Trocknungsgeschwindigkeit	100
4.4.3	Einfluss des Luftvolumenstromes auf die Trocknungsgeschwindigkeit	101
4.4.4	Einfluss der Beladung auf die Trocknungsgeschwindigkeit.....	102
4.5	Strukturanalyse der Ablagerungsstrukturen.....	105
4.5.1	Einfluss der initialen Feststoffkonzentration auf die Strukturbildung.....	105

4.5.2	Einfluss der Temperatur auf die Strukturbildung	110
4.5.3	Einfluss des Luftvolumenstromes auf die Strukturbildung	114
4.5.4	Einfluss der Feuchtebeladung der Luft auf die Strukturbildung	117
4.5.5	Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Porosität.....	120
4.6	Erweiterte Analyse	123
4.6.1	Strukturanalyse des Tropfeninneren	123
4.6.2	Coulometrische Wassergehaltsbestimmung des trocknenden Tropfens	130
4.6.3	Ermittlung des initialen Tropfenvolumens	134
4.7	Vergleich der Porositäten von Ablagerungsstrukturen und beschichteten Partikeln...	144
4.7.1	Vergleich der ermittelten Gesamtporositäten der Ablagerungsstrukturen	144
4.7.2	Korrelation der Beschichtungs- und Ablagerungsporosität.....	149
4.8	Zwischenfazit	156
5	Zusammenfassung	160
	Literaturverzeichnis	164
	Anhang.....	172
	Publikationsliste.....	190
	Lebenslauf.....	193

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Lateinische Buchstaben

a	[m]	Radius der Tropfenkontaktfläche
c	[m]	Sehnenlänge
c	[Ma-%]	Massenanteil
d	[m]	Messtiefe
d	[m]	Durchmesser der Tropfenkontaktfläche
D	[m]	Abstand
f	[m]	Dicke der Fokusebene
h	[m]	Höhe
I	[A]	Stromstärke
J	[kg/s]	Massenstrom
l	[m]	Länge
M	[kg]	Masse
\dot{M}	[kg/s]	Massenstrom
\tilde{M}	[mol]	Molare Masse
n	[-]	Brechungsindex
N	[-]	Anzahl
p	[Pa]	Partialdruck
P	[Pa]	Umgebungsdruck
r	[m]	Radius
s	[m]	Schichtdicke
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
U	[V]	Spannung
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
w	[rad]	Winkelschrittweite
x	[-]	Anteil
\tilde{y}	[-]	Molanteil
Y	[kg/kg]	Massenbeladung

Griechische Buchstaben

α	[rad]	Radialer Winkel
ε	[-]	Porosität
η	[-]	Trocknungseffizienz
Θ	[°]	Kontaktwinkel
ϑ	[°C]	Temperatur
λ	[m]	Wellenlänge
μ	[-]	gewöhnliches Moment
$\hat{\mu}$	[-]	zentrales Moment
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
σ	[m]	Standardabweichung
φ	[-]	Rundheit
ψ	[-]	Sphärizität
ω	[%]	Homogenität

Indizes

0	Initial
air	Luft (engl. air)
an	Anregung
bin	Binarisiert
c	Beschichtung (engl. coating)
cap	Kugelkalotte
close	Geschlossen (engl. close)
CLSM	konfokale Laser-Scanning Mikroskopie
C	Kapillar
Coul	Coulometer
CT	Röntgen-Mikrocomputertomographie
dp	Taupunkt
dry	Trocken (engl. dry)
drop	Tropfen (engl. droplet)
e	Einzelversuch
em	Emission
end	Ende
evap	Verdampfung/Verdunstung (engl. evaporation)
ex	Belichtung (engl. exposure)
FE	Fokusebene
FW	Feinwaage
g	Gas
ges	Gesamt
H	Hoch (engl. high)
H ₂ O	Wasser
i	Innen

ideal	Idealisiert
in	Eingang (engl. inlet)
korr	Korrektur
l	Flüssig (engl. liquid)
L	Niedrig (engl. low)
m	Makro
max	Maximal
mess	Messung
min	Minimal
MBW	Massenbilanz des Wassers
MC	Monte Carlo
n	Norm
o	Out/außen
op	Optisch
out	Ausgang (engl. outlet)
p	Partikel
proj	Projektion
PD	Probe-Detektor
r	Radial
rand	Zufällig (engl. random)
real	Real gemessen
s	Feststoff
sat	Sättigungszustand
sus	Suspension
theo	theoretisch
void	Hohlraum (engl. void)
WLI	Weißlichtinterferometer
WS	Wirbelschicht
μ	Mikro

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Ä _e	Elektrochemisches Äquivalent [kg/As]
Av	Averaging
CLSM	Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie
DPM	Taupunktspiegel
HPMC	Hydroxypropylmethylcellulose
IRS	Infrarotspektrometer
LB	Lochblendendurchmesser [AU]
MC	Monte Carlo
MFC	Massendurchflussmesser
MW	Mittelwert
NaB	Natriumbenzoat (E211)

NA	Numerische Apertur
res	Auflösung (engl. resolution) [px/ μm]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Sk	Skip
Skew	Schiefe der Verteilung
TC	Thermoelement
Var	Varianz der Verteilung
VSI	Vertical Scanning Interferometry
WLI	Weißlichtinterferometrie
WSA	Wirbelschichtanlage
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma-Aluminiumoxid
μCT	Röntgen-Mikrocomputertomographie

Kapitel 1

Einleitung

Die Verfahrenstechnik ist die Wissenschaft der Stoffumwandlung. Mittels chemischer oder physikalischer Prozesse werden Stoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Art oder Eigenschaften verändert, um daraus Produkte zu entwickeln, die in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Viele dieser Produktideen haben ihren Ursprung in der Natur und werden dann den menschlichen Bedürfnissen angepasst.

In der Natur treten Hüllen, die einen wertvollen Kern schützend umgeben, in großer Vielfalt allgegenwärtig auf. Bäume versiegeln beschädigte Stellen mit einem eigenproduzierten zähflüssigen Balsam, der sich nach einer gewissen Zeit verfestigt und so dafür sorgt, dass diese Stellen ohne hinderliche Einflüsse regenerieren können. Raupen verpuppen sich während der Metamorphose in einem Gehäuse, welches aus einem selbst produzierten Sekret besteht, um während dieser Phase vor natürlichen Feinden geschützt und optisch getarnt zu sein. Die Blattlaus schützt sich und ihre Jungen mit einem harzartigen gelben Sekret, indem sie Äste und Stämme, auf denen die Eier abgelegt sind, mit diesem überziehen.

All diese natürlichen Beschichtungen haben eins gemeinsam: sie werden in flüssiger Form abgesondert sowie aufgetragen und entfalten ihre schützende Wirkung mit der Verfestigung. In vielen unterschiedlichen Bereichen des täglichen Lebens werden diese Stoffe bereits für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt, so zum Beispiel der von der Blattlaus produzierte Schellack. Das harzähnliche Material ist ein zugelassenes Überzugmittel für Früchte, Nüsse und auch industriell verarbeitete Lebensmittel, wird aber auch als Bindemittel für die Produktion von Kosmetikartikeln oder als Grundsubstanz zur Herstellung von Lacken und Farben verwendet.

In der Lebensmittel-, Agrar- und auch pharmazeutischen Industrie ist die Entwicklung von produktorientierten Beschichtungen ein sehr wichtiges Thema. Teure Rohstoffe, die meist aus aktiven Inhaltsstoffen bestehen, sollen vor Umwelteinflüssen, wie hohe Luftfeuchtigkeit und erhöhten Temperaturen geschützt werden, müssen aber auch gleichzeitig gute Lager- und Transportstabilitäten aufweisen können. Wird das Produkt an den Endverbraucher gebracht, ist ebenfalls darauf zu achten, dass dieser durch eine leichte Handhabbarkeit sicher

mit dem Produkt umgehen kann. All diese Funktionen können mit Hilfe angepasster Beschichtung erzielt werden.

Im speziellen Falle der Anwendung eines Medikamentes in Form einer Tablette soll der Wirkstoff je nach Anwendungsfall entweder schnell oder verzögert freigesetzt werden. Das heißt, durch die Eigenschaften der Beschichtung, insbesondere der Schichtdicke und Kompaktheit, wird die Freisetzungsrates der aktiven Inhaltsstoffe gesteuert. Um das natürliche, menschliche Abwehrverhalten gegenüber bitteren und somit eventuell toxischen Stoffen zu unterdrücken und die Einnahme des Medikamentes zu erleichtern, soll mit Hilfe der Beschichtung auch eine Geschmacks- und Geruchsmaskierung sichergestellt werden.

Beschichtungen haben also die Aufgabe, den wertvollen Rohstoff vor Umwelteinflüssen zu schützen sowie die Gebrauchseigenschaften für den Verbraucher zu verbessern.

Es gibt viele unterschiedliche Methoden, die es ermöglichen partikuläre Rohstoffe zu beschichten. In der Pharma- und auch Lebensmittelindustrie ist es üblich, dass das Beschichtungsmaterial in flüssiger Form auf den zu schützenden Rohstoff gebracht wird. Hierfür können so genannte Trommelbeschichter verwendet werden. Bei diesem Verfahren wird der Rohstoff zusammen mit dem Beschichtungsmaterial in die Trommel gegeben und durch Rotation ein gleichmäßiger Überzug erzeugt. Dieses Verfahren eignet sich allerdings lediglich für Beschichtungsmittel, die eine hohe Viskosität aufweisen. Eine weitere Möglichkeit ist, das Beschichtungsmaterial in flüssiger Form auf die Rohstoffe auszusprühen. Diese Methode kann in einer Wirbelschicht ausgeführt werden. Liegt der zu beschichtende Rohstoff in partikulärer Form als Schicht vor, kann diese mit Hilfe eines Luftstromes fluidisiert und durchmischt werden. Das verflüssigte Beschichtungsmaterial wird dann entweder von oben oder unten auf die fluidisierten Partikel aufgesprüht. Die versprühten Tropfen setzen sich auf der Partikeloberfläche ab, werden getrocknet und bilden eine Schicht rund um das Partikel aus. Aufgrund der Fluidisierung der Partikel kann eine gleichmäßige Beschichtung erzielt werden. Mit dem Wirbelschichtverfahren können unterschiedlichste Stoffe als Beschichtungsmaterial verwendet werden, solange sie in flüssiger oder dispergierter Form vorliegen. Die gewählten Prozess- und Materialparameter, wie Temperatur, Luftmassenstrom oder auch der Feststoffanteil in der Beschichtungslösung bestimmen maßgebend die Eigenschaften der erzeugten Schicht. Je nach Kombination der Parameter ergeben sich homogene oder inhomogene, dicke oder dünne, poröse oder nicht poröse Beschichtungsstrukturen. Diese Eigenschaften beeinflussen dann wiederum stark die Eigenschaften und Funktionalität des Gesamtproduktes wie Haltbarkeit, Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen oder auch Freigabe des Wirkstoffes. Daher ist die Charakterisierung der erzeugten Beschichtung ein wichtiges Werkzeug zur Beurteilung der Produktqualität.

Ebenso entscheidend wie die Analyse der erzeugten Produkte und insbesondere deren Beschichtungen ist das Verständnis über die ablaufenden Mikroprozesse, die während des Beschichtungsvorganges zur Schichtbildung auf der Partikeloberfläche führen. Hierfür werden im Rahmen dieser Arbeit Einzeltropfen betrachtet, die wie die Beschichtungsflüssigkeit aus gelöstem oder dispergiertem Feststoff bestehen. Diese Einzeltropfen werden auf planare Oberflächen gebracht und deren Trocknungsverhalten und Strukturbildung analysiert. Die Feststoffe, die sich in den einzelnen Tropfen befinden, bilden entsprechend den gewählten Bedingungen während des Trocknungsprozesses charakteristische Ablagerungsstrukturen.

Diese Dissertation soll einen Beitrag zur Erweiterung der Kenntnisse der Mikrostrukturanalyse liefern, der unterschiedliche Charakterisierungsmethoden für beschichtete Partikel vorstellt und diese untereinander vergleicht, um aufzuzeigen, welche Methodik zur Analyse der strukturellen Eigenschaften der gebildeten Schichten geeignet ist.

Mit der Strukturanalyse getrockneter feststoffhaltiger Einzeltropfen soll das Verständnis für die ablaufenden Mikroprozesse, die während der Trocknung zur Schichtbildung führen, verbessert werden, um Beschichtungsprozesse zukünftig gezielt zu beeinflussen.

Die Arbeit beschreibt in Kapitel 2 den wissenschaftlichen Hintergrund zur Charakterisierung von beschichteten Partikeln und von aufgesetzten Einzeltropfen. Es soll zum einem der derzeitige Stand des Wissens aufgezeigt werden, aber auch die noch unerforschten Bereiche auf diesen Gebieten.

Es folgt in Kapitel 3 die Analyse beschichteter Partikel. Es werden fünf Beschichtungsversuche an Partikeln vorgenommen, die sich durch die Materialien und Beschaffenheit der Primärpartikel (kompakt/porös) und der Beschichtung (kristallin/polymer/gemischt) unterscheiden. Die Beschichtungsprozesse, die in der Wirbelschicht stattfanden, werden ausführlich dargestellt, gefolgt von einer ausführlichen Beschreibung der verwendeten Messmethoden. Röntgen-Mikrocomputertomographie (μ CT) und konfokale Laser-Scanning Mikroskopie (CLSM) werden mit der jeweiligen dazugehörigen Bildauswertemethode beschrieben. Die Partikel werden zunächst hinsichtlich der Schichthomogenität, Schichtporosität und der Beschichtungsdicke mittels μ CT untersucht. Dabei werden die Aufnahmen der Messungen kritisch betrachtet, um zu ergründen, mit welchem zeitlichen Aufwand qualitativ hochwertige μ CT Aufnahmen erstellt werden können. Die Schichthomogenität soll als allgemein anwendbarer Faktor zeigen, wie gleichförmig die Beschichtung auf dem Primärpartikel verteilt ist. Die manuell ermittelte Schichtdicke wird mit einer theoretischen Bestimmungsmethode verglichen, die lediglich basierend auf der Massenbilanz des Beschichtungsmaterials, der Schichtporosität und der Größe der Primärpartikel vorgenommen werden kann. Die Analyse der Schichtporosität erfolgte anhand der dreidimensionalen Volumenbilder der μ CT Messung.

Neben der μ CT wird die CLSM als Werkzeug zur Schichtdickenbestimmung vorgestellt. Diese Methode soll hochauflösender, aber dennoch zeitsparender sein. Die Auswertung der Schichtdicken erfolgt anhand der Analyse von Sehnenlängen, da es sich bei dieser Messmethode nicht um eine voll dreidimensionale Datenanalyse, sondern um eine zweidimensionale Messmethode handelt, bei der das zu untersuchende Partikel in verschiedenen Ebenen vermessen wird. Die Ergebnisse dieser Analyseverfahren sollen hinsichtlich der Vergleichbarkeit mit den μ CT Ergebnissen untersucht werden, um herauszufinden, welche der beiden Messmethoden für die Analyse beschichteter Partikel besser geeignet ist.

Kapitel 4 dieser Dissertation befasst sich mit der Charakterisierung aufgesetzter, feststoffhaltiger Einzeltropfen. Da speziell die Einflüsse der Trocknungsbedingungen auf die Ausbildung der Ablagerungsstruktur untersucht werden sollen, wird im ersten Schritt die Entwicklung einer speziellen Klimakammer zur Trocknung von Einzeltropfen unter definierten Prozessparametern vorgestellt. Die Analyse der Ablagerungsstrukturen erfolgt nachträglich mittels Weißlichtinterferometrie. Die vermessenen Strukturen werden einerseits mit Hilfe eines Monte-Carlo Algorithmus vereinfacht und als eindimensionales Höhenprofil dargestellt. Andererseits werden die Rohdaten als Höhenverteilungen dargestellt. Anhand der Höhenprofile und Höhenverteilungen werden die Ablagerungsstrukturen bestimmten Strukturtypen zugeordnet, um den Einfluss der Prozessparameter besser und einfacher offenlegen zu können. Hierfür wurden drei Typenarten beschrieben, die sich über charakteristische Höhen von Strukturen definieren.

Die ermittelten Porositätswerte der Ablagerungsstrukturen sollen mit Porositätswerten von beschichteten Partikeln verglichen werden, die im Wirbelschichtprozess hergestellt wurden. Es soll gezeigt werden, in wie weit es möglich ist, anhand dieser Korrelation Daten der Einzeltropfentrocknungsversuche auf den Wirbelschichtprozess zu übertragen.

Kapitel 2

Forschungsstand

Die folgenden zwei Abschnitte geben einen Überblick über den aktuellen Forschungsstand hinsichtlich der Herstellung und Charakterisierung beschichteter Produkte bzw. des grundlegenden Aufbaus einer Beschichtung in Form von morphologischen Analysen aufgesetzter Einzeltropfen.

2.1 Morphologische Analyse beschichteter Partikel

Produkte, die über aktive Inhaltsstoffe verfügen, werden meist einem Beschichtungsprozess unterzogen, um diese wertvollen Stoffe vor Umwelteinflüssen zu schützen, deren Aussehen, Geruch und Geschmack zu verbessern oder auch deren Freisetzungsrates zu steuern (Kleinbach and Riede, 1995). Die Beschaffenheit der Beschichtung wird durch eine Vielfalt an Parametern beeinflusst und ist der Faktor, der die Funktionalität solcher Produkte bestimmt. Die Wahl des Herstellungsverfahrens, insbesondere die Prozessparameter wie Temperatur und Feuchte, und auch der Typus des Beschichtungsmaterials beeinflussen die Eigenschaften der Beschichtung stark. Demzufolge sind Struktur, Gleichförmigkeit und auch Porosität der Schutzschicht das Ergebnis der gewählten Einstellungen. Diese Eigenschaften wiederum sind maßgebend für die Qualität der Produkte und unterliegen strengen Kontrollen.

2.1.1 Wirbelschicht-Sprühbeschichtung

Das Wirbelschicht-Sprühbeschichtungsverfahren ist eine etablierte Methode, die in den unterschiedlichsten Industriebereichen verwendet und wissenschaftlich viel diskutiert wird (Uhlemann and Mörl, 2000), (Peglow et al., 2011), (Atarés et al., 2012), (Bück et al., 2014) und (van Kampen and Kohlus, 2017). Während dieses Prozesses werden Partikel durch einen aufwärts gerichteten, beheizten Luftstrom fluidisiert. Das Beschichtungsmaterial wird währenddessen in flüssiger Form, durch die Verwendung von Lösungen, Suspensionen oder Schmelzen, auf die fluidisierten Partikel aufgedüst. Trifft ein Tropfen auf ein Partikel auf, wird dieser von der Beschichtungsflüssigkeit benetzt. Der Tropfen trocknet, die wässrige Phase verdampft, der Feststoff des Tropfens lagert sich auf der Oberfläche des Partikels ab und bildet eine Struktur. Dieses Vorgehen wiederholt sich fortwährend, bis es zu einem schalenartigen

Wachstum einer Schicht, welches letztendlich zur vollständigen Beschichtung des Partikels führt, kommt.

2.1.2 Beurteilung beschichteter Produkte

Der einfachste Weg zur Beurteilung der Beschichtungsqualität ist die Bewertung der äußeren Erscheinung des beschichteten Produktes. Sind die Partikel groß genug, lassen sich mit bloßem Auge Unterschiede der Produkte vor und nach dem Beschichtungsprozess, zum Beispiel anhand von Farbunterschieden, erkennen (Šibanc et al., 2017). Neben der visuellen Beurteilung ist die Gewichtsmessung der unbeschichteten und beschichteten Partikel eine einfache Methode, um den Gehalt an Beschichtung im Partikelbett zu bestimmen. (Czajkowska et al., 2015) ermittelten mittels dynamischer Bildanalyse die Größenverteilung von polymerbeschichteten Pellets vor und nach dem Beschichtungsprozess und verglichen die Ergebnisse mit Einzelpartikeluntersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Sie zeigten, dass sich mittlere Schichtdicken von Pellets mit einer maximalen Größe von 2 mm sehr gut durch die dynamische Bildanalyse ermitteln lassen. Informationen über die tatsächliche Homogenität der Beschichtung oder die lokale Schichtdicke und Schichtporosität können mit diesen simplen Methoden allerdings nicht erlangt werden.

Destruktive Methoden

Eine der ersten Arbeiten, die sich mit der Untersuchung von beschichteten Partikeln befasste, stammt von Wesdyk et al. (1990). Für die in der Wirbelschicht beschichteten polydispersen Systeme wurde der Einfluss der Partikelgröße und -masse auf die Filmdicken experimentell ermittelt. Hierfür wurden einzelne Partikel halbiert und mittels REM untersucht. Die Schichtdicke wurde qualitativ an der erzeugten Abbildung ausgemessen. Zur Bestimmung der Beschichtungseffizienz wurde die theoretische Beschichtungsmasse mit der realen Masse des angelagerten Films verglichen. Andersson et al. (2000) griffen diese destruktive Methode der Partikelanalyse erneut auf, um die Geometrie pharmazeutischer Pellets zu charakterisieren. Der Aufwand des Zerteilens der Partikel erwies sich jedoch als sehr groß und die daraus gewonnenen Informationen als zu gering. Cahyadi et al. (2010) stellten Vergleiche an, indem destruktiv behandelte Tabletten mittels Stereomikroskopie, Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF), sowie Raman- und Nahinfrarotspektroskopie (NIR) gemessen und die Ergebnisse hinsichtlich des Messaufwandes verglichen wurden. Dabei stellte sich die Raman-Spektroskopie aufgrund der präzisen Vorhersage von Nicht-Linearitäten der Beschichtung als bestes geeignetes Werkzeug zur Charakterisierung heraus.

Zerstörungsfreie Methoden

Farber et al. (2003) verwendeten die bis dato lediglich in der Medizin etablierte Röntgen-Mikrocomputertomographie (μ CT), um pharmazeutische Granulate bezüglich ihrer Porenstrukturen zu analysieren. Die μ CT erwies sich als vielversprechende, zerstörungsfreie Messmethode zur Charakterisierung der Porosität und Morphologie von Granulaten und Tabletten. Sowohl Hancock & Mullarney (2005) als auch Tokudome et al. (2009) nutzten die μ CT zur umfassenden Qualitätsanalyse von Tabletten: zur Bestimmung von Komponentenverteilung aktiver Stoffe; Visualisierung von Beschädigungen, Prägungsdetails und Defekten; Vermessung der Form und Schichtdicke; Erkennung sowohl von innenliegenden Fremdkörpern als auch von Plagiaten. Perfetti et al. (2010) befassten sich mit der Quantifizierung der Beschichtung und vermaßen anhand mikrotomographischer Bilder die Porosität, Homogenität und Dicke von Schichten. Dadkhah et al. (2012) untersuchten mit Hilfe der μ CT ausgiebig die innere Morphologie von Wirbelschichtagglomeraten. Mit einer aufwendigen Bildanalyse war es möglich, Primärpartikel zu zählen und deren räumliche Verteilung zu bestimmen. Durch die Anwendung bestimmter Algorithmen und Deskriptoren konnten Gyrationen sowie Verteilungen von Koordinationszahlen und -winkeln vermessen werden.

Neben der μ CT erwiesen sich in den letzten Jahren weitere Messmethoden als zuverlässige und aussagekräftige Werkzeuge zur Bewertung und Analyse von beschichteten Partikeln. Zeitler & Gladden (2009) berichten zusammenfassend über die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Bildgebungstechniken und deren Etablierung in der pharmazeutischen Forschung. Sie zeigen, welche Möglichkeiten sich durch die zerstörungsfreie dreidimensionale Bildgebung in der Pharmazie auftun und heben die μ CT, Kernspintomographie (MRI), Terahertz-gepulste Bildgebung (TPI) und optische Kohärenztomographie (OCT) hervor. Zhong et al. (2011), Koller et al. (2011) und Lin et al. (2017) nutzen ebenfalls erfolgreich die TPI und OCT zur Quantifizierung pharmazeutischer Tablettenbeschichtungen.

Šašić griff im Jahr 2010 erneut auf die destruktive Methode zurück und bearbeitete die Proben mit einem Ultraschallmeißel. Die halbierten Proben wurden dann mittels Lichtmikroskopie und Bildbearbeitung hinsichtlich ihrer Schichtdicke untersucht. Šašić beurteilte diese Methode als kostengünstig und schnell. Die gleichen Tablettenproben wurden auch mit der μ CT und TPI analysiert. Der Vergleich zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Röntgendaten und der Meißel- / Bildanalyse, während die Tera-Hertz-Technologie aufgrund der unter ihrer Nachweisgrenze liegenden Schichtdicke nicht gezielt eingesetzt werden konnte.

Russe et al. (2012) validierten die Ergebnisse der zerstörungs- und berührungsfreien TPI Methode mit solchen, die mittels μ CT erzeugt wurden. Die TPI wird als besonders robuste Methode hervorgehoben, die sich zur Quantifizierung von Schichtdicken in routinemäßigen, qualitätsüberwachenden Anwendungen eignet. Die μ CT sei aufgrund der hohen Messzeit und der

hohen Anforderung an Rechenleistung und Datenspeicherung eher für reine Forschungszwecke geeignet.

Ariyasu et al. (2017) untersuchten magensaftresistente Tabletten mit homo- und heterogen verteilter Beschichtung und den Einfluss dieser auf die Freisetzungsrates der aktiven Inhaltsstoffe mittels NIR (zur Überwachung während des Beschichtungsprozesses) und μ CT als nachträgliche Analyse. Es zeigte sich, dass eine NIR-Analyse nur dann erfolgreich war, wenn die Beschichtung annähernd ideal homogen verteilt vorlag, wobei erst die messaufwendigere μ CT Messung eine erfolgreiche Beurteilung der Beschichtung erlaubte.

Eine weitere etablierte Messmethode, die zur Beurteilung von organischen Produkten und deren Beschichtungen eingesetzt wird, ist die konfokale Laser-Scanning Mikroskopie (CLSM). Die ersten Anwendungen im Bereich Lebensmittelanalyse wurden durch Blonk et al. (1993) erfasst. Die CLSM ermöglichte die dynamische Beobachtung von Veränderungen in Lebensmittelprodukten, wie Käse und Fettaufstrichen. Lamprecht et al. (2000a) führten Experimente mit Mikrokapseln (Durchmesser $\approx 50 \mu\text{m}$) durch, welche aus Gelatine und Gummi arabicum bestanden. Es konnte berichtet werden, dass die CLSM Messungen durch das Wandmaterial hindurch erlaube und eine quantitative Analyse der Strukturen also nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch im Inneren der Materialien möglich sei. Im gleichen Jahr publizierten sie über die Charakterisierung von mikropartikulären Arzneistoffträgern mittels CLSM und bezeichneten diese als leistungsfähige Technik, welche einfach zu verwenden sei und mehr Informationen liefere als andere mikroskopische Untersuchungsmethoden (Lamprecht et al. 2000b). Mit geeigneten Fluoreszenzfarbstoffen konnte die Polymerverteilung in der gesamten Kapsel visualisiert werden. Dreidimensionale Abbildungen und Untersuchungen von Polymervernetzung, sowie Texturuntersuchungen von Nahrungsmittelbiopolymermischungen und Lysin-haltigen Mikrokapseln unter Anwendung der konfokalen Mikroskopie wurden zum Beispiel in Arbeiten von Tromp et al. (2001), Strand et al. (2003) und Fransson et al. (2010) präsentiert. Ruotsalainen et al. (2003) analysierten erfolgreich Oberflächenfehler und Beschichtungs-Kern-Grenzflächen von mit Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) beschichteten Tabletten mittels CLSM. Die Ergebnisse wurden durch zwei etablierte Oberflächenrauigkeitsmessverfahren (Laser-Profilometer und optische Rauigkeitsmessung) überprüft und als durchaus vergleichbar bezeichnet.

Depypere et al. (2009) quantifizierten die Beschichtungsqualität von Mikropartikeln mittels CLSM Untersuchungen. In Kombination mit einer Bildanalyse ließen sich Schichtdickenverteilungen ($s < 5 \mu\text{m}$) für eine repräsentative Anzahl an Partikeln ermitteln. Die Mikroverkapselung der Glasprimärpartikel mit Proteinen fand in einer Wirbelschichtanlage statt. Der Beschichtungslösung wurde der Farbstoff Rhodamin B beigefügt. Es konnte, anhand der Beschichtungsbeschaffenheit, gezeigt werden, dass der Abstand der Düse zum Partikelbett einen

großen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung hat. Bei zu großem Abstand trocknet die Beschichtungslösung bereits als Tröpfchen, ehe diese auf das Partikel auftrifft. Laksmana et al. (2009) untersuchten den Einfluss der Prozessbedingungen auf die Beschichtungseigenschaften, insbesondere die Schichtdicke kleiner Partikel mittels CLSM und quantitativer Bildanalyse. Die Schichtdickenverteilung wurde entlang des Partikelumfangs ermittelt, die Porosität und Porengrößenverteilung wurden mit dem vorgestellten Bildanalyseverfahren hinreichend quantifiziert.

Viele Untersuchungsmöglichkeiten und Methoden haben sich in den letzten 30 Jahren zur Analyse und Quantifizierung von beschichteten Produkten in der Forschung und Industrie etabliert. In dieser Arbeit wird die Morphologie beschichteter Partikel, insbesondere der Beschichtung, mit zwei hochauflösenden, zerstörungsfreien Messmethoden durchgeführt, die sich in ihrer Art der Bildgewinnung grundsätzlich unterscheiden: der Mikro-Computer-tomographie (μ CT) sowie der konfokalen Laser-Scanning Mikroskopie (CLSM). Die Ergebnisse der Messungen werden hinsichtlich der Homogenität der Beschichtung, der Schichtdicke und –porosität vergleichend ausgewertet. Darüber hinaus erfolgt eine kritische Betrachtung der erhaltenen CLSM Ergebnisse in Bezug auf die schon vorliegenden Erkenntnisse der hier aufgeführten Literatur zur Schichtdickenvermessung mittels konfokaler Mikroskopie.

2.2 Morphologische Untersuchung getrockneter Einzeltropfen

Um die vorherrschenden Mikroprozesse, die während der Beschichtung und Trocknung von Tropfen auf Partikeln zur eigentlichen Schichtbildung führen, beschreiben und zukünftig auch steuern zu können, werden in der Verfahrenstechnik bereits seit über 20 Jahren sowohl das Trocknungsverhalten von Tropfen als auch die daraus resultierende Bildung von charakteristischen Ablagerungsstrukturen intensiv untersucht und wissenschaftlich ergründet.

Die ersten einschlägigen Erkenntnisse auf diesem Gebiet zeigten Deegan et al. (1997) mit der Beschreibung der Kaffee-Ring-Bildung anhand der nach außen gerichteten Strömungen im Tropfen, die durch Verdunstung der löslichen Phase und geometrische Zwänge angetrieben werden. Dabei werden sowohl die verdunstende Phase als auch die dispergierten Partikel durch die verdunstungsgesteuerte Strömung an den Rand des Tropfens getragen. Aufgrund der Oberflächenrauigkeit des Substrates wird die Kontaktlinie des Tropfens an einer Stelle fixiert. Die gelösten Feststoffteilchen werden in Richtung der Kontaktlinie transportiert, wo sie sich ringförmig ablagern und den entstandenen Ring ebenfalls fixieren.

Deegan (2000) betrachtete im weiteren Verlauf seiner Forschung die Gründe für das Festsetzen der Feststoffe am Tropfenrand sowie die charakteristischen Muster, die während der Trocknungsprozesse entstehen. Seine Arbeiten gelten als Ausgangspunkt für die weitere Erforschung dieses Phänomens. Zur gleichen Zeit wurden bereits experimentelle Untersuchungen vorgenommen und die Kinetik zum Ringwachstum kolloidaler Nanopartikel erstellt, welche als Basis für die Herstellung von geordneten Anordnungen für Halbleitermaterialien dienen sollte (Maenosono, et al., 1999). Yunker et al. (2011) präsentierten eine bedeutende Publikation, in der sie die Problematik der Ausbildung von Kaffee-Ringen während der Tropfentrocknung aufzeigten. In vielen industriellen Anwendungen, wie der Drucktechnik, der Materialtechnik oder auch der Präparation biologischer Assays sorgen diese Ringbildungen für unerwünschte Effekte und sollten daher möglichst unterdrückt werden. Über die grundlegenden und industriefördernden Untersuchungen der Thematik hinaus erkannten Brutin et al. (2011), dass anhand der Strukturbildung von trocknenden Bluts- oder Speicheltropfen auch unterschiedlichste Krankheitsbilder aufgefunden werden können. Diese Art der Diagnostik sollte als schnelle, kostengünstige und zuverlässige Methode etabliert werden. Erbil (2012) präsentierte eine Auflistung veröffentlichter Arbeiten zur Trocknung sowohl von reinen Flüssigkeits- als auch von feststoffhaltigen, aufgesetzten Einzeltropfen, die bis in das Jahr 1890 zurückreichen. Diskutiert wurden dabei theoretische und experimentelle Grundlagen der Verdunstung kugelförmiger Tropfen im Mikro- und Millimeterbereich, die Verdunstungsraten aufgesetzter Tropfen und die Selbstkühlung auf deren Oberfläche. Larson (2014) rezensierte über den Wissensstand und präsentierte analytische und numerische Lösungen für die tropfeninternen Strömungen, die den Kaffee-Ring-Effekt beeinflussen können, wobei er Effekte von

Wärme- und Stofftransport mithilfe von dimensionslosen Kennzahlen beschrieben. Diese wiederum setzen sich aus Größen zusammen, welche die Form und Fluidströmung (Trocknungszeit, Radius, Flüssigkeitsdichte, etc.) im Tropfen steuern.

Einzeltropfentrocknung in Bezug auf Sprühtrocknung

Da Einzeltropfenuntersuchungen oft als vorbereitende Versuche zur Verbesserung von Sprühtrocknungsprozessen dienen, werden Einzeltropfen- und Sprühtrocknungsversuche oft vergleichend betrachtet und simuliert (Monse et al., 2006), (Sloth, 2007). So entwickelten Perdana et al. (2011) anhand von Versuchen an einzelnen aufgesetzten Maltodextrin-Tropfen ein Modell zur Bestimmung der Inaktivierungskinetik verwendeter Enzyme und eine Sherwood-Korrelation, die zur Vorhersage über Eigenschaften und Stofftransport während der Sprühtrocknung dienen soll. Trocknungsabläufe und -wege im Einzeltropfen wurden ebenfalls simuliert. Diese unterstützen die Entwicklung von Methoden zur Auslegung von neuartigen Sprühtrocknern (Schutyser et al., 2012), (Tran et al., 2016).

2.2.1 Physikalische Betrachtung der Tropfentrocknung und Kaffee-Ring Bildung

Hu & Larson (2002) beschrieben die Verdunstung eines aufgesetzten Tropfens mit der Finite-Elemente Methode. Mit diesem Modell wurden sowohl die Verteilung der Dampfkonzentration als auch die Verdunstungsströme oberhalb des Tropfens, welcher geometrisch als Kugelkalotte beschrieben wird, untersucht. Ruiz & Black (2002) betrieben numerische Analysen an Tropfen, die auf beheizten Substraten abgesetzt wurden, unter Verwendung zweier Trocknungsmodelle: dem Konvektionsmodell (Fluidbewegung im Tropfen, welche den Wärmetransport zwischen Tropfen und Substrat beeinflusst) und dem Wärmeleitungsmodell (Temperaturverteilung im Tropfen ohne Fluidbewegung im Tropfen). Es konnte gezeigt werden, dass das Konvektionsmodell gute Vorhersagen über die Tropfenentwicklung während der Trocknung trifft und sich zur Analyse eignet.

Die Trocknungsvorgänge in aufgesetzten feststoffhaltigen Tropfen erweisen sich als sehr komplex und werden in der Literatur je nach Anwendungsfall neu beschrieben. Die grundlegenden Mikroprozesse, die während der Trocknung im Tropfen ablaufen, sind in Abbildung 2.1 grafisch dargestellt und werden anhand literarischer Nachweise definiert.

Grundsätzlich bestimmen die gewählten Prozessparameter und der im Tropfen dispergierte Feststoff den Verlauf der Trocknung. Genauer genommen bestimmen diese Faktoren die Strömungsverhältnisse im Tropfen, die letztendlich für die finale Form der Ablagerungsstruktur verantwortlich sind.

Während des Absetzens eines feststoffhaltigen Tropfens auf einem Substrat, wird die Kante des Tropfens, die Kontaktlinie, auf der Oberfläche fixiert ($R = \text{const}$). Die Ausbildung dieser Kontaktlinie begrenzt die Benetzung durch Flüssigkeit und macht den Tropfen auf dem Substrat unbeweglich. An der Oberfläche des Tropfens beginnt die Verdunstung der flüssigen Phase ($J(r)$) und der Tropfen verliert mit der Zeit an Volumen. Je nach Art des dispergierten Feststoffes im Tropfen bleibt entweder der Radius der Kontaktlinie konstant und der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Auflageoberfläche verringert sich oder der Radius der Kontaktlinie reduziert sich und der Kontaktwinkel bleibt konstant. Eine Kombination aus beiden Fällen ist ebenfalls möglich (Kovalchuk et al., 2014), (Larson, 2014) und (Sadek et al., 2015). Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist proportional zur Oberfläche des Tropfens. Bedingt durch die Oberflächenspannung behält der Tropfen seine Form. Die Rundung der Oberfläche ist am Rand des Tropfens steiler, weshalb die Verdunstungsgeschwindigkeit hier höher ist. Die Tropfenmitte verliert am schnellsten an Höhe ($h(r)$), um den Radius der Kontaktlinie konstant zu halten. Die Temperatur an der Tropfenoberfläche (l-g-Phasengrenze) ist nicht überall gleich. Der höchste Punkt des Tropfens ist gleichzeitig auch der kälteste (T_{\min}), was auf einen längeren Leitungsweg zum isothermen Substrat zurückzuführen ist (Mampallil, 2014). Die diffusionsdominierte Trocknung der flüssigen Phase erfolgt vordergründig an der Oberfläche des Tropfens, bzw. an der l-g Phasengrenze (Kelly-Zion et al., 2011). Die Verdunstungsströme $J(r)$ divergieren an der Tropfenoberfläche und erreichen am Tropfenrand ihr Maximum (Sadek et al., 2013). Daraus ergeben sich ein Maximum an Tropfentemperatur (T_{\max}) und Trocknungsrate, sowie eine konvektionsdominierte Trocknung an der Kontaktlinie des Tropfens.

Der Feststofftransport und die ungleichmäßige Verdunstungsgeschwindigkeit an der Tropfenoberfläche führen zu Temperaturgradienten. Bedingt durch diese Temperaturunterschiede entstehen Gradienten der Oberflächenspannung ($\nabla\sigma$) entlang der Tropfenoberfläche, mit der Folge einer Scherspannung, welche die flüssige Phase entlang der Grenzfläche zieht und diese in zirkulierende Bewegungen versetzt. Diese im Tropfen vorherrschenden Strömungen werden Marangoni-Strömungen genannt (Hu and Larson, 2006). Gradienten der Oberflächenspannung können aber auch durch Konzentrationsgradienten der im Tropfen gelösten Feststoffe entlang der Tropfenoberfläche entstehen. Entlang der entstandenen Gradienten der Oberflächenspannung und Temperatur erfolgt ein radialer Rückfluss des Fluids vom Bereich niedriger Oberflächenspannung (σ_{\min}) zu Bereichen maximaler Oberflächenspannung (σ_{\max}), vgl. Mampallil (2014).

Die schnelle Anfangstrocknung an der Kontaktlinie bewirkt einen nach außen gerichteten Flüssigkeitsstrom, um den verdunstungsbedingten Massenverlust auszugleichen. Dieser Kapillarstrom J_c transportiert die im Tropfen befindlichen Teilchen an den Rand des Tropfens und ist aufgrund der Anreicherung des Feststoffes am Tropfenrand (Erreichen der maximalen Feststoffdichte ($\rho_{s,\max}$)) für die Ausbildung des Kaffee-Ringes verantwortlich (Kaya et al., 2010),

(Gelderblom, 2013). Die Ablagerungsstrukturen sind stark von der Anfangskonzentration des Feststoffes im Tropfen und vom Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat abhängig (Sadek et al., 2013), (Soulié et al., 2015).

Abhängig vom Gleichgewicht der Geschwindigkeiten der Verdunstung und Wärmeleitung durch den Tropfen und das darunterliegende Substrat kann die thermische Marangoni-Konvektion Feststoffteilchen entweder zum Tropfenrand oder zur Mitte tragen, um das Konzentrationsgleichgewicht im Tropfen wieder herzustellen (Hu and Larson, 2005), (Tsoumpas et al., 2015). Somit stellt die Marangoni-Konvektion ein Werkzeug zur Steuerung der Abscheidungsmuster dar (Harris et al., 2007).

Yunker et al. (2011) beschrieben, dass die Bildung von Kaffee-Ringen von der Form der Partikel abhängig ist. Lediglich sphärische Partikel sorgen demzufolge für die Ausbildung eines festgesetzten Ringes am Rand des Tropfens. Beinhaltet ein Tropfen ellipsoide Partikel, tritt kein Kaffee-Ring-Effekt auf, da die Ellipsoide während der Verdunstung durch den gleichen nach außen gerichteten Fluss, der den Kaffee-Ring-Effekt verursacht, zur Luft-Wasser-Grenzfläche befördert werden und die Grenzfläche stark verformen. Dadurch werden starke interpartikuläre Kapillarwechselwirkungen erzeugt, die zur Bildung von locker gepackten oder arretierten Partikelstrukturen an der Luft-Wasser-Grenzfläche führen, vgl. Mampallil (2014).

Im direkten Vergleich wurden die Ablagerungsstrukturen von Tropfen mit sphärischen und ellipsoiden Partikeln, welche in Abhängigkeit des pH Wertes untersucht wurden, erstmals mittels Interferometrie charakterisiert (Dugyala and Basavaraj, 2014).

Weitere Studien zeigen, dass die Verdunstungskühlung an der l-g-Phasengrenze erhebliche Auswirkungen auf die Trocknungskinetik haben kann. Zur Verdunstung komplexer Fluide, wie zum Beispiel tensidhaltiger Lösungen oder Suspensionen aus Nanopartikeln, konnten Ergebnisse hinsichtlich der Musterbildung der Ablagerungsstrukturen erzielt werden. Vorhersagen bezüglich der Kontrolle des Trocknungsprozesses sind hingegen bislang nicht bekannt (Kovalchuk et al., 2014).

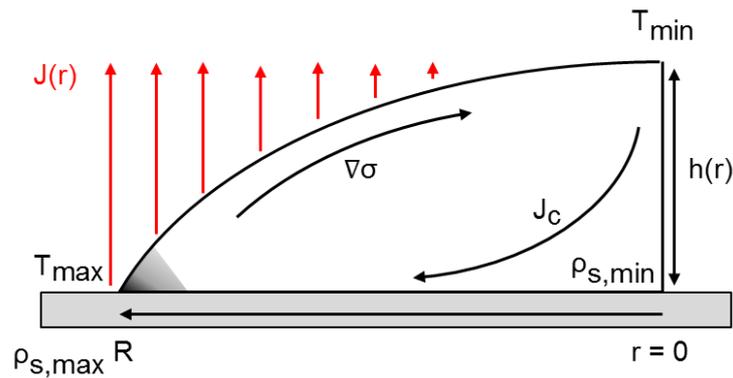


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung eines trocknenden aufgesetzten Tropfens mit relevanten Strömungen und Extrempunkten.

2.2.2 Strukturelle Analyse getrockneter Einzeltropfen

Der Analyse der Ablagerungsstrukturen getrockneter Tropfen wird in vielen wissenschaftlichen Bereichen eine große Bedeutung zugeschrieben. Feststoffhaltige Mikrolitertropfen bilden während der Trocknung sowohl auf hydrophilen als auch hydrophoben Oberflächen komplexe Strukturen aus. Diese Feststoffe können kolloidal, salz- oder polymerhaltig sein. Takhistov & Chang (2002) konnten zwei Hauptmechanismen der Tropfentrocknung formulieren. Zum einen die schnelle Formung der Strukturen (durch die diffusive Trocknung) und zum anderen die Ausbildung von Konzentrationsgradienten und ungleichmäßigen Verdunstungsraten (bedingt durch die im Tropfen wirkenden Massenströme). Popov (2005) erstellte ein Modell, welches die endlichen Dimensionen von Ablagerungsmustern von aufgesetzten, kolloidalen Tropfen während der Trocknung betrachtet. Die geometrischen Eigenschaften der Ablagerungen werden hier als Funktion der Anfangskonzentration der gelösten Feststoffe im Tropfen, der Anfangsgeometrie des aufgesetzten Tropfens und der Trocknungszeit beschrieben. Das gewonnene Verständnis soll der Erzeugung kontrollierter Ablagerungsmuster zugutekommen. Nguyen et al. (2013) zeigten zusätzlich anhand der Untersuchung von nanopartikelhaltigen Tropfen eine starke Abhängigkeit der Ablagerungsmuster von der Oberflächenrauigkeit und dem initialen Kontaktwinkel auf. Eine detaillierte Untersuchung ausgeprägter Kaffee-Ringe erfolgte durch Zhang et al. (2013). Sie stellten fest, dass rund 90% des sich im Tropfen befindlichen Feststoffes an den Tropfenrand wandern und dort den Ring ausbilden. Wird das Substrat allerdings beheizt, so ist die Verstärkung der Marangoni-Strömung im Tropfen entlang der l-g Phasengrenze zu beobachten, d.h. mehr Feststoffpartikel werden wieder in das Zentrum des Tropfens transportiert, es kommt zu einer homogeneren Verteilung des Feststoffes im Tropfen und zu weniger ausgeprägten Kaffee-Ringen.

Kolloidale Systeme

Eine umfassende Übersicht über veröffentlichte Arbeiten bezüglich der Ablagerungen kolloidaler Tropfen ist von Erbil (2015) erstellt worden. Kaplan & Mahadevan (2015) entwickelten ein Mehrphasenmodell trocknender Tropfen zur Beschreibung der unterschiedlichen Ablagerungsmuster und deren Übergänge. Resultierend konnten Querschnittsmodelle der Ablagerungen in Abhängigkeit der Partikelkonzentrationen erzeugt werden. Zur Beschreibung der Trocknung von aufgesetzten SiO₂-haltigen Tropfen definierten Molchanov et al. (2015) drei Hauptszenarien:

I. Trocknung von innen nach außen

Dabei verformt sich der konvexe Tropfen nach Festsetzen der Kontaktlinie zu einer konkaven Form. Lediglich ein dünner Flüssigkeitsfilm verbleibt im Zentrum des Tropfens. Von da an erfolgt die Trocknung von innen heraus.

II. Trocknung von außen nach innen

Der Tropfen behält nach der Ringbildung seine konvexe Form; lediglich die Kontaktlinie des Tropfens wandert Richtung Tropfenzentrum bis die Trocknung einen „collapsed point“ erreicht und ab da eine schnelle Trocknung im Zentrum einsetzt.

III. Trocknung von außen nach innen

Dieses Szenarium verhält sich wie in Punkt II, modifiziert beschrieben, allerdings erfolgt keine primäre Ringablagerung, sondern eine homogenere Verteilung über die gesamte Kontaktfläche, wie es von einem Polymer zu erwarten wäre.

In ähnlichen Arbeiten wurde das Agglomerationsverhalten der Nanopartikel untersucht (Sanyal et al., 2015). Aus dem experimentellen Teil der Arbeit wird ersichtlich, dass eine schnelle Kinetik der Partikelaggregation zu einem raschen Wachstum dieser Agglomerationsfront führt. Diese Erkenntnisse wurden anhand eines vereinfachten Modells des Agglomerationsfrontwachstums auf der Grundlage des Massenausgleichs der Partikel erfolgreich überprüft.

Kristalline Systeme

Shahidzadeh et al. (2015) untersuchten die Trocknung zweier unterschiedlicher Salzlösungen auf unterschiedlichen Substraten. Es wurde hervorgehoben, dass am Rand des Tropfens aufgrund der sich hier befindlichen erhöhten Trocknungsrate die Kapillarströmung vorangetrieben wird und daher die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung und des Wachstums in der Nähe der Kontaktlinie erhöht ist. Die endgültigen Ablagerungsmuster des Salzes werden zum einen durch die Grenzflächeneigenschaften der Kristalle als auch durch die Menge der gebildeten

Kristalle bestimmt. Die Ausfällung einer großen Menge an Kristalliten führt dann zu einem Kaffeeleckmuster.

Die Ablagerungsstrukturen von Natriumchlorid werfen ebenfalls Fragen auf, die von Soulié et al. (2015) untersucht wurden. Die Trocknungsraten bei Tropfen mit einer hohen Salzkonzentration und kleinen Kontaktwinkeln sind signifikant niedriger als bei diffusionskontrollierten Verdunstungsszenarien für andere aufgesetzte Tropfen. Es konnte gezeigt werden, dass Natriumchlorid ab einer Konzentration von 10^{-6} M keine homogen verteilte Ablagerung auf der Kontaktfläche bildet. Durch die Anreicherung des Feststoffes, bedingt durch den Kapillarstrom und der hohen Trocknungsrate, wird ein Kaffee-Ring am Tropfenrand ausgebildet. Tropfen mit einem niedrigen Salzgehalt mit einem konstanten Kontaktwinkel und die Kristalle lagern sich im Zentrum ab.

Gemische aus Salz- und Polymersystemen

Für die Untersuchung biologischer Präparate werden oft Salz-Polymergemische betrachtet und deren Trocknungsverhalten ausgewertet. So stellten Kaya et al. (2010) fest, dass es bei der Trocknung niedrig konzentrierter, salzhaltiger Tropfen nicht zur Kaffee-Ring-Bildung, sondern lediglich zum Festsetzen des Tropfens und zum anschließenden Kristallwachstum im Zentrum kommt. Wird ein reiner Polymertropfen getrocknet, kommt es ebenfalls zum Festsetzen des Tropfenrandes, wobei sich der Feststoff in Form eines Filmes auf der gesamten Kontaktfläche absetzt. Bei der Trocknung von Tropfen, die ein Gemisch aus Salz und Polymer beinhalten, zeigen sich grundsätzlich Kaffee-Ringe und Ablagerungsstrukturen, die in Abhängigkeit von Feststoffkonzentration und Mischverhältnis stark variieren. Es wird also angenommen, dass das Polymer für das Festsetzen der Kontaktlinie, wohingegen das Salz für die Formgebung der Feststoffstruktur verantwortlich ist.

Gorr et al. (2013) beschreiben die Ablagerungsstrukturen der gemischhaltigen Tropfen anhand von drei spezifischen Regionen:

I. Ausbildung des Kaffee-Ringes

Vorwiegend werden Polymere mittels Kapillarstrom an den Tropfenrand transportiert, welche sich dort festsetzen.

II. Ausbildung einer zweiten Ringstruktur

Am zweiten Rand lagern sich Partikelagglomerate ab. Dabei ist die Breite dieser Region stark von der Salzkonzentration abhängig.

III. Zentrum

In dieser Region kommt es zur Ausbildung einer diffusen, verzweigten Kristallstruktur.

Im Rahmen experimenteller Versuche konnte gezeigt werden, dass die Konzentration des Salzes, die Kapillar- als auch die Marangoni-Strömungen die Form der Ablagerungsstruktur stark beeinflussen.

Sowohl Willmer et al. (2010) als auch Sadek et al. (2013) untersuchten die Bildung von Hohlräumen in Tropfen aus reinem Polymer bzw. aus Salz-Polymer-Gemischen. In ihren Arbeiten beschrieben sie, dass während der Trocknung der gemischten Tropfensysteme der Radius der Kontaktfläche abnimmt, gleichzeitig eine erneute Feststoffablagerung den trocknenden Tropfen einzäunt und diesen somit nach oben hin einschnürt. Dadurch kommt es zu einer hohlen Ablagerung mit konischer Form.

Für polymerhaltige Tropfen beschrieben Sadek et al. (2015), dass nach der diffusionsdominierten Verdunstung der flüssigen Phase an der Tropfenoberfläche das Volumen und die Höhe des Tropfens abnehmen und die Kontaktlinie festgesetzt wird. Im weiteren Verlauf kommt es dann zu einem Sol-Gel-Übergang und es bildet sich eine poröse Feststoffhülle über dem Tropfen. Diese Hülle gewinnt an Volumen und reduziert die Diffusionsgeschwindigkeit, wodurch die Verdunstungsrate rapide absinkt und es letztendlich zur Ausbildung innerer Vakuolen kommt.

Anhand der vorliegenden Referenzen wurde gezeigt, dass die Anfangskonzentration und die Art des Feststoffes im Tropfen, der Kontaktwinkel zwischen Substrat und Tropfen und die Trocknungsrate den größten Einfluss auf das Muster der Ablagerungsstruktur nehmen. Die Ströme, die während der Trocknung im Tropfen und auf der Tropfenoberfläche auftreten, wirken sich ebenfalls auf die Ausprägung der Ablagerungsmuster aus.

Steuerung und Modellierung des Kaffee-Ring-Effektes

Der Kaffee-Ring ist ein meist unerwünschter Effekt, der während der Trocknung kleiner Tropfen auftritt. Dementsprechend relevant sind wissenschaftliche Untersuchungen, die zeigen können, in wie weit dieser Effekt unterdrückt werden kann. Hu & Larson (2006) betrachteten den Einfluss der Marangoni-Strömung im Tropfen und konnten in ihren Arbeiten aufzeigen, dass mit stärkerer Strömung, gesteuert durch strukturiertes Erhitzen des Substrates unter Verwendung resistiver Mikroerhitzer, die Bildung des Kaffee-Ringes reduziert werden kann, da die Partikel wieder zurück zum Zentrum getragen werden und sich dort verteilt ablagern.

Weitere Einflüsse auf die Kaffee-Ring Ausbildung, wie z.B. der minimale Tropfendurchmesser oder aber kritische Partikelkonzentration und -größe, wurden ebenfalls überprüft. An dieser Stelle wird bspw. auf die Arbeit von Shen et al. (2010) verwiesen.

Neben den weitestgehend experimentellen basierten Analysen konnten bereits auch einige Modelle vorgestellt werden, die zum einen die Entstehung des Kaffee-Ring Effektes aufzeigen und zum anderen dessen Unterdrückung simulieren können. Crivoi & Duan (2013) befassten sich hierzu mit der Ausbildung verzweigter Strukturen am Tropfenrand während der Trocknung und verglichen die experimentell ermittelten Daten mit Simulationen, die auf einem kinetischen Monte-Carlo-Modell basieren. Dabei wurden zwei Trocknungsperioden beschrieben: das Festsetzen des Tropfenrandes und die Ausbreitung der flüssigen Phase im festgesetzten Kontaktbereich innerhalb des Kaffee-Ringes. Es folgte eine Erweiterung des Modells, welches die Kaffee-Ring Bildung während der Trocknung simulierte. Der verwendete Algorithmus implementiert die Diffusion und die Flüssigkeitsströme im Tropfen, um die entstehende Partikelverteilung beobachten zu können.

Von Crivoi & Duan (2014) wurde darüber hinaus die starke Abhängigkeit von der Partikelkonzentration aufgezeigt. Bazargan (2014) betrachtete hingegen den thermischen Marangoni-Effekt, welcher einen starken Einfluss auf die Ausbildung bzw. die Unterdrückung des Kaffee-Ringes nimmt, da eine stark ausgeprägte Marangoni-Strömung die Partikel zum Zentrum des Tropfens trägt und so für eine Neuordnung dieser sorgt. Zur Untersuchung der Unterdrückung des Kaffee-Ring-Effektes verwendeten Xu et al. (2017) ein Diskrete Elemente Modell und simulierten die Bewegung der Partikel. Sie zeigten anhand des Modells und der Erkenntnisse von Yunker et al. (2011), dass sphärische Partikel zur Kaffee-Ring Bildung neigen, während ellipsoide Partikel diesen Effekt unterdrücken und für eine homogenere Verteilung im Tropfen sorgen.

Verwendete Messmethodik

Zur Analyse der Vorgänge, die während der Trocknung der Einzeltropfen stattfinden, kamen hauptsächlich Hochgeschwindigkeitskameras (CCD Kamerasysteme, optische Videosysteme) zum Einsatz. Im Wesentlichen wurden zwei Arten von Ansichten gewählt, die Seiten- sowie die Draufsicht auf den trocknenden Tropfen (Deegan, 2000), (Monse et al., 2006), (Willmer et al., 2010), (Nguyen et al., 2013) und (Molchanov et al., 2015). Die Draufsicht ermöglicht die Vermessung des Durchmessers der Kontaktfläche, der entsteht, wenn ein Tropfen auf einem Substrat abgesetzt wird, wohingegen mittels der Seitenansicht der Kontaktwinkel und auch die Höhe des aufgesetzten Tropfens ermittelt werden können. Diese Parameter sind notwendig, um zum Beispiel das initiale Tropfenvolumen zu berechnen. Die

Untersuchungen der getrockneten Ablagerungsstrukturen erfolgten bisher vornehmlich qualitativ mittels optischer Mikroskopie (Kaya et al., 2010) und (Gorr et al., 2013).

Die „Particle Tracking Velocimetry“ kam ebenfalls zum Einsatz. Bei dieser Methode wird die Fluidbewegung im trocknenden Tropfen mit Hilfe von fluoreszierenden Partikeln sichtbar gemacht, um die an der Trocknung beteiligten Ströme verifizieren zu können (Soulié et al., 2015) und (Xu et al., 2017).

Van Dam & Kuerten (2008) führten Experimente zur Vermessung aufgesetzter, trocknender Tropfen polymerhaltiger Flüssigkeiten erstmals mittels Weißlichtinterferometrie durch. Dugyala & Basavaraj (2014) verwendeten diese Messmethode zur Vermessung der Oberfläche von Ablagerungen ebenfalls und konnten somit detaillierte Angaben zu charakteristischen Höhen der Tropfen ermitteln.

Das Interesse an der Untersuchung der Trocknungskinetik von schwebenden oder aufgesetzten Einzeltropfen ist seit vielen Jahren fester Bestandteil der ingenieurtechnischen Forschung. Mit den Untersuchungen und analytischen Auswertemethoden dieser Dissertation sollen neuartige Methoden aufgezeigt werden, die es erstmals ermöglichen komplexe Ablagerungsstrukturen hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften einheitlich auszuwerten und gleichzeitig zu kategorisieren. Darüber hinaus werden die Eigenarten von getrockneten salzhaltigen Ablagerungsstrukturen mit Hilfe der Computertomographie untersucht und entsprechend ausgewertet.

Kapitel 3

Charakterisierung beschichteter Partikel

Dieses Kapitel der Dissertation beschreibt und prüft Methoden zur Charakterisierung beschichteter Partikel, die mit Hilfe bildgebender Messverfahren durchgeführt werden. Hierfür werden Partikel unterschiedlichen Typus im Wirbelschichtverfahren mit verschiedenartigen Materialien beschichtet und anschließend mit hochauflösenden bildgebenden Messsystemen vermessen. Ein besonderes Interesse liegt in der inter- und intrapartikulären Bestimmung der Dicke und Porosität der Beschichtung, sowie in der Darstellung der Beschichtungsqualität. Die Ergebnisse, die mit den verwendeten Messsystemen erzielt wurden, werden miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit überprüft, um Vor- und Nachteile der Methoden aufzuzeigen.

3.1 Beschichtungsprozesse

Der allgemeine Beschichtungsprozess ist durch das Aufbringen einer festhaftenden Schicht auf eine zu schützende Oberfläche gekennzeichnet. Diese Schicht besteht aus Stoffen, die anfänglich in dispergierter oder gelöster Form vorliegen und auf die Partikeloberflächen aufgetragen werden. Abbildung 3.1 zeigt die Beschichtung eines Einzelpartikels. Die im Prozess vorherrschenden Bedingungen sorgen für die Trocknung und Formgebung des Beschichtungsmaterials auf der Oberfläche.

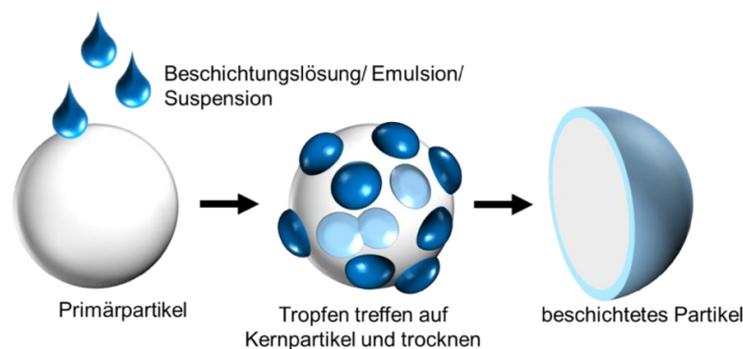


Abbildung 3.1. Allgemeine Darstellung des Beschichtungsvorganges.

Die diskontinuierlichen Beschichtungsprozesse dieser Versuchsreihen fanden in einem modifizierten labormaßstäblichen Wirbelschichtgranulator (WSA 150, Typ: GPCG 1.1, Glatt Ingenieurtechnik GmbH, Weimar) in Batchfahrweise statt. Die zylindrische Fluidisierungskammer hatte einen Innendurchmesser von 150 mm und eine Höhe von 450 mm und wurde unten von einem Sintermetallanströmboden verschlossen. Oberhalb der Fluidisierungskammer befand sich die Beruhigungszone (Innendurchmesser: 450 mm) mit integriertem Doppelkammerfilter. Als Prozessluft diente Druckluft. Der Gasmassenstrom der Prozessluft wurde über ein Nadelventil und einen Massendurchflussmesser (MFC) eingestellt. Eine Erwärmung der Prozessluft war bis auf eine Eintrittstemperatur von maximal 100 °C möglich. Die Beschichtungslösung wurde durch eine Kolbenschieberpumpe (LDP-31, Firma Labortechnik-Sewald) gefördert. Die Eindüsung der Lösung in die Fluidisierungskammer erfolgte über zwei unterschiedliche Konfigurationen. Top-Spray und Bottom-Spray Konfiguration mit Wurster-Rohreinsatz. Für beide Prozessvarianten wurde die Beschichtungslösung mittels Zweistoffdüse (Modell 940, Düsen Schlick GmbH, Deutschland) in die Prozesskammer gedüst, vgl. Hoffmann (2017). Der Abstand der von oben in die Prozesskammer eingeführten Düse zum Sinterboden betrug bei der Top-Spray Konfiguration 150 mm. In der Bottom-Spray Anordnung erfolgte der Einbau der Düse über den Boden, so dass die Lösung von unten nach oben eingedüst und durch das Wurster-Rohr mit einem Innendurchmesser von 70 mm und einer Höhe von 200 mm gesprüht wurde. Die Parameter der Düse wurden so gewählt, dass ein durchschnittlicher Tropfendurchmesser von ca. 40 µm erzielt werden konnte (Hampel, 2010). Die Feuchtebelastung der Prozessluft an Eintritt und Austritt der Wirbelschicht wurden mittels Infrarot-Spektroskopie (IRS) erfasst. Prozessparameter wie Luftmassenstrom, Lufteintrittstemperatur und Sprühdrate wurden während des gesamten Versuches konstant gehalten.

Für die Charakterisierung von beschichteten Partikeln wurden insgesamt fünf unterschiedliche Kombinationen von Primärpartikeln und Beschichtungsmaterialien untersucht. Die Systeme unterschieden sich hinsichtlich des Typus der Primärpartikel: hygroskopisches, hochporöses Gamma-Aluminiumoxid bzw. kompaktes, nicht-poröses Glas. Die verwendeten Beschichtungsmaterialien unterschieden sich in ihrer Mikrostruktur und ihrer Art der Schichtbildung: kristallines Natriumbenzoat bzw. Schellack, ein filmbildender Harz natürlichen Ursprungs. Die Materialeigenschaften der Partikelsysteme sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Für die Herstellung der NaB-Beschichtungslösung für das Partikelsystem B wurde das pulverförmige NaB unter Rühren in demineralisiertem Wasser gelöst. Es bot sich an, bei der Herstellung von NaB-Lösungen, die eine Feststoffkonzentration von 30 Ma-% aufweisen sollen, das Wasser auf circa 60 °C zu erwärmen, um das Auflösen des NaB zu beschleunigen. Der NaB-Beschichtungslösung der Partikelsysteme A und E wurden zusätzlich 1 Ma-% bzw. 5 Ma-% HPMC hinzugefügt und unter Rühren homogenisiert. Für die Systeme C und D musste aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser der Blätterschellack mit einer Zugabe von 2 Ma-%

Ammoniak unter 24-stündigem Rühren aufgelöst werden. Zur Sicherstellung der Fluoreszenz der Beschichtung erfolgte eine Zugabe des Farbstoffes Uranin in allen Beschichtungslösungen mit Ausnahme des Systems A. Die Prozessparameter der jeweiligen Partikelsysteme sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1. Kombinationen und Eigenschaften von Primärpartikeln, Beschichtungsmaterialien und Prozessparametern der Wirbelschichtversuche.

Parameter	Einheit		A	B	C	D	E
Material der Primärpartikel	[-]		γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	Glas	Glas
Beschichtungsmaterial	[-]		NaB (99%), HPMC (1%)	NaB	Schellack	Schellack	NaB (95%), HPMC (5%)
Mittlerer Durchmesser der Primärpartikel	r_i	[mm]	1,82	1,82	0,57	0,50	0,31
Sphärizität der Primärpartikel (Hoffmann, 2017)	Ψ	[-]	0,97	0,97	0,97	0,94	0,94
Dichte der Primärpartikel	ρ_P	[kg/m ³]	1040	1040*	1040*	2500**	2500**
Feststoffdichte des Beschichtungsmaterials	ρ_s	[kg/m ³]	1438	1440	1050	1050	1432
Feststoffkonzentration in Lösung	c_s	[Ma-%]	28,8	30	15	15	30
Luft Eintrittstemperatur	ϑ_{in}	[°C]	60	75	50	60	60
Sprührate	\dot{m}_s	[g/h]	600	120	370	360	270
Luftvolumenstrom	\dot{V}_{air}	[m ³ /h]	160	120	120	120	110
Initiale Bettmasse	M_p	[kg]	1,0	0,4	0,4	0,4	0,5
Masse des Fluoreszenzfarbstoffes	m_F	[ppm]	-	20	20	20	20
Prozesszeit	t_P	[h]	1	1	2	1	1
Prozesskonfiguration	-	[-]	Bottom-Spray-Wurster	Top-Spray	Top-Spray	Top-Spray	Top-Spray
Masse des getrockneten Beschichtungsmaterials	M_c	[kg]	0,17	0,04	0,11	0,05	0,08

* (Hampel, 2010), ** (Dadkhah, 2014)

3.2 Versuchsmaterialien

Für die Charakterisierung beschichteter Partikel wurden insgesamt fünf unterschiedliche Kombinationen von Primärpartikeln und Beschichtungsmaterialien untersucht. Die Systeme unterscheiden sich hinsichtlich des Typus der Primärpartikel: hygroskopisches, hochporöses γ -Aluminiumoxid bzw. kompaktes, nicht-poröses Glas. Die verwendeten Beschichtungsmaterialien unterscheiden sich in ihrer Mikrostruktur und ihrer Art der Schichtbildung: teil-kristallines Natriumbenzoat bzw. Schellack, ein filmbildender Harz natürlichen Ursprungs.

3.2.1 Materialeigenschaften der Primärpartikel

γ -Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃)

Ein Teil der verwendeten Primärpartikel bestand aus γ -Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃). Dieses Produkt der Sasol Germany GmbH (Hamburg) weist eine Reinheit von 97,9% auf und wird für viele technische Anwendungen, zum Beispiel als Träger für Katalysatoren, verwendet. Die kubische Kristallmodifikation von Aluminiumoxid wird industriell durch Dehydratisieren von Aluminiumhydrat (γ -Al(OH₃)) oder Böhmit (AlO(OH)) bei hohen Temperaturen hergestellt (Antonyuk, 2006). Die feinen γ -Al₂O₃-Strukturen werden durch Granulierungsprozesse zu Granulaten mit einer Sphärizität über 0.9 geformt und können in unterschiedlichen Größenklassen erzeugt werden. Die Granulate sind unlöslich in Wasser und besitzen eine feste keramische Struktur mit einer Porosität von 0,75 (Hampel, 2010). Aufgrund der hohen Porosität und der kleinen Porendurchmesser besitzen die Granulate ein stark hygroskopisches Verhalten (Groenewold et al., 1999). Für die in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungsexperimente wurden zwei unterschiedliche Größenklassen des γ -Al₂O₃ verwendet: Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1,82 μ m und 0,57 μ m. Die Partikelgrößenverteilungsdichten sind in Abbildung 3.2 grafisch dargestellt. Die Materialeigenschaften sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Glas

Neben den hochporösen γ -Al₂O₃-Partikeln wurden kompakte Glaspartikel (Firma Sigmund Linder GmbH) als Primärpartikel verwendet, die eine ähnliche Sphärizität wie die γ -Al₂O₃-Partikel aufweisen. Die Glaskugeln werden in der Industrie oft als Mahl- bzw. Dispergierkugeln eingesetzt und haben eine homogene, glatte und porenfreie Oberfläche. Aufgrund ihrer Eigenschaften eignen sich diese Glaskugeln hervorragend als Modellpartikel.

Von den Glaskugeln wurden Partikel mit den mittleren Durchmessern 0,50 mm und 0,31 mm verwendet. Die Verteilungsdichten der Partikelgrößen sind ebenfalls in Abbildung 3.2 und die Materialeigenschaften in Tabelle 3.1 hinterlegt.

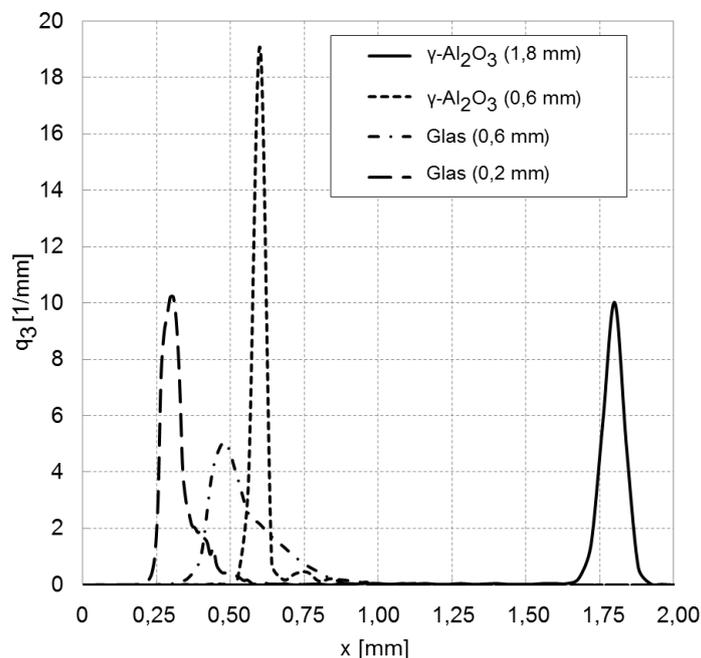


Abbildung 3.2. Darstellung der Partikelgrößendichteverteilung für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Glas.

3.2.2 Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien

Natriumbenzoat

Das als Beschichtungsmaterial verwendete Natriumbenzoat (NaB) der Trigon Chemie GmbH ist ein weißes organisches Salz der Benzoesäure und wird sehr häufig aufgrund seiner fungi- und bakteriostatischen Eigenschaften als Konservierungsmittel in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eingesetzt (Yadav et al., 2016). NaB wird als größtenteils unerforschtes teilkristallines Material beschrieben, da es sowohl kristalline als auch amorphe Strukturen ausbilden kann (Butterhof et al., 2012) und (Butterhof, 2013). Es hat eine Dichte von 1440 kg/m^3 , ist sehr gut wasserlöslich ($550\text{-}630 \text{ g/l}$ bei 20°C) (Maki and Suzuki, 1985) und stark hygroskopisch. Hergestellt wird das NaB durch Neutralisation der Benzoesäure mit Natriumhydroxid. Mikroskopisch betrachtet, besteht das NaB aus nadelförmigen Kristallen mit einer Länge von $2\text{-}4 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Breite von $0,1\text{-}0,2 \text{ }\mu\text{m}$ (Antonyuk, 2006), (Butterhof et al., 2013). Bei der Ausbildung einer Schicht oder einer Granulierung ordnen sich die Kristallnadeln zufällig an, siehe Abbildung 3.3.

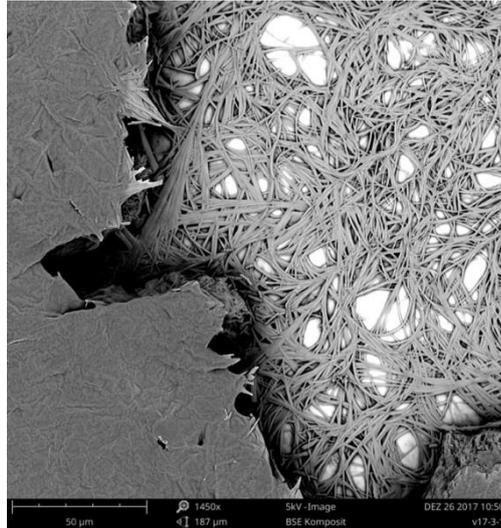


Abbildung 3.3. Raster-Elektronen-Mikroskopie Aufnahme einer Natriumbenzoat-Struktur bei 1450-facher Vergrößerung.

Hydroxypropylmethylcellulose

Zur Stabilisierung der NaB-Beschichtung wurde für einige Versuche ein Bindemittel hinzugefügt. Das Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) ist ein wasserlösliches Derivat des natürlichen Polymers Cellulose, das aus pflanzlichen Fasern besteht. Im Gegensatz zur Cellulose weist HPMC eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf (Sanderson, 1981). HPMC kann als Suspenderhilfe, Binde- und auch Verdickungsmittel eingesetzt werden, da die Verbindungen des HPMC sowohl über stabilisierende als auch über emulgierende Eigenschaften verfügen. Beim Erhitzen des HPMC erhält man starke Gele, die auch bei sehr hohen Temperaturen nicht an Stabilität verlieren. Aufgrund dieser Eigenschaften wird HPMC in der Baustoff- und Lebensmittelindustrie, Pharmazie, Medizin und auch zur Herstellung von Kosmetika verwendet. HPMC gilt als „essbare Filmbeschichtung“, bildet Wasserdampfbarrieren aus und verzögert das Verderben von Lebensmitteln, ohne die strukturelle Integrität des Produktes zu beeinflussen (Osorio et al., 2011). In den Versuchen dieser Arbeit wurde HPMC mit dem Handelsnamen Pharmacoat 606 (Shin-Etsu, Japan) als Bindemittel verwendet. Die Dichte des reinen HPMC beträgt 1280 kg/m^3 . Für die Mischungen der Partikelsysteme A und E wurden dem NaB 1% als auch 5% zugeführt. Die Feststoffdichten der gemischten Beschichtungen sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Schellack

Der bernsteinfarbene Schellack wird von dem Insekt *Laccifer lacca* während dessen Fortpflanzungsphase produziert. Dieses Rohprodukt wird mehrfach gewaschen, umgeschmolzen und zu dünnen Schichten ausgezogen, die nach dem Trocknen in kleine Blättchen zerbrechen (Hoyer, 2001). Schellack ist in Alkohol, organischen Säuren und auch wässrigen Alkalien löslich und bildet nach Anwendung filmartige, glänzende Überzüge, die eine hohe Zähigkeit und Haftung aufweisen. Die Herstellung einer tensid- und lösungsmittelfreien wässrigen Schellacklösung, ohne die guten schichtbildenden Eigenschaften einzubüßen, gelang Krause & Müller (2001) durch Hochdruckhomogenisierung.

Schellack ist als eines der wenigen Überzugsmittel für Lebensmittel zugelassen und wird aber auch in der Medizin zur Beschichtung von Tabletten und Kapseln verwendet. Zum Beispiel sorgt der Einsatz von Schellack als zusätzliches Beschichtungsmittel bei der Verkapselung von Milchsäurebakterien mit Molke für bessere Prozess- und Lagerungsstabilitäten sowie für eine verbesserte Säurebeständigkeit im Magen-Darm-Trakt nach der oralen Einnahme von Probiotika (Schell and Beermann, 2014). Ein Vergleich von HPMC und Schellack als Tablettenbeschichtung hinsichtlich der Geschmacksmaskierung und des Feuchtigkeitsschutzes zeigt, dass Schellack ein ebenfalls sehr gut geeignetes Beschichtungsmaterial ist, da auch bei wesentlich dünneren Schellackbeschichtungen ähnliche Wirkstofffreisetzungsraten aktiver Inhaltsstoffe erzielt werden (Pearnchob et al., 2003). Zur Herstellung filmbildender Beschichtungen in dieser Arbeit wurde Blätterschellack SSB 57 Luna FL (BASF, Deutschland) mit einer Feststoffdichte von 1050 kg/m³ eingesetzt.

Fluoreszenzfarbstoff

Einige Stoffe (z.B. Chlorophyll, Harze, Öle, etc.) weisen bei Anregung durch kurzwelliges Licht eine Fluoreszenz auf, ohne dass fluoreszierende Farbstoffe in das Stoffsystem eingebracht wurden. Fluoreszenz ist ein physikalisches Phänomen, welches durch die spontane Emission von Licht kurz nach der Anregung eines Materials entsteht. Die dabei freiwerdende Energie wird als Fluoreszenz und Wärme abgegeben (Volgger, 2008).

Diese Autofluoreszenz tritt häufig bei Strukturen auf, die viele Doppelbindungen haben. Stoffe, die zwar mit gängigen Lichtmikroskopen erkennbar sind, aber keine autofluoreszierenden Eigenschaften aufweisen, werden mit spezifischen Farbstoffen markiert, um einzelne Bestandteile des untersuchten Systems genauer analysieren zu können. Das heißt, es findet eine Fluorochromierung der Probe statt. Jeder Farbstoff, ob natürlichen oder synthetischen Ursprungs, hat charakteristische Anregungs- und Emissionswellenlängen, die als Messeinstellung am Mikroskop beachtet werden müssen. Somit können dann sonst unsichtbare Strukturen

identifiziert und auch lokalisiert werden. Bei der Untersuchung lebender Zellen werden zum Beispiel physiologische Vorgänge verfolgt oder gezielt Proteine nachgewiesen.

Für die Markierung aller hier untersuchten Beschichtungen wurde Uranin, das Natriumsalz des Fluoreszeins auch bekannt als Acid Yellow 73 (TIFOO, MARAWE GmbH & Co KG) verwendet. Uranin ist ein ungiftiger und biologisch abbaubarer Fluoreszenzfarbstoff, der mit blauem Licht (Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 496 nm) angeregt wird und bei einer Wellenlänge von ca. 520 bis 530 nm (grünes Licht) emittiert. Bei einer Konzentration von 10 -100 mg/l Wasser ist eine intensiv gelbgrüne Färbung zu erkennen. Die grüne Fluoreszenz ist in einer wässrigen Lösung selbst bei einer Verdünnung von eins zu hundert Millionen im Sonnenlicht noch sichtbar (Seilnacht, n.d.). Die beigefügten Mengen des Farbstoffes in der Beschichtungslösung sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

3.3 Morphologische Indikatoren

Die signifikantesten Charakterisierungsmerkmale zur Beurteilung von Beschichtungen sind, neben der Homogenität, die Schichtdicke und die Schichtporosität. Da diese Merkmale die funktionellen Eigenschaften des beschichteten Produktes maßgebend beeinflussen, werden Grundlagen zu deren Bestimmung ausführlich beschrieben und untersucht.

3.3.1 Schichtporosität

Die Porosität ist ein Maß für den Anteil an Hohlräumen in einem bestimmten Feststoffvolumen und beschreibt im Falle der Beschichtungsanalyse die Kompaktheit der Schicht. Diese Hohlräume können gänzlich unzugänglich im Inneren der Beschichtung liegen oder aber zur Oberfläche wie auch zu anderen Leerstellen hin geöffnet sein. Die Porosität wird allgemein durch das Verhältnis vom Feststoffvolumen (V_s) zum Gesamtvolumen (V_{ges}) definiert:

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{V_s}{V_{ges}}. \quad (3.1)$$

Welche Porosität eine Beschichtung aufweist, liegt zum einen am verwendeten Material und zum anderen an den Prozessparametern, die während der Schichtbildung herrschen. Kristallines Material neigt dazu, unter feuchten Prozessbedingungen (niedrige Temperatur und hohe Sprühdichte) hochporöse Strukturen auf dem Primärpartikel auszubilden. Wird der Beschichtungsprozess unter trockenen Bedingungen gefahren (hohe Temperaturen und niedrige Sprühdichte), bildet sich eine nahezu homogene und kompakte Schicht (Hoffmann, 2017). Studien zeigen, dass NaB als Beschichtung Porositätswerte zwischen 18% und 60% annehmen kann (Rieck et al., 2015). Die Beigabe des HPMC minimiert die Porosität nachweislich (Sondej et al., 2015).

Im Gegensatz zu den kristallinen Materialien, die komplexe und noch nicht vollständig erforschte Strukturen bilden, neigen Polymere dazu, eher einen homogenen, porenarmen Film auf dem Primärpartikel auszubilden.

3.3.2 Schichtdicke

3.3.2.1 Theoretische Schichtdickenbestimmung

Die Bestimmung der theoretischen Schichtdicke basiert auf der Grundlage, dass eine definierte Masse an Trockensubstanz (M_c) zu einer vorgegebenen Masse an fluidisierten Primärpartikeln (M_p) hinzugefügt wird. Dabei werden alle Primärpartikel als ideal sphärisch und monodispers betrachtet. Unter der Annahme, dass keine Beschichtungsverluste auftreten und das Beschichtungsmaterial homogen und porenfrei auf dem Primärpartikel verteilt ist, kann ein theoretischer Wert für die Beschichtungsdicke definiert werden (Dewettinck et al., 1998):

$$s_{c,theo} = r_i \cdot \left[\left(1 + \frac{\rho_p \cdot M_c}{\rho_s \cdot M_p} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (3.2)$$

Die Herleitung der Gleichung (3.2) ist dem Anhang A.1 zu entnehmen. Des Weiteren sind in der Gleichung die Feststoffdichten der Materialien der Kernpartikel (ρ_p) und des Beschichtungsmaterials (ρ_s) involviert. Aufgrund thermischer Effekte während des Trocknens ist die Beschichtung selten vollständig kompakt, sondern weist eine gewisse Porosität auf. Die mittlere Porosität (ϵ_c) der Beschichtungsschicht hängt von der Zusammensetzung der Beschichtungsmaterialien und von den gewählten Parametern im Beschichtungsprozess ab und soll für die Bestimmung der hier vorgestellten theoretischen Referenzwerte Berücksichtigung finden:

$$s_{c,theo} = r_i \cdot \left[\left(1 + \frac{\rho_p \cdot M_c}{(1-\epsilon_c)\rho_s \cdot M_p} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (3.3)$$

3.3.2.2 Ermittlung der realen Schichtdicke

Anhand optisch vermessener beschichteter Partikel ist es möglich, die Schichtdicke aus den gewonnenen Bilddateien mit Hilfe geometrischer Grundlagen zu bestimmen. Mit der Annahme, dass ein ideal sphärisches Primärpartikel mit einer konzentrischen, homogenen Beschichtung umhüllt ist, kann die Schichtdicke, in zweidimensionaler Betrachtung, über die Differenz des äußeren (r_o) und inneren (r_i) Radius berechnet werden:

$$s_c = r_o - r_i. \quad (3.4)$$

Diese stark vereinfachte Betrachtung eines beschichteten Partikels ist in zweidimensionaler Ansicht in Abbildung 3.4, links, dargestellt.

Für den realen Fall einer inhomogenen Beschichtung variiert die lokale Schichtdicke räumlich. Wird die Schicht radial vermessen, kann die Schichtdicke mit der Erweiterung um den Winkel

α beschrieben werden, Abbildung 3.4, rechts. Diese Definition erlaubt sowohl lokale Abweichungen in der Form des Primärpartikels als auch in der Homogenität der Schicht:

$$s(\alpha) = r_o(\alpha) - r_i(\alpha), \quad \alpha \in [0, 2\pi]. \quad (3.5)$$

Die mittlere Schichtdicke ergibt sich dann aus:

$$\bar{s} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s(\alpha) d\alpha. \quad (3.6)$$

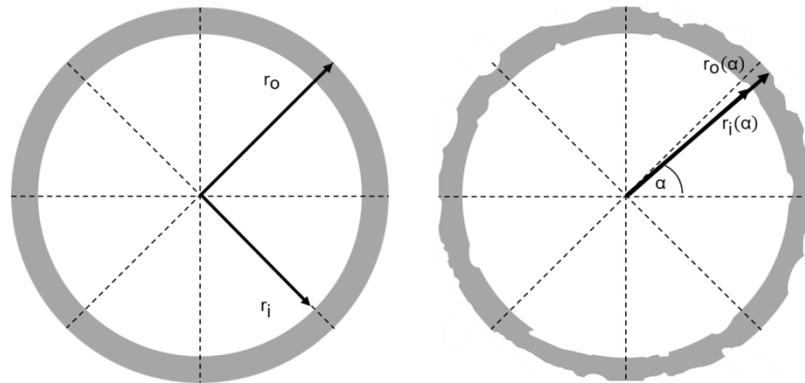


Abbildung 3.4. Darstellung der Schichtdickenberechnung. Links: ideal sphärisches Partikel mit homogener Beschichtung. Rechts: Partikel mit inhomogener Beschichtung, Berechnung erweitert um den Winkel α .

Unabhängig von der Vermessungsmethode ist die Grundvoraussetzung für diese Schichtdickenbestimmung, dass die äquatorialen Bildebenen zur Erhebung der Schichtdickenmaße verwendet werden. Lediglich in diesen Ebenen sind die maximalen Primärpartikeldurchmesser und die genauen Beschichtungsdicken abgebildet.

3.3.3 Sehnenlängen

Die Bestimmung der Schichtdicke kann neben der direkten Ermittlung auch indirekt über die Vermessung von Sehnenlängen erfolgen. Betrachtet man ein beschichtetes Partikel auf geometrischer Ebene als Kugelschale, ist klar ersichtlich, dass nur in der äquatorialen Ebene die eigentliche Schichtdicke vermessen werden kann. Ist aber aufgrund der gewählten Messmethode die genaue Identifikation und Beobachtung dieser Ebene nicht möglich, kann mit Hilfe der messbaren Sehnenlängen die Schichtdicke bestimmt werden. In Abbildung 3.5 ist die zweidimensionale Darstellung der Sehnenlängenermittlung dargestellt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird nicht die gesamte Sehne mit der Länge c_o betrachtet, sondern lediglich der Teil der Sehne, der die Beschichtung schneidet (c_c). Die Sehnen werden in unterschiedlichen

Messtiefen gemessen, nehmen mit zunehmender Messtiefe d_o ab und korrelieren mit dem Wert der unbekanntnen Schichtdicke, welche ausschließlich in der Äquatorialebene zu finden ist. Die Sehnenlänge kann daher für ein sphärisches Partikel mit gleichmäßiger Beschichtung in die Schichtdicke umgewandelt werden.

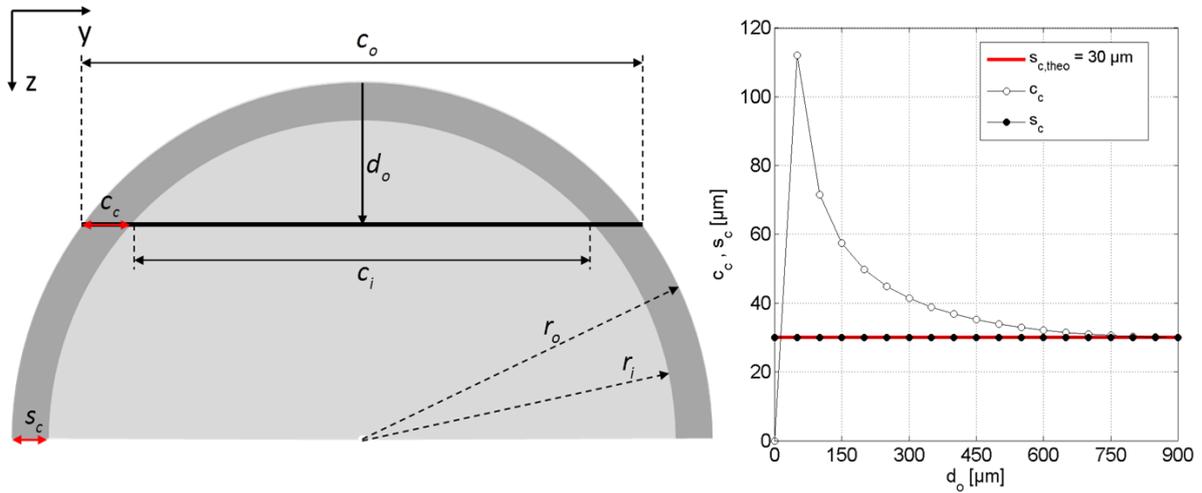


Abbildung 3.5. Links: Grafische Darstellung der Ermittlung der Sehnenlänge c_c zur Bestimmung der Schichtdicke s_c , rechts: Verlauf der Sehnenlängen und Schichtdickenwerte nach Gleichungen (3.7) und (3.8), für $r_i = 900$ µm und $s_{c,theo} = 30$ µm.

Mit der Verwendung geometrischer Verhältnisse kann die Sehnenlänge c_c , für eine bestimmte Messtiefe d_o , durch den Radius des Primärpartikels r_i und die theoretische Schichtdicke $s_{c,theo}$ beschrieben werden:

$$c_c = \left(\sqrt{2(r_i + s_{c,theo}) \cdot d_o - d_o^2} - \sqrt{2 \cdot r_i (d_o - s_{c,theo}) - (d_o - s_{c,theo})^2} \right). \quad (3.7)$$

Die Herleitung der Gleichung (3.7) ist dem Anhang A.2 zu entnehmen. Für Messtiefen, die im Bereich der oberen Ebenen liegen, weichen die gemessenen Sehnenlängen erheblich von den Schichtdicken ab. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft den Verlauf von gemessenen Sehnenlängen c_c und die aus Gleichung (3.8) bestimmten Schichtdicken s_c für unterschiedliche Messtiefen. Erfolgt die Bestimmung der Sehnenlängen auf experimentellem Weg, kann die Schichtdicke s_c in einer bestimmten Messtiefe mit Hilfe der vermessenen Sehnenlänge $c_{c,mess}$ und der folgenden Gleichung numerisch bestimmt werden:

$$\left(\sqrt{2(r_i + s_c) \cdot d_o - d_o^2} - \sqrt{2 \cdot r_i (d_o - s_c) - (d_o - s_c)^2} \right) - c_{c,mess} = 0. \quad (3.8)$$

3.3.4 Homogenität der Beschichtung

Zur Beurteilung der Beschichtungsqualität präsentierte Depypere (2009b) eine einfache Methode, welche über das Verhältnis der mittleren Schichtdicke s_c und deren Standardabweichung σ_s die Homogenität der Beschichtung ω beschreiben soll.

$$\omega = \frac{s_c}{\sigma_s} \quad (3.9)$$

Je kleiner die Standardabweichung ist, umso homogener ist die Verteilung des Beschichtungsmaterials auf dem Primärpartikel, was dann für eine sehr gute Qualität der Beschichtung spricht. Diese Art der Beurteilung beruht auf qualitativen Aussagen und kann lediglich für interne Vergleiche zusammenhängender Versuchsreihen verwendet werden.

Zur allgemeinen Beurteilung und Homogenitätsanalyse der in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen wird das Homogenitätsverhältnis vergleichend mit einer idealen Beschichtung analysiert. In Abbildung 3.6. ist schematisch ein Schnitt eines beschichteten Partikels dargestellt. Die grau gefärbte Fläche zeigt eine Schicht, wie sie real mittels optischer Messmethoden vermessen werden würde. Die Schichtdicke ist nicht gleichmäßig um das Primärpartikel verteilt, was bedeutet, die Standardabweichung $\sigma_{s,real}$ der realen Schichtdicke $s_{c,real}$ ist deutlich größer als Null. Die Homogenität der realen Schicht errechnet sich folglich aus:

$$\omega_{real} = \frac{s_{c,real}}{\sigma_{s,real}} \quad (3.10)$$

Die rot-hinterlegte Fläche entspricht einer ideal homogenen Beschichtung, für die eine minimale Standardabweichung der Schichtdicke von $\sigma_{s,ideal} = 0,1 \mu\text{m}$ angenommen wird. Somit gilt:

$$\omega_c = \frac{\omega_{c,real}}{\omega_{c,ideal}} \quad \text{mit} \quad \omega_{c,ideal} = \frac{s_{c,real}}{\sigma_{s,ideal}} \quad (3.11)$$

Setzt man die Homogenität der realen und der idealen Schicht ins Verhältnis, so folgt

$$\omega_s = \frac{\omega_{c,real}}{\omega_{c,ideal}} \quad (3.12)$$

Mit Hilfe von ω_s können dann quantitative Aussagen über die Qualität unterschiedlichster Beschichtungen getroffen werden, die beschreiben in welchem Verhältnis die realen zu ideal homogenen Schichten stehen.

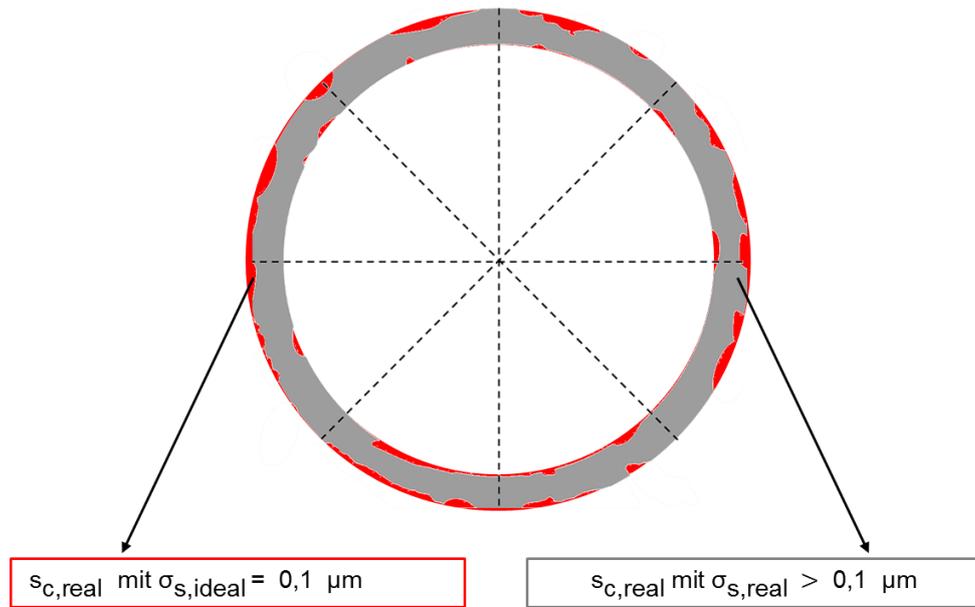


Abbildung 3.6. Overlay einer realen (grau gefärbt) und einer idealen (rot gefärbt) Schicht zur Veranschaulichung der Homogenitätsunterschiede der Beschichtung.

3.4 Messmethodik

Die Analyse der beschichteten Partikel, insbesondere der Beschichtung, wird mit zwei hochauflösenden, zerstörungsfreien Messmethoden durchgeführt, die sich in ihrer Art der Bildgewinnung grundsätzlich unterscheiden. Die genutzte Mikrocomputertomographie ist ein Röntgenbildgebungsverfahren und erstellt im Gegensatz zur optischen Mikroskopie einen dreidimensionalen Volumendatensatz, welcher Informationen über die Innen- und Außengeometrie der Probe beinhaltet. Die ebenfalls verwendete konfokale Mikroskopie hingegen besticht durch eine ausgezeichnete Tiefenschärfe und eine punktgenaue Abbildung feinsten Details in präzisen optischen Schnitten.

3.4.1 Röntgen-Mikrocomputertomographie

Eine Schlüsseltechnologie, die sich in der Medizin und auch in vielen Industriezweigen durchgesetzt hat, ist die Mikrosystemtechnik (Much, 2005). In diesem Rahmen entwickelte sich die Mikro-Computertomographie (μ CT) zu einem etablierten Analyseverfahren für naturwissenschaftliche als auch technische Anwendungen. Die μ CT ermöglicht dreidimensionale Analysen unterschiedlichster Objekte unabhängig von Material und Größe. Sowohl äußere als auch innere Strukturen, insbesondere deren Defekte (Risse, Poren, etc.), werden zerstörungsfrei in hoher räumlicher Auflösung analysiert. Die μ CT wird hier als radiographische Methode zur Untersuchung beschichteter Einzelpartikel genutzt, um Qualitätsmerkmale und -fehler der Beschichtungen aufschlüsseln zu können.

Die Röntgenquelle sendet ein kegelförmiges Strahlenbündel aus und durchstrahlt die Probe in Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Strahlung (Sauer, 2012). Die nicht-absorbierte Reststrahlung wird vom Detektor erfasst. Je nach Dichte und Dicke des Materials ist das Absorptionsvermögen unterschiedlich stark und es ergibt sich ein typisches Röntgenbild, wobei die Größe des verwendeten Detektors und die Größe des Objektes die Auflösung des Bildes limitieren. Das Objekt wird in mehreren Winkeln gedreht und geröntgt. Es wird eine Reihe von Schnittbildern erzeugt, aus der die dreidimensionale Struktur rekonstruiert wird. Diese repräsentiert im Wesentlichen die räumliche Dichteverteilung der gescannten Objekte (Dadkhah, 2014), (Sun, 2014). Mit dieser Messmethode ist es möglich, sowohl die Beschichtungsoberfläche als auch die innere Struktur mit Poren und Lufteinschlüssen zu untersuchen.

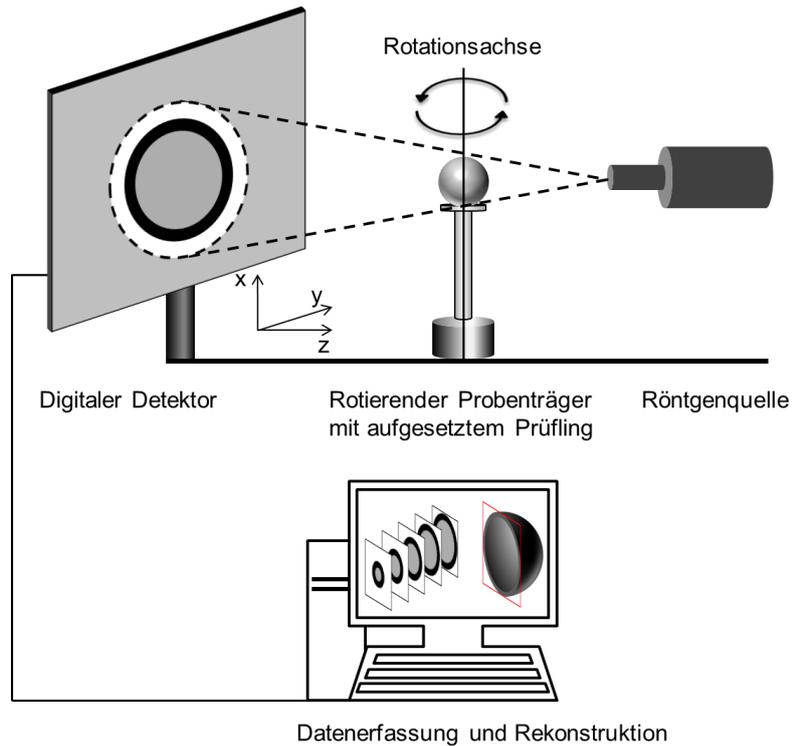


Abbildung 3.7. Schematische Darstellung des Aufbaues eines Röntgen-Mikrotomographie Systems.

Eine Illustration des Messsystems ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das Messgerät CT ProCon alpha 2000 mit einer 160 kV Röntgenquelle und einem Hamatsu C7942Sk-25 Detektor (ProCon X-Ray GmbH, Sarstedt) verwendet. Der Detektor hat eine Größe von $120 \times 120 \text{ mm}^2$ mit einer Auflösung von $2400 \times 2400 \text{ px}$. Damit ergibt sich eine Pixelgröße von $50 \mu\text{m}$. Der maximale Abstand zwischen dem Detektor und der Röntgenquelle beträgt 725 mm. Sowohl der Detektor als auch die Präzisions-Rotationseinheit können beliebig auf der z-Achse verschoben werden, um die bestmöglichen Einstellungen für jede Messung vornehmen zu können. Die Rotationseinheit, in der sich der Probenträger mit befestigter Probe befindet, dreht sich während einer Messung um 360° . Deren Drehbewegung erfolgt in voreingestellten Winkelschritten und ermöglicht somit Projektionsaufnahmen der Probe in unterschiedlichen Orientierungen.

Mit der Software Volex (Version 2.0, Fraunhofer Institute for Integrated Circuits, IIS, Erlangen) werden die Messparameter der Röntgenröhre (Stromstärke und -spannung), Platzierung der Probe (bestmögliche Vergrößerung und Auflösung) und Einstellungen des Detektors (Hell-Dunkel-Abgleich, Belichtungszeit, Anzahl der Aufnahmen pro Winkel) vorgenommen. Die Einstellung der Stromspannung und -stärke der Röntgenquelle sowie die Belichtungszeit des Detektors bestimmen die Helligkeit und den Kontrast des entstehenden Röntgenbildes. Die lange Messzeit ergibt sich aus der Belichtungszeit, Winkelschrittweite und der Anzahl an Bildern

zusammen, die pro Winkelschritt aufgenommen werden. Für die hier vorgestellten Messungen wurden vom Messobjekt pro Winkel insgesamt drei Aufnahmen gemacht, um das Hintergrundrauschen zu reduzieren und so die Rekonstruktion des Volumendatensatzes zu verbessern (Volex 6.0 Handbuch, 2009). Die erste Aufnahme wird verworfen (engl. Skip), die beiden verbleibenden werden gemittelt (engl. Averaging). Dieses Verfahren bewährt sich für Proben, die eventuell durch die Rotation des Tisches in Bewegung geraten. Die zu vermessenden beschichteten Partikel werden, um genau dieser Rotation entgegenzuwirken, auf dem Probenstab mit selbstklebenden Etiketten platziert.

Die Voxelgrößen der Messungen liegen zwischen 1,7 und 3,8 μm . Die Bildgrößen der Volumendateien sind in Anhang A.3 hinterlegt. Ein Voxel ist ein dreidimensionaler Pixel und wird vom Abstand zwischen Probe und Röntgenröhre beeinflusst. Je kleiner die Voxelgröße ist, umso größer ist das Maß an Detailgenauigkeit (Semper, 2013).

In Tabelle 3.2 sind die μCT Parameter für alle untersuchten Partikelsysteme erfasst. Für das Partikelsystem A wurden ca. 110 Einzelpartikel mit variiertem Averaging, Skip und Winkelschrittweite untersucht, um sowohl die Qualität als auch die Messdauer dieser Messmethode zu prüfen. Die Einstellungen der Einzelversuche sind detailliert in Tabelle 3.3 aufgeführt. Für die Systeme B bis E konzentrieren sich die Untersuchungen auf ein einzelnes Partikel, da ein direkter Vergleich der Schichtanalyse mit einer zweiten Messmethode erfolgt.

Tabelle 3.2. Parameter der μCT Messungen für alle Partikelsysteme.

Messparameter μCT		Einheit	A	B	C	D	E
Spannung	U	[kV]	50	50	60	60	50
Stromstärke	I	[μA]	170	160	180	180	160
Abstand Probe-Detektor	D_{PD}	[mm]	400	400	600	600	600
Averaging	Av	[-]	variiert	3	3	3	3
Skip	Sk	[-]	variiert	1	1	1	1
Winkelschrittweite	w	[°]	variiert	0,3	0,3	0,3	0,3
Belichtungszeit	t_{ex}	[ms]	2000	2000	3500	3500	2000
Auflösung/ Voxelgröße	res	[$\mu\text{m}/\text{px}$]	variiert	3,8	1,7	1,7	1,8
Messzeit	t_{CT}	[h]	variiert	2,5	4,0	4,0	2,5

Für das Partikelsystem A wurde die Qualität der μCT Volumenbilder ausführlich untersucht. Dafür wurde, wie bereits erwähnt, sowohl die Averaging und Skip Funktion als auch die Winkelschrittweite variiert, um den Einfluss der Einstellungen auf die Qualität der

dreidimensionalen Volumenbilder zu veranschaulichen. Neben einer guten Bildqualität wird ebenso die Dauer der Messungen analysiert. Ziel ist es, qualitativ hochwertige Aufnahmen in möglich kurzer Messzeit zu erstellen. Die Versuche A5.1 bis A5.3 zeigen den Vergleich zwischen einem einzelnen Röntgen-Durchlichtbild eines beschichteten Partikels mit zwei vollständigen μ -CT Messungen desselben Partikels. Es sollte geprüft werden, ob die Bestimmung der Schichtdicke anhand eines Durchlichtbildes ähnlich gut aber ohne zu großen Bildauswerteaufwand durchgeführt werden kann.

Tabelle 3.3. Detaillierte Einstellungen für die μ CT Untersuchungen der Partikel aus dem System A, bei konstanter Stromstärke- und -spannung, Belichtungszeit und Abstand zwischen Detektor und Probe.

Einzelver- such	Av [-]	Sk [-]	w [°]	t_{CT} [hh:mm]	res [μ m/px]
A1.1	1	0	0,23	01:45	1,45
A1.2	3	1	0,23	03:30	1,45
A2.1	1	0	0,30	01:20	1,57
A2.2	3	1	0,30	02:40	1,57
A3.1	1	0	0,45	00:55	1,33
A3.2	3	1	0,45	01:44	1,33
A4.1	1	0	0,90	00:25	1,57
A4.2	3	1	0,90	00:53	1,57
A5.1	-	-	-	00:02	1,57
A5.2	1	0	0,23	01:45	1,57
A5.3	1	0	0,9	00:25	1,57

3.4.2 Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie

Das konfokale Laser-Scanning Mikroskop hat sich ebenfalls in den letzten Jahren zu einem etablierten und weit verbreiteten Forschungsinstrument entwickelt. Wie auch beim μ CT fand die Anwendung des CLSM ihre Anfänge in der Medizin und Biologie. Die konfokale Mikroskopie wird zur Darstellung von Oberflächentopographien und Visualisierung unterschiedlichster feiner Strukturen verwendet und zeichnet sich gegenüber der konventionellen Mikroskopie vor allem darin aus, dass zusätzlich zwei konfokale Blenden im Strahlengang liegen. Diese verhindern, dass Licht, welches nicht in der Brennebene des Laserstrahls liegt, detektiert wird. Das bedeutet, dass ausgewählte Bereiche einer Probe detailliert und hochaufgelöst als optische Schnitte dargestellt werden. Diese Technik ermöglicht im Gegensatz zu anderen Lichtmikroskopen eine präzise Tiefendiskriminierung (Derks, 2007). Die Verbindung aus CLSM und Fluoreszenzmarkern eröffnet eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Der einzige Nachteil der

CLSM Bildgebung ist die geringe maximale Dicke der Proben: Sie dürfen nicht dicker als circa 100 μm sein, da Aberration, Streuung und Absorption mit zunehmender Eindringtiefe zu einer Abnahme der Fluoreszenzsignalintensität und -qualität führen, vgl. Michels (2007). Für relativ dicke Proben (ca. 50 μm) ist das Entfernen von unscharfen Bereichen von jedem Bildabschnitt entscheidend für das Visualisieren und Messen der zu untersuchenden Merkmale der Probe (Jonkman and Brown, 2015).

In der CLS-Mikroskopie werden Laser als hochintensive Lichtquellen verwendet. Um einen großen Bereich an Anregungswellenlängen bedienen zu können, werden oft mehrere Laser eingesetzt. Das monochromatische Licht wird durch eine Beleuchtungslochblende und anschließend über den Strahlenteiler zur Probe geleitet. Das reflektierte Licht wird durch eine Detektorlochblende, die sich unmittelbar vor dem Detektor befindet, fokussiert. Je kleiner die Öffnung der Lochblende ist, umso besser ist die Auflösung des Bildes, da Licht von nicht fokussierten Bereichen eliminiert wird und so ein „punktgenaues“ Bild auf dem Detektor entsteht. Der Photomultiplier (Detektor) ist eine spezielle Elektronenröhre und kann schwache Lichtsignale durch Erzeugung und Verstärkung elektrischer Signale detektieren. Ein Teil des Anregungslichtes wird nicht vom Objekt absorbiert, sondern durchdringt dieses und wird von einem Kondensator gebündelt und auf den Transmissionsdetektor gelenkt. Auf diesem Bild ist das Objekt sowohl durch fokussiertes als auch nicht-fokussiertes Licht abgebildet. Durch die Überlagerung von Fluoreszenz- und Transmissionskanal ist es möglich, fluoreszierende Strukturen im Gesamtbild besser zu lokalisieren. Der entstandene Bildschnitt enthält nur Informationen von einer gemessenen Fokusebene.

Durch das sogenannte „Stapeln“ der Einzelbilder (optische Schnitte) werden mehrere Fokusebenen hintereinander hochauflösend entlang der z-Achse vermessen und ein dreidimensionales Bild des gescannten Objektes wird erzeugt (Derks, 2007). Der Einsatz von Farbstoffmarkern ermöglicht die Visualisierung nicht fluoreszierender Strukturen der Probe. Diese Marker absorbieren das Licht einer Wellenlänge und emittieren das Licht einer längeren Wellenlänge. Ungefärbte und nicht-autofluoreszierende Bestandteile sind nicht zu detektieren und erscheinen schwarz.

Das hier verwendete CLSM System, schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt, ist ein DM5500 RGB TCS SPE II (Leica Microsystems, Wetzlar) und arbeitet mit drei Lasern, welche Anregungswellenlängen von 488 nm, 532 nm und 635 nm aufweisen. Das zu untersuchende Partikel wird mit doppelseitigem Klebeband auf einen Objektträger geklebt, um ein Verrutschen während der Positionseinstellung zu vermeiden. Mit dem Laserlicht wird der höchste Punkt des Partikels fokussiert, um anschließend erste Einstellungen mit der Steuer- und Auswertesoftware LAS-X (Version 2.0.1, Leica Microsystems, Wetzlar) für eine Messung vorzunehmen. Die Kombination vom Gain- und Offset-Wert (Helligkeit und Kontrast) des

Photomultiplier und die Einstellung des Durchmessers der Lochblende erzeugen ein optimiertes Bild mit ausgeglichener Lichtintensität und reduziertem Hintergrundrauschen. Die Belichtungseinstellungen werden gegebenenfalls in größeren Messtiefen korrigiert, wenn zu starke oder zu schwache Signale wahrgenommen werden. Von dem höchsten Punkt aus werden dann optische Schnitte entlang der Messtiefe d_0 , maximal bis zur äquatorialen Ebene, gefertigt.

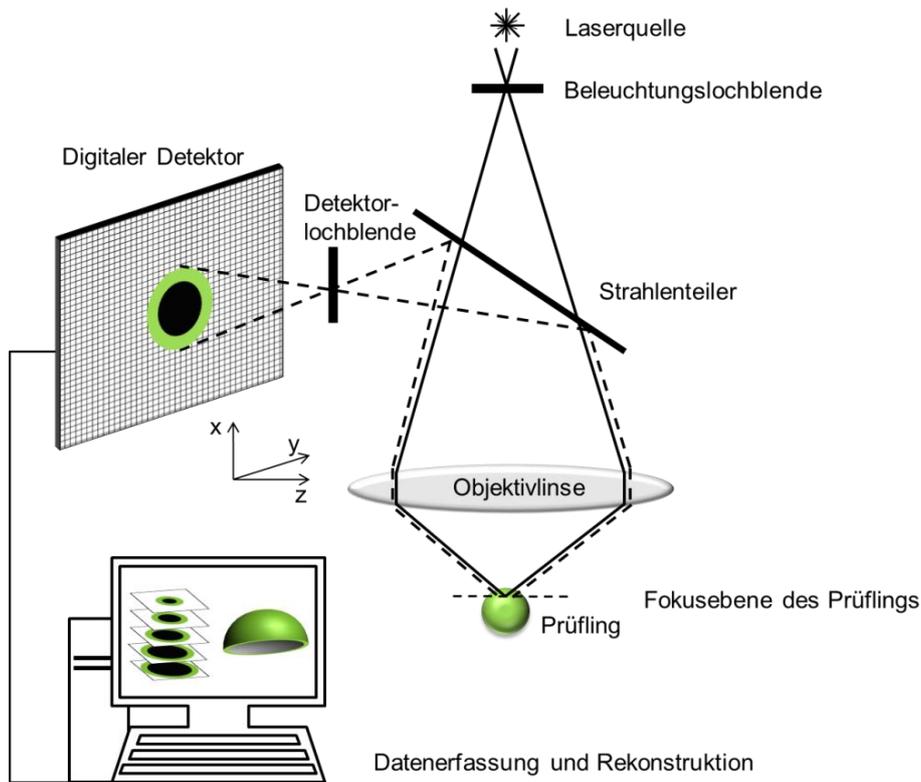


Abbildung 3.8. Schematische Darstellung des Aufbaus eines konfokalen Laser-Scanning Mikroskopie Systems.

Der Abstand zwischen den Schnitten ist voreingestellt und für eine Messung immer konstant. Resultierend wird eine ringförmige Fluoreszenzantwort des sich in der Schicht befindlichen Uranins abgebildet. Die CLSM Parameter der vermessenen Partikelsysteme B bis E sind der Tabelle 3.4 zu entnehmen. Für die Anregung der Fluoreszenzteilchen in den Beschichtungen wurden zum einen ein blauer Laser (Wellenlänge: 488 nm) und zum anderen ein grüner Laser (Wellenlänge: 532 nm) mit 50 – 80 % der Maximalintensität genutzt. Für die Messung des Partikels B wurde der Laser mit der Anregungswellenlänge 532 nm und für die Partikel C, D, E der 488 nm Laser verwendet. Der angegebene Emissionsbereich des verwendeten Uranins liegt laut Herstellerangaben im Bereich von 520 bis 530 nm, daher wurde der Emissionswellenlängenbereich während der Messungen von 500 bis 600 nm eingestellt, um das gesamte Spektrum auszunutzen. Verwendet wurden die Objektive HC PL FLUOTAR 10x/0.30 und

20x/0.50, jeweils mit einem Zoomfaktor von 1. Die Numerische Apertur (NA) beschreibt dabei die Lichtstärke und das Auflösungsvermögen des verwendeten Objektivs. Die maximale Auflösung des Bildes ergibt sich aus der Größe des Partikels, der gewählten Vergrößerung (Objektiv) und der gewählten Bildgröße bzw. Bildqualität.

Tabelle 3.4. Parameter der CLSM Messungen für alle Partikelsysteme.

Messparameter CLSM	Einheit	B	C	D	E
Anregungswellenlänge	λ_{an} [nm]	532	488	488	488
Emissionswellenlänge	λ_{em} [nm]	540-600	500-580	500-580	500-580
Vergrößerung	[-]	10x	10x	10x	20x
Bildgröße	[μm^2]	3300x3300	1100x1100	1100x1100	550x550
Pixelgröße	[px]	1024x1024	2048x2048	2048x2048	2048x2048
Auflösung	res [μm]	1,07	0,54	0,54	0,27
Abstand der optischen Schnitte	D_{op} [μm]	1,30	1,01	1,01	1,01
Messtiefe	d_o [μm]	500	298	304	134
Numerische Apertur	NA [-]	0,30	0,30	0,30	0,50
Lochblende	LB [AU]	0,50	0,80	0,80	1,00
Brechungsindex	n [-]	1,00	1,00	1,00	1,00
Dicke Fokusebene	f_{FE} [μm]	8,80	9,94	9,94	3,83
Messzeit	t_{CLSM} [h]	0,75	0,50	0,50	0,20

Aus der Messtiefe und dem Abstand der optischen Schnitte lässt sich die Anzahl der optischen Schnitte berechnen. Die numerische Apertur ist objektivabhängig und die Einstellung der Lochblende (AU) bestimmt die Menge an reflektiertem, konfokalem Licht, welches von dem Photomultiplier aufgenommen wird. Die Dicke der optischen Schnitte ist laut Hersteller definiert als:

$$f_{FE} = \sqrt{\left(\frac{\lambda_{em} \cdot n}{NA^2}\right)^2 + \left(LB \cdot n \cdot \sqrt{2} \cdot 1.22 \cdot \frac{\lambda_{em}}{NA^2}\right)^2} \quad (3.13)$$

Für die Berechnungen wird eine Emissionswellenlänge λ_{em} von 580 nm vorgegeben, NA ist abhängig vom gewählten Objektiv, der Brechungsindex (n) ist für das Medium Luft 1,00 und AU ergibt sich aus den Einstellungen der einzelnen Messungen. Wie sich zeigt, sind die Fokusebenen deutlich dicker als die Abstände der einzelnen Ebenen zueinander, das heißt, die

Ebenen überlagern während der Messung um ein Vielfaches. Dadurch werden die Signale der Fluoreszenzfarbstoffe verstärkt, was zu einer besseren Auswertbarkeit derer führt.

3.5 Bildauswertung

Die Bildauswertung umfasst die Aufbereitung sowie automatische Informationsgewinnung aus Bildern und Videos. Um reale Objekte auch virtuell darstellen zu können, werden reale Bilder analysiert und interpretiert, um spezifische Information herauszufiltern. Dafür sind spezielle und Analyseverfahren notwendig, die in diesem Abschnitt erarbeitet werden. Die Hauptaufgabe der hier aufgeführten Bildanalyse besteht darin, die innere Struktur der vermessenen Probe zu extrahieren, um Informationen über die Beschichtungsdicke, Porosität und Homogenität erlangen zu können. Die Basis dieser hier vorgestellten Analysemethoden wurde von Dadkhah (2014) etabliert.

3.5.1 Bildanalyse der μ CT und CLSM Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke und Schichtporosität

3.5.1.1 Einleitende Schritte zur Bildauswertung von μ CT Aufnahmen

Die Bestimmung der Schichtdicke sowie der Schichtporosität erfolgte anhand des rekonstruierten Grauwertvolumenbildes mit der Software MAVI (Version 1.5, Fraunhofer Institute for Technical and Industrial Mathematics, Kaiserslautern). Als erstes wurde das rekonstruierte Volumenbild so zugeschnitten, dass zwar das gesamte Partikel, aber so wenig Umgebung wie möglich im Datensatz verblieb. Die Analyse von Grauwertbildern war aufgrund von Umgebungsruschen oft schwierig. Eine Binarisierung ermöglichte dabei eine Umwandlung von Grauwerten in eine Schwarz-Weiß Darstellung. Die einfachste Methode war es, ein Bild mit einer konstanten Schwelle zu binarisieren, d.h. alle Werte, die größer als ein bestimmter Schwellenwert sind in Weiß zu verwandeln, alle Werte, die unterhalb dieses Wertes liegen, auf schwarz zu setzen. Bei einer ungünstigen Grauwertverteilung des Bildes können dadurch für die Auswertung wichtige Informationen verloren gehen. Da für die hier untersuchten Objekte die Beschichtung vom Kernpartikel getrennt dargestellt werden sollte, wurde auf eine Schwellenwertbestimmung mittels modifizierten Histogramms zurückgegriffen. Das bedeutet, zwei Schwellenwerte wurden so eingestellt, dass die Grauwerte der Umgebung und des Primärpartikels schwarz gesetzt werden. Um sicherzustellen, dass die richtige Dicke und alle eingeschlossenen Poren der nun weiß dargestellten Schicht bestehen blieben, wurde das zu bearbeitende Schwarz-Weiß-Bild ständig mit dem originalen Grauwertbild verglichen. Anhand des binarisierten Bildes konnte dann die Beschichtung analysiert werden. Mit der Festlegung, dass sich in dem binarisierten Volumenbild nur noch ein einziges Objekt befand, konnte störendes Umgebungsruschen vollständig eliminiert werden.

3.5.1.2 Analyse der Schichtporosität

Zur Ermittlung der Schichtporosität mittels μ CT wurde im nächsten Schritt das Volumen der porösen Struktur der Schicht (V_s) ermittelt. In Abbildung 3.9, links, ist die Hälfte einer durch Binarisierung separierten Beschichtung dreidimensional dargestellt. Die Vergrößerung in Abbildung 3.9, a) zeigt deutlich die poröse Struktur der Schicht. Mittels der „Closing“-Operation wurden alle Lücken und Hohlräume innerhalb der Schicht mit weißen Voxeln aufgefüllt und demnach geschlossen (Sondej et al., 2015). Es entstand demzufolge auch ein neues Volumen der Schicht (V_{close}), (Abbildung 3.10, b)). Unter Anwendung der Gleichung (3.1) ließ sich die Porosität der Schicht ermitteln. Die Bestimmung der Porosität mittels CLSM wurde vernachlässigt und nur mittels μ CT durchgeführt.

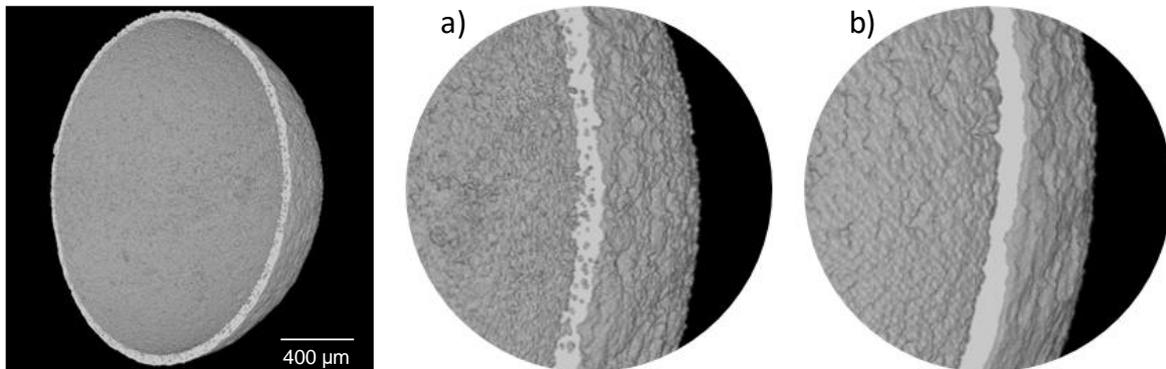


Abbildung 3.9. Dreidimensionale Darstellung der durch Binarisierung separierten Beschichtung mit der Vergrößerung a) zur Verdeutlichung der porösen Struktur; b) zeigt die geschlossene Schicht nach Anwendung des „Closing“-Operators.

3.5.1.3 Analyse der Schichtdicke

Die Bestimmung der Dicke der Beschichtungen aus Daten, die mittels vollständiger μ CT Messungen ermittelt wurden, erfolgte anhand eines einzelnen zweidimensionalen Bildschnittes. Der Bildschnitt wurde so ausgewählt, dass die aufgefüllte Schichtdicke in der äquatorialen Ebene in der x-y-Ansicht dargestellt ist, Abbildung 3.10. In der Auswertesoftware konnte das Volumenbild in drei unterschiedlichen Ansichten angesehen werden, x-y, x-z, y-z. In jeder Ansicht war das Bild über eine bestimmte Anzahl an Schichten dargestellt. Die äquatoriale Ebene befand sich auf genau dem mittleren Schnittbild, wenn das Volumenbild so zugeschnitten wurde, dass dieses mit dem äußersten Rand der Beschichtung abschloss. Jenes Bild wurde mit dem Programm ImageJ (Version 1.49b, National Institute of Health, USA) weiterbearbeitet. Aus den bekannten Bildmaßen wurde der Faktor zur Umrechnung der Pixel in Mikrometer bestimmt.

Die eigentliche Schichtdickenbestimmung erfolgte nach dem „Oval Profile“-Schema: Zunächst wurde ein Kreis definiert, der die gesamte Beschichtung umfasst. Damit wurde für den Kreis und die Beschichtung der gleiche Mittelpunkt angenommen (Abbildung 3.10, roter Kreis). Mit der Funktion „Oval Profile“ wurden 360 Radialen in den Kreis gelegt, welche über den Beschichtungskreisring hinausragten. Für jeden Winkel konnte die Anzahl der weißen Pixel des Kreisringes aufsummiert und direkt in die Schichtdicke umgerechnet werden (Abbildung 3.10, Vergrößerung).

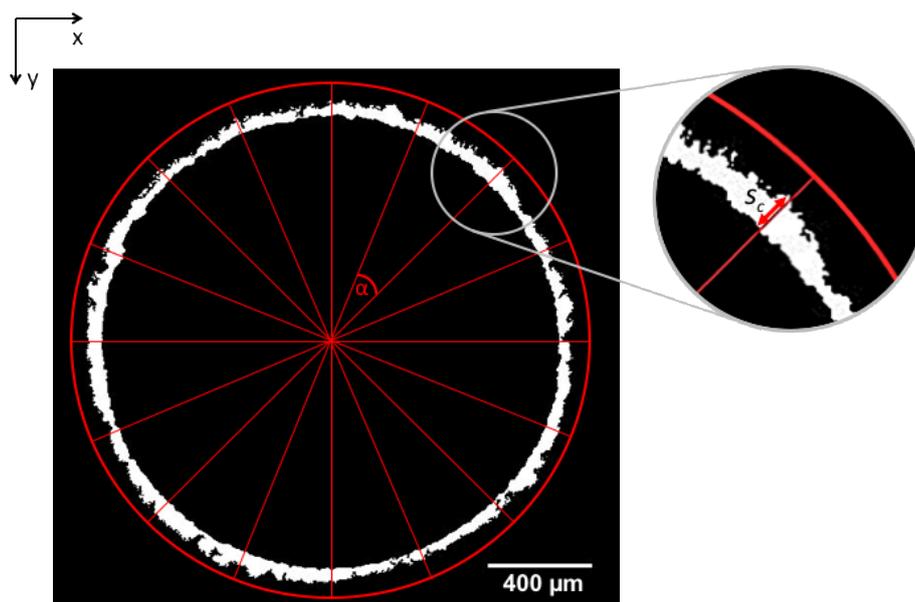


Abbildung 3.10. Original μCT Schnittbild der äquatorialen Ebene des Partikels des Systems A, mit radialen Gitter, mit Vergrößerung der Schicht mit Kennzeichnung der ermittelten Schichtdicke s_c .

Die Grundlage zur Bestimmung der Schichtdicken und Sehnenlängen, die mittels CLSM ermittelt wurden, lieferten die optischen Schnitte mit den Fluoreszenzantworten, die im gleichmäßigen Abstand entlang einer Messtiefe d_0 aufgenommen wurden. Die optischen Schnitte wurden im Programm ImageJ eingelesen und binarisiert. Anschließend erfolgte die Bearbeitung der Bilder nach dem ‚Oval Profile‘-Schema. Wie bereits in Abbildung 3.5 gezeigt, war zu erwarten, dass die Sehnenlängen c_c , die nun hier gemessen wurden, mit zunehmender Messtiefe auf den Wert der Schichtdicke s_c abfielen, sobald die maximale Messtiefe erreicht war.

Die Analyse der Röntgen-Durchlichtbilder zur Schichtdickenbestimmung erfolgte auf manuelle Weise. Das Durchlichtbild wurde im Programm ImageJ geladen und mit den bekannten Bildmaßen der Faktor zur Umrechnung der Pixel in Mikrometer bestimmt. Die Binarisierung des Grauwertbildes zur Separierung der Schicht erwies sich mit dem Programm ImageJ als sehr aufwendig, daher wurde ein virtuelles radiales Gitter auf das Durchlichtbild gelegt und die Schichtdicke, wie in Abbildung 3.11 gezeigt, manuell bestimmt.

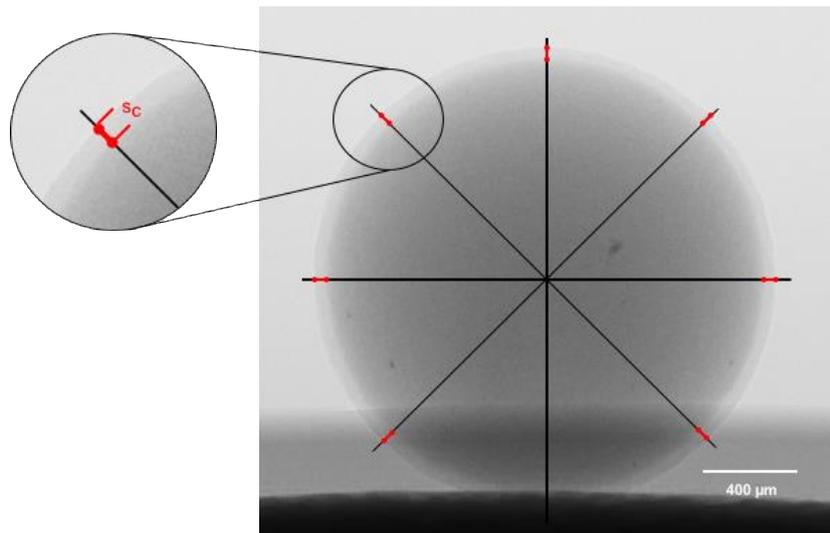


Abbildung 3.11. Röntgen-Durchlichtbild eines beschichteten Partikels mit radialem Gitter und skizzierter Darstellung der manuellen Schichtdickenbestimmung.

3.5.1.4 Analyse von Sehnenlängen

Die Auswertung der Sehnenlängen entstand auf dem gleichen Weg der Schichtdickenbestimmung mittels der „Oval Profile“-Methode, allerdings nicht nur für das Bild, welches die äquatoriale Ebene zeigte, sondern für alle Bildschnitte eines Stacks, die entlang einer Messtiefe d_o den gleichen Abstand zu einander hatten, siehe Abbildung 3.12. Mit zunehmender Tiefe näherten sich die Sehnenlängen dem Wert der Schichtdicke an.

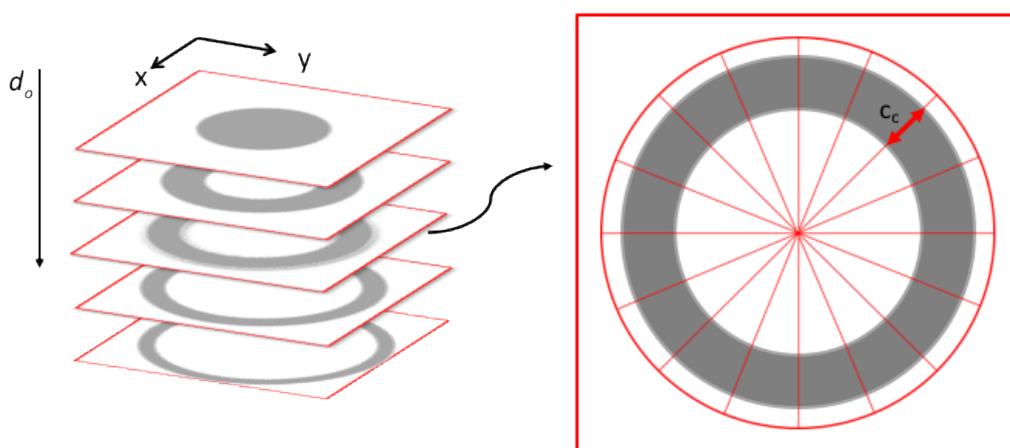


Abbildung 3.12. Skizzenhafte Darstellung eines Stacks aus Bildschnitten zur Bestimmung der Sehnenlängen.

3.6 Charakterisierung der Schichteigenschaften mittels μ CT

Die Ergebnisse der mittels μ CT vermessenen beschichteten Partikel werden in diesem Abschnitt hinsichtlich ihrer Homogenität, mittleren Schichtdicke und Schichtporosität ausgewertet und mit den theoretischen Werten verglichen. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die Parameter der μ CT Messung und auch die Materialien der beschichteten Partikel auf die jeweiligen Ergebnisse nehmen, wie die Messzeit der Analysen bei gleichbleibender Qualität der Bilder reduziert werden kann und ob die theoretische Berechnungsmethode zur Bestimmung der Schichtdicke mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt.

3.6.1 Charakterisierung von Partikel A in Abhängigkeit der Messparameter

Wie bereits erwähnt, liefern μ -CT-Messungen eine Vielzahl von Informationen sowohl über die innere Struktur der Primärpartikel als auch über die der Beschichtung. Zur Beurteilung der Qualität der erhaltenen Bilder wurde eine Reihe von μ -CT-Messungen an ein und demselben beschichteten Partikel der Versuchsreihe A mit variierten Messeinstellungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Schichtdicken- und Schichtporositätsbestimmung werden hinsichtlich der Messzeit und Bildqualität bewertet.

3.6.1.1 Beurteilung der Schichthomogenität von Partikel A

Die Volumenbilder, die aus den Messungen A1.1, A2.1, A3.1 und A4.1 hervorgehen, unterscheiden sich dahingehend von den Messungen A1.2, A2.2, A3.2 und A4.2, dass für die Erstellung der Volumenbilder pro Winkelschritt eine einzelne Aufnahme angefertigt wurde. Die verbleibenden Messungen wurden so eingestellt, dass pro Winkelschritt insgesamt vier Aufnahmen erstellt wurden. Die erste Aufnahme wird auf Grund möglicher Partikelbewegungen gelöscht und die verbleibenden drei Aufnahmen werden als gemittelt Bild gespeichert.

Zunächst wird die Gleichmäßigkeit der gebildeten Schicht für die unterschiedlichen Messeinstellungen analysiert. Zu diesem Zweck sind beispielhaft die radialen Verteilungen der lokalen Schichtdicken, die aus den Messungen A3.1 und A3.2 erhalten wurden, in Abbildung 3.13 dargestellt. Einstellungen wie Stromstärke, Stromspannung, Belichtungszeit und Winkelschrittweite wurden konstant gehalten, so dass sich diese Auswertungen nur in der Verwendung des Averaging und Skip unterscheiden. Die vermessenen lokalen Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 43,2 μm bis 54,7 μm , vgl. Abbildung 3.14. Die Messung A3.1 ergab eine mittlere Schichtdicke von 48,5 μm und eine Standardabweichung von 2,28 μm . Aus der Messung A3.2 wurden eine mittlere Schichtdicke von 48,5 μm und eine Standardabweichung von 2,42 μm erhalten. Wie zuvor erwähnt, wurden die Positionen für die Bewertung der Schichtdickenverteilung manuell ausgewählt, entsprechend einer begrenzten Anzahl von Werten auf

der Abszisse von Abbildung 3.13. Es ist kein Hinweis auf eine Korrelation mit den Messwinkeln erkennbar, was bedeutet, dass die Dicke der Beschichtung zufällig über die Winkelposition verteilt ist. Diagramme mit radialen Verteilungen der lokalen Schichtdicke sind für die verbleibenden Messungen im Anhang A.4 hinterlegt.

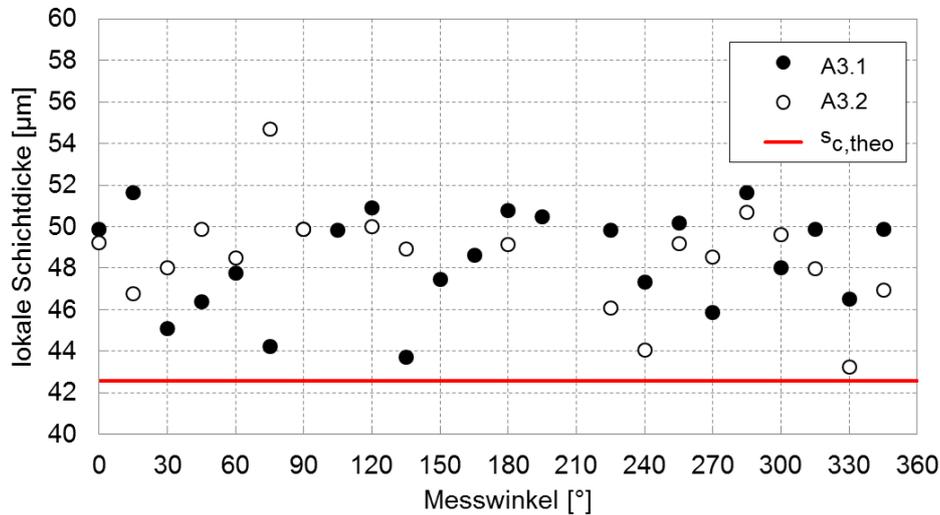


Abbildung 3.13. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A3.1 und A3.2.

Auf Grund der minimalen Anzahl an Aufnahmen für die Messungen A1.1, A2.1, A3.1 und A4.1 ist die Messzeit deutlich niedriger, bzw. sogar nur halb so lang als für die parallelen Messungen, deren Anzahl an Einzelaufnahmen um das Vierfache erhöht ist. Eine weitere Reduzierung der Messzeit ergibt sich durch die Erweiterung der Winkelschrittweite, siehe Tabelle 3.6.

Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung der Versuchsreihe A, die in Tabelle 3.6 aufgelistet sind, zeigen, dass weder die Averaging/Skip Einstellungen, noch die Winkelschrittweite einen großen Einfluss auf die mittlere Schichtdicke und deren Standardabweichung haben. Die Werte liegen zwischen 47,65 µm und 49,05 µm. Die Abweichung des minimalen und maximalen Wertes beträgt lediglich 2,86 %. Die Standardabweichungen der einzelnen mittleren Schichtdicken liegen zwischen 1,77 µm und 3,08 µm. Die Berechnung des Homogenitätsfaktors, der das Verhältnis zwischen der realen zu einer anvisierten nahezu ideal homogenen Beschichtung aufzeigen soll, wurde, wie in Abschnitt 3.3.4 ausführlich beschrieben, mit der Annahme durchgeführt, dass die ideale Standardabweichung der jeweiligen Schicht 0,1 µm betrüge. Es zeigt sich, dass die realen Schichten deutlich von einer vollständigen Homogenität abweichen, auch wenn die Standardabweichungen der mittleren Schichtdicken gering erscheinen.

Abbildung 3.14 zeigt die kumulativen Häufigkeitsverteilungen aller lokalen Schichtdicken für die Messungen A1.1 bis A4.2. Alle Verteilungen ähneln einer Normalverteilung und sind auch untereinander sehr ähnlich. Der Bereich der s_{50} -Werte reicht von 47,0 μm bis 49,8 μm . Der mittlere s_{50} -Wert beträgt 48,5 μm . Das unebene Erscheinungsbild der Kurven beruht auf der zum Teil fehlenden Verfügbarkeit von Messdaten für bestimmte Winkel. Es gibt Regionen in den μ -CT Aufnahmen, in denen das Partikel und Teile des Probenhalters, bzw. der Klebefläche, übereinander liegen und sich die Binarisierung, auf Grund der sehr dicht beieinanderliegenden Grauwerte, stark erschwert, vgl. Abbildung 3.11. Infolgedessen wurden diese Regionen aus den Volumenbildern abgeschnitten.

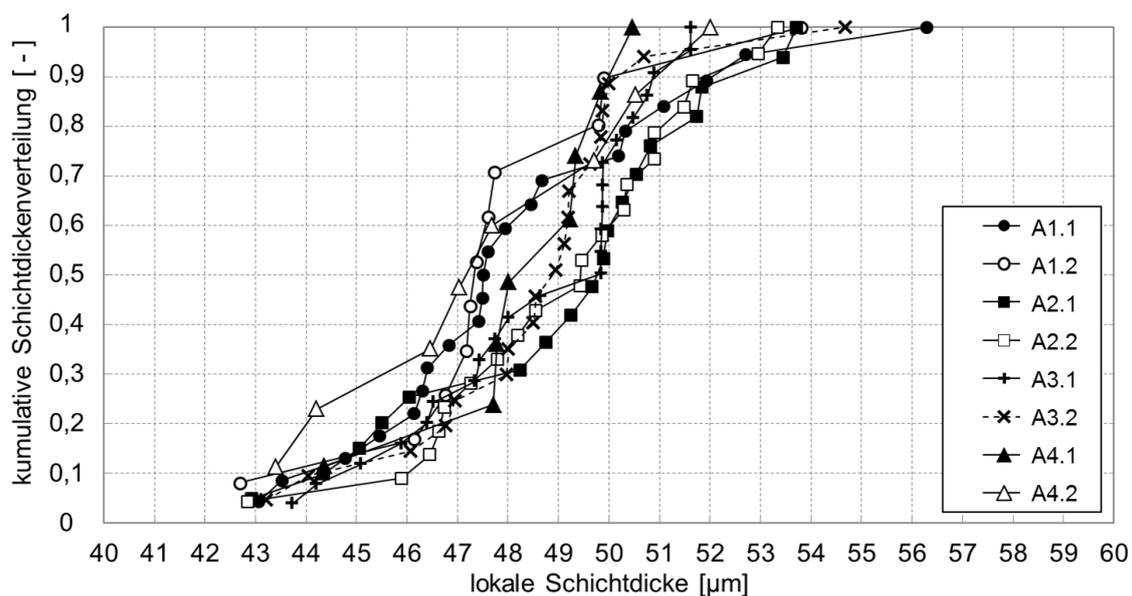


Abbildung 3.14. Kumulative Schichtdickenverteilungen des Partikels der Versuchsreihe A in Abhängigkeit der Messeinstellungen A1.1 bis A4.2.

3.6.1.2 Bewertung der Schichtdicke und -porosität von Partikel A

Die Analyse der Porosität der Beschichtung wurde anhand der binarisierten und mittels „Closing“-Funktion bearbeiteten Volumenbilder und der Gleichung (3.1) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Für die gewählten Messeinstellungen liegen die Werte der Schichtporosität zwischen 0,08 und 0,22. Der niedrigste Wert wird für die Messeinstellungen des Versuches A1.1 erreicht. Es handelt sich dabei um eine Messung die kein Averaging und die geringste Winkelschreite 0,23° enthält. Der höchste Wert wird für den Versuch A4.1 gemessen. Diese μ CT Messung beinhaltet ebenfalls kein Averaging, weist aber die größte Winkelschrittweite von 0,9° auf. Tendenziell steigt der Wert der Schichtporosität mit Zunahme der Winkelschrittweite. Das Averaging weist keinen Einfluss auf die Porosität auf.

Tabelle 3.5. Ermittelte Volumina der mittels μ CT untersuchten Beschichtung zur Bestimmung der Schichtporosität ϵ_c .

Einzel- versuch	V_{bin} [$\cdot 10^{-10} \text{ m}^3$]	V_{close} [$\cdot 10^{-10} \text{ m}^3$]	ϵ_c [-]
A1.1	2,83	3,08	0,08
A1.2	3,04	3,59	0,15
A2.1	2,36	2,84	0,17
A2.2	2,45	2,78	0,12
A3.1	2,57	3,03	0,15
A3.2	2,43	2,94	0,18
A4.1	1,80	2,32	0,22
A4.2	1,75	2,17	0,19

Die theoretische Schichtdicke wird mit Hilfe der bekannten Massen der Primärpartikel und der im Beschichtungsprozess aufgedüsten Trockenmasse des Beschichtungsmaterials bestimmt. Unter Verwendung der Gleichung (3.3) wird neben den Massen und den Feststoffdichten auch die zu erwartende Schichtporosität berücksichtigt. Ohne die Berücksichtigung der Porosität läge die theoretische Schichtdicke bei 36.01 μm . Wird $s_{c,\text{theo}}$ mit dem Mittelwert der in Tabelle 3.5 aufgeführten Schichtporositäten berechnet ($\epsilon_c = 0,16$), beträgt $s_{c,\text{theo}}$ für die Partikel dieser Versuchsreihe 42,59 μm .

In Tabelle 3.6 sind neben der mittleren Schichtdicken s auch die Verhältnisse der theoretischen zur mittleren Schichtdicke aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass für alle Einzelversuche bzw. alle Messeinstellungen der μ CT Messung die mittleren Schichtdicken deutlich über dem theoretisch ermittelten Wert liegen. Die Gründe für diese Abweichungen liegen in den Annahmen die für die theoretische Bestimmung getroffen werden. Das Primärpartikel hat demzufolge einen Radius von genau 900 μm und ist ideal sphärisch. Weicht der Radius des vermessenen Partikels ab und ist die reale Schichtporosität höher als die angenommene $\epsilon_c = 0,16$, erhöht sich auch automatisch die Schichtdicke.

In Sondej et al. (2015) wurde für die Schichtdickenanalyse desselben Partikels eine theoretische Schichtdicke von 47,6 μm bestimmt. Dieser Wert passt sehr gut zu den experimentell ermittelten Schichtdickenwerten, geht aber aus einer fehlerhaft bestimmten Feststoffdichte des Beschichtungsmaterials hervor, in der zweifach die Schichtporosität berücksichtigt wurde.

Tabelle 3.6. Zusammenfassung der mittleren Schichtdicken mit Standardabweichung, Homogenitätsfaktor und das Verhältnis der theoretischen zur mittleren Schichtdicke, sowie die Messzeit der jeweiligen Einzelversuche.

Einzel- versuch	s_c [μm]	σ_s [μm]	ω_s [%]	$s_{c,theo}/s_c$ [-]	t_{CT} [hh:mm]
A1.1	48,10	3,08	3,25	0,89	01:45
A1.2	47,84	2,62	3,82	0,89	03:30
A2.1	49,00	3,01	3,32	0,87	01:20
A2.2	49,05	2,54	3,93	0,87	02:40
A3.1	48,51	2,28	4,39	0,88	00:55
A3.2	48,49	2,42	4,13	0,88	01:44
A4.1	48,34	1,77	5,64	0,88	00:25
A4.2	47,65	2,83	3,53	0,89	00:53

3.6.1.3 Vergleich Durchlichtbild und μCT Messung zur Bestimmung der Schichtdicke von Partikel A

Das bisher beschriebene Messverfahren ist komplex und sehr zeitaufwendig. In diesem Abschnitt soll mit Hilfe der Einzelversuche A5.1, A5.2 und A5.3 gezeigt werden, wie die Messzeit und die Komplexität der Schichtdickenbestimmung erheblich reduziert werden können. Motiviert wurde dies durch die Ergebnisse für die mittlere Schichtdicke der Einzelversuche A1.2 und A4.2 (Tabelle 3.6), die nahezu gleich waren, während die Messung von A1.2 dreieinhalb Stunden dauerte, A4.2 jedoch aufgrund der größeren Winkelschrittweite weniger als eine Stunde.

Es wurde der folgende Extremfall betrachtet: Ein weiteres zufällig aus dem Wirbelschichtbeschichtungsversuch A ausgewähltes Partikel, welches nicht dem Partikel entsprach, das für die Versuche A1.1 bis A4.2 Verwendung fand, wurde erneut im μCT untersucht. Mit den konstanten Parametern, die in Tabelle 3.2 für die Versuchsreihe A hinterlegt sind, konnte anstelle einer vollständigen μCT Messung ein einzelnes Röntgenbild des fixierten Partikels ohne Rotation der Probe aufgenommen werden. Die Bestimmung der Beschichtungsdicke fand auf Basis dieses entstandenen Röntgenbildes, nach dem in Abschnitt 3.5.1.3 beschriebenen Prinzip statt. Die Beschichtung konnte aufgrund der unterschiedlichen Dichten und des Röntgenabsorptionsverhaltens der Materialien leicht vom Kernpartikel unterschieden werden. Die Schichtdicke wurde dann an acht verschiedenen Stellen ausgewertet, die gleichmäßig entlang des Beschichtungsumfanges verteilt waren.

Die anhand des Röntgenbildes manuell analysierte mittlere Schichtdicke betrug $44,5 \mu\text{m}$. Die Zeit, die erforderlich war, um das Bild zu erhalten (einschließlich der Einstellung von Helligkeit und Kontrast), betrug ungefähr zwei Minuten, Tabelle 3.7. Um zu beurteilen, ob dieser Extrem-

fall genaue Informationen über die durchschnittliche Schichtdicke liefert, wurden zwei vollständige μ -CT-Messungen mit unterschiedlichen Winkelschrittweiten, aber ansonsten identischen Messeinstellungsparametern für dasselbe Partikel durchgeführt. Die resultierenden Volumenbilder wurden hinsichtlich der Ermittlung der Schichtdicke auf die gleiche Weise wie für die Messungen A1.1 bis A4.2 ausgewertet. Abbildung 3.15 zeigt die Verteilung der lokalen Schichtdicken sowohl für das ausgewertete Röntgenbild A5.1 als auch für die ausgewerteten Volumenbilder der Messungen A5.2 und A5.3. In Tabelle 3.7 sind die gemessenen mittleren Schichtdicken für alle drei Einzelversuche dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schichtdickenwerte sehr ähnlich zu einander sind.

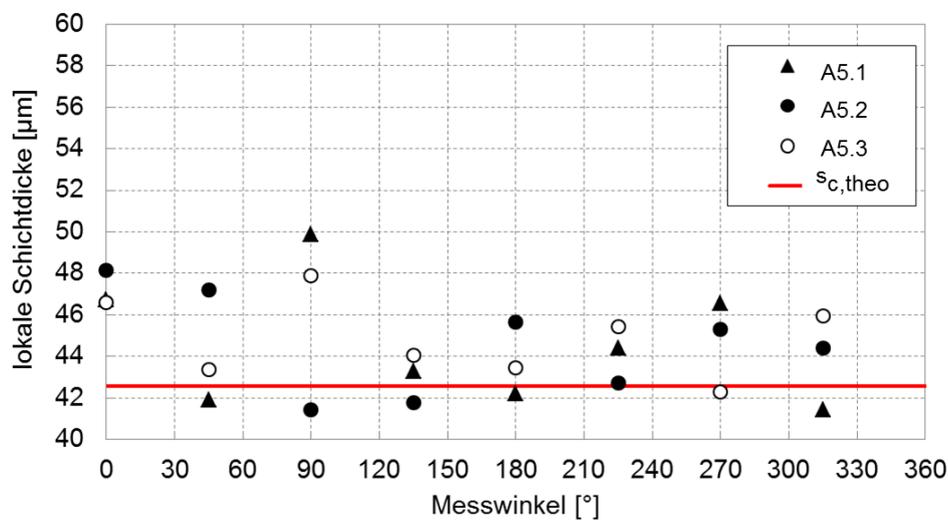


Abbildung 3.15. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A5.1, A5.2 und A5.3.

Dieses vermessene Partikel weist, wie in Tabelle 3.7 aufgeführt, eine etwas geringere mittlere Schichtdicke auf. Daher ist das Verhältnis zwischen $s_{c,theo}$ und \bar{s}_c deutlich höher als für die Einzelversuche A1.1 bis A4.2. Der Faktor ω_s zeigt eine ebenso geringe Homogenität der Beschichtung wie für die vorhergehenden Einzelversuche an. Die lokalen Schichtdicken weichen auch für dieses Partikel voneinander ab und haben eine relativ hohe Standardabweichung. Die Messzeit variiert erheblich mit der Anzahl der Drehschritte. Mit zunehmender Anzahl von Rotationsschritten, erhöht sich die erforderliche Messzeit, in diesem Fall von zwei Minuten auf fast zwei Stunden, Tabelle 3.7. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ermittlung der mittleren Schichtdicke anhand eines einzelnen Röntgenbildes schnell und unkompliziert und im Vergleich zu einer vollwertigen μ -CT-Messung ebenfalls recht genau ist, bzw. sich die Ergebnisse sehr ähneln. Allerdings ist zu erwähnen, dass das einzelne Röntgenbild zu verrauscht

erscheint, bzw. die Grauwerte innerhalb der Beschichtung zu ähnlich sind, um daraus die Porosität der Schicht zu bestimmen.

Tabelle 3.7. Zusammenfassung der mittleren Schichtdicken mit Standard-abweichung, Homogenitätsfaktor und das Verhältnis der theoretischen zur mittleren Schichtdicke, sowie die Messzeit der jeweiligen Einzelversuche.

Einzel- versuch	s_c [μm]	σ_s [μm]	ω_s [%]	$s_{c,theo}/s_c$ [-]	t_{Mess} [hh:mm]
A5.1	44,55	2,75	3,63	0,96	00:02
A5.2	44,58	2,31	4,34	0,96	01:45
A5.3	44,88	1,77	5,65	0,95	00:25

3.6.1.4 Bestimmung der interpartikulären Schichtdickenverteilung einer Partikelpopulation A

Die Möglichkeit, durch Auswertung eines einzelnen Röntgenbildes eine schnelle und zuverlässige Ermittlung der mittleren Schichtdicke eines Partikels zu erhalten, erlaubt eine Untersuchung der Verteilung der mittleren Dicke in einer Partikelpopulation. Die Zeitersparnis der Messungen sollte gesteigert werden, indem die Durchstrahlung mehrerer Partikel gleichzeitig erfolgt. In einer weiteren Messreihe werden zwischen sechs und acht Partikel des Beschichtungsversuches A auf eine Pappe geklebt, die an einem Draht befestigt wird. Die Konstruktion wurde auf dem Probenhalter montiert.

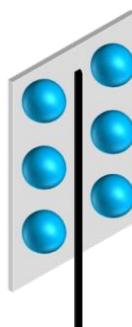


Abbildung 3.16. Schematische Darstellung der Konstruktion eines Probenhalters für mehrere Partikel.

Insgesamt wurden auf diese Weise 100 Partikel vermessen. Jedes angefertigte Röntgenbild zeigt sechs oder acht einzelne Partikel. Die Bestimmung der lokalen bzw. der mittleren

Schichtdicken erfolgte für jedes abgelichtete Partikel einzeln, wie bereits in Abschnitt 3.6.1.3 beschrieben.

Die kumulative Häufigkeitsverteilung der mittleren Schichtdicke der Partikelpopulation ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Alle erhaltenen Schichtdickenwerte lagen im Bereich von 39,6 μm bis 48,8 μm , mit einer mittleren Schichtdicke von 44,9 μm und einer Standardabweichung von 2,52 μm in der Partikelpopulation. Es wird deutlich, dass die Werte der mittleren Schichtdicken als auch die Standardabweichungen der inter- und intrapartikulären Betrachtung sehr ähnlich sind und die Schichtdickenbestimmung einer Partikelpopulation anhand von Durchlichtbildern eine sehr gute Alternative zu vollständigen μCT Messungen einzelner Partikel darstellt, wenn die Schichtporosität nicht berücksichtigt werden muss.

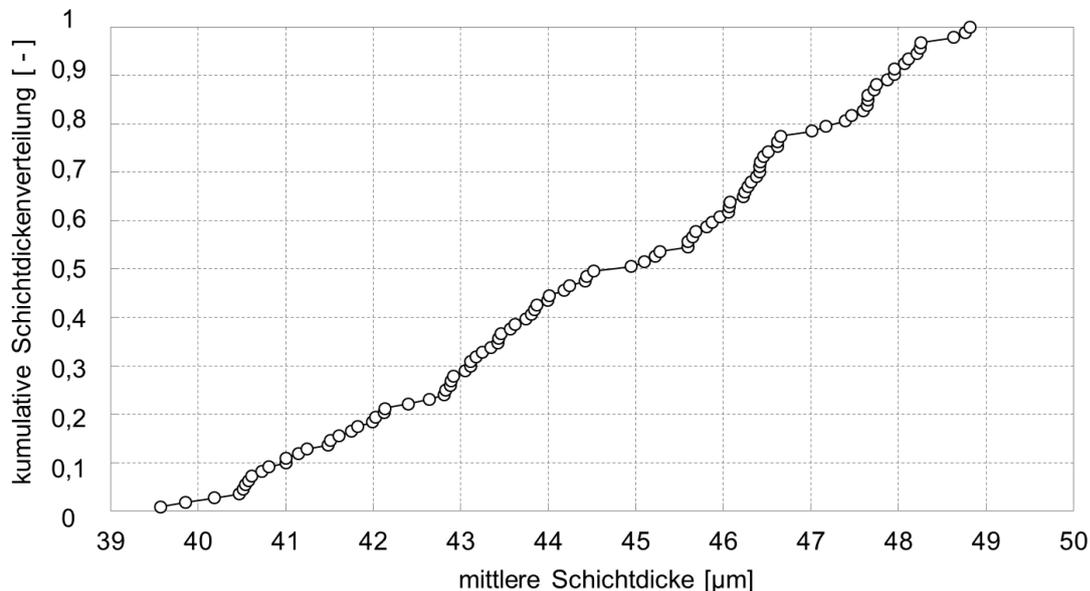


Abbildung 3.17. Kumulative Häufigkeitsverteilung der mittleren Schichtdicken einer Partikelpopulation.

3.6.2 Charakterisierung der Partikel B bis E in Abhängigkeit der verwendeten Beschichtungsmaterialien

Im zweiten Teil des Abschnitts zur Charakterisierung beschichteter Partikel mittels μCT werden Partikel mit unterschiedlichen Primärpartikel- als auch Beschichtungsmaterialien bezüglich der Homogenität, Schichtdicke und Porosität untersucht und verglichen.

3.6.2.1 Beurteilung der Schichthomogenität der Partikel B bis E

Die μ -CT-Messungen liefern eine Vielzahl von Informationen über die innere Struktur vom Primärpartikel und dessen Beschichtung. Zur Beurteilung der Qualität wird zunächst die Homogenität der aufgetragenen Schicht analysiert. Hierzu wurde, wie bereits in Abschnitt 3.5.1 definiert, die Schichtdickenmessung mittels „Oval Profile“ Prinzip durchgeführt. Die Ergebnisse, die hier präsentiert werden, beruhen auf der Analyse eines einzelnen Partikels des jeweiligen Partikelsystems.

In der Abbildung 3.18 sind für die Partikel B bis E die lokalen Schichtdicken über die Winkelschritte aufgetragen. Insgesamt wurden die jeweiligen Schichtdicken an 360 Stellen gemessen. Für das Partikel B (NaB auf γ -Al₂O₃) ergibt sich eine mittlere lokale Schichtdicke von 26,06 μ m mit einer Standardabweichung von 6,44 μ m (Tabelle 3.8). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Werte der lokalen Schichtdicke stark streuen. Der Bereich der gemessenen Werte liegt zwischen 11 und 43 μ m. Die Beschichtung ist mit $\omega_s = 1,55$ % stark inhomogen. Dies ist auf die gewählten Prozessbedingungen in der Wirbelschicht und auf die kristalline Struktur des NaB zurückzuführen, welches dazu neigt, sich porös auszubilden.

Die mittlere lokale Schichtdicke des Partikels C (Abbildung 3.18, oben rechts), bestehend aus einem porösen γ -Al₂O₃ Primärpartikel und filmbildender Schellackbeschichtung, ist mit 27,98 μ m ähnlich der Schichtdicke des Partikelsystems B. Die Standardabweichung liegt aber bei nur 3,92 μ m. Die Schwankungen zwischen der kleinsten und größten lokalen Dicken sind deutlich kleiner (18 bis 38 μ m). Da Schellack ein filmbildendes Material ist, ist ein anderes Trocknungsverhalten der Beschichtungslösung auf der Partikeloberfläche zu erwarten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Beschichtung zwar porenfrei vorliegt, aber der Homogenitätsfaktor von 2,55 % zeigt, dass für den filmbildenden Schellack keine homogene Verteilung vorausgesetzt werden kann, Tabelle 3.8.

Abbildung 3.18, unten links, zeigt die Schichtdicke des Partikels D, welches aus einem mit Schellack beschichteten Glaspartikel besteht. Die mittlere Schichtdicke liegt bei 30,19 μ m mit einer Standardabweichung von 3,55 μ m. Die Werte ähneln denen des Partikelsystems C, obwohl das Primärpartikel aus nicht porösem Glas besteht. Die Homogenität dieser Beschichtung wird hier mit 2,82 % bewertet, Tabelle 3.8.

Für Partikel E, bestehend aus einem Glasprimärpartikel und einer NaB-HPMC-Beschichtung, zeigt sich ein Mittelwert von 12,42 μ m und eine für diese geringe Dicke hohe Standardabweichung von 4,62 μ m (Abbildung 3.18, unten rechts). Das HPMC, welches in dieser Verbindung als Binder fungiert, verbessert demzufolge nicht die Verteilung der Beschichtung auf dem Primärpartikel ($\omega_s = 2,16$ %). Die Messwerte liegen zwischen 4 und 21 μ m. Die Verteilung der Lösung auf dem Partikel erfolgte nicht so gleichmäßig wie erwartet, was zum einen auf eine

nicht ideale Sphärizität der Primärpartikel oder auf die Ausbildung von Poren in der Schicht zurückzuführen ist. Wie zu erwarten war, zeigt sich die beste Schichthomogenität für schellackbeschichtete Partikel.

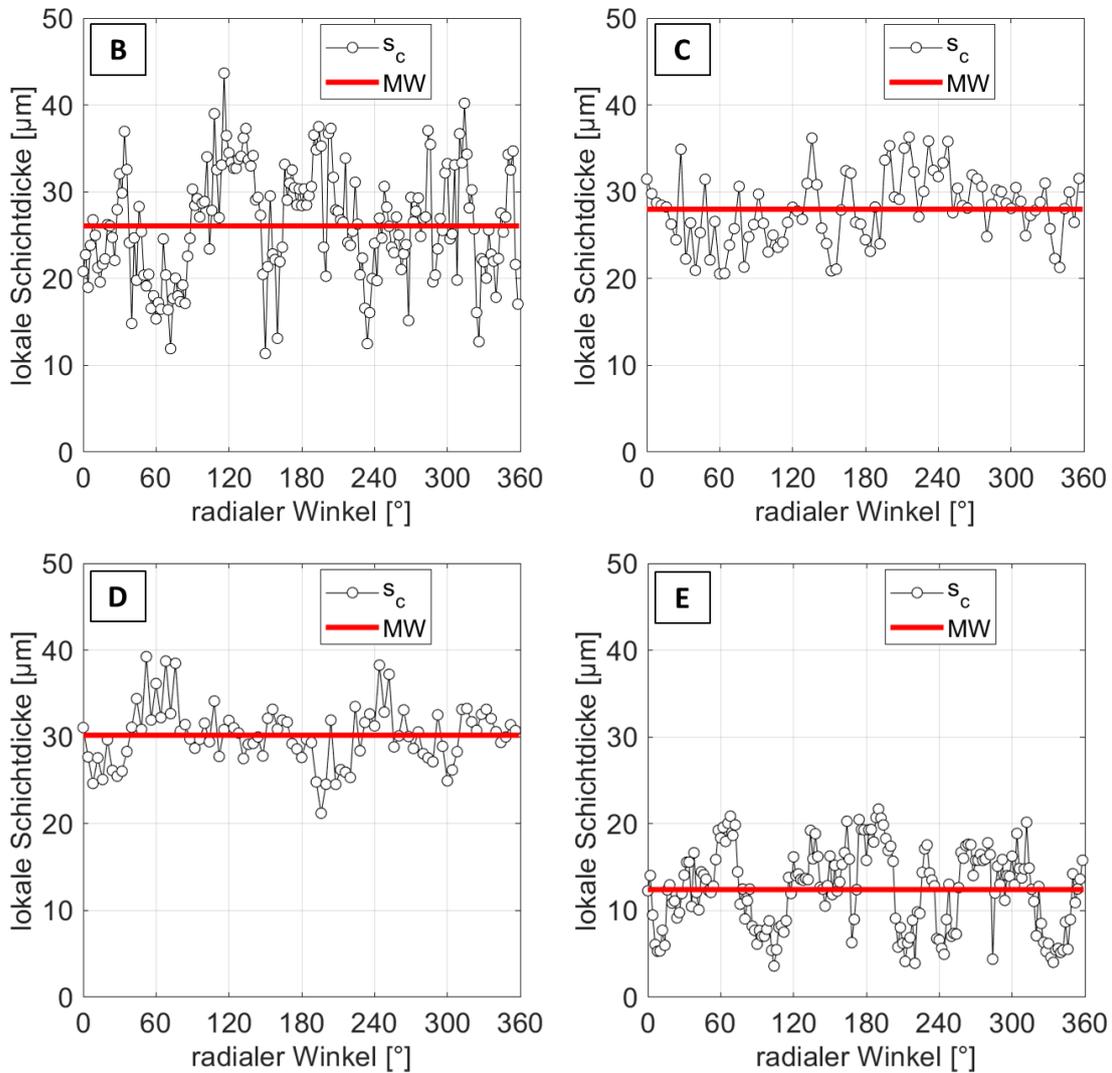


Abbildung 3.18. Auswertung der Schichthomogenität der Partikelsysteme B, C, D und E, basierend auf den lokalen Schichtdicken, die mit den μCT Schnittbildern (äquatoriale Ebene) bestimmt wurden.

3.6.2.2 Bewertung der Schichtdicke und -porosität der Partikel B bis E

Die Porosität der Beschichtung wurde genau wie in Abschnitt 3.6.1.2 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.8 dargestellt.

Das mit NaB beschichtete $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel B weist mit 31% die größte Schichtporosität auf. Schellack bildet auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Partikel C) als auch auf Glas (Partikel D) eine Beschichtung aus, der keine Porosität nachgewiesen werden kann. Die Glaspartikel, die mit einer Mischung aus NaB und HPMC (Partikel E) beschichtet wurden, weisen eine Porosität von 10% auf. Dies lässt

im Vergleich zu Partikel B deuten, dass die Zugabe des Binders HPMC die poröse Ausbildung des NaB reduziert, aber nicht zu einer homogeneren Beschichtungsverteilung führt.

Der Berechnung der theoretischen Schichtdicke $s_{c,theo}$ nach Gleichung (3.3) liegt die Massenbilanz der Beschichtung zu Grunde. Die ermittelten Werte aller vier Partikel, die sich unter Berücksichtigung der Prozesszeit und der Masse der eingedüsten Lösung ergeben, sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Die theoretischen Schichtdicken zeigen die in Gleichung (3.3) enthaltenen starken Abhängigkeiten vom Radius des Primärpartikels, von der Schichtporosität und auch von der Dichte der Partikel- und Beschichtungsmaterialien.

Vergleicht man die theoretisch berechneten Schichtdickenwerte ($s_{c,theo}$) mit den gemessenen mittleren Schichtdicken s_c , die sich aus der Bildanalyse ergeben, sind für alle vier Partikelsysteme nahezu identische Werte zu erkennen, Tabelle 3.8. Die theoretischen Werte liegen immer im Bereich der Standardabweichung der mittleren Dicken.

Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse von Partikel C und D fällt auf, dass für die Beschichtung von Partikel C die doppelte Menge an Beschichtungslösung verwendet wurde (Tabelle 3.1) und dennoch die Schichtdicken bei ähnlichem Durchmesser des Primärpartikel nur gering voneinander abweichen. Bei Betrachtung der Gleichung zur Bestimmung der theoretischen Schichtdicke zeigt sich der starke Einfluss der Feststoffdichten der Primärpartikel und auch der Porosität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf die Schichtdicken. Der Schellack bleibt nicht wie bei den Glaspartikeln nur auf der glatten und porenfreien Oberfläche haften, sondern sickert in die Poren der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche ein. Offensichtlich nimmt das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ so viel Lösung auf, dass eine zweifache Menge an gelösten Schellack notwendig ist, um die gleiche Schichtdicke zu gewährleisten.

Tabelle 3.8. Zusammenfassung der mittleren Schichtdicken mit Standardabweichung, Homogenitätsfaktor, theoretische Schichtdicke und das Verhältnis der theoretischen zur mittleren Schichtdicke, sowie die vorgegebene Porosität der Beschichtung.

Versuch	s_c [μm]	σ_s [μm]	ω_s [%]	$s_{c,theo}$ [μm]	$s_{c,theo}/s_c$ [-]	ϵ_c [-]
B	26,06	6,44	1,55	27,72	1,06	0,31
C	27,98	3,92	2,55	26,56	0,95	0,00
D	30,19	3,55	2,82	29,69	0,98	0,00
E	12,42	4,62	2,16	13,10	1,05	0,10

3.7 Komparative Analyse der Schichtdickenbestimmung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Bestimmung der Schichtdicke mittels CLSM vorgestellt und deren Problematiken aufgezeigt. Zum Erhalt des direkten Vergleiches wird jeweils genau dasselbe Partikel für B, C, D und E vermessen, welches in Abschnitt 3.6.2 mit dem μ CT untersucht wurde. Die nun gemessenen Sehnenlängen werden mit den Ergebnissen der μ CT Messungen verglichen und mittels zusätzlicher Rekonstruktionen aufgearbeitet.

3.7.1 Messung der Sehnenlängen der Partikel B bis E mittels CLSM

Für die Messungen wurde jeweils genau dasselbe Partikel verwendet, welches auch mittels μ CT untersucht wurde. Der Unterschied besteht darin, dass für diese Art der Analyse das beschichtete Partikel von oben nach unten, entlang der d_0 -Achse vermessen und die Beschichtung durch den Einsatz des Uranins sichtbar gemacht wird. Gemessen werden sollen Sehnenlängen für unterschiedliche Messtiefen, die mit Hilfe der Gleichung (3.8) in Schichtdicken umgewandelt werden können. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.19 dargestellt. In den Diagrammen sind die gemessenen mittleren Sehnenlängen $s_{c,mess}$ und deren Standardabweichungen sowie die dazu gehörigen errechneten Schichtdickenwerte s_c gegen die Messtiefe aufgetragen. Die Messtiefe läuft maximal bis zur jeweiligen äquatorialen Ebene der untersuchten Partikel oder bis zum maximalen Arbeitsbereich des Gerätes von 500 μ m. Die theoretischen Schichtdicken $s_{c,theo}$ sind farblich rot markiert. Die mittleren Sehnenlängen des Partikels B unterschreiten bereits bei einer Messtiefe von 150 μ m den theoretischen Schichtdickenwert und erreichen nach 500 μ m Werte kleiner 10 μ m. Die aus den Sehnenlängen errechneten Schichtdicken liegen bereits bei sehr geringen Messtiefen unterhalb des theoretischen Wertes und laufen ebenfalls gegen Null. Für die Analyse der Partikel C und D zeigt sich eine analoge Entwicklung der mittleren Sehnenlängen, allerdings wird der theoretische Schichtdickenwert bereits bei einer Messtiefe von ca. 75 μ m unterschritten. Die dazugehörigen Werte der Schichtdicken befinden sich weit unterhalb des theoretischen Wertes. Für Partikel E zeigt sich ein schwer zu erklärender Verlauf der mittleren Sehnenlängen. Diese und die resultierenden Schichtdicken liegen schon bei einer Messtiefe von 16 μ m unterhalb des theoretischen $s_{c,theo}$.

Unabhängig von der Größe der Partikel und vom Beschichtungsmaterial ist offensichtlich, dass die Sehnenlängen, die mit dem CLSM ermittelt werden nicht mit zunehmender Messtiefe gegen den theoretisch ermittelten Schichtdickenwert laufen. Dies lässt darauf schließen, dass die Messungen keine Abbildungen der Sehnenlängen sein können. Somit müssen die konfokalen Aufnahmen kritisch hinterfragt und unter anderen Betrachtungsweisen ausgewertet werden.

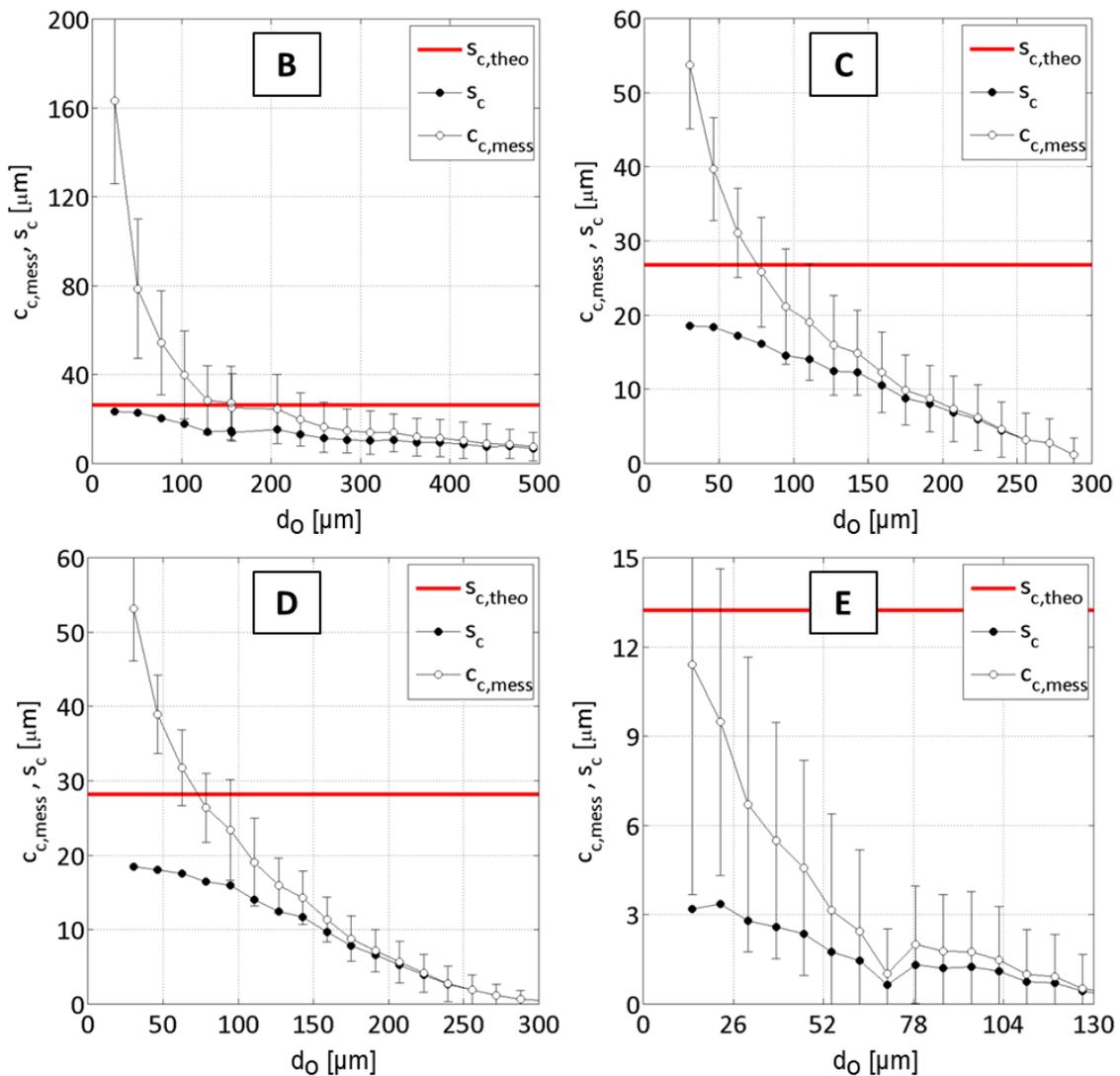


Abbildung 3.19. Auswertung der CLSM Schnittbilder: gemessene Sehnenlängen $c_{c,mess}$ der Partikel von B, C, D und E mit resultierender Schichtdicke s_c nach Gleichung (3.8); die rote Linie entspricht der theoretischen Schichtdicke $s_{c,theo}$, berechnet mit Gleichung (3.3).

Laut Studien von Laksmana et al. (2009) liefern die einzelnen Bilder des aufgenommenen Stacks Abbildungen der Sehnenlänge in Abhängigkeit der Messtiefe. Dies würde bedeuten, dass sobald die Messtiefe die äquatoriale Ebene erreicht, man als Sehnenlänge die eigentliche Schichtdicke erhält. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen allerdings, dass die optisch ermittelten Werte mit zunehmender Messtiefe gegen Null gehen. Hier stellen sich nun die Fragen:

Was wird vom Laserlicht dargestellt und sind die Informationen, die man erhält, wirklich Tiefeninformationen der Beschichtung?

Zur qualitativen Beurteilung der Ergebnisse der Sehnenlängenmessungen mittels CLSM wurde für dasselbe mit NaB beschichtete γ -Al₂O₃ Partikel B das Volumenbild der μ CT Messung zur Hilfe genommen. Das Volumenbild wurde in Schnitte unterteilt, die entlang der z-Achse laufen. Einzelne Schnitte, die einen konstanten Abstand zueinander haben, wurden ausgewählt, um mittels ImageJ die Sehnenlängenvermessung nach dem „Oval Profile“ Prinzip durchzuführen.

Im Diagramm der Abbildung 3.20 sind die Sehnenlängen $c_{c,CT}$ der Schnitte des Partikels B dargestellt, die sich aus der μ CT Messung ergaben. Mit zunehmender Messtiefe laufen die Sehnenlängen nicht gegen Null, sondern erreichen den theoretischen Schichtdickenwert $s_{c,theo}$. Die aus den Sehnenlängen berechneten Schichtdicken s_c korrelieren sehr gut mit dem theoretischen Wert. Abweichungen zwischen den beiden Werten sind der inhomogenen Schichtdickenverteilung geschuldet (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Zum genaueren Vergleich sind in der Tabelle 3.9 die ermittelten mittleren Sehnenlängen der CLSM Messung ($c_{c,mess}$) und die daraus resultierenden Schichtdicken nach Gleichung (3.8), entlang der Messtiefe d_o für Partikel B quantitativ dargestellt. Es fällt auch hier auf, dass die Sehnenlängen der CLSM Messung bereits bei geringen Messtiefen deutlich kleinere Werte annehmen als die Sehnenlängen der μ CT Messung und bereits bei einer Tiefe von 200 μ m unterhalb der theoretischen Dicke liegen und letztendlich gegen Null laufen. Die Ergebnisse der μ CT Messung widersprechen deutlich den Ergebnissen der CLSM Messungen, beweisen aber, dass die Methode zur Auswertung der Sehnenlängen grundlegend richtig ist.

Tabelle 3.9. Gemessene Sehnenlängen der CLSM und μ CT Bilder und berechnete Schichtdicken nach Gleichung (3.8) für Partikel B.

d_o [μm]	CLSM		μ CT	
	$C_{c,\text{mess}}$ [μm]	S_c [μm]	$C_{c,\text{CT}}$ [μm]	S_c [μm]
50	78,65	23,38	-	-
100	39,86	17,63	63,57	49,66
150	27,06	14,78	47,11	53,08
200	24,47	15,29	45,71	54,63
250	16,22	11,25	40,01	56,58
300	13,72	10,28	38,04	46,72
350	11,75	9,36	-	-
400	10,28	8,61	33,98	27,73
450	8,63	7,43	-	-
500	7,38	6,56	29,79	26,34

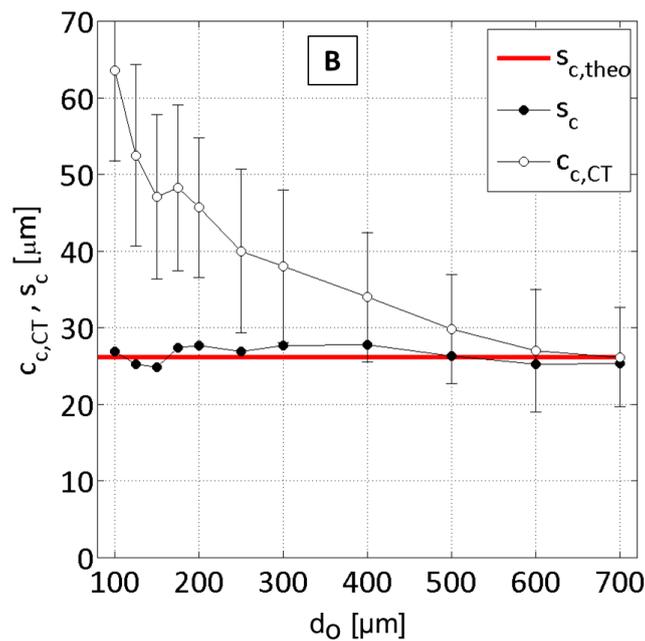


Abbildung 3.20. Auswertung der μ CT Schnittbilder: gemessene Sehnenlängen $c_{c,\text{CT}}$ des Partikels B mit resultierender Schichtdicke s_c nach Gleichung (3.8); die rote Linie entspricht der theoretischen Schichtdicke $s_{c,\text{theo}}$, berechnet mit Gleichung (3.3).

3.7.2 Analyse der Oberflächenprojektionen

Um die Frage zu beantworten, welche Informationen der Beschichtung das CLSM erfasst, werden die Aufnahmen des Fluoreszenz- und des Transmissionskanals des Mikroskops kritisch begutachtet. Im Fluoreszenzkanal wird der Fluoreszenzfarbstoff in der Beschichtung mit dem Laserlicht angeregt. Als Ergebnis erhält man hier die Abbildung des emittierten Lichtes der gewählten Fokusebene. In der linken Spalte der Abbildung 3.21 sind drei einzelne Aufnahmen der fluoreszierenden Beschichtung in drei unterschiedlichen Messtiefen (Fokusebenen) gezeigt, von denen angenommen wird, anhand der Dicken die Sehnenlängen vermessen zu können. Die Kreisringe werden im Durchmesser größer und die Ringdicke nimmt mit zunehmender Messtiefe stark ab. Die zweite Spalte zeigt die Aufnahmen des Transmissionskanals. Hier wird das gesamte Partikel bzw. die Partikeloberfläche beleuchtet. Nur der Teil der Oberfläche, der sich im Fokus befindet, wird scharf dargestellt; der Rest der Partikeloberfläche erscheint unscharf. Auch hier nimmt der Durchmesser des fokussierten Ringes mit zunehmender Messtiefe zu und dessen Dicke ab. Werden beide Kanäle übereinandergelegt (Spalte 3) erkennt man deutlich, dass die Fluoreszenzantworten der Beschichtung genau auf den fokussierten Kreisringen der Oberflächenabbildung liegen.

Diese Information lässt den Rückschluss zu, dass mit den CLSM Fluoreszenzmessungen sehr wenig bis keine Tiefeninformationen der Beschichtung gewonnen werden können, unabhängig von den Beschichtungsmaterialien. Es wird vorwiegend die Oberfläche hochauflösend dargestellt.

Die kreisförmigen Fluoreszenzantworten, die in Abschnitt 3.7.1 beschrieben wurden, sind nachweislich keine Sehnenlängen der Beschichtung, sondern lediglich Projektionen der Oberfläche. Eine Skizze eines Partikels in y-z-Ansicht mit eingefügter Fokusebene ist in Abbildung 3.22 dargestellt.

Die Oberflächenprojektion ist die Differenz der unteren und oberen Länge der Fokusebene. Bei geringen Messtiefen ist die Krümmung des Kreisringes im Verhältnis zur Dicke der Fokusebene sehr groß und die Oberflächenprojektion erscheint sehr breit. Mit zunehmender Messtiefe nehmen die Dicken der Projektionen ab und gehen gegen null, sobald die fokale die äquatoriale Ebene erreicht.

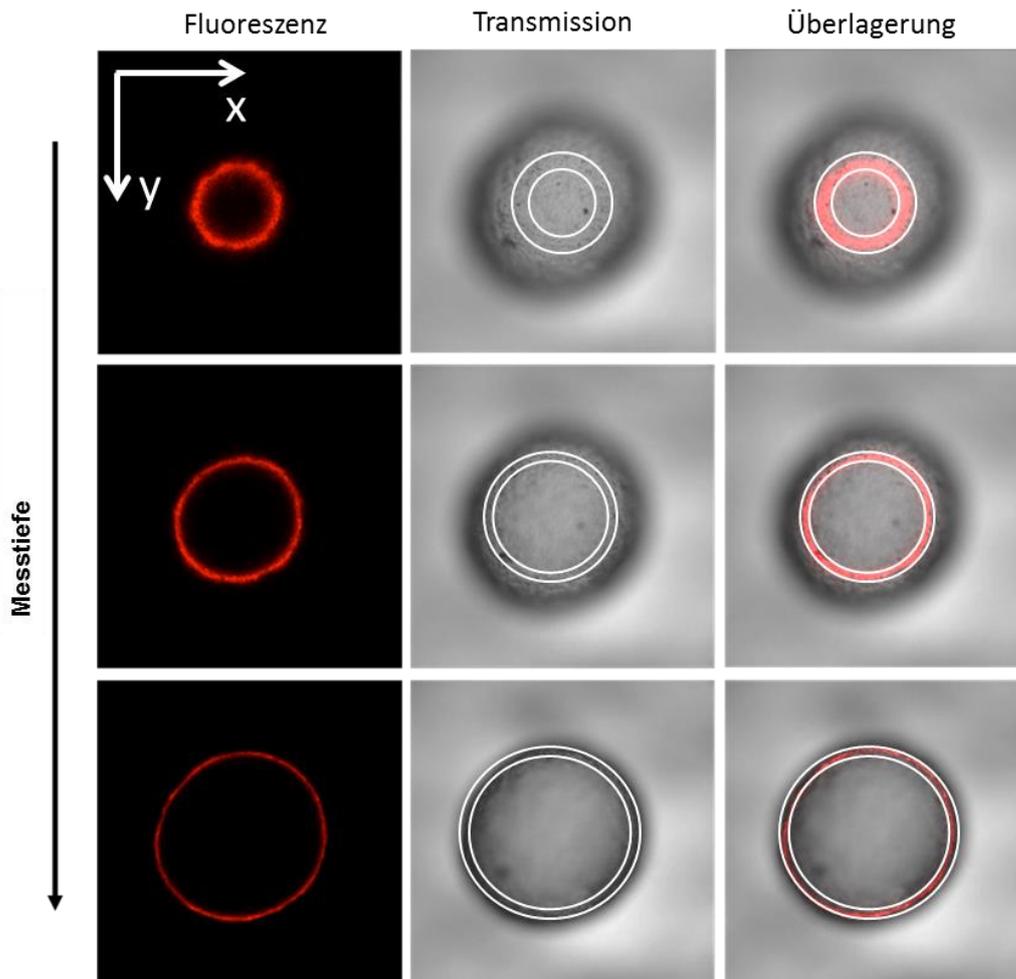


Abbildung 3.21. CLSM Bilder eines Partikels aus dem System D, mit Fluoreszenzlicht (Spalte 1), Transmission (Spalte 2), und Überlagerung beider Kanäle (Spalte 3).

Durch die Betrachtung der Geometrie eines Kreisringes wird deutlich, dass die erhaltenen CLSM-Aufnahmen Projektionen der Beschichtungsoberfläche sind, die von der Partikelgröße, der Messtiefe und der Dicke der Fokusebene abhängig sind. Mit bekannten Werten für den Außenradius des Partikels (r_o) und die Messtiefe (d_o), kann die obere ($I_{H,o}(d_o)$) und untere $I_{L,o}$ ($d_{o,FE} = d_o + f_{FE}$) sichtbare Länge der Fokusebene berechnet werden, vgl. Abbildung 3.22:

$$I_{H,o}(d_o) = \sqrt{2 \cdot r_o \cdot d_o - d_o^2} \quad (3.14)$$

$$I_{L,o}(d_{o,FE}) = \sqrt{2 \cdot r_o \cdot d_{o,FE} - d_{o,FE}^2} \quad (3.15)$$

Wird dann die obere von der unteren Länge subtrahiert, ergibt sich die Länge der Oberflächenprojektion, die fälschlicherweise für die Sehnenlänge gehalten wird:

$$s_{proj} = \frac{l_{L,o}(d_{o,FE}) - l_{H,o}(d_o)}{2} \quad (3.16)$$

Bedingt durch die Krümmung der Partikeloberfläche wird die Differenz von $l_{H,o}(d_o)$ und $l_{L,o}(d_{o,FE})$ mit zunehmender Messtiefe immer geringer, so dass in der Nähe der äquatorialen Ebene s_{proj} gegen Null geht.

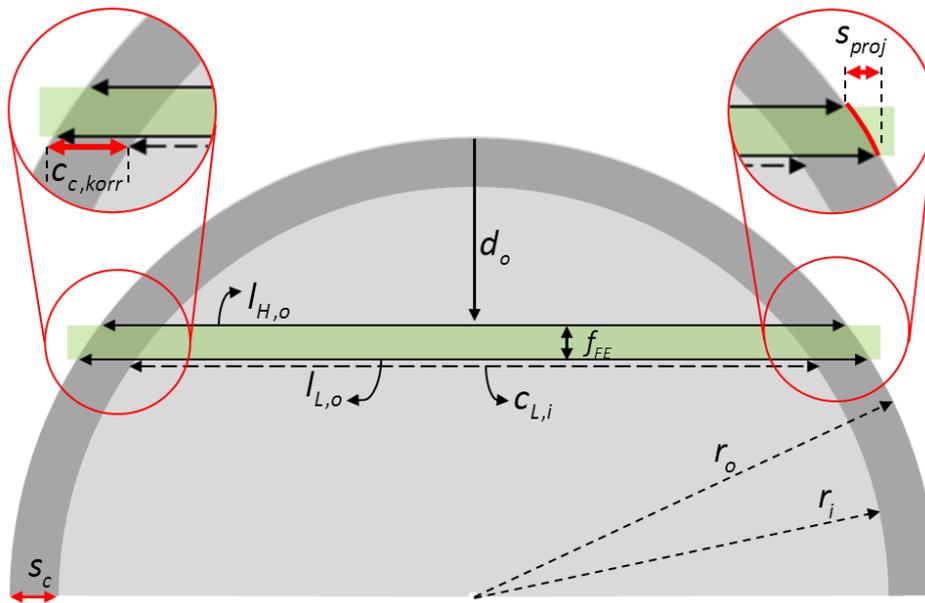


Abbildung 3.22. Prinzip der CLSM Messmethode mit gemessener Oberflächenprojektion s_{proj} und korrigierter Sehnenlänge $c_{c,korr}$.

3.7.3 Rekonstruktion der Sehnenlänge zur Ermittlung der Schichtdicke

Die Erkenntnis, dass unabhängig von der Größe der Partikel und vom Beschichtungsmaterial keine Tiefen-, sondern lediglich hochauflösende Oberflächeninformationen mit dem CLSM vermessen werden, soll allerdings kein Hindernis darstellen, die Schichtdicke der Partikel rekonstruieren zu können. Hierfür ist es notwendig, die fehlenden Tiefeninformationen unter Berücksichtigung einiger Annahmen zu rekonstruieren. Als Basis zur Rekonstruktion der Schichtdicke wird die untere Länge der Fokusebene verwendet. Die Länge $l_{L,o}$ ist bekannt und kann mittels Bildauswertung ausgemessen werden.

Zur Berechnung einer rekonstruierten Sehnenlänge muss die Sehne des innenliegenden Primärpartikels in exakt gleicher Messtiefe bestimmt werden. Diese ergibt sich unter der Annahme, dass das Primärpartikel eine Sphärizität von 1 aufweist, mit der Formel:

$$c_{L,i} = \sqrt{2 \cdot r_i (d_{o,FE} - s_{c,theo}) - (d_{o,FE} - s_{c,theo})^2} \quad (3.17)$$

Die Sehnenlänge ergibt sich dann aus der Differenz zwischen äußerer und innerer Länge:

$$c_{c,korr} = \frac{1}{2} \cdot (l_{L,o} - c_{L,i}) \quad (3.18)$$

Durch Verwendung der korrigierten Sehnenlängen $c_{c,korr}$ und Gleichung (3.8) lassen sich dann rekonstruierte Schichtdicken numerisch bestimmen aus:

$$\left(\sqrt{2(r_i + s_{c,korr}) \cdot d_o - d_o^2} - \sqrt{2 \cdot r_i (d_o - s_{c,korr}) - (d_o - s_{c,korr})^2} \right) - c_{c,korr} = 0 \quad (3.19)$$

In der Abbildung 3.23 sind die korrigierten Sehnen- und Schichtdickenverläufe entlang der Messtiefe für alle vier Partikelsysteme dargestellt. Für Partikel B laufen die korrigierten Sehnenlängen gegen die theoretische Schichtdicke. Die rekonstruierte Schichtdicke läuft nicht mehr gegen Null, sondern schwankt relativ stark um die theoretische Schichtdicke, im Bereich von 20 bis 34 μm , was mit der Annahme eines idealen Primärpartikels und der Inhomogenität der Beschichtungsoberfläche begründet ist.

Die korrigierten Sehnenlängen, die sich für Partikel C ergeben, laufen mit zunehmender Messtiefe gegen den Wert der theoretischen Schichtdicke, verbleiben aber oberhalb dieses Wertes. Die rekonstruierten Schichtdicken befinden sich ebenfalls oberhalb von der theoretischen Schichtdicke im Bereich von 27 bis 40 μm . Für Partikel D liegen die korrigierten Sehnenlängen ab einer Messtiefe von 210 μm leicht unterhalb des theoretischen Wertes. Die rekonstruierten Schichtdicken liegen zwischen 23 und 35 μm . Die Abweichungen zu der theoretischen Schichtdicke sind noch zu erkennen aber sichtlich schwächer als bei Partikel B und C.

Die beste Rekonstruktion wurde für das Partikelsystem E mit dem kleinsten Primärpartikel erreicht. Die Sehnenlängen laufen mit geringen Abweichungen im mittleren Messtiefenbereich gegen die theoretische Schichtdicke. Die resultierenden Schichtdicken zeigen eine gute Kongruenz zum theoretischen Wert. Abweichungen sind auch hier auf die Annahme idealer Sphärizität des Primärpartikels zurückzuführen.

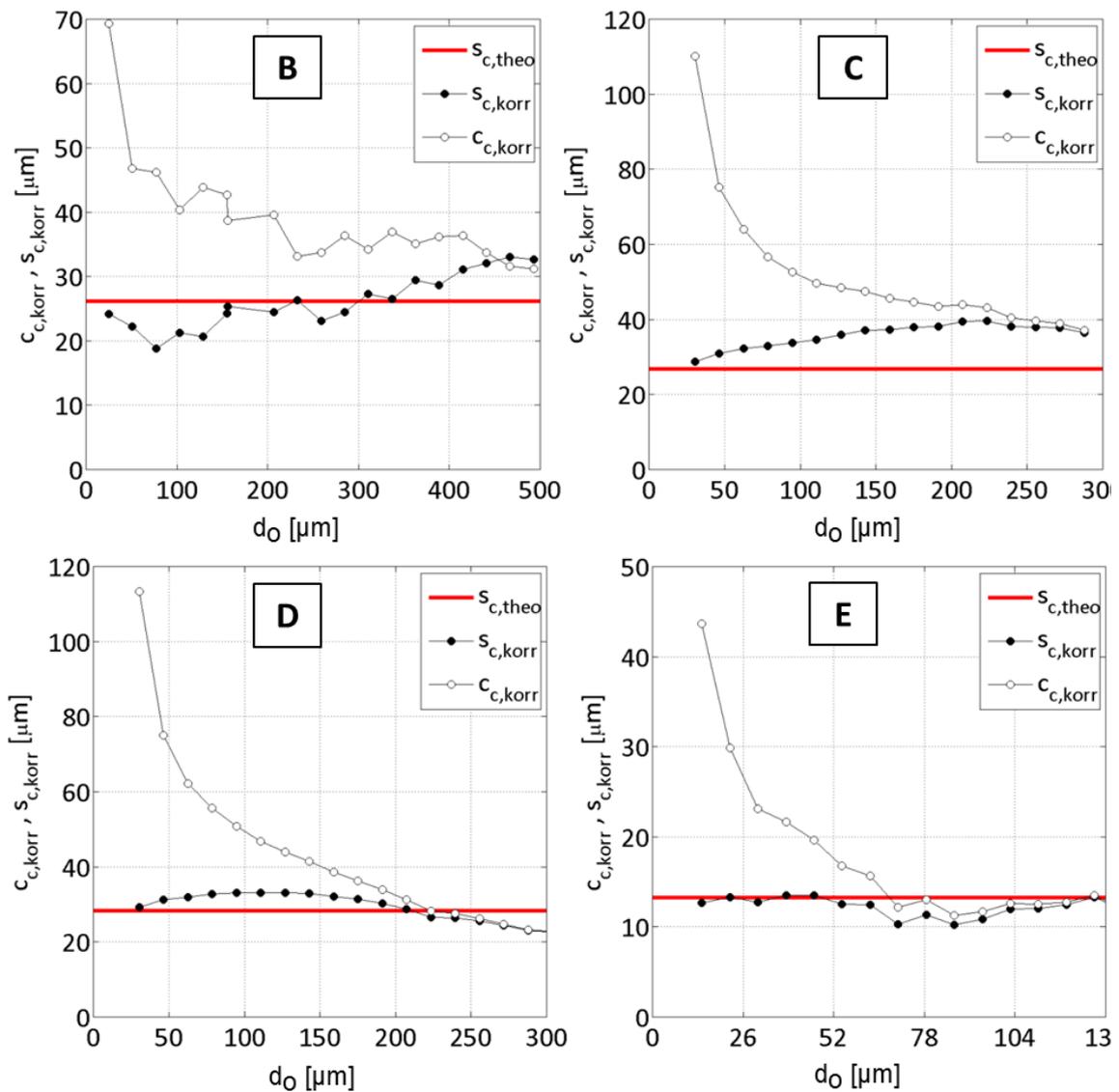


Abbildung 3.23. Auswertung der CLSM Bilder aller vier Partikel mit korrigierten Sehnenlängen nach Gleichung (3.18) und rekonstruierten mittleren Schichtdicken nach Gleichung (3.19).

3.7.4 Diskussion zur Schichtdickenbestimmung mittels CLSM

Mit den Untersuchungen, die in den vorherigen Abschnitten vorgestellt wurden, konnte gezeigt werden, dass die hier verwendete CLSM Messtechnik für Schichtdickenmessungen nur sehr bedingt einsetzbar war. Laut den erhaltenen CLSM Aufnahmen werden Längen der Partikeloberflächenprojektionen mit dem Laser vermessen und es werden lediglich marginal Tiefeninformationen der hier untersuchten Beschichtung gewonnen. Im Kapitel 2 dieser Dissertation wurden aber Arbeiten vorgestellt, die vorbringen, Schichtdicken mit dem CLSM für unterschiedliche Materialien vermessen zu haben. Einige dieser Arbeiten werden in diesem Abschnitt genauer betrachtet und mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen. Weitere

Informationen der Messeinstellungen, Zusammensetzung der Gemische, verwendete Messgeräte, etc. sind tabellarisch in Anhang A.5 aufgeführt.

Zur Analyse von Beschichtungsdefekten großer HPMC/Glyzerin beschichteter Tabletten vermaßen Ruotsalainen et al. (2003) die Oberflächen mittels CLSM. Diese Rauigkeitsanalyse wurde mit zwei weiteren Oberflächenrauigkeitsmessverfahren überprüft, erfolgte aber ohne qualitative Ergebnisse zur Schichtdickenmessung.

Die erste Arbeit die einen Vergleich zwischen der Schichtdickenvermessung mittels CLSM und der theoretisch bestimmten Schichtdicke anstellt, verfassten Depypere et al. (2009). Für diese Studie wurden Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von 204 μm mit einer Mischung aus Natriumcaseinat, Gelatine und dem Farbstoff Rhodamin B beschichtet und mittels CLSM hinsichtlich der Schichtdickenverteilung, sowie der mittleren Schichtdicke vermessen. Nach Aussagen der Autoren wurden Schichtdicken von 2,5 μm bis 5,0 μm in der äquatorialen Ebene der Partikel gemessen. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen wurden die Partikel nur in der äquatorialen Ebene vermessen. Das heißt, es wurde kein Verlauf der Sehnenlängen aufgeführt, noch wurden Vergleichsmessungen mit anderen optischen Messsystemen vorgenommen, die die vorgestellten Ergebnisse bestätigen können. Aus der Arbeitsgruppe folgten keine weiteren Arbeiten, die sich wie angekündigt mit der Schichtdickenbestimmung von nicht-sphärischen und porösen Partikeln befasst.

Laksmana et al. (2009) untersuchten auf Grundlage der Ergebnisse von Depypere et al. (2009) Cellulosepartikel, die eine HPMC Beschichtung aufwiesen. Die verwendeten nicht-sphärischen Primärpartikel hatten Durchmesser zwischen 800 und 1000 μm . Die Autoren geben an, Schichtdicken von ca. 30 μm in der äquatorialen Ebene gemessen zu haben. Fraglich an diesen Angaben ist die Ermittlung der äquatorialen Ebene zur Messung der Schichtdicke der zum Teil sehr unförmigen Partikel. Die Ermittlung dieser Ebene ergibt sich für sphärische Partikel mit dem bekannten Durchmesser des Partikels, für nicht-sphärische Partikel ist die Ermittlung keineswegs trivial und wird in der Veröffentlichung nicht beschrieben. Da die Aufarbeitung von Rohaufnahmen (Kontrastverbesserung, Einstellung der Helligkeit) ein wichtiger Schritt zur Bestimmung der Schichtdicken ist, aber meist manuell erfolgt, treten hier die größten Unterschiede auf. In den Bearbeitungsschritten von Laksmana et al. (2009) wurden Messsignale in die Schicht mit einbezogen, die für andere Anwender als Rauschen angesehen und eher von der eigentlich abgebildeten Schicht ausgeschlossen werden würden. Auch hier wurden keine Vergleiche mit anderen optischen Messmethoden vorgenommen.

Atarés et al. (2012) veröffentlichten ebenfalls auf Basis der Arbeit von Depypere et al. (2009) eine Studie zur Ermittlung der Schichtdicke und Beschichtungsqualität. Hierfür wurden Glaskugeln (Durchmesser 110 μm - 340 μm) verwendet, die mit Natriumcaseinat beschichtet waren. Es wurden Dicken vorgestellt, die auf die gleiche Weise bestimmt wurden, die Depypere

et al. (2009) präsentierten. Der Neuerungswert dieser Arbeit war die Beschreibung der Beschichtungsqualität.

Die neueste Veröffentlichung die sich mit der Schichtdickenvermessung von kleinen Partikeln mittels CLSM befasst, stammt von van Kampen & Kohlus (2017) und betrachtet Natriumchloridpartikel, die mit Maltodextrin beschichtet waren. Die eigentliche Schichtdickenbestimmung erfolgte über die Massenbilanz des Beschichtungsmaterials und mittels Auflösungsversuchen. Die CLSM Messungen dienten nur der qualitativen Analyse der Partikeloberfläche.

Bei detaillierter Betrachtung dieser veröffentlichten Arbeiten zeigt sich, dass nur ein geringer Kreis von Partikeltechnologen auf die CLSM Technik zur Ermittlung von Schichtdicken zurückgreift. Die Autoren, die angaben, erfolgreich Schichtdicken vermessen zu haben, konnten keine Messergebnisse alternativer Messmethoden zum Vergleich der erzielten Werte vorweisen. Die Methoden zur Auswertung der Fluoreszenzaufnahmen der Schichten können nicht automatisiert ablaufen und der subjektive Einfluss des Anwenders und demzufolge die mögliche Fehlerrate scheint sehr hoch zu sein. Aufgrund von streuendem Licht ist eine klare Abgrenzung zwischen der Fluoreszenzantwort der Schicht einer Ebene und von Rauschsignalen benachbarter Ebenen nicht eindeutig möglich.

3.8 Zwischenfazit

In diesem Kapitel der Dissertation wurden zwei verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Schichtdicke von Partikeln, die in der Wirbelschicht beschichtet wurden, vorgestellt und verglichen. Die fünf untersuchten Partikelsysteme bestanden aus kompakten und porösen Primärpartikeln, sowie aus kristallinen und filmbildenden Beschichtungsmaterialien. Zunächst wurden die Partikel einzeln mittels μ CT untersucht und überprüft, welche Messeinstellungen zu qualitativ hochwertigen und gut auswertbaren Aufnahmen führen und dabei auch zeitsparend sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Schichtdickenbestimmung und Homogenität auch mit lediglich einem einzigen Durchlichtbild durchgeführt werden kann. Diese Messmethode ermöglicht ebenfalls die Vermessung einer Partikelpopulation. Die Bestimmung der Schichtporosität erfolgt aus vollständigen μ CT Messungen.

Die Röntgen-Mikrocomputertomografie ist ein ausgezeichnetes Verfahren zur Bestimmung von Schichtdicken, vorausgesetzt, dass die Dichteunterschiede, das heißt die Unterschiede in der Röntgenabsorptionskapazität zwischen Kern- und Schichtmaterial, ausreichend hoch sind.

Außerdem ermöglichte diese Technik die Bestimmung einer einfachen geometrischen Korrelation zwischen der Schichtdicke und der entsprechenden Sehnenlänge bei unterschiedlichen Messtiefen. Diese geometrische Korrelation wurde verwendet, um die Ergebnisse von CLSM Messungen bei verschiedenen Messtiefen für kristalline und filmbildende Beschichtungen zu bewerten. Es wurde beobachtet, dass die CLSM Ergebnisse unabhängig von dem Beschichtungsmaterial signifikant von den μ CT-Messungen abweichen. Die in den Experimenten erzeugten Beschichtungen werden anscheinend nicht von Laserlicht durchdrungen, um Tiefeninformationen über die innere Struktur oder die Dicke unterhalb der Grenze von $5\ \mu\text{m}$, wie von Depypere et al. (2009) berichtet wurde, zu liefern. Nachweislich wird das Messergebnis von der Krümmung der Partikeloberfläche dominiert, so dass anstelle der Sehnenlänge in einer bestimmten Tiefe die Projektion des Laserlichts von der Oberfläche der Beschichtung einer bestimmten Fokusebene gemessen wird. Obwohl dies nicht das eigentlich beabsichtigte Ergebnis war, konnte gezeigt werden, dass durch eine zusätzliche geometrische Korrelation, die durch unabhängige μ -CT Messungen bestätigt wurde, Schichtdicken rekonstruiert werden können. Voraussetzung ist, dass dem Beschichtungsmaterial ein Fluoreszenzmarker beigelegt ist. Auf diese Weise kann die Dicke der Beschichtung selbst dann ermittelt werden, wenn der Dichteunterschied zwischen Beschichtungsmaterial und Primärpartikel für die Anwendung von μ CT zu gering ist. Es muss jedoch von einer ideal sphärischen Form des Partikels ausgegangen werden und die theoretische Beschichtungsdicke sollte unabhängig von der CLSM Messung bekannt sein, um die aus CLSM Daten rekonstruierte Schichtdicke ermitteln zu können. Demzufolge ist die Anwendung der CLSM für die Bestimmung der Beschichtungsdicke ohne Vergleich oder Kalibrierung mit einer anderen Technik, im Falle nichtsphärischer Partikel

oder unbekannter Schichtporositäten riskant, da dies zu stark fehlerbehafteten Ergebnissen führen könnte.

Die Messzeiten der beiden Messmethoden unterscheiden sich stark. Die μ CT Messungen sind um ein Vielfaches länger, bestimmen aber zuverlässig die Schichtporosität, sowie die Schichtdickenverteilung nach einer ergänzenden Bildverarbeitung. Die CLSM Messungen liefern schnelle Ergebnisse für Oberflächenstrukturen, müssen aber für Schichtdickenbestimmungen aufwendig nachbereitet werden.

Neben den messtechnischen Erkenntnissen konnten für alle Partikel die theoretischen Schichtdicken berechnet werden, welche auf der Masse der Primärpartikel im Bett, der Feststoffmasse des eingedüsten Beschichtungsmaterials sowie der Größe der Primärpartikel basieren.

Die mittlere Schichtdicke wurde anhand der äquatorialen μ CT Schnittbilder und durch eine radiale Vermessung der binarisierten Schicht ermittelt. Die theoretischen und mittleren Schichtdickenwerte passen für alle Partikel sehr gut überein; was darauf schließen lässt, dass anhand der Sprütrate, Feststoffkonzentration der Beschichtungslösung, Abschätzung über die Schichtporosität und Prozesszeit sehr gut und sehr schnell eine erste Einschätzung der Schichtdicke gegeben werden kann.

Die Bestimmung der Porosität wurde im nächsten Schritt durch die Bildbearbeitung der dreidimensionalen Volumenbilder der μ CT Messung vorgenommen. Das kristalline NaB weist auf dem γ - Al_2O_3 Partikel mit 31% die höchste Porosität auf. Die Zugabe des Binders verringert die Porosität des NaB um 67%, wie das Ergebnis für Partikel A und E zeigt. Wie zu erwarten, konnten für die Schellackbeschichtungen der Partikel C und D keine Porositätswerte ermittelt werden.

Kapitel 4

Morphologische Analyse aufgesetzter, feststoffhaltiger Einzeltropfen

Die Analyse der feststoffhaltigen Einzeltropfen soll grundlegend das Verständnis der Struktur- bildung während der Trocknung von Lösungen verbessern, um Beschichtungsvorgänge, die unter anderem in Wirbelschichtprozessen stattfinden, tiefergehender zu ergründen und die Prozesse basierend auf diesem neuen Wissen optimieren zu können. Im Fokus dieses Kapitels steht die Trocknung der Tropfen einer feststoffhaltigen Lösung auf ebenen Substraten. Ziel ist eine Einflussbeurteilung des Feststoffgehaltes sowie der Prozessparameter. In diesem Zusammenhang werden neue Auswertemethoden zur Untersuchung entstandener Ablagerungsstrukturen präsentiert und somit neue Wege zur morphologischen Analyse getrockneter Tropfen aufgezeigt.

4.1 Konzeptentwicklung zur Untersuchung der Trocknung aufgesetzter Einzeltropfen

Die in dieser Arbeit dargestellten Versuchsergebnisse wurden in einer eigens für Trocknung aufgesetzter Mikrotropfen entwickelten Klimakammer ermittelt, um die Abhängigkeiten der trocknenden Tropfen sowohl von Material- als auch Prozessparametern prüfen zu können. Zum einen wurde dabei die Trocknungskinetik ermittelt und zum anderen die Form der Ablagerungsstrukturen mit Hilfe optischer Messverfahren untersucht. Ziel war es, eine Strategie zu entwickeln, die es ermöglicht, die Strukturen der Ablagerungen bzgl. der Prozesseinstellungen zu kategorisieren.

4.1.1 Entwicklung einer Klimakammer für aufgesetzte Einzeltropfen

Die Untersuchung der Trocknung aufgesetzter Einzeltropfen sollte in einem abgeschlossenen System unter stabilen Prozessbedingungen durchgeführt werden. Die für diesen Zweck entwickelte Kammer bestand aus einem Stahlgehäuse, hatte einen Innendurchmesser von 49 mm, eine Höhe von 59 mm und verfügte über ein innenliegendes Podest (Durchmesser: 8 mm, Höhe: 5 mm), auf welchem eine Probe aufgelegt wurde, Abbildung 4.1. Dieses Podest erleichterte das Einsetzen und Entfernen der Probe, welche in diesem speziellen Fall ein getrockneter Tropfen auf einem Substrat war. Die Isolierung, die sich auf dem Podest und

unterhalb des Substrats befand, besteht aus einem Polystyrol-Quader der Maße 20 x 20 x 8 mm³. Das Polystyrol weist eine Wärmeleitfähigkeit von 0,04 W/(mK) auf und sollte den Wärmeübergang zwischen Klimakammer und aufgesetztem Tropfen über das Substrat minimieren.

Als Substrate dienten dünne Borosilikatglasplättchen der Firma Duran Group mit den Maßen 18,00 mm x 18,00 mm x 0,15 mm. Die Gläser waren in einer dichten Pappverpackung gelagert und wurden vor dem Benutzen keiner speziellen Reinigung unterzogen. Für jeden einzelnen Versuch wurde immer ein neuer Glasträger verwendet. Aufgrund der geringen Dicke des Glases und der zusätzlichen Isolierung waren keine wesentlichen thermischen Effekte des Substrates zu erwarten.

Die Abdeckung der Kammer bestand aus einem Stahlring mit eingelassener Glasscheibe. In dem Ring waren drei LED Lampen integriert, um die Kammer von innen auszuleuchten. Da die Abdeckung zum Einsetzen und Entnehmen der Probe geöffnet werden musste, wurde diese mit einer Gummidichtung versehen. Diese sollte sicherzustellen, dass die Abdeckung Wärmeverluste nach außen verhindert. Die zu untersuchenden Tropfen wurden mit Hilfe einer Mikroliterspritze, welche über eine 5 cm lange Kanüle verfügt, über diese Führung in die Kammer eingebracht. Der Eingang der Einspritzführung war durch ein Septum verschlossen, um Temperaturgradienten und einen Luftaustausch mit der Umgebung zu vermeiden.

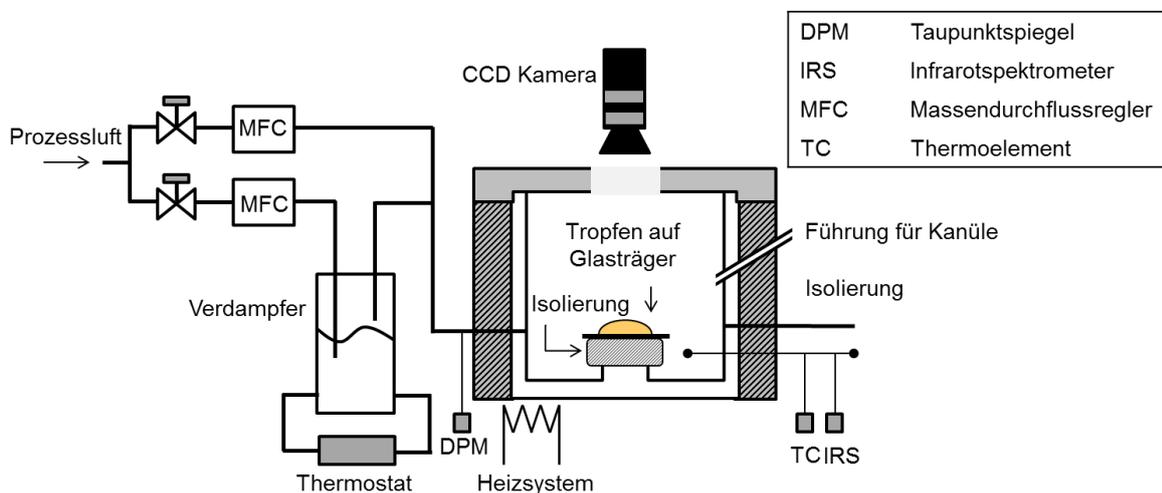


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung der Trocknungskammer mit Konditionierungssystem.

Der von außen isolierte Prozessraum wurde über einen Elektroheizer temperiert. Um die in die Kammer einströmende Luft mit zu beheizen, wurde ein ca. 5 cm langer Bereich der Gaseintrittsleitung mit über die Elektroheizung geführt. Da die Prozesskammer lediglich ein Volumen von ca. 111 ml aufwies, entsprach die Temperatur in der Kammer der Temperatur der

einströmenden Prozessluft. Die Temperatur wurde in der Kammer kontinuierlich mit einem Thermoelement (Typ K, Conatex GmbH) gemessen, welches über die Gasaustrittsleitung in die Kammer eingeführt worden war. Die Gaseintrits- und auch die Gasaustrittsleitung wiesen einen Durchmesser von 4 mm auf. Der Ein- und auch der Austritt der Leitungen in die Kammer bzw. aus der Kammer hinaus befanden sich im unteren Drittel (Höhe = 15 mm), so dass der Tropfen direkt von der einströmenden Luft überströmt wurde.

Als Prozessluft wurde entfeuchtete Druckluft verwendet. Über ein Konditionierungssystem wurden Volumenstrom und Feuchtebelastung der Prozessluft, welche eine Normdichte von $1,293 \text{ kg/m}^3$ hat, eingestellt. Die Trocknungsversuche konnten zum einen mit komplett entfeuchteter Luft aber auch mit Luft durchgeführt werden, die eine definierte Feuchtebelastung enthielt. Dafür wurde ein Teil der Prozessluft gesättigt und nachfolgend wieder mit der trockenen Luft vermischt. Die beiden Luftströme wurden über zwei Massendurchflussmesser (MFC), (F-201CV, Bronkhorst Maettig GmbH) eingestellt. Um einen geringen Temperaturgradienten zwischen der ein- und ausströmenden Prozessluft und der beheizten Kammer zu sichern, wurde ein Teil der Gaseintrits- und Austrittsleitungen ebenfalls über den Elektroheizer temperiert. Zur Aufzeichnung der Messwerte wie Gaseintrittstemperatur, Temperatur in der Kammer, Volumenstrom der Prozessluft, Feuchtebelastung der Prozessluft bei Eintritt in die Kammer und bei Austritt aus der Kammer wurde die Messwerterfassungssoftware DasyLab (National Instruments Corp.) verwendet. Die Taktrate zur Aufzeichnung aller Messdaten betrug zwei Sekunden.

Die Detektion der Feuchtebelastung in der Prozessluft erfolgte mittels Taupunktspiegel (DPM), (Optidew Vision Michell Instruments) am Gaseintritt und mittels Infrarotspektrometer (IRS), (NGA 2000, Fisher Rosemount) am Gasaustritt. Bei der IRS-Messung wird die durch den Wasserdampf verursachte Absorption durch Infrarotstrahlung erfasst. Die Stärke der Absorption ist dabei das Maß für die Konzentration der Messkomponente. Der Detektor erfasst zeitlich aufeinanderfolgende Signale, wobei immer ein konzentrationsabhängiges auf ein konzentrationsunabhängiges Signal folgt. Die Differenz beider Signale entspricht der Volumenkonzentration des Wasserdampfes. Diese Volumenkonzentration entspricht wiederum dem molaren Anteil des Wassers \tilde{y} und kann unter Verwendung folgenden Verhältnisses in die Feuchtebelastung umgerechnet werden:

$$Y_g = \frac{\tilde{M}_l}{\tilde{M}_g} \cdot \frac{\tilde{y}}{1-\tilde{y}} \quad (4.1)$$

Das IRS musste vor jeder Anwendung einer Kalibrierung mittels DPM unterzogen werden, da die Messsignale stark vom vorherrschenden Umgebungsdruck beeinflusst werden. Aus der gemessenen Taupunkttemperatur konnten der Sättigungsdruck des Wassers und damit die Feuchtebelastung bestimmt werden:

$$Y_g = \frac{\tilde{M}_l}{\tilde{M}_g} \cdot \frac{p^*(T_{dp})}{P - p^*(T_{dp})} \quad (4.2)$$

Die maximale Auflösung des IR-Spektrometers betrug 0,01 Vol.-%, was einer Auflösung der Beladung von 0,06 g/kg entsprach. Nach erfolgreicher Kalibrierung waren die Werte der Feuchtebeladungen des IRS und DPM konstant und identisch.

Der Trocknungsvorgang bzw. die Strukturbildung der Ablagerung wurde von einem Hochgeschwindigkeitskamarasystem (HXC20, Baumer GmbH, Auflösung 0,8 s/Bild), welches oberhalb der Kammer angebracht war, überwacht und aufgezeichnet. Durch die Liveaufnahme wurde das Aufsetzen des Tropfens in der Kammer sichtbar gemacht und die Platzierung auf dem Substrat erleichtert. Die gespeicherten Aufnahmen dienten später der Ausmessung der Kontaktfläche des Tropfens auf dem Substrat.

4.1.2 Versuchsablauf

Die Versuchslösung bestand aus Natriumbenzoat (NaB), welches in entionisiertem Wasser gelöst vorlag. Das entionisierte Wasser entstammte dem Wasseraufbereitungssystem Milli-Q Direct 8 der Firma Merck Milipore, Darmstadt. Als Reinheitsgrad wird die elektrische Leitfähigkeit angegeben, deren Wert bei 25°C zwischen 0,5 und 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegen sollte. Das hier verwendete Wasser wies eine Leitfähigkeit von unter 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Die Lösungen wurden in luftdichten Glasbehältern aufbewahrt, um ein Auskristallisieren des Feststoffes zu vermeiden. Die Eigenschaften des NaB wurden bereits in Abschnitt 3.2.2 detailliert aufgeführt.

Die gesamte Versuchsplanung ist in Tabelle 4.1 dargestellt und zeigt alle untersuchten Einflüsse der Material- und Prozessparameter auf. Jedes hier vorgestellte Experiment umfasst mindestens drei Einzelversuche. Aufgrund der manuellen Bedienung der Mikroliterspritze konnte es zu Ungleichmäßigkeiten beim Aufsetzen des Tropfens auf das Substrat kommen, das heißt der abgesetzte Tropfen variierte dann in seiner Form hinsichtlich der Sphärizität.

Die genaue Anzahl der Einzelversuche wird in Tabelle 4.1 als N_e mit aufgeführt und variiert aufgrund der Tatsache, dass einige Versuche bedingt durch Experimentierfehler wie Undichtigkeit der Kammer nach Aufsetzen des Tropfens nicht auswertbar waren.

Die Experimente wurden in folgender Reihenfolge durchgeführt:

1. Mit der Einstellung der Prozessparameter, wie Luftvolumenstrom (\dot{V}_{air}), Feuchtebeladung der Eintrittsluft (Y_{in}) und Temperatur der Kammer (ϑ), erreichten die Prozessbedingungen nach einer Stabilisierungsphase von ca. 60 min einen konstanten Zustand.

2. Das Volumen jedes einzelnen Tropfens sollte 1 μl betragen. Dieses Volumen wurde manuell über die Skala der Mikroliterspritze (Hamilton 62 RN 2,5 μl) eingestellt, während die Versuchsflüssigkeit aufgezogen und das Volumen dabei an der Spritzenskala abgelesen wurde. Der Tropfen wurde in der Kammer zentral auf das Glassubstrat aufgesetzt.
3. Der Trocknungsfortschritt wurde durch die Messwerterfassungssoftware aufgezeichnet und als beendet erklärt, sobald die Gasaustrittsfeuchte den Wert der Gaseintrittsfeuchte erlangte, der vorherrschte, bevor der Tropfen in die Kammer eingebracht wurde. Durch die Kalibrierung des IRS mit dem DPM konnten zur Auswertung die IRS-Messsignale verwendet werden.
4. Die Aufnahmen des Kamerasystems ermöglichten eine zeitgleiche visuelle Observation der Strukturbildung des trocknenden Tropfens in der Kammer.
5. Der getrocknete Tropfenabdruck wurde aus der Kammer entfernt und mit weiteren Offline Messmethoden bezüglich der abgelagerten Struktur untersucht. Die Verdunstungsrate und Trocknungsgeschwindigkeit wurden aus den aufgezeichneten Messdaten ermittelt.

Table 4.1. Versuchsplanung mit den relevanten Einflüssen der Feststoffkonzentration, Temperatur, Luftmassenstrom und Feuchtebelastung der Prozessluft. N_e zeigt die Anzahl der getätigten Einzelversuche pro Experiment.

Experiment Nr.	ϑ [°C]	$\dot{V}_{\text{air,dry}}$ [ml/min]	Y_{in} [g/kg]	c_s [Ma-%]	Einfluss von				N_e -
					c_s	ϑ	\dot{V}_{air}	Y_{in}	
1	50	400	3	5	X	X	X	X	5
2	50	400	3	30	X	X	X	X	5
3	50	400	3	10	X				5
4	50	400	3	20	X				5
5	25	400	3	5		X			4
6	25	400	3	30		X			4
7	75	400	3	5		X			5
8	75	400	3	30		X			5
9	50	100	3	5			X		3
10	50	100	3	30			X		3
11	50	400	12	5				X	5
12	50	400	12	30				X	3

4.1.3 Ermittlung der Verdunstungsraten

Die momentane Verdunstungsgeschwindigkeit kann aus dem bekannten Massenstrom der Luft:

$$\dot{M}_{\text{air}} = \dot{V}_{\text{air,dry}} \cdot \rho_{\text{air,n}}, \quad (4.3)$$

sowie der Gaseintritts- und Austrittsfeuchte ermittelt werden:

$$\dot{M}_{\text{evap}} = (Y_{\text{out}} - Y_{\text{in}}) \cdot \dot{M}_{\text{air}}. \quad (4.4)$$

Dabei wird angenommen, dass Änderungen der Feuchtebelastungen am Tropfen ohne Zeitverzug am Auslass der Kammer detektiert werden können. Das Innenvolumen der Kammer betrug 111 ml und war im Vergleich zum Tropfenvolumen (1 μl) und den eingestellten Luftvolumenströmen (100 bis 400 ml/min) relativ groß. Die Kammer wurde aber so konzipiert, dass Gaseintritt und -austritt auf einer Höhe mit dem aufgesetzten Tropfen liegen. Da die Geschwindigkeiten der einströmenden Luft mit 1,3 m/s und 5,3 m/s relativ groß waren, kann daraus geschlossen werden, dass der Luftstrom unter strahlartigen Bedingungen in die Kammer eintrat, über den Tropfen strömte und sofort wieder austrat. Dies würde die Annahme rechtfertigen, dass die gemessene Gasaustrittsfeuchte verwendet werden kann, um daraus die Trocknungsgeschwindigkeit des Tropfens ohne Zeitverzug abzuleiten. Die Wassermenge des

Tropfens, die während der Trocknung verdunstete, kann über die Bilanz des Wassers berechnet werden:

$$M_l = M_{l,0} - \int_0^t \dot{M}_{\text{evap}} dt = M_{l,0} - \sum_i \dot{M}_{\text{evap},i} \cdot \Delta t. \quad (4.5)$$

Zum Zeitpunkt des Trocknungsbeginns ist die Wassermasse des Tropfens durch das Tropfenvolumen und die initiale Feststoffkonzentration gegeben. Der Massenanteil des Feststoffes ist definiert als:

$$x_s = \frac{M_s}{M_s + M_l} = 1 - x_l. \quad (4.6)$$

4.1.4 Bestimmung der theoretischen Feststoff- und Wassermassen im Tropfen

In den hier vorgestellten Experimenten wurden Tropfen mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen untersucht. Grundsätzlich sollte in den Experimenten ein Tropfen mit einem Volumen von 1 μl untersucht werden. Aufgrund der Tatsache, dass das applizierte Volumen der Lösung manuell mit einer Mikroliterspritze eingestellt wurde, ist es möglich, dass das tatsächliche Volumen geringfügig vom anvisierten Wert abweicht. Um eine Vergleichbarkeit der ermittelten Messwerte sicherstellen zu können, werden nachfolgend entsprechend mit dem theoretisch zu applizierenden Tropfenvolumen von $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$ berechnete Wasser- und Feststoffmassen für alle untersuchten Konzentrationen vorgestellt.

Die Stoffdichten des Wassers und des NaB betragen 1000 kg/m^3 bzw. 1440 kg/m^3 .

Da mit Lösungstropfen gearbeitet wurde, die unterschiedlich hohe Konzentration aufweisen, musste die Dichte der jeweiligen Lösung bzw. des jeweiligen Tropfens bestimmt werden:

$$\rho_{\text{drop},0} = (\rho_s \cdot c_s) + (\rho_l \cdot (1 - c_s)). \quad (4.7)$$

Daraus ergab sich die theoretisch zu applizierende Masse des jeweiligen Tropfens zu

$$M_{\text{drop},0} = \rho_{\text{drop},0} \cdot V_{\text{drop,theo}}. \quad (4.8)$$

Die entsprechenden Wasser- und Feststoffmassen wurden berechnet durch:

$$M_{l,\text{theo},0} = M_{\text{drop},0} \cdot (1 - c_s), \quad (4.9)$$

$$M_{s,\text{theo}} = M_{\text{drop},0} \cdot c_s. \quad (4.10)$$

Das reine Feststoffvolumen des sich im Tropfen befindlichen NaB ergibt sich mit:

$$V_{s,theo} = \frac{M_{s,theo}}{\rho_s}. \quad (4.11)$$

Die so bestimmten theoretischen Dichten, Massen und Volumina sind in Tabelle 4.2 aufgeführt und werden bei der Versuchsauswertung weiterverwendet.

Tabelle 4.2. Anfangswerte von Dichte, Gesamtmasse, Wassermasse, Feststoffmasse und Volumen des kompakten Feststoffes für theoretisch mit $V_{drop,theo} = 1 \mu\text{l}$ zu applizierende Tropfen unterschiedlicher Konzentrationen.

c_s	[Ma-%]	5	10	20	30
$\rho_{drop,0}$	[mg/cm ³]	1022	1044	1088	1132
$M_{drop,0}$	[mg]	1,02	1,04	1,09	1,13
$M_{l,theo,0}$	[mg]	0,97	0,94	0,87	0,79
$M_{s,theo}$	[mg]	0,05	0,10	0,22	0,34
$V_{s,theo}$	[μl]	0,04	0,07	0,15	0,24
	[10 ⁶ μm]	35,5	72,5	151,1	235,8

4.2 Messmethodik

Die Ablagerungsstrukturen, die sich aus den getrockneten Einzeltropfen bildeten, wurden mit zwei unterschiedlichen Messmethoden untersucht. Während die Weißlichtinterferometrie Informationen über die Oberflächentopographie lieferte, wurde mit Hilfe der Röntgen-Mikrocomputertomographie die innere Struktur aufgeschlüsselt. Die Anwendung eines Coulometers diente als unterstützende Methode zur Aufklärung des Trocknungsverhaltens trocknender feststoffhaltiger Tropfen.

4.2.1 Weißlichtinterferometrie

Die Weißlichtinterferometrie (WLI) ist ein vielseitig einsetzbares optisches Werkzeug zur schnellen Erfassung von Topographiedaten und Oberflächenstrukturen bei sehr hoher vertikaler Auflösung und Reproduzierbarkeit. Das Messprinzip der WLI ist Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Mit dieser zerstörungsfreien und berührungslosen Messmethode können unterschiedlichste lichtreflektierende Oberflächen analysiert werden. Der Einsatz des WLI ist extrem vielseitig, zum Beispiel in der Luft- und Raumfahrtforschung oder auch in der Automobilindustrie. Bereits im Jahr 1995 wurde diese Technik als hoch präzise Oberflächenanalyse detailliert untersucht und beschrieben, De Groot & Deck (1995).

Das Funktionsprinzip des WLI beruht auf der kohärenten Überlagerung von Referenzwellen, die von der Lichtquelle erzeugt werden, mit Objektwellen, die von der Probe reflektiert werden. Bei der WLI wird breitbandiges Licht mit kurzer Kohärenzlänge zur Beleuchtung der Probe verwendet, welches am Strahlenteiler zu einem gewissen Anteil in Richtung eines Referenzspiegels gelenkt und von diesem reflektiert wird. Der Referenzspiegel innerhalb des Objektivs ist so positioniert, dass er sich in der gleichen Brennebene wie die Probe befindet. Das heißt, er hat denselben Abstand zum Strahlteiler wie die Probe. Der andere Teil des Lichtstrahles trifft auf die Probe und wird von deren Oberfläche reflektiert. Auf dem Rückweg überlagern sich die beiden Strahlenteile und bilden ein Interferenzmuster von hellen und dunklen Streifen, die als „Fringes“ bezeichnet werden. Die Anzahl der Streifen und deren Abstand hängen von der Probenform und der relativen Neigung zwischen der Probe und dem Referenzspiegel ab. Wenn die Probe eben ist, sind die Streifen entsprechend gerade. Sofern die relative Neigung zwischen der Probe und dem Referenzspiegel verringert wird, wird auch die Anzahl der Streifen reduziert, bis die Probe und die Referenz parallel sind. Die Höhenstruktur der Probe und die damit verbundenen unterschiedlichen Weglängen der Referenz- und Objektwellen sind für die Ausbildung des charakteristischen Interferenzmusters verantwortlich.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Messgerät Contour GT-K0 3D der Firma Bruker (Bruker Nano Surfaces Division, USA) mit der Vision64 Control and Analysis Software (Version 5.41) verwendet. Der Profiler kann in zwei komplementären Betriebsmodi verwendet werden: „Phase Shifting Interferometry“ (PSI) und „Vertical Scanning-Interferometry“ (VSI). Der PSI-Modus ist sehr präzise und wird zur Messung von glatten, durchgehenden Oberflächen wie Mikrospiegel und Solarzellensubstraten mit einer Rauheit von unter 30 nm verwendet. Der VSI-Modus kann eine Vielzahl von unterschiedlichen rauen Oberflächen vermessen, jedoch mit einer etwas geringeren Präzision, als dies mit PSI möglich ist, wobei die Präzision dennoch im Nanometerbereich (maximale Auflösung von ca. 10 nm) liegt. Die Vermessung der Ablagerungsstrukturen erfolgte mit dem VSI Modus und einer Backscan-Länge von 5 μm . Dies entspricht der Entfernung, um die sich das System zurückbewegt, bevor ein Scan gestartet wird, um sicherzustellen, dass auch die höchsten Punkte der Probe bei der Vermessung berücksichtigt werden. Der eingestellte Schwellenwert von 5% bestimmt das geeignete Signal-Rausch-Verhältnis, für das ein Höhenwert als gültig angesehen wird.

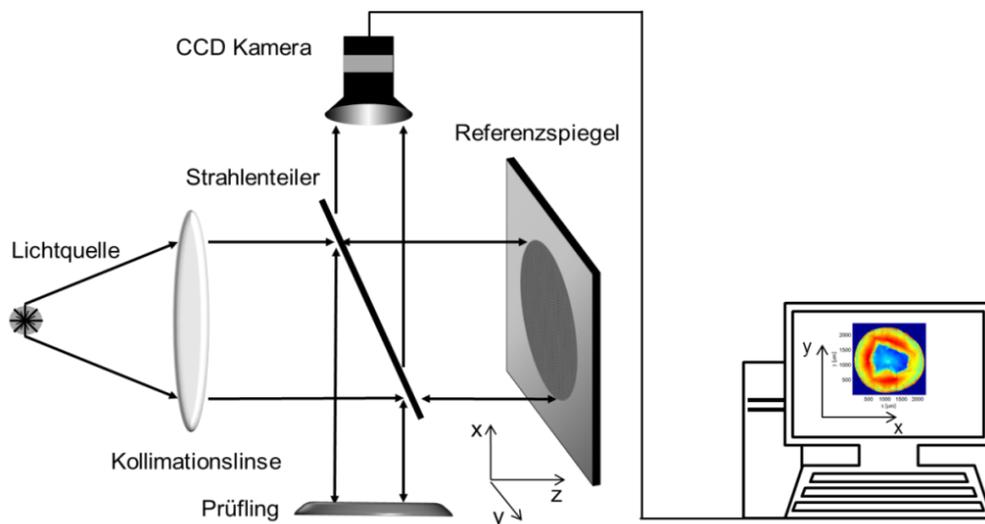


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Weißlicht-Interferometrie Systems.

4.2.2 Röntgen-Mikrocomputertomographie zur Untersuchung getrockneter Tropfen

Neben der Profilmessung der Ablagerungsstrukturen wurde mit Hilfe des μCT die innere Struktur zerstörungsfrei vermessen. Detaillierte Angaben zum Aufbau des Messsystems erfolgten bereits in Abschnitt 3.4.1. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass die Untersuchungen mit einem anderen Detektor, dem 1512 CMOS X-Ray Detektor (ProCon X-Ray GmbH, Sarstedt), durchgeführt wurden. Der Detektor hat eine Größe von 15 x 12 cm mit einer Auflösung von 1944 x 1536 px. Daraus ergibt sich eine Pixelgröße von 74,79 μm .

Als Vorbereitung für die Analyse des getrockneten Tropfens wurde das quadratische Glassubstrat auf dem sich der getrocknete Tropfen befindet so reduziert, dass die Länge des Substrates ungefähr dem Durchmesser der Ablagerung entsprach. Zur Durchführung dieser Flächenreduktion kam ein Diamantbohrer zum Einsatz, mit dem das Glassubstrat manuell eingeritzt wurde und die überschüssigen Glasreste weitestgehend splitterfrei entfernt werden konnten.

Die Probe wurde anschließend auf einem PVC-Stab fixiert. Um eine Positionsänderung der Probe während der Messung zu vermeiden, befand sich eine dünne Schicht Vaseline auf dem Probenständer, in welche das Substrat glatt angedrückt wurde.

Mit dem Programm XRayOffice Software (Version 2.0, Fraunhofer Institute for Integrated Circuits, IIS, Erlangen) wurden alle nötigen Messwerte eingestellt und während der Messung überwacht.

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu ermöglichen, mussten sowohl der Abstand D_{PD} sowie die daraus resultierende Voxelgröße in allen entstandenen Volumenbildern identisch sein. Es wurden im Zuge der Testmessungen ein Probenabstand von $D_{PD} = 655$ mm und eine Voxelgröße von $3,4 \mu\text{m}$ festgelegt. Zur Determinierung der Belichtungszeit und Anzahl der Projektionen wurde auf Erfahrungswerte zurückgegriffen, um eine gute Qualität der Ergebnisse in möglichst kurzer Messzeit zu erreichen. Auf diese Weise wurde eine Belichtungszeit von 2500 ms bei einer Winkelschrittweite von $0,3^\circ$ festgelegt. Pro Winkelschritt erfolgten insgesamt vier Aufnahmen, wobei die erste als mögliches Bild-in-Bewegung gelöscht wurde. Die drei weiteren Einzelaufnahmen wurden gemittelt (Averaging), um eine Minimierung zufälliger Messfehler zu bewirken. Die reine Messzeit für eine Probe belief sich auf rund dreieinhalb Stunden. Um ein optisch glattes, störfreies Bild von der inneren Struktur der Tropfenablagerungen zu erhalten, musste die Intensität des Röntgenstrahls und damit die Leistung der Röntgenröhre bestmöglich angepasst werden. Dies war jedoch nicht direkt, sondern nur über die regulierbaren Parameter Stromstärke und Spannung durchführbar. Anhand von Testversuchen konnte eine optimale Leistung am Detektor von $5,3 \text{ W} (\pm 0,2 \text{ W})$ definiert werden. Dazu wurde stets eine Spannung von 50 kV bei einer Stromstärke von $160 \mu\text{A}$ eingestellt. Sofern die angezeigte Leistung einen definierten Bereich über- oder unterschritt, wurde die Stromstärke zur Korrektur entsprechend angepasst. Tabelle 4.3 fasst die im Zuge der Vorversuche bestimmten Parameter zusammen, welche anschließend einheitlich für die Messungen am μCT verwendet wurden.

Tabelle 4.3. Parameter der μ CT Messungen für die getrockneten Tropfen auf dem Glassubstrat.

Messparameter μ CT		Einheit	Wert
Spannung	U	[kV]	50
Stromstärke	I	[μ A]	160
Abstand Probe-Detektor	D_{PD}	[mm]	655
Winkelschrittweite	w	[°]	0,3
Belichtungszeit	t_{ex}	[ms]	2500
Auflösung/Voxelgröße	res	[px/ μ m]	3,4
Averaging	Av	[-]	3
Skip	Sk	[-]	1
Messzeit	t_{CT}	[h]	3,5

4.2.3 Wassergehaltsbestimmung in Feststoffen mittels Coulometrie

Ein entscheidendes Kriterium welches die Produktqualität von Feststoffen widerspiegelt, ist der Gehalt von Wasser im Produkt. Es ist daher notwendig den Feststoff zu analysieren, um den Gehalt des Wassers festzustellen. Zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes feststoffhaltiger Produkte hat sich in der Forschung die Karl-Fischer-Titration bewährt. Zur Durchführung dieser Methode werden Chemikalien verwendet, die als karzinogen, teratogen und somit organschädigend eingestuft werden.

Die coulometrische Wasserbestimmung stellt eine sehr gut vergleichbare Alternativmethode zur herkömmlichen Karl-Fischer-Titration dar, bei der gänzlich auf toxische Reagenzien verzichtet werden kann. Mittels der Coulometrie können Restwasserbestimmungen im ppm-Bereich unterschiedlichster Feststoffe vorgenommen werden.

Das hier verwendete Gerät easyH₂O der Firma Berghof (Eningen, Deutschland) vereint die thermische Verdampfung von Wasser mit einem elektrochemischen Sensor, bei einer maximalen Ofentemperatur von 400°C und einem Luftdurchsatz von 50 ml/min. Die Funktionsweise des Gerätes ist schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die zu vermessende Probe, welche sich in einem nickelhaltigen Probenbehälter befindet, wird in dem im Gerät integrierten und programmierbaren Ofen beheizt. Die entsprechende Heiztemperatur kann manuell über das Heizprogramm als zeitliches Temperaturprofil eingestellt werden. Über die Probe wird trockene Umgebungsluft geleitet, welcher das aus der Probe verdunstende/verdampfende Wasser (Oberflächen- und Kapillarwasser) aufnimmt und zum

Sensor führt. Dieser besteht aus einer mit Phosphorpentoxid (P_2O_5) beschichteten Messzelle, an welcher das Wasser gebunden wird und mit dem P_2O_5 zu Phosphorsäure reagiert. Die anliegende Spannung bewirkt die Rückbildung des P_2O_5 und Dissoziation des Wassers. Um den Messbereich des Geräts zu erweitern, wurden bei diesem Modell zwei gleichartige Messzellen hintereinander verbaut. So kann auch nach Sättigung der ersten Zelle weiteres Wasser an der zweiten Zelle gebunden und detektiert werden.

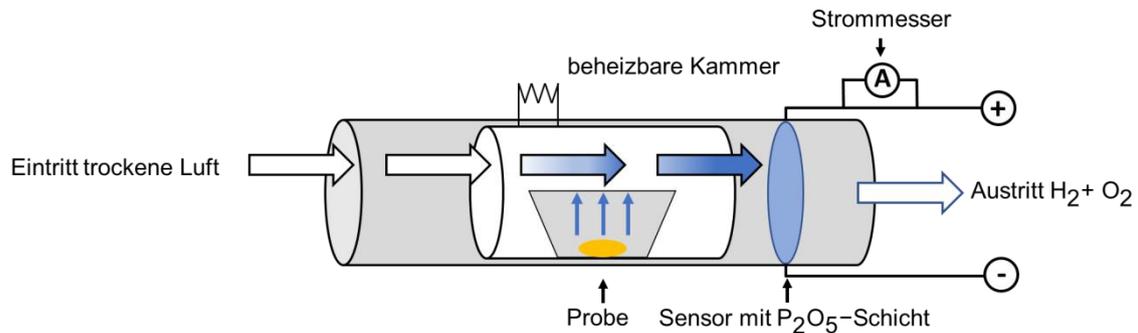


Abbildung 4.3. Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des Coulometers der Firma Berghof.

Aus der Proportionalität der Menge des abgeschiedenen Wassers zur benötigten Ladungsmenge wird über das elektrochemische Äquivalent der Wassergehalt der Probe bestimmt (Berghof Products+Instruments GmbH, 2011).

Das elektrochemische Äquivalent \ddot{A}_e für Wasser kann über dessen Molmasse ($\tilde{M}_{H_2O} = 18$ g/mol), die Faraday-Konstante (96 485,3399 As/mol) sowie die Anzahl an Elektronen pro Wassermolekül ($n = 2$) berechnet werden:

$$\ddot{A}_e = \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{n \cdot F} = 0,0933 \frac{\text{mg}}{\text{As}} . \quad (4.12)$$

Die Wassermasse M_l der Probe ist nun anhand des Stroms I , welcher zur Spaltung des detektierten Wassers benötigt wurde, über die Messzeit t zu ermitteln:

Es gilt:

$$M_l = \int_0^t \ddot{A}_e \cdot I \, dt . \quad (4.13)$$

Die Wassermasse kann mit einer Genauigkeit von $1 \mu\text{g}$ angegeben werden.

Für die in der vorliegenden Dissertation vorgestellten Experimente wurde die Coulometrie nicht wie üblich nur zur Bestimmung des Wassergehaltes von Produkten, sondern zur Aufzeichnung

des Trocknungsverlaufes eines feststoffhaltigen Tropfens verwendet. Das bedeutet, dass die Probe (ein Tropfen der NaB-Lösung) flüssig in den Probenhalter gegeben wurde und mit der Temperatur des eingestellten Profils trocknete. Die dabei verdampfende/verdunstende Wassermenge wurde als Funktion über die Zeit aufgezeichnet. Die Versuche wurden für vier unterschiedliche Maximaltemperaturen vorgenommen, 75°C, 90°C, 110°C und 150°C. Die erstellten Temperaturprofile unterschieden sich in folgenden Punkten:

Für $\vartheta_{\max} = 75^{\circ}\text{C}$ wurde die Umgebungstemperatur für zwei Minuten konstant gehalten. Es folgte eine ein-minütige Aufheizphase, in der die Temperatur auf 75°C anstieg. Diese Temperatur wurde für weitere 17 Minuten konstant gehalten, bis der Prozess beendet wurde. Das Temperaturprofil wurde für $\vartheta_{\max} = 90^{\circ}\text{C}$ so erweitert, dass die 75°C für weitere fünf Minuten konstant gehalten wurden. Es folgte eine ein-minütige Aufheizphase auf die Maximaltemperatur. Auch diese Trocknungsversuche wurden nach insgesamt 20 Minuten beendet. In analoger Weise verliefen die Einstellungen für $\vartheta_{\max} = 110^{\circ}\text{C}$. Die Trocknungsversuche, die bei einer Maximaltemperatur von 150°C durchgeführt wurden, unterscheiden sich dadurch, dass hier direkt von der Umgebungstemperatur auf $\vartheta_{\max} = 150^{\circ}\text{C}$ geheizt wurde und diese Versuche bereits nach 15 Minuten als beendet galten. Die grafischen Darstellungen der Temperaturprofile sind im Abschnitt 4.6.2 aufgeführt.

4.3 Bildauswertung zur Charakterisierung der getrockneten Tropfen

Im nachstehenden Abschnitt werden die neuartigen Auswertemethoden zur Charakterisierung von Ablagerungen feststoffhaltiger Einzeltröpfen detailliert aufgeführt und beschrieben. Die Messergebnisse des WLI sollen zum einen mit Hilfe eines Monte Carlo Algorithmus so aufgearbeitet werden, dass sie auf unterschiedlichste Ablagerungsformen angewandt werden können. Zum anderen werden die WLI Ergebnisse über ihre Höhedichteverteilungen ausgewertet. Mit Hilfe dieser verbesserten Darstellungsmethoden werden die Ablagerungsstrukturen final typisiert, wodurch die Beschreibung der material- und prozessabhängigen Strukturen vereinfacht werden soll.

4.3.1 Bildanalyse der WLI-Messungen zur Bestimmung der Oberflächentopographie mit Monte Carlo Methode

Die Analyse der Geometrie des getrockneten Tropfens mittels WLI liefert einen dreidimensionalen Datensatz, der die Höhenkoordinatenwerte (h) auf einer Fläche (x, y) beschreibt, Abbildung 4.4 (links). Die Aufführung aller Experimente in dieser Form war möglich, erschwerte allerdings die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander, da die aufgesetzten Tropfen nie genau die gleiche Sphärizität oder einen identischen Durchmesser der Kontaktfläche aufwiesen. Aus diesem Grund wurde ein Mittelungsalgorithmus verwendet, der es zulässt, den dreidimensionalen Datensatz in Form eines zweidimensionalen Höhenprofils als Funktion über den Radius der Kontaktfläche darzustellen.

Die Hauptannahme für diese vereinfachte Darstellung ist, dass die Geometrie des Tropfens auf ein achsensymmetrisches Höhenprofil reduziert wurde. Vereinfacht ausgedrückt: Höhendaten, die den gleichen Abstand von einem virtuellen Mittelpunkt haben oder sich im gleichen Radiusintervall befinden, werden gemittelt. Um zu vermeiden, dass alle Höhendaten berücksichtigt werden müssen, wurde ein einfacher Monte Carlo (MC) Algorithmus entwickelt. Im ersten Schritt musste der virtuelle Mittelpunkt festgelegt werden. Da die Tropfen selten ideal rund waren, war es nicht möglich eine automatisierte Methode zur Bestimmung dieses Punktes festzulegen. Daher wurde anhand einer bildlichen x - y -Darstellung, wie sie in Abbildung 4.4 zu finden ist, der Mittelpunkt manuell bestimmt.

Nachfolgend wurden Radiusintervalle festgelegt, indem die zu berücksichtigende Anzahl an Radien (N_r) und auch ein maximaler Radius r_{\max} definiert wurden, Abbildung 4.4 (rechts). Diese Angabe legte letztlich die Auflösung des Höhenprofils fest.

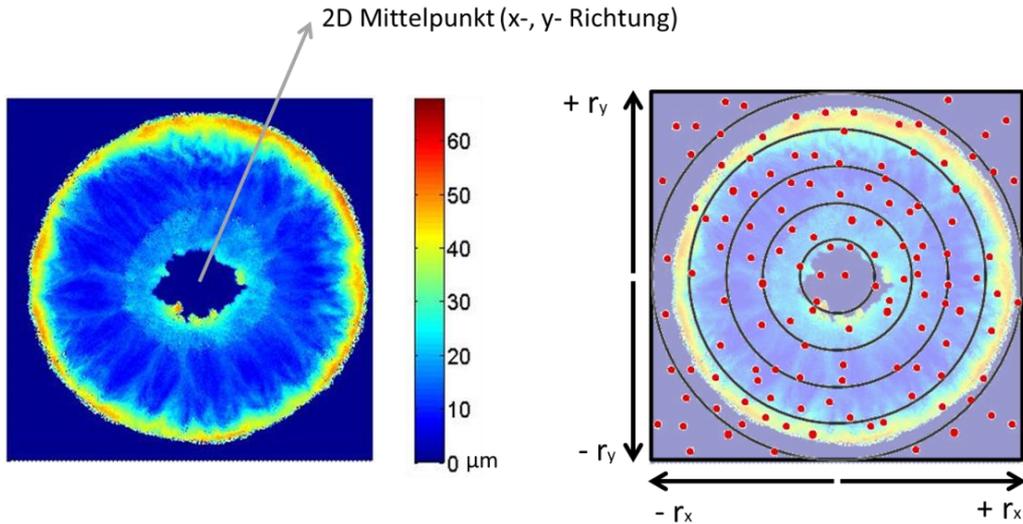


Abbildung 4.4. x-y Ansicht der Ablagerungsstruktur erhalten mittels WLI-Messung (links), schematische Darstellung der Überlagerung der topographischen Darstellung mit Mittelungsalgorithmus nach dem Monte Carlo Ansatz.

Eine zu große Anzahl von Intervallen würde zu einem gut aufgelösten Profil, aber auch zu einer starken Streuung der Werte führen. Weniger als notwendigen Intervalle, führten indes zu einem vergrößerten und zu stark gemittelten Profil. Nach dem Einstellen der Intervalle wurden N_{rand} gleichverteilte Zufallswerte für die x- und y-Koordinaten erzeugt. Für jedes Koordinatenpaar musste der Abstand vom virtuellen Mittelpunkt berechnet werden, damit die Höhendaten dem entsprechenden Entfernungsbereich zugeordnet und aufsummiert werden konnten. Darüber hinaus wurde die Gesamtzahl der zugewiesenen Höheninformationen pro Intervall gezählt, um die Höheninformationen (h_{MC}) pro Intervall zu mitteln. Das Volumen der dreidimensionalen Struktur wurde dann folgendermaßen berechnet:

$$V_{\text{MC}} = \pi \sum_i h_{i,\text{MC}} [r_i^2 - r_{i-1}^2] . \quad (4.14)$$

Zur Reduzierung der 3D-Daten auf 2D-Plots mussten die Parameter für die Monte Carlo Auswertung sorgfältig ausgewählt werden. Die Hauptparameter für die MC-Reduktion wurden folgendermaßen gewählt: maximaler Radius $r_{\text{max}} = 1500 \mu\text{m}$, Anzahl der Intervalle $N_r = 50$. Diese Parameter wurden über die gesamte Auswertung hinweg konstant gehalten.

Um zu überprüfen, welche Anzahl an Zufallswertepaaren N_{rand} notwendig ist, um adäquate Volumenwerte mittels der MC-Reduktion erzeugen zu können, wurde in einer Versuchsreihe das Volumen V_{MC} für eine unterschiedliche Anzahl an Zufallswertepaaren bestimmt. Dieses Verfahren fand auf Basis der Daten des Experiments Nr. 5 statt. Ebenfalls wurde für dieses Experiment der Volumenwert V_{WLI} berechnet, der sich durch die Aufsummierung aller einzelnen Volumenelemente der WLI-Messung ergab. Für dieses Volumen galt:

$$V_{WLI} = \sum_i h_i \cdot \Delta x \cdot \Delta y. \quad (4.15)$$

Die Werte für Δx und Δy sind für alle Einzelversuche dem Anhang A.8 zu entnehmen. Das Volumen der Struktur aus den zusammengefassten Volumenelementen der WLI-Messung betrug $V_{WLI} = 46.8 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. Für jeden getesteten Wert von N_{rand} wurde der Monte Carlo Mittelungsalgorithmus fünfmal durchgeführt, um den Mittelwert von V_{MC} sowie die Standardabweichung zu bestimmen. Die Werte für die Ergebnisse sind sowohl grafisch in Abbildung 4.5 als auch tabellarisch in Tabelle 4.4 dargestellt.

Der Vergleich zwischen dem invariablen V_{WLI} und der Versuchsreihe zur Bestimmung von V_{MC} zeigte, dass für $N_{\text{rand}} < 100.000$ der Mittelwert des Strukturvolumens (V_{MC}) stark schwankte und eine relativ hohe Abweichung zu V_{WLI} aufwies. Die Standardabweichung nahm mit steigender Anzahl von Zufallspunkten signifikant ab. Für $N_{\text{rand}} > 100.000$ nahmen die Abweichungen von V_{MC} auf V_{WLI} sowie die Standardabweichung ungewöhnlicher Weise wieder zu. Aus diesem Grund wurde die Anzahl der zufälligen Punkte auf $N_{\text{rand}} = 100.000$ festgesetzt.

Tabelle 4.4. Ergebnisse zur Anpassung der MC-Methode basierend auf einem Datensatz des Experiments Nr. 5.

N_{rand} [10 ³]	5	7,5	10	20	50	75	100	125	150
V_{MC} [10 ⁶ μm^3]	46,54	46,93	46,68	46,69	46,77	46,65	46,91	46,75	46,80
σ [10 ⁶ μm^3]	0,35	0,65	0,55	0,19	0,17	0,1	0,03	0,09	0,08

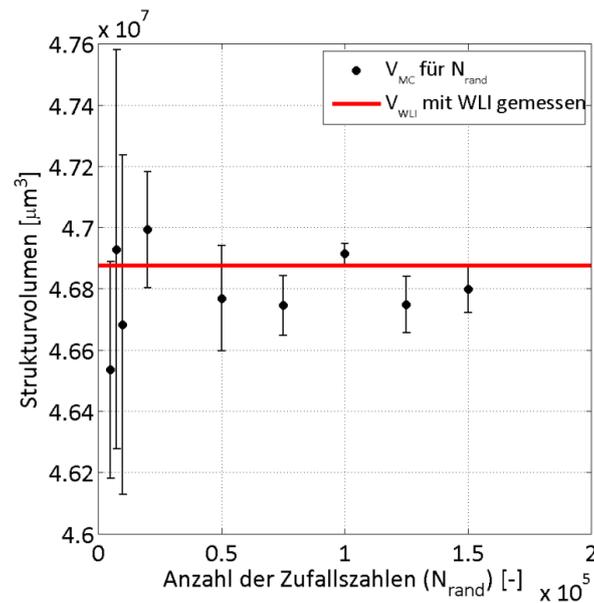


Abbildung 4.5. Mittelwert und Standardabweichung des Strukturvolumens in Abhängigkeit von der Anzahl der zufälligen Punkte (basierend auf Experiment Nr. 5); die rote Linie repräsentiert V_{WLI} .

4.3.2 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Wie in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, wurde jedes Experiment mindestens dreimal wiederholt. In diesem Abschnitt soll verdeutlicht werden, dass die Ergebnisse der Strukturanalyse eine gute Reproduzierbarkeit aufweisen. Zu diesem Zweck sind alle Höhenprofile, die aus den Einzelversuchen von Experiment Nr. 5 erhalten wurden, in Abbildung 4.6 (links) dargestellt. Abbildung 4.6 (rechts) zeigt das gemittelte Höhenprofil mitsamt seiner Standardabweichung.

Diese Einzelversuche unterschieden sich zwar stark in der Ausbildung des Feststoffes im Zentrum, was sich anhand der ausgeprägten Abweichungen erkennen lässt, wiesen aber am äußeren Rand ähnliche Höhen auf.

Für alle Wiederholungen ließ sich festhalten, dass

- der Durchmesser des getrockneten Tropfens ca. 2000 μm betrug,
- die Höhe der Ablagerungsstruktur am äußeren Rand schnell zunahm,
- ein zweiter innerer Rand um das Zentrum herum gebildet wurde,
- im Zentrum der getrockneten Struktur sich eine Lücke mit unterschiedlich starker Ausprägung bildete.

Zur Bestimmung der mittleren Strukturvolumina und ihrer Abweichungen wurden die Volumina aller Einzelversuche jedes Experiments betrachtet.

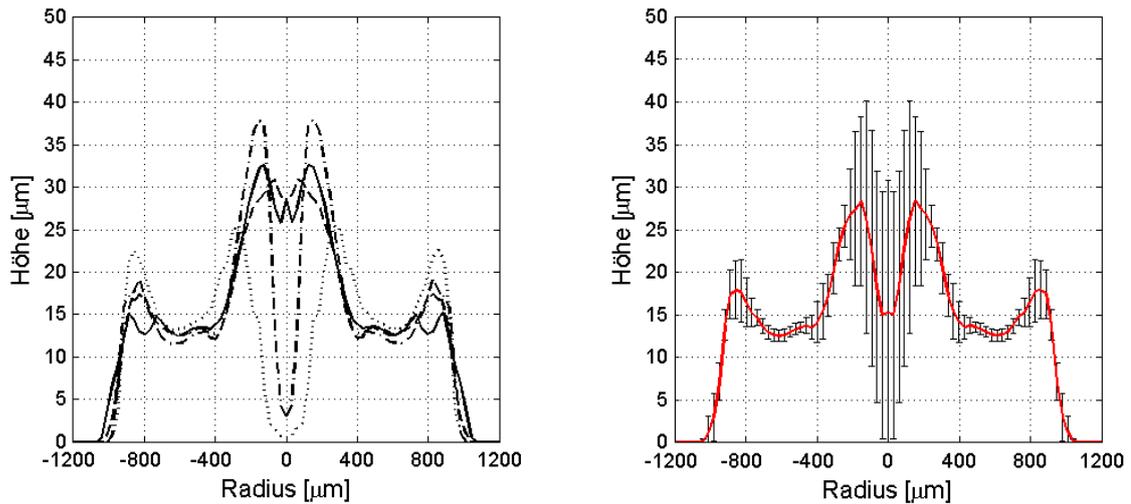


Abbildung 4.6. Vergleich der Höhenprofile von fünf einzeln getrockneten Tropfen und gemitteltes Profil (basierend auf Experiment Nr. 5).

4.3.3 Darstellung der Höhendaten anhand der Höhendichteverteilung

Neben der Darstellung der zweidimensionalen Topographie und der mithilfe der Monte Carlo Methode gemittelten Höhenverteilung war es möglich, die gewonnenen Rohdaten aus der WLI-Messung in eine Höhendichteverteilung (q_0) zu konvertieren und die Charakterisierung der Ablagerungsstrukturen mittels Standardabweichung, Varianz und Schiefe zu beschreiben.

Die Bewertung von Dichtefunktionen erfolgte über die Berechnung der Momente. Die detaillierten Herleitungen sind dem Anhang A.6 zu entnehmen. Mit diesen lassen sich charakteristische Eigenschaften einer Verteilung herleiten und beschreiben.

Die allgemeine Definition des vollständigen i -ten zentralen Moments in integraler bzw. diskreter Form ist:

$$\hat{\mu}_i = \int_0^{\infty} (x - \bar{x})^i n(x) dx = \sum_j (x_j - \bar{x})^i n(x_j) \Delta x, \text{ mit } \bar{x} = \frac{\mu_1}{\mu_0}. \quad (4.16)$$

Das auf den dreidimensionalen Höhendatensatz übertragene Moment lautet in der diskreten Form:

$$\mu_{xy} = \sum_p \sum_q (x_p - \bar{x})^i (y_q - \bar{y})^j h_{pq} \Delta x \Delta y, \text{ mit } h_{pq} = f(x_p, y_q) \quad (4.17)$$

Zur Vereinfachung wird der Datensatz in einen eindimensionalen Vektor konvertiert. Da bei der Ermittlung der diskreten Momente mit den Rohdaten der WLI gearbeitet wurde, existiert für jedes Paar an Basiskoordinaten (x, y) nur eine Höheninformation. Bei der Berechnung des

0-ten und des 1-ten Momentes der Verteilung wurde nicht das zentrale Moment, sondern das gewöhnliche Moment verwendet, da

$$\hat{\mu}_0 = \mu_0, \hat{\mu}_1 = 0 \quad (4.18)$$

sind.

Der Höhenmittelwert ergibt sich aus

$$\bar{h} = \frac{\mu_1}{\mu_0}. \quad (4.19)$$

Die Varianz (Var) und damit auch die Standardabweichung (σ) der Verteilung lassen sich sowohl über gewöhnliche als auch über zentrale Momente berechnen:

$$\text{Var} = \sigma^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 = \frac{\hat{\mu}_2}{\mu_0}, \quad (4.20)$$

$$\sigma = \sqrt{\text{Var}}. \quad (4.21)$$

Die Schiefe (Skew) beschreibt den Grad der Asymmetrie einer Dichteverteilung und wird aus dem 3-ten zentralen Moment abgeleitet:

$$\text{Skew} = \frac{\hat{\mu}_3}{\sigma^3}. \quad (4.22)$$

Eine symmetrische Verteilung weist einen Skew-Wert von Null auf und gilt als ausgeglichen, was bedeutet, dass der Modalwert gleich dem Median- und Mittelwert ist. Asymmetrische Verteilungen werden hingegen anhand zweier Formen beschrieben: linksschiefe Verteilung (Skew < 0) und rechtsschiefe Verteilung (Skew > 0). Alle drei möglichen Varianten sind in Abbildung 4.7 grafisch dargestellt. Sofern eine Verteilung als rechtsschief (Abbildung 4.7, links) angenommen wird, ist der Modalwert kleiner als der Median- und der Mittelwert. Für linksschiefe Verteilungen (Abbildung 4.7, rechts) gilt der umgekehrte Fall.

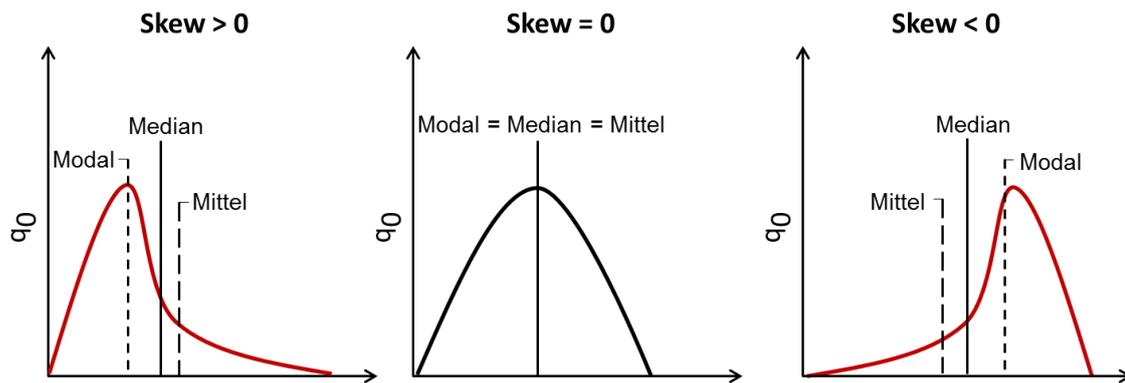


Abbildung 4.7. Darstellung der Schiefe (Skew) einer Dichteverteilung; links: rechtsschiefe Verteilung, mittig: symmetrische Verteilung, rechts: linksschiefe Verteilung.

4.3.4 Typisierung mittels standardisierten Höhenprofil und Höhenverteilung

Die getrockneten Ablagerungsstrukturen sollten anhand ihrer Höhenprofile und Höhenverteilungen bestimmten Strukturtypen zugeordnet werden, um den Einfluss der Prozessparameter besser und einfacher offenlegen zu können. Hierfür wurden drei Typenarten definiert, die sowohl in den Abbildungen 4.8 und 4.9 grafisch als auch tabellarisch in Tabelle 4.5 dargestellt sind.

Typ A stellt die idealisierte Ablagerungsstruktur da, bei der der Feststoff gleichmäßig innerhalb der Tropfengrenzen verteilt vorliegt. Die Struktur hat nur eine konstante Höhe, die Höhenverteilung ist symmetrisch und weist keine Schiefe auf.

Der Strukturtyp B wird durch zwei charakteristische Höhen beschrieben; die innere Höhe (h_i), die das Zentrum der Struktur beschreibt, und die äußere Höhe (h_o), die dem Außenrand gleichsteht. Strukturtyp B wird in drei Untertypen gegliedert: Typ B1 beschreibt den Fall, dass die innere Höhe h_i des Zentrums fast genauso hoch ist wie h_o . Die Verteilung der Höhen ist unimodal und sehr breit mit Tendenz zur Bimodalität. Ist die innere Höhe, das heißt, das Zentrum der Struktur halb so hoch wie h_o , so wird der Struktur der Typ B2 zugeordnet. Die Höhenverteilung ist dann deutlich bimodal und breit. Tritt der Fall ein, dass $h_i < h_o/2$ ist, bedeutet dies, dass das Zentrum sehr niedrig ist. Die Höhenverteilung ist folglich bimodal und sehr breit. Diese Struktur wird mit dem Typ B3 beschrieben.

Der Strukturtyp C wird ebenfalls durch zwei charakteristische Höhen beschrieben. Hier allerdings durch die Höhe des inneren ($h_{r,i}$) und äußeren Randes ($h_{r,o}$). Die Untergliederung basiert auf den Höhenunterschieden des inneren und äußeren Randes der Ablagerungsstruktur. Der Typ C1 beschreibt eine Struktur, deren innerer Rand gleich hoch dem äußeren Rand ist. Es entsteht in diesem Fall entweder eine breite unimodale oder bimodale Höhenverteilung. Ist der

innere Rand kleiner als der Äußere und es gilt: $h_{r,i} < h_{r,o}$, dann ist die Höhenverteilung bimodal und tendenziell rechtsschief; die Struktur wird dem Typ C2 zugeordnet. Für den umgekehrten Fall $h_{r,i} > h_{r,o}$ bei dem ebenfalls eine rechtsschiefe bimodale Verteilung vorliegt, wird vom Strukturtyp C3 gesprochen.

Tabelle 4.5. Beschreibung der Strukturtypen basierend auf den Merkmalen des Höhenprofils und der Höhendichteverteilung.

TYP	Merkmale im Höhenprofil	Merkmale in der Höhendichteverteilung
A	$h_o = h_i$	unimodal, Var = 0, symmetrisch
B (zwei charakteristische Höhen, h_o , h_i)		
B1	$h_i > h_o/2$	unimodal, breit- > bimodal, eng
B2	$h_i = h_o/2$	bimodal, breit,
B3	$h_i < h_o/2$	bimodal, breit
C (charakteristische Innen- und Außenränder, $h_{r,o}$, $h_{r,i}$)		
C1	$h_{r,i} = h_{r,o}$	unimodal, rechtsschief - > bimodal
C2	$h_{r,i} < h_{r,o}$	unimodal, rechtsschief - > bimodal
C3	$h_{r,i} > h_{r,o}$	unimodal, rechtsschief - > bimodal

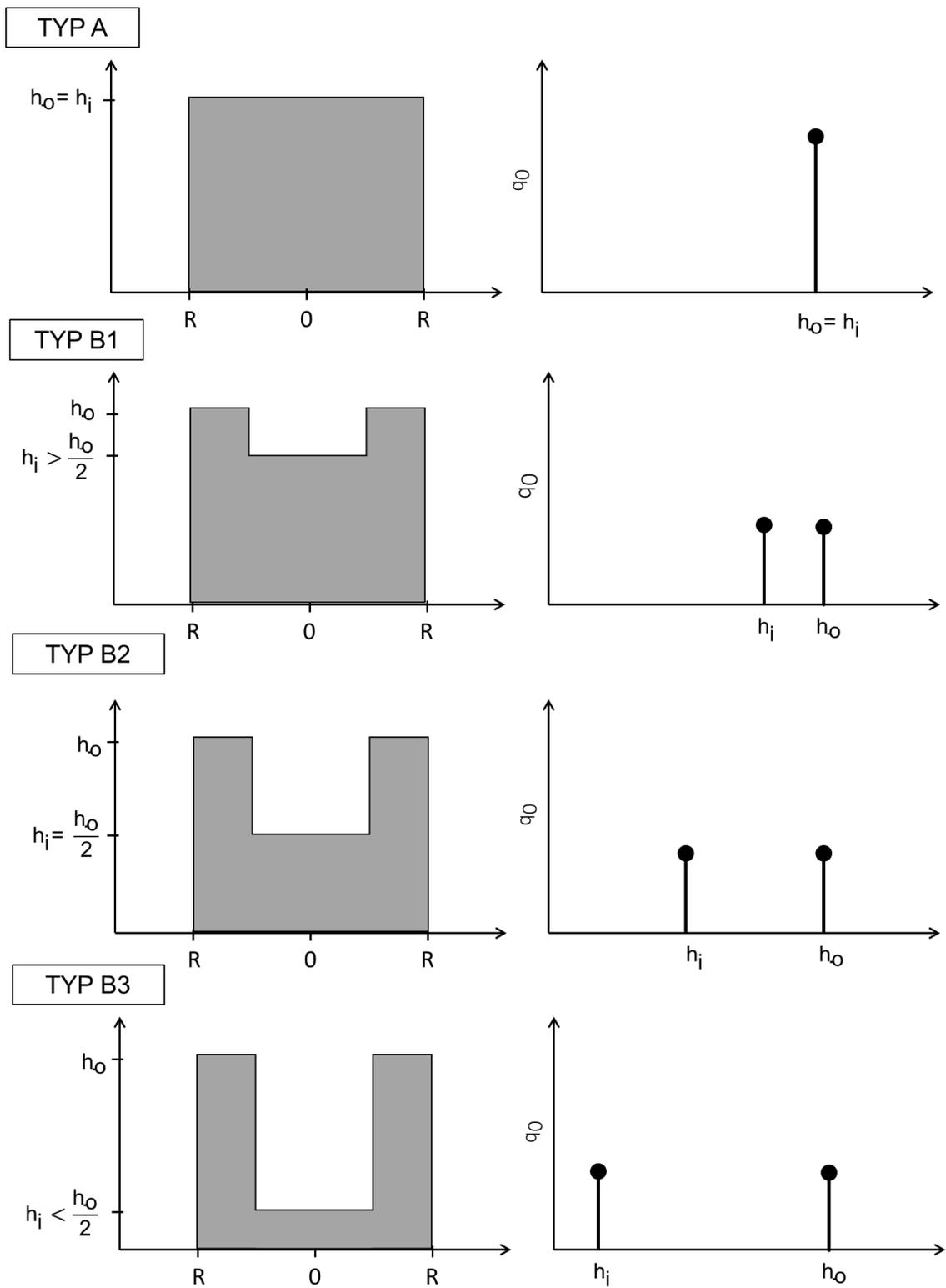


Abbildung 4.8. Strukturtypisierung für Ablagerungsstrukturen mit zwei charakteristischen Höhen, h_o , h_i .

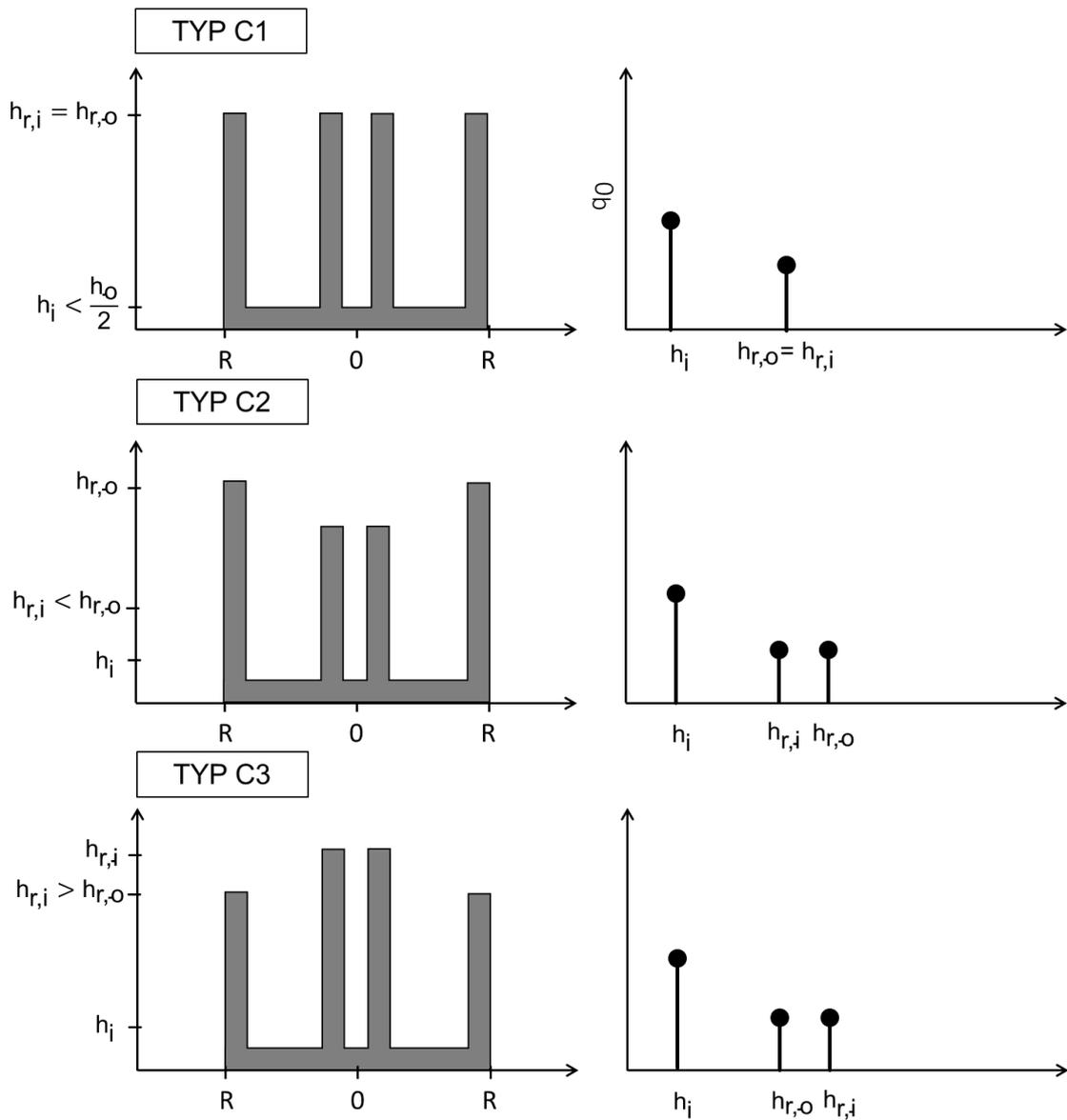


Abbildung 4.9. Strukturtypisierung für Ablagerungsstrukturen mit zwei charakteristischen Randhöhen, $h_{r,o}$, $h_{r,i}$.

4.3.5 Bildauswertung der μ CT Messungen zur Bestimmung der Strukturporosität

Die gewonnene dreidimensionale Rekonstruktionsdatei der μ CT Messung unterlag zunächst den üblichen Bearbeitungsschritten, welche umfangreich in Abschnitt 3.5.1 beschrieben wurden. Die Volumendatei wurde mittels „Cropping“ auf ein Minimum reduziert, wobei diese Funktion in diesem Fall einen weiteren Zweck erfüllte: In der Volumendatei waren sowohl die Grauwerte der Ablagerungsstruktur als auch die des Glassubstrats abgebildet. Mit Hilfe dieser Funktion sollte das Substrat von der Ablagerung getrennt bzw. optisch abgeschnitten werden. Dies vereinfachte die Binarisierung der NaB-Struktur deutlich, da lediglich zwischen

Umgebungsluft und NaB unterschieden werden musste. Nach Verbleib der durch schwarze Pixel dargestellten Ablagerungsstruktur konnte mit weiteren Bearbeitungsschritten das Umgebungsrauschen vollständig eliminiert und das Volumen des Feststoffes bestimmt werden.

Die in Abbildung 4.10 aufgeführten skizzenhaften Darstellungen zeigen, welche Art von Volumen mit den in dieser Studie verwendeten Messmethoden vermessen wird. Das WLI (Abbildung 4.10, oben) vermisst das Höhenprofil der Ablagerungsstruktur. Daraus ließ sich ein porenfreies Volumen (V_{WLI}) ermitteln, welches keine Information über die innere Struktur der Ablagerung enthält. Mit dem μ CT wurde das Volumen des Feststoffes bestimmt ($V_{\mu CT}$). In dem Binärbild waren sowohl feine Poren als auch große Hohlräume zu erkennen, die folglich mit V_{void} gekennzeichnet werden, Abbildung 4.10, mittig.

Das binäre Volumenbild wies also einen gewissen Grad an Porosität auf, welcher anhand fehlender (weißer) Pixel in der Ablagerungsstruktur zu erkennen war. Zur Ermittlung der Porosität wurde ein morphologischer Operator des MAVI-Programmes eingesetzt, um die vorhandenen Hohlräume und Lücken digital mit schwarzen Pixeln aufzufüllen. Um das Auffüllen der Ablagerungen möglichst einheitlich zu gestalten, wurden zunächst die optimalen „Closing“-Parameter ermittelt. Entsprechende Versuche ergaben, dass ein Quader mit den Abmaßen von $10 \times 10 \times 11 \mu m^3$ als Volumenelement zur virtuellen Auffüllung der feinen Poren und größerer Lücken geeignet war. Resultierend entsteht ein neues Volumen $V_{\mu CT,close}$, welches ähnlich wie V_{WLI} das Volumen einer kompakten, porenfreien Ablagerung widerspiegelt, sich aber dadurch unterscheidet, dass sehr große Hohlräume nicht mit dem morphologischen Operator geschlossen werden konnten und daher weiterhin sichtbar waren, Abbildung 4.10. unten. Mit Hilfe der vorgestellten Volumenwerte war es folglich möglich; sowohl die Makro- als auch die Mikroporosität der Ablagerungsstruktur zu ermitteln. Ergänzend sind in Tabelle 4.6 alle Volumenwerte und deren Herkunft aufgeführt.

Die Mikroporosität ergab sich aus dem Verhältnis des Volumens der festen Phase ($V_{\mu CT}$) zum Gesamtvolumen des mikroporösen Gebiets ($V_{\mu CT,close}$), welches man nach Anwendung der morphologischen Operation erhielt. Das bedeutet, dass das Volumen der großen Hohlräume nicht mitbetrachtet wurde:

$$\varepsilon_{\mu} = 1 - \frac{V_{\mu CT}}{V_{\mu CT,close}}. \quad (4.23)$$

Die makroskopische Porosität wurde durch das Verhältnis des geschlossenen Volumens des mikroporösen Gebiets ($V_{\mu CT,close}$) zum Gesamtvolumen der Ablagerung (V_{WLI}) beschrieben:

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{V_{\mu CT,close}}{V_{WLI}}. \quad (4.24)$$

Das Volumen der großen, mit dem morphologischen Operator nicht schließbaren Hohlräumen ließ sich berechnen zu:

$$V_{\text{void}} = V_{\text{WLI}} - V_{\mu\text{CT,close}} \quad (4.25)$$

Die Gesamtporosität ergab sich in Folge dessen aus dem Feststoffvolumen ($V_{\mu\text{CT}}$) und dem Gesamtvolumen (V_{WLI}):

$$\varepsilon_{\text{ges}} = 1 - \frac{V_{\mu\text{CT}}}{V_{\text{WLI}}} \quad (4.26)$$

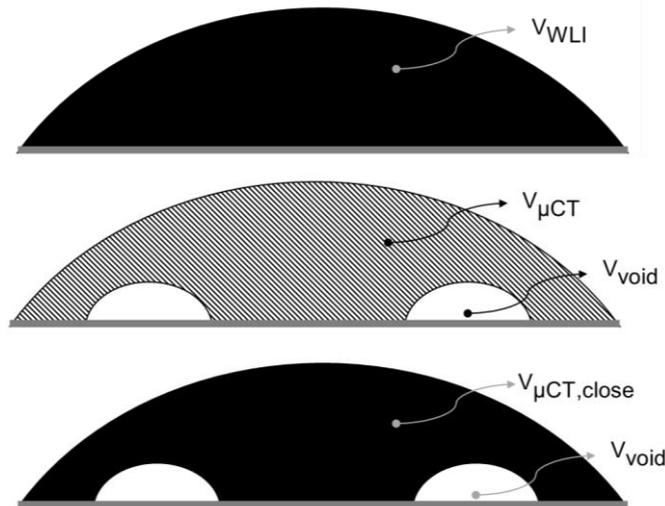


Abbildung 4.10. Skizzenhafte Darstellung der vermessenen und berechneten Volumina des getrockneten Tropfens, zur Erlangung der Gesamt-, Makro-, und Mikroporosität.

Tabelle 4.6. Bezeichnungen und Symbole aller ermittelten Volumina.

Art des Volumens	Symbol	ermittelt aus:
reines Feststoffvolumen	$V_{\mu\text{CT}}$	μCT (Binarisierung)
Volumen der Struktur ohne Hohlräume	$V_{\mu\text{CT,close}}$	μCT (Binarisierung und morphologische Operation)
Volumen der Struktur inklusive Hohlräume	V_{WLI}	WLI (Aufsummierung der Höhenwerte über die Grundfläche)

4.4 Ergebnisse der Analyse – Auswertung der Trocknungsgeschwindigkeiten

Die Trocknung der feststoffhaltigen Tropfen wird analysiert, indem die Verdunstungs- bzw. Trocknungsgeschwindigkeiten fortwährend untersucht und verglichen werden.

Die Trocknungsgeschwindigkeiten sollen zeigen, wie stark die Prozess- und Materialparameter den eigentlichen Trocknungsvorgang beeinflussen. Das Augenmerk liegt dabei auf der maximalen Trocknungsgeschwindigkeit und dem Verlauf der Trocknungskurve bis zur vollständigen Trocknung des Tropfens.

4.4.1 Einfluss der initialen Feststoffkonzentration auf die Trocknungsgeschwindigkeit

In Abbildung 4.11 sind die Trocknungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der initialen Feststoffkonzentration (Experimente Nr. 1, Nr. 3, Nr. 4, Nr. 2) gegen den Feststoffanteil im Tropfen aufgetragen. Die tatsächliche Trocknungsgeschwindigkeit \dot{M}_v wird aus den Feuchtebelastungen der Luft am Einlass (Y_{in}) und Auslass (Y_{out}) der Klimakammer und dem Massenstrom (\dot{M}_{air}) des Trocknungsgases nach Gleichung (4.4) bestimmt. Der sich ändernde Feststoffanteil (x_s) ergibt sich aus der integralen Wassermassenbilanz des Tropfens nach Gleichung (4.6). Repräsentativ wird eine von fünf aufgenommenen Kurven pro Experiment zur Auswertung dargestellt.

Grundsätzlich tritt die maximale Trocknungsgeschwindigkeit zu Beginn des Trocknungsvorganges auf und nimmt mit zunehmender Trocknungsdauer stetig ab. Der qualitative Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeiten ist von der initialen Feststoffkonzentration unabhängig. Die höchste maximale Trocknungsgeschwindigkeit von ungefähr $360 \mu\text{g}/\text{min}$ wurde für das Experiment Nr. 1 mit dem niedrigsten initialen Feststoffgehalt von 5 Ma-% beobachtet. Die niedrigste maximale Trocknungsgeschwindigkeit (ca. $280 \mu\text{g}/\text{min}$) zeigt sich für das Experiment Nr. 2 mit dem höchsten initialen Feststoffgehalt von 30 Ma-%. Die allgemeine Verringerung der Trocknungsgeschwindigkeit kann mit einem reduzierten Massenanteil oder Partialdruck des Wassers an der l-g Phasengrenze mit steigendem Anfangsfeststoffgehalt erklärt werden (Sloth, 2007).

Die integrale Summierung der tatsächlichen Trocknungsgeschwindigkeit ergibt die Masse an verdunstetem Wasser des Tropfens (M_l). In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der gemessenen Wassermassen, inklusive Standardabweichung, pro Experiment aufgeführt, welche mit den theoretischen Massen $M_{l,theo}$ verglichen werden. Mit steigendem initialen Feststoffgehalt im Tropfen sinkt folglich die Masse an verdunstetem Wasser (Experiment Nr. 1: $952,7 \pm 67,5 \mu\text{g}$,

Nr. 3: $796,5 \pm 83,0 \mu\text{g}$, Nr. 4: $565,2 \pm 128,8 \mu\text{g}$, Nr. 2: $423,8 \pm 53,3 \mu\text{g}$). Jedoch treten auch zwischen den theoretisch berechneten und den gemessenen Werten mit zunehmender Feststoffkonzentration große Differenzen, zwischen 1,8 und 46,6%, auf. Die Ergebnisse der Wassermassenbestimmung aller Einzelversuche sind im Anhang A.7 hinterlegt.

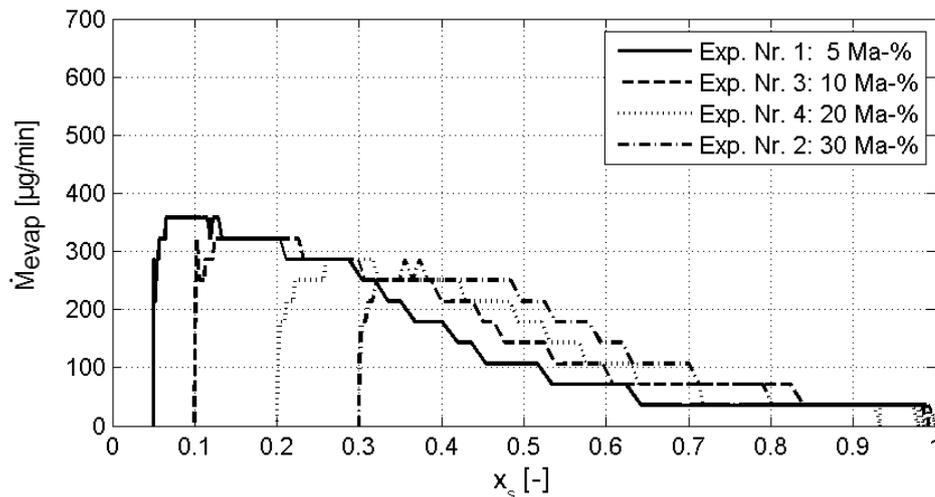


Abbildung 4.11. Einfluss der initialen Feststoffkonzentration (5, 10, 20, 30 Ma-%) auf die Trocknungsgeschwindigkeit.

4.4.2 Einfluss der Temperatur auf die Trocknungsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Temperatur auf die Trocknungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.12 sowohl für Tropfen mit einem Feststoffanteil von 5 Ma-% (Experimente Nr. 5, Nr. 1 und Nr. 7) als auch für 30 Ma-% (Experimente Nr. 6, Nr. 2 und Nr. 8) bei drei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen (25°C, 50°C und 75°C) grafisch dargestellt. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird stark von der Temperatur beeinflusst, wohingegen der Einfluss des initialen Feststoffgehaltes schwächer hervortritt. Die Trocknungsgeschwindigkeiten der Tropfen, die bei 75 °C getrocknet wurden, sind um das Sechsfache höher als die Trocknungsgeschwindigkeiten, die bei einer Trocknungstemperatur von 25 °C auftreten. Dies gilt sowohl für die Tropfen mit einem niedrigen Feststoffgehalt (5 Ma-%), als auch für die Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 30 Ma-%. Für Experiment Nr. 7 liegt \dot{M}_v bei 610 $\mu\text{g}/\text{min}$, für Experiment Nr. 8 bei 580 $\mu\text{g}/\text{min}$, wohingegen \dot{M}_v für Experiment Nr. 5 und 6 bei ca. 100 $\mu\text{g}/\text{min}$ liegt. Zu Beginn des Trocknungsprozesses sind die höchsten Trocknungsraten zu verzeichnen, die dann bei hoher Temperatur stark und bei niedriger Temperatur schwächer abfallen.

Die insgesamt verdunstete Wassermasse (M_l) bei Tropfen mit einem hohen Feststoffanteil weicht auch hier, unabhängig von der Trocknungstemperatur stark von der theoretisch

berechneten Wassermasse ab. Bei Experiment Nr. 6 weicht der Wert um 46,9% ab, bei Experiment Nr. 2 um 46,6% und bei Experiment Nr. 8 um 32,2%, siehe hierzu Tabelle 4.7.

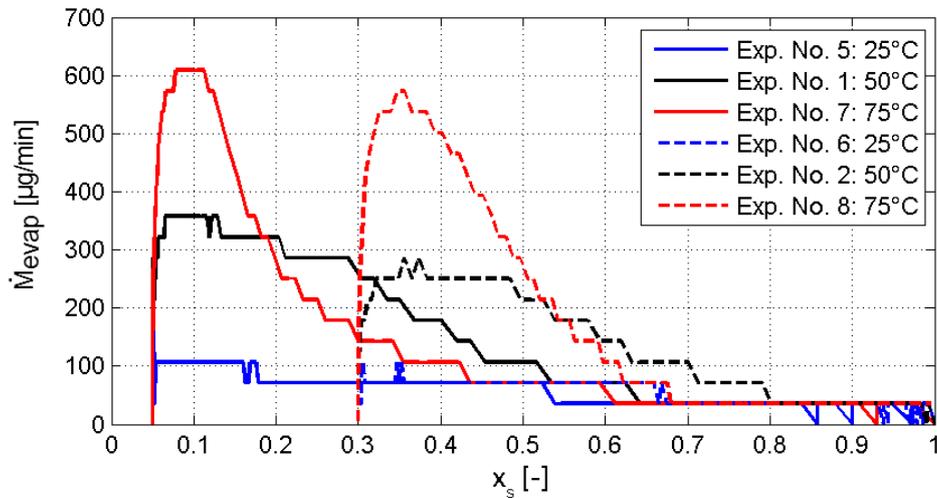


Abbildung 4.12. Einfluss der Lufteintrittstemperatur (25, 50, 75°C) auf die Trocknungsgeschwindigkeit.

4.4.3 Einfluss des Luftvolumenstromes auf die Trocknungsgeschwindigkeit

Der Vergleich der Trocknungsgeschwindigkeiten, die bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen ermittelt wurden, ist in Abbildung 4.13 grafisch dargestellt. Eine Reduzierung des Luftvolumenstromes um 75% bewirkt einen Abfall der maximalen Trocknungsgeschwindigkeit um 39% bei Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% (Experimente Nr. 1 und Nr. 9). Die Trocknungsgeschwindigkeit fällt schneller und steiler ab. Bei Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt reduziert sich die maximale Trocknungsgeschwindigkeit sogar um 64% (Experimente Nr. 2 und Nr. 10) und der Trocknungsverlauf kommt schneller zum Erliegen.

Die gemessenen Gesamtmassen des verdunsteten Wassers für die Tropfen dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Wassermassen der Tropfen mit $c_s = 30$ Ma-% weichen auch bei einem reduzierten Luftmassenstrom stark vom theoretischen M_l ab. Für Experiment Nr. 10 ergibt sich eine Abweichung von 43,3%.

Die geringe Auflösung der Trocknungsgeschwindigkeit erschwert die Aufzeichnung geringer Wassermengen, wie sie am Ende des Trocknungsprozesses vorkommen. Dieses Verhalten ist der geringen Auflösung des IRS geschuldet, DAS die Volumenkonzentration des Wasserdampfes während des Trocknungsprozesses detektiert ($y_{IR,res} = 0.01$ Vol-%).

Mit den molaren Massen des Wassers und der eingesetzten Prozessluft ($\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $\tilde{M}_{\text{air}} = 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) lässt sich die minimale Feuchtebelastung aus

$$Y_{\text{res,min}} = \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{M}_{\text{air}}} \cdot \frac{y_{\text{IR,res}}}{1 - y_{\text{IR,res}}} \quad (4.27)$$

bestimmen. Für die beiden Volumenströme von 100 und 400 ml/min ergeben sich die minimalen Trocknungsgeschwindigkeiten aus:

$$\dot{M}_{\text{evap,res,min}} = \dot{V}_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{air,norm}} \cdot Y_{\text{res,min}} \quad (4.28)$$

zu 8 mg/min für einen Volumenstrom von 100 ml/min und 32 mg/min für 400 ml/min.

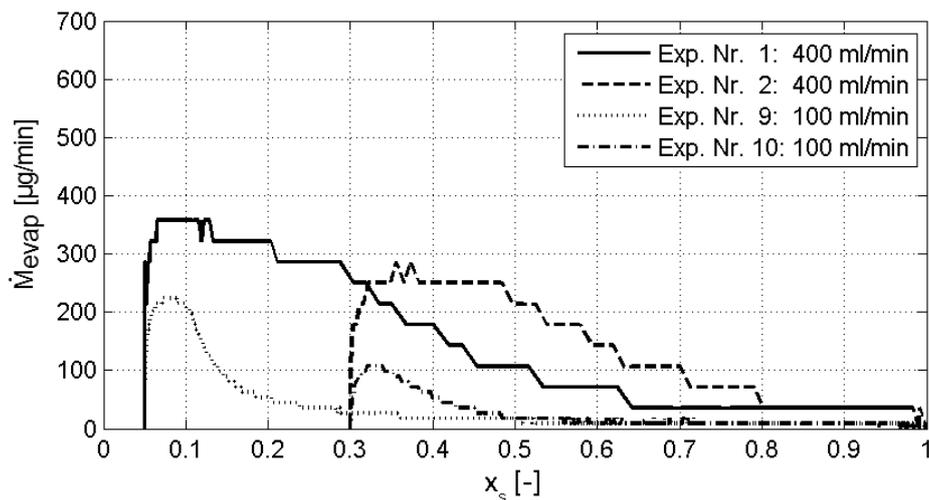


Abbildung 4.13. Einfluss des Luftvolumenstromes (100 und 400 ml/min) auf die Trocknungsgeschwindigkeit

4.4.4 Einfluss der Beladung auf die Trocknungsgeschwindigkeit

Der Einfluss einer vierfach erhöhten Feuchtebelastung der Zuluft auf die Trocknungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Für die Experimente Nr. 1 und Nr. 11 sowie für die Experimente Nr. 2 und Nr. 12 führt die erhöhte Luftfeuchtigkeit in der Trocknungskammer zu einer leicht verringerten maximalen Trocknungsgeschwindigkeit. Für Experiment Nr. 11 zeigt sich ein Maximum von 260 µg/min, wobei der weitere Verlauf der Trocknungskurve eine ähnlich zu Experiment Nr. 1 flache Abnahme zeigt. Für Experiment Nr. 12 liegt das Maximum bei

230 $\mu\text{g}/\text{min}$ und auch hier verhalten sich beide Trocknungskurven (Experimente Nr. 2 und Nr. 12) im weiteren Verlauf sehr ähnlich.

Die gemessene Gesamtmasse des verdunsteten Wassers (M_i) bei Tropfen mit einem hohen Feststoffanteil differenziert sich auch hier am stärksten vom theoretisch berechneten Wert (Experiment Nr. 2: 46,6% und Nr.12: 51,0%), siehe Tabelle 4.7. Die Werte für den niedrig konzentrierten Tropfen stimmen hingegen sehr gut mit dem Theoriewert überein.

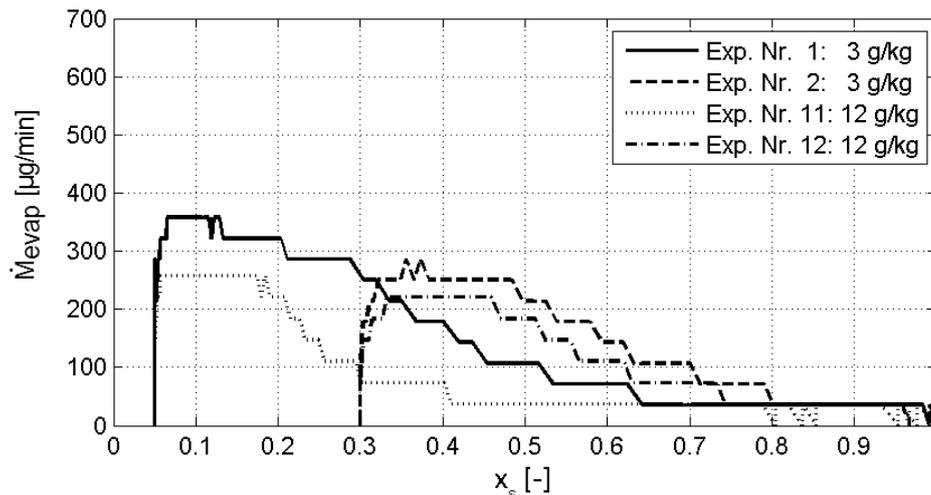


Abbildung 4.14. Einfluss der Feuchtebelastung der Luft (3 und 12 g/kg) auf die Trocknungsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass alle vorgestellten Material- und Prozessparameter einen wesentlichen Einfluss auf die Trocknungskinetik des Tropfens nehmen. Die Erhöhung der Feststoffkonzentration wirkt sich dahingehend aus, dass die maximale Verdunstungsgeschwindigkeit stetig abnimmt, der weitere Kurvenverlauf jedoch sehr ähnlich ist. Die Prozesstemperatur hat nachweisbar den größten Einfluss auf die Kinetik. Mit steigender Temperatur steigt auch die maximale Trocknungsgeschwindigkeit stark an. Die Trocknung ist innerhalb eines kurzen Zeitraumes vollständig abgeschlossen. Dies gilt sowohl für niedrige als auch für hohe Feststoffkonzentrationen. Die Verringerung des Luftvolumenstroms sorgt sowohl für eine geringere maximale Trocknungsgeschwindigkeit als auch für eine zügigere Abnahme im weiteren Trocknungsverlauf. Den geringsten Einfluss zeigt die Erhöhung der Feuchtebelastung des Zuluftstromes.

Die berechneten Wassermassen stimmen für niedrig konzentrierte Tropfen gut mit den Theoriewerten überein. Allerdings sind für alle Tropfen mit einer Feststoffkonzentration von 30 Ma-% starke Abweichungen beobachtet worden. Dieses Phänomen kann unterschiedliche Ursachen haben, die anhand der Strukturanalyse der getrockneten Ablagerungen aufgeklärt

werden sollen. Eine Durchführung sämtlicher Experimente mit einem viel zu geringen Tropfenvolumen kann ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.7. Theoretisch ermittelte und gemessene Gesamtmasse des verdampften Wassers pro Tropfen.

Exp.	$M_{l,theo}$	\bar{M}_l	σ_l	Exp.	$M_{l,theo}$	\bar{M}_l	σ_l
Nr.	[μg]	[μg]	[μg]	Nr.	[μg]	[μg]	[μg]
1	970,9	952,7	67,5	7	970,9	1.086,8	117,8
2	792,4	423,8	53,3	8	792,4	537,2	66,8
3	939,6	796,5	83,0	9	970,9	965,2	100,3
4	870,4	565,2	128,8	10	792,4	449,6	36,7
5	970,9	844,6	15,0	11	970,9	1.091,0	83,9
6	792,4	420,2	25,9	12	792,4	388,4	41,7

4.5 Strukturanalyse der Ablagerungsstrukturen

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Material- und Prozessparameter auf die Strukturbildung der getrockneten Tropfen analysiert und diskutiert.

Es werden drei Darstellungen der erhaltenen WLI-Messergebnisse aufgezeigt:

- x-y-Ansicht eines ausgewählten Einzelversuches aus dem jeweiligen Experiment,
- gemittelttes Höhenprofil nach Monte-Carlo-Ansatz mit Standardabweichungen, welche sich aus der Mittelung von allen Einzelversuchen eines Experiments ergeben,
- Höhendichteverteilung, welche sich aus den WLI-Rohdatensätzen des jeweiligen Experimentes ergibt,
- Charakterisierung anhand der gängigen Eigenschaftsmerkmale einer Verteilung und Typisierung.

Die x-y-Ansichten werden nicht im Einzelnen erläutert, sie dienen der ergänzenden Erklärung für die Höhenprofile und Dichteverteilungen. Die genauen Bildgrößen der WLI-Datensätze und Mittelpunktwerte aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12 sind dem Anhang A.8 zu entnehmen.

4.5.1 Einfluss der initialen Feststoffkonzentration auf die Strukturbildung

Auswertung des gemittelten Höhenprofils

Die Auswirkungen des Feststoffgehaltes der Tropfen auf die Strukturbildung sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Mit Hilfe der Höhenprofile können den Strukturen zwei charakteristische Bereiche zu geordnet werden:

- (a) äußerer Bereich in der Nähe der Substrat-Flüssig-Gas-Phasengrenze ($r = 1200 - 400 \mu\text{m}$) und
- (b) Zentrum des Tröpfchens ($r = 400 - 0 \mu\text{m}$).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Strukturen mit zunehmendem Feststoffgehalt in Bereich (a) an Höhe gewinnen. Die Höhe des Außenrandes steigt von $25 \mu\text{m}$ (Experiment Nr. 1, 5 Ma-%) auf $40 \mu\text{m}$ (Experiment Nr. 3, 10 Ma-%). Wird der Feststoffgehalt erneut verdoppelt (Experiment Nr. 4, 20 Ma-%), erreicht der Rand eine mittlere Höhe von ca. $120 \mu\text{m}$. Für Experiment Nr. 2 und einen Feststoffgehalt von 30 Ma-% liegt die gemittelte maximale Randhöhe bei $175 \mu\text{m}$. Die Höhen der Region (a) bzw. die äußeren Ränder wachsen also stetig.

Die Form der Struktur in Region (b) ändert sich ebenfalls signifikant. Für den niedrigsten Feststoffgehalt von 5 Ma-% bildet sich um den Mittelpunkt herum eine Vertiefung, die Höhe des

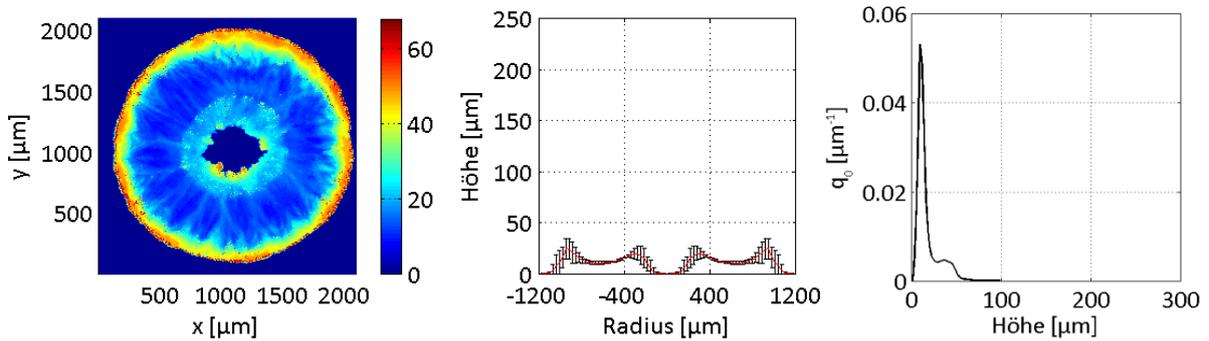
Zentrums liegt bei 0 μm . Diese Vertiefung entschwindet mit zunehmendem Feststoffgehalt und bildet für die Feststoffgehalte 10 und 20 Ma-% innere Ränder mit den gemittelten Höhen von 40 bzw. 75 μm aus. Für die Ablagerungsstrukturen des Experiments Nr. 2 verschwindet der Innenränder und Region (b) ist wieder die tiefste Stelle der Struktur, weist aber eine Höhe von 80 μm auf.

Der erste Vergleich zeigt, dass die Form der Ablagerungsstruktur sehr stark von der Feststoffkonzentration des Tropfens abhängig ist. Der komplexe Strukturbildungsprozess wird durch die Kapillarströme initiiert, die aufgrund der hohen Wasserverdunstung an der Phasengrenze dafür sorgen, dass das im Tropfen befindliche Wasser nach außen getragen wird, um die Kontaktlinie des Tropfens auf der Substratoberfläche fixiert zu halten. Der im Tropfen enthaltene Feststoff wird mit dem Fluss des Kapillarstromes mitgerissen und an den Außenrand des Tropfens befördert und bildet den sogenannten Kaffee-Ring. Mit fortschreitender Trocknung erfolgt die Übersättigung der Tropfenlösung. Der Feststoff, in diesem Fall das Salz, kristallisiert aus und beginnt die für das NaB typischen Strukturen auszubilden. Für geringe Feststoffgehalte bildet sich demnach ein Kaffee-Ring an der Kontaktlinie des Tropfens aus. Nur wenig Feststoff kann von der Kontaktlinie in Richtung des Zentrums kristallisieren, so dass das eigentliche Zentrum vollkommen frei von Feststoff ist. Mit der Erhöhung des Feststoffgehaltes trägt der Kapillarstrom mehr Feststoff an den Außenrand, wodurch ein Dichtegradient im Zentrum des Tropfens hervorgerufen wird. Aufgrund der Marangoni-Konvektion trägt der hervorgerufene Strom den nicht abgesetzten Feststoff von außen über die l-g Phasengrenze zurück ins Zentrum. Für Tropfen mit $c_s = 30 \text{ Ma}\%$ tritt ein weiterer Effekt auf. Bedingt durch die Sättigung der Lösung kristallisiert der Feststoff gleichzeitig mit dem gewöhnlichen Trocknungsvorgang entlang der l-g Phasengrenze, also an der Tropfenoberfläche, und reduziert damit die Diffusionsgeschwindigkeit des verdunstenden Wassers.

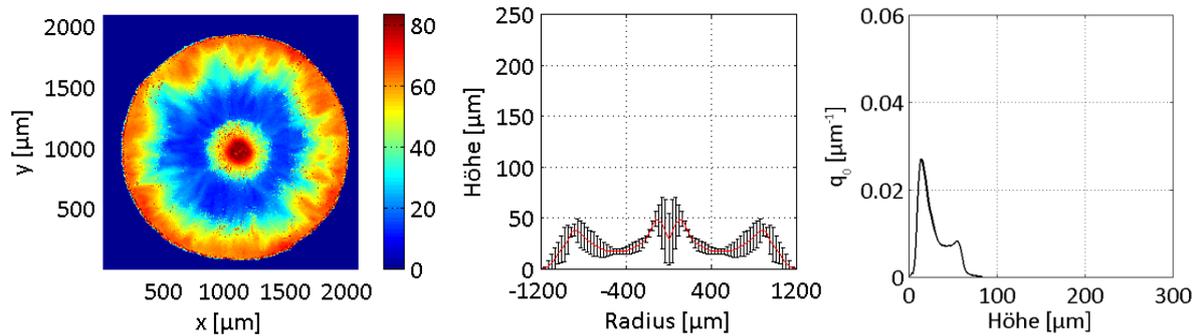
Durch die WLI-Messungen ist es nicht nur möglich die topographischen Ansichten und Höhenprofile zu erstellen. Es wurden darüber hinaus die mittleren Volumina der Ablagerungsstrukturen (\bar{V}_{WLI}) bestimmt und mit den Feststoffvolumina verglichen, die sich sowohl aus der Bilanzierung des Trocknungsprozesses ($\bar{V}_{\text{s,MBW}}$) ergeben als auch theoretisch bestimmt wurden ($V_{\text{s,theo}}$ mit $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$). Die gemittelten Werte der gemessenen und berechneten Volumina sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Die Ergebnisse aller Einzelversuche zur Bestimmung von $\bar{V}_{\text{s,MBW}}$ sind in Anhang A.9 und von \bar{V}_{WLI} in Anhang A.10 hinterlegt.

$$\vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \dot{V}_{\text{air}} = 400 \text{ ml/min}, Y_{\text{in}} = 3 \text{ g/kg}$$

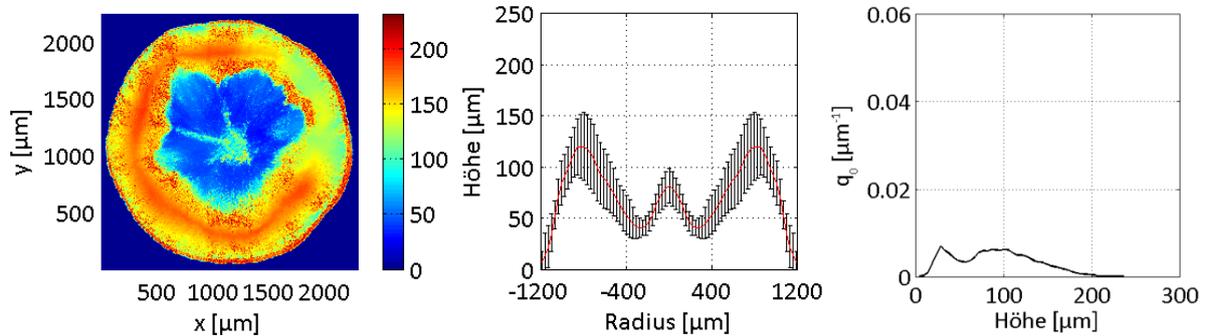
Experiment Nr. 1:

 $c_s = 5 \text{ Ma-}\%$ 

Experiment Nr. 3:

 $c_s = 10 \text{ Ma-}\%$ 

Experiment Nr. 4:

 $c_s = 20 \text{ Ma-}\%$ 

Experiment Nr. 2:

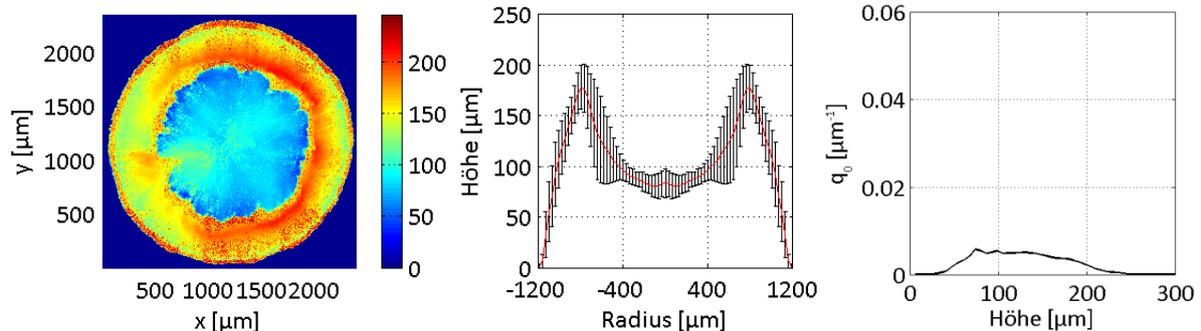
 $c_s = 30 \text{ Ma-}\%$ 

Abbildung 4.15. Einfluss der initialen Feststoffkonzentration (5, 10, 20, 30 Ma-%) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen. Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Wie zu erwarten, erhöht sich das gemittelte Volumen der Ablagerungsstrukturen (\bar{V}_{WLI}) mit zunehmendem Feststoffgehalt. Das Volumen des getrockneten Tropfens erhöht sich um einen Faktor von etwa zwei, wenn der anfängliche Feststoffgehalt von Experiment Nr. 1 (5 Ma-%) auf Experiment Nr. 3 (10 Ma-%) verdoppelt wird. Der Schritt von Experiment Nr. 3 zu Experiment Nr. 4 (20 Ma-%) entspricht jedoch einer Erhöhung des Volumens um einen Faktor von annähernd 4, obwohl der Feststoffgehalt lediglich verdoppelt wurde. Unter Berücksichtigung der Experimente Nr. 1 und Nr. 2 ist das Volumen auf das Zehnfache angestiegen. Die Standardabweichungen der Ablagerungsvolumina sind für die Experimente Nr. 1 und Nr. 3 geringer, steigen jedoch bei einem hohen Feststoffgehalt stark an (Experimente Nr. 2 und Nr. 4).

Tabelle 4.8. Zusammenfassung der gemittelten Volumina, erhalten aus WLI-Messungen mit Standardabweichung, Feststoffvolumina berechnet aus der Trocknungsbilanz und des theoretischen Feststoffvolumens des NaB im Tropfen.

Experiment Nr.	\bar{V}_{WLI} [10 ⁶ µm ³]	σ_{WLI} [10 ⁶ µm ³]	$\bar{V}_{s,MBW}$ [10 ⁶ µm ³]	σ_s [10 ⁶ µm ³]	$V_{s,theo}$ [10 ⁶ µm ³]
1	0,05	0,01	0,03	0,00	0,04
2	0,49	0,05	0,13	0,02	0,24
3	0,09	0,01	0,06	0,01	0,07
4	0,35	0,06	0,09	0,02	0,15
5	0,05	0,01	0,03	0,00	0,04
6	0,42	0,03	0,12	0,01	0,24
7	0,07	0,01	0,04	0,00	0,04
8	0,58	0,05	0,16	0,02	0,23
9	0,07	0,02	0,04	0,00	0,04
10	0,49	0,04	0,13	0,01	0,24
11	0,07	0,01	0,04	0,00	0,04
12	0,51	0,03	0,12	0,01	0,24

Auswertung der Höhendichteverteilungen

Zur Darstellung der Höhendichteverteilungen wurden die mittels WLI ermittelten Höhendaten aller Einzelversuche pro Experiment konvertiert und die Verteilungen anhand der typischen Merkmale ausgewertet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

Wie zu erwarten, steigen die Werte der maximalen und medialen Höhe mit zunehmendem Feststoffgehalt. Es fällt auf, dass die Maximalwerte der Höhenprofile nicht den Maxima der

Höhendichteverteilung entsprechen. Der Ursprung dieser Differenz liegt in den Auswertemethoden, die den beiden Darstellungen zugrunde liegen. Zur Bestimmung des Höhenprofils wurden basierend auf der Monte Carlo Methode die Höhenwerte, die in einem Intervall liegen, gemittelt, wohingegen für die Höhendichteverteilung die mittels WLI vermessenen Originalhöhendaten verwendet wurden.

Sowohl die Varianz als auch die Standardabweichung steigen bis zu einem Feststoffgehalt von 20 Ma-%. Für die Ablagerungsstruktur mit dem maximalen Feststoffgehalt von 30 Ma-% sind Var und σ etwas geringer. Antiproportional dazu sinkt der Wert der Schiefe (Skew) mit steigendem Feststoffgehalt, bleibt aber für alle Experimente im positiven Wertebereich. Die Verteilung von Experiment Nr.1 weist mit $0.69 \mu\text{m}^3$ den größten Skew-Wert aller Experimente auf und die Verteilung von Experiment Nr. 2 gilt mit einer Schiefe von $0,01 \mu\text{m}^3$ als annähernd symmetrisch. Das bedeutet, mit zunehmenden Feststoffgehalt wandert die Form der Verteilung von unimodal stark rechtsschief zu bimodal, mit steigender Varianz und Standardabweichung.

Typisierung

Zur Erstellung der Typisierung werden die ermittelten Höhenprofile und Höhendichteverteilungen mit den standardisierten Strukturtypen, welche grafisch in den Abbildungen 4.8 und 4.9 dargestellt sind, verglichen. Das Höhenprofil von Experiment Nr. 1 zeigt zwei charakteristische Ränder, weshalb hier ein Strukturtyp der Klasse C ausgewählt wird. Da der Außenrand tendenziell höher als der Innenrand ist und die Höhendichteverteilung einen hohen positiven Skew-Wert aufweist, wird den Strukturen dieses Experimentes der Strukturtyp C2 zugeordnet. Das Höhenprofil des Experiments Nr. 3 zeigt ebenfalls zwei charakteristische Ränder, wobei der Innenrand höher erscheint als der äußere Rand. Die Höhendichteverteilung ist bimodal und rechtsschief. Basierend auf diesen Merkmalen wird diesem Experiment der Strukturtyp C3 zugewiesen. Experiment Nr. 4 ist aufgrund der Erhöhung im Zentrum, welche im Höhenprofil sichtbar wird, nicht eindeutig einer Klasse zuordenbar. In der Klasse C der Strukturtypen käme aufgrund des hohen Außenrandes und der bimodalen, rechtsschiefen Verteilung Typ C2 in Frage. Vergleicht man die Merkmale der Ablagerungsstruktur mit der Typklasse B, so ist zu verzeichnen, dass die Höhe des Zentrums sehr niedrig ist und die Höhendichteverteilung sowohl eine Bimodalität, als auch einen positiven Skew-Wert aufweist und daher rechtsschief ist. Das heißt Experiment Nr. 4 kann ebenfalls als Strukturtyp B2 beschrieben werden. Das Höhenprofil, welches sich für die Ablagerung aus Experiment Nr. 2 ergibt, zeigt zwei charakteristische Höhen, die den Rand und das Zentrum beschreiben. Da das Zentrum ungefähr die halbe Höhe des Außenrandes aufweist und die annähernd unimodale Höhendichteverteilung einen Skew-Wert von fast Null hat, können die Ablagerungen des Experiments Nr. 2 dem

Strukturtyp B2 zugeschrieben werden. In Abhängigkeit der Erhöhung des Feststoffgehaltes fällt auf, dass sich die Klasse des Strukturtyps von C zu B verändert und die anfänglich rechts-schiefe Verteilung in eine symmetrische übergeht.

Tabelle 4.9. Charakteristische Merkmale der Höhendichteverteilungen, beeinflusst durch die Erhöhung der initialen Feststoffkonzentration.

Experiment Nr.	\bar{h}_{\max} [μm]	\bar{h} [μm]	Var [μm^2]	σ [μm]	Skew [μm^3]	Typ [-]
1	72,22	10,95	165,73	12,87	0,69	C2
3	79,95	19,71	357,92	18,92	0,31	C3
4	231,07	66,77	3116,92	55,83	0,14	C2/B2
2	259,27	90,65	4935,01	70,25	0,01	B2

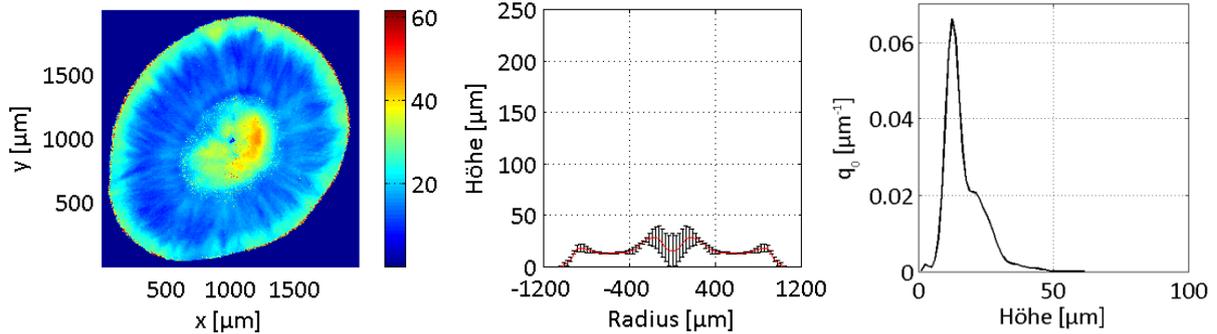
4.5.2 Einfluss der Temperatur auf die Strukturbildung

Auswertung des gemittelten Höhenprofils

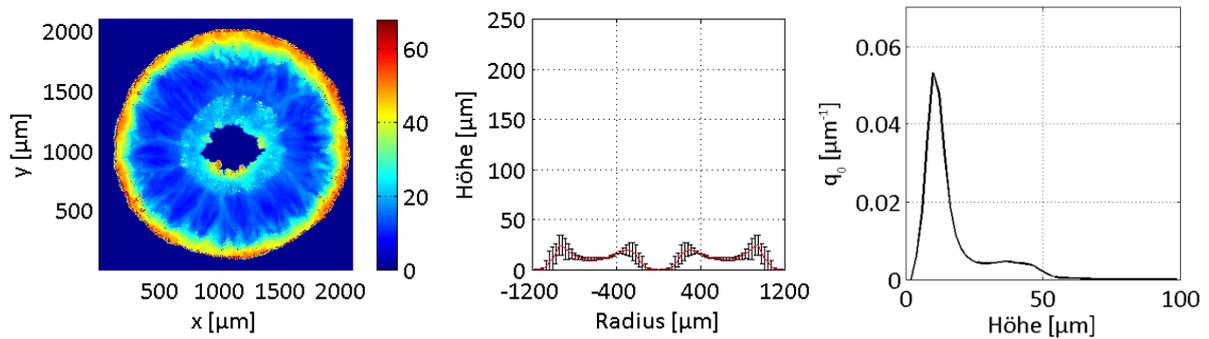
Der Einfluss der Temperatur auf die Strukturbildung ist für Tropfen mit den Feststoffgehalten von 5 Ma-% (Experimente Nr. 5, Nr. 1 und Nr. 7) in Abbildung 4.16 und von 30 Ma-% (Experimente Nr. 6, Nr. 2 und Nr. 8) in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Strukturen zeigen ein ähnliches Aussehen in der topographischen Ansicht von Abbildung 4.16. Der Rand der Struktur wird mit steigender Temperatur höher, aber nicht breiter. Generell bleibt das Aussehen in Region (a) konstant, Region (b) hingegen verändert sich dahingehend, dass mit steigender Temperatur der Radius des feststofffreien Zentrums größer wird. Anhand der gemittelten Höhenprofile ist zu erkennen, dass die maximalen Höhen am Rand und an der Umrandung des Zentrums für alle Temperaturen ähnlich sind (ca. $h_{r,i} = 25 \mu\text{m}$). Auch hier ist zu sehen, dass Region (b) mit zunehmender Temperatur an Höhe verliert. Die gemessenen Volumina \bar{V}_{WLI} , die in Tabelle 4.8 gezeigt sind, steigen mit zunehmender Temperatur. Bei den Experimenten Nr. 6, Nr. 2 und Nr. 8 ist der Einfluss der Temperatur stärker ausgeprägt, wie die topografischen Darstellungen und Höhenprofile in Abbildung 4.17 zeigen. Bei einer Temperatur von 25°C (Experiment Nr. 6) ist aufgrund der temperaturbedingt verlangsamten Trocknungsgeschwindigkeit ein Großteil des Feststoffes in Richtung Zentrum gewandert. Anhand des gemittelten Höhenprofils lässt sich eine mittlere maximale Höhe von 130 μm erkennen. Die Höhe des Zentrums in Region (b) liegt bei ca. 95 μm . Allerdings ist anhand der Fehlerbalken, die sich aus den Standardabweichungen ergeben, zu erkennen, dass für die Versuche bei dieser niedrigen Temperatur unterschiedliche Ablagerungsstrukturen entstanden sind.

$$c_s = 5 \text{ Ma-}\%, \dot{V}_{\text{air}} = 400 \text{ ml/min}, Y_{\text{in}} = 3 \text{ g/kg}$$

Experiment Nr. 5: $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Experiment Nr. 1: $\vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$



Experiment Nr. 7: $\vartheta = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

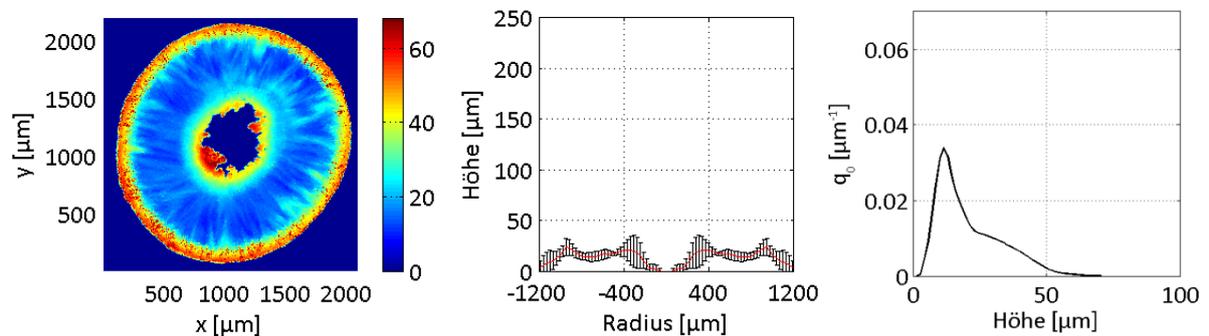


Abbildung 4.16. Einfluss der Temperatur ($\vartheta = 25, 50, 75^\circ\text{C}$) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 5 \text{ Ma-}\%$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Mit zunehmender Temperatur wandert der Feststoff Richtung Außenrand und gewinnt auch deutlich an Höhe (Experiment Nr. 2: max. Peakhöhe h_a : 175 μm). Im Zentrum der Region (b) bildet sich ein tiefes Tal, welches eine Höhe von 80 μm aufweist. Noch ausgeprägter ist diese Talbildung für Experiment Nr. 8. Es wird eine maximale Höhe von 185 μm in Region (a) und eine Tiefe von 60 μm im Zentrum (Region (b)) erreicht. Dies bedeutet, dass die Temperatur den Trocknungsvorgang stark beschleunigt, so dass mehr Feststoff schnell an den Rand des Tropfes getragen wird und dort (aufgrund der Kristallisation an der l-g Phasengrenze) in die

Höhe wächst. Bei zunehmender Temperatur steigen die Volumina der Ablagerungsstrukturen um etwa den gleichen Betrag von Experiment Nr. 6 auf Experiment Nr. 2 und von Experiment Nr. 2 auf Experiment Nr. 8 (Tabelle 4.8).

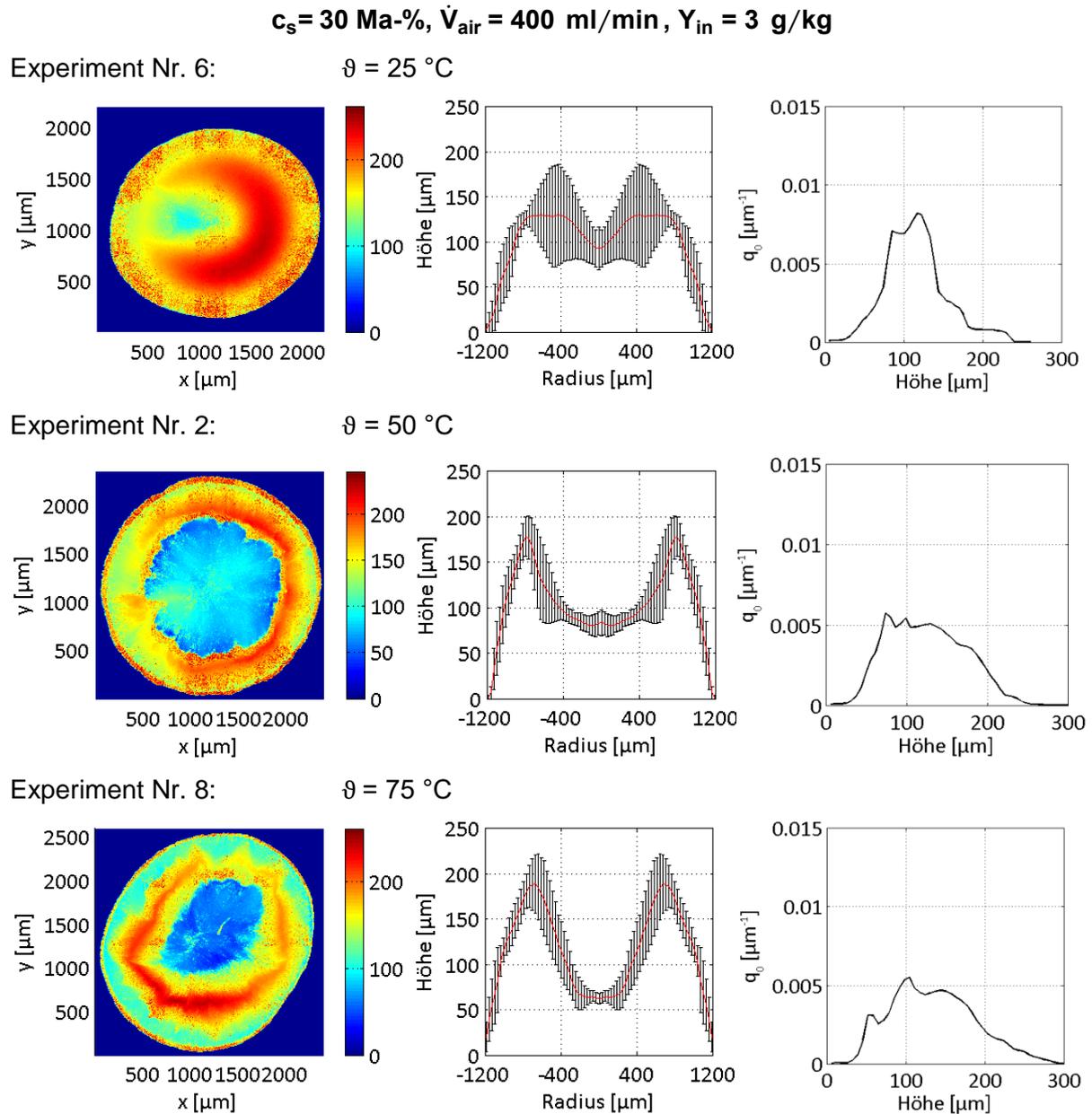


Abbildung 4.17. Einfluss der Temperatur ($\vartheta = 25, 50, 75^\circ\text{C}$) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 30 \text{ Ma}$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Auswertung der Höhendichteverteilungen

Der Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Ablagerungsstruktur lässt sich anhand der Höhendichteverteilung und deren Eigenschaften deutlich beschreiben. Für Ablagerungen, die aus Tropfen mit einer Feststoffkonzentration von 5 Ma-% entstanden sind, zeigt sich, dass auch mit steigender Temperatur sowohl die maximale als auch die mediale Höhe annähernd konstant bleibt. Die Varianz und auch die Standardabweichung steigen leicht an, und die Skew-Werte liegen alle samt im positiven Bereich. Das bedeutet, alle Verteilungen sind rechtsschief mit unterschiedlicher Ausprägung, Tabelle 4.10. Mit zunehmender Temperatur wird der zweite Peak allerdings immer flacher und die Verteilung erscheint nahezu unimodal.

Die maximalen und modalen Höhen der Ablagerungen, die aus Tropfen mit 30 Ma-% NaB entstanden sind, zeigen mit zunehmender Temperatur keine Tendenz. Das gleiche gilt auch für die Varianz und die Standardabweichung, wobei für die niedrigste Temperatur die höchsten Werte vorliegen. Lediglich die Schiefe der Verteilungen nimmt mit steigender Temperatur fortlaufend zu.

Typisierung

Die Typisierung erfolgt auch hier durch den Vergleich der gemittelten Höhenprofile und Höhendichteverteilungen mit den standardisierten Strukturtypen.

Das Höhenprofil von Experiment Nr. 5 zeigt zwei charakteristische Ränder, daher erfolgt die Klassifikation mit einem Strukturtyp C. Der Innenrand erscheint höher als der Außenrand. Gleichzeitig weist die Höhendichteverteilung eine leichte Bimodalität auf und ist rechtsschief. Diese Merkmale sprechen für eine Zuordnung zum Strukturtyp C3. Experiment Nr. 1 wurde bereits als Typ C2 identifiziert. Experiment Nr. 7 ist laut Höhenprofil tendenziell dem Strukturtypen C1 zuzuordnen, da die Höhen des Innen- und Außenrandes fast identische Höhen aufweisen. Die Höhendichteverteilung ist aber nicht eindeutig bimodal, eher eine unimodale, stark rechtsschiefe Verteilung.

Generell zeigt sich, dass die Ablagerungsstrukturen, die einen geringen Feststoffgehalt besitzen, mit zunehmender Temperatur den Typus innerhalb der Klassifikation C leicht verändern. Die Höhen des Innen- und Außenrandes gleichen sich an und die Verteilung verschiebt sich in Richtung der Unimodalität.

Das gemittelte Höhenprofil des Experimentes Nr. 6 zeichnet sich durch einen geringen Unterschied der mittleren Höhen zwischen Außenrand und Zentrum aus, was für eine Zuordnung zum Strukturtyp B1 sprechen würde. Allerdings ist die Charakterisierung der Höhendichteverteilung nicht eindeutig und lässt Interpretationsfreiräume für die Zuordnung sowohl zu Typ B1 und als auch B3. Experiment Nr. 2 wurde bereits als Typ B1 identifiziert. Das Höhenprofil der

Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 8 lässt sich durch die geringe Höhe des Zentrums dem Strukturtyp B3 zuordnen. Die Höhendichteverteilung ist zwar multimodal, kann aber noch dem Typ B3 zugesprochen werden. Für die Temperaturerhöhung der Ablagerungsstrukturen, die einen hohen Feststoffgehalt aufweisen, zeigt sich eine eindeutige Veränderung des Typs innerhalb der Klasse B, welche durch die Höhenreduzierung des Zentrums gekennzeichnet ist.

Tabelle 4.10. Charakteristische Merkmale der Höhendichteverteilungen, beeinflusst durch die Erhöhung der Temperatur.

Experiment	h_{\max}	\bar{h}	Var	σ	Skew	TYP
Nr.	[μm]	[μm]	[μm^2]	[μm]	[μm^3]	[-]
5	56,89	11,65	98,26	9,91	0,22	C3
1	75,22	10,95	165,73	12,87	0,69	C2
7	68,63	13,15	199,13	14,11	0,42	C1
6	241,38	79,93	4091,41	63,96	0,02	B1
2	259,27	90,65	4935,01	70,25	0,01	B2
8	298,44	96,28	5927,41	76,99	0,05	B3

4.5.3 Einfluss des Luftvolumenstromes auf die Strukturbildung

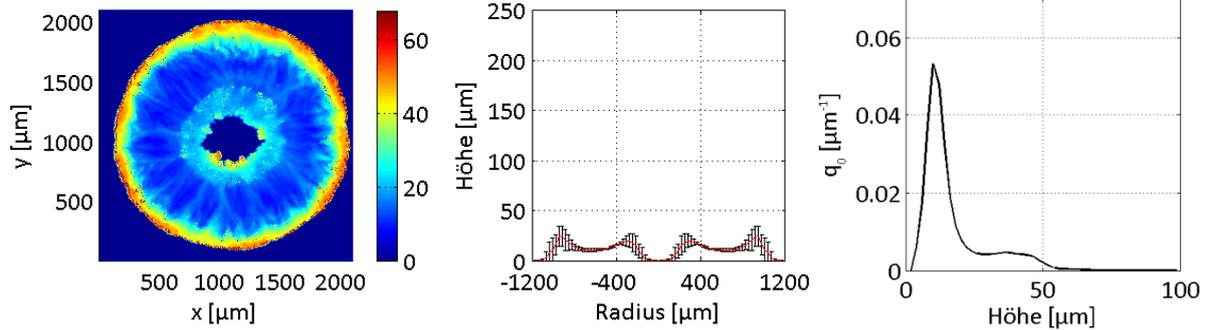
Auswertung des gemittelten Höhenprofils

In Abbildung 4.18 ist der Einfluss des Luftvolumenstromes auf die Strukturbildung von Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% abgebildet. Wird der Luftvolumenstrom auf 100 ml/min reduziert (Experiment Nr. 9), zeigen sich anhand des Höhenprofils nur geringe Änderungen in Form eines erhöhten Innenrandes um Region (b) herum (max. 45 μm). Die Standardabweichungen zeigen eine deutliche Variation an möglichen Höhenprofilen bei diesem niedrigen Volumenstrom. Insgesamt sind sich aber sowohl die topographischen Abbildungen, als auch die Höhenprofile sehr ähnlich. Tabelle 4.8 zeigt, dass die Volumina der Ablagerungsstrukturen von Experiment Nr 9, bedingt durch einen verringerten Zuluftstrom, nur geringfügig größer sind.

$$c_s = 5 \text{ Ma-}\%, \quad \vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \quad Y_{in} = 3 \text{ g/kg}$$

Experiment Nr. 1:

$$\dot{V}_{air} = 400 \text{ ml/min}$$



Experiment Nr. 9:

$$\dot{V}_{air} = 100 \text{ ml/min}$$

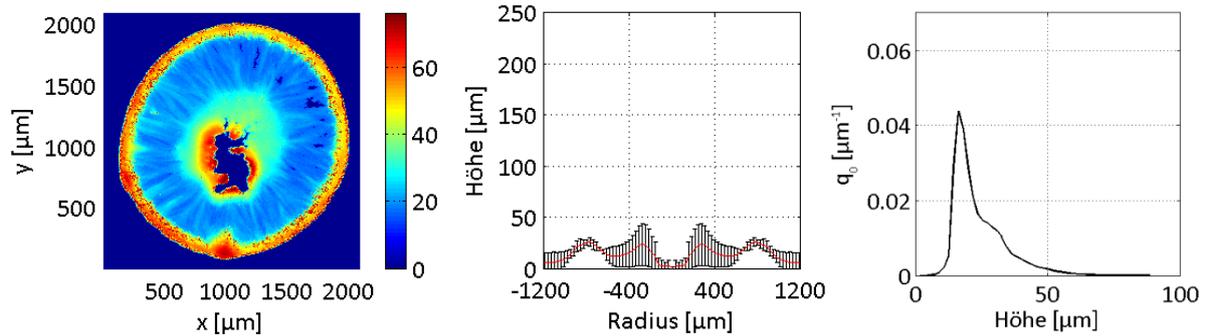


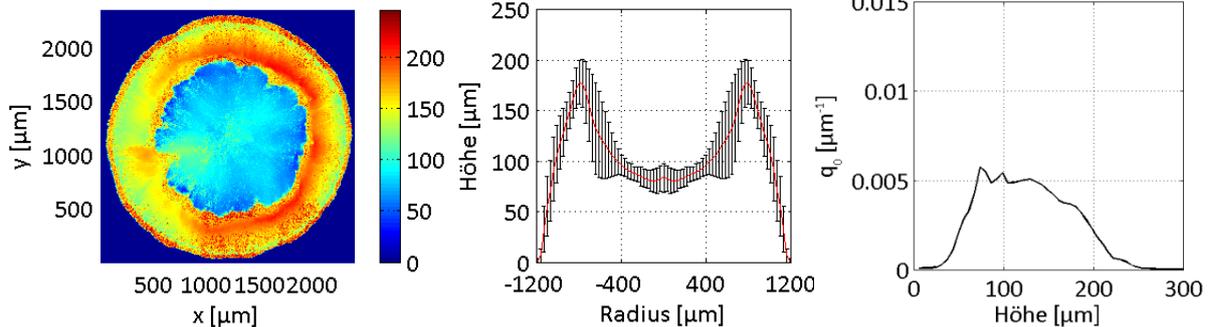
Abbildung 4.18. Einfluss des Luftvolumenstromes ($\dot{V}_{air} = 100$ und 400 ml/min) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 5 \text{ Ma-}\%$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Ebenfalls zeigt sich anhand der Höhenprofile von Experimente Nr. 2 und Nr. 10 ($30 \text{ Ma-}\%$), dass die Reduzierung des Luftvolumenstromes keinen großen Einfluss auf die Struktur nimmt, wenn der Feststoffgehalt sehr hoch ist (siehe Abbildung 4.19). Die topographischen Abbildungen der Einzeltropfen sehen zwar hinsichtlich ihrer Strukturausbildung am Rand unterschiedlich aus, die gemittelten Höhenprofile zeigen aber keine allzu großen Abweichungen. Die Randhöhen von $170\text{--}180 \mu\text{m}$ in Region (a) und tiefste Stellen von $80\text{--}90 \mu\text{m}$ in Region (b) sind sehr ähnlich. Die Volumina der Ablagerungen sind mit $498 \mu\text{m}$ und $496 \mu\text{m}$ nahezu identisch (Tabelle 4.8).

$$c_s = 30 \text{ Ma-}\%, \quad \vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \quad Y_{\text{in}} = 3 \text{ g/kg}$$

Experiment Nr. 2:

$$\dot{V}_{\text{air}} = 400 \text{ ml/min}$$



Experiment Nr. 10:

$$\dot{V}_{\text{air}} = 100 \text{ ml/min}$$

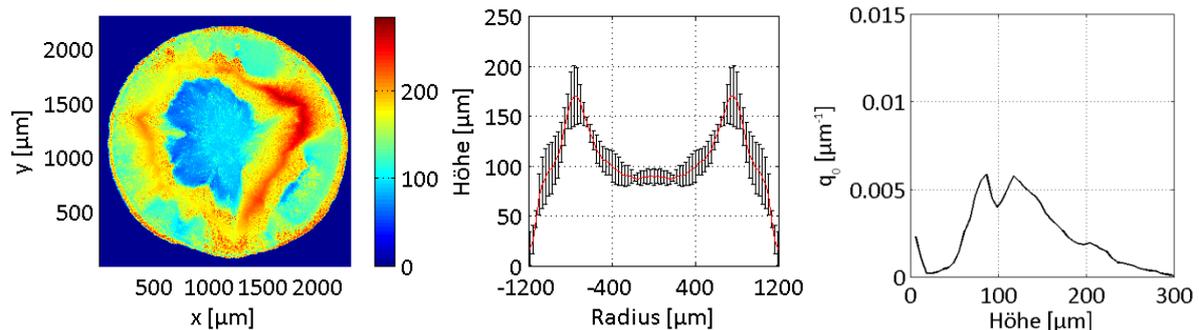


Abbildung 4.19. Einfluss des Luftvolumenstromes ($\dot{V}_{\text{air}} = 100$ und 400 ml/min) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 30 \text{ Ma-}\%$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Auswertung der Höhendichteverteilungen

Die Höhendichteverteilungen der Ablagerungen aus Experiment Nr. 1 und Nr. 9 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Modalitäten. Die Verteilung von Experiment Nr. 1 ist deutlich bimodal, die von Experiment 9 eher unimodal. Bedingt durch die Reduzierung des Volumenstromes ist die gesamte Verteilung nach rechts gerückt. Sowohl die Varianz als auch die Standardabweichung ist größer, lediglich der Skew-Wert hat sich um $2/3$ verringert.

Für Ablagerungen, die aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von $30 \text{ Ma-}\%$ entstanden sind, ist zu erkennen, dass bedingt durch den reduzierten Luftvolumenstrom, die Höhendichteverteilung multimodal erscheint und eine deutlich höhere Varianz und Standardabweichung vorliegt (Experiment Nr. 10). Der Skew-Wert dieser Verteilung gibt an, dass diese rechtsschiefer ist als die Verteilung der Ablagerungen aus Experiment Nr. 2, Tabelle 4.11.

Typisierung

Das mittlere Höhenprofil von Experiment Nr. 9 zeigt im Gegensatz zu Experiment Nr. 1 annähernd identische Höhen für den Innen- und Außenrand. Die Standardabweichungen sind für dieses Experiment in vielen Intervallen nahe dem Zentrum allerdings sehr hoch und lassen keine genaue Zuordnung in der Klasse C zu. Somit kommen die Strukturtypen C1 und C3 infrage. Die Höhendichteverteilung aber entspricht eher dem Typ C3, da für C1 eine symmetrische bimodale Verteilung vorliegen muss.

Aufgrund der Tatsache, dass die Höhenprofile der Ablagerungsstrukturen für Experimente Nr. 2 und Nr. 10 sehr ähnlich sind, und die Höhendichteverteilung von Experiment Nr. 10 lediglich eine geringe Bimodalität aufweist, werden diese Ablagerungen dem Strukturtyp B2 zugeordnet.

Tabelle 4.11 Charakteristische Merkmale der Höhendichteverteilungen, beeinflusst durch die Verringerung des Luftvolumenstromes.

Experiment Nr.	h_{\max} [μm]	\bar{h} [μm]	Var [μm^2]	σ [μm]	Skew [μm^3]	TYP [-]
1	75,22	10,95	165,73	12,87	0,69	C2
9	78,85	13,29	205,11	14,32	0,38	C3/C1
2	259,27	90,65	4935,01	70,25	0,01	B2
10	286,66	89,78	5842,10	76,43	0,16	B2

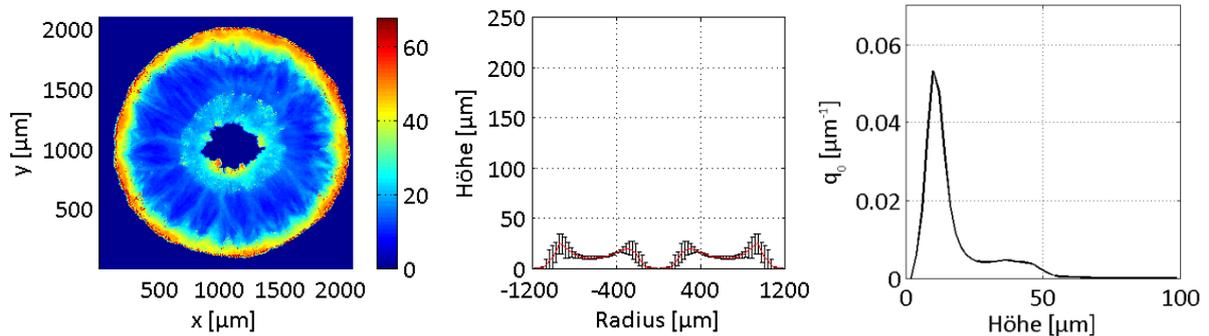
4.5.4 Einfluss der Feuchtebelastung der Luft auf die Strukturbildung

Auswertung des gemittelten Höhenprofils

Der Einfluss der Feuchtebelastung der Prozessluft auf die Strukturbildung ist für einen Feststoffgehalt von 5 Ma-% (Experimente Nr. 1 und Nr. 11) und für 30 Ma-% (Experimente Nr. 2 und Nr. 12) in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt. Die Erhöhung der Beladung von 3 g/kg (Experiment Nr. 1) auf 12 g/kg (Experiment Nr. 11) zeigt keine signifikanten Änderungen in der Ausbildung der Ablagerungsstruktur für Tropfen mit einem niedrigen Feststoffgehalt. Lediglich eine Erhöhung der Streuung der Höhenwerte in Experiment Nr. 11 ist zu verzeichnen. Die ermittelten Strukturvolumina liegen ebenfalls sehr dicht bei einander (Tabelle 4.8).

$$c_s = 5 \text{ Ma-}\%, \quad \vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \dot{V}_{\text{air}} = 400 \text{ ml/min}$$

Experiment Nr. 1: $Y_{\text{in}} = 3 \text{ g/kg}$



Experiment Nr. 11: $Y_{\text{in}} = 12 \text{ g/kg}$

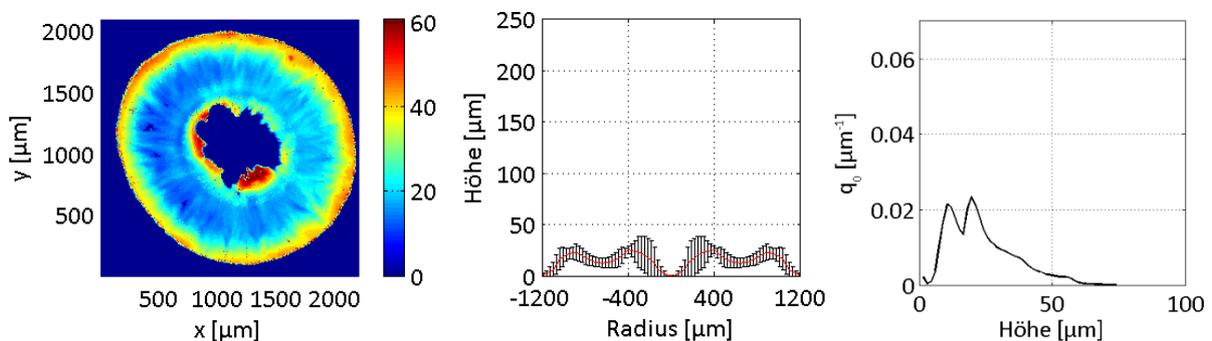
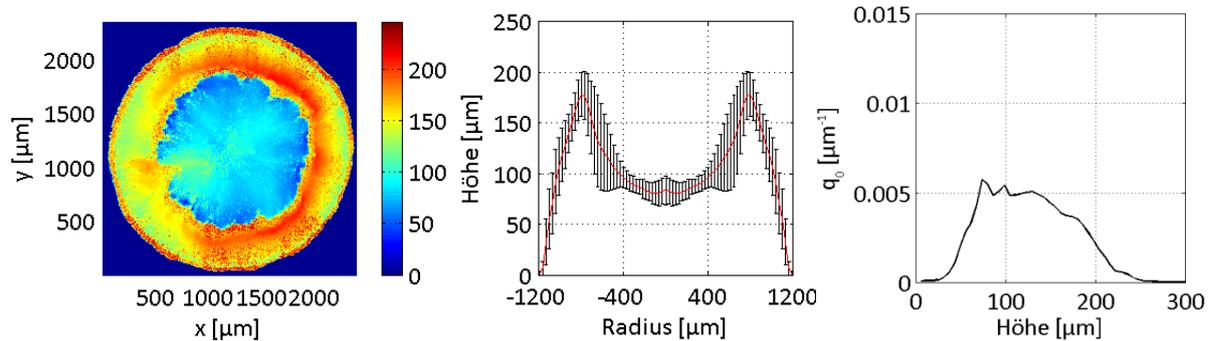


Abbildung 4.20. Einfluss der Feuchtebeladung ($Y_{\text{in}} = 3$ und 12 g/kg) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 5 \text{ Ma-}\%$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Die Änderung des Feuchtegehaltes für getrocknete Tropfen mit hohem Feststoffgehalt (Experimente Nr. 2 und Nr. 12) zeigt ebenfalls, dass sich die Beschaffenheit der Ablagerungsstrukturen nicht signifikant verändert und die Höhenprofile ebenfalls ähnliche Maximal- und Minimalwerte aufweisen. Die Höhen der Außenränder liegen bei $175 \mu\text{m}$ und die tiefsten Punkte im Zentrum der Region (b) bei $70\text{--}80 \mu\text{m}$. Es werden keine signifikanten Unterschiede, weder bei niedrigem noch bei hohem Feststoffgehalt, für das Volumen der Struktur beobachtet (Tabelle 4.8). Dies bedeutet, dass die Beladung der Prozessluft keinen signifikanten Einfluss auf die Strukturbildung nimmt.

$$c_s = 30 \text{ Ma-}\%, \quad \vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \dot{V}_{\text{air}} = 400 \text{ ml/min}$$

Experiment Nr. 2: $Y_{\text{in}} = 3 \text{ g/kg}$



Experiment Nr. 12: $Y_{\text{in}} = 12 \text{ g/kg}$

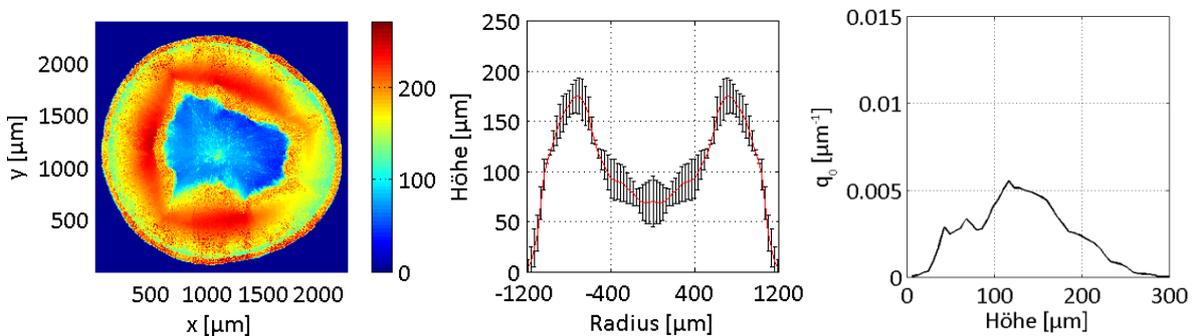


Abbildung 4.21. Einfluss der Feuchtebelastung ($Y_{\text{in}} = 3$ und 12 g/kg) auf die Ausbildung der Ablagerungsstrukturen ($c_s = 30 \text{ Ma-}\%$). Links: topographische Ansicht eines einzelnen Tropfens, Mitte: gemittelttes Höhenprofil mit Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, Rechts: Dichteverteilung der Höhen aller Tropfen des Experiments.

Auswertung der Höhendichteverteilungen

Die charakteristischen Merkmale der Höhendichteverteilung zeigen für Experimente Nr. 11 eine Erhöhung der Varianz und Standardabweichung im Vergleich zu Experiment Nr.1. Die Verteilung ist ebenfalls bimodal, wobei die Maxima deutlich geringer und in den Bereich der niedrigeren Höhen verschoben sind. Die Höhendichteverteilung, die sich für Experiment Nr. 12 ergibt, zeigt ähnlich wie Experiment Nr. 11 mehr Maxima im Bereich der niedrigeren Höhen. Die Varianz der Verteilung von Experiment Nr. 12 ist im Gegensatz zur Verteilung von Experiment Nr. 2 höher. Dennoch sind beide Verteilungen in ihrer Form ähnlich.

Typisierung

Da im gemittelten Höhenprofil von Experiment Nr. 11 der Innenrand der Ablagerungsstruktur mit Beachtung der Streuung höher als der Außenrand ist, wird die Verteilung dem Typ C3 zugeordnet. Aufgrund der Ähnlichkeit der Höhenprofile und Höhendichteverteilungen von

Experiment Nr. 2 und Nr. 12 werden die Ablagerungen aus Experiment Nr. 12 dem Strukturtyp B2 zugeschrieben.

Tabelle 4.12. Charakteristische Merkmale der Höhendichteverteilungen, beeinflusst durch die Erhöhung der Luftbeladung.

Experiment Nr.	h_{\max} [μm]	\bar{h} [μm]	Var [μm^2]	σ [μm]	Skew [μm^3]	TYP [-]
1	75,22	10,95	165,73	12,87	0,69	C2
11	63,60	12,89	229,21	15,14	0,46	C3
2	259,27	90,65	4935,01	70,25	0,01	B2
12	282,08	93,84	5783,82	76,05	0,08	B2

4.5.5 Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Porosität

Die Darstellung der topographischen Abbildungen, Höhenprofile und Dichteverteilungen der Höhen ermöglicht Einblicke auf Änderungen der Ablagerungsstrukturen, welche in Abhängigkeit der Material- und Prozessparameter entstehen. Für weiterführende Untersuchungen werden die mittels WLI vermessenen Volumina dazu verwendet, die Gesamtporosität der Ablagerungsstrukturen zu bestimmen und in Korrelation mit verschiedenen Prozessparametern zu veranschaulichen. Dies geschieht unter der Annahme, dass das Volumen des kompakten Feststoffes gleich dem Feststoffvolumen in einem Tropfen mit dem theoretischen Volumen von $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$ sei. Somit ergibt sich entsprechend Gleichung (4.26)

$$\epsilon_{\text{ges,theo-WLI}} = 1 - \frac{V_{\text{s,theo}}}{V_{\text{WLI}}} \quad (4.29)$$

In Abbildung 4.22 sind diese Porositätswerte und deren Abhängigkeiten vom initialen Feststoffgehalt, Temperatur, Beladung der Luft, sowie vom Luftvolumenstrom dargestellt.

Der initiale Feststoffgehalt hat einen großen Einfluss auf die mittlere Gesamtporosität. Die Experimente zeigen einen Anstieg der Porositätswerte mit zunehmendem Feststoffgehalt. Es wird vermutet, dass der hohe Feststoffgehalt aufgrund der höheren Übersättigung an der Flüssig-Gas-Phasengrenze einen schnellen Kristallisationsbeginn bewirkt. Dieser Effekt führt zu einer schnelleren Ausbildung einer Feststoffhülle und definiert so die äußere Geometrie der Ablagerungsstruktur. Auf diesem Weg wird eine höhere Porosität erzeugt. Dieser Effekt ist aus

Sprühtrocknungsprozessen bekannt, wobei das schnelle Erreichen des „Locking-Points“ ebenfalls für eine zeitige Krustenbildung sorgt und somit für hohe Porositätswerte oder auch hohle getrocknete Tropfen verantwortlich ist (Bück et al., 2012), (Mezhericher et al., 2008) und (Handscorn et al., 2009). Ähnliche, jedoch viel schwächere Trends werden für die Variation der Trocknungstemperatur beobachtet. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt auch die Porosität der Ablagerungsstrukturen sowohl für niedrige als auch für hohe Feststoffgehalte. Hohe Temperaturen führen zu einer schnellen Trocknung einhergehend mit einem schnelleren Einsetzen der Kristallisation und Krustenbildung, was wiederum mit höheren Porositätswerten einhergeht. Eine Erhöhung des Luftstromes bewirkt eine Reduzierung der Porosität bei Tropfen mit geringen initialen Feststoffgehalten. Bei Tropfen mit höherem Feststoffgehalt konnte keine Abhängigkeit beobachtet werden. Eine höhere Feuchtebelastung der Prozessluft führt zu einer verringerten Trocknungsgeschwindigkeit.

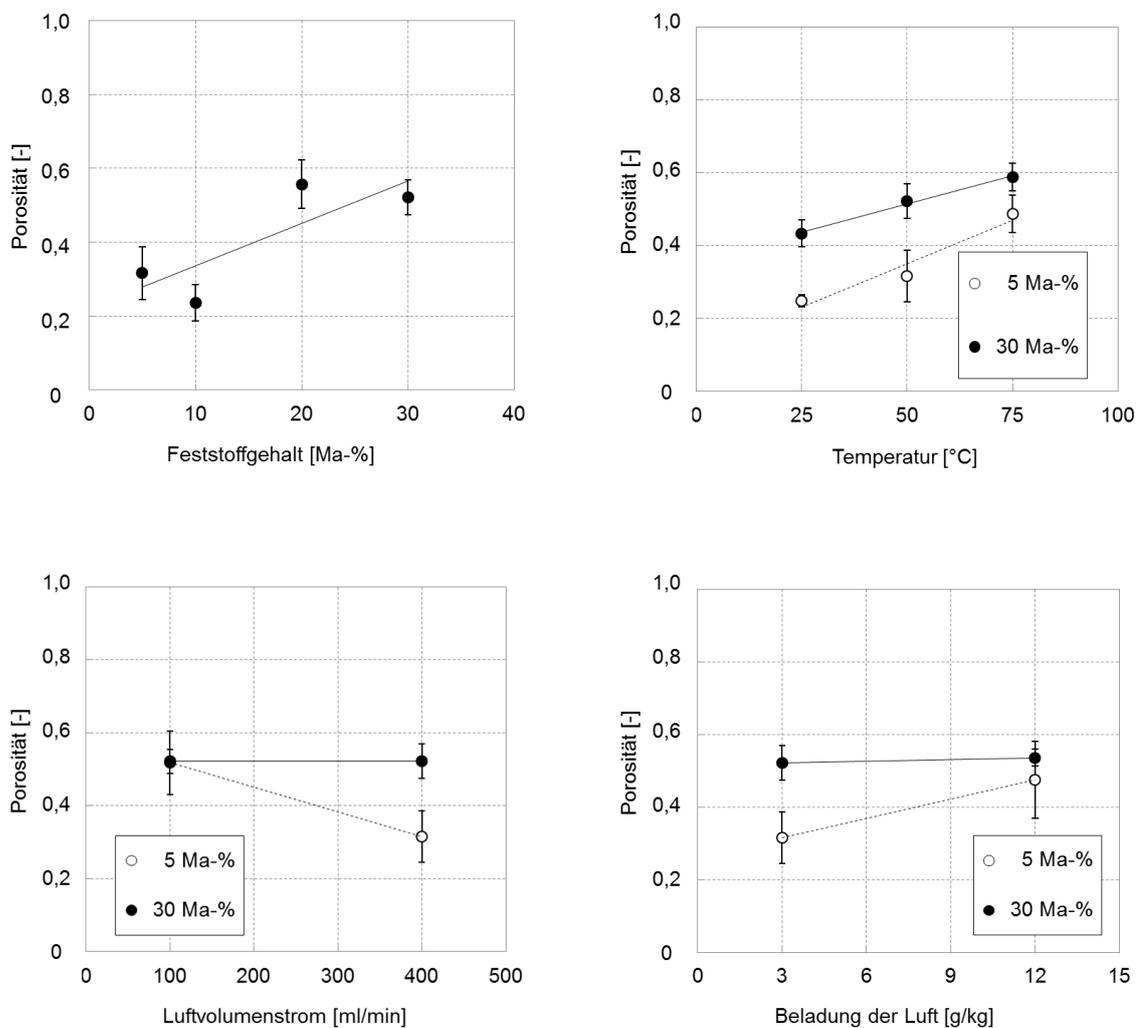


Abbildung 4.22. Abhängigkeiten der Strukturporosität von Material- und Prozessparametern.

Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen verringert sich die Porosität aber nicht mit einer reduzierten Trocknungsgeschwindigkeit. Die Porosität steigt für Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% und stagniert für Ablagerungsstrukturen hoch konzentrierter Tropfen. Die ermittelten Werte sind ebenfalls der Tabelle 4.13 zu entnehmen, die dazugehörigen Einzelergebnisse der Porositätsbestimmung von $\epsilon_{\text{ges,theo-WLI}}$ sind in Anhang A.11 hinterlegt.

Die Porositätswerte, die sich aus dem Feststoffvolumen, der Massenbilanz des verdunsteten Wassers $\bar{V}_{s,\text{MBW}}$ und dem Strukturvolumen, \bar{V}_{WLI} , ergeben, sind im Anhang A.12 für alle Einzelversuche aufgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass $\bar{V}_{s,\text{MBW}}$ stark von den theoretisch angenommenen Volumina $V_{s,\text{theo}}$ abweicht (dies gilt speziell für Ablagerungsstrukturen, die aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 30 Ma-% entstanden sind), wurde die Bestimmung nicht weiter ausgeführt, soll aber zur Vervollständigung mit erwähnt werden.

Tabelle 4.13. Zusammenfassung der gemittelten Porositätswerten, $\bar{\epsilon}_{\text{WLI theo-WLI}}$ bestimmt aus \bar{V}_{WLI} und $V_{s,\text{theo}}$.

Experiment	$\bar{\epsilon}_{\text{ges,theo-WLI}}$	σ_{ϵ}	Experiment	$\bar{\epsilon}_{\text{ges,theo-WLI}}$	σ_{ϵ}
Nr.	[-]	[-]	Nr.	[-]	[-]
1	0,32	0,07	7	0,49	0,05
2	0,52	0,05	8	0,59	0,04
3	0,24	0,05	9	0,52	0,09
4	0,56	0,07	10	0,52	0,03
5	0,25	0,02	11	0,47	0,11
6	0,43	0,04	12	0,54	0,02

4.6 Erweiterte Analyse

4.6.1 Strukturanalyse des Tropfeninneren

Ziel dieser Untersuchungen war es, Informationen über den Feststoffaufbau im Tropfen während der Trocknung zu erhalten und somit die Eigenarten der NaB-haltigen Einzeltropfen charakterisieren zu können. Ausgewertet wurden zum einen qualitativ die dreidimensionalen Abbildungen der Ablagerungsstrukturen, zum anderen die aus der Rekonstruktionsdatei ermittelten Volumendaten. Da die μ CT Messungen bekanntlich sehr zeitaufwendig sind, wurde aus jedem Experiment eine Ablagerungsstruktur ausgewählt und vermessen. In Tabelle 4.14 sind alle mittels μ CT ermittelten Volumenwerte für jeweils einen Einzelversuch aller Experimente aufgeführt. Die Bezeichnung der Experimentnummer enthält in Klammern die Nummer des Einzelversuches.

Die äußere Form der Ablagerungen, welche in den Abbildung 4.23 bis 4.27 präsentiert werden, entspricht den Erkenntnissen aus (Sondej et al., 2017). Mit steigendem Feststoffanteil in der Lösung vergrößern sich die Volumina und die Höhen der Ablagerungen. Abbildung 4.23 sowie Abbildung 4.24 zeigen inmitten der schwarz gefärbten Ablagerungsstrukturen weiße Lücken. Diese deuten an, dass an jenen Stellen kein bzw. sehr wenig Feststoff vorhanden ist. Für das Zentrum der Ablagerungsstruktur, die aus einem Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% entstanden ist, trifft dies, begründet durch die bevorzugte Anlagerung des NaB am Tropfenrand (Kaffee-Ring-Effekt), auch zu.

Sowohl für die Ablagerung des Tropfens, der einen Feststoffgehalt von 10 Ma-% aufwies, als auch für den Randbereich der Ablagerungsstruktur, der aus einem Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% entstand, ist das Fehlen des Feststoffes jedoch auch als möglicher Auswertefehler zu betrachten. Durch eine minimale Schrägstellung des Substrats auf dem Messstab während der Messung im μ CT können während des Cropping-Vorganges, also dem Verkleinern des auszuwertenden Volumens und der damit verbundenen virtuellen Trennung der NaB-Struktur vom Substrat, Teile der NaB-Struktur weggeschnitten werden, die dann für die Volumenbestimmung fehlen.

Abbildung 4.28 zeigt eine nicht auswertbare Live-Aufnahme der μ -CT Messung. Zu erkennen sind hier die poröse Ablagerungsstruktur und das Glassubstrat, welches auf dem Messstab liegt. Durch die skizzenhaft rot eingezeichnete Schnittlinie, wie sie auch für den Cropping-Vorgang gewählt werden würde, ist klar zu erkennen, dass bei Verwendung dieses Bildes ein nicht unerheblicher Teil der Ablagerungsstruktur abgetrennt werden würde. Um Fehler dieser Art einzuschränken, wurden alle Live-Aufnahmen präzise geprüft, um gegebenenfalls die

Stellung des Substrats auf dem Messstab zu ändern. Mit Hilfe der Schnittfunktion der dreidimensionalen Ansicht der Rekonstruktionsdatei ist es möglich, nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Innere der Strukturen darzustellen. Dabei zeigen sich bei den Tropfen mit hohem Feststoffgehalt (30 Ma-%) größere Hohlräume innerhalb der Ablagerungen. In Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 sind diese großen Hohlräume deutlich zu erkennen.

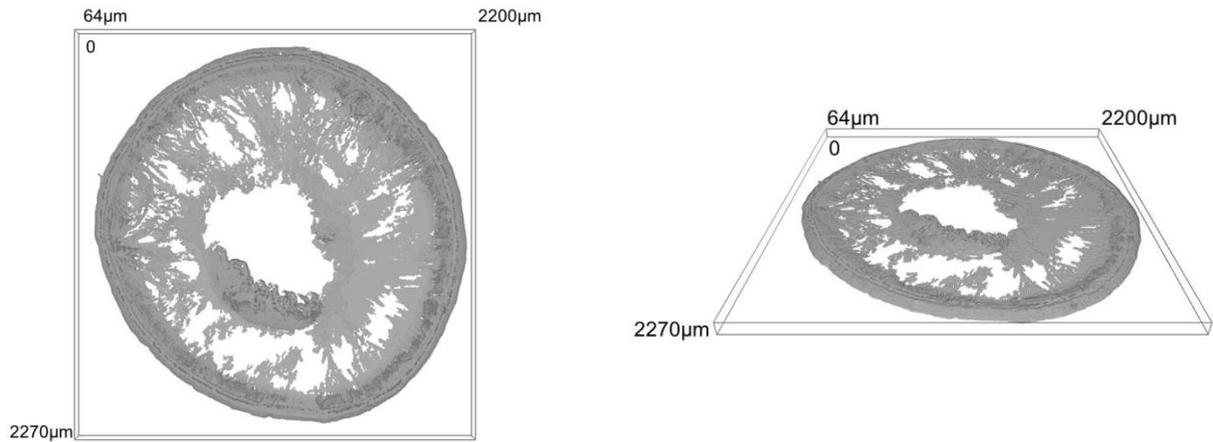


Abbildung 4.23. Ansichten des rekonstruierten μ -CT-Datensatzes der Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 1(2) ($c_s = 5 \text{ Ma-\%}$).

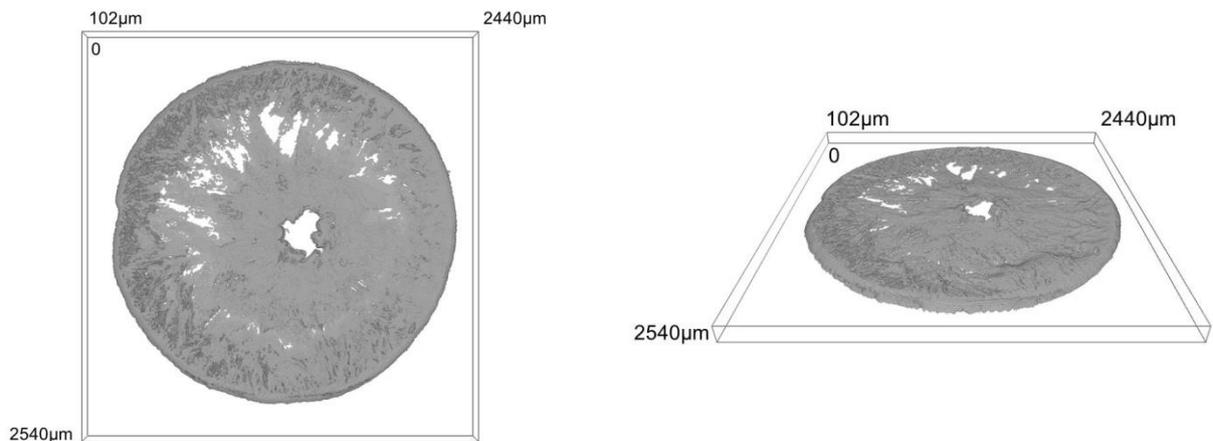


Abbildung 4.24. Ansichten des rekonstruierten μ -CT-Datensatzes der Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 3(2) ($c_s = 10 \text{ Ma-\%}$).

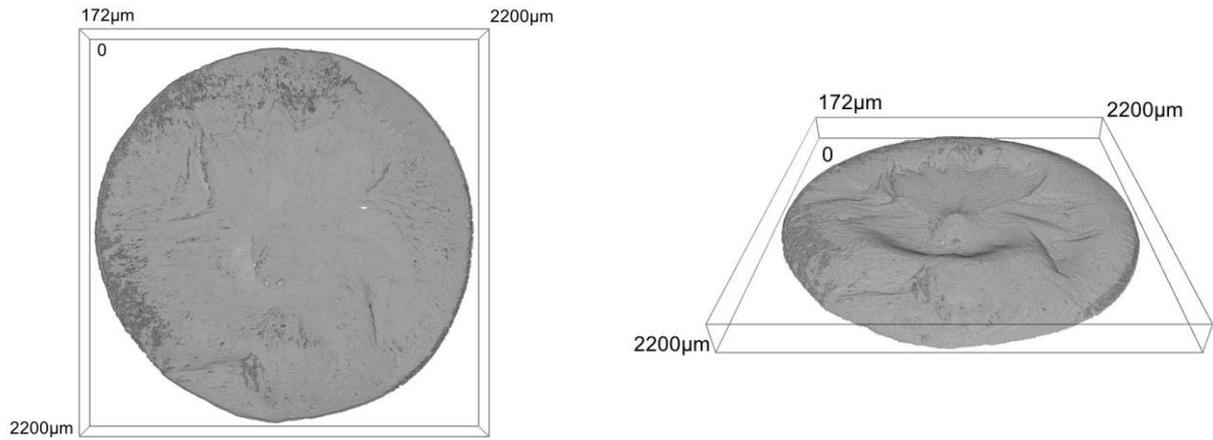


Abbildung 4.25. Ansichten des rekonstruierten μ -CT-Datensatzes der Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 4(1) ($c_s = 20 \text{ Ma-\%}$).

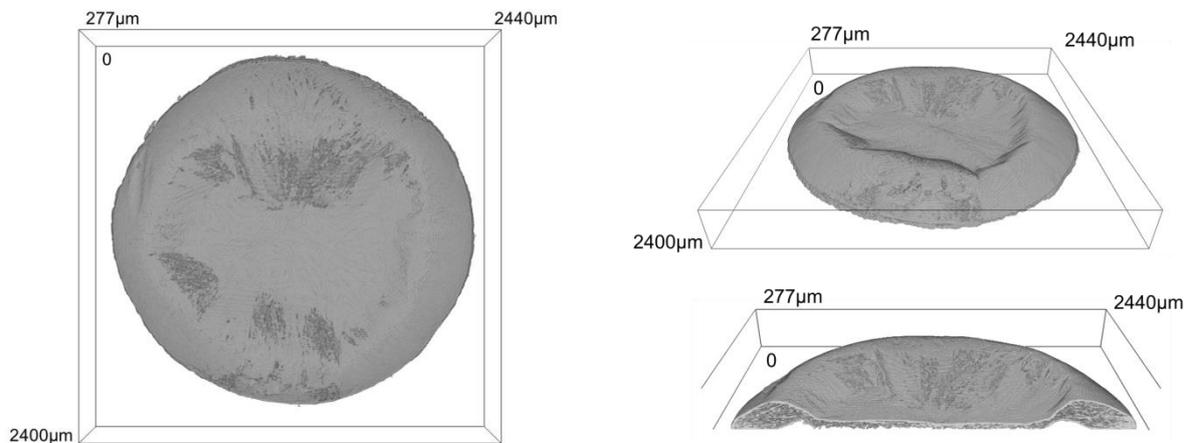


Abbildung 4.26. Ansichten des rekonstruierten μ -CT-Datensatzes der Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 2(5) ($c_s = 30 \text{ Ma-\%}$).

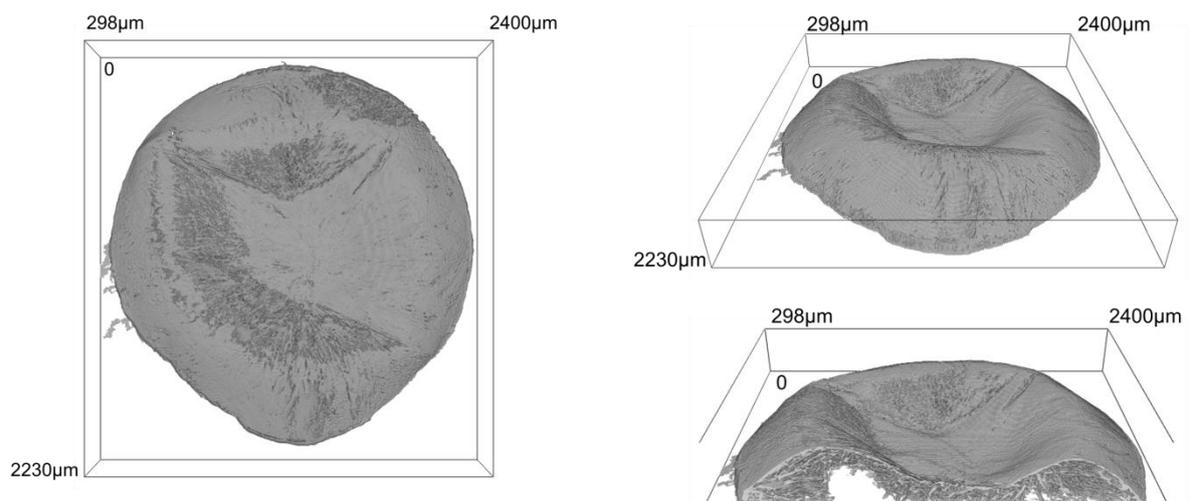


Abbildung 4.27. Ansichten des rekonstruierten μ -CT-Datensatzes der Ablagerungsstruktur von Experiment Nr. 8(4) ($c_s = 30 \text{ Ma-\%}$, $T = 75^\circ\text{C}$).

Durch die Untersuchungen der Ablagerungsstrukturen mittels μ CT konnte gezeigt werden, dass sich bei Tropfen mit einem hohen Feststoffanteil große Hohlräume innerhalb der Ablagerungen bilden. Diese entstehen, wenn die Konzentration des Feststoffes an der l-g-Phasengrenze sehr hoch ist und es dadurch an diesen Stellen zur Sättigung und Kristallisation kommt. Der Feststoff legt sich wie eine Hülle über die Tropfenoberfläche, die Kristallisationsgeschwindigkeit steigt schnell an und reduziert die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers, und es kommt zum Einschluss des noch nicht verdunsteten Wassers. Das eingeschlossene Wasser diffundiert sehr langsam durch die mikroporöse Feststoffhülle und hinterlässt wasserfreie große Hohlräume im Inneren der Struktur.

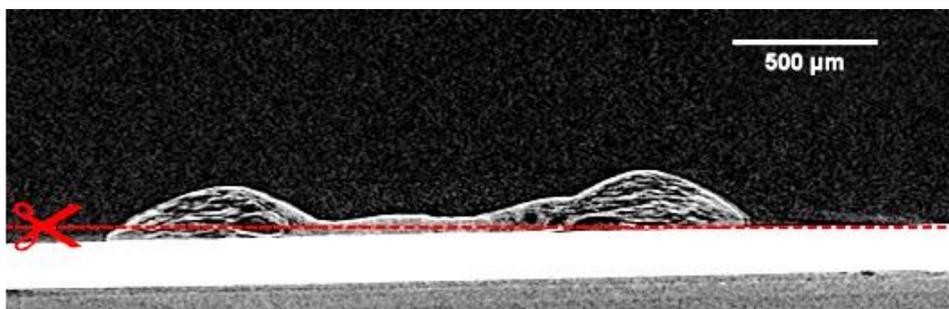


Abbildung 4.28. Ausschnitt einer μ -CT Live-Aufnahme einer Ablagerungsstruktur auf einem Glassubstrat. Die skizzenhafte Schnittlinie verdeutlicht das Problem der Schrägstellung, welches während des Cropping-Verfahrens auftreten kann.

Durch die Anwendung der „Closing“-Operatoren des MAVI-Programms, welche das digitale Auffüllen freier Stellen im Messobjekt der binarisierten Volumenbildern mit verschiedenen Volumenelementen ermöglicht, konnte neben der qualitativen Auswertung der Volumenbilder die Mikroporosität der abgelagerten Strukturen ermittelt werden. Die Berechnungsgrundlagen wurden bereits in Abschnitt 4.3.5 ausführlich dargestellt.

Mit der Annahme, dass lediglich die Ablagerungsstrukturen, die aus Tropfen mit höheren Feststoffkonzentrationen hervorgehen, große Hohlräume ausbilden, sollte das zu berechnende Hohlraumvolumen V_{void} nach Gleichung (4.25) für alle Strukturen, die aus feststoffarmen Tropfen entstanden sind, gegen Null tendieren. Dies trifft laut den Ergebnissen, die in Tabelle 4.14 aufgeführt sind, lediglich für Experiment 1(2) und 11(3) zu. Für die anderen Ablagerungen, die ein ähnlich niedriges Hohlraumvolumen aufweisen sollten, werden Werte zwischen 12 und $35 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ bzw. $0,0012$ und $0,0350 \mu\text{l}$ erzielt. Diese hohen Werte sind zum einen auf die schwierige Auswertung der μ CT Messungen zurückzuführen, die sich aus der niedrigen Höhe der Ablagerungsstrukturen und einer eventuellen Schräglage der Probe ergibt. Das hieße, dass durch das angewendete Cropping-Verfahren zu viel des auszuwertenden Feststoffvolumens $V_{\mu\text{CT}}$ weggeschnitten wurde und somit das Volumen $V_{\mu\text{CT},\text{close}}$ zu gering und das daraus

resultierende Hohlraumvolumen zu groß ausfällt. Betrachtet man allerdings Abbildung 4.23, so fällt auf, dass sich durch den geringen initialen Feststoffgehalt im Tropfen sehr wenig Feststoff während der Trocknung ablagern kann und große Bereiche in der Ablagerung frei von Feststoff bleiben. Wie in Abschnitt 4.3.5 erwähnt, können mit dem „Closing“-Operator keine großen Hohlräume geschlossen werden, was wiederum dazu führt, dass das Volumen $V_{\mu\text{CT},\text{close}}$ zu gering ausfällt und sich somit der Wert für V_{void} erhöht. Tendenziell zeigt sich für Ablagerungen, die aus Tropfen mit $c_s = 30 \text{ Ma-\%}$ entstanden sind, dass bei hohen Trocknungstemperaturen, hohen Luftvolumenströmen und auch höheren Beladungen der Luft die Volumina der Hohlräume abnehmen.

Das reine Feststoffvolumen $V_{\mu\text{CT}}$ ergibt sich nach der Binarisierung der Volumendatei und $V_{\mu\text{CT},\text{close}}$ ist das Volumen, welches nach der „Closing“-Operation ermittelt wird. Unter Verwendung der Gleichungen (4.23), (4.24) und (4.26) lassen sich die Gesamt-, Mikro- und Makroporosität bestimmen. Da hier aus jedem Experiment nur ein einzelner Versuch bzw. nur eine einzelne Ablagerungsstruktur mittels μCT untersucht wurde, wird auch das exakte Einzelvolumen der WLI-Bestimmung verwendet. Die Abbildungen 4.29 bis 4.32 zeigen die Gesamt-, Mikro- und Makroporosität in Abhängigkeit der variierten Material- und Prozessparameter.

Mit steigender Feststoffkonzentration im Tropfen steigt tendenziell sowohl die Mikro- als auch die Gesamtporosität der Ablagerungsstruktur, wohingegen die Makroporosität stark schwankt, aber tendenziell konstant bleibt. Die Gesamtporosität ist dabei am größten, gefolgt von der Mikroporosität. Die Makroporosität zeigt die geringsten Werte auf. Mit steigender Temperatur steigt die Gesamt-, Makro- und Mikroporosität der Ablagerungsstrukturen, die aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-\% entstanden sind. Die Strukturen, die aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 30 Ma-\% entstanden sind, zeigen ebenfalls steigende Gesamt- und Mikroporositätswerte, lediglich die Makroporosität nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Der zunehmende Volumenstrom sorgt für eine Reduktion aller Porositätswerte für getrocknete Tropfen mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$. Auffällig ist die starke Abnahme des Wertes der Makroporosität. Die Porositätswerte der Ablagerungsstrukturen, die aus Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt hervorgehen, zeigen bei der Erhöhung des Volumenstromes ein ähnliches Verhalten wie beim Anstieg der Trocknungstemperatur. Die Gesamt- und Mikroporosität steigt, aber die Makroporosität nimmt ab.

Die Änderung der Feuchtebeladung der Trocknungsluft scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Porosität der Ablagerungsstrukturen, die aus den niedrig-konzentrierten Tropfen entstanden, zu nehmen. Die Werte der Gesamt-, Makro- und Mikroporosität bleiben auch bei vierfach höherer Feuchtebeladung konstant. Allerdings zeigt sich, dass für Strukturen der Tropfen mit $c_s = 30 \text{ Ma-\%}$ die Erhöhung der Beladung mit der Abnahme aller Porositätswerte einhergeht.

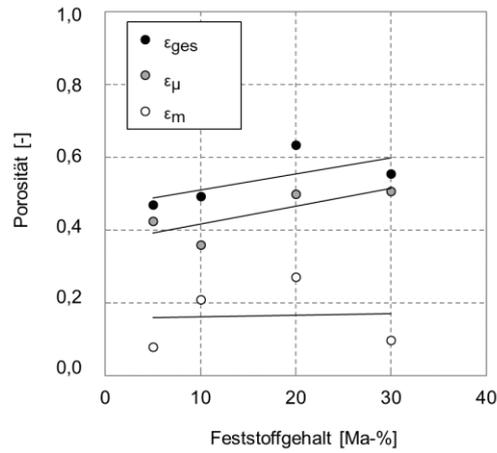


Abbildung 4.29. Gesamt-, Mikro- und Makroporosität der Ablagerungsstrukturen von Experiment Nr. 1(2), 3(2), 4(1) und 2(5) in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes der trocknenden Tropfen.

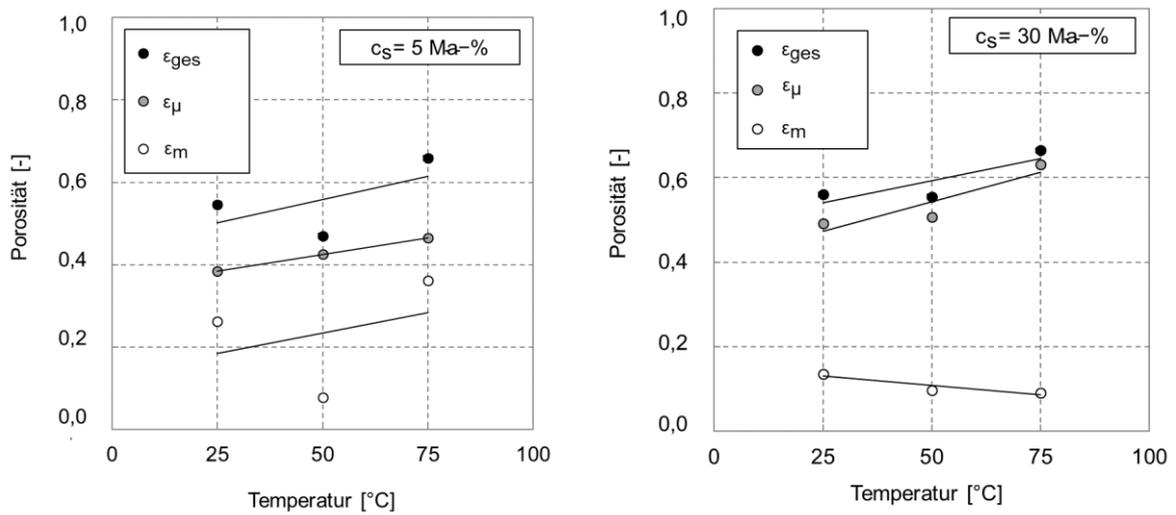


Abbildung 4.30. Gesamt-, Mikro- und Makroporosität der Ablagerungsstrukturen von Experiment Nr. 5(5), 1(2) und 7(5) mit $c_s = 5 \text{ Ma-}\%$ und von Experiment Nr. 6(5), 2(5) und 8(4) mit $30 \text{ Ma-}\%$ in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur.

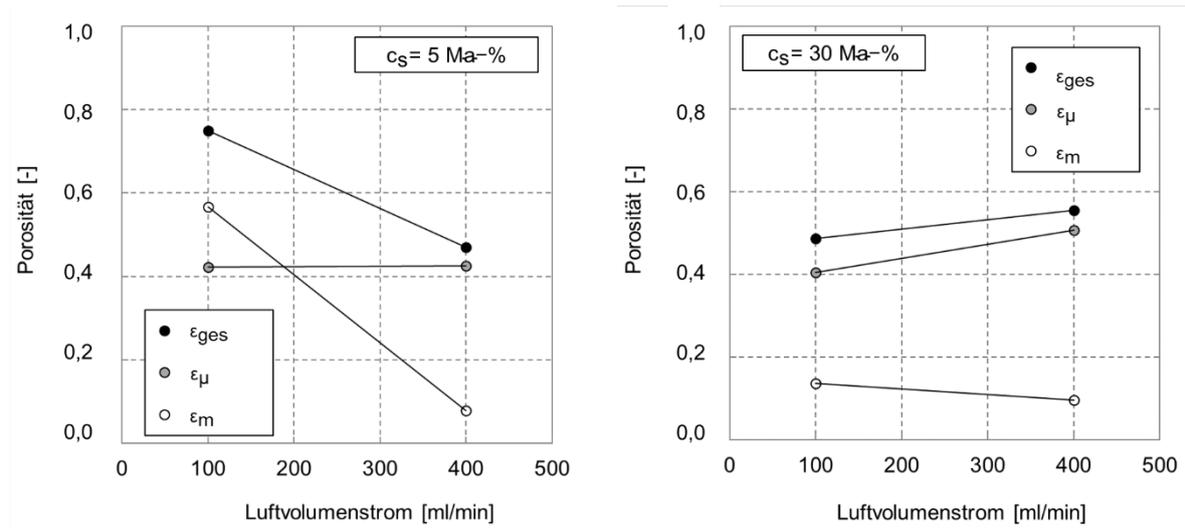


Abbildung 4.31. Gesamt-, Mikro- und Makroporosität der Ablagerungsstrukturen von Experiment Nr. 9(2) und 1(2) mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$ und von Experiment Nr. 10(1) und 2(5) mit 30 Ma-\% in Abhängigkeit des Luftvolumenstromes.

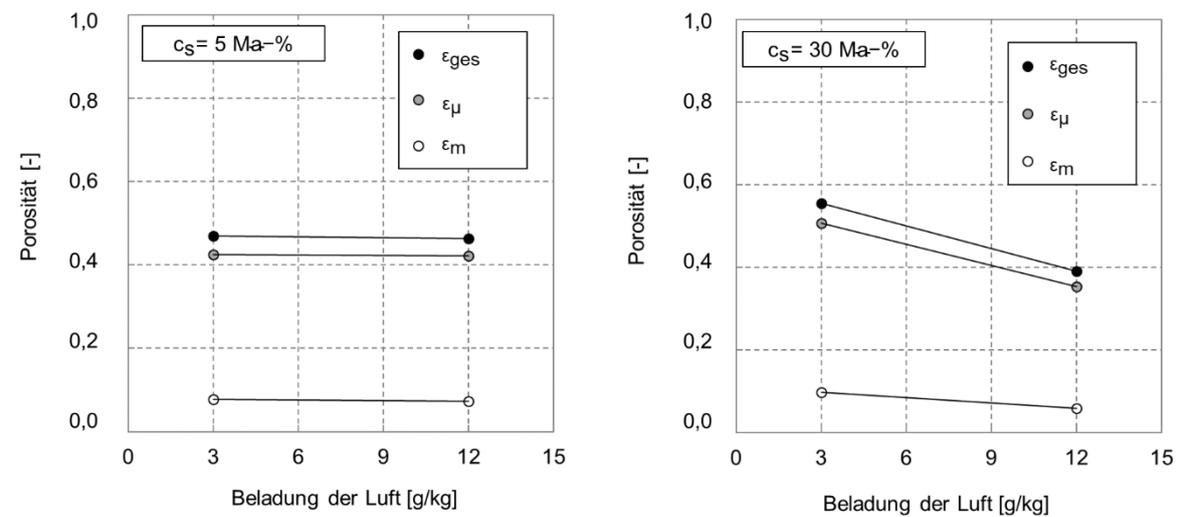


Abbildung 4.32. Gesamt-, Mikro- und Makroporosität der Ablagerungsstrukturen von Experiment Nr. 1(2) und 11(3) mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$ und von Experiment Nr. 2(5) und 12(4) mit 30 Ma-\% in Abhängigkeit der Beladung der Luft.

Tabelle 4.14. Ermittelte Volumen- und Porositätswerte für jeweils einen Einzelversuch aller Experimente.

Experiment Nr.	$V_{\mu\text{CT}}$ [$10^6\mu\text{m}^3$]	$V_{\mu\text{CT,close}}$ [$10^6\mu\text{m}^3$]	V_{WLI} [$10^6\mu\text{m}^3$]	V_{void} [$10^6\mu\text{m}^3$]	$\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ [-]	ϵ_{μ} [-]	ϵ_{m} [-]
1(2)	23,64	41,11	44,6	3,49	0,47	0,42	0,08
2(5)	220,01	446,25	494,4	48,16	0,55	0,51	0,10
3(2)	53,87	84,17	106,4	22,23	0,49	0,36	0,21
4(1)	164,98	328,95	451	122,05	0,63	0,50	0,27
5(5)	20,99	34,12	46,3	12,18	0,55	0,38	0,26
6(5)	199,57	392,08	453,7	61,62	0,56	0,49	0,14
7(5)	23,66	44,28	69,4	25,12	0,66	0,47	0,36
8(4)	186,47	504,98	556	51,02	0,66	0,63	0,09
9(2)	15,80	27,34	63,1	35,76	0,75	0,42	0,57
10(1)	236,77	398,26	461,3	63,04	0,49	0,41	0,14
11(3)	27,93	48,27	52,1	3,83	0,46	0,42	0,07
12(4)	299,43	462,63	491,6	28,97	0,39	0,35	0,06

4.6.2 Coulometrische Wassergehaltsbestimmung des trocknenden Tropfens

Um den Einschluss des Wassers und die Entstehung der großen Hohlräume im Inneren der Ablagerungsstrukturen von Tropfen mit 30 Ma-% NaB verifizieren zu können, wurden weiterführende Versuche mit Hilfe coulometrischer Messungen (vgl. Abschnitt 4.2.3) unternommen. Feststoffhaltige Tropfen werden bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet und die Menge des austretenden Wassers gemessen.

Die Versuche verliefen insgesamt unter vier Temperaturprofilen mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen: $\vartheta_{\text{max}} = 75^\circ\text{C}$ (Experiment C1), 100°C (Experiment C2), 110°C (Experiment C3), 150°C (Experiment C4), dargestellt in Abbildung 4.33. Eine Maximaltemperatur von 75°C wurde gewählt, um einen direkten Vergleich zur Trocknung in der Klimakammer zu schaffen, vgl. Abschnitt 4.1.2 nach Sondej et al. (2017). Alle weiteren ϑ_{max} dienen der Prüfung, ob eine Temperatur nahe dem Siedepunkt des Wassers notwendig ist, um den Tropfen vollständig trocknen zu können. Bei einer Maximaltemperatur von 150°C sollte der Verbleib des Restwassers im Tropfen aufgrund der Temperatur weit über dem Siedepunkt ausgeschlossen werden können.

Tropfen mit einem NaB-Gehalt von 30 Ma-% und einem anvisierten Volumen von 1 μl wurden mit der Mikroliterspritze manuell in dem Probehälter aufgesetzt und sofort in das Messgerät eingebracht. Der Trocknungsverlauf wurde von der Messsoftware anhand der Menge des austretenden Wassers aufgezeichnet. In den ersten 120 Sekunden der Messung erfolgte für keinen der Versuche eine Temperaturerhöhung, dennoch verdunstete bereits ein Großteil des Wassers in dieser Zeit, da die freie Oberfläche des Tropfens sehr groß ist. Die erste maximale Austrittsgeschwindigkeit wurde für alle Versuche nach ca. 40 Sekunden erreicht, danach sank die Geschwindigkeit wieder. Es kann davon ausgegangen werden, dass zu diesem Zeitpunkt die Ausbildung der porösen Feststoffhülle an der Oberfläche des Tropfens einsetzte, welche im weiteren Trocknungsverlauf die Diffusion des Wassers an die Oberfläche erschwerte. Dies korrespondiert mit der Theorie; vor der Krustenbildung bewirken die Ströme innerhalb des Tropfens aufgrund des entstehenden Oberflächengradienten einen Feststofftransport entlang der aktiven Phasengrenze. Reichert sich der Feststoff dort an und beginnt zu kristallisieren, dominiert die Kristallisations- gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit. Es bildet sich eine Hülle aus rekristallisiertem NaB. Die dadurch verminderte Diffusionsgeschwindigkeit verlangsamt die Trocknung des Tropfens.

Für die Bildung einer solchen Feststoffhülle spricht ebenfalls, dass die Erhöhung der Temperatur auf 75°C nach 180 Sekunden keinen großen Einfluss auf den niedrigen freigesetzten Wassermassenstrom ausübte. Wie in Abbildung 4.34 zu sehen, ist zu dem Zeitpunkt lediglich eine geringe Erhöhung des Wassermassenstromes erkennbar. Das rekristallisierte Salz scheint also bereits die Verdunstung des Wassers stark zu hemmen. Der Versuch C1 wurde nach 20 min abgebrochen, da kein Anstieg des Wassermassenstromes mehr zu erwarten war. Der zu messende Wassermassenstrom lag bei 0,2 $\mu\text{g/s}$, was der maximalen Auflösung des Messsystems entspricht. Es ist davon auszugehen, dass die Trocknung noch nicht vollständig beendet war. Die Gesamtmassen des verdampften Wassers, die sich nach Beendigung des Versuches berechnen lassen, sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Für Versuch C1 ergibt sich eine Masse von 438,7 μg . Im Vergleich zum theoretisch zu erwartenden Wert $M_{l,\text{theo}} = 792,4 \mu\text{g}$ bestätigt sich die Vermutung der unvollständigen Trocknung.

Für $\vartheta_{\text{max}} = 100$ und 110°C war eine vollständige Trocknung des Tropfens mit Erreichen der Maximaltemperatur eher zu erwarten. Zwar erhöht sich der Wassermassenstrom nach 400 s auf 0,44 $\mu\text{g/s}$ für $\vartheta_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$ und 0,8 $\mu\text{g/s}$ für $\vartheta_{\text{max}} = 110^\circ\text{C}$, sinkt aber kurz darauf wieder stark ab und erreicht nach 1150 s jeweils nochmals ein Maximum von 0,49 $\mu\text{g/s}$ für $\vartheta_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$ und 1,3 $\mu\text{g/s}$ für $\vartheta_{\text{max}} = 110^\circ\text{C}$. Dies bedeutet, dass das eingeschlossene Wasser durch die hohe Temperatur und damit auch den steigenden Druck im Tropfen schlagartig freigesetzt wurde. Die Gesamtmassen des verdampften Wassers betragen 616,5 und 714,7 μg . Diese Ergebnisse zeigen, dass im Bereich des Siedepunktes eine vollständige Tropfentrocknung möglich ist. Die Masse an freigesetztem Wasser ist deutlich größer, jedoch reicht auch die

Gesamtmasse des bei 110°C verdampften Wassers nicht exakt an den theoretischen Wert heran. Dies könnte damit erklärt werden, dass noch kleine Mengen an Restwasser in der Ablagerungsstruktur gebunden sind, welche erst nach einer längeren Nachrocknungszeit entweichen.

Die Messung bei maximal 150°C wurde bereits nach 15 Minuten beendet, da die Trocknung vollständig abgeschlossen war. Die Erhöhung der Temperatur weit über dem Siedepunkt des Wassers bewirkt eine schnelle vollständige Trocknung des Tropfens. Der nach ca. 250 Sekunden angezeigte kleinere Peak im Diagramm der Abbildung 4.34 ist auf eine Anzeigeverzögerung im Messgerät zurückzuführen, da die maximale Sättigung der ersten Detektorzelle erreicht wurde. Es lässt sich auch hier die Bildung einer Feststoffhülle um den Tropfen innerhalb der ersten 180 Sekunden vermuten. Das unterhalb der Hülle befindliche Wasser verdampft nach weiterer Beheizung schlagartig und die damit einhergehende Volumenausdehnung bricht der Ablagerungsstruktur. Auch die Betrachtung der Gesamtmasse des freigesetzten Wassers zeigt mit 712,9 µg eine tendenziell abgeschlossene Trocknung. Ein Erklärungsansatz für die Differenzen der Gesamtmassen für die Versuche, die eine Maximaltemperatur von 110 und 150°C aufwiesen, ist, dass die Tropfen für jede Messung außerhalb des Coulometers im Probenbehälter aufgesetzt wurden. Während der Zeit, die es brauchte, um den Behälter im Messgerät zu platzieren, verdunstete bereits etwas Wasser, welches nicht detektiert wurde und daher bei der Berechnung der Gesamtbilanz fehlt.

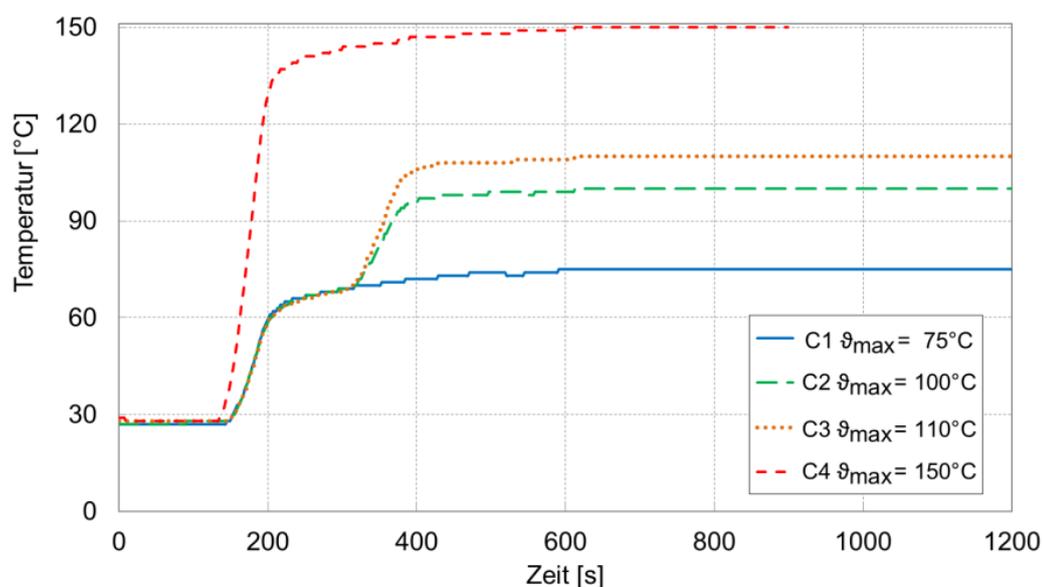


Abbildung 4.33. Aufheizkurven für die Coulometermessungen mit $\vartheta_{\max} = 75, 100, 110$ und 150°C .

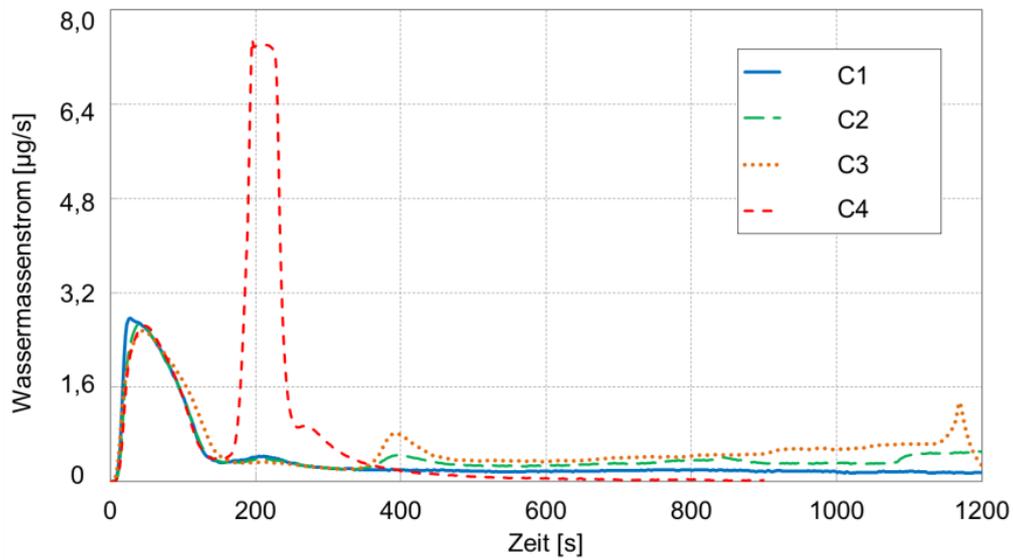


Abbildung 4.34. Ergebnisse der Coulometermessungen: freigesetzte Wassermassenströme für die vier Versuche C1 bis C4.

Tabelle 4.15. Theoretisch im Tropfen enthaltene Wassermasse und Gesamtmasse des freigesetzten Wassers bei der Einzeltropfentrocknung im Coulometer für unterschiedliche Maximaltemperaturen,

Experiment	ϑ_{\max}	$\sum \dot{M}_{i,\text{Coul}}$
Nr.	[°C]	[µg]
		792,4 (theoretisch)
C1	75	438,7
C2	100	564,6
C3	110	714,7
C4	150	712,9

4.6.3 Ermittlung des initialen Tropfenvolumens

Das Volumen der Tropfen, die für alle Trocknungsversuche mittels einer Mikroliterspritze auf das Substrat aufgesetzt werden, kann aufgrund der manuellen Justierung unpräzise sein. Anhand vier verschiedener Methoden, denen vorliegende oder neu ermittelte Daten zu Grunde liegen, wird im nächsten Schritt überprüft, wie genau das anvisierte initiale Tropfenvolumen von 1 μl eingestellt werden konnte.

Methode	Grundlage	Ermittlung von	Art des Volumens
1	Videoaufzeichnungen, die während der Tropfentrocknung erstellt wurden	Durchmesser der Kontaktfläche des frisch aufgesetzten Tropfens und Kontaktwinkel von aufgesetzten Einzeltropfen	Theoretische Berechnung des Volumens einer Kugelkalotte $V_{\text{drop,cap}}$
2	Massenbilanz des verdunsteten Wassers \bar{M}_l	Feststoffmasse $M_{s,\text{MBW}}$	$V_{\text{drop,MBW}}$
3	Feststoffmasse der Ablagerungsstruktur $M_{s,\text{FW}}$ ermittelt durch Wägung	Volumen des Feststoffes $V_{s,\text{FW}}$ und der flüssigen Phase $V_{l,\text{FW}}$	$V_{\text{drop,FW}}$
4	Volumen des Feststoffes, bestimmt durch μCT Untersuchungen $V_{s,\mu\text{CT}}$	Volumen der flüssigen Phase $V_{l,\mu\text{CT}}$	$V_{\text{drop},\mu\text{CT}}$

4.6.3.1 Ermittlung des Tropfenvolumens: Methode 1

Der Trocknungsverlauf des Einzeltropfens in der Klimakammer wurde mit einer CCD Kamera aufgenommen und dokumentiert. Die Kamera war oberhalb der Kammer angebracht und erfasste die x-y-Ansicht des trocknenden Tropfens über die gesamte Trocknungszeit (vgl. Abschnitt 4.1). Vor den eigentlichen Trocknungsaufnahmen wurde ein Kalibrierstück mit bekannten Maßen für den gewählten Fokus des Objektivs vermessen. Dieses Kalibrierbild ermöglichte die Auswertung und Skalierung der Aufnahmen. Das erste Bild einer Aufnahme zeigte den frisch aufgesetzten Tropfen. Anhand dieses Bildes wurde mit Hilfe des ImageJ Messungstools der maximale und minimale Durchmesser der Kontaktfläche, sowie die Rundheit der Kontaktlinie bestimmt.

In Abbildung 4.35 sind die maximalen Durchmesser für sechs Experimente (Experimente Nr. 1, 5, 7 und Experimente Nr. 2, 6, 8) dargestellt, um zum einen den Einfluss der

Feststoffkonzentration und auch der Trocknungstemperatur aufzuzeigen. Die Durchmesser der Tropfen, die einen niedrigen Feststoffgehalt aufweisen (Experimente Nr. 1, 5, 7), sind geringer als die Durchmesser der aufgesetzten Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt (Experimente Nr. 2, 6, 8). Tendenziell stiegen mit zunehmender Temperatur sowohl für die gering konzentrierten als auch für die hoch konzentrierten Tropfen die Durchmesser der Kontaktflächen.

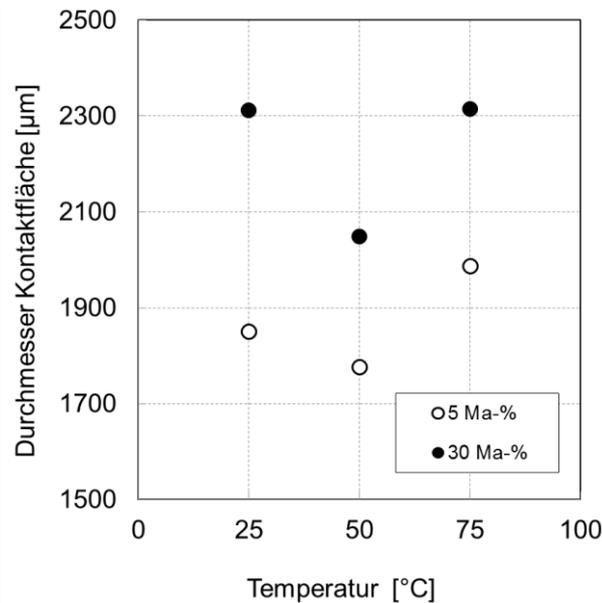


Abbildung 4.35. Einfluss der Temperatur auf den maximalen Durchmesser der Kontaktfläche der aufgesetzten Tropfen auf dem Glassubstrat.

Mit Hilfe der geometrischen Berechnung einer idealen Kugelkalotte lässt sich anhand zweier Parameter das Volumen eines aufgesetzten Tropfens, $V_{\text{drop,cap}}$, bestimmen. Die dafür notwendigen Parameter sind der Radius der Kontaktfläche, a , und der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat, Θ :

$$V_{\text{drop,cap}} = \frac{\pi \cdot a^3 \cdot (2 - 3\cos\Theta + \cos^3\Theta)}{3\sin^3\Theta}, \quad a = \frac{\bar{d}_{\text{drop,max}}}{2} \quad (4.30)$$

Da der Tropfen während des Trocknungsvorganges lediglich aus der Draufsicht beobachtet wurde, konnten keine Daten, wie Kontaktwinkel oder Tropfenhöhe, gewonnen werden.

Es erfolgte eine Versuchsreihe zur Ermittlung der Kontaktwinkel der feststoffhaltigen Mikrotropfen am Messgerät OCA 15 Pro der Firma Dataphysics mit dem nominellen Volumen $1 \mu\text{l}$. Diese Versuche fanden nicht in der Klimakammer statt, sondern erfolgten im offenen Raum bei einer Raumtemperatur von 22°C , einem Umgebungsdruck von $1003,9 \text{ hPa}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 39% .

Die Anlage beleuchtete den Tropfen mittels Lichtquelle von einer Seite, auf der gegenüberliegenden Seite nahm eine CCD-Kamera Bilder des Tropfens auf. Der Kontaktwinkel wurde anhand des Bildes eines liegenden Tropfens an den Schnittpunkten (Dreiphasenpunkt) zwischen der Tropfenkontur und der Projektion der Oberfläche (Basislinie) gemessen. Die Auflage des Tropfens auf das Substrat erfolgte unter einem Winkel von ca. 45°, ähnlich dem Winkel, der für die Auflage der Tropfen in der Klimakammer angewandt wurde.

Die mittleren Kontaktwinkel der Versuchsreihe, die sich aus mindestens 10 Einzelmessungen ergaben, sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Die Einzelergebnisse sind dem Anhang A.13 zu entnehmen.

Tabelle 4.16. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen bei Raumbedingungen.

		0 Ma-%	5 Ma-%	10 Ma-%	20 Ma-%	30 Ma-%
$\bar{\Theta}$	[°]	61,18	64,85	64,57	56,31	50,11
σ_{Θ}	[°]	5,35	5,65	3,42	2,56	8,75

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen schwanken stark und zeigen nur tendenziell eine Abnahme des Kontaktwinkels bei steigendem Feststoffgehalt. In einer früheren Versuchsreihe, die in Sondej et al. (2018) präsentiert wurde, verhielten sich die unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Kontaktwinkel noch konfuser und zeigten keinen Trend in Bezug auf den Feststoffgehalt im Tropfen. Daher sind diese Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung hinsichtlich der Abhängigkeit zum Feststoffgehalt überzeugender, da für Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt die Viskosität steigt und somit der Kontaktwinkel flacher daherkommt.

Da die Messungen allerdings nicht im geschlossenen System der Klimakammer stattfanden, behalten die Ergebnisse lediglich einen qualitativen Charakter.

Unter Verwendung des Maximaldurchmessers der Kontaktfläche $\bar{d}_{\text{drop,max}}$ und des mittleren Kontaktwinkels $\bar{\Theta}$ aus Tabelle 4.16 wurde nach Gleichung (4.30) das Volumen des aufgesetzten Tropfens $V_{\text{drop,cap}}$ für alle Experimente ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.17 aufgelistet. Die Werte lassen keinen Trend erkennen und weichen mitunter stark vom anvisierten Wert ab. Fünf Volumina (Experiment Nr. 3, 6, 7, 8, 11) sind größer als die anvisierten 1 μl , alle anderen Volumina liegen im Bereich von 0,73 bis 0,90 μl . Diese Methode der Initialvolumenbestimmung ist hinterfragbar, da sie völlig unterschiedliche Messmethoden zusammenfügt; die Auswertung von Bildern, die während der tatsächlichen Trocknung aufgenommen wurden, wird mit Kontaktwinkelmessungen verglichen, die zwangsläufig unter anderen Versuchsbedingungen stattfanden. Die Major- und Minor-Durchmesser, sowie die Werte der Rundheit zeigen,

dass zwar größtenteils fast ideal runde Kontaktflächen beim Aufsetzen des Tropfens entstanden sind ($\varphi \sim 0.9$), aber durch die nicht durchführbare Messung der Höhe des Tropfens, bleibt diese Methode der Auswertung fragwürdig. Die Schwankungen der Tropfenvolumina sind zum Teil sehr groß und sprechen bisher von fehlerbehafteten Versuchsdurchführungen bzw. nicht korrekten Einstellungen der Tropfenvolumina mittels Mikroliterspritze.

Es wurde eine weitere Berechnung vorgenommen, die prüfen soll, welcher Kontaktwinkel sich bei einem idealen Tropfenvolumen von $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$ und den gemessenen Major-Durchmessern der Kontaktflächen einstellen würde. Die gemessenen Kontaktwinkelwerte $\bar{\Theta}_0$ weichen stark von den theoretischen Werten $\bar{\Theta}_{\text{theo}}$ ab und zeigen keiner Trends oder Abhängigkeiten zum Feststoffgehalt oder der Trocknungstemperatur auf, Tabelle 4.17.

Tabelle 4.17. Ermittlung des Volumens des aufgesetzten Tropfens aus Durchmesser der Kontaktfläche und Kontaktwinkel, mit zusätzlicher Bestimmung des theoretischen Kontaktwinkels für $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$.

Experiment Nr.	$d_{\text{drop,max}}$ [μm]	$d_{\text{drop,min}}$ [μm]	φ [-]	$\bar{\Theta}_0$ [$^\circ$]	$V_{\text{drop,cap}}$ [μl]	$\bar{\Theta}_{\text{theo}}$ [$^\circ$]
1	1776,46	1722,38	0,97	64,85	0,79	74,60
2	2049,33	2033,57	0,99	50,11	0,85	56,70
3	2079,49	2017,68	0,97	64,57	1,26	54,90
4	1971,17	1948,11	0,99	56,31	0,88	61,50
5	1850,93	1678,92	0,91	64,85	0,90	69,40
6	2311,38	1792,05	0,78	50,11	1,22	42,85
7	1987,15	1784,24	0,90	64,85	1,11	60,50
8	2314,35	2142,73	0,93	50,11	1,22	42,70
9	1823,37	1737,65	0,95	64,85	0,86	71,30
10	2025,72	1986,96	0,98	50,11	0,82	58,10
11	2095,08	1924,54	0,92	64,85	1,30	54,00
12	1948,10	1862,17	0,96	50,11	0,73	63,00

4.6.3.2 Ermittlung des Tropfenvolumens: Methode 2

Eine weitere Methode zur Bestimmung des initialen Tropfenvolumens wurde anhand der Massenbilanz des verdunsteten Wassers geprüft. Hierfür wurden die Ergebnisse \bar{M}_l , die bereits in Abschnitt 4.4 und Tabelle 4.7 vorgestellt wurden, verwendet. Die Feststoffmasse lässt sich mit Hilfe der Feststoffkonzentration bestimmen:

$$M_{s,MBW} = \frac{\bar{M}_l \cdot c_s}{(1 - c_s)} \quad (4.31)$$

Das Tropfenvolumen ergibt sich dann aus der Summe der verdunsteten Wassermasse, sowie der berechneten Feststoffmasse, in Abhängigkeit der jeweiligen Tropfendichte, die der Tabelle 4.2 zu entnehmen ist:

$$V_{\text{drop,MBW}} = \frac{M_{s,MBW} + \bar{M}_l}{\rho_{\text{drop}}} \quad (4.32)$$

Die Ergebnisse der Volumenbestimmung sind in Tabelle 4.18 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Volumina für die Tropfen mit niedrigem Feststoffgehalt, mit geringen Abweichungen, im Bereich des theoretischen Volumens von 1 μl liegen. Für die hochkonzentrierten Tropfen fallen die niedrigen Massen des verdampften Wassers wieder ins Auge, woraus sich auch die sehr geringen Tropfenvolumina von 0,49 bis 0,68 μl ergeben. Diese Methode ist für eine Bestimmung des Initialvolumens ungeeignet, da die Messung der verdunsteten Wassermassen für Tropfen mit einer hohen Feststoffkonzentration ab der Ausbildung der Feststoffhülle wegen der limitierten Auflösung des Messsystems nicht mehr möglich ist (vgl. Abschnitt 4.4).

Tabelle 4.18. Ermittlung des Volumens aufgesetzter Tropfen $V_{\text{drop,MBW}}$ anhand der Massenbilanz des verdampften Wassers mit der bestimmten Feststoffmasse.

Experiment Nr.	\bar{M}_l [μg]	σ_l [μg]	$M_{s,MBW}$ [μg]	$V_{\text{drop,MBW}}$ [μl]
1	952,70	67,50	50,14	0,98
2	423,80	53,30	181,63	0,53
3	796,50	83,00	88,50	0,85
4	565,20	128,80	141,30	0,65
5	844,60	15,00	44,45	0,87
6	420,20	25,90	180,09	0,53
7	1086,80	117,80	57,20	1,12
8	537,20	66,80	230,23	0,68
9	965,20	100,30	50,80	0,99
10	449,60	36,70	192,69	0,57
11	1091,00	83,90	57,42	1,12
12	388,40	41,70	166,46	0,49

4.6.3.3 Ermittlung des Tropfenvolumens: Methode 3

Die einfachste Methode zur Bestimmung des Initialvolumens war die Gewichtsmessung der getrockneten Ablagerungsstruktur. Um das tatsächliche Feststoffvolumen zu bestimmen, wurden die Ablagerungen mitsamt dem Substrat mithilfe einer Laborfeinwaage (Sartorius LC 4800P, Auflösung: 10 μg) gewogen. Anschließend wurde der getrocknete Tropfen vom Substrat gespült, mit destilliertem Wasser gereinigt und erneut gewogen. Mit Hilfe der bekannten Feststoffdichte (1440 mg/cm^3) konnte so das Volumen jeder Ablagerungsstruktur berechnet werden. Die Ermittlung der Massen der Glassubstrate erfolgte ebenfalls und ist in Anhang A.14 hinterlegt.

Tabelle 4.19 zeigt die für jedes Experiment ermittelte Masse $M_{s,FW}$, das Feststoffvolumen $V_{s,FW}$, sowie die mit $M_{s,FW}$ bestimmte Masse der verdunsteten Phase nach:

$$M_{l,FW} = \frac{M_{s,FW}}{c_s} \cdot (1 - c_s). \quad (4.33)$$

Das Tropfenvolumen $V_{\text{drop,FW}}$ lässt sich anhand der Gleichung (4.32) ermitteln. Die bestimmten Werte und Ergebnisse sind in Tabelle 4.19 aufgeführt und zeigen Volumina zwischen 0,78 und 1,17 μl auf.

Tabelle 4.19. Ermittlung des Volumens aufgesetzter Tropfen bestimmt durch die Massen der Ablagerungsstrukturen.

Experiment Nr.	$M_{s,FW}$ [μg]	$V_{s,FW}$ [μl]	$M_{l,FW}$ [μg]	$V_{\text{drop},FW}$ [μl]
1	60,00	0,04	1140,00	1,17
2	380,00	0,26	886,67	1,12
3	90,00	0,06	810,00	0,86
4	240,00	0,17	960,00	1,10
5	40,00	0,03	760,00	0,78
6	290,00	0,20	676,67	0,85
7	60,00	0,04	1140,00	1,17
8	340,00	0,24	793,33	1,00
9	60,00	0,04	1140,00	1,17
10	310,00	0,22	723,33	0,91
11	50,00	0,03	950,00	0,98
12	350,00	0,24	816,67	1,03

4.6.3.4 Ermittlung des Tropfenvolumens: Methode 4

Da mit der Gewichtsmessung der Ablagerungsstrukturen des vorherigen Abschnitts genau die Proben untersucht wurden, mit denen auch die μCT Messungen durchgeführt wurden, soll an dieser Stelle vergleichend mit dem Volumen des Feststoffes $V_{\mu\text{CT}}$ das Tropfenvolumen zurückgeführt werden. Mit der ermittelten Feststoffmasse $M_{s,\mu\text{CT}}$ ließ sich nach Gleichung (4.33) die Masse des verdunsteten Wassers bestimmen, um letztendlich das Tropfenvolumen zu erhalten, Tabelle 4.20. Die Feststoffvolumina $V_{\mu\text{CT}}$ und $V_{s,FW}$ unterscheiden sich nur sehr gering voneinander. Die größten Abweichungen sind für Experimente Nr. 2, 8 und 12 mit einer Differenz von 0,04 μl , 0,05 μl und 0,06 μl zu verzeichnen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ergebnisse der bildgebenden μCT Untersuchungen und der Gewichtsmessungen trotz ihres völlig verschiedenen Ursprungs gut vergleichbare und realistische Ergebnisse liefern.

Tabelle 4.20. Ermittlung des Volumens aufgesetzter Tropfen bestimmt mit Hilfe der Feststoffvolumina $V_{\mu\text{CT}}$.

Experiment Nr.	$V_{\mu\text{CT}}$ [μl]	$M_{s,\mu\text{CT}}$ [μg]	$M_{l,\mu\text{CT}}$ [μg]	$V_{\text{drop},\mu\text{CT}}$ [μl]
1	0,02	34,04	646,83	0,67
2	0,22	316,82	739,24	0,93
3	0,05	77,58	698,21	0,74
4	0,16	237,57	950,26	1,09
5	0,02	30,22	574,26	0,59
6	0,20	287,38	670,56	0,85
7	0,02	34,07	647,37	0,67
8	0,19	268,51	626,53	0,79
9	0,02	22,75	432,18	0,45
10	0,24	340,95	795,54	1,00
11	0,03	40,23	764,29	0,79
12	0,30	431,18	1006,08	1,27

Der direkte Vergleich der in diesem Abschnitt bestimmten Tropfenvolumina ist in Abbildung 4.36 grafisch dargestellt. Der Bereich, in dem sich die Volumina befinden, erstreckt sich von 0,45 μl bis 1,3 μl , wobei die meisten Werte unterhalb des theoretischen Volumens von 1,0 μl liegen. $V_{\text{drop},\text{FW}}$ weist mit einem Mittelwert von 1,01 μl und einer Standardabweichung von 0,13 μl das dem theoretischen Wert ähnlichsten Volumen auf, gefolgt von $V_{\text{drop},\text{cap}}$, Tabelle 4.21. Die größten Differenzen zeigen sich, wie bereits erwartet, für $V_{\text{drop},\text{MBW}}$. Der Mittelwert des Volumens ist ca. 30% geringer als $V_{\text{drop},\text{theo}}$. Die Werte des Volumens, die per μCT Untersuchungen ermittelt wurden, zeigen ebenfalls ein zu geringes Volumen im Mittelwert und eine recht hohe Standardabweichung. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Problematik der Bildbearbeitung der μCT Messung zurückzuführen.

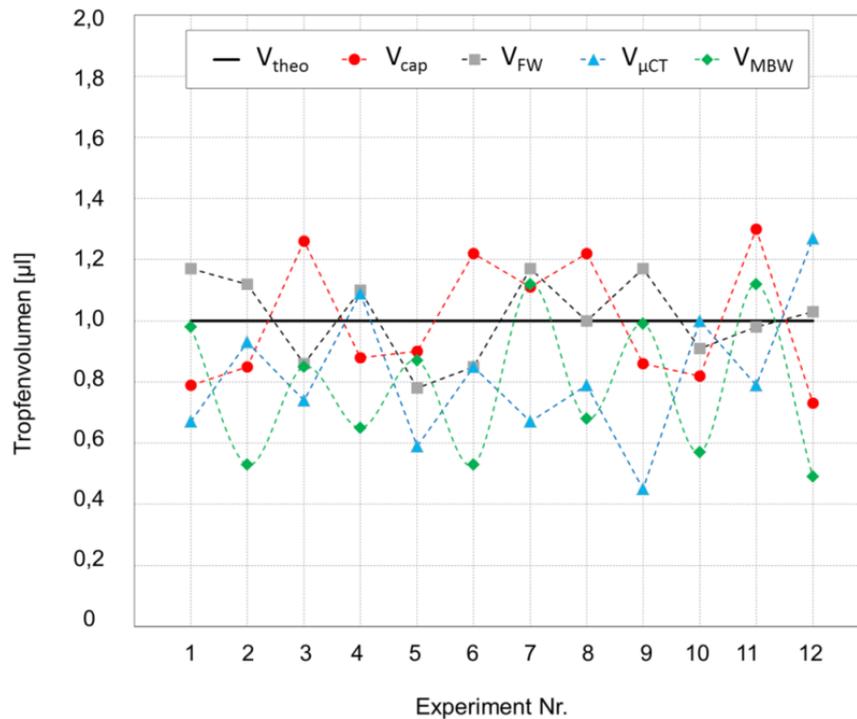


Abbildung 4.36. Darstellung aller Werte, die mit den Methoden 1 bis 4 zur Bestimmung der Tropfenvolumina für alle Experimente erstellt wurden.

Tabelle 4.21. Mittelwerte und Standardabweichungen der nach den Methoden 1-4 ermittelten Tropfenvolumina.

Experiment Nr.	$V_{drop,theo}$ [µl]	$V_{drop,cap}$ [µl]	$V_{drop,MBW}$ [µl]	$V_{drop,FW}$ [µl]	$V_{drop,\mu CT}$ [µl]
\bar{V}_{MW}	1.00	1.00	0.78	1.01	0.82
σ_V	0.00	0.20	0.23	0.13	0.22

Die wohl simpelste Methode zur Bestimmung des Tropfenvolumens ist Methode 3, die mit der Gewichtsmessung der Ablagerungsstruktur zwar eine destruktive ist, aber sehr genau und mit $V_{drop,theo}$ vergleichbare Volumenwerte liefert. Methode 1 weist zwar auch gute und vergleichbare Ergebnisse auf, muss aber in ihrer Ausführung deutlich verändert werden. Die Kontaktwinkelmessungen müssen im gleichen abgeschlossenen System stattfinden, wie die eigentlichen Trocknungsversuche. Um Methode 4 ordentlich anzuwenden, muss die Bildauswertung der μCT Messung so verändert werden, dass das gesamte Feststoffvolumen ausnahmslos abgebildet und somit ausgewertet werden kann. Von der Anwendung der zweiten Methode ist gänzlich abzuraten, da die zu Grunde liegenden Massenbilanzen dieser Methode

aufgrund der zu geringen Auflösung der Messsysteme fehlerhaft dargestellt werden und somit keine adäquaten Ergebnisse liefern können.

4.7 Vergleich der Porositäten von Ablagerungsstrukturen und beschichteten Partikeln

4.7.1 Vergleich der ermittelten Gesamtporositäten der Ablagerungsstrukturen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die Gesamtporosität der Ablagerungsstrukturen durch unterschiedliche Methoden bestimmt. Die Werte werden nun mit einander verglichen und diskutiert, um festzustellen welche Methode der Porositätsbestimmung repräsentativ die Material- und Prozessabhängigkeit der Strukturbildung darstellen kann.

In Abschnitt 4.5.5 erfolgte die Berechnung der Gesamtporosität mit dem Feststoffvolumen ($V_{s,theo}$) eines theoretischen Tropfens und dem gemittelten Volumen der Weißlichtmessungen (\bar{V}_{WLI}), welche für ein Experiment bestimmt wurde, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ nach Gleichung (4.29). Dieser Methode liegt die Annahme zu Grunde, dass der zu betrachtende Tropfen ein theoretisches Volumen von genau 1 μl besitzt und daher als ideal angesehen werden muss. Mit den Feststoffmassen ($M_{s,MBW}$), die in Abschnitt 4.6.3.2 über die Massenbilanz des verdunsteten Wassers erhalten wurden, konnte ebenfalls mit dem gemittelten Volumen der Weißlichtmessungen eine Gesamtporosität $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ errechnet werden. Diese Feststoffmassen sind allerdings für Tropfen, die einen hohen Feststoffgehalt ausweisen, als sehr kritisch zu betrachten, da wie bereits diskutiert, die Aufzeichnung des verdunsteten Wassers über die IRS, aufgrund der zu geringen Auflösung der Messsignale, nicht vollständig vorgenommen werden konnte.

Die Gesamtporosität $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, die bereits in Abschnitt 4.6.1 ermittelt wurde, basiert auf den mittels μCT bestimmten Feststoffvolumina und den exakten WLI-Volumina der Einzelversuche aus den Experimenten. Ebenso wird die Porosität $\epsilon_{ges,FW-WLI}$ für eine einzelne Ablagerung eines Experiments durch $V_{s,FW}$ und V_{WLI} erhalten, Abschnitt 4.6.3.3.

Der Vergleich der auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Gesamtporositäten ist zum einen grafisch in den Abbildungen 4.37 bis 4.40 dargestellt und übersichtlich in Tabelle 4.22 zusammengestellt. Abbildung 4.37 zeigt den Einfluss des Feststoffgehaltes der trocknenden Tröpfchen auf die Gesamtporosität der entstehenden Ablagerungsstrukturen. Tendenziell steigen alle Porositäten unabhängig von der Basis der ermittelten Werte bis zum Feststoffgehalt von 20 Ma-% an, dann stagnieren sie ($\epsilon_{ges,MBW-WLI}$) oder nehmen wieder ab.

Für Ablagerungen, die sich aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% gebildet haben, zeigt sich bei zunehmender Temperatur eine starke Differenz zwischen den Porositäten $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$ und $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, Abbildung 4.38 (links). Die Porositätswerte, die auf Basis der μCT Messungen erstellt wurden, sind im Vergleich zu den durch Gewichtsmessung bestimmten Werten sehr hoch; $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ und $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ liegen zwischen den beiden Extrema und weisen

die gleiche Tendenz auf. Für Strukturen, die aus Tropfen mit 30 Ma-% Feststoff entstanden sind, liegen alle Porositäten enger bei einander und zeigen klar eine steigende Tendenz für steigende Trocknungstemperatur auf. Es fällt auf, dass die Werte von $\epsilon_{\text{ges,MBW-WLI}}$ am größten sind, Abbildung 4.38 (rechts). Wird der Volumenstrom des Prozessgases bei der Trocknung von Tropfen mit $c_s = 5 \text{ Ma}\%$ um das Vierfache erhöht, sinken unabhängig von der Bestimmungsmethode alle Porositätswerte ab, Abbildung 4.39 (links). Die Verläufe sind nahezu kongruent und $\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ liefert wieder die höchsten und $\epsilon_{\text{ges,FW-WLI}}$ die niedrigsten Porositätswerte; $\epsilon_{\text{ges,MBW-WLI}}$ und $\epsilon_{\text{ges,theo-WLI}}$ liegen wieder dicht bei einander und sind fast identisch. Der Einfluss des Volumenstromes ist bei der Trocknung von Tropfen mit $c_s = 30 \text{ Ma}\%$ nicht so groß. Die Werte von $\epsilon_{\text{ges,theo-WLI}}$, $\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ und $\epsilon_{\text{ges,FW-WLI}}$ sind sehr ähnlich, lediglich die Porosität $\epsilon_{\text{ges,MBW-WLI}}$ ist auffallend groß, Abbildung 4.39 (rechts).

Abbildung 4.40 (links) zeigt den Einfluss der Beladung der Luft auf die Gesamtporosität der Ablagerungen, die aus Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 5 Ma-% entstanden sind. Ist die Beladung sehr gering, liegen die Porositätswerte sehr weit auseinander. Sie gleichen sich aber mit zunehmender Beladung an bzw. steigen leicht. Die Gesamtporosität $\epsilon_{\text{ges,FW-WLI}}$ weist wieder die niedrigsten Werte auf. Für Ablagerungen, die aus Tropfen mit $c_s = 30 \text{ Ma}\%$ entstanden sind, liegt $\epsilon_{\text{ges,MBW-WLI}}$ weit über den restlichen Werten der ermittelten Gesamtporositäten, Abbildung 4.40 (rechts).

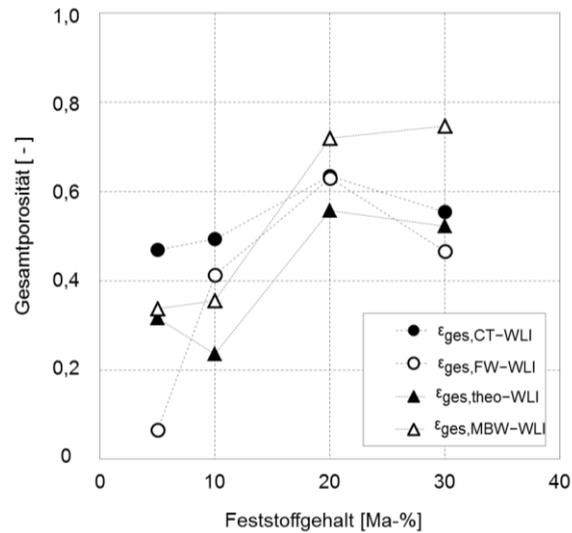


Abbildung 4.37. Gesamtporositäten $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ und $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ der Ablagerungsstrukturen von Experimenten Nr. 1(2), 3(2), 4(1) und 2(5) in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes der trocknenden Tropfen.

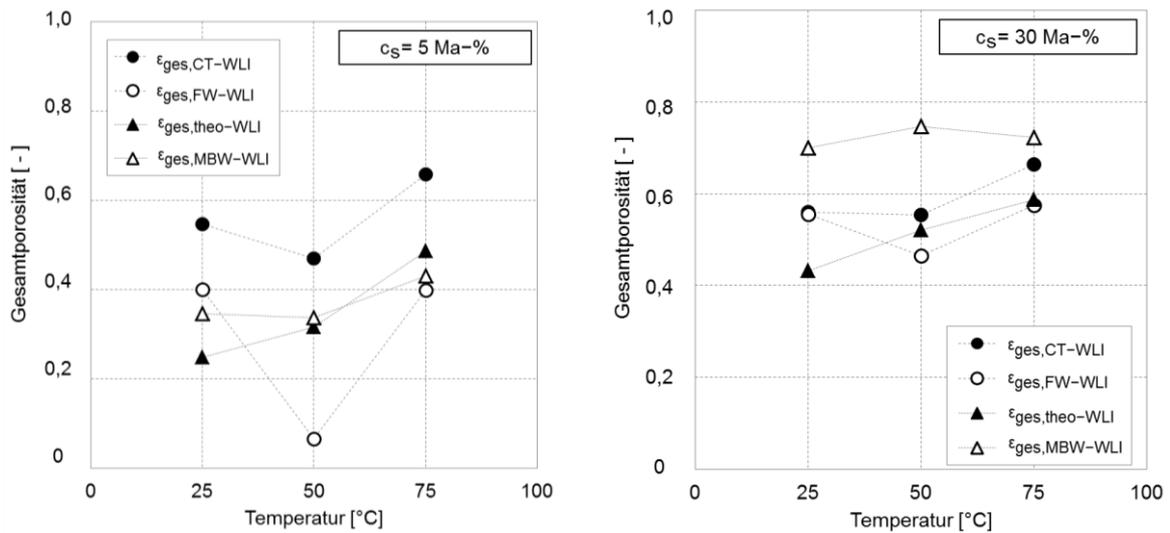


Abbildung 4.38. Gesamtporositäten $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ und $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ der Ablagerungsstrukturen von Experimenten Nr. 5(5), 1(2) und 7(5) mit $c_s = 5 \text{ Ma-}\%$ und von Experiment Nr. 6(5), 2(5) und 8(4) mit $30 \text{ Ma-}\%$ in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur.

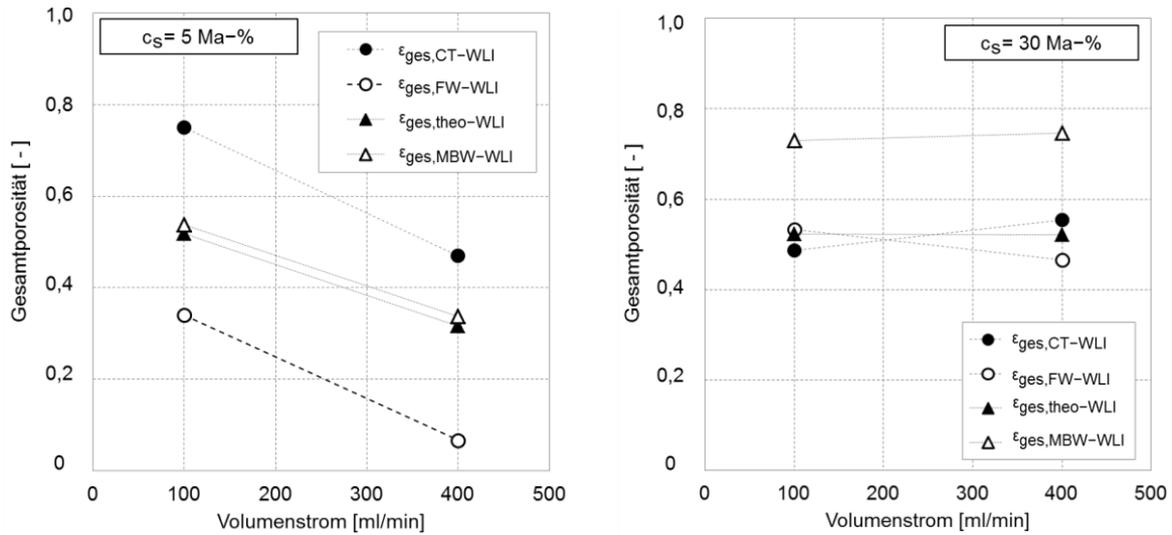


Abbildung 4.39. Gesamtporositäten $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ und $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ der Ablagerungsstrukturen von Experimenten Nr. 9(2) und 1(2) mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$ und von Experiment Nr. 10(1) und 2(5) mit 30 Ma-\% in Abhängigkeit des Luftvolumenstromes.

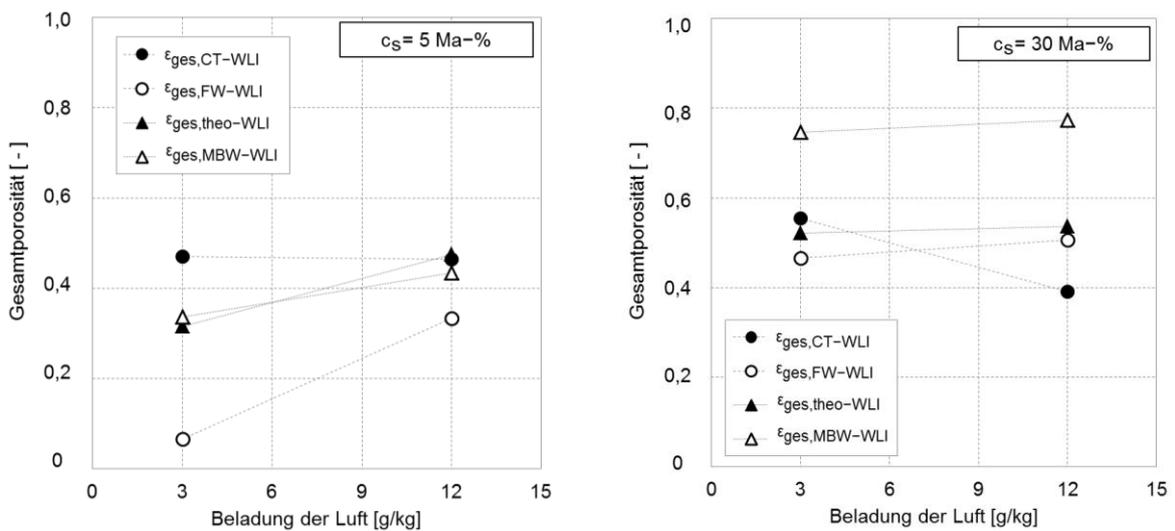


Abbildung 4.40. Gesamtporositäten $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ und $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$ der Ablagerungsstrukturen von Experimenten Nr. 1(2) und 11(3) mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$ und von Experiment Nr. 2(5) und 12(4) mit 30 Ma-\% in Abhängigkeit der Beladung der Luft.

Folgende Besonderheiten bzw. markanten Unterschiede sind den vier unterschiedlichen Gesamtporositäten zu entnehmen:

- $\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ liefert für Ablagerungsstrukturen, die sich aus Tropfen mit $c_s = 5 \text{ Ma-\%}$ gebildet haben, die höchsten Porositätswerte, was auf die erschwerte Auswertung der μCT -Bilder und somit zu geringen Strukturvolumina zurückzuführen ist.
- $\epsilon_{\text{ges},\text{FW-WLI}}$ zeigt für diese Ablagerungen immer die niedrigsten Porositätswerte an.
- $\epsilon_{\text{ges},\text{MBW-WLI}}$ und $\epsilon_{\text{ges},\text{theo-WLI}}$ sind sich für diese Ablagerungen sehr ähnlich und weisen die gleichen Tendenzen auf.
- Bei Ablagerungen, die aus Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt stammen, sind die Werte von $\epsilon_{\text{ges},\text{MBW-WLI}}$ immer die höchsten. Dies ist durch die fehlerhaften Messungen des verdunsteten Wassers während des Trocknungsversuches, bzw. die zu geringe Auflösung des IRS, begründet.

Anhand dieses Vergleiches und der kritischen Betrachtung der ermittelten Werte der Gesamtporosität zeigt sich, dass sowohl $\epsilon_{\text{ges},\text{MBW-WLI}}$ als auch $\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ zur allgemeinen Beschreibung nicht geeignet sind. Die Fehlerquellen, die während der Aufzeichnung des verdunstenden Wassers mittels IRS oder während der Bildauswertung feiner Ablagerungen im μCT entstehen, sind zu groß, um damit aussagekräftige Angaben über die Porosität der Ablagerungen treffen zu können. Auch wenn die Tendenzen grundlegend mit den anders bestimmten Porositäten übereinstimmen, sind die Abweichungen doch zu groß.

Die Werte $\epsilon_{\text{ges},\text{theo-WLI}}$ und $\epsilon_{\text{ges},\text{FW-WLI}}$ weichen zwar in allen Vergleichen, die in den Abbildungen 4.37 bis 4.40 aufgezeigt werden, leicht voneinander ab, zeigen aber die repräsentativsten Gesamtporositäten. Dadurch, dass die Voraussetzung zur Bestimmung von $\epsilon_{\text{ges},\text{theo-WLI}}$ der ideale Tropfen mit $V_{\text{drop,theo}} = 1 \mu\text{l}$ ist, und in Abschnitt 4.6.3 bereits bewiesen wurde, dass das reale Volumen der abgesetzten Tropfen selten das anvisierte Volumen erreicht, kann diese Bestimmungsmethode allerdings nicht maßgebend zur Charakterisierung der Ablagerungsstrukturen verwendet werden, es sei denn, es besteht nur Möglichkeit, die Ablagerungsstrukturen mittels WLI vermessen zu können. Die Gesamtporosität $\epsilon_{\text{ges},\text{FW-WLI}}$ ist bei den Ablagerungen, die aus Tropfen mit geringem Feststoffgehalt entstanden sind, sehr oft am niedrigsten. Das bedeutet, dass mittels WLI vermessene Volumina V_{WLI} und die in Abschnitt 4.6.3.3 ermittelten Volumina $V_{\text{s,FW}}$ sehr ähnlich sind und somit zeigen, dass die Bestimmung der Porosität anhand der Massenermittlungsmethode und WLI Messungen sehr gut durchgeführt werden kann. Für Ablagerungen, die aus Tropfen mit hohem Feststoffgehalt hervorgehen, sind die Porositätswerte mit den Werten von $\epsilon_{\text{ges},\text{theo-WLI}}$ und $\epsilon_{\text{ges},\mu\text{CT-WLI}}$ sehr gut vergleichbar. Dieses Vorgehen zur Porositätsbestimmung, basierend auf der Methode „Ermittlung des Tropfenvolumens aus der Masse der Ablagerungsstruktur“ (Abschnitt 4.6.3.3) kann sowohl für Ablagerungen hervorgehend aus geringen als auch hohen Feststoffgehalten angewandt werden.

Tabelle 4.22. Zusammenfassende Darstellung der Porositätswerte $\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$, $\epsilon_{ges,FW-WLI}$, $\epsilon_{ges,theo-WLI}$ und $\epsilon_{ges,MBW-WLI}$.

Experiment	$\epsilon_{ges,theo-WLI}$	$\epsilon_{ges,MBW-WLI}$	$\epsilon_{ges,\mu CT-WLI}$	$\epsilon_{ges,FW-WLI}$
Nr.	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0,32	0,34	0,47	0,07
2	0,52	0,75	0,55	0,47
3	0,24	0,36	0,49	0,41
4	0,56	0,72	0,63	0,63
5	0,25	0,35	0,55	0,40
6	0,43	0,70	0,56	0,56
7	0,49	0,43	0,66	0,40
8	0,59	0,72	0,66	0,58
9	0,52	0,54	0,75	0,34
10	0,52	0,73	0,49	0,53
11	0,47	0,43	0,46	0,33
12	0,54	0,77	0,39	0,51

4.7.2 Korrelation der Beschichtungs- und Ablagerungsporosität

Die Arbeiten von Hoffmann et al. (2012) sowie Rieck et al. (2015) beschäftigten sich mit Beschichtungsprozessen, die in Wirbelschichtanlagen experimentell durchgeführt wurden. Während der Prozesslaufzeit wurden Parameter wie Ein- und Austrittstemperaturen, Geschwindigkeiten der Prozessluft, sowie deren Beladung am Ein- und Austritt der Anlage gemessen und die Versuche hinsichtlich der Trocknungsgeschwindigkeiten und Beschichtungsbeschaffenheiten untersucht. Die beschichteten Partikel wurden mittels optischer Messmethoden bezüglich der Schichtdicke und Schichtporosität analysiert.

In diesem Abschnitt werden die Ablagerungsstrukturen mit den beschichteten Partikeln, die in Beschichtungsversuchen von Rieck et al. (2015) erzielt wurden, anhand der Porositäten bewertet und gegenübergestellt. Es soll untersucht werden, ob die Ablagerungen bei bestimmten Trocknungsbedingungen ähnliche oder gar gleiche Porositäten wie die Beschichtungen der behandelten Partikel aufweisen. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass anhand der Einzeltropfenversuche Prognosen über die Strukturausbildung der Schichten

während des Beschichtungsprozesses für unterschiedliche Trocknungsbedingungen vorgenommen werden könnten.

Die Prozessparameter der Beschichtungsversuche mit Natriumbenzoat ($c_s = 30 \text{ Ma-\%}$) auf Glaspartikeln sind, zusammen mit der Trocknungseffizienz η der Versuche und den mittels μCT ermittelten Schichtporositäten ϵ_{WS} , in Tabelle 4.23 aufgeführt. Es wurden Versuche bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, $\vartheta_{\text{in}} = 50$ und 95°C , wohingegen der Gasmassenstrom \dot{M}_{air} für alle Versuche konstant blieb. Die Austrittsbeladung der Prozessluft Y_{out} lag zwischen 3,5 und 7,6 g/kg und ging aus den gewählten Massenströmen der eingedüsten Lösung hervor (\dot{M}_{sus}). Es sei ebenfalls zu erwähnen, dass die Messung der Ein- und Ausgangsbeladungen der Prozessluft nicht mit demselben IRS-Detektor stattfand, welcher für die Messungen der Einzeltropfentrocknung in der Klimakammer Verwendung fand. Dies kann einen gewissen Einfluss auf veränderte Ergebnisse der Porositätsanalyse haben.

Tabelle 4.23. Zusammenfassung der gemessenen Prozessparameter für die Beschichtungsexperimente mit Glaspartikeln (Rieck et al., 2015).

WS-Ver- such	t_{end}	ϑ_{in}	ϑ_{out}	\dot{M}_{sus}	\dot{M}_{air}	Y_{in}	Y_{out}	Y_{sat}	η	ϵ_{WS}
Nr.	[h]	[°C]	[°C]	[10^4 mg/min]	[10^6 mg/min]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[%]	[-]
1	1,99	50	40,80	8,40	2,00	1,00	3,50	12,70	21,37	0,50
2	1,03	50	34,10	16,12	2,00	1,00	6,10	12,70	43,59	0,64
3	1,95	95	80,80	85,33	2,00	1,00	3,60	24,60	11,02	0,46
4	0,78	95	70,10	21,28	2,00	1,00	7,60	24,40	28,21	0,50

In der Tabelle 4.24 sind neben den Prozessparametern der Trocknungsexperimente der Einzeltropfen auch die Sättigungsbeladung (Y_{sat}), die maximale theoretische Trocknungsgeschwindigkeit (\dot{M}_{sat}) und die höchste gemessene Trocknungsgeschwindigkeit (\dot{M}_{max}) der jeweiligen Experimente aufgeführt. Die Trocknungseffizienz, definiert als das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Trocknungsrate und der maximalen Trocknungsrate bei Sättigung, zeigt an, wie das Trocknungspotential der Prozessluft genutzt wird:

$$\eta = \frac{\dot{M}_{\text{max}}}{\dot{M}_{\text{sat}}} \quad (4.34)$$

Die Austrittsbeladung der Luft hängt von der Trocknungsgeschwindigkeit ab:

$$Y_{\text{out}} = \frac{\dot{M}_{\text{max}}}{\dot{M}_{\text{air}}} - Y_{\text{in}}. \quad (4.35)$$

Die Sättigungsbeladung entspricht der maximalen Menge an Wasser, die von der Prozessluft bei einer bestimmten Temperatur absorbiert werden kann, und wird berechnet aus:

$$Y_{\text{sat}} = 0,622 \frac{P_{\text{sat}}}{P - P_{\text{sat}}}, \quad P_{\text{sat}} = \exp\left(A^* - \frac{B^*}{C^* + \vartheta_{\text{air,sat}}}\right). \quad (4.36)$$

Die empirischen Antoine-Konstanten $A^* = 23,621$, $B^* = 4065^\circ\text{C}$ und $C^* = 236,2506^\circ\text{C}$ stammen aus (Glück, 1991). $\vartheta_{\text{air,sat}}$ ist die Lufttemperatur bei adiabatischer Sättigung, welche iterativ berechnet werden muss (Rieck et al., 2015). Die maximale theoretische Trocknungsgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$\dot{M}_{\text{sat}} = \dot{M}_{\text{air}}(Y_{\text{sat}} - Y_{\text{in}}). \quad (4.37)$$

Die Trocknungseffizienz lässt sich daher aus dem Verhältnis von der Beladung am Ausgang der Kammer zur Sättigungsbeladung berechnen:

$$\eta = \frac{Y_{\text{out}} - Y_{\text{in}}}{Y_{\text{sat}} - Y_{\text{in}}}. \quad (4.38)$$

Die Trocknungseffizienz der durchgeführten Experimente ist mit $3,84\% < \eta < 14,59\%$ sehr niedrig.

Tabelle 4.24. Zusammenfassung der Prozessparameter, Sättigungsbeladungen, maximal theoretische Trocknungsgeschwindigkeiten, sowie Trocknungseffizienz der Tropfentrocknungsversuche.

Experiment	ϑ	$\dot{V}_{\text{air,dry}}$	Y_{in}	Y_{out}	Y_{sat}	\dot{M}_{sat}	\dot{M}_{max}	η
Nr.	[°C]	[ml/min]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[mg/min]	[mg/min]	[%]
1	50	400	3	3,69	14,90	6154,68	358,11	5,82
2	50	400	3	3,55	14,90	6154,68	286,29	4,65
3	50	400	3	3,62	14,90	6154,68	322,09	5,23
4	50	400	3	3,55	14,90	6154,68	286,13	4,65
5	25	400	3	3,42	8,40	2792,88	214,7	7,69
6	25	400	3	3,21	8,40	2792,88	107,32	3,84
7	75	400	3	4,18	22,30	9981,96	609,12	6,10
8	75	400	3	4,11	22,30	9981,96	573,16	5,74
9	50	100	3	4,74	14,90	1538,67	224,45	14,59
10	50	100	3	3,83	14,90	1538,67	107,53	6,99
11	50	400	12	12,50	21,60	4965,12	257,91	5,19
12	50	400	12	12,43	21,60	4965,12	220,92	4,45

Abbildung 4.41 vergleicht Porositätswerte der Einzeltropfenexperimente, basierend auf den Werten $\bar{\epsilon}_{\text{ges,theo-WLI}}$ aus Gleichung (4.29), mit Schichtporositäten aus Wirbelschichtversuchen von Rieck et al. (2015) und deren Korrelation mit der Trocknungseffizienz:

$$\epsilon = 0,55\eta + 0,38. \quad (4.39)$$

Für die Wirbelschicht-Korrelation nach Rieck et al. (2015) zeigt sich, dass die Schichtporosität mit steigender Trocknungseffizienz zunimmt. Die Porositäten der Ablagerungen liegen in einem sehr engen Bereich der Trocknungseffizienz von 3,84 bis 14,59 %. Experiment Nr. 9 erreicht mit einem geringen Feststoffgehalt und Volumenstrom die höchste Effizienz. Die Porositätswerte $\bar{\epsilon}_{\text{ges,theo-WLI}}$ der Ablagerungsstrukturen zeigen teilweise eine große Abweichung zu der Korrelation von Rieck et al. (2015). Eine große Datenwolke liegt im Porositätsbereich 0,4 bis 0,6. Experimente Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 5 weisen Porositätswerte auf, die weit unterhalb der Korrelation liegen. Dies bedeutet, anhand der hier betrachteten Experimente und dargestellten Porositäten $\bar{\epsilon}_{\text{ges,theo-WLI}}$, insbesondere anhand des Bereiches der gewählten Prozessparameter, können keine genauen Ableitungen auf die Schichtporosität dargestellt werden.

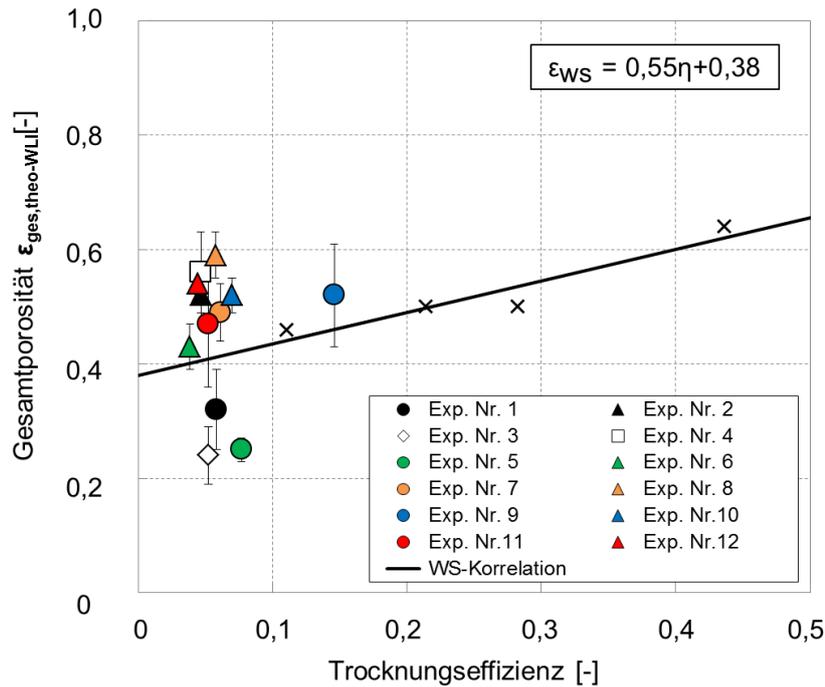


Abbildung 4.41. Abhängigkeit der Gesamtporosität der vermessenen Ablagerungsstrukturen ($\bar{\epsilon}_{ges,theo-WLI}$) von der Trocknungseffizienz, mit Vergleich zur Korrelation der Wirbelschicht-Beschichtungsversuche nach (Rieck et al., 2015).

Die als am Repräsentativsten geltende Gesamtporosität $\epsilon_{ges,FW-WLI}$ wird in Abbildung 4.42 erneut mit der Korrelation für die Wirbelschicht (WS) dargestellt und verglichen. Wie im Falle der Porosität $\bar{\epsilon}_{ges,theo-WLI}$ weichen die Porositäten der Ablagerungsstrukturen stark von der Korrelation der Schichtporosität ab. Auffällig ist hier, dass es eine klare Abgrenzung zwischen den $\epsilon_{ges,FW-WLI}$ der Ablagerungen gibt. Aus $c_s = 5$ Ma-% und 10 Ma-% hervorgehende Ablagerungen liegen auf oder unter der Trendlinie der Korrelation, wohingegen alle feststoffreichen Ablagerungen deutlich über der Trendlinie liegen. Dies ist, in Anbetracht der gewonnenen Kenntnisse, auf die großen Hohlräume dieser Ablagerungen zurückzuführen.

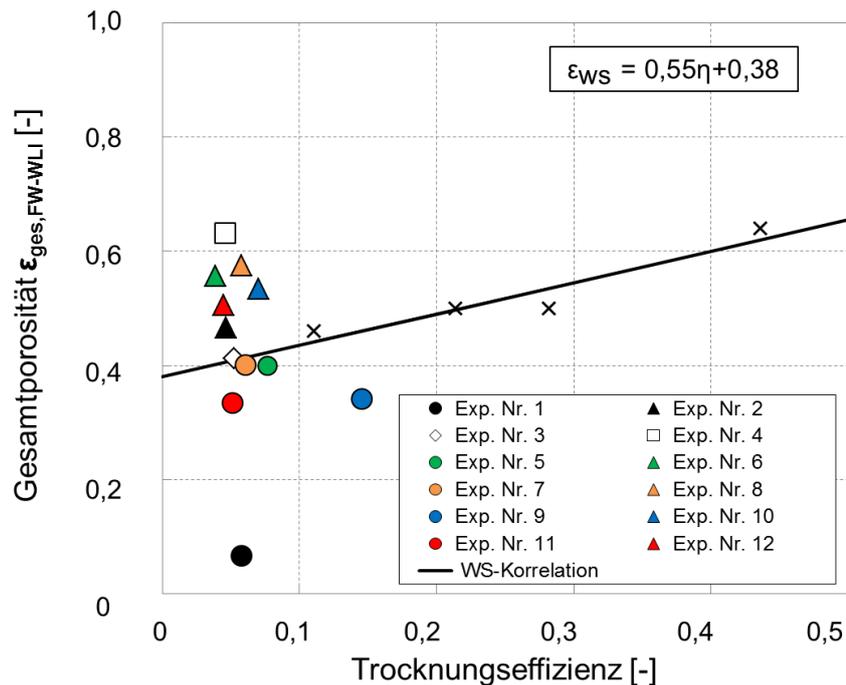


Abbildung 4.42. Abhängigkeit der Gesamtporosität der vermessenen Ablagerungsstrukturen ($\epsilon_{ges,FW-WLI}$) von der Trocknungseffizienz, mit Vergleich zur Korrelation der Wirbelschicht-Beschichtungsversuche nach (Rieck et al., 2015).

Diese Vergleiche zeigen letztendlich, dass die Ergebnisse der hier durchgeführten Trocknungsversuche feststoffhaltiger Einzeltropfen nicht auf direktem Wege mit einer vollständigen Beschichtung verglichen werden können, oder Trends bezüglich der Prozessparameter vorhergesagt werden können. Der Beschichtungsprozess in der Wirbelschicht ist deutlich komplexer als das Trocknen eines einzelnen Tropfens in der Klimakammer. Es findet nicht nur ein Absetzen eines einzelnen Tropfens auf der Partikeloberfläche statt, der auch erst dann trocknet, wenn er auf dem Partikel aufliegt, sondern es treffen viele Tropfen gleichzeitig auf der Oberfläche auf, die zum Teil schon auf dem Weg zum Partikel beginnen zu trocknen, oder sich vereinigen und völlig neue Strukturen ausbilden. Ein weiterer Aspekt, der nicht verglichen werden kann, ist das Auftreffen eines Tropfens auf eine schon ausgebildete Feststoffschicht. Die Wiederbefeuchtung der Schicht durch neu auftreffende Tropfen kann ebenfalls zur Veränderung der Feststoffstrukturen führen und somit Einfluss auf die finale Schichtporosität nehmen. Ebenso besteht die große Wahrscheinlichkeit, dass Partikel durch das wirbelnde Partikelbett mit einander kollidieren und somit die Beschichtung plastisch verformen bzw. verdichten, und somit die Porosität herabsinkt.

4.8 Zwischenfazit

In diesem Kapitel der Dissertation wurde das Trocknungsverhalten feststoffhaltiger Einzeltropfen untersucht, um das Wissen über die mikrostrukturellen Abläufe, die während eines Beschichtungsprozesses in der Wirbelschicht ablaufen, zu erweitern. Mit der optischen Analyse der Ablagerungen soll das Verständnis des Schichtaufbaus auf dem Partikel verbessert werden. Für diese Untersuchungszwecke wurde eine Klimakammer entwickelt, in der die Trocknung feststoffhaltiger Einzeltropfen bei definierten Prozessbedingungen stattfinden kann. Die Prozessbedingungen wurden so gewählt, dass sie den Trocknungsbedingungen eines Beschichtungsprozesses, durchgeführt in einer Wirbelschicht, ähnlich sind.

Es wurden grundlegend die Einflüsse der Material- und Prozessparameter auf den eigentlichen Trocknungsvorgang und die sich ausbildenden Ablagerungsstrukturen des verwendeten NaB untersucht.

Während des Trocknungsversuches wurde die Beladung der ausströmenden Prozessluft gemessen, die im späteren Untersuchungsverlauf zur Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit der einzelnen Versuche diente. Alle in Betracht gezogenen Material- und Prozessparameter zeigten einen Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit des Tropfens, wobei der Feststoffgehalt im Tropfen und die Temperatur den größten Einfluss auf die Dauer des Trocknungsvorganges und die Formen der Ablagerungsstrukturen zeigten.

Bei der Betrachtung der Massenbilanz des verdunsteten Wassers fiel allerdings auf, dass für die Tropfen, die einen hohen Feststoffgehalt aufweisen, diese ermittelten Wassermassen sehr gering ausfielen. Aufgrund der manuellen Volumeneinstellung des Wasserstropfens hieße dies, dass die initialen Tropfenvolumina zu gering und damit circa die Hälfte aller Versuche fehlerhaft durchgeführt waren.

Die getrockneten Ablagerungsstrukturen aller Experimente wurden nachträglich mittels Weißlichtinterferometrie vermessen und somit auch die Volumina der Ablagerungen (V_{WLI}) bestimmt. Die dreidimensionalen Datensätze wurden unter Anwendung einer Monte Carlo Methode in gemittelte, zweidimensionale Höhenprofilen konvertiert. Diese Darstellung vereinfacht die Auswertung und Vergleichbarkeit der Höhenprofile unterschiedlichster Ablagerungen um ein Vielfaches und zeigt klar, dass sowohl der Feststoffgehalt als auch die Temperatur den größten Einfluss auf die Strukturbildung nimmt.

Die zweidimensionalen Datensätze wurden ebenfalls als Höhendichteverteilungen dargestellt und unter Anwendung der charakteristischen Merkmale einer Verteilung ausgewertet. Zusätzlich wurde eine Typisierung durchgeführt, die es zulässt, die Verteilungen mit standardisierten Strukturtypen zu vergleichen und anhand dessen die Auswertung zu vereinfachen und zu vereinheitlichen. Die Ablagerungen, die unter bestimmten Prozessbedingungen entstanden sind,

können dann anhand des Höhenprofils und der Höhendichtevertelung genau einem Strukturtyp zugeordnet werden. Für die hier vorliegenden Fälle wurden zwei Arten von Strukturtypen zur Charakterisierung der Ablagerungen vorgenommen. Maßgebend waren hier zum einen das Verhältnis zwischen den Höhen des Außenrandes und des Zentrums, mit denen sehr gut die Ablagerungen beschrieben werden konnten, die sich aus Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt gebildet haben. Zur Beschreibung der Ablagerungen, die aus Tropfen mit wenig Feststoff entstanden sind, diente der zweite Strukturtyp, der das Verhältnis des Außen- und Innenrandes des Höhenprofils bewertet.

Neben den optischen Untersuchungen mit dem WLI wurden die getrockneten Tropfen auch mit dem μ CT vermessen, um zusätzlich zu der Beschaffenheit der Oberflächen auch einen Einblick in die interne Struktur zu erlangen. Es war festzustellen, dass sich in den Ablagerungen, die aus Tropfen mit einem hohen Feststoffgehalt entstanden sind, große Hohlräume befanden. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Betrachtung der Massenbilanz des verdunsteten Wassers starke Unterschiede zu den theoretisch vorliegenden Wassermassen auftraten, wurde anhand dieser neuen Erkenntnisse darauf geschlossen, dass sich diese Hohlräume bei der Trocknung dadurch bilden, dass die Verdunstung des Wassers durch die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit stark unterdrückt wird und somit das Wasser unterhalb der Feststoffhülle verbleibt; welches dann langsam aus der porösen Struktur heraus diffundiert. Neben diesen neugewonnenen Erkenntnissen konnten anhand der μ CT-Volumenbilder drei unterschiedliche Porositäten ermittelt werden, die zum einen das Verhältnis des reinen Feststoffvolumens zum Gesamtvolumen (ϵ_{ges}), und zum anderen die Mikro- und Makrostrukturen (ϵ_{μ} , ϵ_m) im Inneren der Ablagerung beschreiben. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur zieht eine Erhöhung aller Porositätswerte mit sich. Bei der Reduzierung des Luftvolumenstromes verhalten sich Mikro- und Makroporosität gegenläufig und bei der Vervielfachung der Beladung der Luft verringern sich alle Werte der Porosität.

Die großen Hohlräume einiger Ablagerungsstrukturen, die durch die μ CT Messungen sichtbar wurden, lassen auf ein Einschließen des verdunstenden Wassers während der Trocknung schließen, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Um dieses Phänomen besser beobachten und begründen zu können, wurden weiterführende Versuche mithilfe coulometrischer Messungen vorgenommen. Die feststoffhaltigen Tropfen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet und die Masse des verdunsteten Wassers aufgezeichnet. Es konnte nachgeprüft werden, dass die Sättigung des Feststoffes im Tropfen an der I-g-Phasengrenze zu einer schnellen Kristallisation führt und die Diffusion stark unterdrückt. Die gemessene freigesetzte Wassermasse lag für Temperaturen um die 100°C stets weit unter der theoretisch zu erwartenden Wassermasse. Erst bei einer Trocknungstemperatur von 150°C wurde der Wert der theoretischen Wassermasse erreicht. Der temperaturbedingt ansteigende Druck des Wassers im Inneren der Struktur brachte die

Ablagerung zum Platzen und Wasserdampf trat schlagartig aus. Dieses Ergebnis widerlegt die Vermutung der fehlerhaft durchgeführten Trocknungsexperimente und liefert den neuartigen Beweis für den Einschluss des Wassers in den geformten Hohlräumen im Inneren der Ablagerungsstruktur.

Zur Bestimmung des realen Volumens des aufgesetzten Tropfens wurden vier unterschiedlicher Methoden angewandt und mit einander verglichen. Bestimmung:

- anhand des Tropfendurchmessers auf dem Substrat,
- aus der Massenbilanz des verdunsteten Wassers,
- aus der Masse der getrockneten Ablagerungsstruktur und
- anhand der Volumenbilder der μ CT Messungen.

Es wurde nachgewiesen, dass mit Hilfe der Methode der Gewichtsmessung der Ablagerungsstrukturen sehr gut auf die initialen Tropfenvolumina zurückgerechnet werden kann und somit bewiesen ist, dass die manuell aufgesetzten Tropfen ein Volumen von rund 1 μ l hatten.

Da die Ablagerungsstrukturen mit mehreren Mess- und Analysemethoden untersucht wurden, ergab sich die Möglichkeit anhand ermittelter Strukturvolumina zu überprüfen, welche Methode repräsentative Porositätswerte zur Bewertung der Gesamtstruktur liefert. Auch hier zeigte sich, dass die Methode der Gewichtsmessung der Ablagerungsstrukturen eindeutige und sinnvolle Ergebnisse lieferte.

Um eine Verbindung zwischen getrockneten feststoffhaltigen Tropfen und beschichteten Partikeln herzustellen, wurde für die Trocknungsversuche der Einzeltropfen und die Beschichtungsversuche die jeweilige Trocknungseffizienz ermittelt, und die Porositätswerte der Ablagerungsstrukturen wurden mit denen der Beschichtungen, die durch (Rieck et al., 2015) ermittelt wurden, verglichen. Der Effizienzbereich der Einzeltropfenexperimente ist sehr begrenzt und die Porositäten weichen stark von der Korrelation der Schichtporositäten ab. Einige Gründe, welche diese großen Differenzen erklären, sind zum einen nicht verfügbare Informationen zur Wiederbefeuchtung durch neu aufgesetzte Tropfen, die eine Veränderung der Porosität bewirken, oder auch die Interaktion der beschichteten Partikel im wirbelnden Bett. Die komplexen Vorgänge, die während eines Beschichtungsprozesses in der Wirbelschicht stattfinden und aufgrund der eingestellten Prozessparameter bestimmte Strukturformen auf den Partikeln ausbilden, können noch nicht mit diesen Einzeltropfentrocknungsversuchen beschrieben werden. Diese Dissertation zeigt neue Wege auf, um Ablagerungen feststoffhaltiger Tropfen qualitativ und detailliert beschreiben zu können und dient als Grundlage für weiterführende Tropfentrocknungsversuche, die frühzeitige Erkenntnisse über den Verlauf der Strukturausbildung der Schichten während des Beschichtungsprozesses für unterschiedliche Trocknungsbedingungen erstellen können.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Diese Dissertation ist ein Beitrag zur Analyse beschichteter Produkte sowie zur Verbesserung des Wissensstandes über die ablaufenden Mikroprozesse, die während der Trocknung zur Schichtbildung führen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Charakterisierung von Partikeln, die in der Wirbelschicht mit Material beschichtet werden und sich stark in ihrer Beschaffenheit unterscheiden. Hauptaugenmerk lag hierbei auf der Untersuchung der Homogenität, Porosität und Dicke der Beschichtung des Partikels. Es wurden zwei unterschiedliche optische Messmethoden vorgestellt und diese miteinander verglichen. Es sollte zum einen aufgezeigt werden, welche dieser Methoden zur Analyse der strukturellen Eigenschaften der gebildeten Schichten am geeignetsten ist und zum anderen welchen Einfluss die verwendeten Schichtungsmaterialien auf die zu untersuchenden Merkmale hatten. Die ermittelten Werte wurden Ergebnissen theoretischer Bestimmungsmethoden gegenübergestellt und miteinander verglichen.

Anhand der theoretischen Schichtdickenbestimmung, welche eine erweiterte Methode nach Dewettinck et al. (1998) und Depypere et al. (2009) ist, konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, anhand von Prozessparametern und Materialkonstanten eine gute Einschätzung der zu erwartenden Schichtdicke zu ermitteln.

Für eine Untersuchung der Partikelbeschichtung erwies sich das Messverfahren der μ CT als passendes Messinstrument. Die dreidimensionale Vermessung ermöglicht die Analyse aller charakteristischen Merkmalen einer Beschichtung. Aufgrund der hohen Messzeiten und der für die Röntgenabsorption notwendig hohen Feststoffdichteunterschiede zwischen dem Beschichtungs- und dem Kernmaterial wurden die Partikel bei mehreren Messeinstellungen vermessen und deren Aufnahmen hinsichtlich der Bildqualität untersucht. Es zeigte sich, dass die Ermittlung der Schichtdicken und -homogenität auch anhand eines einfachen Röntgen-Durchlichtbildes durchführbar ist. Aus dieser Erkenntnis heraus konnte anschließend erfolgreich eine interpartikuläre Schichtdickenverteilung einer Population von 100 Partikeln vermessen werden.

Die Charakterisierung mittels μ CT erfolgte nach dem folgenden Schema: Das beschichtete Partikel wurde mittels μ CT und ausgewählten Messparametern vermessen, der dreidimensionale Datensatz durch „Cropping“, „Binarisierung“ und „Closing“-Verfahren so bearbeitet, dass zum einen die Porosität der gesamten Beschichtungshülle und zum anderen anhand eines einzelnen Bildes, welches den maximalen Durchmesser des Partikels zeigt, die Schichtdicke

ermittelt werden konnte. Dafür wird das „Oval-Profil“-Verfahren angewendet und die lokalen Schichtdicken vermessen. Zur Bewertung der Homogenität wird erst das Verhältnis der mittleren Schichtdicke zu deren Standardabweichung betrachtet und dann beschrieben, wie groß die Abweichung zu einer idealen Homogenität ist.

Es konnte deutlich gezeigt werden, dass das kristalline NaB eine hochporöse Schicht bildet, welche unter Zugabe des filmbildenden HPMC kompakter ausgebildet wird und somit die Schichtporosität reduziert. Schellack bildet sowohl auf porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als auch auf kompakten Glaspartikeln einen porenfreien Beschichtungsfilm aus, der aber genau wie das NaB und NaB/HPMC Gemisch keine Schichten ausbildet, die eine gute Homogenität aufweisen.

Die Nutzung des hochauflösenden CLSM stellte sich als ungeeignet zur Charakterisierung der hier vorgestellten Partikelsysteme heraus, da nicht wie erhofft die Sehnenlängen in Abhängigkeit der Messtiefe, sondern lediglich Projektionen der Oberfläche vermessen wurden. Um anhand der gemessenen Werte die Schichtdicke zu ermitteln, müssen idealisierte Annahmen getroffen und aufwendige Bildbearbeitungsschritte angewandt werden. Hierzu müssen die Oberflächenprojektionen in Abhängigkeit der Messtiefe ermittelt werden, Mit der berechneten Sehnenlänge des Kernpartikels wird die Sehrendicke der Schicht und anschließend die Schichtdicke berechnet.

Neben der Analyse der Beschichtung eines Partikels wurde ebenfalls die Trocknung von Einzeltropfen untersucht, um das Verständnis über den Schichtaufbau zu verbessern. Daher wurde im zweiten Teil dieser Dissertation die morphologische Untersuchung getrockneter feststoffhaltiger Einzeltropfen auf planaren Oberflächen vorgenommen.

Es wurde eine Klimakammer entwickelt, die es ermöglicht, die Trocknung der Einzeltropfen unter prozessähnlichen Bedingungen ablaufen zu lassen und anhand der Messung der Temperaturen und Luftbeladungen in der Kammer zu bilanzieren, Die getrockneten Ablagerungsstrukturen wurden dann mittels Weißlichtinterferometrie systematisch untersucht und kategorisiert, um die entstandene Morphologie der Ablagerungen besser den Prozessbedingungen zuordnen zu können, Die zweidimensionalen Datensätze liefern die genauen Höhendaten der Ablagerung. Diese können zum einen als topographische Abbildung dargestellt und als Höhendichteverteilung mit den Merkmalen wie Varianz, Schiefe, maximale und mittlere Höhe über die zentralen Momente bewertet, sowie mit Hilfe der entwickelten Normtypen kategorisiert werden. Da für jedes Experiment mindestens drei Einzelversuche durchgeführt wurden, sollte eine Methode gefunden werden, die es ermöglicht alle Einzelversuche gemittelt betrachten und beurteilen zu können. Dafür wurden die Datensätze mit Hilfe eines Monte-Carlo Algorithmus in eindimensionale Höhenprofile konvertiert. Anhand dieser gemittelten Profile können ebenso sehr gut die Einflüsse der Material- und Prozessparameter ausgewertet werden.

Es wurde gezeigt, dass der größte Einfluss auf die Ablagerungsstrukturen vom Feststoffgehalt des Tropfens und der Lufteintrittstemperatur ausgeht.

Bei der Betrachtung der Massenbilanzen des verdunsteten Wassers fällt auf, dass unabhängig von den Trocknungsbedingungen bei Tropfen, mit einem hohen Feststoffgehalt eine hohe Differenz zu der theoretisch verdunsteten Wassermasse auftritt. Aufgrund dieser Erscheinungen wurden die Ablagerungen mittels μ CT untersucht, um deren innere Strukturen zu analysieren. Für alle Ablagerungen, die aus einem Tropfen mit einem Feststoffgehalt von 30 Ma-% entstanden sind, konnten Hohlräume im Inneren der Struktur identifiziert werden. Diese entstehen, wenn infolge des hohen Feststoffanteils im Tropfen die Kristallisationsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit stark herabsetzt und es somit zum Wassereinschluss in der Ablagerungsstruktur kommt. Zum besseren Verständnis dieses Phänomens wurden in einem Coulometer Trocknungsversuche durchgeführt, die aufzeigten, dass die sich bildende Feststoffhülle auch bei Trocknungstemperaturen von 100°C die Diffusion des Wassers unterdrückt und erst bei 150°C das Wasser, infolge des steigenden Wasserdampfdruckes und der damit verbundenen explosionsartigen Öffnung der Ablagerungsstruktur, entweichen lässt.

Aus den zwei- und eindimensionalen Datensätzen wurden mit Hilfe der Volumina der Ablagerungsstrukturen die Gesamt-, Mikro- und Makroporositäten bestimmt. Die Gesamtporosität wurde aus den Volumina der WLI-Messung und dem Feststoffvolumen, welches sich theoretisch im Tropfen befinden muss, bestimmt. Die Mikro- und Makroporosität ergibt sich aus den dreidimensionalen Datensätzen der μ CT-Messung, wobei die Makroporosität das Verhältnis des Hohlraumvolumens zum Gesamtvolumen und die Mikroporosität das Verhältnis des binarisierten und des „geschlossenen“ Volumens, ohne Berücksichtigung der Hohlräume darstellt. Auch anhand dieser Porositätswerte konnte der Einfluss der Material- und Prozessparameter aufgezeigt werden. Die Gesamtporosität steigt mit der Erhöhung der Prozesstemperatur und dem Feststoffgehalt im Tropfen, zeigt aber keinen eindeutigen Trend für die Änderung des Luftvolumenstromes oder die Feuchte der Luft. Die Mikroporosität zeigt ein ähnliches Verhalten, sinkt aber für höhere Beladungen des Luftstromes, Für die Makroporositäten sind keine eindeutigen Trends zu verzeichnen.

Die Porositätswerte der Ablagerungen sollten mit Porositätswerten verglichen werden, die aus Versuchen in der Wirbelschicht für Beschichtungen mittels μ CT ermittelt wurden. Als gemeinsame Bezugsgröße wurde die Trocknungseffizienz gewählt. Wie zu erwarten, zeigen die Werte keine guten Übereinstimmungen, da die Ablagerungsstruktur eines einzelnen Tropfens nicht die gleiche Porosität aufweisen kann, wie eine Schicht, die aus vielen nacheinander aufgesetzten Einzeltropfen besteht. Tendenziell sind die Porositätswerte der getrockneten Einzeltropfen höher, was bedeutet, dass sich die trocknenden Tropfen bei der Schichtbildung gegenseitig beeinflussen. So kann zum Beispiel durch ein Aufeinandertreffen frischer Tropfen

mit bereits angetrockneten zur Verdichtung des Beschichtungsmaterials führen. Die Untersuchungen dieser Effekte waren jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ebenso können weitere Effekte, die in der Wirbelschicht auftreten, wie beispielsweise die Trocknung der versprühten Tropfen durch die erwärmte Fluidisierungsluft in der Wirbelschichtkammer vor Auftreffen auf der Partikeloberfläche, Aufprallverhalten der Tropfen auf das Partikel oder auch interpartikuläre Kollisionen, die zu Verdichtungen von noch teilfeuchten Beschichtungen führen können.

Die in dieser Dissertation vorgestellten morphologische Charakterisierungsmethoden sowohl für beschichteten Partikel als auch für Ablagerungsstrukturen getrockneter Einzeltropfen ermöglichen eine detaillierte Strukturanalyse im unteren Mikrometerbereich. Um die mit diesen Methoden erhaltenen Informationen gewinnbringend für die Optimierung von Beschichtungsprozessen in der Wirbelschicht nutzen und die Angleichung der Porositätswerte von Einzel- und Beschichtungsversuchen erreichen zu können, muss eine Erweiterung der Einzeltropfentrocknungsuntersuchungen erfolgen. Diese Erweiterung dient der Untersuchung jener Prozesse, die während des Beschichtungsprozesses für die Verdichtung der Schicht und die Herabsetzung der Porosität verantwortlich sind.

Literaturverzeichnis

- Andersson, M., Holmquist, B., Lindquist, J., Nilsson, O., Wahlund, K.G., 2000. Analysis of film coating thickness and surface area of pharmaceutical pellets using fluorescence microscopy and image analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 22, 325–339. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(99\)00289-7](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(99)00289-7)
- Antonyuk, S., 2006. Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung. Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
- Ariyasu, A., Hattori, Y., Otsuka, M., 2017. Non-destructive prediction of enteric coating layer thickness and drug dissolution rate by near-infrared spectroscopy and X-ray computed tomography. *Int. J. Pharm.* 525, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.04.017>
- Atarés, L., Depypere, F., Pieters, J.G., Dewettinck, K., 2012. Coating quality as affected by core particle segregation in fluidized bed processing. *J. Food Eng.* 113, 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.06.012>
- Bazargan, V., 2014. Effect of substrate cooling and droplet shape and composition on the droplet evaporation and the deposition of particles. Dissertation, The University of British Columbia.
- Berghof Products+Instruments GmbH, 2011. Anwenderhandbuch easyH2O: System zur chemikalienfreien, thermocoulometrischen Wasserbestimmung.
- Blonk, J.C.G., van Aalst, H., 1993. Confocal scanning light microscopy in food research. *Food Res. Int.* 26, 297–311. [https://doi.org/10.1016/0963-9969\(93\)90034-G](https://doi.org/10.1016/0963-9969(93)90034-G)
- Brutin, D., Sobac, B., Loquet, B., Sampol, J., 2011. Pattern formation in drying drops of blood. *J. Fluid Mech.* 667, 85–95. <https://doi.org/10.1017/S0022112010005070>
- Bück, A., Tsotsas, E., Sommer, K., 2014. Size enlargement, in: Ullmann 's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VHC Verlag
- Bück, A., Peglow, M., Naumann, M., Tsotsas, E., 2012. Population balance model for drying of droplets containing aggregating nanoparticles. *AIChE J.* 58, 3318–3328.
- Butterhof, C., 2013. Crystal Engineering molekularer Festkörper. Dissertation, Universität Bayreuth
- Butterhof, C., Martin, T., Milius, W., Breu, J., 2013. Microphase separation with small amphiphilic molecules: Crystal structure of preservatives sodium benzoate (E 211) and potassium benzoate (E 212). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 639, 2816–2821. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300436>
- Butterhof, C., Milius, W., Breu, J., 2012. Co-crystallisation of benzoic acid with sodium benzoate: The significance of stoichiometry. *Cryst. Eng. Comm.* 14, 3945–3950. <https://doi.org/10.1039/c2ce25185j>
- Cahyadi, C., Karande, A.D., Chan, L.W., Heng, P.W.S., 2010. Comparative study of non-destructive methods to quantify thickness of tablet coatings. *Int. J. Pharm.* 398, 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.07.020>
-

- Crivoi, A., Duan, F., 2014. Three-dimensional Monte Carlo model of the coffee-ring effect in evaporating colloidal droplets. *Sci. Rep.* 4, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep04310>
- Crivoi, A., Duan, F., 2013. Fingering structures inside the coffee-ring pattern. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 432, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.051>
- Czajkowska, M., Sznitowska, M., Kleinebudde, P., 2015. Determination of coating thickness of minitablets and pellets by dynamic image analysis. *Int. J. Pharm.* 495, 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.102>
- Dadkhah, M., 2014. Morphological characterization of agglomerates produced in a spray fluidized bed by X-ray tomography. Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
- Dadkhah, M., Peglow, M., Tsotsas, E., 2012. Characterization of the internal morphology of agglomerates produced in a spray fluidized bed by X-ray tomography. *Powder Technol.* 228, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.051>
- van Dam, D.B., Kuerten, J.G.M., 2008. Modeling the drying of ink-jet-printed structures and experimental verification. *Langmuir* 24, 582–589. <https://doi.org/10.1021/la701862a>
- De Groot, P., Deck, L., 1995. Surface profiling by analysis of white-light interferograms in the spatial frequency domain. *J. Mod. Opt.* 42, 389–401. <https://doi.org/10.1080/09500349514550341>
- Deegan, R.D., 2000. Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics* 61, 475–485.
- Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A., 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 389, 827–829. <https://doi.org/10.1038/39827>
- Depypere, F., Oostveldt, P. van, Pieters, J.G., Dewettinck, K., 2009. Quantification of micro-particle coating quality by confocal laser scanning microscopy (CLSM). *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 73, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2009.04.007>
- Derks, C., 2007. Konfokale Mikroskopie, Seminar “Laserphysik”, Universität Osnabrück. http://optmat.physik.uni-osnabrueck.de/scripts/laser/cderks_konfokale_mikroskopie_skript.pdf
- Dewettinck, K., Deroo, L., Messens, W., Huyghebaert, A., 1998. Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. *LWT - Food Sci. Technol.* 31, 576–584. <https://doi.org/10.1006/fstl.1998.0421>
- Dugyala, V.R., Basavaraj, M.G., 2014. Control over coffee-ring formation in evaporating liquid drops containing ellipsoids. *Langmuir* 30, 8680–8686. <https://doi.org/10.1021/la500803h>
- Erbil, H.Y., 2012. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.12.006>
- Farber, L., Tardos, G., Michaels, J.N., 2003. Use of X-ray tomography to study the porosity and morphology of granules 132, 57–63. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00043-3)
- Fransson, S., Peleg, O., Lorén, N., Hermansson, A.-M., Kröger, M., 2010. Modelling and confocal microscopy of biopolymer mixtures in confined geometries. *Soft Matter* 6, 2713–2722. <https://doi.org/10.1039/b926562g>
- Gelderblom, H., 2013. Fluid flow in drying drops. Dissertation, University of Twente. <https://doi.org/10.3990/1.9789036535250>

- Glück, B., 1991. Zustands- und Stoffwerte - Wasser, Dampf, Luft, Verbrennungsrechnung. Verlag für Bauwesen, Berlin Deutschland
- Gorr, H.M., Zueger, J.M., Mcadams, D.R., Barnard, J.A., 2013. Salt-induced pattern formation in evaporating droplets of lysozyme solutions. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 103, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.043>
- Groenewold, H., Hirschmann, C., Tsotsas, E., 1999. Comparison of convective drying kinetics of active and inactivated Al_2O_3 . *Bull. Polish Acad. Sci. - Tech. Sci.* 48, 369–382
- Hampel, R., 2010. Beitrag zur Analyse von kinetischen Einflüssen auf die Wirbelschicht-Sprühagglomeration. Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
- Hancock, B.C., Mullarney, M.P., 2005. X-ray Microtomography of Solid Dosage Forms. *Pharm. Technol.*, 92–100
- Handscomb, C., Kraft, M., Bayly, A., 2009. A new model for the drying of droplets containing suspended solids. *Chem. Eng. Sci.* 64, 628–637.
- Harris, D.J., Hu, H., Conrad, J.C., Lewis, J.A., 2007. Patterning colloidal films via evaporative lithography. *Phys. Rev. Lett.* 98, 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.148301>
- Hoffmann, T., Peglow, M., Tsotsas, E., 2012. Influence of process parameters on the particle surface structure in fluidized bed spray granulation, in: *Proceedings of the 18th International Drying Symposium (IDS2012)*. Xiamen (China)
- Hoffmann, T., 2017. Experimentelle Untersuchungen des Einflusses von verschiedenen Prozessparametern auf das Partikelwachstum bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- Hoyer, F., 2001. Retuschmaterial mit Borax verseifter Schellack, <http://www.moebel-holzobjekte.de/documents/borax.pdf?KID=2>
- Hu, H., Larson, R.G., 2002. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B* 106, 1334–1344. <https://doi.org/10.1021/jp0118322>
- Hu, H., Larson, R.G., 2005. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir* 21, 3972–3980. <https://doi.org/10.1021/la0475270>
- Hu, H., Larson, R.G., 2006. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *J. Phys. Chem. B* 110, 7090–7094. <https://doi.org/10.1021/jp0609232>
- Jonkman, J., Brown, C.M., 2015. Any way you slice it: A comparison of confocal microscopy techniques. *J. Biomol. Tech.* 26, 54–65. <https://doi.org/10.7171/jbt.15-2602-003>
- van Kampen, A., Kohlus, R., 2017. Systematic process optimisation of fluid bed coating. *Powder Technol.* 305, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.007>
- Kaplan, C.N., Mahadevan, L., 2015. Evaporation-driven ring and film deposition from colloidal droplets. *J. Fluid Mech.* 781, 1–13. <https://doi.org/10.1017/jfm.2015.496>
- Kaya, D., Belyi, V.A., Muthukumar, M., 2010. Pattern formation in drying droplets of polyelectrolyte and salt. *J. Chem. Phys.* 133 (114905), 1-10. <https://doi.org/10.1063/1.3493687>
- Kelly-Zion, P.L., Pursell, C.J., Vaidya, S., Batra, J., 2011. Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 381, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.020>
-

- Kleinbach, E., Riede, T., 1995. Coating of solids. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 34, 329–337
- Koller, D.M., Hanneschläger, G., Leitner, M., Khinast, J.G., 2011. Non-destructive analysis of tablet coatings with optical coherence tomography. *Eur. J. Pharm. Sci.* 44, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2011.06.017>
- Kovalchuk, N.M., Trybala, A., Starov, V.M., 2014. Evaporation of sessile droplets. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (4), 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.07.005>
- Krause, K.P., Müller, R.H., 2001. Production of aqueous shellac dispersions by high pressure homogenisation. *Int. J. Pharm.* 223, 89–92. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00730-X](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00730-X)
- Laksmana, F.L., van Vliet, L.J., Hartman Kok, P.J. a, Vromans, H., Frijlink, H.W., van der Voort Maarschalk, K., 2009. Quantitative image analysis for evaluating the coating thickness and pore distribution in coated small particles. *Pharm. Res.* 26, 965–76. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9805-y>
- Lamprecht, A., Schäfer, U., Lehr, C.M., 2000. Structural analysis of microparticles by confocal laser scanning microscopy. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 1, E17. <https://doi.org/10.1208/pt010317>
- Lamprecht, A., Schäfer, U.F., Lehr, C.M., 2000. Visualization and quantification of polymer distribution in microcapsules by confocal laser scanning microscopy (CLSM). *Int. J. Pharm.* 196, 223–226. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00427-5](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00427-5)
- Larson, R.G., 2014. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE J.* <https://doi.org/10.1002/aic>
- Lin, H., Dong, Y., Markl, D., Williams, B.M., Zheng, Y., Shen, Y., Zeitler, J.A., 2017. Measurement of the intertablet coating uniformity of a pharmaceutical pan coating process with combined terahertz and optical coherence tomography in-line sensing. *J. Pharm. Sci.* 106, 1075–1084. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.12.012>
- Maenosono, S., Dushkin, C.D., Saita, S., Yamaguchi, Y., 1999. Growth of a semiconductor nanoparticle ring during the drying of a suspension droplet. *Langmuir* 15, 957–965. <https://doi.org/Doi.10.1021/La980702q>
- Maki, T., Suzuki, Y., 1985. Benzoic acid and derivatives, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A3.* VCH, Weinheim, 555–568.
- Mampallil, D., 2014. Some Physics Inside Drying Droplets. *Resonance* 123–134. <http://www.ias.ac.in/article/fulltext/reso/019/02/0123-0134>
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2008. Heat and mass transfer of single droplets/wet particle drying. *Chem. Eng. Sci.* 63, 12–23
- Michels, J., 2007. Confocal laser scanning microscopy: Using cuticular autofluorescence for high resolution morphological imaging in small crustaceans. *J. Microsc.* 227, 1–7
- Molchanov, S.P., Roldughin, V.I., Chernova-Kharaeva, I.A., 2015. Three scenarios of evaporation of microliter droplets of dispersions and structure of formed ring-shaped deposits. *Colloid J.* 77, 770–779. <https://doi.org/10.1134/S1061933X15060162>
- Monse, K., Koch, M., Walzel, P., 2006. Migration der kontinuierlichen Phase beim Trocknen von Suspensionstropfen in einer Trocknungskammer. *Chemie-Ingenieur-Technik* 78, 78–

82. <https://doi.org/10.1002/cite.200500103>
- Much, J., 2005. Computertomographie. <http://www9.in.tum.de/seminare/ps.WS05.gdbv/ausarbeitungen/CT.pdf>
- Nguyen, T.A.H., Hampton, M.A., Nguyen, A. V., 2013. Evaporation of nanoparticle droplets on smooth hydrophobic surfaces: The inner coffee ring deposits. *J. Phys. Chem. C* 117, 4707–4716. <https://doi.org/10.1021/jp3126939>
- Osorio, F.A., Molina, P., Matiacevich, S., Enrione, J., Skurtys, O., 2011. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. *Procedia Food Sci.* 1, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.045>
- Pearnchob, N., Siepmann, J., Bodmeier, R., 2003. Pharmaceutical applications of shellac: Moisture-protective and taste-masking coatings and extended-release matrix tablets. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 29, 925–38. <https://doi.org/10.1081/DDC-120024188>
- Peglow, M., Antonyuk, S., Jacob, M., Palzer, S., Heinrich, S., Tsotsas, E., 2011. Particle formulation in spray fluidized bed, in: Tsotsas, E., Mujumdar, A.S. (Eds.), *Modern Drying Technology Volume 3: Product Quality and Formulation*. Wiley-VHC Verlag, 295–301.
- Perdana, J., Fox, M.B., Schutyser, M.A.I., Boom, R.M., 2011. Single-droplet experimentation on spray drying: Evaporation of a sessile droplet. *Chem. Eng. Technol.* 34, 1151–1158. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100040>
- Perfetti, G., Castele, E. van De, Rieger, B., Wildeboer, W.J., Meesters, G.M.H., 2010. X-ray micro tomography and image analysis as complementary methods for morphological characterization and coating thickness measurement of coated particles. *Adv. Powder Technol.* 21, 663–675. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.08.002>
- Popov, Y.O., 2005. Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E* 71, 1–17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036313>
- Rieck, C., Hoffmann, T., Bück, A., Peglow, M., Tsotsas, E., 2015. Influence of drying conditions on layer porosity in fluidized bed spray granulation. *Powder Technol.* 272, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.019>
- Ruiz, O.E., Black, W.Z., 2002. Evaporation of water droplets placed on a heated horizontal surface. *J. Heat Transfer* 124, 854. <https://doi.org/10.1115/1.1494092>
- Ruotsalainen, M., Heinämäki, J., Guo, H., Laitinen, N., Yliruusi, J., 2003. A novel technique for imaging film coating defects in the film-core interface and surface of coated tablets. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 56, 381–388. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00118-8](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00118-8)
- Russe, I.-S., Brock, D., Knop, K., Kleinebudde, P., Zeitler, J.A., 2012. Validation of terahertz coating thickness measurements using X-ray microtomography. *Mol. Pharm.* 9, 3551–3559. <https://doi.org/10.1021/mp300383y>
- Sadek, C., Schuck, P., Fallourd, Y., Pradeau, N., Le Floch-Fouéré, C., Jeantet, R., 2015. Drying of a single droplet to investigate process–structure–function relationships: A review. *Dairy Sci. Technol.* 95, 771–794. <https://doi.org/10.1007/s13594-014-0186-1>
- Sadek, C., Tabuteau, H., Schuck, P., Fallourd, Y., Pradeau, N., Le Floch-Fouéré, C., Jeantet, R., 2013. Shape, shell, and vacuole formation during the drying of a single concentrated whey protein droplet. *Langmuir* 29, 15606–15613. <https://doi.org/10.1021/la404108v>
- Sanderson, G.R., 1981. Polysaccharides in foods. *Food Technol.* 35, 50–56.
-

- Sanyal, A., Basu, S., Chaudhuri, S., 2015. Agglomeration front dynamics: Drying in sessile nano-particle laden droplets. *Chem. Eng. Sci.* 123, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.020>
- Šašić, S., 2010. Determining the coating thickness of tablets by chiseling and image analysis. *Int. J. Pharm.* 397, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.07.004>
- Sauer, T., 2012. Einführung in die Signal- und Bildverarbeitung. <https://www.fim.uni-passau.de/fileadmin/files/lehrstuhl/sauer/geyer/Bildverarbeitung.pdf>
- Schell, D., Beermann, C., 2014. Fluidized bed microencapsulation of *Lactobacillus reuteri* with sweet whey and shellac for improved acid resistance and in-vitro gastro-intestinal survival. *Food Res. Int.* 62, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.016>
- Schutysse, M.A.I., Perdana, J., Boom, R.M., 2012. Single droplet drying for optimal spray drying of enzymes and probiotics. *Trends Food Sci. Technol.* 27, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.05.006>
- Seilnacht, T., o.J. Fluorescein-Natrium, <http://www.seilnacht.com/Chemie/fnatrium.htm> (abgerufen am 12.6.17)
- Semper, M., 2013. Bildqualität – Voxelgröße [Image Quality – Voxelsize] Voxeltalk, <https://voxeltalk.wordpress.com/2013/07/18/bildqualitat-voxelgroese-image-quality-voxelsize/> (abgerufen am 12.7.17)
- Shahidzadeh, N., Schut, M.F.L., Desarnaud, J., Prat, M., Bonn, D., 2015. Salt stains from evaporating droplets. *Sci. Rep.* 5, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep10335>
- Shen, X., Ho, C.M., Wong, T.S., 2010. Minimal size of coffee ring structure. *J. Phys. Chem. B* 114, 5269–5274. <https://doi.org/10.1021/jp912190v>
- Šibanc, R., Luštrik, M., Dreu, R., 2017. Analysis of pellet coating uniformity using a computer scanner. *Int. J. Pharm.* 533, 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.016>
- Sloth, J., 2007. Formation of enzyme containing particles by spray drying. Dissertation, Technical University of Denmark
- Sondej, F., Bück, A., Koslowsky, K., Bachmann, P., Jacob, M., Tsotsas, E., 2015. Investigation of coating layer morphology by micro-computed X-ray tomography. *Powder Technol.* 273, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.050>
- Sondej, F., Peglow, M., Bück, A., Tsotsas, E., 2018. Experimental investigation of the morphology of salt deposits from drying sessile droplets by white-light interferometry. *AIChE J.* 64, 2002–2016. <https://doi.org/10.1002/aic.16085>
- Soulié, V., Karpitschka, S., Lequien, F., Prené, P., Zemb, T., Moehwald, H., Riegler, H., 2015. The evaporation behavior of sessile droplets from aqueous saline solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 22296–22303. <https://doi.org/10.1039/C5CP02444G>
- Strand, B.L., Mørch, Y., Espevik, T., Skjåk-Braek, G., 2003. Visualization of alginate-poly-L-lysine-alginate microcapsules by confocal laser scanning microscopy. *Biotechnol. Bioeng.* 82, 386–394. <https://doi.org/10.1002/bit.10577>
- Sun, Y., 2014. Liquid imbibition in porous media investigated by pore network models and pore-scale experiments. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- Takhistov, P., Chang, H., 2002. Complex stain morphologies. *Indu. Eng. Chem. Res.* 41, 6256–6269. <https://doi.org/10.1021/ie010788+>

- Tokudome, Y., Ohshima, H., Otsuka, M., 2009. Non-invasive and rapid analysis for observation of internal structure of press-coated tablet using X-ray computed tomography. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 35, 678–682. <https://doi.org/10.1080/03639040802587807>
- Tran, T.T.H., Avila-Acevedo, J.G., Tsotsas, E., 2016. Enhanced methods for experimental investigation of single droplet drying kinetics and application to lactose/water. *Dry. Technol.* 34, 1185–1195. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1100202>
- Tromp, R.H., van de Velde, F., van Riel, J., Paques, M., 2001. Confocal scanning light microscopy (CSLM) on mixtures of gelatin and polysaccharides. *Food Res. Int.* 34, 931–938
- Tsoumpas, Y., Dehaeck, S., Rednikov, A., Colinet, P., 2015. Effect of Marangoni flows on the shape of thin sessile droplets evaporating into air. *Langmuir* 31, 13334–13340. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02673>
- Uhlemann, H., Mörl, L., 2000. *Wirbelschicht-Sprühgranulation*. Springer Verlag, Berlin.
- Volex 6.0 Handbuch, 2009
- Volgger, M., 2008. *Lichtmikroskopie -Theorie und Anwendung*. <http://www.univie.ac.at/mikroskopie>
- Wesdyk, R., Joshi, Y.M., Jain, N.B., Morris, K., Newman, A., 1990. The effect of size and mass on the film thickness of beads coated in fluidized bed equipment. *Int. J. Pharm.* 65, 69–76. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90011-R](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90011-R)
- Willmer, D., Baldwin, K.A., Kwartnik, C., Fairhurst, D.J., 2010. Growth of solid conical structures during multistage drying of sessile poly (ethylene oxide) droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 3998. <https://doi.org/10.1039/b922727j>
- Xu, T., Lam, M.L., Chen, T.-H., 2017. Discrete element model for suppression of coffee-ring effect. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42817>
- Yadav, A., Kumar, A., Das, M., Tripathi, A., 2016. Sodium benzoate, a food preservative, affects the functional and activation status of splenocytes at non-cytotoxic dose. *Food Chem. Toxicol.* 88, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.12.016>
- Yildirim Erbil, H., 2015. Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 222, 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.08.004>
- Yunker, P.J., Still, T., Lohr, M.A., Yodh, A.G., 2011. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature* 476, 308–311. <https://doi.org/10.1038/nature10344>
- Zeitler, J.A., Gladden, L.F., 2009. In-vitro tomography and non-destructive imaging at depth of pharmaceutical solid dosage forms. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 71, 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.08.012>
- Zhang, W., Yu, T., Liao, L., Cao, Z., 2013. Ring formation from a drying sessile colloidal droplet. *AIP Adv.* 3, 102109–102109. <https://doi.org/10.1063/1.4824741>
- Zhong, S., Shen, Y.C., Ho, L., May, R.K., Zeitler, J.A., Evans, M., Taday, P.F., Pepper, M., Rades, T., Gordon, K.C., Miller, R., Kleinebudde, P., 2011. Non-destructive quantification of pharmaceutical tablet coatings using terahertz pulsed imaging and optical coherence tomography. *Opt. Lasers Eng.* 49, 361–365. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.11.003>
-

Anhang

Anhang A.1

Zu Abschnitt 3.3.2 Schichtdicke

Herleitung der Gleichung zur Berechnung der theoretischen Schichtdicke.

- Volumen der Beschichtung:

$$V_c = \frac{M_c}{\rho_s} \quad (\text{Anh.1})$$

- Volumen eines Partikels:

$$V_p = \frac{M_p}{\rho_p} \quad (\text{Anh.2})$$

Es folgt:

$$V_{p,ges} = V_p + V_c \quad (\text{Anh.3})$$

$$\frac{\pi}{6} (d_p + 2s_c)^3 = \frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M_c}{\rho_s} \quad (\text{Anh.4})$$

$$d_p + 2s_c = \left(\frac{6}{\pi} \left(\frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M_c}{\rho_s} \right) \right)^{1/3} \quad (\text{Anh.5})$$

$$s_c = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(\frac{6}{\pi} \left(\frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M_c}{\rho_s} \right) \right)^{1/3} - d_p \right] \quad (\text{Anh.6})$$

$$= \frac{d_p}{2} \left[\left(\frac{6}{\pi} \left(\frac{M_p}{\rho_p} + \frac{M_c}{\rho_s} \right) \right)^{1/3} - 1 \right] = \frac{d_p}{2} \left[\left(\left(1 + \frac{M_c \rho_p}{M_p \rho_s} \right) \right)^{1/3} - 1 \right]$$

Anhang A.2

Zu Abschnitt 3.3.3 Sehnenlänge

Die Berechnung der äußeren (c_o) und inneren Sehne (c_i) dient der Ermittlung der Sehnenlänge c_c der Beschichtung. Die geometrischen Verhältnisse sind der Abbildung A 1 zu entnehmen.

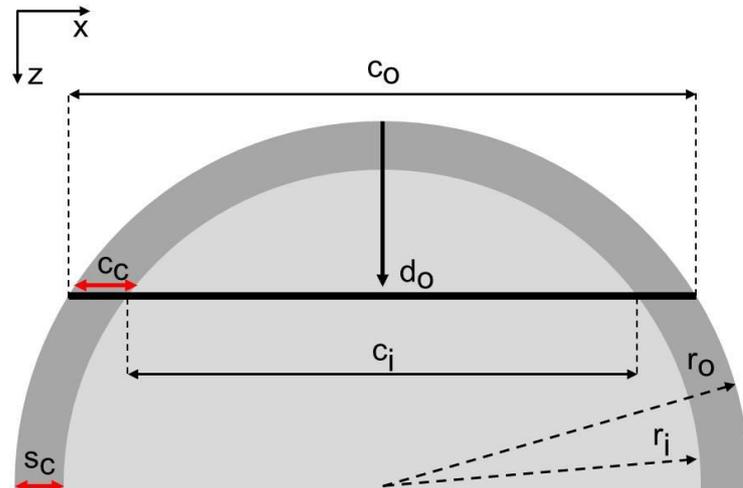


Abbildung A 1. Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Sehnenlänge c_c der Beschichtung in zweidimensionaler Darstellung.

Es gilt

$$c_c = \frac{1}{2}(c_o - c_i) \quad (\text{Anh.7})$$

mit

$$c_o = \sqrt{2(r_i + s_c) \cdot d_o - d_o^2} \quad \text{mit } r_o = r_i + s_c \quad (\text{Anh.8})$$

und

$$c_i = \sqrt{2 \cdot r_i (d_o - s_c) - (d_o - s_c)^2}. \quad (\text{Anh.9})$$

Anhang A.3

Zu Abschnitt 3.4.1 Röntgen-Mikrocomputertomographie

Die Volumendateien der vermessenen Partikel wurden in allen Achsen so geschnitten, dass lediglich das beschichtete Partikel und so wenig Umgebung wie möglich im Datensatz hinterlegt bleibt. Die Bildgrößen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Tabelle A.1. Bildgrößen der μ CT Datensätze.

Partikelsystem	Einheit	x	y	z	$\mu\text{m}/\text{px}$
A	$[\mu\text{m}]$	2175,00	2084,00	2106,93	3,81
	$[\text{px}]$	571	547	553	
B	$[\mu\text{m}]$	886,92	879,99	649,6	1,73
	$[\text{px}]$	512	508	375	
C	$[\mu\text{m}^3]$	808,97	800,31	705,03	1,73
	$[\text{px}]$	467	462	407	
D	$[\mu\text{m}]$	394,05	397,57	339,52	1,76
	$[\text{px}]$	224	226	193	

Anhang A.4

Zu Abschnitt 3.6.1.1 Beurteilung der Schichthomogenität von Partikel A

Grafische Abbildungen der radialen Verteilungen der lokalen Schichtdicke der verbleibenden Messungen A1, A2, A4 und A5.

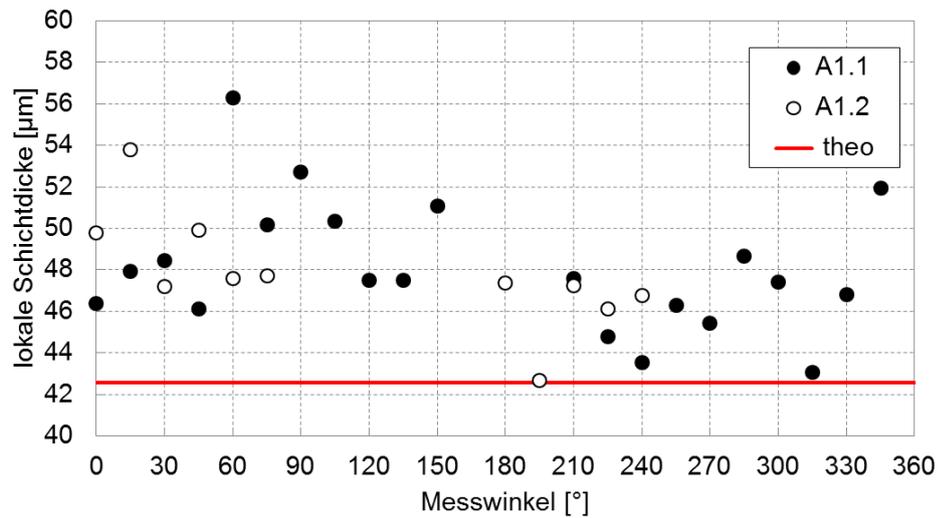


Abbildung A.1. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A1.1 und A1.2.

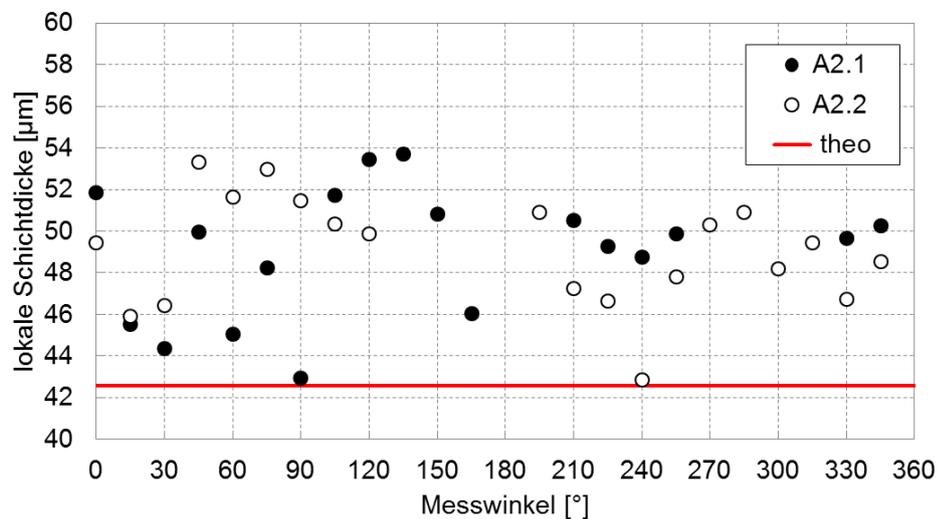


Abbildung A.2. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A2.1 und A2.2.

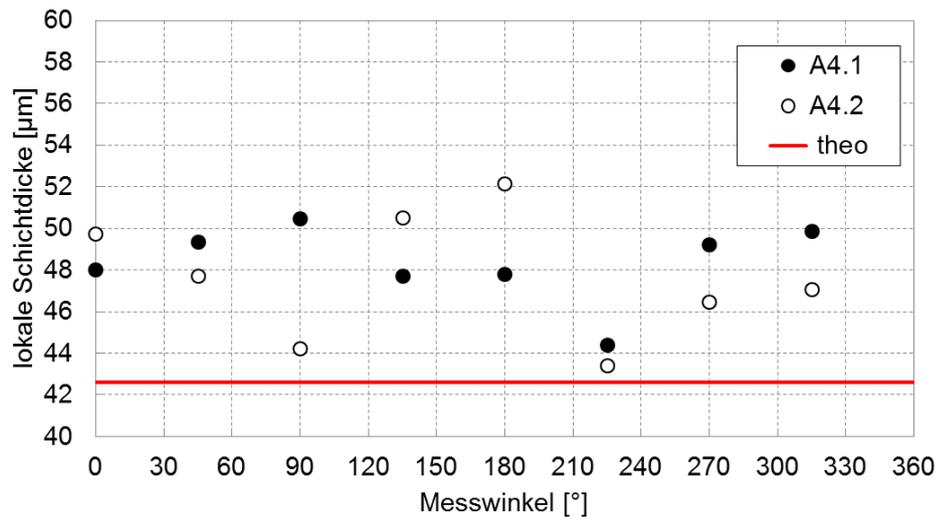


Abbildung A.3. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A4.1 und A4.2.

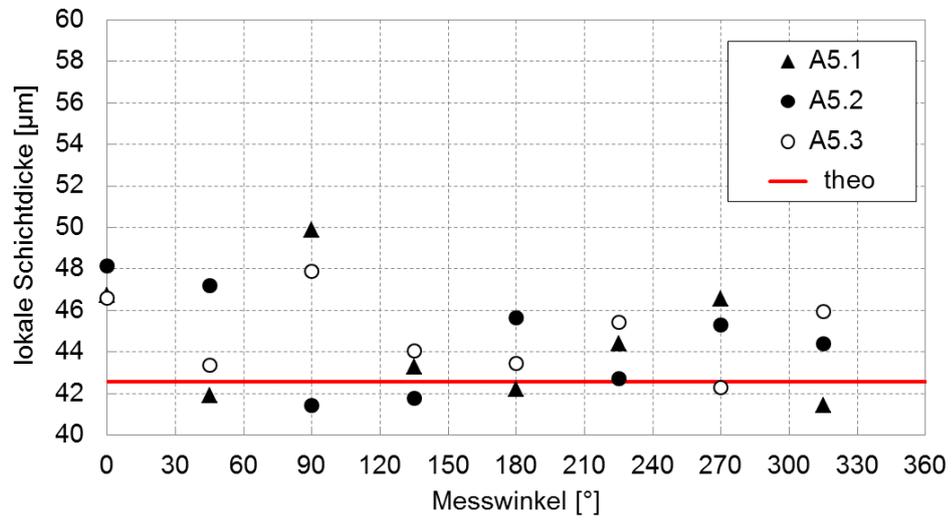


Abbildung A.4. Radiale Verteilung der lokalen Schichtdicken der Messungen A5.1 bis A5.3.

Anhang A.5

Zu Abschnitt 3.7.4 Diskussion zur Schichtdickenbestimmung mittels CLSM

Zur kritischen Betrachtung der Arbeiten, die mittels CLSM Schichtdicken bzw. Tiefeninformationen vermessen konnten, sind in der nachfolgenden Tabelle fünf ausgewählte Veröffentlichungen mit detaillierten Angaben der durchgeführten Experimente aufgeführt.

Tabelle A.2. Detaillierte Übersicht der Messeinstellungen, verwendeten Materialien und Ergebnisse

	Ruotsalainen et al. (2003)	Depypere et al. (2009)	Laksmana et al. (2009)	Atarés et al. (2012)	van Kampen & Kohlus (2017)
Untersuchung von:	Beschichtungsdefekte, qualitativ	mittlere Schichtdicke, Schichtdickenverteilung	mittlere Schichtdicke	mittlere Schichtdicke, Schichtdickenverteilung, Beschichtungsqualität	Analyse der Partikeloberfläche
Material der Primärpartikel:	Acetylsalicylsäure 20,0%, Laktose 35,5%, Mikrokristalline Cellulose 35,5%, u. a.	Glaskugeln	Mikrokristalline Cellulose	Glaskugeln	Natriumchlorid-Partikel
Durchmesser der Primärpartikel:	13 mm	204 µm	800 -1000 µm	110 - 340 µm	350 - 500 µm
Material der Beschichtung:	HPMC 8%, Glycerin 20%, Riboflavin 0,5%	5–10 % Natriumcaseinat, Gelatine ASF/A, 3 ppm Rhodamine B (1-3 %)	HPMC, Azorubin (E122)	Natriumcaseinat (10 %), 3 ppm Rhodamine B	Maltodextrin, Cochenillerot A, 10-50 %
Messgerät:	CLSM Axiovert 135M, ZEISS	CLSM Bio-Rad Radiance 2000	CLSM Leica inverted microscope DM IRE2 TCS SP2	CLSM Bio-Rad Radiance 2000	Keine Angabe
Wellenlänge:	488 nm	543 nm	543 nm und 633 nm	543 nm	Keine Angabe
Aussagen über Ergebnisse:	CLSM ist geeignete Methode zur Untersuchung der Film-Kern-Grenzfläche und Oberflächendefekte	$S_c = 2,5 - 5 \mu\text{m}$	$S_c = 28 - 31 \mu\text{m}$	$S_c = 4,92 \mu\text{m}$, $\sigma = 1,35 \mu\text{m}$, Partikel mit unbeschichteten Flächen: 42%	Die Beschichtungsdicke wurde aus der Massenbilanz und über Auflösungsversuche erhalten
Auffälligkeiten:	Oberflächen- und Rauheitsanalyse, ohne quantitative Tiefeninformationen	- Darstellungsfehler für $S_c < 1,5 \mu\text{m}$ - Ausblick: Anpassung des Bildanalyseprotokolls an nicht sphärischen und porösen Teilchen - Nach 2012 keine Veröffentlichung der Arbeitsgruppe	- übermäßige Bildbearbeitung und folglich sehr hohe Schichtdicke - Darstellung der mittleren Schichten und eingeschlossenen Poren fragwürdig	- basierend auf der Arbeit von Depypere et al., 2009 - Neuerung ist lediglich die Beschreibung der Beschichtungsqualität	- Verwendung des CLSM zur qualitativen Analyse der Partikeloberfläche

Anhang A.6

Zu Abschnitt 4.3.3 Darstellung der Höhendaten anhand der Höhendichteverteilung

Neben der Darstellung der zweidimensionalen Topographie und gemittelten Höhenverteilung ist es möglich, die gewonnenen Höhendaten aus der WLI-Messung in eine Höhendichteverteilung (q_0) zu konvertieren und die Charakterisierung der Ablagerungsstrukturen mittels Standardabweichung, Varianz und Schiefe zu beschreiben.

Die Bewertung von Dichtefunktionen erfolgt über die Berechnung der Momente. Folgend werden die Herleitungen der gewöhnlichen und zentralen Momente beschrieben und die Berechnungen der Varianz und Schiefe gezeigt.

0-tes Moment:

$$\hat{\mu}_0 = \int (x-\bar{x})^0 n(x) dx = \int 1n(x) dx = \mu_0 \quad (\text{Anh.10})$$

$$\hat{\mu}_0 = \mu_0$$

1-tes Moment:

$$\hat{\mu}_1 = \int (x-\bar{x})^1 n(x) dx = \int xn(x) dx - \int \bar{x}n(x) dx = \mu_1 - \bar{x}\mu_0 = \mu_1 - \frac{\mu_1}{\mu_0}\mu_0 = 0 \quad (\text{Anh.11})$$

$$\hat{\mu}_1 = 0$$

2-tes Moment:

$$\hat{\mu}_2 = \int (x-\bar{x})^2 n(x) dx = \int (x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2) n(x) dx \quad (\text{Anh.12})$$

$$= \int x^2 n(x) dx - 2\bar{x} \int xn(x) dx + \bar{x}^2 \int n(x) dx \quad (\text{Anh.13})$$

$$\hat{\mu}_2 = \mu_2 - 2\bar{x}\mu_1 + \bar{x}^2\mu_0 \quad (\text{Anh.14})$$

$$\hat{\mu}_2 = \mu_2 - 2\frac{\mu_1}{\mu_0}\mu_1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 \mu_0 = \mu_2 - 2\frac{\mu_1^2}{\mu_0} + \frac{\mu_1^2}{\mu_0} = \mu_2 - \frac{\mu_1^2}{\mu_0} \quad (\text{Anh.15})$$

$$\hat{\mu}_2 = \mu_2 - \frac{\mu_1^2}{\mu_0}$$

$$\mu_2 = \hat{\mu}_2 + \frac{\mu_1^2}{\mu_0}$$

Berechnung der Varianz mit zentralem und gewöhnlichem Moment:

$$\text{Var} = \sigma^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 = \frac{1}{\mu_0} \left(\hat{\mu}_2 + \frac{\mu_1^2}{\mu_0}\right) - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 \quad (\text{Anh.16})$$

$$\text{Var} = \sigma^2 = \frac{\hat{\mu}_2}{\mu_0} = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Anh.17})$$

Berechnung der Schiefe mit zentralem Moment:

$$\text{Skew} = \frac{\hat{\mu}_3}{\sigma^3}, \text{ mit } \mu_3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 \text{ und } \sigma^3 = \left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right)^3 \quad (\text{Anh.18})$$

Modalwert: ist derjenige Wert, der am häufigsten in einer Verteilung vorkommt.

Medianwert: ordnet man die Werte einer Probe der Größe nach, so ist der Median der Wert, der an der mittleren Stelle steht.

Mittelwert: ist das arithmetische Mittel einer Verteilung. Aufsummierung aller Werte, dividiert durch die Anzahl dieser Werte.

Anhang A.7

Zu A 4.4 Ergebnisse der Analyse – Auswertung der Trocknungsgeschwindigkeiten

Die integrale Summierung der tatsächlichen Trocknungsgeschwindigkeit ergibt die Masse an verdampftem Wasser des Tropfens (M_i). Die Ergebnisse aller Einzelversuche sind in Tabelle A.3 aufgeführt.

Tabelle A.3. Massen des verdunsteten Wassers aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment	$M_{i,1}$	$M_{i,2}$	$M_{i,3}$	$M_{i,4}$	$M_{i,5}$	\bar{M}_i	σ_i
Nr.	[μg]	[μg]					
1	990,0	970,0	820,0	1010,0	960,0	950,0	70,0
2	320,0	450,0	480,0	440,0	420,0	420,0	50,0
3	810,0	650,0	840,0	790,0	900,0	800,0	80,0
4	310,0	640,0	580,0	640,0	660,0	570,0	130,0
5	820,0	860,0	850,0	860,0	0	840,0	10,0
6	440,0	440,0	430,0	380,0	0	420,0	30,0
7	890,0	1080,0	1050,0	1230,0	1190,0	1090,0	120,0
8	650,0	530,0	530,0	540,0	440,0	540,0	70,0
9	1010,0	1060,0	830,0	0	0	970,0	100,0
10	400,0	460,0	490,0	0	0	450,0	40,0
11	950,0	1050,0	1150,0	1120,0	1190,0	1090,0	80,0
12	330,0	420,0	410,0	0	0	390,0	40,0

Anhang A.8

Zu Kapitel 4.5 Strukturanalyse der Ablagerungsstrukturen

Die Bildgrößen aller mittels WLI vermessenen Ablagerungsstrukturen sind in Tabelle A.4 aufgeführt. Zudem sind die jeweiligen Mittelpunkte aufgezeigt, die für die Bestimmung des Zentrums für den Monte-Carlo Algorithmus verwendet wurden.

Tabelle A.4. WLI-Bildgrößen und Mittelpunktwerte aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment Nr.		1					2				
Einzelversuch		V17_1	V17_2	V17_3	V17_4	V17_5	V20_1	V20_2	V20_3	V20_4	V20_5
Bildgröße x	[μm]	2197	2197	2197	2097	2097	2197	2297	2297	2348	2197
Bildgröße y	[μm]	2297	2297	2297	2097	2097	2397	2498	2498	2397	2297
Bildgröße x	[px]	1119	1119	1119	1068	1068	1119	1170	1170	1196	1119
Bildgröße y	[px]	1170	1170	1170	1068	1068	1221	1272	1272	1221	1170
Mittelpunkt x	[μm]	1158	1145	1158	1100	1056	1262	1233	1282	1225	1137
Mittelpunkt y	[μm]	1094	997	1129	1035	1078	1164	1145	1094	1121	1043

Experiment Nr.		3					4				
Einzelversuch		V18_1	V18_2	V18_3	V18_4	V18_5	V19_1	V19_2	V19_3	V19_4	V19_5
Bildgröße x	[μm]	2197	2247	2247	2197	2097	2197	2248	2248	2248	2297
Bildgröße y	[μm]	2197	2247	2247	2197	2097	2348	2248	2248	2297	2498
Bildgröße x	[px]	1119	1145	1145	1119	1068	1119	1145	1145	1145	1170
Bildgröße y	[px]	1119	1145	1145	1119	1068	1196	1145	1145	1170	1272
Mittelpunkt x	[μm]	1137	1209	1056	1121	1121	1188	1247	1247	1158	1218
Mittelpunkt y	[μm]	1137	1158	1020	1164	976	1070	1217	1123	1086	1217

Experiment Nr.		5				6			
		V07_2	V07_3	V07_4	V07_5	V10_1	V10_3	V10_4	V10_5
Einzelversuch		V07_2	V07_3	V07_4	V07_5	V10_1	V10_3	V10_4	V10_5
Bildgröße x	[μm]	1999	1999	1999	1999	2298	2397	2397	2197
Bildgröße y	[μm]	1999	2097	1999	1999	2198	2297	2297	2197
Bildgröße x	[px]	1018	1018	1018	1018	1170	1221	1221	1119
Bildgröße y	[px]	1018	1068	1018	1018	1119	1170	1170	1119
Mittelpunkt x	[μm]	1027	1102	1096	1003	1019	1239	1166	1247
Mittelpunkt y	[μm]	917	981	996	1021	1186	1180	1172	1056

Experiment Nr.		7					8				
		V27_1	V27_2	V27_3	V27_4	V27_5	V30_1	V30_2	V30_3	V30_4	V30_5
Einzelversuch		V27_1	V27_2	V27_3	V27_4	V27_5	V30_1	V30_2	V30_3	V30_4	V30_5
Bildgröße x	[μm]	2248	2097	2197	2598	2248	2598	2297	2498	2448	2397
Bildgröße y	[μm]	2448	2297	2097	2498	2297	2397	2297	2448	2498	2598
Bildgröße x	[px]	1145	1068	1119	1323	1145	1323	1170	1272	1247	1221
Bildgröße y	[px]	1247	1170	1068	1272	1170	1221	1170	1247	1272	1323
Mittelpunkt x	[μm]	1282	1129	1043	1247	1158	1225	1158	1260	1247	1345
Mittelpunkt y	[μm]	1145	1013	1151	1248	1174	1355	1182	1282	1123	1166

Experiment Nr.		9			10		
		V32_1	V32_2	V32_3	V35_1	V35_2	V35_3
Einzelversuch		V32_1	V32_2	V32_3	V35_1	V35_2	V35_3
Bildgröße x	[μm]	2097	2647	2097	2297	2348	2348
Bildgröße y	[μm]	2097	3197	2097	2297	2397	2397
Bildgröße x	[px]	1068	1348	1068	1170	1196	1196
Bildgröße y	[px]	1068	1628	1068	1170	1221	1221
Mittelpunkt x	[μm]	1056	1561	1056	1223	1182	1188
Mittelpunkt y	[μm]	1070	1286	916	1337	1143	1196

Experiment Nr.		11					12		
		V37_4	V37_5	V37_6	V37_7	V37_8	V40_4	V40_5	V40_6
Einzelversuch		V37_4	V37_5	V37_6	V37_7	V37_8	V40_4	V40_5	V40_6
Bildgröße x	[μm]	2097	2397	2397	2297	2397	2397	2397	2248
Bildgröße y	[μm]	2197	2397	2397	2397	2397	2248	2297	2397
Bildgröße x	[px]	1068	1221	1221	1170	1221	1221	1221	1247
Bildgröße y	[px]	1119	1221	1221	1221	1221	1247	1170	1221
Mittelpunkt x	[μm]	1151	1203	1209	1203	1260	1092	1182	1282
Mittelpunkt y	[μm]	1056	1158	1152	1107	1086	1129	1174	1078

Anhang A.9

Zu Abschnitt 4.5 Strukturanalyse der Ablagerungsstrukturen

Die Ergebnisse aller Einzelversuche zur Bestimmung von $\bar{V}_{s,MBW}$ sind in Tabelle A.5 dargestellt.

Tabelle A.5. Feststoffvolumina ermittelt aus der Massenbilanz des verdunsteten Wassers aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment	$V_{s,1}$	$V_{s,1}$	$V_{s,1}$	$V_{s,1}$	$V_{s,1}$	$\bar{V}_{s,MBW}$	σ_s
Nr.	$[10^6\mu\text{m}^3]$						
1	36,3	35,6	30,1	37,1	35,1	34,8	2,5
2	96,5	132,7	143,8	131,3	126,3	126,1	15,9
3	62,5	50,0	64,7	60,8	69,3	61,5	6,4
4	54,4	111,4	100,0	110,6	114,2	98,1	22,4
5	29,9	31,3	31,0	31,3		30,9	0,5
6	129,5	129,9	129,2	111,7		125,1	7,7
7	32,6	39,7	38,2	44,8	43,4	39,7	4,3
8	192,5	156,6	158,4	161,9	129,9	159,9	19,9
9	36,9	38,8	30,2			35,3	3,7
10	119,0	137,2	145,1			133,8	10,9
11	34,9	38,2	41,9	40,8	43,6	39,9	3,1
12	98,2	126,3	122,3			115,6	12,4

Anhang A.10

Zu Abschnitt 4.5 Strukturanalyse der Ablagerungsstrukturen

In Tabelle A.6 sind die Ablagerungsvolumina aufgeführt, die mittels WLI-Messung für alle Einzelversuche erfasst wurden.

Tabelle A.6. Ablagerungsvolumina, ermittelt aus den WLI-Messungen aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment	$V_{WLI.1}$	$V_{WLI.2}$	$V_{WLI.3}$	$V_{WLI.4}$	$V_{WLI.5}$	\bar{V}_{WLI}	σ_{st}
Nr.	[$10^6\mu\text{m}^3$]						
1	61,0	44,6	49,4	52,9	54,3	52,5	5,4
2	449,5	559,7	548,0	438,9	494,4	498,1	49,3
3	89,6	106,4	89,4	92,2	99,0	95,3	6,5
4	451,0	317,6	289,3	373,3	316,1	349,4	57,7
5	47,1	49,0	46,5	46,3	0	47,2	1,1
6	387,5	394,8	433,6	453,7	0	417,4	27,3
7	71,1	63,0	62,6	83,1	69,4	69,8	7,4
8	494,2	577,5	621,2	556,0	635,9	577,0	50,5
9	63,1	98,4	67,8	0	0	76,4	15,6
10	461,3	482,5	544,5	0	0	496,1	35,3
11	59,1	70,6	52,1	76,0	94,3	70,4	14,6
12	489,3	491,6	546,5	0	0	509,1	26,4

Anhang A.11

Zu Abschnitt 4.5.5 Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Porosität

Die Porositätswerte, die sich aus den Volumina $\bar{V}_{s.MBW}$ und \bar{V}_{WLI} ergeben, sind in Tabelle A. 7 für alle Einzelversuche aufgeführt.

Tabelle A. 7. Porositätswerte. ermittelt mit den Volumina aus der Massenbilanz des verdunsteten Wassers und den WLI-Messungen aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	$\bar{\epsilon}_{WLI.MBW}$	σ_ϵ
Nr.	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0,41	0,20	0,39	0,30	0,35	0,33	0,07
2	0,79	0,76	0,74	0,70	0,74	0,75	0,03
3	0,30	0,53	0,28	0,34	0,30	0,35	0,09
4	0,88	0,65	0,65	0,70	0,64	0,71	0,09
5	0,36	0,36	0,33	0,33		0,35	0,02
6	0,67	0,67	0,70	0,75		0,70	0,03
7	0,54	0,37	0,39	0,46	0,37	0,43	0,07
8	0,61	0,73	0,75	0,71	0,80	0,72	0,06
9	0,42	0,61	0,55			0,53	0,08
10	0,74	0,72	0,73			0,73	0,01
11	0,41	0,46	0,20	0,46	0,54	0,41	0,12
12	0,80	0,74	0,78			0,77	0,02

Anhang A.12

Zu Abschnitt 4.5.5 Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Porosität

Die Ergebnisse der Porositätsbestimmung aus den theoretischen Feststoffvolumina und denen der WLI-Messung sind für alle Einzelversuche in Tabelle A. 8 aufgeführt.

Tabelle A. 8. Porositätswerte, ermittelt mit den theoretisch zu erwartenden Volumina und denen aus den WLI Messungen aller Einzelversuche für Experimente Nr. 1 bis 12.

Experiment	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	$\bar{\epsilon}_{\text{ges.WLI}}$	σ_{ϵ}
Nr.	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0,42	0,20	0,28	0,33	0,35	0,32	0,07
2	0,48	0,58	0,57	0,46	0,52	0,52	0,05
3	0,19	0,32	0,19	0,21	0,27	0,24	0,05
4	0,66	0,52	0,48	0,60	0,52	0,56	0,07
5	0,25	0,28	0,24	0,23		0,25	0,02
6	0,39	0,40	0,46	0,48		0,43	0,04
7	0,50	0,44	0,43	0,57	0,49	0,49	0,05
8	0,52	0,59	0,62	0,58	0,63	0,59	0,04
9	0,44	0,64	0,48			0,52	0,09
10	0,49	0,51	0,57			0,52	0,03
11	0,40	0,50	0,32	0,53	0,62	0,47	0,11
12	0,52	0,52	0,57			0,54	0,02

Anhang A.13

Zu Abschnitt 4.6.3.1 Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Porosität

Die Einzelergebnisse der Kontaktwinkelmessungen für fünf unterschiedliche Feststoffkonzentrationen in der Tabelle A.9 dargestellt.

Tabelle A.9. Einzelergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

		0 Ma-%	5 Ma-%	10 Ma-%	20 Ma-%	30 Ma-%
Θ_{MW}	[°]	61.18	64.85	64.57	56.31	50.11
σ_{θ}	[°]	5.35	5.65	3.42	2.56	8.75
		53.52	71.22	65.20	54.84	49.42
		63.47	61.25	65.40	56.07	61.69
		59.48	62.08	64.32	58.32	37.63
		53.39	60.53	64.32	56.72	40.03
		60.58	65.27	64.42	61.79	65.19
		61.68	70.92	63.49	55.34	38.50
		58.69	73.45	63.31	51.54	60.81
		66.70	64.36	66.94	54.79	49.99
		66.70	53.45	73.07	55.67	53.66
		54.30	57.31	61.22	58.03	49.22
		67.62	70.16	58.58		44.08
		70.30	65.16			51.09
		58.95	67.83			
min		53.39	53.45	58.58	51.54	37.63
max		70.30	73.45	73.07	61.79	65.19

Anhang A.14

Zu Abschnitt 4.6.3.3 Ermittlung des Tropfenvolumens: Methode 3

Die Ergebnisse der Feinwaagemessungen der Glassubstrate zur Ermittlung der mittleren Masse und deren Standardabweichung sind in Tabelle A. 10 aufgezeigt.

Tabelle A. 10. Feinwaagemessung der Glassubstrate zur Erstellung der statistischen Sicherheit.

$m_{\text{sub.1}}$	$m_{\text{sub.2}}$	$m_{\text{sub.3}}$	$m_{\text{sub.4}}$	$m_{\text{sub.5}}$	$m_{\text{sub.6}}$	\bar{m}_{sub}	σ_{sub}
[mg]	[mg]						
115.6	111.4	111.4	113.5	115.2	113.9	113.4	1.4

Publikationsliste

Wissenschaftliche Artikel in internationalen Fachzeitschriften

Sondej, F., Bück, A., Koslowsky, K., Bachmann, P., Jacob, M., Tsotsas, E. (2015) Investigation of coating layer morphology by micro-computed X-ray tomography. *Powder Technology* 273. S. 165-175

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E. (2016) Comparative analysis of the coating thickness on single particles using X-ray micro-computed tomography and confocal laser-scanning microscopy. *Powder Technology* 287. S. 330-340

Shamaei, S., Kharaghani, A., Seiedlou, S.S., Aghbashlo, M., Sondej, F., Tsotsas, E. (2016) Drying behavior and locking point of single droplets containing functional oil. *Adv. Powder Technology* 27. S. 1750-1760

Sondej, F., Peglow, M., Bück, A., Tsotsas, E. (2018) Experimental investigation of the morphology of salt deposits from drying sessile droplets by white-light interferometry. *AIChE J.* 64, 2002–2016

Idakiev, V., Steinke, C., Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E., Mörl, L. (2018) Inductive heating of fluidized beds: Spray coating process. *Powder Technology* 328. S. 26-37

Publizierte Kongressbeiträge

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimental analysis of the micro-structure of single particles and micro-droplets. *Proceedings of the 19th International Drying Symposium (IDS2014)*. 24.-27. August 2014. Lyon/Frankreich

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimental analysis of the microstructure of single particles. *Proceedings of the 7th International Granulation Workshop*. 1.-3. Juli 2015. Sheffield/England

Sondej, F., Rieck, C., Schmidt, M., Bück, A., Tsotsas, E.: Use of X-ray micro-computed tomography in pharmaceuticals and food industry. *Proceedings of the Conference on Industrial Computed Tomography*. 9.-12. Februar 2016. Wels. Österreich

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Investigation of the microstructure of single particles using μ -computed tomography and confocal microscopy. *Proceedings of the International Congress on Particle Technology. PARTEC*. 19.-21. April 2016. Nürnberg

Vorträge und Posterbeiträge

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimental analysis of the micro-structure of single particles and micro-droplets. Vortrag auf dem 19th International Drying Symposium (IDS2014). 24.-27. August 2014. Lyon/Frankreich

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimentelle Analyse der Mikrostrukturbildung am Einzelpartikel und Mikrotropfen. Poster auf der ProcessNet-Jahrestagung. 30. September - 2. Oktober 2014. Aachen

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimentelle Analyse der Mikrostrukturbildung am Einzelpartikel. Vortrag auf dem ProcessNet-Jahrestreffen der Fachgruppen "Trocknungstechnik" und „Wärme- und Stoffübertragung“. 4. - 6. März 2015. Leipzig

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimental analysis of the microstructure of single particles. Vortrag auf dem 7th International Granulation Workshop. 1.-3. Juli 2015. Sheffield/England

Sondej, F., Rieck, C., Schmidt, M., Bück, A., Tsotsas, E.: Use of X-ray micro-computed tomography in pharmaceuticals and food industry. Poster auf der 6th Conference on Industrial Computed Tomography. 9.-12. Februar 2016. Wels/Österreich

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Experimentelle Entwicklung einer Methode zur Untersuchung feststoffhaltiger Mikrotropfen. Poster auf dem ProcessNet-Jahrestreffen der Fachgruppe "Trocknungstechnik". 14.-15. März 2016. Weimar

Sondej, F., Bück, A., Tsotsas, E.: Investigation of the microstructure of single particles using μ -computed tomography and confocal microscopy. Vortrag auf dem International Congress on Particle Technology. PARTEC. 19.-21. April 2016. Nürnberg

Sondej, F., Peglow, M., Bück, A., Tsotsas, E.: Investigation of solid-containing single micro droplets during and after the drying process. Poster auf dem 8th International Granulation Workshop. 28.-30. Juni 2017. Sheffield/England

Sondej, F., Peglow, M., Bück, A., Tsotsas, E.: Methoden der Strukturanalyse getrockneter Mikrotropfen. Plenarvortrag auf dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Mechanische Flüssigkeitsabtrennung. Trocknungstechnik und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse. 26.-28. Februar 2018. Merseburg

Studentische Arbeiten im Rahmen der Dissertation

Nona Afraz	2014	Analysis of crystalline and film-forming coating materials in form of micro droplets using confocal laser-scanning microscopy	Masterarbeit
Raheel Bin Tahir	2016	Modelling of the drying process of sessile droplets in a newly constructed climate chamber	Masterarbeit
Mareike Benecke	2018	Mikrostrukturelle Analyse der Ablagerungsstrukturen feststoffhaltiger Einzeltropfen	Bachelorarbeit

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum / -ort: 05.09.1986 in Magdeburg

Familienstand: ledig, ein Kind

Bildung

Grundschule „Stormstraße“, Magdeburg

1993-1997

Norbertus Gymnasium Magdeburg

1997-2006

Studium an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,

Studiengang: Verfahrenstechnik

2006-2012

BERUFSERFAHRUNG

Praktikantin

bei der „Metall-Elektro-Bau Service GmbH“, Magdeburg

2007/ 2008

Praktikantin

bei der Beiersdorf AG, im Bereich „Prototyping“, Hamburg

2011

Studentische Hilfskraft und Diplomandin

in der Fachgruppe „Process Systems Engineering“ am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Magdeburg

2011-2012

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

in der Fachgruppe „Process Systems Engineering“ am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Magdeburg

2012-2013

Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin

am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

seit 2013