

„Untersuchungen zur Oberflächenspannung von
Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen“

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Tobias Melchior

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser
Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Reinhard Conradt

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

„Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen“

Kurzfassung

Aufgrund der durch CO_2 -Emissionen hervorgerufenen Erderwärmung gewinnen auf die Stromproduktion in kohlegefeuerten Kraftwerken zurückführbare Treibhausgase zunehmend an Bedeutung. Ein Ansatz zur Vermeidung dieser Emissionen besteht darin, Kohle zu vergasen, anstatt sie zu verbrennen. Der entsprechende Prozess wird als Integrated Gasification Combined Cycle bezeichnet und ermöglicht die Abtrennung von CO_2 vor der Umwandlung eines Synthesegases in elektrische Energie. Weitere Wirkungsgrad- sowie Verfügbarkeitsverbesserungen dieser Kraftwerkstechnologie sind allerdings erforderlich, um die alternative Stromproduktion wirtschaftlich sinnvoll erscheinen zu lassen.

Eine Verbesserungsmöglichkeit besteht im Einsatz einer Heißgasreinigung, welche die Entfernung von Schlackepartikeln aus dem Synthesegas bei hohen Temperaturen gestattet. Die Entwicklung derartiger Filter bedingt die Kenntnis von Stoffwerten der abzuscheidenden Kohleschlacken. In diesem Zusammenhang ist die Oberflächenspannung eine relevante Eigenschaft.

Gegenwärtig wurde die Oberflächenspannung von Kohleschlacken und Modellsystemen erfolgreich mithilfe der Sessile Drop und der Maximum Bubble Pressure Methode gemessen. Bei Anwendung des Sessile Drop Verfahrens konnten vergaserähnliche Atmosphären und Temperaturen bis $1500\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Außerdem ließ sich der Druck in der Messapparatur auf 10 bar erhöhen, wodurch der Einfluss dieser Variable auf die Oberflächenspannung untersucht werden konnte. Im Gegensatz dazu erfolgten Maximum Bubble Pressure Experimente unter atmosphärischem Druck und inerten Bedingungen.

Zur Durchführung von Sessile Drop Messungen wurde eine entsprechende Apparatur aufgebaut und detailliert in dieser Arbeit beschrieben. Drei Computeralgorithmen kamen zur Oberflächenspannungsberechnung aus Tropfenfotos zum Einsatz und ermöglichten eine Bewertung ihrer Leistungsfähigkeit. Zwei der Programme liefern gut übereinstimmende Ergebnisse, während der dritte Code stark streuende Werte generiert. Die Messeinrichtung wurde in einer fast vollständig automatisierten Weise betrieben, sodass eine Vielzahl an Oberflächenspannungswerten gewonnen werden konnte. Mithilfe der Maximum Bubble Pressure Methode ließen sich ausgewählte, reale Schlacken an der Universität Osaka in Japan vermessen. Aufgrund eines im Vergleich zum Sessile Drop Verfahren stark erhöhten Zeitbedarfs konnten im Ausland nur wenige Temperaturen untersucht werden.

Im Einklang mit der Literatur liegen die aktuell ermittelten Oberflächenspannungen zwischen 200 mN/m und 500 mN/m . Während sich drei einzelne Temperaturintervalle mit jeweils charakteristischem Schlackeverhalten in Sessile Drop Experimenten erkennen ließen, zeigen die Resultate aus Maximum Bubble Pressure Versuchen, dass die Oberflächenspannung unter inerten Bedingungen niedriger als unter reduzierenden ist. Außerdem stimmen die in Japan erzielten Resultate besser mit Prognoserechnungen überein. Der ausgeprägte Einfluss von Fe_2O_3 auf Schlackeeigenschaften wird für diese Beobachtungen verantwortlich gemacht. Sobald der Atmosphärendruck erhöht wird, stellt sich eine deutliche Abnahme der Stoffgröße ein. Zur Darstellung der Sessile Drop Messdaten wurden stets Regressionsfunktionen, die in zukünftige Auslegungsrechnungen eingearbeitet werden können, benutzt.

“Investigations of the Surface Tension of Coal Ash Slags under Gasification Conditions”

Abstract

In the context of CO₂-emission-induced global warming, greenhouse gases resulting from the production of electricity in coal-fired power plants gain increasing attention. One possible way to reduce such emissions is to gasify coal instead of burning it. The corresponding process is referred to as Integrated Gasification Combined Cycle and allows for the separation of CO₂ before converting a synthesis gas into electrical energy. However, further improvements in efficiency and availability of this plant technology are needed to render the alternative generation of electricity sensible from an economic point of view.

One corresponding approach introduces hot gas cleaning facilities to the gasification plant which guarantee a removal of slag particles from the synthesis gas at high temperatures. The development of such filters depends on the availability of data on the material properties of the coal ash slags to be withdrawn. In this respect, the surface tension is a relevant characteristic.

Currently, the surface tension of real coal ash slags as well as of synthetic model systems was measured successfully by means of the sessile drop and the maximum bubble pressure method. With regard to the sessile drop technique, those experiments were conducted in a gasification-like atmosphere at temperatures of up to 1500 °C. Furthermore, the pressure inside the experimental vessel was raised to 10 bar in order to allow for deriving the influence of this variable on the surface tension. In contrast, maximum bubble pressure trials were realised at atmospheric pressure while the gas atmosphere assured inert conditions.

For performing sessile drop measurements, a corresponding apparatus was set up and is described in detail in this thesis. Three computer algorithms were employed to calculate surface tensions out of the photos of sessile drops and their individual performance was evaluated. A very good agreement between two of the codes was found while the third one produces heavily scattering output. The measurement arrangement was run in an almost fully automated fashion which resulted in an immense amount of obtained surface tension data. Maximum bubble pressure experiments were conducted at the University of Osaka, Japan, on selected real ash samples. Due to a far longer time required for determining bubble pressures in comparison to taking drop pictures, only a small number of temperatures could be studied abroad.

The results show the surface tension to be in the range from 200 mN/m to 500 mN/m which is in accordance with data taken from the literature. While three discrete temperature intervals of particular slag behaviour could be identified in sessile drop experiments, results of maximum bubble pressure trials suggest the surface tension to be lower under inert conditions compared to a reducing atmosphere. The outcomes generated in Japan additionally show a better agreement to surface tensions forecasted by model calculations. Fe₂O₃ being considered to have a pronounced influence on slag characteristics is made responsible for such observations. As soon as pressure is applied, the surface tension is found to decrease significantly. In order to visualise the data obtained by means of the sessile drop technique, regression functions were employed that can be implemented into future design calculations on hot gas cleaning facilities.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Kraftwerke mit integrierter Kohlevergasung	3
2.2 Heißgasreinigung bei der Kohlevergasung	7
2.3 Oberflächenspannungen von Schlacken	11
2.4 Sessile Drop Methode	23
2.5 Maximum Bubble Pressure Methode	29
3 Experimentelles	35
3.1 Sessile Drop Methode	35
3.1.1 Messeinrichtung	35
3.1.2 Analysealgorithmen	45
3.1.3 Messablauf	50
3.2 Maximum Bubble Pressure Methode	53
3.2.1 Messeinrichtung	53
3.2.2 Messablauf	56
3.3 Untersuchte Substanzen	58
3.3.1 Kohleschlacken	58
3.3.2 Synthetische Systeme	64
4 Ergebnisse	69
4.1 Sessile Drop Methode	69
4.2 Maximum Bubble Pressure Methode	82
4.3 Kohleschlacken	85
4.4 Synthetische Systeme	130
5 Diskussion	141
5.1 Analysealgorithmen der Sessile Drop Methode	141
5.2 Sessile Drop und Maximum Bubble Pressure Methode im Vergleich	147
5.3 Kohleschlacken	152
5.4 Synthetische Systeme	160

6	Ausblick	165
7	Zusammenfassung	169
	Literaturverzeichnis	173
A	Anhang	197
A.1	Technische Daten der Sessile Drop Messeinrichtung	197
A.2	Oberflächenspannungsdaten aus SciGlass	199
A.3	Parameter der Ausgleichsfunktionen	250
A.4	Helligkeits- und Kontrasteinstellungen	261
	Danksagung	267

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wirkungsgrade unterschiedlicher Kraftwerkstechnologien	4
2.2	Flussdiagramm des IGCC-Prozesses	5
2.3	Prinzip der geplanten Heißgasreinigung	9
2.4	Gegenwärtiges, vereinfachtes IGCC-Verfahrensschema	10
2.5	In SciGlass recherchierte Oberflächenspannungen und Temperaturen	18
2.6	Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ mit Datenpunkten aus SciGlass	19
2.7	Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ mit Datenpunkten aus SciGlass	19
2.8	Zusammensetzungen des Systems $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O}$ aus SciGlass	20
2.9	Einflüsse oberflächenaktiver Substanzen auf die Oberflächenspannung . . .	22
2.10	Vorgehensweise bei Sessile Drop Messungen	26
2.11	Vorgehensweise bei Maximum Bubble Pressure Messungen	31
3.1	Anordnung der Sessile Drop Probe im Rohrofen	36
3.2	Messeinrichtung für Sessile Drop Experimente	37
3.3	Foto der Messeinrichtung für Sessile Drop Experimente	41
3.4	Gleichzeitig aufgenommene Tropfenfotos	43
3.5	Schema der Datenverarbeitung in Sessile Drop Experimenten	52
3.6	Messeinrichtung für Maximum Bubble Pressure Experimente	53
3.7	Anordnung der Maximum Bubble Pressure Probe im Rohrofen	55
4.1	Oberflächenspannung von Gold bei 1 bar	70
4.2	Oberflächenspannung von Gold bei unterschiedlichen Drücken	72
4.3	Oberflächenspannung von Gold bei 10 bar	74
4.4	Dichte von Gold bei 1 bar	75
4.5	ST-D-6-Asche auf Graphit in Ar/H_2 bei 10 bar	76
4.6	ST-D-6-Asche auf unterschiedlichen Kohlenstoffsubstraten	77
4.7	ST-D-1-Asche auf unterschiedlichen Substraten in Ar/H_2 bei 1 bar	78
4.8	HKT-Asche auf Platin-Gold-Legierung in O_2 bei 1366 °C und 1 bar	79
4.9	Relative Oberflächenspannungsabweichung von Gold bei 1 bar	81
4.10	Gemessene und approximierte Maximaldrücke von Wasser	83
4.11	Kurvenanpassung bei Maximum Bubble Pressure Messungen	84
4.12	Oberflächenspannung der ST-D-1-Asche	86
4.13	Oberflächenspannung der deutschen Steinkohleaschen	88
4.14	Oberflächenspannung der ausländischen Steinkohleaschen	90
4.15	ST-P-1-Asche auf Graphit in Ar/H_2 bei 1 bar	91
4.16	Oberflächenspannung der deutschen Braunkohleaschen	92
4.17	Oberflächenspannung der Vergaserschlacken	93
4.18	Vergaserschlacken auf Graphit in Ar/H_2 bei 1 bar	94

4.19	Oberflächenspannung der ST-D-1-Asche unter Druck	96
4.20	Oberflächenspannung der ST-D-2-Asche unter Druck	97
4.21	Oberflächenspannung der ST-D-3-Asche unter Druck	99
4.22	Oberflächenspannung der ST-D-4-Asche unter Druck	100
4.23	Aufschmelzvorgang der ST-D-4-Asche auf Graphit in Ar/H ₂ bei 1 bar . . .	100
4.24	Aufschmelzvorgang der ST-D-5-Asche auf Graphit in Ar/H ₂ bei 10 bar . . .	101
4.25	Oberflächenspannung der ST-D-5-Asche unter Druck	102
4.26	Oberflächenspannung der ST-D-6-Asche unter Druck	103
4.27	Erstarrte Tropfen der ST-D-6-Asche	104
4.28	Oberflächenspannung der ST-N-1-Asche unter Druck	105
4.29	Oberflächenspannung der ST-N-2-Asche unter Druck	106
4.30	Oberflächenspannung der ST-P-1-Asche unter Druck	108
4.31	Oberflächenspannung der K2-4-Asche unter Druck	109
4.32	Erstarrte Tropfen der K2-4-Asche	110
4.33	Oberflächenspannung der HKT-Asche unter Druck	111
4.34	HKT-Asche auf Graphit in Ar/H ₂	111
4.35	Oberflächenspannung der HKT-Asche in vollständigem Ar/H ₂	113
4.36	Oberflächenspannung der HKT-Asche in vollständigem Ar	114
4.37	Oberflächenspannung der HKR-Asche unter Druck	115
4.38	Erstarrte Tropfen der HKR-Asche	116
4.39	Erstarrte Tropfen der K2-1-Asche	117
4.40	Oberflächenspannung der K2-1-Asche unter Druck	118
4.41	Erstarrte Tropfen/Proben der K3-1- und der K3-2-Asche	119
4.42	Oberflächenspannung der S1-1-Vergaserschlacke unter Druck	120
4.43	Erstarrte Tropfen der S1-1-Vergaserschlacke	121
4.44	Oberflächenspannung der S1-2-Vergaserschlacke unter Druck	122
4.45	Oberflächenspannung der S1-4-Vergaserschlacke unter Druck	123
4.46	Oberflächenspannung der ST-N-1-Asche	125
4.47	Oberflächenspannung der ST-N-2-Asche	126
4.48	Oberflächenspannung der S1-1-Vergaserschlacke	127
4.49	Oberflächenspannung der S1-4-Vergaserschlacke	128
4.50	Blasendruckverlauf der ST-N-1-Asche	129
4.51	Blasendruckverlauf der S1-4-Vergaserschlacke	130
4.52	Oberflächenspannung der Systeme Syn1 bis Syn4	132
4.53	Erstarrte Tropfen des Systems SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O-Na ₂ O	133
4.54	Oberflächenspannung der Systeme Syn23 und Syn24	134
4.55	Erstarrte Tropfen der Zusammensetzung Syn5	135
4.56	Oberflächenspannung der Systeme Syn5 bis Syn9	136
4.57	Oberflächenspannung/Schmelztemperatur der Systeme Syn5 bis Syn9 . . .	137
4.58	Erstarrte Tropfen des Systems SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-MgO	137
4.59	Oberflächenspannung der Systeme Syn14 und Syn15	138
4.60	Oberflächenspannung der Systeme Syn21 und Syn22	139
5.1	Oberflächenspannung von Kohleschlacken bei 1 bar	153
5.2	Oberflächenspannung von Kohleschlacken bei $p > 1$ bar	154

5.3	Verteilung der für reale Systeme ermittelten Oberflächenspannungen	159
5.4	Verteilung der für Modellsysteme ermittelten Oberflächenspannungen . . .	160
6.1	Gold als Constrained Sessile Drop	166
6.2	Zeitabhängige Oberflächenspannung von Gold bei 1 bar	166

Tabellenverzeichnis

2.1	Oberflächenspannungen nicht oberflächenaktiver Oxide	21
3.1	Zusammensetzungen der Kohleschlacken (Massenprozent)	61
3.2	Zusammensetzungen der Kohleschlacken (Molprozent)	62
3.3	Kohlenstoff und Schwefel in Kohleschlacken (Massenprozent)	63
3.4	Zusammensetzungen der synthetischen Systeme	66
3.5	Zusammensetzungen der synthetischen Systeme (Fortsetzung)	67
4.1	Beobachtungen zu den synthetischen Systemen	131
5.1	Analyseverhalten der Sessile Drop Algorithmen	142
5.2	Zeitbedarf für die Durchführung eines Sessile Drop Experiments	148

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

β	Shape-Parameter	
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz (zwischen Flüssigkeit und Gasphase)	kg/m ³
Δp	Druckdifferenz (über Flüssigkeitsoberfläche)	Pa
dA	Differenzielles Oberflächenelement	m ²
dW	Differenzieller Energiebetrag	J
η	Dynamische Viskosität	Pa · s
η_{th}^*	Carnot-Wirkungsgrad	
$\bar{m}$	Mittlere Masse einer Sessile Drop Probe	kg
ρ	Flüssigkeitsdichte	kg/m ³
ρ_g	Gasdichte	kg/m ³
ρ_l	Flüssigkeitsdichte	kg/m ³
σ	Oberflächenspannung	mN/m
σ_i	Partielle, molare Oberflächenspannung	mN/m
σ_{dev}	Relative Oberflächenspannungsabweichung (vier Bildserien)	
σ_l	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit	mN/m
σ_{max}	Maximale Oberflächenspannung aus vier Bildserien	mN/m
σ_{min}	Minimale Oberflächenspannung aus vier Bildserien	mN/m
σ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit	mN/m
σ_s	Oberflächenspannung eines Festkörpers	mN/m
Θ	Kontakt- oder Randwinkel	°
c	Kapillarkonstante	1/m ²
$d_{K,a}$	Kapillaraußendurchmesser	m
$d_{T,i}$	Tiegelinnendurchmesser	m

f_E	Faktor zur Korrektur der Eintauchtiefe	
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
h	Eintauchtiefe	m
H	Bildhelligkeit des Framegrabbers	
h^*	Korrigierte Eintauchtiefe	m
K	Bildkontrast des Framegrabbers	
m_n	Probenmasse nach Sessile Drop Versuch	kg
m_v	Probenmasse vor Sessile Drop Versuch	kg
p	Absolutdruck der Gasatmosphäre bei Sessile Drop Experimenten	bar
P	Pixelgraustufenwert (im 8 Bit Intervall von 0 bis 255)	
p_0	Druck an Innenseite einer Flüssigkeitsoberfläche (Achsenabschnitt)	Pa
p_{MBP}	Druckdifferenz (Blaseninnendruck gegenüber Atmosphäre)	Pa
r	Kapillarinnenradius	m
R_1, R_2	Hauptkrümmungsradien einer Flüssigkeitsoberfläche	m
r_I	Partikelradius im Sintermodell von Frenkel	m
r_P	Kontaktflächenradius im Sintermodell von Frenkel	m
R_S	Radius im Scheitelpunkt eines Flüssigkeitstropfens	m
S	Pixelsignal des Framegrabbers	
t	Zeit	s
T	Ofentemperatur im Sessile Drop Experiment (Master-Regler)	°C
$T_{\max}$	Obere Gültigkeitstemperaturgrenze von Ausgleichsfunktionen	°C
$T_{\min}$	Untere Gültigkeitstemperaturgrenze von Ausgleichsfunktionen	°C
T_o	Oberes Temperaturniveau eines Kreisprozesses	K
T_u	Unteres Temperaturniveau eines Kreisprozesses	K
v	Tropfenvolumen	m ³
x	Kartesische Koordinate	m
x_i	Stoffmengenanteil	
z	Kartesische Koordinate	m

ADSA	Axisymmetric Drop Shape Analysis
BMP	Bitmap (Bildformat)
BoA	Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik
CCS	Carbon Capture and Storage
DKSF	Druckkohlenstaubfeuerung
GuD	Gas-und-Dampf (-Prozess)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
LBADSA	Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis
MBP	Maximum Bubble Pressure

1 Einleitung

Im Rahmen der weltweiten, fortwährenden Diskussionen über die durch Treibhausgase hervorgerufene Erderwärmung kommt der Strom- und Wärmeerzeugung aus fossilen Energieträgern eine enorm wichtige Bedeutung zu. Zwar bedingt der Einsatz fossiler Brennstoffe stets die Produktion von CO_2 , die unkontrollierte Freisetzung dieses Treibhausgases in die Erdatmosphäre sollte in Zukunft jedoch so weit wie möglich Einschränkungen erfahren. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit werden fossile Ressourcen auch zukünftig eine wichtige Rolle bei der Energieversorgung spielen, ein gänzlicher Verzicht auf derartige Energieträger stellt somit keine Alternative dar. Folglich beeinflussen Kraftwerke auf Kohlebasis weiterhin wesentlich die globalen CO_2 -Emissionen, sodass an dieser Stelle vielfältige Ansatzpunkte für die „Lösung“ oder Abmilderung des Klimaproblems gegeben sind.

Mögliche Maßnahmen sind daher auf die gezielte Abtrennung von CO_2 aus dem Kraftwerksprozess mit sich anschließender, sicherer Einlagerung gerichtet. Derartige Techniken werden unter dem Stichwort „Carbon Capture and Storage (CCS)“ in der Literatur behandelt, wobei insbesondere die CO_2 -Abscheidung *vor* der Verbrennung von derjenigen *nach* der Verbrennung des Energieträgers unterschieden wird.

Zur gezielten Entfernung des Kohlendioxids *vor* dem Verbrennungsschritt eignet sich ein Vergasungsprozess. In diesem wird Brennstoff (zum Beispiel Kohle oder Biomasse) zunächst zu einem Synthesegas aus den Hauptbestandteilen CO_2 und H_2 umgesetzt, sodass anschließend die Einlagerung des abgetrennten CO_2 und die Verbrennung des Wasserstoffs erfolgen können. Die Energiegewinnung aus H_2 wird durch eine Gasturbine mit nachgeschaltetem Abhitzedampferzeuger und einer Dampfturbine realisiert. Anstelle von Erdgas kann somit auf Kohle als Brennstoff für diesen bereits weitverbreiteten Gas-und-Dampf-Prozess (GuD-Prozess) zurückgegriffen werden, wobei der Vergasungsreaktor samt seiner Peripherie die dafür notwendigen Voraussetzungen schafft. In der Fachliteratur findet sich der beschriebene Kraftwerksprozess unter dem Schlagwort „Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)“.

Der Einsatz einer Vergasungstechnologie bringt allerdings neue Herausforderungen mit sich, von denen die Reinheit des Synthesegases als ursächlich für die vorliegende Arbeit zu betrachten ist. Sowohl die dem Vergaser direkt nachgeschalteten als auch die sich im GuD-Prozess befindlichen Kraftwerkskomponenten können von im Gasstrom enthaltenen Partikeln auf Dauer schwer beschädigt werden. Derartige Partikel resultieren beispielsweise aus der in Kohle stets enthaltenen Asche. Bei den im Vergleich zu üblichen Feuerungen in der Regel höheren Vergasertemperaturen liegt diese in flüssiger Form – als sogenannte Schlacke – vor und wird vom Synthesegas teilweise mitgeführt. Bislang geschieht die Entfernung solcher Schlackepartikel durch drastische Abkühlung des produzierten Gasstroms, die einen Abzug der Kohlerückstände in fester Form gestattet.

Um den Wirkungsgrad des IGCC-Prozesses zu steigern, sollte allerdings auf eine Absenkung der Synthesegastemperatur verzichtet werden, was die Entwicklung und den Einsatz

von Heißgasreinigungskonzepten erforderlich macht. Eine derartige Technik zielt auf die Verwendung von Schüttungen aus Keramikugeln ab. Die Integration solcher Filter in den Gasstrom führt dazu, dass sich die vom Synthesegas transportierten Schlackepartikel an den Keramiken anlagern, in Richtung der Schwerkraft abtropfen und in flüssiger Form aus dem Prozess abgezogen werden können. Die optimale Auslegung der beschriebenen Heißgasfiltration bedingt jedoch Informationen über die Stoffeigenschaften der beteiligten Kohleschlacken, welche bisher nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen.

Zur Charakterisierung des Abtropfverhaltens sowie der Benetzung der Keramikugeln durch die Schlacken, muss – neben der Viskosität – die Oberflächenspannung als relevante Stoffeigenschaft herangezogen werden. Die Untersuchung dieser Materialgröße steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit und soll durch Konzentration auf drei Kernaspekte realisiert werden:

1. Messverfahren zur Oberflächenspannungsbestimmung (Versuchsaufbau, Software)
2. Oberflächenspannungen von realen Kohleschlacken
3. Oberflächenspannungen von synthetischen Modellsystemen

Die in dieser Arbeit zu ermittelnden Oberflächenspannungswerte sollen hauptsächlich mithilfe der Sessile Drop Methode, die für Untersuchungen bei Raumtemperatur weitverbreitet ist, bestimmt werden. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit von Literaturinformationen zur Anwendung dieses Messverfahrens im Schmelztemperaturbereich von Kohleaschen, hat eine ausführliche Darstellung und Diskussion des – ebenfalls für Druckatmosphären geeigneten – Versuchsaufbaus und mehrerer, zugehöriger Analysealgorithmen zu erfolgen. Die im Vergasungsreaktor auftretenden Systemzustände rechtfertigen Experimente in druckaufgeladenen Gasatmosphären, für die sich bisher allerdings keine Oberflächenspannungsdaten in der Fachliteratur finden. Der durchzuführende Vergleich unterschiedlicher Computeralgorithmen im Rahmen der Sessile Drop Methode stellt ein weiteres Novum dar. Darüber hinaus muss auf das Maximum Bubble Pressure Verfahren zur Oberflächenspannungsermittlung eingegangen werden, das zusätzlich bei der Vermessung realer Schlacken Verwendung finden soll.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist auf Oberflächenspannungsmessungen an realen Kohleschlacken zu legen, für die ein breites Spektrum an in- und ausländischen Steinsowie Braunkohlen zur Verfügung steht. Derartige Experimente sollen Oberflächenspannungsdaten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur liefern, die als Anhaltswerte für die Auslegung von Heißgasreinigungsanlagen und zur Validierung von Prognosewerkzeugen zum Einsatz kommen können. Außerdem ist ein Verständnis für das Verhalten der Oberflächenspannung dieser Stoffsysteme unter verschiedenen Bedingungen zu entwickeln.

Zur Identifizierung des Einflusses einzelner Aschekomponenten auf die Oberflächenspannung sind gezielt ausgewählte, synthetische Modellsysteme zu vermessen. Dabei kann vergleichend auf Ergebnisse der Glasindustrie zurückgegriffen werden, die neben umfangreichen Datenbanken auch Modelle zur Stoffwertberechnung bereitstellen. Da synthetische Systeme in dieser Arbeit eine geringere Gewichtung erfahren sollen, ist auf Messungen in Druckatmosphären zu verzichten und stattdessen die Problematik der Probenpräparation zu betrachten. Ebenso wie die Ergebnisse zu Realsystemen sollen auch die Messdaten der Modellzusammensetzungen durch berechnete Oberflächenspannungen unterstützt werden.

2 Grundlagen

2.1 Kraftwerke mit integrierter Kohlevergasung

Das Bemühen zur Schonung der natürlichen Rohstoffressourcen sowie das permanente Streben, mit möglichst geringem Aufwand ein Höchstmaß an Nutzen zu erzielen, haben in der Vergangenheit zur kontinuierlichen Weiterentwicklung von Energiewandlungsanlagen geführt. Insbesondere Kraftwerke zur Erzeugung von Strom und Wärme aus fossilen Energieträgern haben in den zurückliegenden Jahren deutliche Fortschritte gemacht, was sich in einem stetigen Anstieg der Kraftwerkswirkungsgrade widerspiegelt. Eine Erhöhung dieses Wirkungsgrads geht oft mit einer Steigerung der oberen (mittleren) Prozesstemperatur einher, wofür der Carnot-Wirkungsgrad η_{th}^* nach Gleichung (2.1) die Grundlage und gleichzeitig eine Obergrenze darstellt [24, 138]. T_u bezeichnet dabei das untere Temperaturniveau des Prozesses. Im Fall eines Kraftwerks stimmt dies mit der für die Rückkühlung maßgeblichen Umgebungstemperatur überein. T_o bezieht sich auf das obere Temperaturniveau, welches sich beispielsweise durch die Frischdampf Temperatur des Clausius-Rankine-Kreisprozesses beschreiben lässt.

$$\eta_{th}^* = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad (2.1)$$

Abbildung 2.1 zeigt in diesem Zusammenhang die Wirkungsgrade gängiger Kraftwerkstechnologien als Funktion der oberen Prozesstemperatur. Sowohl beim Einsatz einer Gasturbine (Feuerung mittels Erdgas) als auch beim Dampfkraftprozess (Feuerung mittels Braun- oder Steinkohle) wird die realisierbare, obere Prozesstemperatur stets durch die verfügbaren Werkstoffe begrenzt. Diese Limitierung kann durch Kombination beider Technologien in Form eines GuD-Prozesses teilweise entschärft werden. Hier wird durch die Ausnutzung der hohen Gasturbineneintrittstemperatur sowie einer nachgeschalteten Abwärmennutzung ein enorm hoher Wirkungsgrad erreicht [262]. Ähnlich hohe Effizienzen lassen sich durch eine GuD-Anlage mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) erzielen.

Mit Blick auf die viel diskutierte Erderwärmung aufgrund des Treibhauseffekts rücken jedoch Kraftwerkstechnologien in den Vordergrund, die den unkontrollierten Ausstoß des Klimagases CO_2 vermeiden oder zumindest vermindern [65, 111, 117, 148, 186, 206]. Neben der Abtrennung von Kohlendioxid *nach* einem herkömmlichen Verbrennungsprozess („post-combustion“) werden Techniken untersucht, die eine CO_2 -Separierung *vor* der Verbrennung eines Energieträgers („pre-combustion“) gestatten [37, 58, 96, 116, 159, 210, 279]. Kombiniert man diesen Gedanken mit der zuvor erwähnten GuD-Technologie (zur Erzielung höchster Wirkungsgrade) und berücksichtigt die weltweit zur Energieversorgung eingesetzten Kohleressourcen, gelangt man zum IGCC-Kraftwerksprozess. Das IGCC-Verfahren ist ebenfalls in Abbildung 2.1 eingetragen und zeichnet sich durch einen Ver-

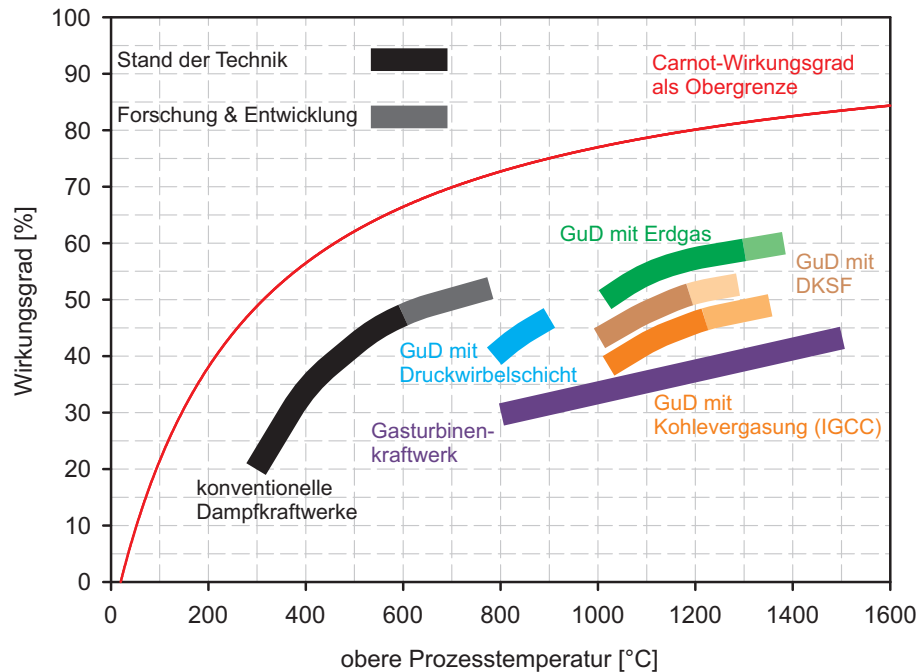


Abbildung 2.1: Wirkungsgrade unterschiedlicher Kraftwerkstechnologien als Funktion der oberen Prozesstemperatur in Anlehnung an [33, 34, 65, 289]

gasungsschritt aus, der einem GuD-Prozess vorgeschaltet wird [71, 102]. Die im Vergleich zum konventionellen Kombiprozess geringeren Wirkungsgrade begründen sich durch die Neuheit und das damit verbundene Entwicklungspotenzial der Technik, durch den Aufwand für die Bereitstellung reinen Sauerstoffs sowie durch einen Ressourceneinsatz zur Gasreinigung. Ebenso wie beim klassischen Kombiprozess mit CO_2 -Abtrennung resultieren weitere Leistungseinbußen in IGCC-Anlagen aus einer Kompression des Treibhausgases [9, 51, 222, 235, 238]. Abbildung 2.2 gibt ein grobes Flussdiagramm des IGCC-Prozesses, wie er für die vorliegende Arbeit relevant ist, wieder.

Anstatt Kohle wie in einer Feuerung mit einem Überangebot an Sauerstoff zu verbrennen, wird sie im Vergasungsreaktor bei unterstöchiometrischen Bedingungen zu einem Synthesegas umgesetzt (reduzierende Gasumgebung). Diese Reaktion erfordert die Bereitstellung von reinem O_2 , wodurch die in Abbildung 2.2 eingezeichnete Luftzerlegungsanlage erforderlich wird. Neben dem zu vergasenden Energieträger – der abgesehen von Kohle auch durch Biomasse oder Raffinerierückstände gegeben sein kann [1] – und dem Sauerstoffstrom benötigt der Reaktor die Zuführung von H_2O , welches in Form von Wasserdampf aus dem nachgeschalteten Dampfkraftprozess entnommen werden kann [71, 91, 262]. Nach Higman und van der Burgt [102] lassen sich Vergasungsreaktoren grob in drei Kategorien einteilen: Festbettvergaser, Wirbelbettvergaser und Flugstromvergaser. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Synthesegasaustrittstemperatur sowie die Synthesegasqualität, die akzeptierbare Korngröße bei der Kohlezudosierung und den Zustand der in der Kohle enthaltenen Asche am Vergaseraustritt.

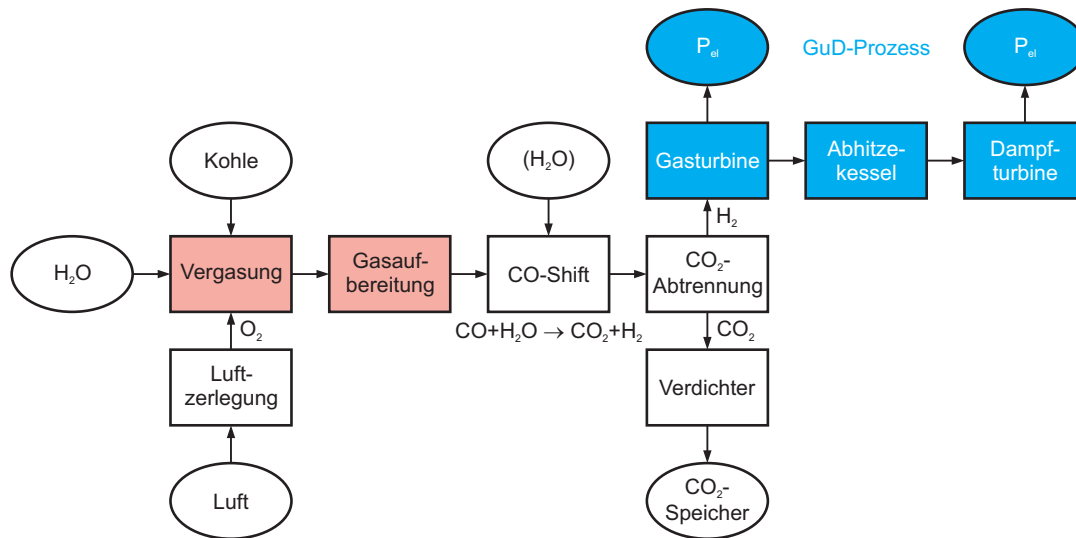


Abbildung 2.2: Flussdiagramm des IGCC-Prozesses

Für die gegenwärtige Arbeit wird ausschließlich die Flugstromtechnologie näher betrachtet, da sie den Einsatz beinahe beliebiger Braun- und Steinkohlen gestattet, ein sehr sauberes Synthesegas bereitstellt und die Kohleasche in Form einer inerten Schlacke anfällt. Darüber hinaus wird die Mehrzahl heutiger IGCC-Kraftwerke mit Flugstromvergäsern betrieben, in denen Drücke zwischen 20 bar und 70 bar bei Temperaturen ab 1400 °C auftreten [102]. Im Flugstromvergaser werden Brennstoff (in Pulverform oder als wässrige Suspension) und Oxidationsmittel im Gleichstrom eingeblasen, während ein Abzug der schmelzflüssigen Schlacke an der Reaktorunterseite erfolgt. Heute ist eine Vielzahl von Flugstromvergäsern verfügbar, die sich beispielsweise durch die Art der Reaktorwandkühlung, die Strömungsrichtung des Brennstoff-Sauerstoff-Gemisches (mit oder entgegen der Schwerkraft) sowie der Synthesegaskühlung unterscheiden. Einige dieser Vergaservarianten finden sich unter den Namen „Koppers-Totzek“, „Shell SCGP“, „Prenflo“, „GE Energy/Texaco“ und „Siemens SFG“ in der Literatur [91, 102, 158].

Bevor die Erzeugung des gewünschten Synthesegases aus den Hauptbestandteilen CO₂ und H₂ im Shift-Reaktor erfolgen kann, ist entsprechend Abbildung 2.2 zunächst ein Gasaufbereitungsschritt notwendig. Dieser sorgt zum Schutz der nachgeschalteten Kraftwerkskomponenten für die Befreiung des Rohgases von Schlackepartikeln, Alkalien und anderen kondensierbaren Spezies [162]. Wie durch die roten Einfärbungen in Abbildung 2.2 angedeutet, setzt die vorliegende Arbeit bei der Problematik der Schlackeentfernung aus dem Vergasungsreaktor und im Rahmen der Gasaufbereitung an. Je nach Prozessführung muss zum Ablauf der Shift-Reaktion nochmals Wasserdampf im Shift-Reaktor zudosiert werden, bevor die Separierung von H₂ und CO₂ durchführbar ist.

Aus dem Prozess abgetrenntes Kohlendioxid muss schließlich mittels eines Verdichters auf Drücke oberhalb von 100 bar komprimiert werden [58, 222], um die Einlagerung in einer Speicherstätte zu gewährleisten. Die Auswahl und Verfügbarkeit geeigneter CO₂-Speicherstätten wie Aquiferen, Erdöl- oder Erdgasfeldern, Kohleflözen oder der Tiefsee

ist dabei ein entscheidendes Kriterium für die erfolgreiche Stromproduktion in IGCC-Kraftwerken [148]. Eine Verminderung der Umweltbelastung durch Kohlendioxid lässt sich somit bei Anwendung des IGCC-Prozesses nur erreichen, sofern die Lagerstätten ein Entweichen des Treibhausgases in die Erdatmosphäre auf lange Sicht vermeiden.

Das Ziel der Stromproduktion kann zunächst durch Verbrennung des erzeugten, reinen Wasserstoffs in einer geeignet adaptierten Gasturbine erreicht werden. Neben dieser Herausforderung stellt die strikte Trennung des Verdichter- und des Turbinenteils der Gasturbine ein Forschungsfeld dar. Im Verdichter komprimierte Luft lässt sich als Eingangsstoff der Luftzerlegungsanlage nutzen, sodass der Turbinenteil einer erhöhten Konzentration an Stickstoff ausgesetzt sein kann [102]. Wie in einem üblichen Kombikraftwerk wird schließlich der Abgasstrom der Gasturbine zur Dampferzeugung in einem Abhitzeessel mit nachgeschalteter Dampfturbine eingesetzt. Dieser Kessel kann zur Erzielung höherer Wirkungsgrade als Mehrdruckkessel ausgelegt sein [262] und zusätzlich den bei der vorhergehenden Synthesegaskühlung (zum Beispiel als Bestandteil der Gasaufbereitung) erzeugten Dampfmassenstrom verarbeiten. Der konventionelle GuD-Teil des IGCC-Prozesses ist durch eine Blaufärbung in Abbildung 2.2 gekennzeichnet.

Abgesehen von der Erzeugung elektrischer Energie muss der IGCC-Prozess auch in seiner Eigenschaft als Lieferant von reinem Wasserstoff betrachtet werden. Dieser kann wiederum bei der Düngemittelproduktion (Ammoniak) oder in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen [1, 36, 134]. Ebenso stellen die Methanolproduktion und die Herstellung synthetischen Erdgases mittels eines Vergasungsreaktors mögliche Anwendungsfälle dar [102]. In Bezug auf die Abtrennung und Einlagerung von CO_2 können möglicherweise zusätzliche Vorteile aus der besseren Exploration von Erdölfeldern gezogen werden [222]. Dem Vergasungsschritt wird außerdem die Möglichkeit der im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren kostengünstigen Brennstoffentschwefelung als positive Eigenschaft zugeschrieben. Hierdurch kann bei Vorhandensein der entsprechenden Gasreinigung ein erdgasähnlicher Brennstoff sauber und umweltfreundlich im Kombiprozess verbrannt werden [102].

Gegenwärtig befindet sich der überwiegende Teil der stromproduzierenden IGCC-Kraftwerke in Europa und den USA. Daneben werden allerdings auch in Australien, Kanada, China, Indien, Singapur und Taiwan Vergasungsreaktoren betrieben. In Deutschland sind Vergasungsanlagen im Einsatz, die neben Öl und Schlämmen auch auf Abfälle als Energieträger zurückgreifen. Zusätzlich zu den betriebsbereiten Anlagen ist eine Vielzahl weiterer Vergaser in Planung. Diese sollen neben den zuvor genannten Ländern beispielsweise in Japan und Brasilien betrieben werden [158].

In Bezug auf den europäischen Markt für IGCC-Kraftwerke sind insbesondere zwei Pilotprojekte hervorzuheben. Zum einen erzeugt die Anlage in Buggenum (Niederlande) eine elektrische Nettoleistung von 253 MW mithilfe eines Shell-Vergasers, nachdem sie Anfang 1994 in Betrieb genommen wurde. Zum anderen wird in Puertollano (Spanien) ein Prenflo-Vergaser zur Generierung von 310 MW betrieben, der Ende 1997 seine Arbeit aufnahm. Während das niederländische Werk überwiegend Kohle als Brennstoff einsetzt, kommt im spanischen Demonstrationskraftwerk eine Mischung aus Mineralöl-Koks und Kohle zum Einsatz. Auf amerikanischer Seite sind zwei, jeweils mit Stein- und Braunkohle gefeuerte IGCC-Projekte erwähnenswert, die eine elektrische Nettoleistung von 262 MW („Wabash River“) und 250 MW („Tampa Electric“) ins Netz abgeben [50, 158].

Für die Zukunft wird IGCC-Kraftwerken eine Schlüsselrolle bei der effizienten und um-

weltverträglichen Erzeugung von Elektrizität auf Kohlebasis zugeschrieben. Mit Blick auf den alternden Kraftwerkspark und einen zunehmenden Energiebedarf in Europa wird sich in den kommenden Jahren ein erhebliches Potenzial für IGCC-Anlagen finden lassen. Dabei muss das volle Spektrum an Primärenergieträgern zum Einsatz kommen, sodass die Vergasungstechnologie hier ihre Stärken ausspielen kann [1]. Zusätzlich wird die Wirtschaftlichkeit derartiger Anlagen aufgrund des Handels mit CO₂-Zertifikaten positiv beeinflusst werden. Allerdings sind weitere Anstrengungen in Forschung und Entwicklung notwendig, um die Wirkungsgrade und die Verfügbarkeiten von IGCC-Kraftwerken zu verbessern [38, 51, 158]. Hierzu leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag.

2.2 Heißgasreinigung bei der Kohlevergasung

Wie im vorhergehenden Abschnitt 2.1 angedeutet, besteht Bedarf zur Erhöhung der IGCC-Wirkungsgrade. Hierfür lassen sich neben einer Verbesserung der Vergasertechnologie an sich auch in nach- und vorgeschalteten Prozessschritten zahlreiche Optimierungspotenziale ausmachen [51]. Ein derartiges Forschungsfeld stellt die Reinigung des den Vergasungsreaktor verlassenden Synthesegases dar. Nach Strauß [262] muss in Zukunft eine trockene Gasreinigung erfolgen, um unnötige Energieeinbußen durch eine Abkühlung zu Reinigungszwecken zu vermeiden.

Bislang wird das Rohgas mittels eingedüstem Wasser (Wasserquench) auf niedrige Temperaturen abgekühlt, sodass mitgeführte Schlackepartikel erstarren und in fester Form aus der Prozesskette beseitigt werden können. Auf diese Art und Weise lässt sich das Problem des Foulings von Wärmeübertragern abmildern, jedoch wegen einer unvollständigen Schlackeentfernung nicht gänzlich vermeiden. Gleichzeitig ist die Temperaturabsenkung zur Durchführung von Waschprozessen (zum Beispiel Entschwefelung) erforderlich. Allerdings muss für den sich anschließenden CO-Shift das Synthesegas wieder erwärmt werden, woraufhin die Trennung von CO₂ und H₂ erneut niedrige Temperaturen nach sich zieht. Dieses unstetige Temperaturprofil entlang des Synthesegaspfades ist einer der Gründe dafür, dass Wirkungsgrade aktueller IGCC-Anlagen häufig unter der 40 %-Marke verbleiben. Für zukünftige IGCC-Kraftwerke sind daher (Gasreinigungs-/Gastrennungs-) Technologien zu entwickeln, mit deren Hilfe das Rohgas in keinem Fall unter das Temperaturniveau des folgenden Prozessschritts abgekühlt werden muss. Somit wäre eine kontinuierliche Wärmeauskopplung aus dem Synthesegas möglich [102, 162].

Die Vermeidung unnötiger Abkühlschritte im IGCC-Prozess übt zum einen über die höhere Temperatur des Synthesegases beim Eintritt in die Gasturbine einen positiven Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad aus. Zum anderen erlaubt der Verzicht auf einen Quench die Einstellung höherer Dampfparameter im Clausius-Rankine-Teil des Gesamtprozesses. Zwar wird grundsätzlich im Verlauf der Synthesegasabkühlstrecke Wasserdampf als Form der Abwärmenutzung erzeugt, die bisher notwendige Integration dieses Schritts *nach* dem Quench beschränkt jedoch die einstellbare Frischdampf Temperatur. Bei Einsatz einer Heißgasreinigungstechnologie könnte hingegen ein Strahlungskessel zur Erzeugung höherwertigen Dampfes genutzt werden [288]. An dieser Stelle sei an Gleichung 2.1 (Seite 3) und Abbildung 2.1 (Seite 4) erinnert, welche die Wirkungsgradverbesserung als Funktion der oberen Prozesstemperatur erläutern.

Dem Einsatz von Heißgasreinigungstechniken wird außerdem eine gesteigerte Verfügbarkeit der Gesamtanlage zugeordnet [162], was unter anderem dem möglichen Verzicht auf eine diskontinuierliche, langwierige Abreinigung von Rohrbündelpaketen (Wärmeübertragern) zu verdanken ist (vollständige Vermeidung von Fouling). Dieser Umstand wirkt sich ebenso positiv auf die Wirtschaftlichkeit von IGCC-Prozessen aus, wie die mittels Heißgasreinigung indirekt erzielbare Ressourcenschonung und Minderung der CO_2 -Produktion. McMullan et al. [143] weisen für den Einsatz von Heißgasreinigungssystemen eine Reduktion in den Stromgestehungskosten von bis zu 9 % gegenüber der kalten Reinigung aus. Die gleichen Autoren errechnen eine Steigerung des Anlagenwirkungsgrads durch Heißgasfiltration um drei Prozentpunkte, wobei sich die angestellten Überlegungen allerdings auf einen Wirbelbettvergaser mit Luftversorgung (anstatt O_2 nach Luftzerlegung) beziehen.

Eine bereits bei der DKSF erfolgreich angewandte Reinigungstechnik besteht in der Integration von Keramikkugelschüttungen in den Synthesegaspfad. In dieser Art Hochtemperaturfilter können sowohl flüssige Schlackepartikel als auch Alkaliverbindungen aus dem Gasstrom entfernt werden, um optimale Bedingungen für den Betrieb einer Gasturbine beispielsweise zu schaffen [79, 92, 289, 290]. Während sich die im Rohgas enthaltenen Schlackereste an den Keramiken anlagern, mithilfe der Schwerkraft zum Behälterboden fließen und schließlich in heißem Zustand abgezogen werden können, sorbieren die Alkalien an Schüttungen in einem separaten Reinigungsgefäß. Diese Art der Reinigung soll zukünftig auch in IGCC-Prozessen Anwendung finden, wobei eine direkte Übertragbarkeit des Vorgehens nicht erwartet wird. Reduzierende Bedingungen bei der *Kohlevergasung* – im Gegensatz zu oxidierenden Bedingungen bei der *Kohleverbrennung* (DKSF) – nehmen positiven oder negativen Einfluss auf die beteiligten Materialien und damit auf die gesamte Säuberungstechnologie. Gegenwärtig steht daher die Untersuchung von Stoffeigenschaften unter Vergasungsbedingungen im Vordergrund.

Der Einbau keramischer Reinigungskolonnen ist sowohl stromab vom Vergaser in separaten Druckgefäßen als auch im Reaktionsbehälter selbst denkbar. Abbildung 2.3 illustriert eine Integration von Filterkeramiken zur Schlackeabscheidung direkt im Vergaser, der hier in Anlehnung an [102] durch die SFG-Technologie von Siemens repräsentiert wird. Im Ausgangszustand wird das mit Schlackepartikeln beladene Gas durch Wassereindüsung abgekühlt, woraus erstarrte Ascherückstände und ein kaltes Reingas resultieren. Zur Wirkungsgradsteigerung muss neben der Auswahl geeigneter Keramiken ein Flüssigascheabscheider installiert werden, um das gewünschte, heiße Reingas am Vergaseraustritt zu erhalten. Ebenso müssen nach Möglichkeit Vorrichtungen zum kontinuierlichen Austausch der Keramikkugeln während des Betriebs geschaffen werden.

Im Gegensatz zur Synthesegaskühlung mittels Wasser, greift die Prenflo-Technologie in einer ihrer Ausführungen auf die Vermischung des den Vergaser verlassenden, heißen Gasstroms mit einer Menge kälteren Gases zurück¹. Die aufgrund dieser Rezirkulation erzielte Temperaturabsenkung führt ebenfalls zur Erstarrung der mitgeführten Schlackepartikel und somit zur gewünschten Reinigungswirkung. Abbildung 2.4 zeigt in diesem Zusammenhang ein vereinfachtes Verfahrensschema des Prenflo-IGCC-Prozesses. Vor allem der CO -Shift und die CO_2 -Separierung sind durch ihre Zusammenfassung in einem einzigen Behälter besonders drastisch verkürzt dargestellt, sie spielen jedoch vorliegend nur

¹Zusätzlich existiert ein Prenflo-Vergaser mit Wassereindüsung, siehe dazu [274].

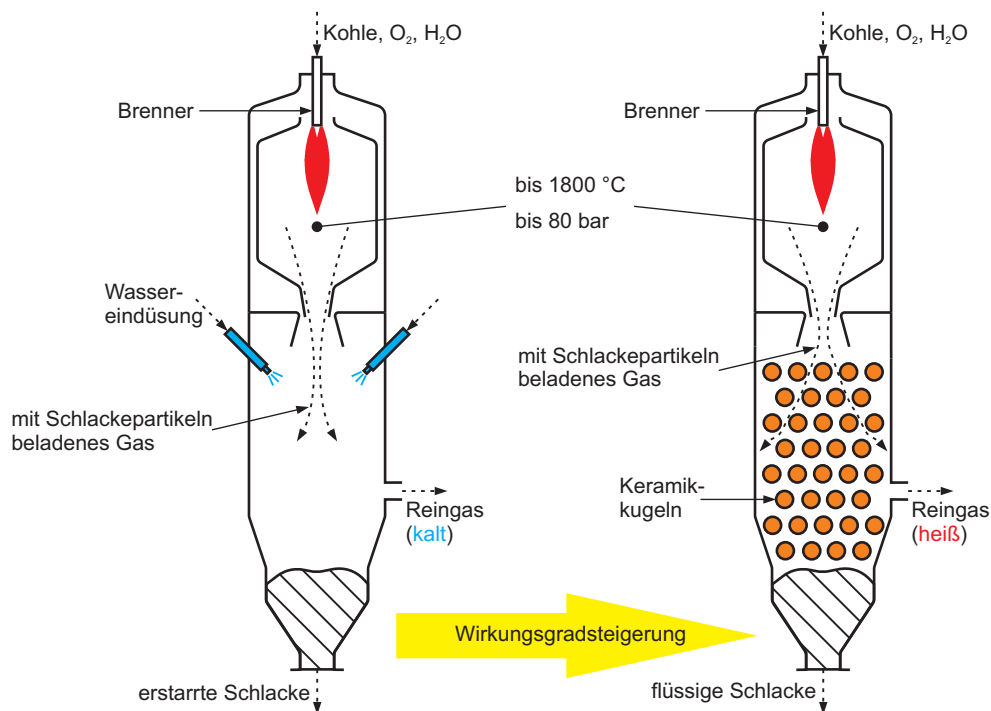


Abbildung 2.3: Prinzip der geplanten Heißgasreinigung anhand des in [102] dargestellten Siemens SFG-Vergasers

eine untergeordnete Rolle. Als Ergänzung zum Flussdiagramm 2.2 (Seite 5) wird allerdings deutlich, dass neben dem Abhitzedampferzeuger – wie oben kurz angedeutet – auch ein Rohgasdampferzeuger zur Speisung der Dampfturbine eingesetzt wird.

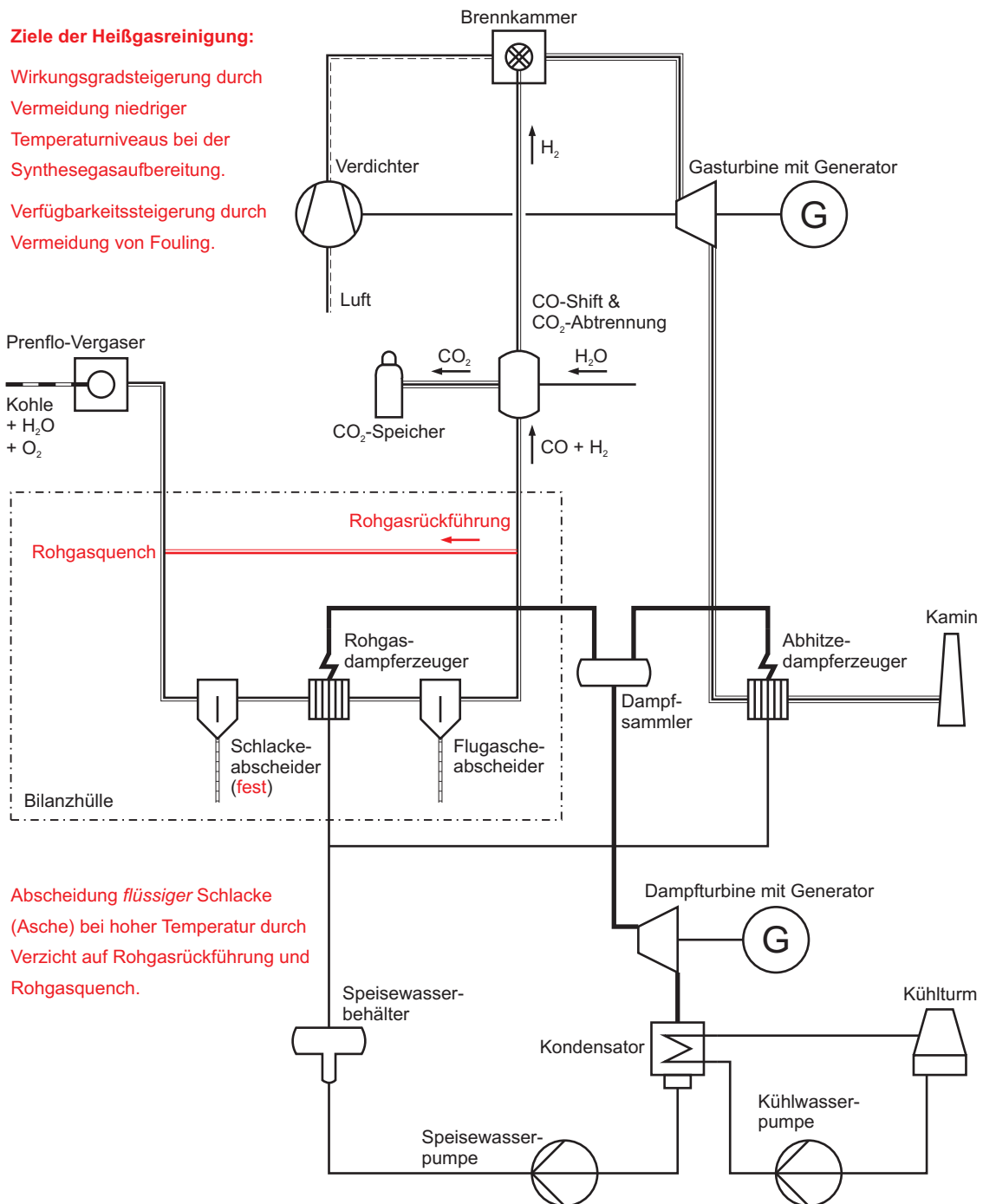
In Form einer farblichen Kennzeichnung weist Abbildung 2.4 auf die für die gegenwärtige Arbeit relevanten Prozessverbesserungsmaßnahmen hin. Ähnlich wie beim Verzicht auf die Wassereindüsung sollte zukünftig die Rohgasrückführung mit anschließendem Quench vermieden werden und stattdessen eine Heißgasreinigungstechnik Verwendung finden. Der bisherige Schlackeabscheider (fest) würde sich in diesem Fall als Flüssiggascheabscheider wiederfinden lassen. Bei thermodynamischer Bilanzierung des betroffenen Prozessabschnitts (unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten sowie der durch Schlacke und Flugasche gegebenen Energieströme) fällt dann leicht auf, dass der Verzicht auf die (innere) Rohgasrückführung die Energiebilanz keinesfalls „verbessert“. Vielmehr sind durch den eintretenden Synthesegasstrom sowie den eintretenden Speisewasserstrom auch die austretenden Energieströme festgelegt. Allerdings kann die Heißgasreinigung als innere Prozessverbesserungsmaßnahme betrachtet werden, welche über die Einstellung höherer Temperaturniveaus nach Carnot zu einem verbesserten Gesamtanlagenwirkungsgrad führt.

Der Einsatz von Keramiken zu Heißgasfiltrationszwecken führt unausweichlich auf die Problematik der korrosiven Eigenschaften von Kohleschlacken. Aufgrund der Tatsache, dass Vergasungsreaktoren zum Schutz gegen Schlacke und zu Isolationszwecken meist mit keramischen Materialien ausgemauert sind, kann hier bereits auf umfangreiches Wissen

Ziele der Heißgasreinigung:

Wirkungsgradsteigerung durch
Vermeidung niedriger
Temperaturniveaus bei der
Synthesegasaufbereitung.

Verfügbarkeitssteigerung durch
Vermeidung von Fouling.



Abscheidung *flüssiger* Schlacke
(Asche) bei hoher Temperatur durch
Verzicht auf Rohgasrückführung und
Rohgasquench.

Abbildung 2.4: Gegenwärtiges, vereinfachtes IGCC-Verfahrensschema mit Kennzeichnung der relevanten Prozessverbesserungsmaßnahmen

zurückgegriffen werden. Auch das Abfließen der Ascherückstände an der Behälterwand wird technisch beherrscht und kann bei der Auslegung von Heißgasreinigungseinrichtungen von Nutzen sein. Das Versagen der Feuerfestmaterialien lässt sich gegenwärtig neben der Korrosion hauptsächlich auf Abplatzungen zurückführen. Während die Keramik im Rahmen der Korrosion von der herabfließenden Schlacke regelrecht aufgelöst wird (Bildung von Lösungsphasen), lösen innere, durch Volumendehnung hervorgerufene Spannungen die Abplatzungen aus. Auf Dauer müssen daher die Ausmauerungen wiederkehrend ersetzt werden, wobei sich Materialien mit hohen Cr_2O_3 -Anteilen (mehr als 75 Gewichtsprozent) im Hinblick auf die erreichbaren Standzeiten als wirtschaftlich erwiesen haben. Für weitere Informationen zur angesprochenen Problematik sei auf einschlägige Literatur [35, 36, 134, 135, 167, 216] verwiesen.

Abgesehen von den Eigenschaften der beteiligten Keramiken spielen auch die Stoffwerte der Kohleschlacken eine wichtige Rolle bei der Auslegung eines Vergasungsreaktors sowie der angedachten Heißgasreinigungstechnologie. Beispielsweise charakterisiert die Viskosität das Fließverhalten der Aschespezies und ist daher unter anderem entscheidend für die korrekte Funktionsweise der Schlackeabzugsvorrichtung, deren Verstopfen im Betrieb unbedingt vermieden werden muss [233]. Ebenso lässt sich mithilfe der Oberflächenspannung die Benetzung der Keramikugeln und der Ausmauerungsmaterialien durch die Schlacke beschreiben. Diese Stoffgröße gibt somit Anhaltspunkte für das Abtropfverhalten der schmelzflüssigen Brennstoffrückstände.

Sollen alle Bestandteile eines IGCC-Prozesses in der Zukunft mittels Computerprogrammen ausgelegt werden, müssen dazu Schlackestoffgrößen in digitaler Form vorliegen. Der Aufbau entsprechender Stoffwertdatenbanken erlangt folglich eine zunehmende Bedeutung. Neben der Ableitung von Vorschriften für die Vorhersage von Oberflächenspannungen darf schließlich der Vergleich zwischen Modellergebnissen und Messwerten nicht vernachlässigt werden, um die Güte der Berechnungen einschätzen zu können. Zahlreiche Literaturstellen [89, 90, 146, 147, 153, 154, 156, 157, 162, 233] belegen außerdem die Notwendigkeit der Kenntnis der genannten Schlackeeigenschaften und betonen deren Wichtigkeit für Prozessverbesserungsmaßnahmen. Aus den genannten Gründen konzentriert sich die vorliegende Dissertation auf die Ermittlung der Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen.

2.3 Oberflächenspannungen von Schlacken

Als physikalische Eigenschaft eines Stoffes beschreibt die Oberflächenspannung σ denjenigen Energiebetrag, der zur Vergrößerung oder Verformung der Oberfläche dieser Substanz aufgebracht werden muss². Es wird daher in der Literatur oft der Begriff „Oberflächenenergie“ als Synonym verwendet. Der entsprechende Zusammenhang ist in Gleichung (2.2) mathematisch ausgedrückt [46], wobei sich dW auf die erforderliche Energie

²Außer bei Vorliegen eines Vakuums müsste korrekterweise stets von einer „Grenzfläche“ zwischen benachbarten Phasen gesprochen werden. Im Einklang mit der gängigen Literatur und zur Unterstützung der Anschaulichkeit werden in dieser Arbeit die Begriffe „Oberfläche“ und „Grenzfläche“ jedoch gleichberechtigt verwendet, sofern es sich um den Kontaktbereich zwischen einem Festkörper oder einer Flüssigkeit und einem Gas handelt. Bei der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper wird von „Grenzfläche“ gesprochen.

zur Erzeugung des differentiellen Oberflächenelements dA bezieht. Aus dieser Definition leitet sich direkt die Einheit der Oberflächenspannung ab, meist wird sie in mN/m („Milli-Newton pro Meter“) spezifiziert. Anschaulich lässt sich die Oberflächenspannung auch als Widerstand einer Fläche gegenüber Verformungen deuten, hier sei an das gängige Beispiel eines Wasserläufers erinnert. In diesem Fall hält die Oberflächenspannung des Wassers der Gewichtskraft des Insekts das Gleichgewicht, ein Eintauchen in die Flüssigkeit findet nicht statt.

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (2.2)$$

Auf molekularer Ebene kann die Oberflächenspannung mittels der Kräfte im Inneren eines Körpers oder einer Flüssigkeit erklärt werden [236]. Zwar gleichen sich innerhalb eines Volumens die Molekularkräfte im Mittel aus, an der Oberfläche oder Grenzfläche (zu einem anderen Medium) ist dies jedoch nicht der Fall. Dort übersteigt der Betrag der nach innen gerichteten Kräfte (der Nachbaratome) die Kraftwirkung der angrenzenden Phase nach außen, sodass es zu einer resultierenden Kraft in Richtung des Körperinneren kommt. Diese Kraftwirkung muss schließlich beim Vergrößern der Oberfläche überwunden werden und sorgt außerdem dafür, dass Fluide stets bestrebt sind, eine energieminimale Gestalt anzunehmen. Mit Blick auf das Verhältnis aus Oberfläche und Volumen ist dieser Zustand gerade durch die Form einer Kugel gegeben.

Neben der Bedeutung für die Heißgasreinigung von IGCC-Anlagen spielt die Oberflächenspannung als Stoffeigenschaft eine große Rolle in vielen naturwissenschaftlich-technischen Bereichen. Sie charakterisiert die Benetzung von Festkörpern durch Flüssigkeiten und beschreibt den Flüssigkeitsanstieg innerhalb von Kapillaren [3, 46, 94, 139]. Als Faustregel lässt sich festhalten, dass Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung (zum Beispiel Quecksilber oder flüssiges Gold) leicht Kugelform annehmen und dementsprechend Festkörper schlecht bis gar nicht benetzen, sie *rollen* schlichtweg über das Material. Niedrige Oberflächenspannungswerte führen hingegen zum Zerlaufen eines Flüssigkeitstropfens und damit zur vollständigen Benetzung. Beispiele für die Anwendung von Oberflächenspannungsdaten reichen von medizinischen Untersuchungen des menschlichen Blutes [87] über die Auswirkungen von Tensiden [151] (in Waschpulvern [22]), die Entwicklung von Faserverbundwerkstoffen [22], die Auswahl des Lötzinns bei der Platinenfertigung [61] bis zur Veredelung von Metallen in metallurgischen Prozessen [278].

Der Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Gestalt von Flüssigkeitsoberflächen wurde allgemeingültig von Pierre-Simon Laplace und Thomas Young Anfang des 19. Jahrhunderts erkannt und in Form der sogenannten Young-Laplace-Gleichung (2.3) zum Ausdruck gebracht [27, 136]. In dieser Formulierung beziehen sich R_1 und R_2 auf die Hauptkrümmungsradien der betrachteten Oberfläche oder des Oberflächensegments, ρ_l und ρ_g auf die Dichte der Flüssigkeit respektive der umgebenden Gasphase, g auf die Erdbeschleunigung sowie z auf den Abstand des Oberflächensegments zu einem Nullniveau. Die Gleichung lässt eindeutig eine Proportionalität zwischen der Summe der reziproken Krümmungsradien und der Druckdifferenz Δp über der Grenzfläche erkennen, wobei σ als Proportionalitätskonstante fungiert. Der rechte Teil der Gleichung macht deutlich, dass die Dichtedifferenz zwischen den beteiligten Medien ursächlich für den beobachteten

Drucksprung senkrecht zur Grenzfläche ist. Da es sich bei R_1 , R_2 und z um geometrische Größen handelt, wird die Flüssigkeitskontur neben der Oberflächenspannung nur von den Dichten ρ_l und ρ_g als Stoffgrößen bestimmt (die Einwirkung äußerer Kräfte auf die Flüssigkeit wird abgesehen von der Schwerkraft ausgeschlossen). Für eine detaillierte Herleitung dieser für die vorliegende Arbeit fundamentalen Gleichung sei auf [144] verwiesen. Dort wird in Anlehnung an [27] eine mechanische Herangehensweise zur Gleichungsformulierung aufgegriffen, die sich das Prinzip der virtuellen Verschiebung nach Bernoulli zunutze macht. Weitere, zum Beispiel auf thermodynamischen Überlegungen basierende, Herleitungen finden sich bei Neumann und Spelt [171].

$$\sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \underbrace{(\rho_l - \rho_g)}_{\Delta \rho} \cdot g \cdot z = \Delta p \quad (2.3)$$

In enger Verknüpfung mit den Begriffen Oberflächenspannung und Benetzung muss auch der sich zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit einstellende Kontakt- oder Randwinkel Θ gesehen werden. Dieser ist nach Gleichung (2.4) mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_l = \sigma$, der Oberflächenspannung des Festkörpers σ_s sowie der Grenzflächenspannung σ_{sl} zwischen Festkörper und Flüssigkeit verknüpft und stellt ein Maß für die Benetzung dar (für eine detaillierte Herleitung der Beziehung siehe [144]). Der Winkel Θ ist so definiert, dass er innerhalb der Flüssigkeit zwischen Festkörperoberfläche und Fluidkontur abgetragen wird. Im Fall einer Flüssigkeitsmenge auf einer waagerechten Unterlage führt diese Definition zu Winkeln $\Theta < 90^\circ$ für flache und $\Theta > 90^\circ$ für große, aufrechte (beinahe kugelförmige) Tropfen. Bei Kenntnis der übrigen, in Gleichung (2.4) vorkommenden Größen lässt sich folglich die Flüssigkeitsoberflächenspannung aus dem Kontaktwinkel oder umgekehrt berechnen. Wichtig ist dabei allerdings, die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen σ -Terme zu berücksichtigen, welche zu einem ebenfalls temperaturabhängigen Kontaktwinkel und damit insgesamt zu einer temperaturveränderlichen Flüssigkeitskontur führen. Darüber hinaus kann die Berechnung der Flüssigkeitsoberflächenspannung mithilfe von Gleichung (2.4) Schwierigkeiten bereiten, da insbesondere die Grenzflächenspannung σ_{sl} häufig nicht bekannt ist.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \Theta \quad (2.4)$$

Überträgt man die vorgenannten Zusammenhänge auf das Verhalten von Kohleschlacken in Vergasungsprozessen, lässt sich eine hohe Oberflächenspannung vermutlich mit einem guten Abtropfverhalten in Verbindung bringen. Hohe σ -Werte führen zur schlechten Benetzung der Keramik kugelschüttung, woraus sich ein sauberes Abfließen der Ascherückstände ergeben sollte. Allerdings ist ebenfalls denkbar, dass sich einzelne Schlackepartikel aufgrund hoher Oberflächenspannungen in den engen Kugelzwischenräumen gegenseitig behindern, sich kein geschlossener Schlackefilm ausbildet und somit die Reinigungswirkung verschlechtert wird. Umgekehrt liegt bei niedrigen Schlackeoberflächenspannungen tendenziell eine gute Benetzung der Keramik vor, die sowohl einen gleichmäßigen Materialabfluss als auch eine Verlangsamung des Reinigungsprozesses nach sich ziehen könnte. An dieser

Stelle müssen Viskositätsdaten ins Spiel gebracht werden, um das exakte Verhalten vorhersagen zu können. Entsprechend Gleichung (2.4) hat die eingesetzte Filterkeramik aber in jedem Fall einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten, weshalb entsprechende Informationen ermittelt und zusätzlich berücksichtigt werden müssen.

Eine andere Überlegung zu den Auswirkungen der genannten Stoffgrößen von Kohleschlacken stellt Raask [214] an, indem er das Sinterverhalten von Aschen näher untersuchte. Er benutzte dabei die von Frenkel [93] abgeleitete Gleichung (2.5), die das Verschmelzen von Partikeln über den Mechanismus des viskosen Fließens beschreibt. η steht in dieser Gleichung für die Viskosität des Fluids, während σ wie gewohnt die Oberflächenspannung repräsentiert. t berücksichtigt den Einfluss der Zeit auf den Sinterprozess und r_P stellt den Anfangsradius der in Kontakt gebrachten, kugelförmigen Partikel dar. Als abhängige Variable wurde in der vorliegenden Version der Gleichung das Quadrat des Radius r_I der als rund angenommenen Kontaktstelle zwischen den Partikeln gewählt. Da Gleichung (2.5) nicht nur für den Kontakt zwischen zwei Partikeln, sondern auch für die Berührungsfläche zwischen einem Partikel und einer Unterlage gilt, kann sie bei bekannter Oberflächenspannung zur Viskositätsbestimmung Verwendung finden. Kleine Kugeln aus Glas oder Schlacke müssen dazu laut Raask auf einem Substratmaterial bei hoher Temperatur für eine bestimmte Zeitdauer ausgelagert und anschließend der resultierende Radius der Kontaktfläche ermittelt werden. Bei Kenntnis der Oberflächenspannung und der Viskosität lässt die Gleichung darüber hinaus eine Bewertung des Sinter- oder Verschlackungsverhaltens von Kohleaschen zu.

$$r_I^2 = \frac{3 \cdot \sigma \cdot r_P \cdot t}{2 \cdot \eta} \quad (2.5)$$

Andere Autoren [152, 173, 174, 176] griffen in der Vergangenheit immer wieder die Ideen von Frenkel und Raask auf, um das Sinterverhalten von Schlacken zu studieren. Im Fall von Kohleaschen wird der Sinterprozess durch die Bildung einer flüssigen Phase an der Oberfläche eines Partikels und den direkten Kontakt zu einem Nachbarpartikel eingeleitet. Weder in Kohleverbrennungs- noch in Kohlevergasungsprozessen kann jedoch von einer solchen, stets vorhandenen Berührung der Aschepartikel ausgegangen werden. Vielmehr wird der Sintervorgang im Rahmen einer Partikelkollision mit anschließendem Aneinanderhaften von Aschekörnern initiiert. Der anfängliche Kontakt der Substanzen wird dabei wesentlich von der Oberflächenspannung beeinflusst. Niedrige Oberflächenenergien der Flüssigphase fördern das Anhaften der Partikel, während hohe Grenzflächenspannungen für den Sinterprozess hinderlich sein können. Miller und Kalmanovitch [152] erweiterten daher das oben vorgestellte Frenkel-Modell um einen Term, der die Abhängigkeit des (dynamischen) Ursprungskontakts der Aschepartikel von den Stoffgrößen berücksichtigt.

Außerdem wird dem in Gleichung (2.5) enthaltenen Verhältnis aus Oberflächenspannung und Viskosität eine besondere Bedeutung beigemessen. Nowok et al. [174] fanden für eine Menge amerikanischer Kohlen einen positiv proportionalen Zusammenhang zwischen dem Quotienten $\frac{\sigma}{\eta}$ und dem sogenannten Base-Säure-Verhältnis. Dieses wird aus den Massenanteilen der in den Aschen enthaltenen Substanzen nach Gleichung (2.6) gebildet. Darüber hinaus wird dem Kennwert aus Oberflächenspannung und Viskosität ein Einfluss auf die Druckfestigkeit von Ascheproben, welche ein Maß für den Fortschritt des

Sintervorgangs darstellt, zugeschrieben. Die ermittelten Festigkeitswerte stehen wiederum in engem Zusammenhang mit der Verdichtung von Ascherückständen, die bei der Bildung von Ablagerungen und Anbackungen an Wärmeübertragerflächen eine wesentliche Rolle spielt. Damit lässt sich das Problem des Foulings indirekt auf die Grenzflächenenergie der beteiligten Kohleschlacken zurückführen.

$$\frac{\text{Base}}{\text{Säure}} = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.6)$$

Die vorgestellten Beziehungen zur Charakterisierung von Kohleschlacken bedingen stets die Verfügbarkeit von Oberflächenspannungsdaten, welche in der Literatur allerdings nur in geringem Ausmaß zu finden sind. Häufig stammen die Messergebnisse zudem aus alten Quellen, sodass die verwendeten Messverfahren ohne den Einsatz moderner Computertechnik auskommen mussten. Dies äußert sich zum Teil in der ausschließlichen Veröffentlichung weniger Einzelmesswerte, die einen funktionalen Zusammenhang – zum Beispiel die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur – kaum erkennen lassen. Alle Literaturdaten scheinen sich außerdem auf die Untersuchung der Oberflächenenergie bei atmosphärischem Druck zu konzentrieren. Aufgrund der im Vergasungsreaktor herrschenden Bedingungen besteht also gerade an dieser Stelle Nachholbedarf, weshalb die vorliegende Arbeit Messungen in Druckatmosphären einbezieht.

In der Literatur finden sich bei Falcone [89, 90] Oberflächenspannungsmesswerte für vier verschiedene, amerikanische Kohleschlacken. Der Autor lagerte Ascheproben in einer inerten Gasatmosphäre aus und ermittelte die Grenzflächenenergie der resultierenden Schlacken mithilfe der Sessile Drop Methode. Dabei wurden Ergebnisse im breiten Intervall von 364 mN/m bis 1489 mN/m für den engen Temperaturbereich von 1225 °C bis 1285 °C gefunden. Als Probenunterlage kam Glaskohlenstoff zum Einsatz, der aufgrund seiner schlechten Benetzung durch die Schlacken als geeignet herausgestellt wurde.

Für sehr ähnliche Kohlen listet Schobert [232] die Messwerte von Miller und Kalmanovitch [152] auf, die geringe Schlackenoberflächenspannungen in oxidierenden Gasatmosphären, im Vergleich zu reduzierenden Bedingungen, nahelegen. Im Gegensatz dazu liefert Schobert allerdings auch Daten, die einen Anstieg der Grenzflächenenergie beim Wechsel von einer reduzierenden zu einer oxidierenden Umgebung belegen. Bezogen auf reduzierende Atmosphären wurden Ergebnisse von 377 mN/m bis 615 mN/m für Temperaturen von 1234 °C bis 1275 °C veröffentlicht.

Darüber hinaus ermittelte Raask [211] eine Oberflächenspannung von 320 mN/m für eine Kohleschlacke im Temperaturfenster von 1300 °C bis 1400 °C. Ein weiterer Datenpunkt findet sich in der Veröffentlichung von Mills und Rhine [156], die 430 mN/m für eine Vergaserschlacke bei einer Temperatur von 1350 °C ausweist. Ebenso wie Mills und Rhine setzten auch Nowok et al. [175, 177] Glaskohlenstoff als Substratmaterial in Sessile Drop Versuchen ein und fanden Oberflächenspannungen zwischen 190 mN/m und 960 mN/m für verschiedene Temperaturen und Gasatmosphären.

Die geringe Anzahl brauchbarer Literaturmesswerte für die Oberflächenspannung von Kohleschlacken legt eine Datenrecherche in anderen Fachdisziplinen nahe. Mit Blick auf die typische Zusammensetzung von Ascherückständen wecken dabei insbesondere metallurgische, zum Beispiel im Rahmen der Stahlerzeugung anfallende, Schlacken das Inter-

esse. In derartigen Prozessen spielt die Oberflächenspannung ebenfalls eine große Rolle, da sie unter anderem den Stoffaustausch über die Metall-Schlacke-Grenzfläche charakterisiert [278]. Die in diesem Wissenschaftsbereich in der Vergangenheit angestellten Untersuchungen äußern sich in der Publizierung umfangreicher, in Buchform erschienener Nachschlagewerke wie dem „Slag Atlas“ [278]. Daneben existieren ausgedehnte Übersichtsartikel wie die Veröffentlichung von Mills und Keene [155]. Derartiges Literaturmaterial liefert sowohl Phasendiagramme für Schlackesysteme als auch Daten zu Stoffgrößen wie Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte. Zudem werden häufig die Abhängigkeiten dieser Eigenschaften von Temperatur und Zusammensetzung diskutiert sowie Modelle für die Stoffdatenvorhersage angesprochen.

Den Charakteristika von Kohleschlacken ist es zu verdanken, dass die Wissenschaft der Gläser ebenfalls als Fachdisziplin für die Stoffdatenrecherche herangezogen werden kann. Typischerweise erstarren aufgeschmolzene Kohleaschen in glasiger Form, wodurch der Verwandtschaftsgrad zwischen den Materialien direkt offensichtlich wird. Ebenso erinnern die Fließcharakteristika flüssiger Kohleschlacken stark an das Verhalten von Gläsern. Auch der Vergleich von Oberflächenspannungsmesswerten fördert schnell die Gemeinsamkeiten der beiden Stoffgruppen zutage. Gegenüber den Arbeiten der Metallveredelungsindustrie weisen die glastechnologischen Untersuchungen einen deutlich größeren Umfang auf und sind durch eine Vielzahl sehr alter Publikationen gekennzeichnet, die einen Rückgriff auf detailliertes Methodenwissen ermöglichen. Wie in der metallurgischen Wissenschaft existieren ausgedehnte Übersichtsartikel mit ausführlichen Beschreibungen der Stoffgrößen sowie der zugehörigen Messverfahren (siehe zum Beispiel Washburn et al. [285]). Darüber hinaus kann jedoch zusätzlich auf ganze Stoffwertdatenbanken zugegriffen werden.

Eine derartige Datenbank wurde von der Firma ITC Software Development entwickelt und wird unter dem Namen „SciGlass“ kommerziell vertrieben [265]. Sie basiert auf dem „Handbook of Glass Data“ von Mazurin et al. [142] und stellt eine Sammlung veröffentlichter Messwerte zu Glassystemen dar. Neben den Stoffgrößen Viskosität und Oberflächenspannung werden recherchierte Messergebnisse für Dichte und Schmelztemperatur sowie optische Eigenschaften von Gläsern wiedergegeben. Zum Teil wurden die Daten durch Ablesen in publizierten Diagrammen gewonnen und in das Datenbanksystem eingepflegt, welches neben der direkten Eigenschaftssuche für bekannte Zusammensetzungen auch eine Funktion zur Ermittlung von möglichen Glaskompositionen mit gewünschten Charakteristika bietet. Für die vorliegende Arbeit wurde auf SciGlass in der Version 7.2 zurückgegriffen, das Messdaten für 321.316 Glaszusammensetzungen enthält sowie durch zahlreiche Modelle zur Eigenschaftsvorhersage ergänzt wird. Oberflächenspannungsinformationen sind in dieser Programmversion für 4.809 Gläser verfügbar, wobei neun verschiedene Prognosemethoden für diese Stoffeigenschaft implementiert sind. Die Vorhersagewerkzeuge nutzen dabei häufig den Datenbestand von SciGlass, um Inter- und Extrapolationen durchzuführen.

Als Grundlage für die Untersuchung synthetischer Systeme und zur Erfassung des Einflusses einzelner Schlackekomponenten auf die Oberflächenspannung, erfolgte eine umfangreiche Datenrecherche mithilfe von SciGlass. Um die Informationsmenge überschaubar zu halten, wurden maximal quaternäre Systeme aus den Komponenten Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , Na_2O und SiO_2 in die Datenbankabfragen einbezogen. Insgesamt konnten auf diese Weise 1.788 Oberflächenspannungsmesswerte für unterschiedliche Temperaturen und 488

verschiedene Glaszusammensetzungen gewonnen werden. Die entsprechenden Messwerte mit Angaben zu Temperatur, Zusammensetzung und originärer Fundstelle finden sich in Anhang A.2 dieser Arbeit. Ein Vergleich der in SciGlass gelisteten Literaturquellen für die betrachteten binären Systeme mit denjenigen im Slag Atlas machte deutlich, dass SciGlass als umfangreichere Datenquelle angesehen werden kann und die Informationen des metallurgischen Nachschlagewerks einschließt.

Obwohl SciGlass als größte Glaseigenschaftsdatenbank diskutiert wird, muss stets berücksichtigt werden, dass die zu den Messergebnissen gehörenden Versuchsbedingungen oft nur knapp dokumentiert sind. Meist werden zwar das verwendete Messverfahren und die Gasumgebung angesprochen, ein Vergleich dieser Parameter ist aufgrund der Masse an Daten und der Art der Katalogisierung jedoch nicht zu bewältigen. Vielmehr kann eine Analyse der insgesamt entnommenen Messergebnisse einen Eindruck davon vermitteln, welche Oberflächenspannungswerte für die recherchierten Gläser typisch sind³. Abbildung 2.5 zeigt in diesem Zusammenhang die Verteilung (Histogramm) von Grenzflächenspannung und Temperatur für die 1.788 Datenpunkte. Die Abszissen geben jeweils die Obergrenzen der zur Erstellung des Histogramms definierten Klassen wieder. Entsprechend Abbildung 2.5 bezieht sich der Großteil der Literaturmesswerte auf Temperaturen zwischen 1000 °C und 1600 °C. Oberflächenspannungen der betrachteten Gläser liegen überwiegend im Bereich von 200 mN/m bis 500 mN/m mit einem Mittelwert von 398 mN/m. Die aus den recherchierten Daten ermittelbare Durchschnittstemperatur der Messwerte liegt bei 1381 °C.

Ein detaillierteres Bild der aus SciGlass entnommenen Oberflächenspannungsdaten gewinnt man durch Eintragung der Messpunkte in Phasendiagramme der entsprechenden Systeme. Zwar werden durch diese Darstellungsform die gemessenen Grenzflächenspannungswerte nicht offensichtlich, die Lücken in den Datensätzen zeigen sich allerdings deutlich. Abbildung 2.6 gibt ein derartiges Phasendiagramm für das System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ wieder. Die Phasengrenzen wurden mithilfe der Thermochemie-Software FactSage [28, 98] berechnet und müssen aufgrund mangelnder Informationen als nicht durchgängig korrekt eingestuft werden. Dennoch wird schnell klar, dass bisher keine Oberflächenenergiedaten jenseits von 1500 °C existieren. Ebenso fehlen wegen der hohen Schmelztemperatur des SiO_2 auf der Na_2O -armen Seite brauchbare Messwerte. Die Hygroskopie des reinen Na_2O erschwert hingegen die Probenpräparation bei Massenanteilen nahe eins, was auf dieser Seite des Diagramms ebenfalls zu einem Mangel an Daten führt. Im Hinblick auf die Probenpräparation und die Auslegung der gegenwärtig eingesetzten Messapparatur muss das System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ als ausreichend untersucht eingestuft werden. Ein sehr ähnliches Bild zeichnet sich bei den übrigen, in Anhang A.2 aufgeführten, binären Zusammensetzungen ab. Weitere Vermessungen dieser Gläser machen wenig Sinn.

Im Gegensatz dazu weisen ternäre Glaszusammensetzungen grundsätzlich noch viele Lücken auf, in denen Oberflächenspannungsexperimente als sinnvoll zu erachten sind. Abbildung 2.7 zeigt anhand des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ allerdings ein Gegenbeispiel zu dieser These. Ähnlich wie bei der ternären Zusammensetzung aus SiO_2 , Na_2O und CaO

³Aus Anschaulichkeitsgründen sei hier auf die Oberflächenspannung von Wasser bei Raumtemperatur laut [277] verwiesen: 72,75 mN/m. Quecksilber weist bei gleichen Bedingungen eine Oberflächenenergie von 486,4 mN/m laut [197] auf.

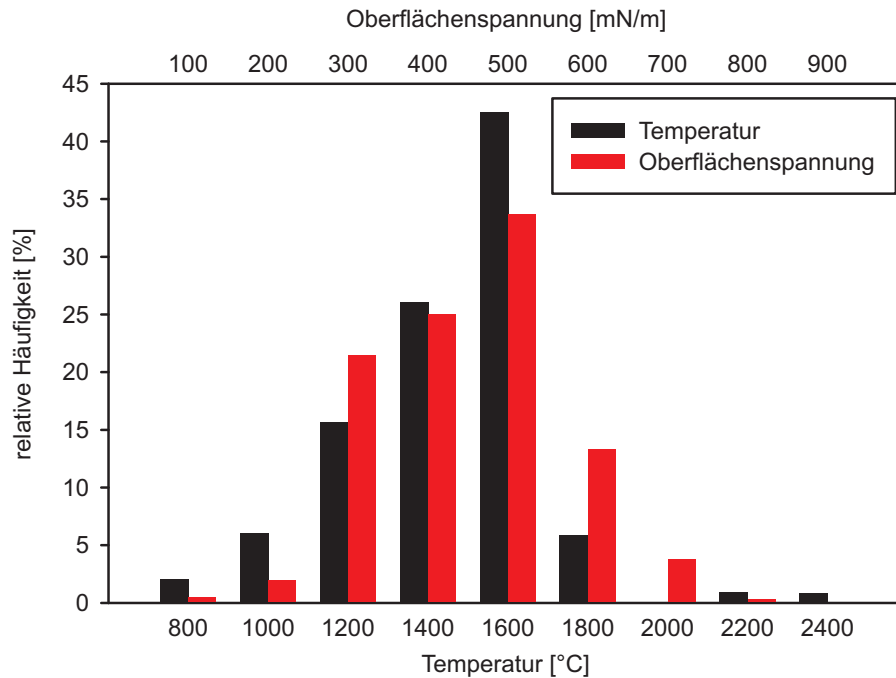


Abbildung 2.5: Verteilung der in SciGlass recherchierten Oberflächenspannungen und Temperaturen

sind hier außergewöhnlich viele Datenpunkte in SciGlass enthalten. Bei den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO}$ stellt sich die Situation mit Blick auf Anhang A.2 jedoch völlig anders dar.

Die Berechnung der Phasengrenzen in Abbildung 2.7 erfolgte für eine Temperatur von 1450 °C, wobei die Datenpunkte unabhängig von dieser Temperatur in das Diagramm eingetragen wurden. Aus diesem Grund können die Messwerte durchaus für eine flüssige Phase gelten, obwohl das Diagramm 2.7 keine solche Zusammensetzung ausweist. Bei Temperaturen jenseits von 1450 °C ist das Flüssigphasengebiet selbstverständlich größer. Derartige Bedingungen können mit der aktuellen Versuchsanlage jedoch kaum erreicht werden. Trotzdem sind ternäre Systeme aufgrund erhöhter Variationsmöglichkeiten bei der Auswahl der Glaszusammensetzung für Oberflächenspannungsuntersuchungen interessant.

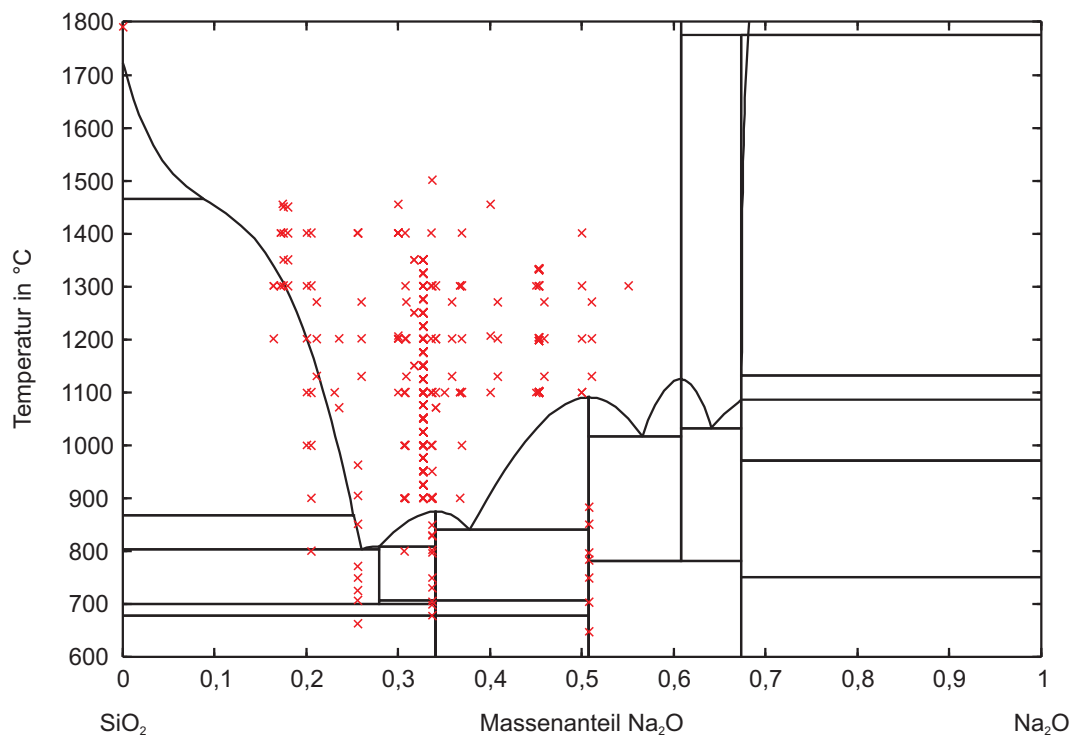


Abbildung 2.6: Phasendiagramm SiO_2 - Na_2O mit Datenpunkten aus SciGlass

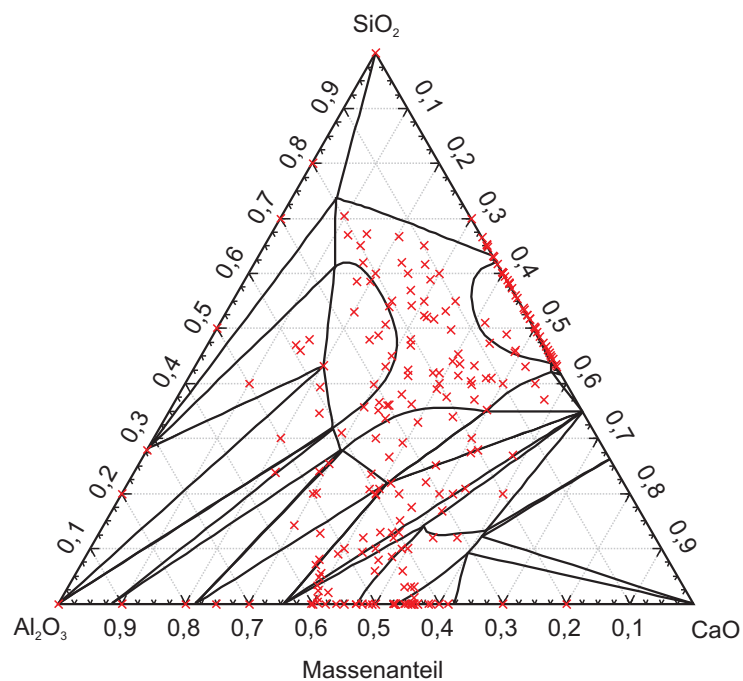


Abbildung 2.7: Phasendiagramm SiO_2 - Al_2O_3 - CaO mit Datenpunkten aus SciGlass

Noch mehr Modifikationspotenzial bei der Glaskomposition bieten quaternäre Systeme. Hier stößt die Visualisierung der vorhandenen Messdaten mittels Phasendiagrammen jedoch an ihre Grenzen, sodass eine Darstellung in Balkendiagrammform entsprechend Abbildung 2.8 gewählt wurde. Für das System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O}$ werden lediglich diejenigen sechs in SciGlass enthaltenen Zusammensetzungen aufgezeigt, für die Oberflächenspannungswerte in der Stoffdatenbank vorliegen. Informationen zum Flüssigphasenbereich des Systems lassen sich durch diese Darstellungsform nicht zum Ausdruck bringen. Die Nummerierung der Zusammensetzungen hat keine spezielle Bedeutung.

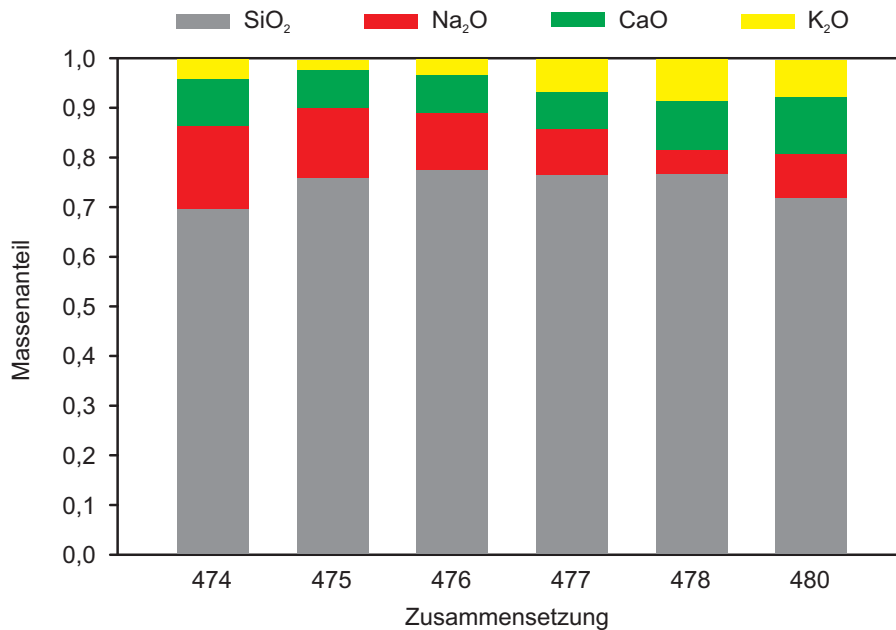


Abbildung 2.8: Zusammensetzungen des Systems $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O}$ aus SciGlass

Mit Blick auf Anhang A.2 liegen für andere Systeme aus vier Oxiden teilweise deutlich mehr Zusammensetzungen in SciGlass vor. In diesen findet sich aber – wie im Fall des SiO_2 in Abbildung 2.8 – häufig ein dominierender Bestandteil, der für die vorliegenden Betrachtungen eine untergeordnete Bedeutung hat, wieder. An dieser Stelle sei an den Ursprung von SciGlass in der Glasindustrie erinnert, der unvermeidbar bevorzugte Kompositionen mit sich bringt. Für Untersuchungen von kohleschlackeähnlichen Systemen bieten sich demnach umfangreiche Möglichkeiten, wobei vor allem die Hauptkomponenten von Kohleaschen, SiO_2 und Al_2O_3 , stets berücksichtigt werden sollten.

Die in der Literatur verfügbaren Messwerte für die Oberflächenspannung von Schlacken und Gläsern lassen sich durch ein Berechnungsmodell für diese Stoffgröße ergänzen. Mills und Rhine [156] veröffentlichten 1989 in einem Fachaufsatz zu den Eigenschaften von Schlacken aus Kohlevergasungsanlagen eine derartige Prognosevorschrift, die auf eine frühere Publikation von Mills [153] zurückgeht. Die Autoren sagen die Oberflächenspannung anhand der oxidischen Zusammensetzung der Kohleasche, welche in Form von Stoffmengenanteilen x_i gegeben sein muss, voraus. Entsprechend Gleichung (2.7) werden

die Stoffmengenanteile mit einer partiellen, molaren Oberflächenenergie σ_i multipliziert, sodass die Summe über diese Ausdrücke den gesuchten Stoffeigenschaftswert darstellt. Sowohl die x_i als auch die σ_i werden in diesem Modell als temperaturunabhängig betrachtet. Für den resultierenden Oberflächenspannungswert σ geben die Autoren jedoch einen konstanten Temperaturgradienten an. Sie unterstellen eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur und nennen für den Gradienten einen Wert von $-0,15 \text{ mN/mK}$.

$$\sigma = \sum (x_i \cdot \sigma_i) \quad (2.7)$$

Bei den partiellen, molaren Oberflächenspannungen unterscheiden Mills und Rhine zwischen oberflächenaktiven und nicht oberflächenaktiven Oxiden. Während oberflächenaktive Substanzen in Abhängigkeit ihrer Menge positiv oder negativ auf die Grenzflächenenergie der Schlacke Einfluss nehmen, wirken sich nicht oberflächenaktive Bestandteile ausschließlich positiv proportional zu ihrem Stoffmengenanteil auf die Materialeigenschaft aus. Die von den Autoren angegebenen σ_i für die letztgenannte Gruppe finden sich in Tabelle 2.1. Hierbei ist zu beachten, dass die Zahlenwerte lediglich für eine Temperatur von 1470°C gültig sind.

Tabelle 2.1: Partielle, molare Oberflächenspannungen nicht oberflächenaktiver Oxide bei 1470°C aus [156]

Oxid	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	TiO ₂
σ_i [mN/m]	260	625	655	635	645	645	350

Für oberflächenaktive Aschekomponenten werden in [156] Gleichungen angegeben, die direkt das Produkt $x_i \cdot \sigma_i$ als Funktion der Stoffmenge x_i liefern. Die entsprechenden Zusammenhänge sind in Abbildung 2.9 graphisch aufgetragen und lassen die angesprochenen, positiven sowie negativen Auswirkungen auf die Gesamtoberflächenspannung erkennen. Bis zum Nulldurchgang der einzelnen Kurven wird die Grenzflächenenergie des Gesamtsystems durch die Substanzen abgesenkt, bevor bei höheren Gehalten eine Steigerung der Stoffgröße eintritt. Abhängig von einem individuellen Grenzwert verlaufen die Kurven zunächst parabelförmig und gehen schließlich in einen linearen Ast über. Die funktionalen Beziehungen für die Oxide Na₂O und K₂O sind bis zu dieser Sprungstelle bei $x = 0,115$ völlig identisch. Bei dem genannten Stoffmengenanteil tritt eine Unstetigkeit in der Grafik auf, die zum Beispiel bei S oder Cr₂O₃ nicht deutlich zu erkennen ist. Stoffmengenanteile nahe $x = 0,115$ führen somit zu einer deutlichen Oberflächenspannungsreduzierung durch die beiden Alkalioxide. Abgesehen von diesen Oxiden wird vor allem dem dreiwertigen Eisen ein die Grenzflächenenergie stark mindernder Einfluss zugeschrieben. Auffällig ist außerdem, dass das Element Schwefel (einziges Nicht-Oxid) ebenfalls in oberflächenaktiver Art und Weise wirksam wird. Ähnlich wie die Daten für nicht-oberflächenaktive Substanzen gilt Abbildung 2.9 ausschließlich für eine Temperatur von 1450°C . Die damit verbundene, geringe Abweichung zur Gültigkeit von Tabelle 2.1 sollte bei der Auswertung der Gleichung (2.7) jedoch keine Bedeutung haben.

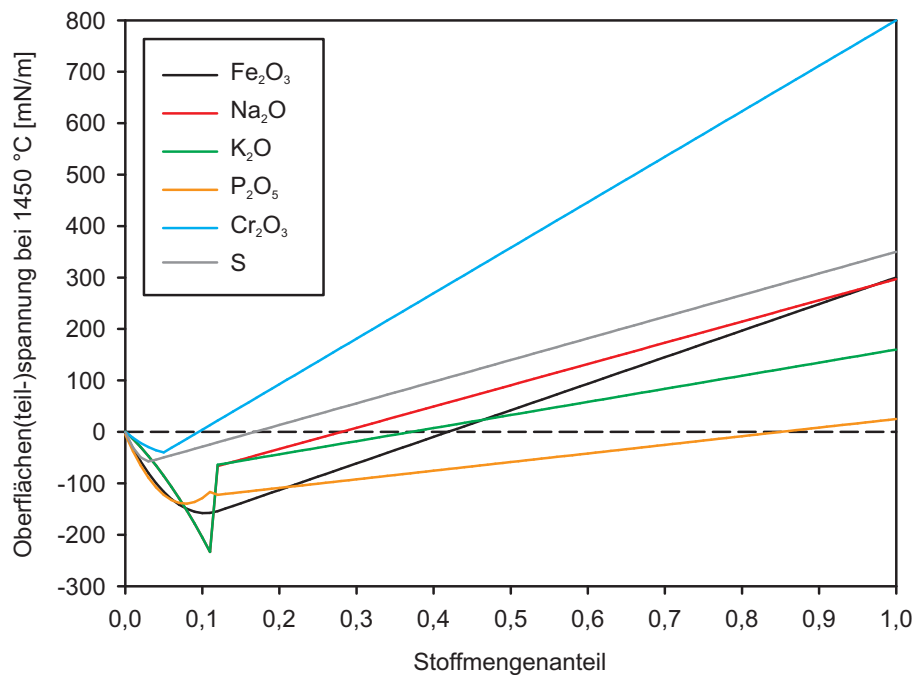


Abbildung 2.9: Einflüsse oberflächenaktiver Substanzen auf die Oberflächenspannung bei 1450 °C entsprechend [156]

Neben dem von Mills und Rhine vorgeschlagenen, additiven Modell zur Oberflächenspannungsberechnung ist ein auf neuronalen Netzen basierender Ansatz zur Stoffgrößenvorhersage denkbar. Im weitesten Sinne handelt es sich bei dieser Methodik um eine Form der Datenanpassung mit anschließender Inter- sowie Extrapolation. Als Eingangsdaten werden möglichst viele Messwerte benutzt, die zum Beispiel durch Datensätze der Struktur Oberflächenspannung-Temperatur-Zusammensetzung gegeben sein können. In Anlehnung an die Funktionsweise des menschlichen Gehirns werden mathematische Funktionen definiert, die in Abhängigkeit von (gewichteten) Eingangswerten und einem Schwellwert ein Ausgangsdatum erzeugen. Es resultiert eine Struktur (ein Netzwerk) aus Eingabeschicht, Mittelschicht und Ausgabeschicht, in der zu gegebenen Informationen wie Zusammensetzung und Temperatur eine gemessene Oberflächenspannung angenähert wird. Die Anpassungsprozedur wird als „Lernprozess“ bezeichnet und verläuft iterativ. Das heißt, es werden die Abweichungen zwischen berechnetem Wert und Messergebnis gebildet und als Maß für die Korrektur der Gewichtungsfaktoren und der Schwellwerte an die vorgelagerten Schichten zurückgegeben („back-propagation“). Der Abbruch des Lernprozesses erfolgt nach verschiedenen Kriterien. Beispielsweise kann eine maximale Anzahl an Iterationen oder eine zu unterschreitende Fehlergrenze vorgegeben sein. Schließlich repräsentieren die konvergierten Gewichtungsfaktoren die Abhängigkeiten innerhalb des Netzwerks und bilden somit die Einflüsse der Zusammensetzung sowie der Temperatur auf die Oberflächenspannung ab.

Hanao et al. [99] validierten die vorgestellte Methode erfolgreich bei der Vorhersage

von Viskositäten, während Nakamoto et al. [166] unter Einbeziehung der im Slag Atlas gesammelten Messwerte ein neuronales Netzwerk zur Prognose von Oberflächenspannungen generierten. Der letztgenannten Autorengruppe gelang eine hochpräzise Annäherung an die Literaturdaten, sodass Iso-Oberflächenspannungslinien für ternäre Silikatschmelzen berechnet werden konnten. Trotz des Erfolgs der Vorgehensweise sei erneut auf den rein mathematischen Charakter der neuronalen Netze hingewiesen. Es handelt sich hierbei *nicht* um die Nachbildung physikalischer Zusammenhänge, welche die Größe der Oberflächenspannung einer Substanz grundlegend erklären könnten, sondern um einen (leistungsstarken) Anpassungsmechanismus.

Grundlegend physikalischer Natur ist allerdings die Einteilung von Schlackebestandteilen in Netzwerkwandler, Netzbildner (Glasbildner) und Intermediate. Je nach vorhandener Menge und Einordnung einzelner Komponenten in die vorgenannten Gruppen ergeben sich Veränderungen der Silikatstruktur (des Silikatnetzwerks) der Schlacke, mit denen Auswirkungen auf das Schmelzverhalten, die Fließeigenschaften und auch die Oberflächenspannung einhergehen. Shartsis und Capps [241] ordnen die Oxide SiO_2 , B_2O_3 sowie P_2O_5 den Netzbildnern zu und unterstellen netzwerkumwandelnde Eigenschaften für Na_2O , K_2O , CaO sowie BaO . Al_2O_3 nimmt die Rolle eines Zwischenprodukts ein. In Bezug auf Kohleaschen weisen Nowok et al. [175] den Netzwerkwandlern eine die Oberflächenspannung reduzierende Wirkung zu. Diese Feststellung zusammen mit der erwähnten Unterteilung der Schlackekomponenten deckt sich mit den Aussagen von Abbildung 2.9, entsprechend der die Oxide Na_2O und K_2O eine Oberflächenspannungsreduktion hervorrufen, sofern sie in kleinen Mengen zur Komposition beitragen. Uneinigkeit scheint hingegen bezüglich des P_2O_5 zu herrschen, das Mills und Rhine überwiegend für eine Grenzflächenenergieminderung verantwortlich machen, während Shartsis und Capps von einem netzbildenden Verhalten dieses Oxids ausgehen.

2.4 Sessile Drop Methode

Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten können mittels einer Vielzahl an Methoden gemessen werden, von denen die meisten einen Kontakt zwischen zu untersuchender Flüssigkeit und Messapparatur erfordern. Derartige Verfahren sind zum Beispiel unter den Stichworten „Maximum Bubble Pressure“, „DuNouy Ring“, „Wilhelmy Platte“ oder „kapillare Steighöhe“ in der Literatur zu finden. Gerade für Experimente bei Raumtemperatur sind diese Herangehensweisen detailliert erklärt und werden häufig in allen Feldern der Wissenschaft eingesetzt [3, 27, 46, 88, 94, 100, 139, 165, 218, 220]. Sind jedoch Oberflächenspannungsmessungen bei erhöhten Temperaturen durchzuführen, gewinnen solche Techniken an Bedeutung, die einen Kontakt zwischen Flüssigkeit und Messvorrichtung vermeiden. Auf diese Art und Weise wird die Zahl der Materialien, die hohen thermischen Belastungen widerstehen müssen, deutlich reduziert [52].

Ein derartiges Verfahren wird als „Sessile Drop Methode“ bezeichnet und nutzt direkt die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Young-Laplace-Gleichung (2.3) (Seite 13) zur Oberflächenspannungsbestimmung aus. Aufgrund der Tatsache, dass Flüssigkeiten im Idealfall (zum Beispiel in Schwerelosigkeit) eine energieminimale Kugelform annehmen, stellt sich bei Wirkung der Schwerkraft eine wohldefinierte Tropfenform ein, sofern eine Flüssigkeits-

menge mit einem Substratmaterial in Kontakt gebracht wird (sitzender Tropfen). Dieser Zusammenhang lässt sich verwenden, um von der Kontur des Tropfens, welche durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben wird, auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu schließen. Anstatt mithilfe von Gleichung (2.3) das Aussehen der Flüssigkeitsoberfläche bei bekannter Oberflächenspannung zu bestimmen, wird folglich der umgekehrte Weg beschritten. Die gleiche Vorgehensweise ist bei einem (an einer Dosiernadel oder einem Kapillarröhrchen) hängenden Tropfen realisierbar, in diesem Fall spricht man von „Pendant Drop Methode“. Kernidee beider Verfahren ist somit die Anpassung der allgemeingültigen Young-Laplace-Gleichung an ein spezielles, beobachtetes Tropfenprofil.

Die „Beobachtung“ des Tropfenprofils geschieht in der Praxis durch Aufnahme von Fotos eines Flüssigkeitstropfens. Anhand dieser Bilder können zweidimensionale Koordinaten der Tropfenoberfläche bestimmt und zur Anpassung der Young-Laplace-Gleichung genutzt werden. Zu Beginn des Einsatzes der Sessile Drop Methode verzichtete man allerdings auf die Erstellung echter Fotos und zeichnete stattdessen die Konturlinie von Hand auf Millimeterpapier, wobei ein spezielles Mikroskop für die notwendige Vergrößerung sorgte. Die frühe, manuelle Auswertung der Bilder oder Konturen beschränkte sich außerdem auf wenige Konturkoordinaten. Mithilfe dieser Punkte und geeigneter Tabellenwerke ließ sich schließlich die Oberflächenspannung der interessierenden Flüssigkeit ermitteln.

Die Grundlage für diese (manuelle) Vorgehensweise stellt ein Buch von Bashforth und Adams [30] aus dem Jahr 1883 dar, in dem zahlreiche Tropfenprofile tabelliert sind. Mangels Computertechnik waren die Autoren darauf angewiesen, die Young-Laplace-Gleichung (2.3) von Hand zu lösen. Hierbei ist zunächst nicht einsichtig, warum die Berechnung von Tropfenprofilen aus dieser Gleichung ein größeres Problem darstellen sollte. Folgt man jedoch der üblichen Annahme eines rotationssymmetrischen Tropfenprofils und berücksichtigt einige Zusammenhänge der Differenzialgeometrie, gelangt man zu Gleichung (2.8), welche die ursprüngliche Young-Laplace-Gleichung in den kartesischen Koordinaten x und z wiedergibt. R_S bezieht sich auf den Radius des Tropfens im Scheitelpunkt, der aufgrund des Zusammenfallens von R_1 und R_2 im Fall der Rotationssymmetrie zustande kommt. Für eine detaillierte Herleitung dieser analytisch nicht lösbaren Differenzialgleichung zweiter Ordnung sei hier auf [144] verwiesen. Auch wenn die Gleichung nach wie vor nicht geschlossen lösbar ist, bringt doch der Einsatz von Computertechnik einen erheblichen Geschwindigkeitsvorteil beim numerischen Lösen der Funktion mit sich. Im Gegensatz zu den langwierigen Arbeiten von Bashforth und Adams können moderne Prozessoren mehrere Tausend Lösungskurven zur Young-Laplace-Gleichung in kürzester Zeit generieren.

$$\frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{1}{x} \cdot \frac{dz}{dx}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\Delta p}{\sigma} = c \cdot z + \frac{2}{R_S} \quad (2.8)$$

Wie auch vorliegend in Gleichung (2.8) realisiert, wird aus Gründen der besseren, mathematischen Handhabbarkeit häufig die Kapillarkonstante c zur Formulierung der Young-Laplace-Gleichung verwendet. Bei der numerischen Integration muss auf diese Weise nur ein Parameter berücksichtigt werden, der die Stoffeigenschaften Dichte und Oberflächenspannung in sich vereint. Die Kapillarkonstante ist entsprechend Gleichung 2.9 definiert und besitzt die Einheit $1/m^2$.

$$c = \frac{\Delta\rho \cdot g}{\sigma} \quad (2.9)$$

Im Gegensatz zur dimensionsbehafteten Kapillarkonstante griffen Bashforth und Adams auf den dimensionslosen Shape-Parameter⁴ nach Gleichung (2.10) zur Ordnung ihres Tabellenwerks zurück. Die Dimensionslosigkeit von β erkaufte man sich allerdings durch Einbeziehung des Tropfenscheitelradius, der nun zur Oberflächenspannungsberechnung bekannt sein muss. Unabhängig von der verwendeten Maßzahl ist die Kenntnis der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen zu untersuchender Flüssigkeit und umgebender Gasphase zwingend erforderlich.

$$\beta = \frac{R_S^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{\sigma} \quad (2.10)$$

Zwar findet sich die Shape-Parameter Formulierung immer wieder in Kombination mit der Sessile Drop Methode, gebräuchlicher ist jedoch die Verwendung der Kapillarkonstante zusammen mit der Ursprungsgleichung (2.3) (Seite 13). Dies führt auf den Ausdruck (2.11), der als vereinfachte Darstellung von Gleichung (2.8) verstanden werden kann, da er nicht auf kartesischen Koordinaten basiert. Die Präsenz von R_S in der Funktion weist darauf hin, dass für den zu vermessenden Tropfen Achsensymmetrie angenommen wurde. Die Unterstellung der Symmetrie ist eine wesentliche Annahme der Sessile Drop Methode, welche die Oberflächenspannungsberechnung mittels zweidimensionaler Bilder überhaupt erst ermöglicht und dem Verfahren den zusätzlichen Namen „Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)“ eingebracht hat. Im Gegensatz zum weiter gefassten Begriff „Sessile Drop Methode“ wird hiermit vornehmlich auf die mathematische Problematik des Anpassens der Young-Laplace-Gleichung an ein gegebenes Tropfenprofil abgestellt.

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = c \cdot z + \frac{2}{R_S} = \frac{\Delta p}{\sigma} \quad (2.11)$$

Verglichen mit den Arbeiten von Bashforth und Adams hatten es Hartland und Hartley [101] im Jahr 1976 sehr leicht, als sie die Young-Laplace-Gleichung erneut numerisch lösten und ein weiteres Tabellenwerk zur Oberflächenspannungsermittlung herausgaben. Die Autoren griffen auf Computerprogramme in der Programmiersprache Fortran zurück (Quellcodes im Buch abgedruckt), die mittels Runge-Kutta-Verfahren eine approximative Lösung der genannten Differenzialgleichung zweiter Ordnung fanden. Sie legten mit ihrer Arbeit einen der Grundsteine für die heutige Vorgehensweise beim Sessile Drop Verfahren, die in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist. Ebenso veröffentlichten Maze und Burnet [140, 141] einen Fortran-Code zur Berechnung der Grenzflächenenergie aus

⁴Dieser Shape-Parameter darf keinesfalls mit dem von Hoorfar und Neumann in [108] eingeführten „shape parameter“ verwechselt werden, der ein quantitatives Maß für die Abweichung einer Tropfenform von der Kugelgeometrie repräsentiert.

Profilkoordinaten⁵, während Hansen [100] die Grundlagen für einen automatisierten, computergestützten Messablauf erläutert. Eine aktuelle Beschreibung der Messmethodik findet sich außerdem in dem Übersichtsartikel [108] von Hoorfar und Neumann. Mit Blick auf die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen wird gegenwärtig dem Team um die Autoren Hoorfar und Neumann die umfassendste Expertise auf dem Gebiet der Axisymmetric Drop Shape Analysis beigemessen.

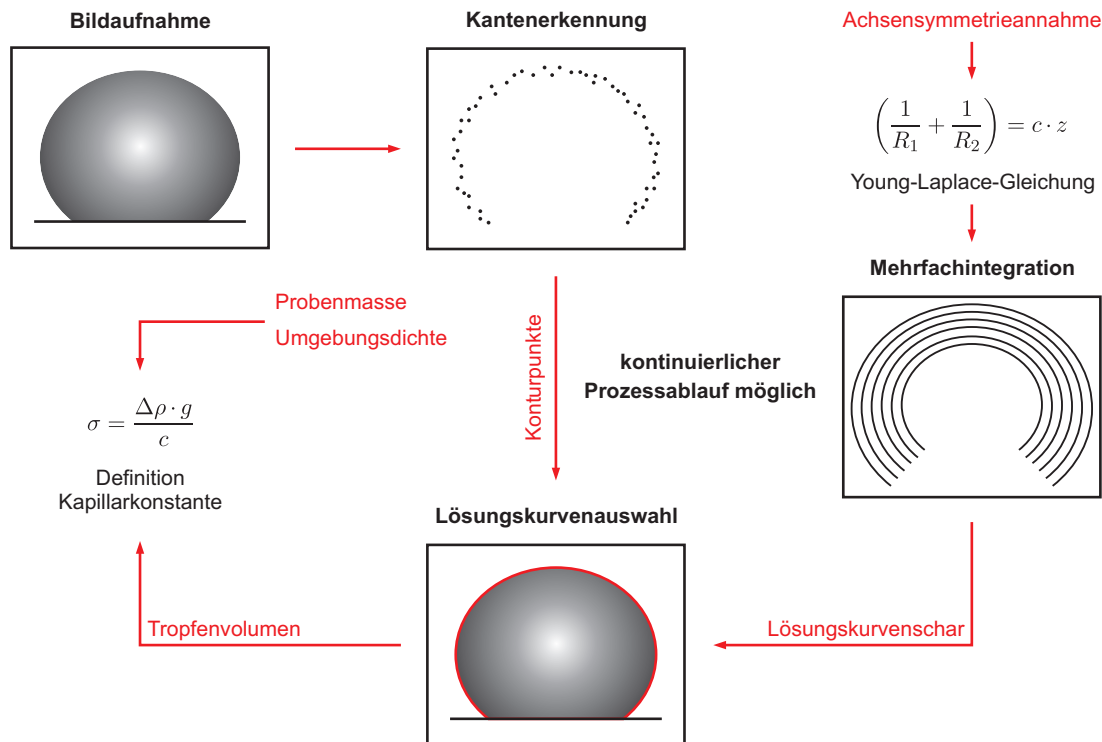


Abbildung 2.10: Vorgehensweise bei der Durchführung von Sessile Drop Messungen

Entsprechend Abbildung 2.10 besteht der erste Schritt bei der Durchführung von Sessile Drop Versuchen in der Aufnahme von Tropfenbildern. Der Tropfen wird, sofern es sich um Messungen bei Raumtemperatur handelt, häufig mittels hochpräziser Dosiernadeln erzeugt, sodass das Tropfenvolumen vor der Bildaufnahme schon bekannt ist. Bei der Schemazeichnung könnte es sich beispielsweise um einen Wassertropfen auf einem Graphitsubstrat handeln.

Mit der Art der Darstellung in Abbildung 2.10 wird bereits darauf hingewiesen, dass zur Durchführung präziser Oberflächenspannungsmessungen nach der Sessile Drop Methode große, aufrechte Tropfen (Kontaktwinkel $\Theta > 90^\circ$) zwingend erforderlich sind. Derartige Tropfen werden auch als gut deformiert („well-deformed“) in der Literatur bezeichnet [107, 108, 114, 137, 267]. Ursächlich für diese Einschränkung ist der Einfluss der Ober-

⁵Die manuelle Tätigkeit beschränkte sich somit auf das Ablesen von Koordinaten in Tropfenfotos, da digitale Bildverarbeitung nicht verfügbar war. Die Young-Laplace-Gleichung konnte allerdings mittels erster entsprechender Programme an diese Konturpunkte angepasst werden.

flächenspannung auf die Tropfenkontur. Relativ ausgeprägte Veränderungen im Wert der Grenzflächenenergie führen entsprechend der Young-Laplace-Gleichung zu nur geringfügig veränderten Tropfenprofilen. Der Effekt tritt umso stärker hervor, je mehr sich die Tropfenkontur einem Kreissegment annähert, was bei flachen Tropfen der Fall ist. In gleichem Maß würden sich hohe Ungenauigkeiten bei der Oberflächenspannungsberechnung ergeben, falls beispielsweise nur das obere Drittel des Tropfenprofils in Abbildung 2.10 bei der numerischen Analyse Berücksichtigung finden würde (horizontaler Schnitt durch die Tropfenkontur). Dies wird in [108] anhand eines Pendant Drops anschaulich gezeigt. Jimbo und Cramb [114] greifen die Problematik für Sessile Drops auf und berechnen Young-Laplace-Profile für unterschiedliche Grenzflächenenergien unter ansonsten gleichen Bedingungen. Die Bilder in dieser Publikation zeigen deutlich, dass selbst Differenzen von 400 mN/m die theoretischen Konturen flacher Tropfen so gut wie gar nicht modifizieren. Laut Hoorfar und Neumann [108] wird die Problematik durch numerische Instabilitäten im Rahmen der Profilanpassung zusätzlich erschwert. Codeverbesserungen schafften an dieser Stelle zwar eine gewisse Abhilfe, dennoch kommt bei der Berechnung von σ aus einem Foto der Tropfenform nach wie vor eine enorme Bedeutung zu.

Nach der Aufnahme eines Fotos muss laut Abbildung 2.10 die Erkennung der Tropfenkontur im Bild erfolgen. An dieser Stelle wird die Kopplung der Sessile Drop Methode an die digitale Bildverarbeitung offensichtlich, da erst der Rückgriff auf Verfahren und Algorithmen dieser Wissenschaft die Extraktion des Tropfenprofils ermöglicht. Üblicherweise werden Tropfenbilder im Graustufenformat mit einer Informationsmenge von 8 Bit pro Pixel aufgezeichnet. Die Kantenerkennung erfolgt bei diesen Bildern im Wesentlichen durch Untersuchung der Gradienten der Pixelwerte. Gebräuchliche Kantenextraktionsmethoden finden sich unter den Stichworten „Canny-Filter“ und „Sobel-Operator“ in der Literatur [113]. Wie in Abbildung 2.10 angedeutet, gelingt meist keine perfekte Extraktion der Kontur, vielmehr ist die gefundene Kante über eine Breite von mehreren Pixeln verstreut. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Aufzeichnung unscharfer Bilder.

Außer zur Konturerkennung werden Computeralgorithmen im Rahmen der Sessile Drop Methode auch benötigt, um die unter der Annahme eines achsensymmetrischen Tropfens umgeformte Young-Laplace-Gleichung numerisch zu integrieren. Dieser Prozessschritt ist im rechten Teil der Abbildung 2.10 angedeutet und kann prinzipiell parallel zur Kantenerkennung erfolgen. Allerdings benötigt der zugehörige Iterationsprozess grobe Startwerte für die zielgerichtete Mehrfachintegration. Diese können zum Beispiel aus einer ersten Analyse des Tropfenfotos stammen oder in Form einer ungefähren Oberflächenspannung sowie eines ungefähren Scheitelkrümmungsradius vom Benutzer vorgegeben werden. Mithilfe dieser Informationen wird schließlich eine Schar von Lösungskurven der Young-Laplace-Beziehung generiert, wobei sich die Formulierung (2.8) der Gleichung aufgrund der kartesischen Struktur der Bildpixel am besten eignet.

Anschließend muss aus der erzeugten, mit c parametrisierten Lösungskurvenschar derjenige funktionale Zusammenhang ausgewählt werden, der die Menge an gefundenen Kantenpixeln am besten repräsentiert. Hier zeigt sich ein Optimierungsproblem innerhalb der Sessile Drop Methode, da die Summe der Abstandsquadrate zwischen theoretischem Profil und extrahierten Konturpunkten zu minimieren ist. Bei diesem Prozessschritt muss wie bei der Mehrfachintegration auf Ansätze der numerischen Mathematik zurückgegriffen werden, die sich beispielsweise in Form der Newton-Raphson-Methode oder des

Levenberg-Marquardt-Algorithmus wiederfinden lassen [108]. Die Suche nach einer optimalen Lösungskurve beschränkt sich allerdings nicht auf die Auswahl einer Kapillarkonstante. Vielmehr müssen auch die Koordinaten des Tropfenscheitelpunkts, der zugehörige Krümmungsradius sowie eine eventuelle Verkipfung des Substrats (und damit des Tropfens) in den Anpassungsprozess einbezogen werden. Hierdurch ergibt sich ein komplexes mathematisches Problem, dessen Lösung als Kernaufgabe der Sessile Drop Algorithmen angesehen werden kann.

Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, ist nach Abschluss der Lösungskurvenauswahl nicht nur die Kapillarkonstante des Flüssigkeitstropfens bekannt. Die Annahme der Rotationssymmetrie erlaubt eine weitere Integration der Lösungskurve, die das Volumen der Flüssigkeitsmenge zum Ergebnis hat. Für den Fall, dass der Sessile Drop nicht mithilfe einer Dosiernadel erzeugt wurde, kann dieser Rauminhalt bei der Berechnung der Flüssigkeitsdichte zum Einsatz kommen, sofern die Probenmasse separat ermittelt wird. Der Dichtewert ist schließlich erforderlich, um die gesuchte Oberflächenspannung aus der Definition der Kapillarkonstante zu bestimmen⁶. Selbstverständlich kann auf die Messung der Flüssigkeitsdichte im Rahmen eines Sessile Drop Experiments auch gänzlich verzichtet werden, falls Dichteinformationen aus anderen Quellen bekannt sind und im letzten Analyseschritt genutzt werden können. Je nach gewünschter Messgenauigkeit sowie den Größenordnungen von Flüssigkeits- und Umgebungsdichte lässt sich die Gasatmosphäre aus Gründen der einfacheren Auswertung vernachlässigen.

Abgesehen von der Möglichkeit, Dichte- und Oberflächenspannungsmessungen mittels der Sessile Drop Methode zu erledigen, liefert das Verfahren als Nebenprodukt stets den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat. Dieser Winkel kann aus dem Gradienten der Young-Laplace-Lösungskurve im Kontaktpunkt mit der Unterlage hergeleitet werden. Zur bloßen Messung von Randwinkeln sollte das Sessile Drop Verfahren in der vorgestellten Variante allerdings keine Verwendung finden. Der Grund hierfür ist, dass zur Grenzflächenenergiebestimmung ein globales, rechenintensives Tropfenmodell (in Form der Young-Laplace-Gleichung) benötigt wird. Kontaktwinkel können jedoch schon aus einfachen, lokalen Modellen in den beiden Auflagepunkten des Tropfens (Anpassung eines Kreis-, Ellipsen- oder Polynomsegments) resultieren.

Unabhängig von der Wahl der zu messenden Größe kann der Ablauf eines Sessile Drop Experiments grundsätzlich kontinuierlich erfolgen. Mithilfe geeigneter Hard- und Software können folglich Oberflächenspannungen direkt beim Betrachten eines Flüssigkeitstropfens abgeleitet werden, was einen erheblichen Geschwindigkeitsvorteil darstellt. Die Anpassung der Young-Laplace-Gleichung an das fotografierte Tropfenprofil durch einen Computeralgorithmus limitiert hierbei die Zahl der Messpunkte pro Zeiteinheit. Je nach eingesetzter Software kann mit zwei bis drei analysierten Bildern pro Minute gerechnet werden.

Die zur Vermessung von Flüssigkeitsoberflächenspannungen bei Raumtemperatur notwendige Hardware wird in der Literatur detailliert beschrieben [53,54,107,171,298]. Ebenso wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl an entsprechenden Bildanalyse- und Anpassungsalgorithmen entwickelt, die für die Präzision des Verfahrens ausschlaggebend sind. Diese Programme haben mittlerweile einen hohen technischen Standard erreicht und werden

⁶Alternativ zur Kapillarkonstante c kann bei der Vorgehensweise nach Abbildung 2.10 auch der Shape-Parameter Verwendung finden.

vielfach in Fachaufsätzen diskutiert [47–49, 70, 108, 140, 141, 258, 260]. Allerdings existieren nach gegenwärtigem Wissensstand keine Veröffentlichungen anderer Autoren, in denen Sessile Drop Versuchsanlagen für Messungen jenseits von 1000 °C bei erhöhten Drücken umfassend vorgestellt werden.

Der typische Versuchsaufbau zusammen mit Axisymmetric Drop Shape Analysis wird zwar für Temperaturen bis 70 °C benutzt [103], Wärmestrahlung beispielsweise stellt jedoch erst bei weitaus höheren Temperaturen eine Herausforderung dar. In diesem Zusammenhang muss die Frage nach dem Einsatz geeigneter optischer Filter beantwortet sowie der Nutzen einer (bei Raumtemperaturversuchen üblichen) Hintergrundbeleuchtung des Tropfens diskutiert werden. Dosiersysteme (Spritzen) zur Tropfenerzeugung lassen sich bei derartig hohen Temperaturen nicht mehr einsetzen, während für die Montage des Substratmaterials in einem Hochtemperaturofen eine brauchbare Lösung zu finden ist. Steht schließlich die Ermittlung von Oberflächenspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vordergrund, kann auf die Aufzeichnung dieser zusätzlichen Messgröße nicht verzichtet werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Schmelztemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen oberhalb von 1000 °C liegen, gibt Abschnitt 3.1.1 auf diese und weitere Fragen zugeschnittene Antworten.

Trotz der in der Literatur unbeantworteten Fragen zur Sessile Drop Methode wird sie beispielsweise von Vaisburd und Brandon [275] als geeignet zur Vermessung von Oxidsystemen (Schlacken, Gläser) herausgestellt. Oberflächenspannungsbestimmungen sind laut den Autoren mit einem relativen Messfehler zwischen 2 % und 5 % durchführbar. Im konkreten Fall der Kohleschlacken wurde das Verfahren außerdem von einigen anderen Forschern [89, 90, 152, 156, 175, 177, 211] zur Grenzflächenenergiemessung in der Vergangenheit eingesetzt. Allerdings stammt die jüngste dieser Publikationen aus dem Jahr 1995, was den Mangel an aktueller Literatur in diesem Fachgebiet aufzeigt. Darüber hinaus begnügen sich die Autoren stets mit dem bloßen Verweis auf die Sessile Drop Methode als verwendetes Verfahren und verschweigen häufig Details zum Aufbau sowie zur gegebenenfalls benutzten Software. Der frühere, erfolgreiche Rückgriff auf die Technik und die Vorteile der berührungslosen Messung machen die Sessile Drop Methode dennoch zum Messprinzip der Wahl im Rahmen dieser Arbeit.

2.5 Maximum Bubble Pressure Methode

Zur Erweiterung des Ergebnishorizonts bestand im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit, Oberflächenspannungsmessungen nach der Maximum Bubble Pressure Methode an der Universität Osaka in Japan durchzuführen. Das dortige Institut verfügt über einen entsprechenden Versuchsaufbau und hat sein Know-how bei der Vermessung von Glas- und Salzschnmelzen gesammelt [268]. Zur Verbesserung der Kooperation zwischen Japan und Deutschland im Hinblick auf Oberflächenwissenschaften erfolgte daher die Untersuchung von Kohleschlacken in der ausländischen Maximum Bubble Pressure Anlage. In Bezug auf die zu vermessenden Substanzen stellte dieses Vorgehen für die japanischen Kollegen Neuland dar. Ebenso konnte in der Fachliteratur bislang kein Hinweis darauf gefunden werden, dass das Maximum Bubble Pressure Verfahren in der Vergangenheit überhaupt an Kohleschlacken erprobt wurde. Folglich stand neben einem Vergleich der Ergebnis-

se aus zwei grundsätzlich unterschiedlichen Messverfahren auch die Eignungsprüfung von Maximum Bubble Pressure – was schmelzflüssige Kohlerückstände angeht – bei den Auslandstätigkeiten im Vordergrund. Auf diese Weise ergab sich schließlich die Möglichkeit, Sessile Drop und Maximum Bubble Pressure Methode intensiv gegeneinander abzuwägen. Die entsprechenden Resultate finden sich in Abschnitt 5.2 dieser Arbeit.

Wie zu Beginn von Unterkapitel 2.4 angedeutet, handelt es sich bei der Maximum Bubble Pressure Methode um ein Oberflächenspannungsmessverfahren, bei dem die relevante Flüssigkeit mit dem Messinstrument in Kontakt gebracht werden muss. Grundidee ist, durch das Erzeugen von Gasblasen innerhalb eines Flüssigkeitsvolumens auf die Grenzflächenenergie zu schließen. Der dabei auftretende Gasdruck stellt eine der Oberflächenspannung entgegengerichtete Kraft dar (Schaffung neuer Oberfläche durch Blasenwachstum), sodass durch Druckmessung die gewünschte Stoffgröße ermittelbar ist. Die Gasmenge wird üblicherweise mithilfe einer eingetauchten Kapillare, die an einen Volumenstromregler und ein Druckmesssystem angeschlossen ist, in die Flüssigkeit eingebracht. Beim Abreißen der Blasen können Druckmaxima registriert werden, welche sich in die Grenzflächenspannung umrechnen lassen.

Ausgangspunkt für die Anwendung der Maximum Bubble Pressure Methode sind Experimente mit einer sich anschließenden Veröffentlichung von Simon [246] aus dem Jahr 1851. An dieser Stelle wird zum ersten Mal davon berichtet, dass Gasblasen unter definierten Bedingungen in einer Flüssigkeit erzeugt und der dazu erforderliche Druck gemessen wurde. Später verbesserte und erweiterte beispielsweise Sugden [264] das Verfahren, indem er Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern gleichzeitig benutzte. Aktuellere Beschreibungen der Herangehensweise finden sich bei Mysels [164, 165] sowie bei Fainerman und Miller [87, 88]. Zur Ermittlung der Oberflächenspannung von schmelzflüssigen Gläsern (bei hoher Temperatur) wurde die Technik erfolgreich von Parmelee und Lyon [190] eingesetzt, wobei der genannte Erstautor später außerdem mithilfe der Maximum Bubble Pressure Methode den Einfluss von Al_2O_3 auf die Oberflächenspannung von Glasschmelzen untersuchte [189]. Eine neuere Publikation, die sich im Zusammenhang mit Maximum Bubble Pressure der Grenzflächenenergie von Gläsern widmet, stammt von Yamashita et al. [297] aus dem Jahr 2000. Ebenso wie die Daten von Parmelee und Harman [189] wurden die Ergebnisse dieser Autoren in die SciGlass-Datenbank aufgenommen.

Als Einschränkung solcher erfolgreichen Forschungen erkannte Bradley [45] schon früh, dass die Viskosität der zu untersuchenden Substanz einen Einfluss auf Maximum Bubble Pressure Experimente haben kann. Hochviskose Flüssigkeiten wie Silikatgläser erschweren den Austritt der Gasblasen aus der Kapillaröffnung, was zu einem verfälscht hohen, gemessenen Maximaldruck führt. Als Abhilfe schlägt Bradley eine Druck- anstatt einer Volumenstromregelung in der Gasversorgung vor. Der Versorgungsdruck müsse schrittweise solange gesenkt werden, bis gerade der Druck erreicht ist, bei dem die Gasblase in der Flüssigkeit für unendlich lange Zeit stabil ist (Erreichung eines Gleichgewichtszustands). Bei dieser Annäherung an den wahren Maximaldruck werden die Wartezeiten bis zum Abreißen der Blase selbstverständlich immer länger, was in einem enormen Zeitaufwand für die Vorgehensweise resultiert. Darüber hinaus kann eine hohe Viskosität das Ausblasen von Flüssigkeitsresten aus dem Inneren der Kapillare erschweren. Ein verbleibender Flüssigkeitsfilm auf der Kapillarinnenwand verändert wiederum den tatsächlichen Öffnungsdurchmesser, dessen genaue Kenntnis jedoch wesentlich für exakte Messergebnis-

se ist. Geringfügige Abweichungen der Öffnungskontur von einer Kreisform spielen jedoch ebenso eine untergeordnete Rolle wie die Neigung der Kapillare um 3° bis 4° gegenüber der Vertikalen. Allerdings sollte laut Bradley der Umfang der Kapillaröffnung unbedingt frei von Unebenheiten wie Rissen sein.

In Analogie zum vorhergehenden Unterkapitel gibt Abbildung 2.11 die Vorgehensweise bei der Durchführung von Maximum Bubble Pressure Experimenten schematisch wieder. Grundlage einer jeden Messung ist die Erzeugung von Gasblasen in unterschiedlichen Kapillareintauchtiefen h innerhalb der Flüssigkeit. Dabei wird die sich gegenüber der Umgebung einstellende Druckdifferenz p_{MBP} in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet, die im optimalen Fall dem in Abbildung 2.11 angedeuteten, sägezahnförmigen Druckverlauf folgt. Nach Anfahren einer geeigneten Position unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche wird der in die Kapillare eingeleitete Gasvolumenstrom dazu so eingeregelt, dass sich Blasenzeiten (Zeitdifferenz zwischen Druckmaxima) von einer Minute und mehr einstellen. Auf diese Art und Weise wird versucht, möglichst statische Bedingungen innerhalb der Blase zu schaffen, um die Messung dynamischer Oberflächenspannungen zu vermeiden (zu kurze Blasenintervalle führen laut Sugden [264] zu höheren, maximalen Blasendrücken). Im gleichen Augenblick muss der Zeitbedarf des Gesamtversuchs im Auge behalten werden, da pro Eintauchtiefe eine möglichst hohe Zahl an Blasen generiert werden sollte. Begrifflich unterscheidet man in der ansteigenden Flanke des Druckprofils die „Lebenszeit“ einer Blase von der „Totzeit“ im abfallenden Bereich.

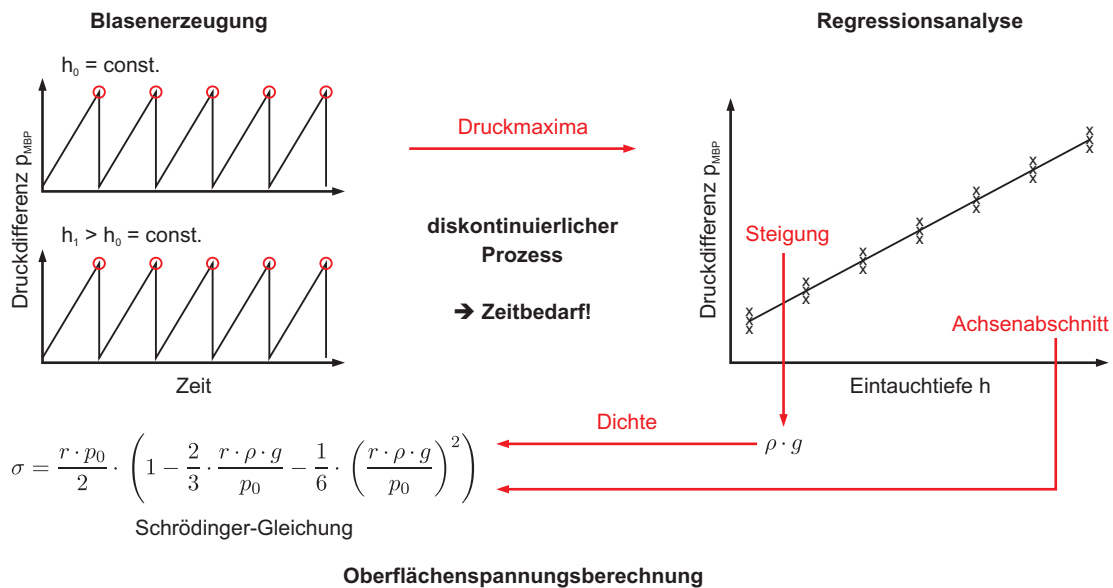


Abbildung 2.11: Vorgehensweise bei der Durchführung von Maximum Bubble Pressure Messungen

Nach Aufzeichnung der Druckverläufe in allen gewünschten Eintauchtiefen werden die in Abbildung 2.11 rot markierten Maximaldrücke als Funktion von h aufgetragen. In der Theorie sollte sich hierbei stets genau eine charakteristische Druckdifferenz für jede Ein-

tauchtiefe ergeben. Aufgrund von unvermeidbaren Messungenauigkeiten streuen die Ergebnisse in der Praxis jedoch leicht, worauf in Abbildung 2.11 durch den vertikalen Versatz der Messpunkte hingewiesen wird.

Um den Tatsachen Rechnung zu tragen, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit unabhängig von der Eintauchtiefe als Stoffgröße konstant ist und der hydrostatische Druck mit zunehmender Tiefe nach Gleichung (2.12) ansteigt, erfolgt schließlich die Anpassung der Messpunkte an eine lineare Funktion im Sinne einer Regressionsanalyse. Die Steigung der so gefundenen Geraden entspricht dem Produkt aus Flüssigkeitsdichte ρ und Erdbeschleunigung g . Durch eine einfache Umformung kann folglich die Dichte des untersuchten Mediums errechnet werden. Die Größe p_0 repräsentiert den Druck an der Innenseite der Flüssigkeitsoberfläche, welcher aufgrund der Oberflächenspannungswirkung gegenüber dem Umgebungsdruck leicht erhöht ist. Grob gesprochen werden folglich die Messdaten in Form des Achsenabschnitts p_0 bis zur Oberfläche extrapoliert, da an dieser Stelle aus praktischen Gründen die Blasenzeugung nicht direkt möglich ist.

$$p_{\text{MBP}} = p_0 + (\rho \cdot g) \cdot h \quad (2.12)$$

Zusammen mit dem Achsenabschnitt p_0 der Regressionsfunktion kann die Flüssigkeitsdichte im letzten Verfahrensschritt in die von Schrödinger [234] im Jahr 1915 abgeleitete Gleichung (2.13) zur Oberflächenspannungsberechnung eingesetzt werden⁷. In diesem Ausdruck stellt r als einzig neue Variable den Kapillarrinnenradius dar. Bei genauer Betrachtung besteht der von Schrödinger formulierte Zusammenhang aus drei Summanden. Der Erste dieser Terme folgt sofort aus der ursprünglichen Young-Laplace-Gleichung (2.3) (Seite 13), wenn $R_1 = R_2 = r$ sowie $\Delta p = p_0$ gesetzt wird. Der Durchmesser der sich ausbildenden Blase wird somit als identisch zum Kapillarrinnendurchmesser angenommen. Tatsächlich wird diese Gegebenheit gerade im Zeitpunkt des maximalen Blasendrucks erreicht, da im Laufe der Lebenszeit der Blasenradius zunächst kontinuierlich absinkt. Er durchläuft am Ende dieses Zeitabschnitts ein Minimum (den Kapillarrinnenradius), um im Verlauf der Totzeit schließlich schlagartig wieder zu wachsen (Ablösen der Blase). Das Minimum des Radius ist durch die Halbkugelform der Blase gekennzeichnet und impliziert ein Druckmaximum.

$$\sigma = \frac{r \cdot p_0}{2} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{r \cdot \rho \cdot g}{p_0} - \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{r \cdot \rho \cdot g}{p_0} \right)^2 \right) \quad (2.13)$$

Die übrigen beiden Summanden in Gleichung (2.13) sind als Korrekturterme aufzufassen und tragen der Tatsache Rechnung, dass die Gasblase keine exakt sphärische Form annimmt. Schrödinger beobachtete eine „Abplattung“ der Blase, welche laut Mysels [164,165] auf die Wirkung der Gravitation zurückzuführen ist. Sugden [264] stellt außerdem die von Schrödinger abgeleitete Beziehung als nur für dünne Röhrchen gültig heraus. Beim Einsatz von Kapillaren mit großem Innendurchmesser müsse ein Rückgriff auf die Tabellen

⁷Schrödinger [234] beschreibt p_0 als „Überdruck in der Blase gegen den hydrostatischen Druck im Niveau des Röhrenendes, gemessen im Augenblick des Abreißens...“.

von Bashforth und Adams [30] erfolgen, wofür der Autor in seiner Publikation ein Berechnungsbeispiel vorstellt.

Da Maximum Bubble Pressure Messungen überwiegend mit Kapillaren kleinen Innendurchmessers (1 mm bis 2 mm) realisiert werden, ist in den meisten Fällen ein Verzicht auf die Gleichung von Schrödinger unmöglich. Durch die damit einhergehenden Korrekturterme spielt allerdings die Flüssigkeitsdichte bei der Oberflächenspannungsermittlung eine Rolle, deren Messung bereits fehlerbehaftet sein kann. Je nach Ausgestaltung der Sessile Drop Methode ist hierin eine Parallele zwischen beiden Messverfahren zu sehen. Sugden [264] gibt in Bezug auf Maximum Bubble Pressure einen relativen Oberflächenspannungsfehler von 0,1 % für eine mit 1 % Fehler ermittelte Dichte an.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden besteht jedoch darin, dass Maximum Bubble Pressure ohne aufwendige Computeralgorithmen auskommt. Lediglich das Auffinden der Maxima im Druckverlaufssignal sowie die Anpassung der Messpunkte an eine Geradengleichung erfordern nennenswerte, numerische Prozeduren. Darüber hinaus muss die Maximum Bubble Pressure Methode entsprechend Abbildung 2.11 als diskontinuierliches Analyseverfahren eingestuft werden, das einen hohen Zeitaufwand nach sich zieht. Vor der Errechnung eines einzelnen Oberflächenspannungswertes müssen stets Blasen in mehreren Eintauchtiefen erzeugt und ausgewertet werden, wobei die Genauigkeit der Resultate durch Hinzunahme weiterer Kapillarpositionen erhöht wird. Aufgrund des angesprochenen Zeitbedarfs und der begrenzten Aufenthaltsdauer in Japan, bekommen die Ergebnisse aus Maximum Bubble Pressure Experimenten ein deutlich geringeres Gewicht in dieser Arbeit verglichen mit den Erkenntnissen aus Sessile Drop Versuchen.

3 Experimentelles

3.1 Sessile Drop Methode

3.1.1 Messeinrichtung

Der Hauptbestandteil der im Rahmen dieser Dissertation aufgebauten Messapparatur ist ein elektrisch beheizter Hochtemperaturofen mit einer zulässigen Maximaltemperatur (an der Probe) von 1500 °C. Gleichzeitig ist der Ofen für Gasatmosphären von bis zu 20 bar Druck ausgelegt, wurde gegenwärtig jedoch nur bis 10 bar betrieben¹. Unter Umgebungsdruck konnten zeitweise auch 1520 °C nahe der Probe erreicht werden, während die einstellbare Höchsttemperatur im druckaufgeladenen Zustand deutlich absinkt. Als Anhaltswerte gelten hier 1460 °C bei 5 bar sowie 1370 °C bei 10 bar. Für dieses Verhalten wird hauptsächlich die verbesserte Wärmeleitung in Richtung der Ofenaußenwände verantwortlich gemacht. Die daraus resultierende Zunahme des Verlustwärmestroms kann bei maximaler Heizleistung schließlich nicht mehr kompensiert werden.

Der Druckbehälter weist eine Zylinderform mit einem Außendurchmesser von etwa 300 mm und einer Länge von rund 560 mm auf. Grob gesprochen kann der Ofen als „liegender Zylinder“ betrachtet werden. Front- und Rückseite des Geräts lassen sich demontieren, um Zugriff auf das Heizelement samt elektrischen Anschlüssen sowie die Isolationsmaterialien im Inneren zu haben. Der Austausch der Sessile Drop Probe und die Montage eines Thermoelements unterhalb des zu vermessenden Tropfens erfolgen über kleine Flansche, die auf Vorder- und Rückseite des Ofens befestigt sind. Nach dem Entfernen eines solchen Flanschs ist der Zugang zum Probenraum gewährleistet, der aus einem Al₂O₃-Rohr mit 40 mm Innendurchmesser besteht.

Abgesehen davon, dass die beiden Flansche den Probenraum gasdicht verschließen, gestatten sie den Blick auf den im Ofen befindlichen Tropfen. Dazu ist jeder Flansch mit einem Sicherheitsschauglas ausgestattet, dessen Durchmesser an der Vorderseite 28 mm und an der Rückseite 18 mm beträgt. Das vordere Glasfenster dient zur Aufnahme von Tropfenfotos, während an der Rückseite eine Hintergrundbeleuchtung installiert werden kann. Mit Ausnahme dieser Fenster, die aus Saphirglas bestehen und in druckdichten Verschraubungen in den Flanschen untergebracht sind, bestehen alle Teile des Druckbehälters aus rostfreiem Stahl. Zur Gewährleistung der Dichtheit wurden sämtliche Druckbehälteröffnungen (Thermoelemente, elektrische Anschlüsse, Gasanschlüsse) mit geeigneten Durchführungen versehen sowie O-Ringe zur Abdichtung der Flansche und Deckel verwendet.

Die Temperaturerhöhung innerhalb des Druckbehälters erfolgt mithilfe eines SiC-Heizelements, welches den rohrförmigen Probenraum konzentrisch umschließt. Um eine horizontale Position für die Sessile Drop Probe festlegen zu können, wurde bei einer Nominaltemperatur von 1200 °C ein Temperaturprofil für diesen Aufbau ermittelt. Die Quer-

¹Alle in dieser Arbeit vorkommenden Druckgrößen sind als Absolutwerte zu interpretieren.

schnittsebene mit der höchsten gemessenen Temperatur im Ofenrohr konnte anschließend als optimale Lage für den zu untersuchenden Tropfen ausgezeichnet werden. Zur Ausrichtung von Probe und Substrat an genau dieser Stelle vor der Durchführung eines Experiments, kommt eine speziell angefertigte Einschubvorrichtung, die anstatt des vorderen Flanschs an der Zylinderstirnseite montierbar ist, zum Einsatz.

Mithilfe der Einschubvorrichtung wird üblicherweise eine Sessile Drop Probe auf einem Graphitsubstrat in den Hochtemperaturofen eingesetzt. Rechteckige Kohlenstoffplättchen mit einer Dicke von 3 mm, einer Breite von 38 mm und einer Tiefe von 20 mm erwiesen sich in der Vergangenheit als am besten geeignete Unterlage zur Erzeugung aufrechter, runder Tropfen (siehe Abschnitt 4.1 für weitere Details zu möglichen Substratmaterialien). Zur Vermeidung möglicher Relativbewegungen des Substrats und einer damit verbundenen, unpräzisen Ausrichtung der Probe wird auf den Einsatz spezieller Probenhalter oder sonstiger Einbauten im Ofenrohr verzichtet. Stattdessen erfolgt eine Einhängung des Graphitplättchens in den Probenraum. Abbildung 3.1 gibt die beschriebene Anordnung von Probe, Substrat, Ofenrohr und Heizelement schematisch wieder.

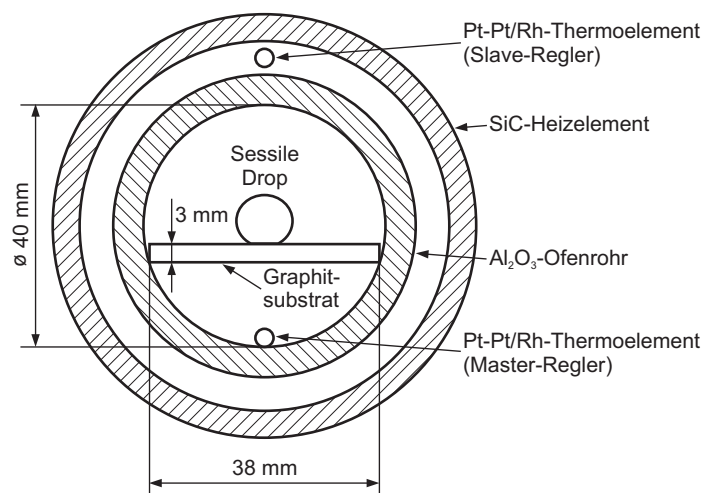


Abbildung 3.1: Anordnung der Sessile Drop Probe im Rohrofen

Abbildung 3.1 zeigt außerdem die Positionen zweier Pt-Pt/Rh-Thermoelemente (Typ S), die zur Steuerung des Ofens und zur Bestimmung der Probertemperatur herangezogen werden. Da das obere Thermoelement die Temperatur des Heizelements erfasst, ist es mit einem sogenannten „Slave-Regler“ verbunden. Die Ausgangsspannung des unteren Messinstruments wird von einem mit dem Slave-Regler kommunizierenden „Master-Regler“ analysiert, sodass sich insgesamt eine Feedforward-Regelung des Hochtemperaturofens ergibt. Eine derartige Schaltung ermöglicht die hochpräzise Einstellung der Ofentemperatur und vermeidet zu hohe Heizraten im Anfahrbetrieb des Ofens, da eine variable Temperaturdifferenz als Offsetwert vom Master an den Slave übergeben wird. Der Slave-Regler steht schließlich über einen Thyristorsteller mit der SiC-Heizung in Verbindung, während das Master-Gerät an den Laborcomputer zur Aufzeichnung der Probertemperatur angeschlossen ist. Der Ofenregler weist hierzu eine RS-232-Schnittstelle für die serielle Kom-

munikation auf. Zusätzlich zu diesen beiden Thermoelementen sind drei weitere Fühler des Typs K installiert, von denen einer die Temperatur an den elektrischen Anschlüssen des Heizelements im Inneren des Ofens aufnimmt. Die beiden übrigen erfassen die Temperatur des Druckbehältergehäuses. Im Fall der Überschreitung eines Temperaturgrenzwerts an einer dieser Messstellen wird aus Sicherheitsgründen die Stromzufuhr für den gesamten Ofen unterbrochen.

Im Gegensatz zu der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 wird die Gasversorgung der Gesamtanlage nicht mit individuellen Gasflaschen realisiert. Der Druckofen ist vielmehr an die hausinterne Gasversorgung angeschlossen, die den Maximaldruck auf 10 bar limitiert. Aufgrund der Tatsache, dass der Ofen im Inneren in zwei Bereiche unterteilt ist (Al_2O_3 -Rohr oder Probenraum sowie Ringraum mit Heizung und Isoliermaterial), mussten zwei separate Gasanschlüsse vorgesehen werden. Am vorderen Flansch wird ein Gemisch aus 4 vol% H_2 in Ar (Argon-Wasserstoff-Gas, Ar/ H_2) als reduzierende Gasumgebung für die Sessile Drop Probe eingeleitet. Der Ringraum wird mit synthetischer Luft gespült, um den Anforderungen des Heizelementherstellers zu entsprechen.

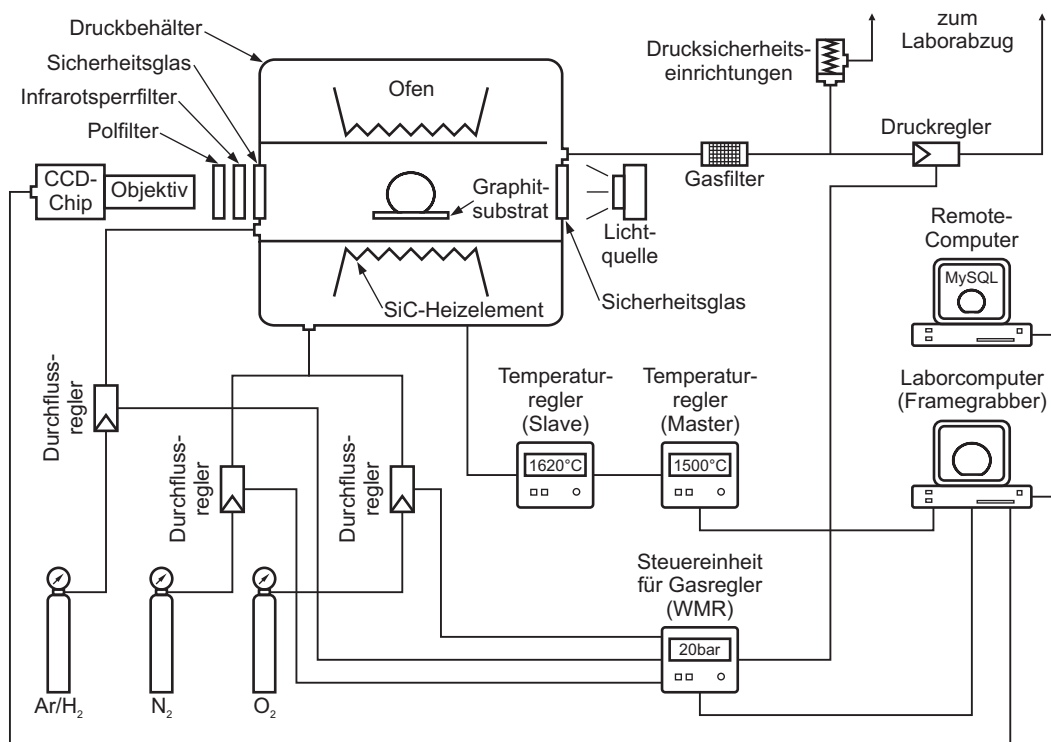


Abbildung 3.2: Messeinrichtung für Sessile Drop Experimente

Bedingt durch die Konstruktion des Druckbehälters sind die beiden Gasräume innerhalb des Ofens allerdings nicht vollständig gegeneinander abgedichtet (weder am vorderen noch am hinteren Ende des Ofenrohres), was den automatischen Druckausgleich zwischen beiden Kammern zur Folge hat. Dieser Umstand bedeutet zwar, dass das Vorhandensein kleiner Mengen an synthetischer Luft im Probenraum nicht gänzlich ausgeschlossen wer-

den kann, gleichzeitig reicht jedoch ein einzelner Regler zur Justierung des Gasdrucks aus (siehe Abbildung 3.2). Dieser Druckregler kompensiert sowohl den kontinuierlichen Strom an Ar/H₂-Gas im Verlauf einer Messung als auch die Ausdehnung der Gasumgebung aufgrund der Temperaturerhöhung. Da der Gasauslass am hinteren Ofenflansch (in direkter Verbindung zum Al₂O₃-Rohr) untergebracht ist und der Ringraum des Heizelements während einer Messung nicht mit synthetischer Luft durchströmt wird², sollte ein eventueller Fluss von O₂/N₂ erst weit hinter der Sessile Drop Probe auftreten. Der mit Luft gefüllte Ringraum wird selbst als eine Art Abdichtung betrachtet (Pfad des geringsten Widerstands). Zusätzlich wurde zur Verbesserung der Dichtheit keramische Isolationswolle in die Leerräume zwischen Al₂O₃-Rohr und Stahlbehälter eingebracht, O-Ringe ließen sich aber nicht benutzen.

Im Einklang mit der Auslegung des Ofens kann sowohl an den Druckregler als auch an die Durchflussregler ein maximaler Eingangsdruck von 20 bar angelegt werden. Zur Druckregulierung lässt sich das entsprechende Gerät von einer zu 100 ml_n/min N₂-Gas äquivalenten Stoffmenge durchströmen, während synthetische Luft aus einem Maximaldurchfluss von 1000 ml_n/min N₂ und 200 ml_n/min O₂ zusammenmischbar ist. Der Massenstromregler zur Versorgung des Probenraums mit Ar/H₂ wurde für eine Maximaldurchströmung mit 200 ml_n/min reinem Ar geeicht, konnte aber mittels Kalibrierfaktor an den Wasserstoffgehalt angepasst werden. Alle genannten Geräte werden mit einer Spannung von 5 V analog angesprochen und sind dazu mit einer geeigneten Steuereinheit (WMR 4000) verbunden. Dieser „Flowcomputer“ konvertiert zwischen dem Spannungssignal und menschenlesbaren Druck- sowie Durchflusswerten und bietet wie der Ofentemperaturregler eine RS-232-Schnittstelle zur seriellen Kommunikation. Die in Abbildung 3.2 eingezeichnete Verbindung zwischen WMR und Laborcomputer bezieht sich allerdings ausschließlich auf die Übermittlung von Druckdaten.

Abgesehen vom elektronischen Druckregler und einem in Abbildung 3.2 nicht eingezeichneten Manometer zur visuellen Inspektion des Ofenraumdrucks, müssen geeignete Sicherheitsvorrichtungen ein Überschreiten der Behälterauslegungsgrenzen im Fehlerfall verhindern. Zu diesem Zweck sind ein Abblaseventil und eine Berstscheibe jeweils parallel zum Druckregler geschaltet und in Abbildung 3.2 in Form der „Drucksicherheitseinrichtungen“ zusammengefasst dargestellt. Die Auswahl dieser Komponenten erfolgte in der Weise, dass zunächst das Abblaseventil bei einem festgelegten Druckwert öffnet. Sollte dieser Mechanismus versagen, sorgt schließlich ein Bruch in der Berstscheibe für die geforderte Druckentlastung. Bei ersten Experimenten mit der Messapparatur stellte sich außerdem der Einsatz eines Gasfilters (Sintermetall mit 2 µm Durchschnittporengröße) als notwendig heraus. Dieser schützt sowohl den Druckregler als auch die Sicherheitseinrichtungen vor Ablagerungen von aus dem Ofeninneren stammenden Substanzen.

Alle in Abbildung 3.2 zwischen den Bauteilen gezeigten Gasleitungen sind wie der Druckbehälter aus rostfreiem Stahl gefertigt und weisen einen Außendurchmesser von 6 mm auf. Da die gesamte Messvorrichtung auf einem Wagen untergebracht ist, gestatten Schnellkupplungen einen problemlosen Anschluss an die hausinterne Gasversorgung. Gleichermassen ist der vordere Ofenflansch mit einer Schnellkupplung zur Trennung der Gaszufuhr

²Für weitere, detaillierte Informationen zur Fahrweise der Gasversorgung bei der Durchführung eines Experiments siehe Abschnitt 3.1.3.

versehen, da dieser beim Probenwechsel stets demontiert werden muss.

Die in der Schemazeichnung 3.2 angedeutete Lichtquelle kommt lediglich während des Ausrichtens der Probe bei Raumtemperatur zum Einsatz, wobei sich im Kamerabild eine schwarze Probenkontur auf weißem Hintergrund einstellt. Beim Erreichen von Innenraumtemperaturen zwischen 800 °C und 900 °C kann die Hintergrundbeleuchtung abgeschaltet werden, was zu einem weißen Probenabbild auf schwarzem Hintergrund führt (Wärmestrahlung). Die ursprüngliche Vermutung, dass eine Lichtquelle mit wohldefinierter Wellenlänge die Qualität der aufgezeichneten Tropfenbilder verbessere, konnte durch den Einsatz von blauen, grünen und weißen LED-Strahlern (auch zur Raumbelichtung geeignet) widerlegt werden. Das Einschalten einer derartigen Beleuchtung bei hohen Probertemperaturen färbt das Foto stets vollständig weiß ein, wodurch eine Oberflächenspannungsbestimmung unmöglich gemacht wird.

Um bei hohen Temperaturen einen einwandfreien Blick auf die Probe gewährleisten zu können, müssen geeignete optische Filter für die Kompensation der Wärmestrahlung sorgen. Zwar erfüllen herkömmliche Schweißerschutzgläser nach [66, 68] diesen Zweck, ihre Filtereigenschaften sind allerdings nicht detailliert beschrieben. Aus diesem Grund erweist sich die Kombination einzelner Filtergläser mit genau festgeschriebenen Merkmalen als vorteilhaft. Beispielsweise ist die Verwendung von Infrarotsperrefiltern, Hitze absorbierenden Gläsern, Polfiltern, Langpassfiltern oder Blaufiltern (in [108] als geeignet für Sessile Drop Versuche bei Raumtemperatur herausgestellt) denkbar. Bei der Auswahl aus diesem Katalog stellte sich im Hinblick auf die Erzielung möglichst scharfer Tropfenkonturen die gleichzeitige Montage eines Infrarotsperrefilters und eines Polfilters als optimal heraus (siehe Abbildung 3.2). Das Hitze absorbierende Glas führt zu ähnlichen Resultaten wie der Infrarotsperrefilter, Langpass- und Blaufilter üben hingegen keinen nennenswerten Einfluss auf die Tropfenbilder aus. Die Aufgabe des Langpassfilters wird vermutlich bereits durch das Sicherheitsschauglas des Ofens übernommen, da dies nach Herstellerangaben überwiegend UV-Strahlung absorbiert. Der Infrarotsperrefilter erhöht die Schärfe der fotografierten Tropfenkonturen, während der Polarisierer störende Reflexionen im Inneren des Ofens unsichtbar macht. Beide Filtergläser sind in einem speziellen Halter vor dem Ofen montiert und können in dieser Vorrichtung mithilfe von Pressluft gekühlt werden. Ohne die auf diese Weise hervorgerufene Wärmeabfuhr lässt sich ein Bersten der Glasscheiben aufgrund der enormen Wärmestrahlung aus dem Ofeninneren nicht ausschließen.

Zur Aufzeichnung von Tropfenfotos kommt ein 1/2" CCD-Chip mit einer Auflösung von 768×576 Bildpunkten im 8 Bit Graustufenformat zum Einsatz. Diese Pixelanzahl der Schwarz-Weiß-Kamera ist laut [108] für Oberflächenspannungsbestimmungen ausreichend. Eine detailliertere Abbildung der Realität erhöht die Messgenauigkeit nicht wesentlich (globales Tropfenmodell, siehe Abschnitt 2.4), zieht die Rechenzeit der Bildanalysealgorithmen aber deutlich in die Länge. Die verwendete Digitalkamera zeichnet sich durch ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis und eine geringe Baugröße aus, verfügt über eine automatische Verstärkungseinstellung und wird mit einem Gammawert von 1,0 sowie einer standardmäßigen Verschlussgeschwindigkeit betrieben. Darüber hinaus weist das gewählte Kameramodell eine hohe Empfindlichkeit für infrarote Wellenlängen auf (und verfügt daher nicht wie häufig üblich über einen integrierten Infrarotsperrefilter), da diese Eigenschaft ursprünglich als hilfreich angesehen wurde. Durch die zuvor als optimal beschriebene Kombination aus optischen Filtern wird dieses Sondermerkmal des CCD-Chips selbstverständlich

ausgehebelt. Die Spannungsversorgung für das Bildaufnahmegerät ist so ausgelegt, dass die vom Hersteller für eine bestmögliche Funktionsweise geforderte Restwelligkeit von 10 mV unterschritten wird. Der Transfer der Bildinformationen in den Laborcomputer geschieht schließlich mithilfe eines sogenannten „Framegrabbers“, der als Erweiterungskarte in einem PCI-Steckplatz des Rechners Platz findet. Dieses Bauteil sorgt für die Umwandlung des analogen Ausgangsvideosignals der Kamera in ein digitales Bild.

Neben optischen Filtern und einem CCD-Chip muss beim Sessile Drop Verfahren ein Zoomobjektiv benutzt werden, um eine ausreichende Vergrößerung des zu untersuchenden Tropfens zu erzielen. Hierfür wurde vorliegend eine Navitar Zoom 6000 Linse ausgewählt, die aufgrund ihrer geringen optischen Verzerrung und großer, einstellbarer Arbeitsabstände (Distanz zwischen Linse und Tropfen) überzeugt. Besonders der Arbeitsabstand stellte beim Aufbau der aktuellen Messeinrichtung eine kritische Größe dar, weil er durch die Bauform des Ofens vorgegeben ist. Darüber hinaus ist der Linsendurchmesser mit den Abmessungen des Ofenschauglases kompatibel. Aufgrund des vom Hersteller angebotenen, modularen Aufbaus, besteht das in Abbildung 3.2 angedeutete Objektiv in der Realität aus mehreren Einzelkomponenten. Für die vorliegende Messaufgabe stellte sich ein 12 mm Feinfokus und eine $0,25\times$ Vorsatzlinse als geeignet heraus, um auf spätere, mögliche Veränderungen des Gesamtaufbaus und damit der Arbeitsdistanz flexibel reagieren zu können. Außerdem sind eine Blende sowie eine Rastung zur reproduzierbaren Einstellung des Zooms im Objektiv integriert. Ein $1\times$ Adaptertubus zwischen CCD-Chip und Hauptlinse garantiert ein für die übliche Größe der Sessile Drops passendes Sichtfeld. Nach einer Initialausrichtung verhält sich das gesamte optische System parfokal, weshalb eine Nachjustierung der Fokuseinstellung bei Veränderung des Zooms nicht erforderlich ist. Der Rückgriff auf eine variable Vergrößerung anstatt einer festen Brennweite muss als Vorbereitung auf die zukünftig denkbare Vermessung von Tropfen unterschiedlicher Abmessungen verstanden werden. Bei der Mehrzahl der bislang durchgeführten Versuche reichte es allerdings aus, den Zoom und somit die Bildauflösung stets auf einem unveränderten Wert zu belassen. Gleichermaßen verblieb die Blende in geschlossener Stellung, da dies zu möglichst klar definierten Tropfenkonturen führt. Alle Veränderungen der Objektivparameter müssen bislang manuell erledigt werden. Der Hersteller bietet jedoch eine mit Stellmotoren versehene Produktvariante an, sodass eine vollkommene Automatisierung in Bezug auf das Kamerasystem möglich ist.

Der CCD-Chip samt Zoomobjektiv ist auf einem ebenfalls von Hand zu bedienenden Positioniertisch vor dem Hochtemperaturofen befestigt, wodurch das optische System in vier Achsen verfahren werden kann. Auch hier bietet der Hersteller eine Motorisierung seines Produkts an, welche die computergesteuerte Nachjustierung der drei Linearschlitten und des Drehverstellers (zur Neigung der Kamera) während eines Experiments ermöglichen würde. Bislang wurde das Positioniersystem hauptsächlich zur Kompensation von Tropfenbewegungen im Laufe einer Messung sowie zum Ausgleich von veränderten Substratdicken eingesetzt. Die rechtwinklige Ausrichtung des Objektivs in Bezug auf das Ofenschauglas konnte ebenfalls mithilfe der Justiervorrichtung erreicht werden. Alle Linearschlitten lassen jeweils einen maximalen Fahrweg von 50 mm zu, auf dem eine Positioniergenauigkeit von 0,05 mm gegeben ist. Am Drehversteller ist lediglich das Ablesen willkürlicher Einheiten zum Anfahren eines Kameraneigungswinkels möglich. Der Positioniertisch ist selbst wiederum auf einer Verfahrenrichtung untergebracht, mit deren Hilfe das Objek-

tiv im Rahmen des Probenwechsels die Ofenlängsachse verlassen kann. Gleichzeitig wird auf diese seitliche Position zur Kalibrierung des optischen Systems zurückgegriffen (siehe unten).

Bei der Erstinbetriebnahme der Messapparatur traten an der Oberfläche des Druckbehälters stark erhöhte Temperaturen auf, die neben einem Sicherheitsrisiko für den Bediener auch eine Gefahr für die verbauten Dichtringe darstellten. Daher musste der Hochtemperaturofen mit einer externen Kühleinrichtung versehen werden, die aus um den Druckbehälter gelegten und mit Kühlwasser durchflossenen Kupferringen besteht. Dieser Kühlmantel unterstützt den Kühlkreislauf im Inneren des Ofens und ist ebenso wie der Großteil der bisher beschriebenen Komponenten in Abbildung 3.3 zu sehen, die ein im Labor aufgenommenes Foto der Versuchseinrichtung samt Messcomputer zeigt. Im Vergleich zu einer früher verwendeten und in [144] erläuterten Sessile Drop Vorrichtung ist der aktuelle Versuchsstand auf möglichst hohe Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente ausgelegt. Weitere technische Details zu den eingesetzten Bauteilen finden sich in Anhang A.1.

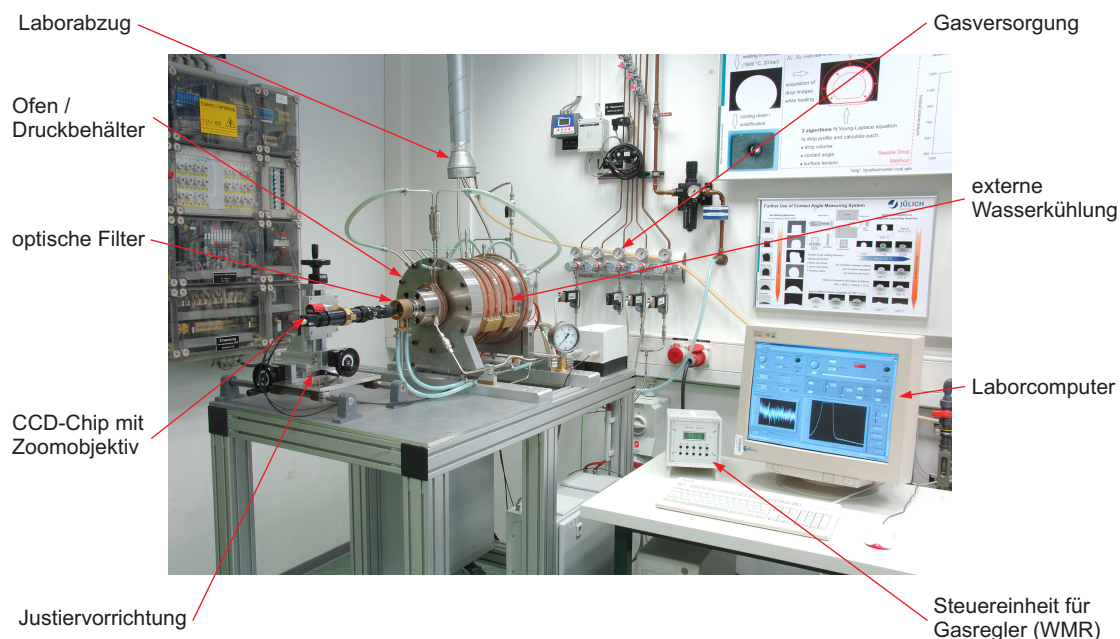


Abbildung 3.3: Foto der Messeinrichtung für Sessile Drop Experimente

Zusätzlich zur verwendeten Hardware spielt die im Rahmen von Sessile Drop Experimenten eingesetzte Software eine wesentliche Rolle, da sich dieses Prinzip der Oberflächenspannungsbestimmung die digitale Bildverarbeitung zunutze macht. Zwar übernehmen die in Unterkapitel 2.4 angesprochenen Analysealgorithmen die Hauptaufgabe, ohne Tropfenfotos sind diese Programme allerdings wertlos. Dementsprechend wurde als ein Bestandteil der vorliegenden Arbeit eine Software zur Bildaufnahme entwickelt, die einen beinahe vollständig automatisierten Messablauf gestattet. Bei allen durchgeführten Versuchen wurde strikt zwischen den Arbeitsschritten Bildaufnahme und Bildauswertung getrennt,

sodass die zugehörigen Analysealgorithmen erst in Abschnitt 3.1.2 erläutert werden.

Als Entwicklungsanwendung für die Realisierung der Messsoftware wurde National Instruments LabVIEW in der Version 8.5.1 gewählt [169]. Hierbei handelt es sich um eine graphische Programmierumgebung, die sich durch die Möglichkeit der problemlosen Gestaltung graphischer Benutzeroberflächen sowie durch vorgefertigte Routinen zur Kommunikation mit Computerperipherie auszeichnet. Insbesondere kommt vorliegend das mitgelieferte, sogenannte „Vision“ Paket für alle Aufgaben der digitalen Bildverarbeitung zum Einsatz. Darüber hinaus tauscht das Messprogramm Daten mit dem Ofentemperaturregler und dem Flowcomputer WMR 4000 über jeweils eine serielle Schnittstelle des Laborcomputers aus. Informationen zu den Aufnahmebedingungen der Tropfenfotos (beispielsweise Temperatur und Druck) werden durch die LabVIEW-Applikation in einer auf einem Remote-Computer installierten MySQL-Datenbank schließlich den Einzelbildern zugeordnet. Außerdem stellt die Anwendung sämtliche aktuellen Versuchsparameter zusammen mit einem Live-Video des Geschehens im Probenraum für die Fernüberwachung des Sessile Drop Versuchs bereit.

Da LabVIEW von Hause aus keinen Treiber für den im Laborrechner verbauten Framegrabber mitbringt, wird er mithilfe von C-Bibliotheken des Herstellers angesprochen. Dieser Programmcode kann in die graphische Programmierumgebung eingebunden werden und gestattet vollen Zugriff auf die Hardware zur Bilddigitalisierung. Auf diese Weise können sämtliche Funktionen des Vision Pakets auf die Tropfenbilder Anwendung finden, was sich zum Beispiel bei der Bildhistogrammberechnung oder der Erzeugung von Overlays (dem Live-Bild überlagerte Linien) als nützlich erweist. Vor allem aber machen es die in LabVIEW enthaltenen Routinen möglich, eine durch das Linsensystem aufgrund unvermeidbarer Fertigungsungenauigkeiten hervorgerufene, optische Verzerrung des Kamerabildes (beispielsweise in Form eines sogenannten „Kisseneffekts“) zu eliminieren. Eine entsprechende, softwarebasierte Kalibrierung des Zoomobjektivs ist laut Hoorfar und Neumann [108] für präzise Oberflächenspannungsbestimmungen unerlässlich. Trotz der vom Hersteller ausgewiesenen, hohen Qualität seiner Linsen erfolgte eine solche Bildkorrektur, da auch Abweichungen in der Planparallelität des Ofenschauglases Störungen in den optischen Pfad einbringen können.

Die zugehörigen Bildkalibrierprozeduren in LabVIEW sind auf die Auswertung von Punktgittern spezialisiert, sodass vor der Aufnahme von Tropfenfotos das optische System zunächst auf ein hochpräzises Punktraster (0,125 mm Punktdurchmesser bei 0,25 mm Punktabstand) gerichtet wurde. Dieses fand neben dem Hochtemperaturofen in der Bildebene des später erzeugten Sessile Drops Platz und gestattete des Weiteren die Ermittlung der Bildauflösung (Pixel pro Millimeter) in Abhängigkeit von der Zoomeinstellung. Der genannte Quotient ist ein unverzichtbarer Eingabewert für die schließlich zur Anwendung kommenden Bildanalysealgorithmen, da er die Umrechnung der Pixelkoordinaten in die metrische Maßeinheit der Oberflächenspannung ermöglicht. Weil die Funktionen zur Bildkalibrierung nicht in der Hauptversuchsapplikation implementiert sind, speicherte LabVIEW die Ergebnisse der Verzerrungsuntersuchung in separaten Bilddateien ab und liest diese vor Beginn eines jeden Sessile Drop Experiments wieder ein. Sodann ist es möglich, die in den Tropfenfotos enthaltene Verzeichnung vor dem Schreiben der Bildinformationen auf die Festplatte herauszurechnen. Für die gegenwärtige Konfiguration des optischen Systems ergab der Kalibrierprozess eine leichte Verzerrung der Bilder in vertikaler Richtung,

dessen Korrektur an elf Zeilen schwarzer Pixel am unteren Rand der Tropfenfotos zu erkennen ist. Eine derartige Abweichung ist sehr wahrscheinlich auf die leichte, verbleibende Neigung der Kameraachse, anstatt auf unzureichende Linsengeometrien, zurückzuführen.

Abgesehen von der Berücksichtigung aufgezeichneter Kalibrierinformationen ist das Messprogramm in der Lage, vier verschiedene Tropfenbilder (Bildserien) gleichzeitig zu erfassen, sobald ein Auslöseereignis (siehe unten) eintritt. Im Gegensatz zur Aufzeichnung ganzer Videosequenzen erlauben einzelne Fotos die individuelle Justierung von Helligkeit und Kontrast für jede Bildserie. Gewünschte Werte für diese Parameter können dem Framegrabber direkt vor der Bildgenerierung übermittelt werden. Die auf diese Art und Weise erhaltenen Bilder werden stets in einem unkomprimierten Bitmap-Format (BMP) für die spätere Weiterverarbeitung abgespeichert. Ursächlich für die Aufnahme vier unterschiedlicher Fotos ist eine beobachtbare Veränderung der Tropfenkontur in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Eine Steigerung dieser Temperatur im Laufe eines Experiments führt zwingend zu einer Zunahme der Wärmestrahlung, die eine kontinuierliche Vergrößerung des Tropfenprofils suggeriert³. Da sich für den Umgang mit Wärmestrahlung im Zusammenhang mit der Sessile Drop Methode keine Literaturhinweise fanden, zielt die gleichzeitige Abspeicherung mehrerer Fotos mit jeweils unterschiedlichen Einstellungen auf die nähere Untersuchung und eine eventuelle Kompensation des Wärmestrahlungseffekts ab. Gegenwärtig weisen drei Bildserien („Master“, „Slave1“, „Slave2“) voneinander abweichende Werte für Helligkeit und Kontrast auf und erfahren eine Korrektur der optischen Verzerrung. Tendenziell werden dabei in den Bildserien dunkle, mittlere und helle Tropfenfotos realisiert, Abbildung 3.4 gibt hierfür ein Beispiel.

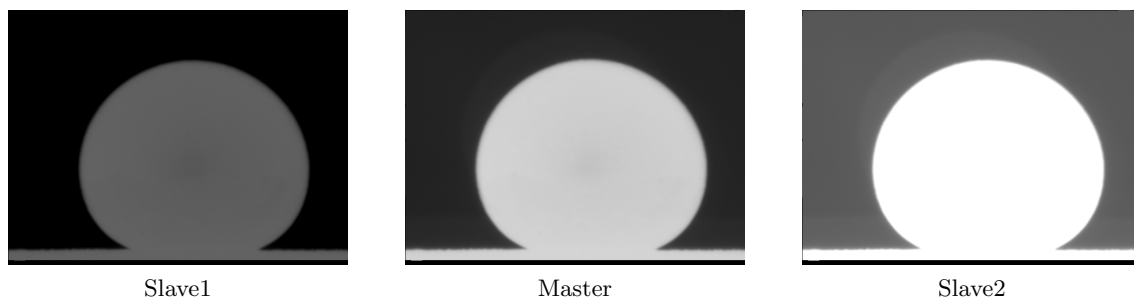


Abbildung 3.4: Gleichzeitig aufgenommene Tropfenfotos

Die vierte Bildreihe („UncalibratedMaster“) entspricht in Bezug auf Helligkeit und Kontrast der Masterserie, enthält allerdings noch die ursprünglich im Foto vorhandene Verzeichnung. Hierdurch wird der Einfluss der Bildkalibrierung auf die berechnete Oberflächenspannung einer Untersuchung zugänglich gemacht.

Selbstverständlich ist die exakt gleichzeitige Aufnahme von vier Bildern mittels einer einzigen Kamera nicht möglich, sodass aufgrund der Framegrabberlatenz eine Wartezeit

³Zwar könnte dieser Effekt auch durch temperaturabhängige Oberflächenspannungsveränderungen hervorgerufen werden, Versuche mit nicht aufgeschmolzenen Al_2O_3 -Proben bestätigten jedoch die Beobachtung.

von etwa 50 Millisekunden zwischen den Aufnahmen der Einzelfotos in Kauf genommen werden muss. In diesem Zeitfenster wird jedoch keine nennenswerte Oberflächenspannungsveränderung erwartet, was die Vernachlässigung der Zeitdifferenz rechtfertigt. Die Generierung der letzten Bildserie erfordert keine Neuabfrage des Framegrabbers, weshalb hierdurch kein Zeitversatz zustande kommt.

Neben der Möglichkeit, Helligkeits- und Kontrastparameter für den gesamten Verlauf eines Experiments konstant festzulegen, kann mithilfe der Messsoftware auch eine temperaturabhängige Anpassung der Einstellungen vorgenommen werden. Darüber hinaus wurde ein Mechanismus implementiert, der kontinuierlich die Bildstandardabweichung als Funktion von Kontrast und Helligkeit maximiert, wodurch ebenfalls auf eine Zunahme der Wärmestrahlung reagiert wird. Dieser aus dem Bildhistogramm ermittelbare, statistische Wert ist ein Maß für die Schärfe eines Pixelbildes und sollte mit Blick auf die später durchzuführende Kantenerkennung möglichst groß sein⁴. Die zugehörige Anpassungsroutine kann lediglich für eine der vier Bildserien aktiviert werden. Um die Verarbeitung der Tropfenbilder durch die Algorithmen zur Oberflächenspannungsbestimmung zu verbessern, lässt sich außerdem eine Grenzwertfunktion auf die Pixelinformationen anwenden. Abhängig von einem festgelegten Graustufenwert wird hierdurch ein Binärbild aus den Farben Schwarz und Weiß erzeugt, dem aufgrund der resultierenden, sehr grob vorgegebenen Tropfenkontur besondere Beachtung bei der Ergebnisinterpretation geschenkt werden sollte. Schließlich können die Bildparameter während einer Messung auch manuell justiert werden. Weitere Informationen zu den verwendeten Helligkeits- und Kontrasteinstellungen finden sich in Anhang A.4.

Das erwähnte Ereignis zur Auslösung der Bildaufnahme ist gegenwärtig durch die Erreichung eines neuen Proben temperaturintervalls gegeben. Hierzu wird ein LabVIEW-Treiber benutzt, der die Kommunikation mit dem Ofentemperaturregler gestattet. Zusätzlich zur Abfrage des aktuellen Istwertes kann auf diese Art und Weise auch das für einen Versuch gewünschte Temperaturprogramm (Heizrate und Endwert) an den Regler übermittelt werden. Bewältigt der Ofen einen neuen, in der Messsoftware definierten Temperaturschritt, wartet die LabVIEW-Anwendung zunächst zehn Sekunden, bevor den vier Bildserien jeweils eine Aufnahme hinzugefügt wird. Die Zählung dieser Zeitdauer beginnt stets erneut, falls die Ofentemperatur wegen natürlicher Schwankungen leicht unter die neue Temperaturgrenze fällt. Somit wird eine korrekte Zuordnung der Proben temperatur zu den aufgenommenen Fotos gewährleistet und außerdem die Homogenisierung des Temperaturprofils im Probenraum ermöglicht. Die Bildaufzeichnung stoppt hingegen vollständig, sobald das Computerprogramm ein plötzliches Absinken der Ofentemperatur detektiert. In einem solchen Fall ist mit einem Defekt des Hochtemperaturofens, der zwingend einen Benutzereingriff notwendig macht, zu rechnen. Ebenso hält die automatische Versuchssteuerung bei einem vom Temperaturregler übermittelten, internen Fehler die Bilderfassung an.

Im Unterschied zur Einbeziehung der Proben temperatur in den Versuchsablauf wurde bei der Entwicklung der Messanwendung davon ausgegangen, dass der Ofenraumdruck während einer Messung auf einem (im Rahmen der Regelgenauigkeit) konstanten Wert verbleibt. Aus diesem Grund sind keine Funktionen implementiert, die auf plötzliche Druck-

⁴Schon bei der Erstfokussierung des Zoomobjektivs auf das angesprochene Punktgitter wurde erfolgreich auf die Standardabweichung als zu optimierende Größe zurückgegriffen.

schwankungen reagieren. Die Applikation fragt zu Dokumentationszwecken lediglich den aktuellen Absolutdruck vom Flowcomputer ab. Ein entsprechender, auf die Kommunikationsbefehle der WMR 4000 zugeschnittener, Treiber konnte mittels der in LabVIEW vorgegebenen Unterprogramme realisiert werden. Grundsätzlich ist mithilfe eines erweiterten Treibers auch die Abfrage und Steuerung von Gasdurchflussmengen denkbar.

Sämtliche bisher beschriebenen Aufgaben der Versuchssoftware sind gegenwärtig in einer einzigen Programmschleife untergebracht. Diese Art der Implementierung vermeidet zwar die Synchronisierung von Unterprozeduren, führt aber zu Geschwindigkeitseinbußen bei der Programmausführung. Während die Abfrage des Framegrabbers als unproblematisch schnell eingestuft werden kann, erfolgt der Datenaustausch über die seriellen Schnittstellen des Laborcomputers nur langsam. Dementsprechend wirkt die Interaktion mit Ofentemperaturregler und Flowcomputer in der Weise geschwindigkeitslimitierend, dass maximal etwa sechs Live-Bilder pro Sekunde im Rechner verarbeitet werden können. Vergleicht man diesen Wert allerdings mit einer typischen Ofenheizrate von 2 K/min und dem damit verbundenen Auftreten des Auslöseereignisses alle 30 s, ist die Ablaufgeschwindigkeit der Sessile Drop Anwendung als vollkommen ausreichend anzusehen.

Unabhängig vom Einsatz der beschriebenen Apparatur zur Durchführung von Sessile Drop Experimenten, können in der Anlage Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten nach DIN 51730 [69] angestellt werden. Hierbei ermittelt man durch Beobachtung von Aschepresslingen charakteristische Temperaturen für Kohlerückstände, die zur Auslegung von Kraftwerkskesseln von Bedeutung sind. Unter Verwendung des in LabVIEW enthaltenen Vision Pakets ist eine automatische Erkennung in der Norm beschriebener Größen wie Erweichungstemperatur, Sphärischtemperatur, Halbkugelttemperatur oder Fließtemperatur denkbar. Die Programmierumgebung bietet hierzu vielfältige Kantenerkennungsmethoden. Als Erweiterung des in DIN 51730 erläuterten Vorgehens lässt sich der Druck der umgebenden Gasatmosphäre als neue Variable berücksichtigen, was mit Blick auf zukünftige, druckaufgeladene Vergasungsreaktoren von Wichtigkeit ist.

3.1.2 Analysealgorithmen

Die im ersten Schritt des Messverfahrens mithilfe der beschriebenen Versuchssoftware abgespeicherten Tropfenfotos müssen zur Oberflächenspannungsberechnung im zweiten Prozessabschnitt durch einen speziellen Computeralgorithmus analysiert werden. Dessen allgemeine Funktionsweise ist in Unterkapitel 2.4 bereits beschrieben worden, die exakte Herangehensweise an das Anpassungsproblem der Young-Laplace-Gleichung kann von Algorithmus zu Algorithmus allerdings stark variieren. Aufgrund dieser Tatsache und des Umstands, dass in der Literatur keine detaillierten Informationen über die Güte einzelner Codes in Bezug auf Hochtemperaturbilder zu finden sind, kamen vorliegend drei verschiedene Softwarelösungen zur Auswertung der Tropfenfotos zum Einsatz. Zwei der benutzten Programme werden kommerziell vertrieben, während die dritte Anwendung in einer kompilierten Version frei im Internet bezogen werden kann.

Der erste Analysealgorithmus trägt den Namen „SCA20“ und wird von der Firma Data-Physics Instruments GmbH [60] verkauft. Er repräsentiert keine eigenständige Anwendung zur Analyse von Tropfenbildern, sondern ist in einem Programmpaket zur Ansteuerung von Kontaktwinkelmessgeräten des Unternehmens enthalten. Das Gesamtprogramm kann

zwar ebenso wie die selbst entwickelte Software mit Framegrabber und Ofentemperaturregler kommunizieren, eignet sich in seiner Ausgestaltung jedoch nicht für die aktuelle Messaufgabe. Eine automatische Aufzeichnung von Einzelbildern, welche für die beiden anderen Analysealgorithmen zwingend notwendig sind, ist nicht vorgesehen. Lediglich (in der maximalen Aufnahmedauer sehr begrenzte) Videos im AVI-Format können erzeugt und verarbeitet werden, sodass die gegenwärtig gespeicherten Tropfenbilder zur automatischen Analyse mittels SCA20 in diesem Dateiformat zunächst zusammengefügt werden müssen. Neben der Anpassung der Young-Laplace-Gleichung bietet die graphische Benutzeroberfläche zahlreiche Funktionen zur Messung von Kontaktwinkeln sowie zur Oberflächenspannungsbestimmung nach bei Raumtemperaturversuchen üblichen Näherungsverfahren.

Laut Softwarehersteller basiert der programminterne Anpassungsprozess auf Arbeiten von Song und Springer [254, 255], tief gehende Details bleiben wegen des kommerziellen Charakters der Anwendung allerdings verborgen. Gleichmaßen scheinen keine Veröffentlichungen fremder Autoren zu existieren, die diesen Programmcode jemals einsetzten. Insgesamt lässt die Applikation kaum Benutzereingaben zur Steuerung des Optimierungsprozesses zu, was beispielsweise durch eine fehlende Startwertvorgabe zur Erzeugung einer Young-Laplace-Lösungskurvenschär zum Ausdruck kommt. Ebenso wenig erhält der Anwender eine quantitative Rückmeldung über die Güte des Berechnungsvorgangs oder ein eventuelles Versagen der mathematischen Operationen. Ausschließlich die graphische Darstellung der Lösungskurve ermöglicht eine gewisse Ergebnisinterpretation. Allerdings kann der Anwender auf einen nicht näher beschriebenen Gradienten zur Erkennung des Tropfenprofils im Bild Einfluss nehmen, dessen Modifikation zur Untersuchung kontrastarmer Fotos oft hilfreich ist.

Die in die Oberflächenspannungsberechnung eingehende Position der Substratlinie (horizontale, untere Begrenzung des Tropfenprofils) kann von der Anwendung automatisch detektiert oder vom Benutzer vorgegeben werden. Aufgrund häufiger Erkennungsfehler wurde die Substratlinie vorliegend stets manuell für eine gesamte Bildserie markiert. Die Ausgabe der errechneten Oberflächenspannung erfolgt im Fall von SCA20 indirekt über den nach Gleichung (2.10) (Seite 25) definierten Shape-Parameter β . Dazu weist die Software den Tropfenscheitelradius R_S als separates Ergebnis aus. In Bezug auf diese Vorgehensweise unterscheidet sich SCA20 von den beiden anderen Algorithmen, die jeweils auf die Kapillarkonstante c nach Gleichung (2.9) (Seite 25) zurückgreifen.

Ein ebenfalls auf der Mehrfachintegration der Young-Laplace-Gleichung basierender Algorithmus, der somit wie SCA20 den klassischen Sessile Drop Ansatz aufgreift, wird kommerziell unter dem Namen „ADSA“ von der Universität Toronto vertrieben⁵. Verantwortlich für die Entwicklung der Hauptsoftware sowie zugehöriger Spezialanwendungen ist das Team um die bereits in Abschnitt 2.4 erwähnten Autoren Hoorfar und Neumann. Neben zahlreichen Fachaufsätzen handeln Dissertationen und Masterarbeiten die Details dieses Computerprogramms ab [7, 53–55, 62, 63, 105–108, 115, 221, 298, 302]. Mit Blick auf die Jahreszahlen der Veröffentlichungen ist klar, dass dieser Algorithmus eine lange Entwicklungsgeschichte aufweist. Auch lassen sich in den Publikationen zahlreiche aktuelle Anwendungsgebiete ausmachen, die auf eine kontinuierliche, andauernde Verbesserung des Codes

⁵Aufgrund der Namensgleichheit mit „Axisymmetric Drop Shape Analysis“ bezieht sich die Abkürzung ADSA in dieser Arbeit fortan nur noch auf den entsprechenden Algorithmus.

hindeuten. Folglich wird ADSA als der am weitesten ausgereifte Sessile Drop Algorithmus eingestuft.

Im Gegensatz zu SCA20 verfügt ADSA über keine graphische Benutzeroberfläche, sondern wird von der Kommandozeile aus bedient. Vielfältige Berechnungsparameter können in einer Konfigurationsdatei festgelegt werden, die bei jedem Start der Anwendung ausgewertet wird. Mögliche Einstellungen beziehen sich auf Konvergenzkriterien, den einzusetzenden Kantendetektor, das Interpolationsverfahren zur Erzielung einer Subpixelauflösung sowie auf Startwerte für Oberflächenspannung und Scheitelkrümmungsradius. ADSA ist von Natur aus für die Analyse von Bildserien geeignet und bietet eine eigene Funktion zur Korrektur optischer Bildverzerrungen. Hierzu muss dem Code, ähnlich wie bei der verwendeten LabVIEW-Routine, ein Kalibriergitter vorgegeben werden. Da die zu analysierenden Tropfenbilder jedoch bereits durch die oben beschriebene Messsoftware eine derartige Korrektur erfahren, wurde von dieser ADSA-Zusatzfunktion vorliegend kein Gebrauch gemacht. Ähnlich wie bei SCA20 wurde für eine Bildserie die Position der Substratlinie von Hand fest vorgegeben. Eine automatische Erkennung der Unterlage führt der Code nur erfolgreich bei Vorliegen einer Reflexion des Tropfens in das Substrat durch. Ein solches Spiegelbild ist vornehmlich bei Raumtemperaturversuchen mit Glassubstraten gegeben, bei Schlacketropfen auf Graphit konnte es nicht beobachtet werden. Sofern Schwierigkeiten bei der Analyse eines Tropfenbildes auftreten, gibt das Programm eine entsprechende Meldung auf dem Bildschirm aus und schreibt diese falls gewünscht zusätzlich in eine Logdatei.

Die ursprünglich erworbene Version des ADSA-Algorithmus ist in der Programmiersprache Fortran implementiert und erreicht daher hohe Analysegeschwindigkeiten. Allerdings müssen dieser Programmfassung sämtliche Tropfenfotos in einem proprietären Bildformat übergeben werden, sodass ein entsprechender Konvertierungsschritt erforderlich wird. In diesen zusätzlichen Prozessschritt ist außerdem eine Invertierung der Graustufenwerte zu integrieren, da das Programm ausschließlich schwarze Tropfen auf weißem Hintergrund erkennt. Auf eine graphische Darstellung des als optimal errechneten Young-Laplace-Profiles verzichtet der Code vollständig, stattdessen werden die Profilkordinaten in Form einer Wertetabelle ausgegeben. Bedingt durch interne Matrizenoperationen ist die maximale Bildgröße in der Ursprungsversion von ADSA auf 1300×1300 Pixel begrenzt.

Eine derartige Beschränkung der Fotoabmessungen kennt eine weiterentwickelte Programmvariante, die im Folgenden als „ADSA2“ bezeichnet wird, nicht mehr. Die Neuimplementierung des Codes erfolgte im Verlauf der Promotionsarbeit durch die Softwareentwickler an der Universität Toronto. Ursächlich hierfür waren bei den Hochtemperaturexperimenten beobachtete Schwierigkeiten mit unscharfen Tropfenprofilen, die im Rahmen der Kooperation beseitigt wurden (siehe auch Unterkapitel 5.1). Die Realisierung von ADSA2 als nach wie vor kommandozeilenorientierte Matlab-Applikation führt zwar zu Geschwindigkeitseinbußen bei der Analyse, gestattet aber die Ausnutzung der in Matlab vorhandenen, umfangreichen Bildverarbeitungsbibliotheken. Hierdurch kann auf die bisherigen Konvertierungs- und Invertierungsschritte verzichtet werden. Außerdem ist keine manuelle Visualisierung des gefundenen Lösungsprofils mehr erforderlich, da die Software die ausgewählte Young-Laplace-Kurve farblich abgesetzt über das fotografierte Bild legt.

Der Rückgriff auf Bildverarbeitungsfunktionen aus Matlab macht die Stärken sowohl von ADSA als auch von ADSA2 im Bereich der numerischen Integration und der Anpassung

der Young-Laplace-Gleichung an die fotografierte Tropfenkontur deutlich. Während bei der Kantendetektion auf Standardverfahren zurückgegriffen wird, stellt die Minimierung der von Hoorfar und Neumann in [108] erläuterten Zielfunktion die wesentliche Herausforderung dar. Dieser mathematische Zusammenhang beschreibt die Abweichung zwischen erkanntem Profil und Young-Laplace-Lösung, die wie in Abschnitt 2.4 beschrieben von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst wird (mehrdimensionales Optimierungsproblem).

Mit der Zurverfügungstellung von ADSA2 wurden alle nachfolgend aufgenommenen Tropfenfotos ausschließlich mit dieser Programmvariante analysiert. Die bis dahin gewonnenen Bilder konnten einer wiederholten Auswertung unterzogen werden, sodass für einen Großteil der Messungen Ergebnisdatensätze aus beiden Codeversionen vorliegen.

Einen gänzlich anderen Ansatz zur Oberflächenspannungsberechnung verfolgt Stalder mit dem im Rahmen seiner Masterarbeit [259] entwickelten Algorithmus. Anstatt die *exakte* Young-Laplace-Gleichung mehrfach zu integrieren, wie dies im Fall der beiden bisher vorgestellten Codes geschieht, greift der Autor auf eine *Näherungslösung* dieses grundlegenden Zusammenhangs zurück. Mithilfe der aus der Physik bekannten Störungstheorie [273] findet er einen geschlossenen Ausdruck, der die ansonsten analytisch nicht lösbar differenzialgleichung approximiert. Die wesentliche Einschränkung dieses Vorgehens besteht darin, dass die Approximationsfunktion lediglich für kleine Shape-Parameter β Gültigkeit besitzt. Stalder bezeichnet den Shape-Parameter auch als „bond number“ und bringt die Voraussetzung für die Anwendbarkeit seiner Software durch Gleichung (3.1) zum Ausdruck. Aufgrund dieser Einschränkung gab Stalder seinem Algorithmus den Namen „Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis (LBADSA)“, der auch in dieser Arbeit Verwendung findet. Eine Herleitung der in LBADSA implementierten Näherungsfunktion ist sowohl in [259] als auch in [144] gegeben. Weitere mathematische Details zu LBADSA sowie ein Vergleich der drei vorgestellten Algorithmen finden sich in [261].

$$\beta = c \cdot R_S^2 \ll 1 \quad (3.1)$$

In Bezug auf die Erkennung der Tropfenkontur weist der LBADSA-Code ein weiteres Unterscheidungsmerkmal auf. Er benutzt keine Kantendetektoren zur Extraktion von Profilkordinaten, sondern passt die Approximationsfunktion mithilfe eines sogenannten „Snake Ansatzes“ an die Tropfenform an. Snakes werden in der Literatur [112] auch als aktive Konturen bezeichnet, die als geschlossene Aneinanderreihung von gekrümmten Liniensegmenten (beispielsweise Spline-Funktionen) automatisch eine im Bild enthaltene Fläche umschließen können. Sowohl die Form der Linienabschnitte als auch die Position der verbindenden Knoten werden dabei geeignet modifiziert, um eine optimale Repräsentation der im Foto enthaltenen Kontur zu erzielen. Dieser Prozess geschieht durch Minimierung einer Energiefunktion, die wiederum aus Integralen über Bildeigenschaftsquadraten besteht. Insbesondere bei kontrastarmen Aufnahmen (zum Beispiel Ultraschallbildern) und unscharfen Konturen weist diese Vorgehensweise enorme Stärken gegenüber der herkömmlichen Kantendetektion auf. Stalder greift in diesem Zusammenhang auf eine gradientenbasierte und eine regionsbasierte Bildenergie zurück, die er zur Anpassung der Näherungsfunktion geeignet kombiniert [261]. Der Erfolg der Snake Methode hängt allerdings stets von den Benutzereingaben vor Beginn des iterativen Anpassungsprozesses ab. Es muss eine

sehr grobe Absteckung des zu erkennenden Bildbereichs vorgenommen werden, die durch den Computeralgorithmus schließlich schrittweise verfeinert wird (die ursprüngliche Snake konvergiert gegen die Kontur im Bild). Die Festlegung der Anzahl an Knoten und Liniensegmenten erfolgt typischerweise einmalig und erfährt während des Rechenprozesses keine Veränderung mehr.

Die von Stalder entwickelte Anwendung ist in der Programmiersprache Java implementiert und wird als Zusatzprogramm (Plug-in) der Bildverarbeitungssoftware „ImageJ“ [168] ausgeführt. Somit ist, ähnlich wie bei ADSA2 in Bezug auf Matlab, die Nutzung der Bildverarbeitungsfunktionen von ImageJ möglich, wodurch der Umsetzung der Snake Theorie größtmögliche Aufmerksamkeit zukommen kann. Das kompilierte Ergebnis dieser Arbeit lässt sich im Internet [258] frei herunterladen. Durch Kooperation mit dem Anwendungsauteur stand für die gegenwärtigen Forschungen allerdings auch der Quellcode des Programms zur Verfügung, sodass die Software auf spezifische Bedürfnisse zugeschnitten werden konnte. Beispielsweise erfolgt in der Ursprungsversion keine Ausgabe der Rechenergebnisse in eine separate Datei, diese Funktion wurde eigens nachgerüstet. Darüber hinaus ist die im Internet beziehbare Programmvariante nicht für die automatische Analyse von Bildserien ausgelegt, da lediglich einzelne Tropfenbilder durch manuelles Einladen nacheinander ausgewertet werden können. Durch die zur entsprechenden Automatisierung erforderlichen Programmänderungen kommt ein weiteres Alleinstellungsmerkmal von LBADSA zum Ausdruck. Zwar wird vor der Berechnung noch eine für alle vier Bildserien identische Initiallösung von Hand vorgegeben, die konvergierten Ergebnisse eines Tropfenfotos werden allerdings an das darauffolgende Bild als neue Anfangslösung weitergereicht. Im Gegensatz zur manuellen Festlegung der Substratlinienposition bei SCA20 und ADSA/ADSA2, versucht LBADSA außerdem die Tropfengrundlinie selbst zu bestimmen. Durch Einbindung in ImageJ ist eine graphische Benutzeroberfläche gegeben, in der in Analogie zu SCA20 eine Überzeichnung des experimentellen Tropfenfotos mit der gefundenen Young-Laplace-Näherungslösung stattfindet.

Aufgrund der Zusammenarbeit mit Stalder konnten im Verlauf der Oberflächenspannungsmessungen zwei verbesserte Codeversionen entwickelt werden. Dabei wurden neue Konvergenzkriterien eingeführt und die mathematische Genauigkeit der Berechnungen erhöht. Da die entsprechenden Fortschritte allerdings geringfügiger Natur sind, werden sie in dieser Arbeit im Unterschied zu den ADSA-Neuerungen nicht weiter thematisiert. Es wurden in allen Auswertungen die Ergebnisse der aktuellsten Version verwendet.

Für die Durchführung zukünftiger Oberflächenspannungsexperimente sei erwähnt, dass der LBADSA-Code bislang nicht für hängende Tropfen (Pendant Drops) verfügbar ist. Sowohl SCA20 als auch ADSA/ADSA2 sind auf solche Tropfentypen bereits vorbereitet. Eine entsprechende Anpassung des LBADSA-Quellcodes ist jedoch denkbar. Unabhängig von Pendant Drop Versuchen haben alle drei Algorithmen im Einklang mit der Literatur Schwierigkeiten bei der Analyse flacher Sessile Drops. Die zugehörigen Rechenergebnisse streuen in hohem Maße und lassen einen Rückschluss auf die tatsächliche Oberflächenspannung einer Substanz nicht zu. Ebenso geben alle Programme ihre Rechenergebnisse in einfache Textdateien aus, die zur Weiterverarbeitung der Daten (endgültige Oberflächenspannungsberechnung und Ergebnisdarstellung) in geeignete Anwendungen importiert werden müssen. Wie in Abschnitt 2.4 angedeutet, liefern die Algorithmen dabei stets Kapillarkonstante oder Shape-Parameter, Tropfenvolumen, Tropfenoberfläche, Scheitelkrümmungsradius und Kontaktwinkel.

3.1.3 Messablauf

Der Ablauf von Sessile Drop Messungen gliedert sich als Ergänzung zu Abbildung 2.10 (Seite 26) vorliegend in die folgenden vier Schritte:

1. Probenvorbereitung
2. Aufnahme von Bildern des schmelzflüssigen Schlacketropfens
3. Bildauswertung mittels Analysealgorithmen
4. Prüfung der Ergebnisdatensätze auf Plausibilität

Nach der Beschaffung oder Herstellung der zu untersuchenden Substanzen in Pulverform (siehe Abschnitt 3.3 für weitere Details), werden diese mittels eines speziellen Werkzeugs in Zylinderform gepresst. Derartige Proben tabletten weisen stets einen Durchmesser von 5 mm auf und variieren in ihrer Höhe zwischen 5 mm und 6 mm. Die Proben werden anschließend auf dem gewünschten Substrat zentriert und mithilfe der in Abschnitt 3.1.1 erwähnten Einschubvorrichtung ins Innere des Hochtemperaturofens befördert. Auf diese Weise wird das Probenmaterial allmählich zu Tropfenform aufgeschmolzen, sodass auf den – im aktuell relevanten Temperaturbereich ohnehin problematischen – Einsatz von Dosiernadeln verzichtet werden kann. Der Rückgriff auf die Kamera samt Zoomobjektiv sowie auf die Bildverarbeitungsfunktionen von LabVIEW (Overlay einer waagerechten Linie) gestattet die exakt horizontale Ausrichtung des Substratplättchens im Ofenrohr. Hierzu wurde das optische System vor der Durchführung der ersten Messung zunächst selbst anhand der Kalibriergerate in Waage gebracht.

Dem Verschließen des vorderen Ofenflanschs folgt die Aktivierung der Ofenheizung, welche die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Temperatur von ungefähr 50 K unterhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt. In diesem Moment wird die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung auf einen Wert von 2 K/min gedrosselt und bis zum Erreichen der vom Ofendruck abhängigen Höchsttemperatur (siehe Unterkapitel 3.1.1) beibehalten. Gleichzeitig erfolgt die Aufnahme von Tropfenfotos in Schritten von 1 K, wobei die Art der Justierung von Helligkeit und Kontrast aller vier Bildserien vor Versuchsbeginn festgelegt und im Verlauf der Aufzeichnung nicht verändert wird. Aus einem typischen Sessile Drop Experiment, das bei Umgebungsdruck und in einem Messtemperaturbereich von 1200 °C bis 1500 °C stattfindet, resultieren somit rund 1.200 Bilder. Je nach Aufschmelzverhalten der untersuchten Substanz lassen sich hiervon 800 bis 1.000 Fotos den drei Analysealgorithmen zuführen, woraus sich wiederum etwa 2.400 bis 3.000 Ergebnisdatensätze ergeben.

Bei einem derartigen Umgebungsdruckexperiment ist die Probe fortwährend einem Gasstrom von 100 ml_n/min Ar/H₂-Gas ausgesetzt, der kurz vor der Aktivierung der Ofenheizung eingeschaltet wird. Die kontinuierliche Bereitstellung von H₂ garantiert somit stets eine das Probenmaterial reduzierende Gasatmosphäre. Außerdem ist die eingestellte Gasmenge ausreichend, um das Ofenrohr vor Erreichen der Schmelztemperatur zur Eliminierung von Luftresten mehrfach vollständig zu spülen. Bei Messungen in Druckatmosphären findet keine Veränderung der geförderten Gasmenge statt. Allerdings wird der Probenraum in diesen Fällen vor Beginn des Aufheizvorgangs mit dem maximal möglichen Durchfluss des Ar/H₂-Reglers für eine geeignete Zeit beaufschlagt, was ebenfalls für die Ausspülung

der Restluft sorgt. Die kurzzeitig erhöhte Spülgasmenge ist zwingend erforderlich, da der gewünschte Messdruck von 5 bar oder 10 bar zunächst mittels synthetischer Luft im Ofen eingestellt wird.

Nach Erreichen der jeweiligen Höchsttemperatur erfolgt die Abschaltung der Ofenheizung, sodass die Messapparatur selbstständig und ohne definierten Gradienten abkühlt. Dieser Gradient fällt umso größer aus, je höher der im Ofen eingestellte Druck gewählt wurde. Der Gasstrom von 100 ml_n/min Ar/H₂-Gas wird während des Abkühlvorgangs in Betrieb gehalten, ermöglicht im Fall von Experimenten unter 5 bar oder 10 bar aber keine vollständige Kompensation des temperaturbedingten Druckabfalls. Im Bereich von 150 °C bis 250 °C findet gegebenenfalls ein Druckausgleich mit der Umgebung statt, bevor der vordere Ofenflansch zur Probenentnahme geöffnet wird. Zu diesem Zeitpunkt kommt der erstarrte Tropfen wieder mit Luft in Berührung.

Je nach verfügbarer Rechnerleistung kann die sich an den Laborversuch anschließende Bildauswertung mit mehreren Algorithmen parallel erfolgen, bevor die Kalkulationsergebnisse ebenfalls in der erwähnten MySQL-Datenbank (siehe Abschnitt 3.1.1) abgespeichert werden. Dieser Datenspeicher ist zudem für die endgültige Berechnung der Oberflächenspannung aus Shape-Parameter oder Kapillarkonstante sowie dem Tropfenvolumen und der Probenmasse zuständig (die genaue Ermittlung der relevanten Probenmasse ist in Abschnitt 3.3 erläutert). Vorliegend wird demnach die Probendichte nicht wie in Unterkapitel 2.4 angedeutet aus anderen Quellen bezogen, sondern innerhalb des Sessile Drop Versuchs ermittelt. Aufgrund dieser Tatsache muss berücksichtigt werden, dass sich Fehler in der Massen- und Volumenermittlung auf die gemessene Oberflächenspannung auswirken (siehe zum Beispiel die Definition der Kapillarkonstante (2.9), Seite 25). Außerdem bleibt die (temperaturabhängige) Dichte des Umgebungsgases in $\Delta\rho$ bei sämtlichen Auswertungen unberücksichtigt, da sie selbst unter 10 bar Druck gegenüber typischen Schlackedichten vernachlässigbar klein ist. Ausführungen in [171] rechtfertigen darüber hinaus dieses Vorgehen.

Wie eingangs aufgeführt, besteht der letzte Schritt des Messablaufs in der Prüfung der Algorithmenergebnisse auf physikalische Plausibilität. Eine derartige Kontrolle ist erforderlich, da alle drei Computercodes zum Teil offensichtlich fehlerhafte Daten ausgeben. Detaillierte Ursachen hierfür konnten im Rahmen dieser Dissertation nicht herausgearbeitet werden. Selbst die mehrfache Verbesserung des LBADSA-Programms eliminierte dessen Schwächen nicht vollständig. Vermutlich sind die Gründe für das sporadische Versagen numerischer Natur, denn es ließen sich in den Tropfenfotos keine Bildveränderungen als systematische Auslöser für die Berechnungsschwierigkeiten identifizieren. Typisch für unphysikalische Ausgabewerte sind negative sowie nullwertige Kapillarkonstanten oder Shape-Parameter. Ebenso werden teilweise unverhältnismäßig kleine Tropfenvolumina berechnet, die zu übermäßig großen Schlackedichten und damit zu überhöhten Oberflächenspannungswerten führen. Der LBADSA-Code findet außerdem Kontaktwinkel kleiner 0° oder größer als 180°, was nicht der implementierten Winkeldefinition entspricht. Die im Fehlerfall berechneten Winkel liegen meist um Zehnerpotenzen über oder unter einem sinnvollen Wert, was auf numerische Unzulänglichkeiten (Auslöschung) hindeutet.

Um einen Einfluss der erwähnten Probleme auf die gemessenen Oberflächenspannungen auszuschließen, werden drei einheitliche Filterkriterien auf jeden Ausgabedatensatz der drei Algorithmen angewendet. Fällt eines der Kriterien für einen Datensatz negativ aus,

wird dieser vollständig verworfen. Folglich finden nur gültige Algorithmenenergebnisse in den weiteren Betrachtungen dieser Arbeit Verwendung, wobei die Überprüfung der Informationsmenge innerhalb der MySQL-Datenbank geschieht. Passend zu den geschilderten Fehlern limitiert der erste Filter die Resultate dahin gehend, dass für Kapillarkonstante und Shape-Parameter ausschließlich positive Werte zulässig sind. Die Auswirkungen des Tropfen Volumens werden indirekt durch die Beschränkung der endgültigen Oberflächenspannung auf ein Intervall von 0 mN/m bis 1500 mN/m eingedämmt. Dieser Wertebereich stimmt mit den in der Literatur [89, 156, 175, 177, 211] für Kohleschlacken angegebenen Messergebnissen überein. Das letzte Kriterium schließt solche Datenmengen aus, bei denen der Kontaktwinkel den Bereich von 0° bis 180° verlässt.

Abbildung 3.5 illustriert die durch den Messablauf vorgegebene Art und Weise der Datenverarbeitung in den durchgeführten Sessile Drop Experimenten. Deutlich wird die Aufteilung der Prozessschritte auf zwei Computer (Labor- und Remote- oder Bürorechner) sowie die zentrale Funktion der MySQL-Datenbank. Diese fügt die Informationen über die Aufnahmebedingungen der Fotos und die Rechenergebnisse der Algorithmen zusammen, sodass eine Ergebnisdarstellung beispielsweise als Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Proben temperatur erfolgen kann. Eine ähnlich zentrale Rolle spielt die LabVIEW-Software, die sowohl die Eingangsdaten der Analysealgorithmen in Form von BMP-Bildern bereitstellt als auch Bilddetails wie Aufnahmetemperatur und Aufnahmedruck während des Laborversuchs an die Datenbank sendet. Falls also Tropfenfotos aus einem früheren Experiment vorliegen, können diese parallel zur Durchführung der nächsten Messung ausgewertet werden. Hierdurch entsteht ein enormer Geschwindigkeitsvorteil bei der Generierung von Oberflächenspannungsergebnissen. Die zugehörige Verwaltung der großen Mengen an Bild- und Algorithmeninformationen lässt sich nur durch Rückgriff auf eine Datenbank effizient gestalten.

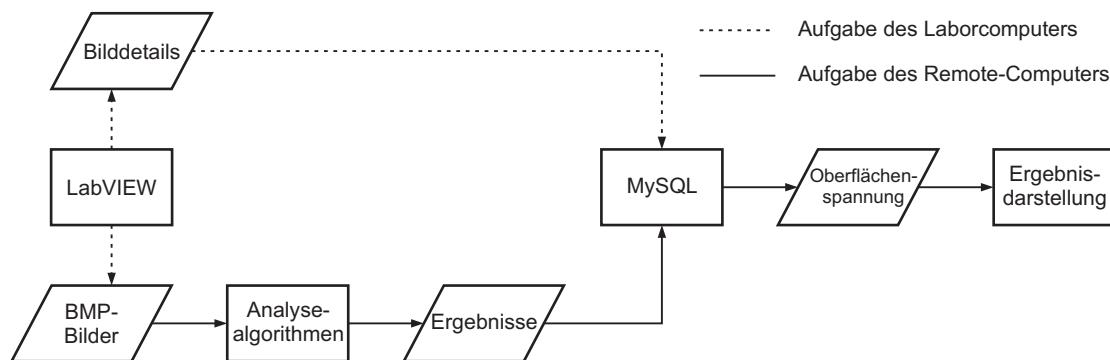


Abbildung 3.5: Schema der Datenverarbeitung in Sessile Drop Experimenten

3.2 Maximum Bubble Pressure Methode

3.2.1 Messeinrichtung

In Analogie zur Sessile Drop Messeinrichtung wurden die Maximum Bubble Pressure Experimente in einem Hochtemperaturofen mit SiC-Heizung durchgeführt, der eine maximale Proben temperatur von 1450 °C erreichen kann. Bei dem am japanischen Partnerinstitut vorhandenen und betriebsbereit vorgefundenen Messaufbau kommt allerdings ein senkrecht positioniertes Al_2O_3 -Ofenrohr zum Einsatz, wobei der Ofenbehälter insgesamt etwa doppelt so groß wie das deutsche Druckgefäß ist. Diese für Maximum Bubble Pressure Messungen notwendige Ausrichtung des Ofens bedingt die Verwendung eines oberen sowie eines unteren Flanschs zur Abdichtung des Probenraums gegenüber der Umgebungsluft. Ähnlich wie bei der Sessile Drop Anlage muss in Japan der obere Verschlussdeckel mit Wasser gekühlt werden, um eine Zerstörung der eingesetzten Dichtringe zu vermeiden. Am unteren Flansch ist zu diesem Zweck eine aktive Luftkühlung ausreichend. Abbildung 3.6 zeigt eine Schemazeichnung des für die Blasendruckversuche herangezogenen Versuchsaufbaus.

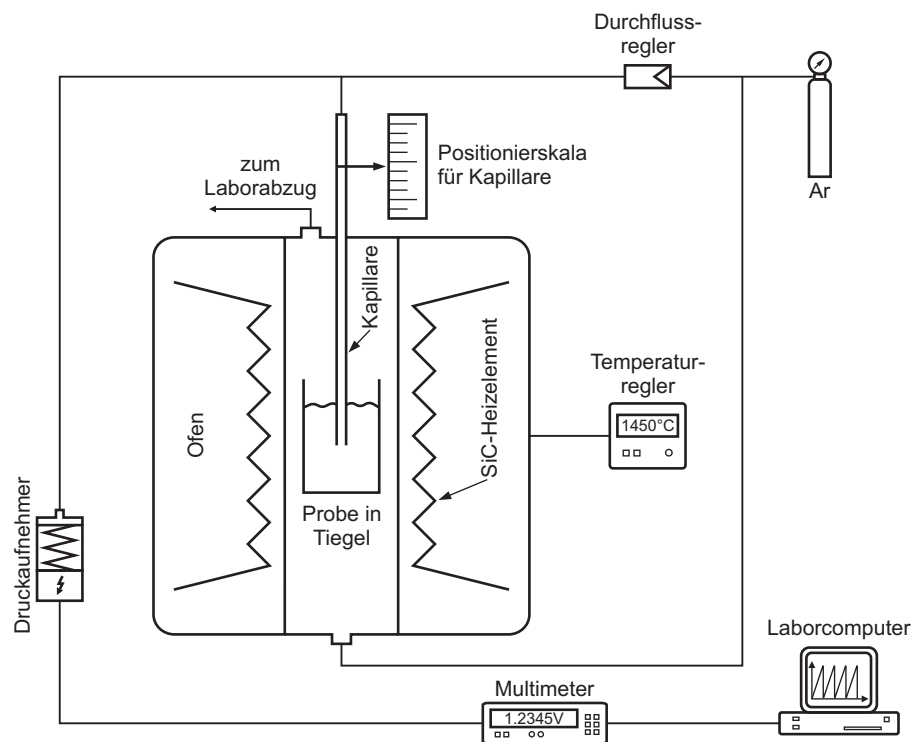


Abbildung 3.6: Messeinrichtung für Maximum Bubble Pressure Experimente

Neben dem Ofen samt Temperaturregler wird bei Maximum Bubble Pressure Experimenten als weiteres wesentliches Element ein Druckaufnehmer benötigt, der Auskunft über den Druckverlauf innerhalb der Kapillare gibt. Zur rechnerischen Auswertung dieses Signals ist der Druckaufnehmer über ein Multimeter mit dem Laborcomputer verbunden.

Da der Druckaufnehmer lediglich elektrische Spannungen ausgibt, muss er vor Versuchsbeginn einmalig mithilfe eines U-Rohr-Manometers kalibriert werden. Die resultierende Kalibriergleichung lässt sich daraufhin in die Messsoftware implementieren. Im Gegensatz zur Sessile Drop Versuchseinrichtung erfasst der Laborcomputer nicht automatisch die Ofenraumtemperatur, da keine kontinuierliche Aufheizung oder Abkühlung der Proben-substanz während der Blasenherzeugung stattfindet. Ebenso wenig muss der Laborrechner mit einem weiteren Computer kommunizieren, um Informationen über den Laborversuch in einem nachträglichen Auswertungsschritt zur Verfügung zu haben. Die gesammelten Daten lassen sich theoretisch direkt während eines Experiments in die endgültigen Oberflächenspannungen umrechnen.

Dieser Berechnungsprozess wird wie bei der Sessile Drop Apparatur durch eine eigens entwickelte LabVIEW-Anwendung realisiert. Dazu ruft das Programm mit einer Frequenz von etwa 9 Hz Spannungen vom Multimeter über eine USB-Schnittstelle ab. Während der kontinuierlichen Umrechnung dieser Informationen in proportionale Druckmesswerte sucht das Programm automatisch nach den in Abschnitt 2.5 vorgestellten Druckmaxima im sägezahnförmigen Signalverlauf. Hierzu wird die abfallende Flanke des Signals anhand von 50 kontinuierlich abnehmenden Einzelmesswerten detektiert und so auf das vorhergehende Maximum geschlossen. Dieser Blasendruck wird anschließend über der Kapillareintauchtiefe in einem zu Abbildung 2.11 (Seite 31) analogen Diagramm aufgetragen. Gleichzeitig findet eine Anpassung der in unterschiedlichen Eintauchtiefen ermittelten Maximaldrücke an eine lineare Funktion statt, sodass die LabVIEW-Applikation nach Auswertung der Schrödinger-Gleichung stets aktuelle Werte für Dichte und Oberflächenspannung des untersuchten Materials liefert. Die jeweilige Eintauchtiefe der Kapillare muss vom Bediener an der in Abbildung 3.6 angedeuteten Skala (auf dem Ofen montierter Messschieber mit einer Genauigkeit von 0,01 mm) abgelesen und in die LabVIEW-Benutzeroberfläche eingetragen werden.

Gleichermaßen gibt der Benutzer zu Protokollzwecken die am Ofenregler angezeigte Temperatur in die LabVIEW-Software ein. Durch Vermessung eines Temperaturprofils innerhalb des Ofenrohres kann mit diesen Reglerdaten auf die derzeitige Proben-temperatur geschlossen werden. Den zugehörigen Umrechnungsschritt übernimmt ebenfalls die LabVIEW-Anwendung.

Im Unterschied zur Sessile Drop Anlage wird der Maximum Bubble Pressure Aufbau lediglich mit einer einzigen Gassorte gespeist. Reines Argon dient sowohl zur Einstellung der Gasumgebung im Ofenrohr als auch zur Erzeugung von Blasen innerhalb des Probenmaterials. Folglich lässt die japanische Messapparatur *keine* Versuche unter reduzierenden Bedingungen zu. Die Regelung der Gaszufuhr zum Probenraum erfolgt über ein einfaches, unkalibriertes Ventil, während zur Generierung der Gasblasen ein Nadelventil mit definierten, einstellbaren Durchflussmengen zum Einsatz kommt. Da es sich hierbei um manuell zu bedienende Komponenten handelt, ist eine rechnergestützte Erfassung der gewählten Durchflussmengen nicht möglich. Die Auslegung des Versuchsaufbaus für Experimente unter atmosphärischem Druck gestattet den Verzicht auf ein vollständig abgedichtetes Ofengehäuse, wodurch der Betrieb des SiC-Heizelements an Luft stets gewährleistet ist. Somit besteht keine Notwendigkeit für eine zusätzliche Gasversorgung.

Die in Abbildung 3.6 stark vereinfacht dargestellte Anordnung der Maximum Bubble Pressure Probe im Hochtemperaturofen ist detaillierter in Abbildung 3.7 erläutert. In der

Detailansicht ist ein die zu untersuchende Schlacke enthaltender Eisentiegel gezeigt, der einen Innendurchmesser von 27 mm sowie eine Innenhöhe von 40 mm aufweist. Alternativ hierzu stehen Molybdäntiegel mit 40 mm innerem Durchmesser und 50 mm innerer Höhe zur Verfügung. Aufgrund der Tiegelabmessungen kann bei Verwendung von Molybdän nicht auf das eingezeichnete, dünne Schutzrohr aus Al_2O_3 zurückgegriffen werden.

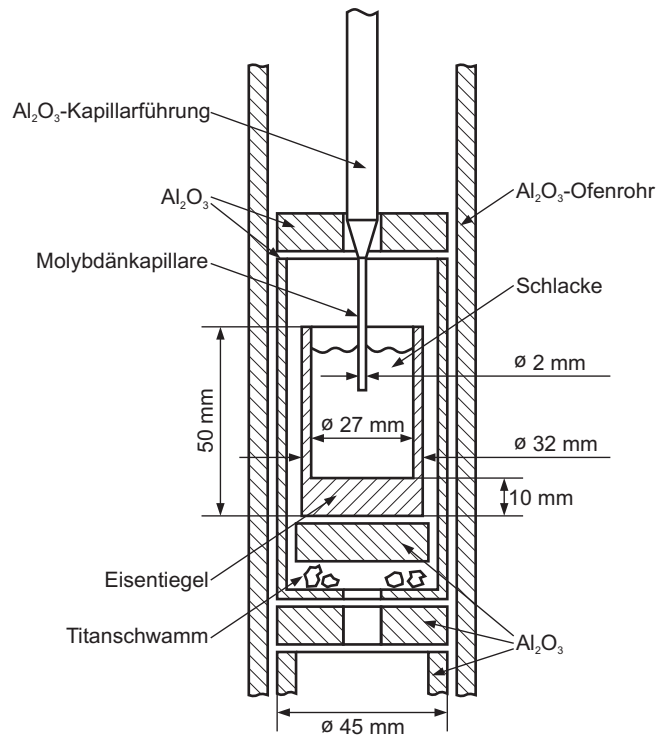


Abbildung 3.7: Anordnung der Maximum Bubble Pressure Probe im Rohrofen

Das mit einem Außendurchmesser von 45 mm in Abbildung 3.7 unten angedeutete Al_2O_3 -Rohr ermöglicht die Positionierung des Tiegels samt weiterer Einbauten innerhalb des senkrecht stehenden Ofenrohres. Dieses Stützrohr reicht bis auf den unteren Flansch hinunter und trägt zusammen mit den übrigen Bauteilen aus Al_2O_3 zur Ausrichtung der Probe in der heißesten Temperaturzone bei. Die skizzierten Titanschwammpartikel entfernen den im Argongas enthaltenen Restsauerstoff und schützen somit Tiegel und Molybdänkapillare vor Oxidation. Wie schon in Abbildung 3.6 gezeigt, erfolgt die Versorgung des Probenraums mit Atmosphärgas über den unteren Flansch, sodass diese Gasmenge zunächst mit dem Titanschwamm in Berührung kommt.

Aus Kostengründen ist, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, nicht die gesamte Kapillare aus Molybdän gefertigt. Lediglich das in die Schlacke eintauchende, etwa 100 mm lange Endstück besteht aus diesem Material. Molybdän und Platin erwiesen sich in vergangenen Experimenten der japanischen Kollegen stets als geeignete Metalle zur Ermittlung von Oberflächenspannungen. Das eingesetzte Mo-Endstück ist mithilfe von Keramikkleber in einem Führungsrohr aus Al_2O_3 befestigt, welches wiederum in einem Kupferrohr

mündet. Die Verbindung zwischen Al_2O_3 und Cu wird mittels Epoxidharzkleber realisiert, der unbedingt vor Strahlungswärme aus dem Ofenzentrum geschützt werden muss. Diesem Zweck dient der oben in Abbildung 3.7 zu erkennende Ring aus Aluminiumoxid. Das Kupferrohr ist schließlich in einer Dichtungsvorrichtung im oberen Flansch montiert und kann innerhalb dieser Einspannung zur Positionierung der Kapillarmündung senkrecht verfahren werden.

3.2.2 Messablauf

Vor der Durchführung eines Maximum Bubble Pressure Experiments ist es zunächst erforderlich, einen geeigneten Tiegel für die zu untersuchende Schlacke auszuwählen. Vorliegend ist hierbei der Fe_2O_3 -Gehalt der Proben ausschlaggebend. Bei hohen Eisenoxidanteilen wird stets ein kostengünstiger Fe-Tiegel ausgewählt, da die Schlacke in diesem Fall als mit Eisen gesättigt angesehen werden kann. Eine nennenswerte Diffusion des Tiegelmetalls in die Schlacke ist somit nicht zu erwarten. Bei Probensubstanzen mit niedrigem Fe_2O_3 -Gehalt kommen hingegen Behälter aus Molybdän zum Einsatz. Aufgrund der unterschiedlichen Tiegelabmessungen ist durch die Materialauswahl auch die im Experiment einzusetzende Schlackemenge festgelegt.

Der Tiegelinnendurchmesser spielt außerdem in Bezug auf die Eintauchtiefe der Kapillare eine Rolle. Da die in der Schlacke befindliche Kapillare eine Flüssigkeitsmenge verdrängt, steigt zwangsläufig der Flüssigkeitsspiegel an, sodass es zu einer größeren als der an der Positionierskala eingestellten Eintauchtiefe kommt. Für eine zylinderförmige Innenkontur des Tiegels lässt sich Gleichung (3.2) zur Berechnung der wahren oder korrigierten Eintauchtiefe h^* nutzen. f_E bezeichnet in diesem Ausdruck den Korrekturfaktor, während sich $d_{K,a}$ und $d_{T,i}$ auf den Kapillaraußen- und den Tiegelinnendurchmesser beziehen. Vernachlässigt man zunächst die Wärmeausdehnung der beteiligten Materialien, ergibt sich für den Eisentiegel ein Korrekturfaktor von $f_{E,Fe} = 1,0055$ und für denjenigen aus Molybdän $f_{E,Mo} = 1,0025$. Hierbei wurde stets ein Kapillaraußendurchmesser von $d_{K,a} = 2 \text{ mm}$ zugrunde gelegt.

$$h^* = h \cdot f_E = h \cdot \left(1 + \frac{d_{K,a}^2}{d_{T,i}^2 - d_{K,a}^2} \right) \quad (3.2)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die typischen Messtemperaturen bei der Untersuchung von Kohleschlacken jenseits von 1200°C liegen, spielt die Wärmeausdehnung der beteiligten Materialien eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Für derartig hohe Temperaturen ließen sich allerdings keine verlässlichen Angaben zum Wärmeausdehnungskoeffizienten von Eisen in der Literatur finden, sodass die zugehörige Ausdehnung des Tiegels in die Auswertungsschritte nicht einfließt. Mit Blick auf die erzielbare Messgenauigkeit ist es allerdings wichtig, die Wärmeausdehnung des Kapillarmaterials genau zu kennen. Entsprechendes Datenmaterial findet sich bei Slack und Bartram [247], bei Amatuni et al. [8] sowie bei Müller und Cezairliyan [149]. Da Slack und Bartram lediglich drei Einzelmesswerte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen angeben, wird vorliegend auf die übrigen beiden Publikationen zurückgegriffen. An diesen Stellen finden sich jeweils funktionale Zusammenhänge für die Temperaturabhängigkeit

des Ausdehnungskoeffizienten, weshalb ein Mittelwert aus beiden Quellen in die Berechnungen Eingang findet. Die thermische Ausdehnung der Materialien muss sowohl in der Schrödinger-Gleichung (2.13) (Seite 32) bei der Angabe des Kapillarrinnenradius (typischerweise um die 1,3 mm) als auch bei der korrigierten Eintauchtiefe nach Gleichung (3.2) Berücksichtigung finden. Durch die Einbeziehung der Wärmeausdehnung vergrößert sich der Korrekturfaktor f_E geringfügig, sofern die Tiegelausdehnung ignoriert wird.

Um die genannten Berechnungsschritte erledigen zu können, müssen Kapillarrinnen- und Kapillaraußendurchmesser im Vorfeld der Messung bei Raumtemperatur bekannt sein. Hierzu findet ein geeignetes Mikroskop Verwendung, mit dessen Hilfe die beiden Durchmesserwerte an fünf unterschiedlichen Stellen des Kapillarmündungsquerschnitts bestimmt werden. Als Grundlage für die Umrechnung der Maximaldrücke in Oberflächenspannungen wird schließlich das arithmetische Mittel dieser Abmessungen genutzt.

Nach der Positionierung des Schlacketiegels im Ofenrohr und der Montage der Kapillare erfolgt eine Evakuierung des Probenraums, um Umgebungsluftreste aus der Gasatmosphäre zu entfernen. Daran schließt sich die (im Verlauf eines Experiments konstante) Spülung des Al_2O_3 -Rohres mit Argon an, bevor die Ofenheizung aktiviert wird. Mit etwa 7 K/min lässt sich die Probe auf eine Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunkts (aus Sessile Drop Experimenten ungefähr bekannt) aufheizen, wobei die darauffolgende Reduzierung der Heizrate auf 2 K/min den schlagartigen Austritt der Schlacke aus dem Tiegel verhindern soll. Diese Heizrate wird bis zum Erreichen der Messtemperatur beibehalten. Eine Homogenisierung der Temperaturverteilung im Ofenrohr und somit in der Schlacke ist durch eine Haltezeit von einer Stunde vor Messbeginn gewährleistet.

Außerdem ist es zur Erhöhung der Messgenauigkeit hilfreich, die Druckschwankungen innerhalb des Probenraums bei hoher Temperatur zu dokumentieren. Vor dem ersten Kontakt zwischen Molybdänröhrchen und Schlacke wird bei abgeschalteter Kapillardurchströmung ein mittlerer Überdruck festgestellt, der aufgrund der Ofentemperatur und dem Gasfluss innerhalb des Probenraums zustande kommt. Dieser Druck liegt geringfügig über dem bei der U-Rohr-Kalibrierung beobachteten Nullwert und muss im Rahmen der rechnerischen Auswertung vom Drucksignal subtrahiert werden.

Ein weiterer Kalibrierschritt ist in Bezug auf die Flüssigkeitsoberfläche vor der Erzeugung von Gasblasen zu erledigen. Zwar kann an der beschriebenen Positionierskala der Verfahrensweg der Kapillare abgelesen werden, das von Schlacke zu Schlacke variierende Aufschmelzverhalten (Schrumpfung oder Ausdehnung des Materials) erfordert jedoch die Ermittlung eines Nullpunktes für die Bewegung. Hierzu wird ein möglichst geringer Durchfluss am Nadelventil der Kapillargasversorgung eingestellt und die Kapillarmündung in kleinen Schritten Richtung Flüssigkeitsoberfläche nach unten bewegt. Die Wahl eines geringen Gasstroms soll eine Eindellung der flüssigen Schlacke und damit eine Verfälschung der tatsächlichen Oberflächenposition vermeiden. Im Moment des Kontakts zwischen Kapillaröffnung und Schlacke kann am Computer ein schlagartiger Druckanstieg beobachtet werden, der als Indikator für die Nullposition nutzbar ist. Nach dem Erreichen der Flüssigkeitsgrenzfläche müssen die Kapillaröffnung aus dem Tiegel gezogen und die am Metall haftenden Schlackereste durch einen hohen Gasstrom entfernt („ausgeblasen“) werden. Vor jeder Oberflächenspannungsbestimmung erfolgt eine fünffache Wiederholung dieser Prozedur, bevor der Mittelwert der gefundenen Positionen als Referenzpunkt für die Einstellung der Eintauchtiefe deklariert wird. Die in LabVIEW entwickelte Software unterstützt den

Benutzer bei der Nullpunktfindung dahin gehend, dass ein plötzlicher Druckanstieg automatisch detektiert und eindeutig visualisiert wird.

Relativ zur ermittelten Position der Schlackeoberfläche können anschließend die gewünschten Eintauchtiefen eingestellt werden. Bei den Messungen werden hierzu Punkte angefahren, die sich 2 mm, 4 mm, 6 mm, 8 mm, 10 mm und 12 mm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befinden. An jeder dieser Positionen erfolgt die Erzeugung von zehn bis fünfzehn Blasen, wobei der Kapillargasstrom gerade so justiert wird, dass sich Blasenintervalle von etwa 60 Sekunden ergeben.

Soll für eine Substanz die Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden, wird die Messreihe beim höchsten Temperaturwert begonnen. Dies birgt den Vorteil, dass die Kohleschlacke mit Sicherheit vollständig aufgeschmolzen und homogenisiert ist. Allerdings muss aufgrund des hohen Zeitbedarfs (ein Oberflächenspannungsmesswert pro Temperatur und Tag ermittelbar) eine solche Messreihe meistens auf mehrere Tage verteilt werden. Nach Abschluss eines täglichen Experiments kühlt der Ofen mit einer Rate von wiederum etwa 7 K/min bis auf Raumtemperatur ab. Der Argongasfluss wird in diesem Zeitraum stets aufrechterhalten, um ein durch den Abkühlvorgang bedingtes Einsaugen von Umgebungsluft und eine damit verbundene Oxidation der verwendeten Metalle zu vermeiden.

In vielen Fällen liegt – trotz der kontinuierlichen Datenauswertung durch die LabVIEW-Messsoftware – nach Beendigung des Laborversuchs kein zufriedenstellendes Oberflächenspannungsergebnis vor. Dementsprechend müssen die protokollierten Druckverläufe in ein weiteres LabVIEW-Programm eingelesen und in Bezug auf die automatisch detektierten Druckmaxima nachbearbeitet werden. Abweichungen vom sägezahnförmigen Signalverlauf können zu einer Fehlerkennung der maximalen Blasendrucke und damit zu einer Verfälschung der berechneten Grenzflächenenergie führen. Derartige Zwischenmaxima werden schließlich von Hand aus den Messdaten entfernt. Ebenso findet die Berücksichtigung der vor Versuchsbeginn dokumentierten, mittleren Druckschwankungen im Ofen erst während der nachträglichen Auswertung statt.

3.3 Untersuchte Substanzen

3.3.1 Kohleschlacken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 23 Kohleschlacken mithilfe der Sessile Drop Methode untersucht. Der größte Teil dieser Proben resultiert aus der Veraschung von Kohlen unter Laborbedingungen. Neben Steinkohlen konnten auch verschiedene Braunkohlen in einem geeigneten Ofen ausgelagert und so die relevanten Rückstände gewonnen werden.

Die im oberen Teil von Tabelle 3.1 aufgelisteten Steinkohlen stammen aus Deutschland (ST-D-1 bis ST-D-6 sowie K2-3), Norwegen (ST-N-1 und ST-N-2), Polen (ST-P-1), Kolumbien (K2-4) und Spanien (K2-5). ST-D-1 und ST-D-2 werden unter der Bezeichnung Feinkohle geführt und im Bergwerk West in Kamp-Lintfort abgebaut. Aus identischer Lagerstätte lässt sich die Ballastkohle ST-D-4 beschaffen, während ST-D-3 als weitere Feinkohle im Bergwerk Prosper-Haniel in Bottrop gefördert wird. Das Bergwerk Walsum in Duisburg stellt die Ballastkohle ST-D-5 bereit. Die Anthrazite ST-D-6 und K2-3 finden sich in Ibbenbüren und werden vom dortigen Bergwerk direkt in ein benachbartes Stein-

kohlekraftwerk geliefert. Im äußerst nördlich gelegenen Spitsbergen in Norwegen findet der Abbau der Kohlen ST-N-1 und ST-N-2 statt. Die Proben stammen zwar aus einer einzigen Mine, wurden jedoch mit einem Zeitunterschied von mehreren Jahren aus dem Erdreich entnommen. Die Kohle K2-5 stammt aus Puertollano, dem Standort des in Unterkapitel 2.1 erwähnten IGCC-Kraftwerks. Im Gegensatz zu den deutschen Steinkohlen wird das spanische Produkt im Tagebau gewonnen.

Der mittlere Teil der Tabelle 3.1 weist die vorliegend untersuchten Braunkohleaschen aus. Alle zugehörigen Kohlen werden in Tagebaustätten in Deutschland gefördert. Die Proben HKR, HKS, HKT und K2-2 gehen auf den Tagebau Hambach zurück, während K2-1 als Mischung mehrerer Kohlesorten für die Verbrennung im „Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik (BoA)“ in Niederaußem besonders geeignet ist. Als Erweiterung dieses Probensortiments aus dem rheinischen Revier wurden die Kohlen K3-1 und K3-2 ausgewählt, da ihr Abbau in der Lausitz erfolgt.

Abgesehen von den Aschen realer Kohlen weist das Probenspektrum vier Materialien aus einem experimentellen Vergasungsreaktor in Freiberg, Deutschland, auf. Die Spezies S1-1 bis S1-4 wurden demnach bereits im schlacke- oder glasartigen Zustand angeliefert, sodass keine erstmalige Aufschmelzung im Verlauf der Sessile Drop Messungen durchgeführt werden musste. Darüber hinaus waren die Proben im Reaktor schon einer reduzierenden Gasatmosphäre ausgesetzt, wodurch sich ihre Zusammensetzung zumindest teilweise verändert haben sollte. Aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen liegen in Bezug auf die vier Schlacken allerdings keine weiteren Informationen zu den ursprünglich vergasteten Kohlen oder den im Reaktor eingestellten Bedingungen vor.

Die Anlieferung sämtlicher Kohlen erfolgte in Form kleiner Brocken (etwa 30 mm Durchmesser), die mithilfe einer Schlägermühle zu Kohlestaub aufgemahlen wurden. Dieses Pulver konnte anschließend in einem belüfteten Ofen ausgelagert werden, um die Abreaktion des Kohlenstoffs unter definierten Bedingungen herbeizuführen. Entsprechend DIN 51719 [67] erfolgte dies bei einer Temperatur von 815 °C solange, bis keine Kohlenstoffpartikel in den Rückständen mehr zu erkennen waren. Die Herstellung der Aschen HKR, HKS und HKT erfolgte allerdings im Rahmen früherer Experimente bei nur 450 °C unter ansonsten identischen Bedingungen. Als Probenbehälter für den Veraschungsschritt kamen stets Schalen aus Quarzglas zum Einsatz. Die glasartigen Bruchstücke der Schlacken S1-1 bis S1-4 ließen sich ebenfalls mittels Schlägermühle in Pulverform bringen, sodass sie anschließend zu Presslingen verarbeitet werden konnten. Die Lagerung aller Probenmaterialien fand in luftdicht verschlossenen (jedoch nicht evakuierten) Kunststoffbehältern statt.

Außer zur Herstellung von zylindrischen Tabletten dienten die pulverförmigen Substanzen auch als zu untersuchende Materialien im Rahmen chemischer Elementanalysen. Die mittels „Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES)“ erhaltenen Massenanteile der Elemente lassen sich in die in Tabelle 3.1 genannten Oxide umrechnen. Bei der Elementanalyse wurden 100 mg der Ausgangsprobe mit 0,5 g Lithiumboratgemisch für 30 Minuten bei 1000 °C im Muffelofen aufgeschlossen und die resultierende Schmelze in 50 ml HCl (3 %) gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Der zugehörige, relative Analysefehler liegt je nach Gehalt der zu identifizierenden Spezies zwischen 3 % und 20 %.

Die Auswahl der zu analysierenden Bestandteile geschah in Anlehnung an die in der Literatur zu Kohleschlacken und Gläsern üblichen Zusammensetzungsangaben. Bedingt durch

die verwendete Analysemethode (Messfehler), die Umrechnung der Elementmassenanteile in Oxidmassenanteile (typisch ist die ausschließliche Angabe der höchsten Oxidationsstufe) und die Tatsache, dass in realen Schlacken weitere – hier nicht betrachtete – Komponenten enthalten sind, betragen die Summen der Massenanteile nicht 100 %. Sämtliche Elementanalysen erfolgten *vor* der Durchführung von Sessile Drop Experimenten.

Um einen Vergleich der Aschezusammensetzungen mit den betrachteten synthetischen Systemen sowie den Daten aus SciGlass (siehe Anhang A.2) zu erleichtern, gibt Tabelle 3.2 die Oxidkomponenten als Stoffmengenanteile wieder. Hierzu wurde für jede Probensubstanz die Summe der in Tabelle 3.1 aufgeführten Bestandteile auf 100 % normiert und mithilfe der molaren Massen in die Molprozentage umgerechnet.

Neben den angegebenen Oxiden spielen die Elemente Kohlenstoff und Schwefel eine Rolle in Bezug auf Kohleschlacken, sodass ihre Massenanteile ebenfalls ermittelt wurden. Hierfür kam eine Infrarotspektroskopie nach Verbrennung des Probenmaterials im Sauerstoffstrom zum Einsatz. Die zugehörigen Messwerte finden sich in Tabelle 3.3 und dienen vornehmlich einem relativen Vergleich der Aschen untereinander. Der C-Gehalt stellt beispielsweise ein Maß für die Güte des Veraschungsprozesses dar, im Idealfall sollte er null betragen. In den Aschen liegt Kohlenstoff hauptsächlich als Karbonat vor, während in den Vergaserschlacken aufgrund eines unvollständigen Brennstoffumsatzes auch das Reinelement zu erwarten ist. Der Schwefel wird in den Studien von Mills und Rhine als oberflächenaktiv eingestuft, wodurch in Abhängigkeit von seinem Stoffmengenanteil die Grenzflächenenergie verringert oder gesteigert werden kann (siehe Abbildung 2.9, Seite 22).

Bei allen Kohleschlacken wurde im Verlauf des Sessile Drop Experiments ein Massenverlust festgestellt, der sich in einer Differenz zwischen der Masse des Aschepresslings m_v und der Masse des erstarrten Tropfens oder der nicht aufgeschmolzenen Probe m_n äußert. Daher wird zur Berechnung der Oberflächenspannung σ aus Kapillarkonstante c und Tropfenvolumen v stets das arithmetische Mittel $\bar{m}$ der Massen vor und nach dem Versuch eingesetzt. Gleichung (3.3) gilt in diesem Zusammenhang analog für die Oberflächenspannungsberechnung aus dem Shape-Parameter β (vergleiche Definition (2.10), Seite 25).

$$\sigma = \frac{\bar{m} \cdot g}{v \cdot c} = \frac{(m_v + m_n) \cdot g}{2 \cdot v \cdot c} \quad (3.3)$$

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen der Kohleschlacken (Massenprozent)

Schlacke	Oxid	Al_2O_3	BaO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Mn_2O_3	Na_2O	SiO_2	TiO_2
ST-D-1		26,264	0,093	2,938	10,723	2,530	2,322	0,158	1,038	43,856	1,001
ST-D-2		20,028	0,212	6,996	9,579	2,168	3,980	0,230	1,348	40,433	0,801
ST-D-3		26,830	0,123	4,058	8,578	3,373	2,322	0,086	1,240	42,787	0,984
ST-D-4		25,697	0,112	3,498	7,578	3,493	2,819	0,124	0,795	47,921	0,951
ST-D-5		23,429	0,179	3,638	7,435	3,975	2,819	0,114	0,997	49,847	0,918
ST-D-6		29,287	0,190	3,498	20,445	1,686	1,526	0,126	2,022	39,150	0,534
ST-N-1		13,415	0,279	11,054	9,579	1,446	3,814	0,037	2,831	37,224	0,851
ST-N-2		20,217	0,313	9,738	10,308	2,783	2,670	0,019	5,473	41,931	1,034
ST-P-1		23,996	0,246	6,800	7,992	2,963	4,262	0,138	2,157	46,851	1,135
K2-3		32,688	0,106	2,589	6,462	4,855	1,094	0,043	2,049	48,349	1,235
K2-4		23,618	0,313	3,008	7,478	2,999	2,007	0,050	3,626	56,265	0,918
K2-5		24,563	0,052	1,595	6,162	4,156	1,327	0,096	0,243	59,474	0,634
HKR		7,558	0,223	21,828	11,009	0,253	8,789	0,287	2,696	24,602	0,450
HKS		2,834	0,223	24,906	8,578	0,337	10,945	0,158	8,492	19,468	0,217
HKT		17,005	0,123	12,033	2,145	0,626	4,975	0,043	2,292	44,498	1,101
K2-1		2,116	0,391	24,066	9,579	0,145	7,844	0,158	1,901	38,080	0,434
K2-2		1,984	0,301	32,182	11,867	0,313	15,107	0,114	7,090	9,520	0,417
K3-1		3,099	0,087	7,066	13,068	0,554	2,255	0,070	0,075	56,906	0,234
K3-2		2,532	0,134	31,342	22,018	0,205	13,183	0,287	0,350	6,118	0,087
S1-1		3,023	0,145	19,449	8,021	0,265	5,638	0,136	1,523	60,543	0,300
S1-2		24,752	0,670	12,621	4,861	0,928	2,338	0,079	1,779	48,135	0,484
S1-3		25,130	0,134	3,288	13,268	0,952	1,128	0,055	1,375	52,842	0,751
S1-4		12,282	0,335	15,111	7,621	1,494	4,312	0,076	4,772	52,414	0,517

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen der Kohleschlacken (Molprozent)

Schlacke	Oxid	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
ST-D-1		21,072	0,049	4,287	5,493	2,197	4,712	0,082	1,370	59,712	1,025
ST-D-2		16,227	0,114	10,306	4,956	1,902	8,157	0,120	1,797	55,592	0,828
ST-D-3		21,421	0,065	5,890	4,373	2,915	4,689	0,044	1,629	57,970	1,003
ST-D-4		19,496	0,056	4,825	3,671	2,869	5,411	0,061	0,993	61,698	0,921
ST-D-5		17,508	0,089	4,943	3,547	3,215	5,329	0,055	1,226	63,211	0,875
ST-D-6		23,422	0,101	5,087	10,440	1,460	3,087	0,065	2,660	53,133	0,545
ST-N-1		11,183	0,155	16,753	5,098	1,304	8,043	0,020	3,882	52,656	0,906
ST-N-2		14,869	0,153	13,022	4,841	2,215	4,967	0,009	6,621	52,331	0,971
ST-P-1		17,115	0,117	8,819	3,640	2,288	7,690	0,064	2,531	56,706	1,033
K2-3		23,923	0,052	3,445	3,020	3,846	2,026	0,020	2,467	60,048	1,154
K2-4		16,284	0,143	3,771	3,292	2,238	3,500	0,022	4,113	65,829	0,808
K2-5		17,361	0,025	2,050	2,781	3,180	2,372	0,044	0,282	71,334	0,572
HKR		6,101	0,120	32,038	5,674	0,221	17,948	0,150	3,580	33,703	0,464
HKS		2,194	0,115	35,054	4,240	0,283	21,433	0,079	10,814	25,573	0,214
HKT		12,661	0,061	16,289	1,020	0,505	9,370	0,021	2,807	56,221	1,047
K2-1		1,505	0,185	31,111	4,349	0,111	14,108	0,073	2,223	45,943	0,394
K2-2		1,467	0,148	43,261	5,602	0,251	28,255	0,054	8,624	11,944	0,394
K3-1		2,427	0,045	10,062	6,535	0,470	4,468	0,036	0,097	75,628	0,234
K3-2		2,137	0,075	48,092	11,864	0,187	28,145	0,157	0,487	8,762	0,093
S1-1		1,845	0,059	21,580	3,125	0,175	8,704	0,054	1,529	62,696	0,234
S1-2		17,255	0,311	15,997	2,164	0,700	4,123	0,036	2,041	56,943	0,431
S1-3		18,413	0,065	4,381	6,207	0,755	2,090	0,026	1,657	65,703	0,702
S1-4		7,930	0,144	17,741	3,142	1,044	7,043	0,032	5,069	57,430	0,426

Tabelle 3.3: Kohlenstoff und Schwefel in Kohleschlacken (Massenprozent)

Schlacke	Element	C	S
ST-D-1		0,718	1,450
ST-D-2		1,710	2,230
ST-D-3		0,953	1,190
ST-D-4		0,943	1,130
ST-D-5		0,734	1,410
ST-D-6		0,103	0,971
ST-N-1		2,950	3,890
ST-N-2		0,050	4,524
ST-P-1		0,220	2,710
K2-3		0,175	0,448
K2-4		0,079	1,320
K2-5		0,102	0,796
HKR		2,890	3,910
HKS		3,870	4,470
HKT		0,640	3,700
K2-1		0,172	4,027
K2-2		0,205	8,400
K3-1		0,039	3,509
K3-2		0,590	8,900
S1-1		1,892	0,461
S1-2		3,124	0,094
S1-3		14,750	0,798
S1-4		0,775	0,236

3.3.2 Synthetische Systeme

Als Ergänzung zu der Analyse realer Schlacken erfolgten Oberflächenspannungsbestimmungen für 23 synthetische Modellsysteme. Die entsprechenden Zusammensetzungen wurden mit Blick auf die Messdaten aus SciGlass (siehe Anhang A.2) ausgesucht und sind in den Tabellen 3.4 sowie 3.5 wiedergegeben. Zwar geschah ihre Auswahl anhand von Stoffmengenanteilen, zur besseren Vergleichbarkeit mit den realen Schlacken und den Diagrammen 2.6 bis 2.8 in Abschnitt 2.3, sind jedoch zusätzlich Massenanteile angegeben. Ein Normierungsschritt ist bei der Umrechnung an dieser Stelle nicht notwendig, da die Molanteile bereits bei der Systemdefinition auf eine Summe von 100 % festgelegt wurden.

Es handelt sich um Gläser aus den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO}$. Die Substanzen Syn23 bis Syn26 sind entgegen aller möglichen Annahmen in Tabelle 3.4 nicht falsch eingeordnet, sie wurden lediglich nachträglich hinzugefügt. Ebenso fand eine kontinuierliche Nummerierung der Proben Syn14, Syn19 und Syn22 aus Übersichtlichkeitsgründen statt (siehe Tabelle 3.5), obwohl sie mit früher genannten Systemen identisch sind.

Auf Studien zum Einfluss des Eisens auf die Oberflächenspannung von Schlacken wird vorliegend verzichtet, da Fe_2O_3 zum Teil in hohen Mengen in den realen Kohleschlacken enthalten ist. Darüber hinaus löst das Vorhandensein von Eisenoxid komplexe Mechanismen bei der Reduktion einer Schlacke aus, die zunächst ausgeblendet werden sollen. Vielmehr steht die Untersuchung des Einflusses der Alkalien K_2O und Na_2O im Vordergrund, was sich in der Zusammenstellung der Systeme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO}$ äußert.

Das erste quaternäre System in Tabelle 3.4 wurde gewählt, da in SciGlass Oberflächenspannungsdaten lediglich für vier Mischungen aus den Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O sowie K_2O gegeben sind. Einerseits soll hierdurch Neuland beschritten werden, andererseits geschah die Zusammensetzungsauswahl dergestalt, dass ein späterer Ergebnisvergleich möglich ist. Die Gehalte von SiO_2 und Al_2O_3 wurden als Mittelwerte der SciGlass-Daten gewählt, während für die restlichen Molprozentanteile eine systematische Aufteilung zwischen Na_2O und K_2O stattfand. Das Verhältnis aus der Summe der Alkalianteile und dem Gehalt von Al_2O_3 variiert hierbei in definierter Weise. Die Substanzen Syn1 bis Syn4 weisen für dieses Verhältnis einen Wert größer eins auf. Bei Syn23 und Syn24 gleichen sich die Menge der Alkalien sowie des Aluminiumoxids, wodurch bei Syn25 und Syn26 ein Verhältnis kleiner eins eingestellt wurde.

Zur Untersuchung von Erdalkaliefekten eignet sich das zweite System in Tabelle 3.4, für das in SciGlass 84 verschiedene Zusammensetzungen mit Oberflächenspannungsinformationen versehen sind. Die SciGlass-Datensätze zeichnen sich jedoch überwiegend durch hohe CaO -Gehalte bei mäßigen Mengen von SiO_2 aus. Der höchste SiO_2 -Anteil liegt bei 60 mol% und geht mit einer Al_2O_3 -Menge von etwa 12 mol% einher, woran sich die Proben Syn5 bis Syn9 orientieren. Die Stoffmengenanteile von CaO und MgO sind so aufgeteilt, dass mit einer Literaturzusammensetzung aus 12 mol% CaO und 16 mol% MgO verglichen werden kann. Die Substanzen Syn10 bis Syn13 nutzen die durch Syn1 bis Syn4 in Bezug auf SiO_2 und Al_2O_3 gemachten Vorgaben.

Das quaternäre System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO}$ (siehe Tabelle 3.5) macht die Betrachtung des Zusammenspiels zwischen Alkalimetallen und Erdalkalimetallen möglich. In Sci-

Glass sind hierfür keinerlei Oberflächenspannungsmesswerte auffindbar, weshalb die hergestellten Kompositionen an die übrigen Modellsysteme angelehnt wurden.

Nach Festlegung der Molanteile wurden diese zunächst in Massenanteile umgerechnet, um die Präparation der Substanzen zu ermöglichen. Hierbei erfuhr Berücksichtigung, dass die Präparation der Alkalioxide Na_2O sowie K_2O mithilfe der Karbonate Na_2CO_3 und K_2CO_3 erfolgte. Dies umgeht die Problematik des äußerst hygroskopischen Verhaltens der Zielstoffe, bedingt jedoch gleichzeitig einen SiO_2 -Gehalt größer 50 mol%, der eine vollständige Abreaktion des CO_2 gewährleistet. Sämtliche Ausgangsstoffe lagen in Pulverform vor, wurden entsprechend der berechneten Massenverhältnisse eingewogen, gründlich vermischt und schließlich in Zylinderform gepresst. Die Abreaktion der Karbonate fand direkt während des Sessile Drop Experiments statt, sodass auf einen separaten Aufschmelzschrift verzichtet werden konnte.

Diese Vorgehensweise in Bezug auf die Präparation mit Karbonaten zieht eine gegenüber den Kohleschlacken leicht modifizierte Oberflächenspannungsberechnung nach sich. Anstatt eine mittlere Probenmasse zu verwenden, kommt ausschließlich die Tropfenmasse *nach* der Vermessung zum Einsatz, was durch Gleichung (3.4) zum Ausdruck gebracht wird. Dies trägt dem Umstand Rechnung, dass ein Massenverlust der Probe im Verlauf eines Experiments erwünscht ist. Um eine einheitliche Verfahrensweise sicherzustellen, geht selbst bei karbonatfreien Systemen lediglich die Probenmasse nach Durchführung des Versuchs in die Berechnungen ein.

$$\sigma = \frac{m_n \cdot g}{v \cdot c} \quad (3.4)$$

Tabelle 3.4: Zusammensetzungen der synthetischen Systeme

System	Oxid	Molprozent					Massenprozent				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
Syn1		78,000	7,000	15,000	0,000		68,786	10,476	20,738	0,000	
Syn2		78,000	7,000	10,000	5,000		70,452	10,729	14,160	4,659	
Syn3		78,000	7,000	5,000	10,000		72,200	10,996	7,256	9,548	
Syn4		78,000	7,000	0,000	15,000		74,038	11,275	0,000	14,687	
Syn23		78,000	11,000	8,000	3,000		69,455	16,622	11,168	2,756	
Syn24		78,000	11,000	3,000	8,000		71,154	17,028	4,290	7,528	
Syn25		78,000	15,000	5,000	2,000		68,810	22,455	6,915	1,820	
Syn26		78,000	15,000	2,000	5,000		69,800	22,779	2,806	4,615	
System	Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
Syn5		60,000	12,000	0,000	28,000		60,517	20,539	0,000	18,944	
Syn6		60,000	12,000	6,000	22,000		59,570	20,218	5,560	14,652	
Syn7		60,000	12,000	12,000	16,000		58,653	19,907	10,948	10,492	
Syn8		60,000	12,000	20,000	8,000		57,473	19,506	17,880	5,140	
Syn9		60,000	12,000	28,000	0,000		56,340	19,121	24,539	0,000	
Syn10		78,000	7,000	0,000	15,000		78,046	11,886	0,000	10,068	
Syn11		78,000	7,000	5,000	10,000		77,035	11,732	4,609	6,625	
Syn12		78,000	7,000	10,000	5,000		76,049	11,582	9,100	3,270	
Syn13		78,000	7,000	15,000	0,000		75,088	11,435	13,477	0,000	

Tabelle 3.5: Zusammensetzungen der synthetischen Systeme (Fortsetzung)

System	Oxid	Molprozent					Massenprozent				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	
Syn14 = Syn5 Syn15 Syn16 Syn17 Syn18		60,000	12,000	0,000	28,000		60,517	20,539	0,000	18,944	
		60,000	12,000	6,000	22,000		57,401	19,482	8,999	14,118	
		60,000	12,000	12,000	16,000		54,591	18,528	17,117	9,765	
		60,000	12,000	20,000	8,000		51,245	17,392	26,779	4,583	
		60,000	12,000	28,000	0,000		48,286	16,388	35,326	0,000	
Syn19 = Syn10 Syn20 Syn21 Syn22 = Syn1		78,000	7,000	0,000	15,000		78,046	11,886	0,000	10,068	
		78,000	7,000	5,000	10,000		74,694	11,375	7,506	6,424	
		78,000	7,000	10,000	5,000		71,619	10,907	14,395	3,080	
		78,000	7,000	15,000	0,000		68,786	10,476	20,738	0,000	

4 Ergebnisse

4.1 Sessile Drop Methode

Um die für Kohleschlacken und synthetische Systeme ermittelten Oberflächenspannungsergebnisse sinnvoll interpretieren zu können, müssen zunächst grundlegende Eigenschaften der durchgeführten Sessile Drop Experimente bekannt sein. Neben Herausforderungen bei der Probenhandhabung im Laufe eines Versuchs sowie bei der rechnerischen Behandlung der Resultate spielt insbesondere die Genauigkeit der Messergebnisse eine zentrale Rolle. Derartige Messunsicherheiten lassen sich durch Untersuchung einer Referenzprobe feststellen, für die Oberflächenspannungsdaten in der Literatur dokumentiert sind. Vorliegend wurde zur Durchführung von Referenzmessungen reines Gold als ein solches Probenmaterial ausgewählt.

Zusätzlich zur einfachen und gefahrlosen Handhabbarkeit zeichnet sich Gold als Reinstoff durch einen definierten Schmelzpunkt von 1065 °C nach [73, 120] aus, sodass durch Beobachtung des Aufschmelzvorgangs auf die räumlich bedingte Temperaturabweichung zwischen Sessile Drop Probe und Ofenthermoelement geschlossen werden kann. Zu diesem Zweck lässt sich die Goldprobe – ähnlich wie die Kohleaschen – vor einem Experiment mit Handwerkzeugen in eine angenäherte Zylinderform bringen. Die so erzeugten Ecken und Kanten ermöglichen später die eindeutige Identifizierung der Schmelztemperatur. Da diese unterhalb von 1200 °C liegt, können anhand von Gold Aussagen über die Messunsicherheit im gesamten Flüssigphasenbereich der Aschen getroffen werden. Völlig analog zur Untersuchung von realen Kohleschlacken ging die Goldmasse als arithmetisches Mittel der vor und nach dem Versuch bestimmten Probenmassen in die Oberflächenspannungsberechnung ein. Hierbei war allerdings stets nur ein sehr geringer Massenverlust (0,3 mg bis 1,6 mg) zu beobachten.

Grundsätzlich zeichneten sich sämtliche Referenzmessungen durch einen im Vergleich zu den Untersuchungen der realen und der synthetischen Systeme möglichst identischen Versuchsablauf aus. Bei Einstellung der Gasatmosphäre wurde im Fall der Goldprobe auf Ar/H₂ verzichtet und stattdessen reines Ar verwendet. Da dem Wasserstoff kein Einfluss auf die Goldoberflächenspannung zugeordnet wird, kann diese Abweichung vom üblichen Versuchsablauf problemlos in Kauf genommen werden. Reines Argon führt des Weiteren nicht zu einer Umsetzung des Graphitsubstrats, was mit Blick auf die Lage der Probe im Ofen einen Vorteil darstellt. Darüber hinaus ist eine möglichst geringe Veränderung der Probenunterlage wünschenswert, weil Goldtropfen in einer leichten Senkung im Graphit (5 mm Durchmesser, 0,4 mm Tiefe) untergebracht werden müssen. Andernfalls führt bereits eine minimale Schräglage des Graphitplättchens aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Gold (extrem schlechte Benetzung) zu einem Wegrollen des Sessile Drops. Im Rahmen der Bildauswertung wurde die Aussparung im Graphit schließlich durch eine positive Volumenkorrektur berücksichtigt, wobei lediglich die Bohrungsabmessungen vor

Versuchsbeginn in die Berechnungen Eingang fanden.

Abbildung 4.1 zeigt entsprechend den vorherigen Ausführungen die gemessene, temperaturabhängige Oberflächenspannung von reinem Gold, das bei atmosphärischem Druck auf einem Graphitsubstrat zu Tropfenform aufgeschmolzen wurde. Zusätzlich zu den eigenen Ergebnissen sind zwei Referenzfunktionen in das Diagramm eingezeichnet, die beide dem ausführlichen Übersichtsartikel von Keene [120] entnommen sind. Der Autor recherchierte zahlreiche Literaturdaten und leitete daraus sowohl eine mittlere (Referenz 2) als auch eine „empfohlene“ (Referenz 1) lineare Beziehung für die Grenzflächenspannung von Gold ab. Die empfohlene Funktion resultiert aus den fünf höchsten, gefundenen Oberflächenspannungen und trägt damit der Überlegung Rechnung, dass Verunreinigungen im Probenmaterial die Grenzflächenenergie meistens verringern. Zwar stammt der überwiegende Teil der von Keene gesammelten Messergebnisse ebenfalls aus Sessile Drop Experimenten, es finden sich jedoch auch mittels Maximum Bubble Pressure Methode gewonnene Werte.

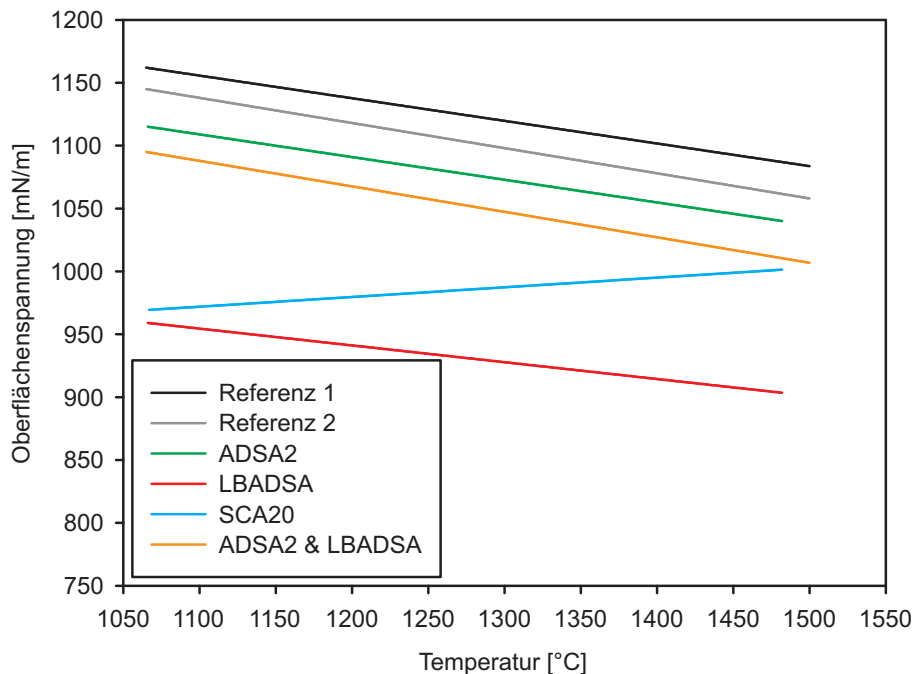


Abbildung 4.1: Oberflächenspannung von Gold auf Graphit in Ar bei 1 bar

Ebenso wie die Literaturreferenzen sind auch die eigenen Ergebnisse in Diagramm 4.1 als lineare Funktionen dargestellt. Sie wurden durch Anpassung eines entsprechenden mathematischen Ausdrucks an die Einzelmesspunkte generiert, wobei das Biquadrat-Verfahren zum Einsatz kam. Dieses zeichnet sich gegenüber herkömmlichen Regressionsmethoden dadurch aus, dass es robust auf Ausreißer, die ansonsten den allgemeinen Trend verfälschen würden, reagiert [104, 109, 263]. Der Approximationsprozess greift auf die übliche Methode der kleinsten Quadrate zurück und wiederholt diese Vorgehensweise iterativ unter Anpassung von Gewichtungsfaktoren der Datenpunkte.

Die gegenwärtig gewonnenen Oberflächenspannungen sind in Abbildung 4.1 nach dem

verwendeten Analysealgorithmus sortiert aufgetragen. Hierbei ist offensichtlich, dass die Bildauswertungssoftware einen deutlichen Einfluss auf die Güte der Messergebnisse ausübt. Während der ADSA2-Code die beste Übereinstimmung mit den Referenzdaten liefert, ist selbst die korrekte Reproduktion des Oberflächenspannungsgradienten bei SCA20 nicht gegeben. LBADSA erzeugt zwar den größten relativen Fehler, die Abnahme der Grenzflächenenergie wird allerdings mit Blick auf die Referenzfunktionen und die ADSA2-Resultate vollkommen richtig erkannt. Aufgrund dieser Umstände schließt die vorliegende Arbeit das SCA20-Programm bei der Ergebnisinterpretation üblicherweise aus (siehe hierzu auch Kapitel 4.3 für die Begründung dieser Vorgehensweise in Bezug auf Kohleschlacken). Vielmehr wird eine Gewichtung der von den anderen beiden Programmen ausgegebenen Oberflächenspannungen dergestalt vorgenommen, dass ADSA2 mit einem Faktor von 80 % und LBADSA mit 20 % in die Berechnung der Ausgleichsgerade eingeht. Der hieraus resultierende Zusammenhang ist unter der Bezeichnung „ADSA2 & LBADSA“ ebenfalls in Abbildung 4.1 eingezeichnet.

In Bezug auf die von Keene empfohlene Referenz 1 geht die Analyse der Tropfenfotos durch ADSA2 mit einem relativen Messfehler von 4 % bei der Schmelztemperatur von Gold einher. Dieser Wert nimmt im Verlauf des Experiments leicht zu und erreicht 4,3 % bei der höchsten untersuchten Temperatur. Auch wenn sich durch Einbeziehung von LBADSA die Genauigkeit geringfügig verschlechtert, verbleibt die zugehörige Ausgleichsfunktion mit einem relativen Fehler von 7,1 % bei 1500 °C stets unterhalb der üblichen Toleranzgrenze von 10 %. Trotz dieser Genauigkeitseinbuße wird vorliegend nicht auf die Daten des LBADSA-Algorithmus verzichtet, da er durch den Rückgriff auf Bildenergien auch dann noch Ergebnisse liefert, wenn die klassischen Analyseprogramme versagen. Darüber hinaus sind die in Abbildung 4.1 gezeigten LBADSA-Berechnungen als außergewöhnlich schlecht einzustufen, da Goldtropfen im Vergleich zu Schlacketrophen durch große Scheitelpunktradien gekennzeichnet sind. Zusammen mit ebenso höheren Kapillarkonstanten verliert die Herleitungsvoraussetzung (3.1) (Seite 48) für den LBADSA-Mechanismus damit zunehmend ihre Gültigkeit.

Folglich sind die für den LBADSA-Code abgeleiteten Messfehler als Obergrenze zu interpretieren, wenn es später um die für Kohleschlacken und Modellsysteme gewonnenen Oberflächenspannungsinformationen geht. Bei diesen ist eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen LBADSA und ADSA2 zu erkennen (siehe Abbildung 4.12, Seite 86). Selbstverständlich ist der relative Fehler auch davon abhängig, ob die gezeigten Ausgleichsfunktionen oder Einzelmesswerte miteinander verglichen werden. Individuelle Datenpunkte können zum Teil höhere Messungenauigkeiten offenlegen, wozu Details in [147] enthalten sind. In dieser Veröffentlichung beziehen sich die Resultate allerdings noch auf die ältere ADSA-Programmversion.

Während die Referenzfunktionen in Abbildung 4.1 bis 1500 °C aufgetragen sind, konnte die eigene Oberflächenspannungsbestimmung nur bis zu einer (realen) Proben temperatur von 1482 °C durchgeführt werden. Dies rührt daher, dass bei Abschluss der Messung am Ofenregler bereits 1501 °C angezeigt wurden, worin sich die mithilfe des Goldschmelzpunkts festgestellte Temperaturdiskrepanz widerspiegelt. Im Diagramm 4.1 ist ausschließlich die Funktion aus ADSA2- und LBADSA-Ergebnissen bis zu einer Temperatur von 1500 °C extrapoliert worden.

Unterstellt man, dass sich die Oberflächenspannung von Gold bei Erhöhung des At-

mosphärendrucks nicht ändert, können die von Keene angegebenen Referenzfunktionen auch zur Beurteilung der Güte von Druckexperimenten angewendet werden. Da es sich bei den Goldproben um Reinstoffe handelt, lässt sich die Begünstigung chemischer Reaktionen aufgrund einer druckaufgeladenen Atmosphäre – wie sie bei Schlacken angenommen wird – ausschließen. Abbildung 4.2 gibt daher aktuelle Messergebnisse aus unterschiedlichen Druckversuchen zusammen mit den bereits bekannten Gleichungen aus [120] wieder. Der unter 1 bar ermittelte Oberflächenspannungsverlauf entspricht dabei der Kurve „ADSA2 & LBADSA“ aus Diagramm 4.1. Auch die anderen beiden Geraden nutzen sowohl Daten des ADSA2- als auch des LBADSA-Algorithmus, mussten jedoch aufgrund der im Versuchsofen unter Druck maximal erreichbaren Temperaturen (siehe Unterkapitel 3.1.1) deutlich weiter extrapoliert werden.

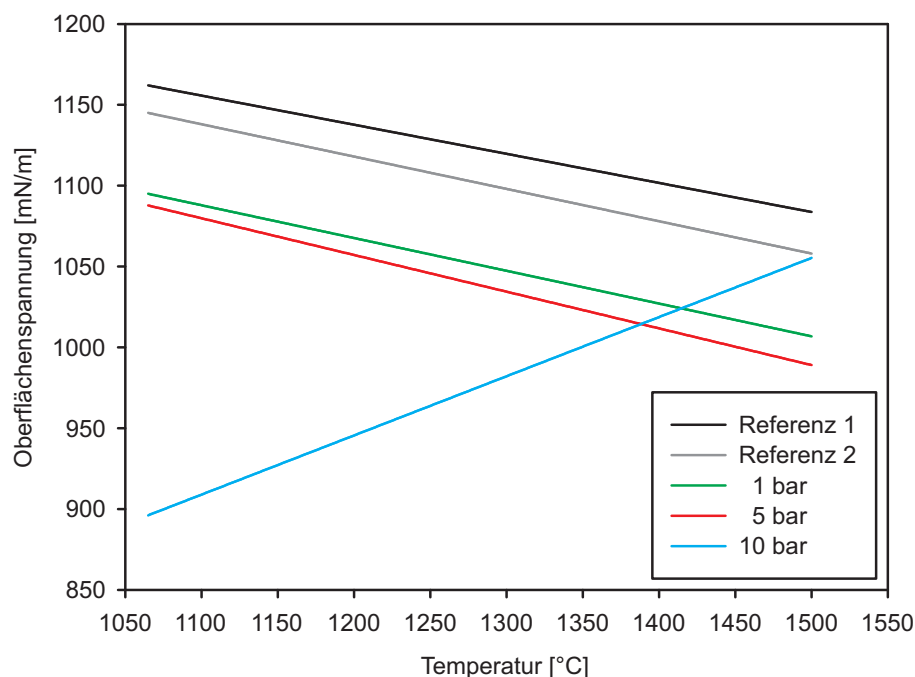


Abbildung 4.2: Oberflächenspannung von Gold auf Graphit in Ar bei unterschiedlichen Drücken

Offensichtlich nimmt die Genauigkeit der Oberflächenspannungsergebnisse bei Steigerung des Drucks auf 5 bar etwas ab. Bei einer (extrapolierten) Temperatur von 1500 °C stellt sich in Bezug auf Referenz 1 ein relativer Messfehler von 8,7 % ein. Dennoch verbleibt der Unterschied zwischen 1 bar und 5 bar Messung in dem durch die Literaturdaten ohnehin vorgegebenen Streubereich. Die im 10 bar Experiment ermittelten Oberflächenspannungen weisen einen völlig gegenläufigen Trend und somit enorme relative Fehler auf. Während die zusätzliche Abweichung des mittleren Druckversuchs auf weiter unten thematisierte Schwierigkeiten wie Bildflackern zurückführbar ist, lassen sich die Fehler im 10 bar Fall nicht ausschließlich auf diese Weise erklären.

Vielmehr müssen Sauerstoffreste im Probenraum für den atypischen Verlauf der Ober-

flächenspannung verantwortlich gemacht werden. Laut Ricci et al. [217] können bereits kleinste Mengen an Sauerstoff die Oberflächenspannung flüssiger Metalle so stark beeinflussen, dass selbst ein ansonsten unüblicher Anstieg der Messwerte mit der Temperatur beobachtet werden kann. Der besonders tensioaktive Sauerstoff lagert sich bevorzugt an den Metalloberflächen an, wodurch sich niedrige Oberflächenspannungen im Aufschmelztemperaturbereich erklären lassen. Morohoshi et al. [160] fanden ebenfalls eine temperaturabhängige Zunahme der Grenzflächenenergie von flüssigem Silber und erklären diese durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks in der umgebenden Gasatmosphäre. Die Autoren weisen zudem darauf hin, dass sich der anfänglich positive Oberflächenspannungsgradient bei hohen Temperaturen durchaus wieder umkehren kann. Ein solcher Umstand lässt sich aufgrund der erreichbaren Maximaltemperaturen der Versuchsanordnung gegenwärtig jedoch nicht nachweisen und wird durch die Extrapolation der Regressionsgerade ohnehin ausgeblendet.

Folglich ist davon auszugehen, dass konstruktionsbedingt – wie in Abschnitt 3.1.1 angedeutet – tatsächlich kleine Mengen an synthetischer Luft in den Probenraum eindringen. Bei Untersuchungen unter 1 bar und 5 bar erscheint deren Einfluss entsprechend Abbildung 4.2 vernachlässigbar, während ein mit zunehmendem Gesamtdruck ansteigender Sauerstoffpartialdruck unter 10 bar für eine Verfälschung der Referenzmessung sorgt. Somit muss auch bei Experimenten mit Kohleschlacken ein möglicher Einfluss von O_2 auf die Oberflächenspannung berücksichtigt werden, sofern bei 10 bar gemessen wird.

Um die vorgestellte Vermutung zu überprüfen, wurde der gesamte Ofendruckbehälter entgegen den Empfehlungen des Heizelementherstellers nicht mit synthetischer Luft, sondern mit reinem Argon auf einen Absolutdruck von 10 bar gebracht. Bei der sich anschließenden Vermessung von Gold ergaben sich die in Abbildung 4.3 dargestellten Ergebnisse. Zwar weichen die ermittelten Oberflächenspannungen deutlich mehr von der Referenz ab als dies in Abbildung 4.1 der Fall ist, es tritt jedoch auch kein positiver Gradient mehr auf. Alle drei Algorithmen weisen eine Abnahme der Messgröße mit steigender Temperatur aus, die allerdings bei ADSA2 mit $-0,012236 \text{ mN/mK}$ und bei LBADSA mit $-0,010767 \text{ mN/mK}$ äußerst gering im Vergleich zu den Literaturdaten ausfällt. Aufgrund des Verlaufs der Referenzkurve 1 nehmen die relativen Messfehler der aus ADSA2 und LBADSA kombinierten Ergebnisse von 15,1 % auf 9,1 % ab.

Tatsächlich lässt sich somit durch Minimierung der Sauerstoffmenge im Ofendruckbehälter das Ergebnis der Referenzmessung deutlich verbessern. Die nach wie vor beobachtete, starke Abweichung von den Literaturzusammenhängen kann mit der Reinheit des Argongases in Verbindung gebracht werden. In dem zugeführten Gasstrom können ebenso O_2 -Moleküle enthalten sein wie im Ofenbehälter selbst. Da das Druckgefäß vor Versuchsbeginn lediglich mit Argon gespült aber nicht evakuiert wurde, ist ein Verbleib geringfügiger Sauerstoffmengen im Probenraum nicht auszuschließen.

Abgesehen von Anhaltspunkten für die Genauigkeit der bestimmten Oberflächenspannungen liefert die Vermessung von Gold druckabhängige Unterschiede zwischen Proben- und Regleranzeigetemperatur. Bei Umgebungsdruck überschätzt das Ofenthermoelement die tatsächliche Sessile Drop Temperatur um die in Zusammenhang mit Abbildung 4.1 erwähnten 19 K. Bei Einstellung von 5 bar Druck reduziert sich dieser Wert auf 8 K, bevor unter 10 bar lediglich mit einer Überschätzung von 3 K gerechnet werden muss. Verantwortlich für dieses Verhalten wird die in einer druckaufgeladenen Atmosphäre verbesserte

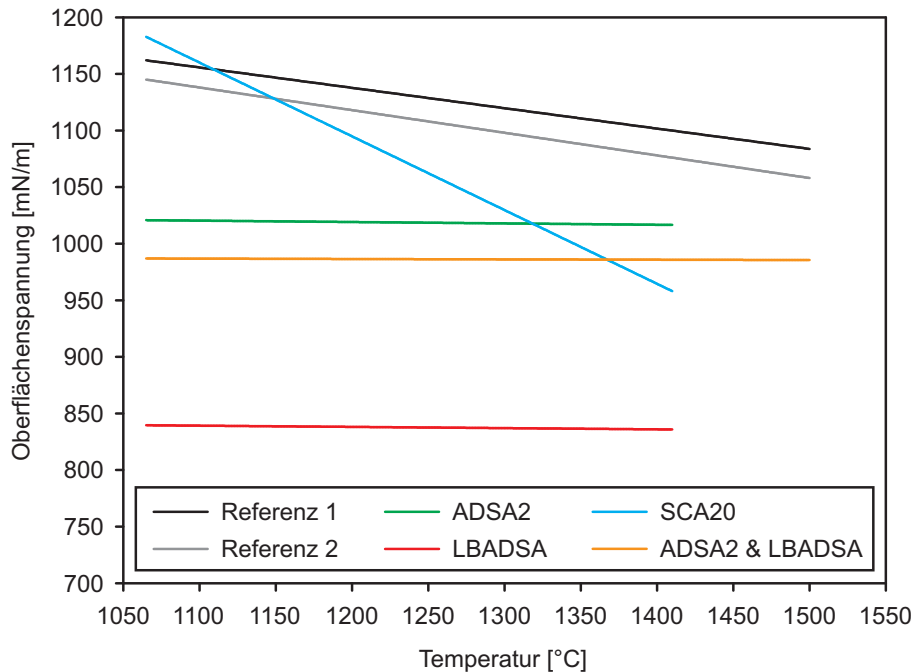


Abbildung 4.3: Oberflächenspannung von Gold auf Graphit in vollständigem Ar bei 10 bar

Wärmeleitung des Umgebungsgases gemacht. Die genannten Temperaturunterschiede sind in den Diagrammen 4.1 und 4.2 durch Verschiebung der Messwerte zu kleineren Temperaturen berücksichtigt. Da jedoch vermutet wird, dass sich die Temperaturdiskrepanz nichtlinear bis 1500 °C verändert, ist bei der Erstellung der später gezeigten Ergebnisdiagramme zu Kohleschlacken und synthetischen Systemen keine solche Korrektur vorgenommen worden. Lediglich die Untersuchung weiterer Referenzmaterialien mit Schmelztemperaturen im Bereich von 1200 °C bis 1500 °C kann Aufschluss über die exakten Fehler bei der Temperaturerfassung geben, sodass die mithilfe von Gold gefundenen Daten als grobe Richtwerte verstanden werden müssen.

Im Gegensatz zu den diskutierten Temperaturüberschätzungen wurde bei der Vermessung von Gold in vollständigem Argon bei 10 bar eine negative Abweichung von -35 °C festgestellt, die in Abbildung 4.3 eingearbeitet ist. Während die zuvor genannten Differenzen zwischen 3 °C und 19 °C mehrfach in vergleichbaren Experimenten auftraten, erfolgte die Vermessung in vollständigem Argon lediglich ein einziges Mal. Daher kann nicht mit Sicherheit von einem zufälligen oder einem systematischen Fehler gesprochen werden.

Die nachfolgende Abbildung 4.4 berücksichtigt die für Umgebungsdruck festgestellte Temperaturdiskrepanz und zeigt die von den Analysealgorithmen bestimmte Goldsdichte. Die Daten in diesem Diagramm stammen aus genau dem Versuch, der bereits zur Erstellung von Abbildung 4.1 herangezogen wurde. Als Referenz kommt in diesem Fall die von Paradis et al. [188] veröffentlichte Dichtefunktion zum Einsatz. Überraschenderweise schneidet der LBADSA-Algorithmus bei der Dichtebestimmung besser als ADSA2 ab. SCA20 berechnet erneut eine enorme Abweichung im Funktionsgradienten, was dieses

Computerprogramm auch in Bezug auf Dichtebestimmungen als unbrauchbar erscheinen lässt. Bei der Schmelztemperatur von Gold liefert der LBADSA-Code einen mit 2 % Fehler behafteten Dichtewert, dessen Ungenauigkeit sich bei der Versuchsendtemperatur auf 2,3 % beläuft. Die Messunsicherheit der ADSA2-Ausgabewerte nimmt in diesem Temperaturintervall hingegen von 4,5 % auf 2,3 % ab. Grundsätzlich eignet sich somit der aktuelle Versuchsaufbau auch zur Bestimmung der Dichte als Stoffgröße. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, weil beim gegenwärtigen Messablauf (siehe Kapitel 3.1.3) die Stoffdichte in Form des Tropfenvolumens in die Berechnung der Oberflächenspannung eingeht (siehe Gleichungen (3.3) und (3.4) auf den Seiten 60 und 65).

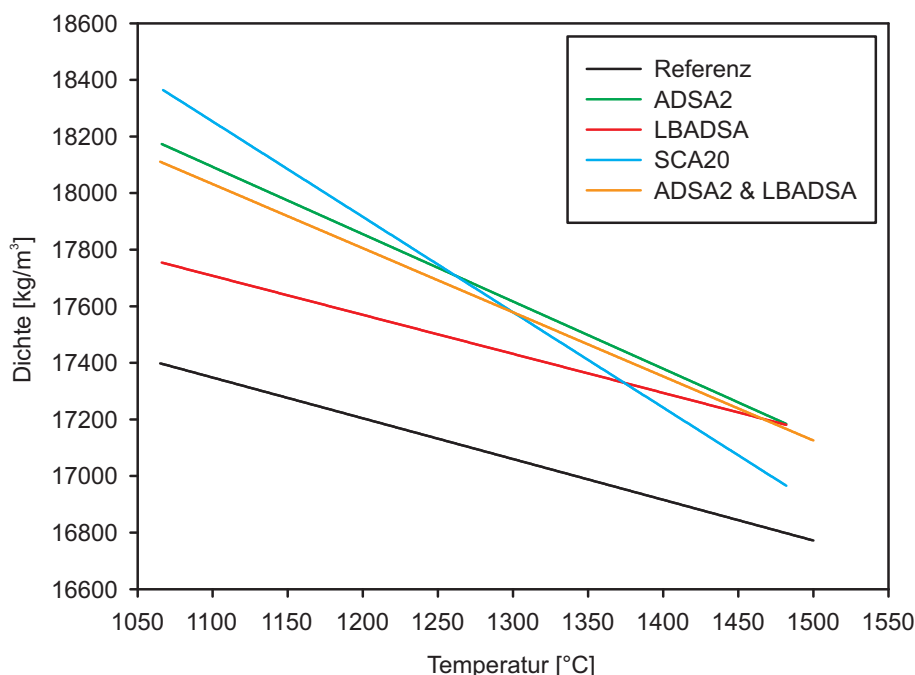


Abbildung 4.4: Dichte von Gold auf Graphit in Ar bei 1 bar

Unabhängig von den speziellen Einschränkungen des LBADSA-Algorithmus sind die anhand der Goldreferenzmessungen vorgestellten Unsicherheiten insgesamt als Obergrenzen zu betrachten. Da es sich bei Gold um ein äußerst glänzendes Material handelt, erscheinen die Tropfenkonturen bei hoher Temperatur im Vergleich zu Schlackeproben sehr unscharf. Hieraus resultieren zusätzliche Messfehler, da die Kantenerkennung für die Bildanalysealgorithmen erschwert wird. Darüber hinaus können Ungenauigkeiten durch die Senkung im Graphitsubstrat hervorgerufen werden. Zwar wird dieses zusätzliche, im Bild nicht sichtbare Volumen bei der Datenauswertung berücksichtigt, allerdings fließt hier lediglich die anfängliche Senkungtiefe ein. Eine Verkleinerung dieser Aussparung durch Reaktion des Substrats mit der Gasumgebung (Restsauerstoff) im Laufe eines Experiments kann entsprechend Gleichung (3.3) (Seite 60) die gemessene Oberflächenspannung erhöhen und somit die Ausgleichsgeraden näher an die Referenzfunktionen bringen.

Die in den Experimenten unter 5 bar und 10 bar Absolutdruck festgestellten Messunge-

naugigkeiten lassen sich zusätzlich zu den bisher diskutierten Herausforderungen auf Verwackelungen des Kamerabildes zurückführen. Stets im Ofenrohr vorhandene Temperaturgradienten verwandeln sich in Druckatmosphären zu ausgeprägten Gasdichtegradienten, die ein kontinuierliches Flackern des Live-Bildes hervorrufen (dichteabhängiger Brechungsindex). Diese Bildstörungen lassen sich selbst mit bloßem Auge bei Blick in den Ofen erkennen. Der Sessile Drop scheint ständig in Bewegung zu sein und zeichnet sich selbst im Fall von Kohleschlacken durch unscharfe Konturen aus. Abbildung 4.5 illustriert die beschriebenen Effekte anhand von ausgewählten Bildern, die während der Untersuchung der ST-D-6-Asche unter 10 bar Druck aufgezeichnet wurden. Selbstverständlich handelt es sich insbesondere bei 1346 °C und 1358 °C um äußerst schlechte Aufnahmen, die von den Analysealgorithmen nicht ausgewertet werden konnten.

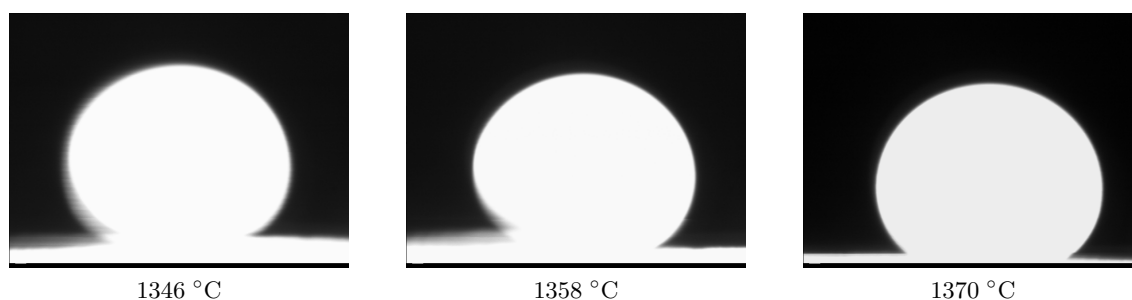


Abbildung 4.5: ST-D-6-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei 10 bar

Das bei 1370 °C aufgenommene Tropfenfoto in Abbildung 4.5 kann hingegen von allen Computerprogrammen erfolgreich analysiert werden, zeichnet sich jedoch durch eine starke Rechtsneigung der Substratlinie aus. Diese ist in der Realität nicht vorhanden, wird aber durch die Gasdichtegradienten zwischenzeitlich suggeriert. Sowohl die Neigung als auch die Veränderung der vertikalen Position der Substratlinie rufen Ungenauigkeiten bei der Oberflächenspannungsbestimmung hervor. Bei Probertemperaturen jenseits von etwa 1400 °C kann allerdings eine Reduktion des Bildflackerns beobachtet werden. Der bei diesen Temperaturen dominierende, strahlungsbasierte Wärmeaustausch führt zu einer Verminderung der durch Konvektion und Wärmeleitung hervorgerufenen Bildstörungen.

Außerdem lässt sich die vorgestellte Problematik durch Einsatz eines zweiten Substratplättchens abschwächen. Wird die Sessile Drop Probe auf zwei übereinanderliegenden Graphitsubstraten im Hochtemperaturofen untergebracht, scheint sich die Temperatur- und damit die Dichteverteilung innerhalb des Ofenrohres zu homogenisieren. Vorliegend wurde von dieser Möglichkeit lediglich bei Experimenten unter 10 bar Druck, bei denen das Bildflackern ansonsten sehr ausgeprägt auftritt, Gebrauch gemacht.

Unabhängig vom Gebrauch eines einzelnen oder eines doppelten Graphitsubstrats ist es denkbar, dass die genaue Art des Materials einen Einfluss auf die Form des erzeugten Sessile Drops ausübt. Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Kohlenstoffe beschafft und die ST-D-6-Asche auf den zugehörigen Unterlagen zu Tropfenform aufgeschmolzen. Der erste untersuchte Graphit stammt von der Schunk Kohlenstofftechnik GmbH und trägt die Bezeichnung „FE 479“. Er muss als kostengünstiges Material eingestuft werden und

zeichnet sich durch einen vergleichsweise hohen Aschegehalt von 300 ppm aus. Der Graphit „5890 PT“ der Firma Carbone Lorraine ist hingegen im Hochpreissegment einzuordnen, da die Menge der in ihm enthaltenen Asche (< 20 ppm) im Vergleich zu FE 479 um mehr als eine Größenordnung niedriger ausfällt¹. Ansonsten ähneln sich die Eigenschaften der beiden Materialien sehr stark. Aufgrund der in der Literatur [89, 90, 156, 175, 177] gefundenen Hinweise auf die Eignung von Glaskohlenstoff bei der Durchführung von Sessile Drop Experimenten in Hochtemperaturatmosphären, wurde von der HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH das Produkt SIGRADUR G bezogen. Dieses ist – verglichen mit den beiden Graphiten – durch eine geringere Dichte, einen weitaus höheren Preis sowie eine spiegelblanke Oberfläche charakterisiert. Die qualitativen Ergebnisse der bewerkstelligten Materialstudie sind in Form von bei 1370 °C aufgenommenen Tropfenfotos in Abbildung 4.6 gezeigt.

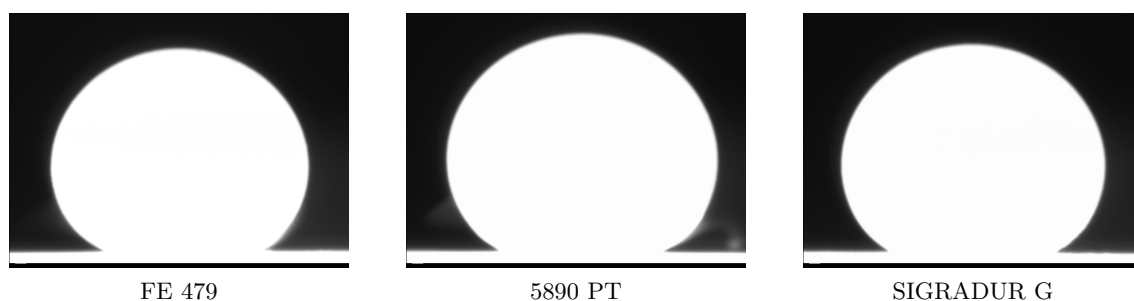


Abbildung 4.6: ST-D-6-Asche auf unterschiedlichen Kohlenstoffsubstraten in Ar/H₂ bei 1370 °C und 1 bar

Offensichtlich zeigen sich in Abhängigkeit vom verwendeten Kohlenstoffsubstrat keine signifikanten Unterschiede im Benetzungsverhalten der ST-D-6-Schlacke. In allen drei Fällen entsteht ein großer, aufrechter Sessile Drop, der in Anlehnung an Kapitel 2.4 für die rechnerische Auswertung als am besten geeignet einzustufen ist. Auch zeigen die in den unterschiedlichen Experimenten gefundenen Oberflächenspannungen keine wesentlichen Differenzen. Aus diesen Gründen sollte vornehmlich das kostengünstigste Graphitsubstrat ausgewählt werden, was in der überwiegenden Zahl der durchgeführten Messungen umgesetzt wurde.

Abgesehen von Graphit ließen sich im Rahmen dieser Arbeit weitere Materialien auf ihre Eignung als Sessile Drop Substrat hin untersuchen. Mit Blick auf die maximalen Versuchstemperaturen sowie die korrosiven Eigenschaften der Kohleschlacken erscheinen Platin und eine Platin-Gold-Legierung (5 % Gold in Platin) als aussichtsreiche Kandidaten. Allerdings ist unter reduzierenden Bedingungen davon auszugehen, dass sich innerhalb der Schlacke reines Eisen bildet, das bei den vorherrschenden Versuchstemperaturen mit der Platinunterlage legiert. Darüber hinaus zeigen die Edelmetalle eine sehr gute Benetzung durch die Kohleschlacken, was zu unerwünscht flachen Sessile Drops führt. Ähnlich

¹Details zu den Aschezusammensetzungen sind den Datenblättern der Hersteller allerdings nicht zu entnehmen.

verhalten sich die Metalle Nickel und Molybdän, wie an den Fotos in Abbildung 4.7 zu erkennen ist. Die ST-D-1-Asche nimmt wenn überhaupt nur eine flache Tropfenform an, die sich für die computergestützte Bildanalyse nicht eignet. Bei weiterer Temperatursteigerung fließt die Probe schnell auseinander und benetzt das Substrat vollständig. Während sich auf SiC ebenfalls kein brauchbarer Tropfen ausbildet, wird dieses Material außerdem von der Schlacke regelrecht zerfressen. Im erkalteten Zustand war ein Ablösen der Probe von der Unterlage nicht möglich. Sehr ähnlich stellt sich die Situation bei Verwendung von Cr_2O_3 dar, das die schmelzflüssige Probe wie ein Schwamm in sich aufsaugt. Hierfür wird die offene Porosität dieser Keramik verantwortlich gemacht, welche im Rahmen der eigenen Herstellung nicht ausreichend reduziert werden konnte.

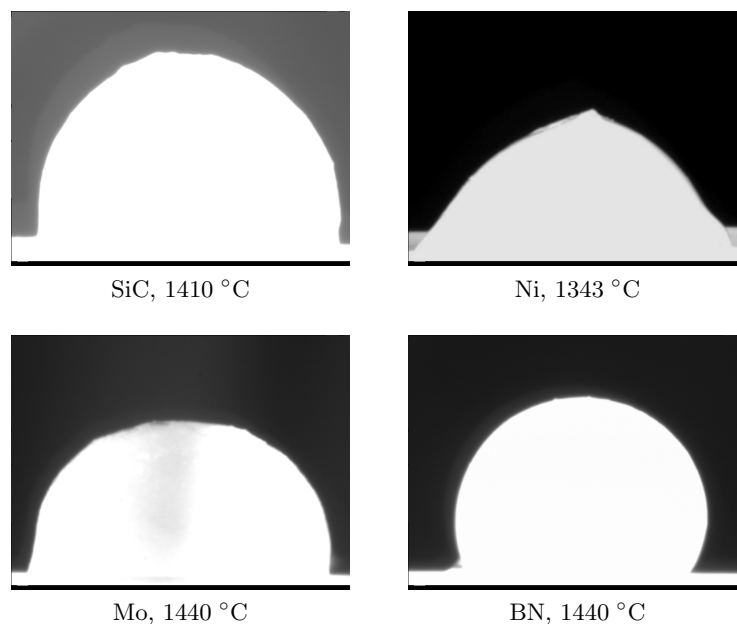


Abbildung 4.7: ST-D-1-Asche auf unterschiedlichen Substraten in Ar/H_2 bei 1 bar

Zur Erzielung gut auswertbarer Schlacketrophen stellt sich Bornitrid als erfolgversprechendstes Substratmaterial dar. Geeignete Plättchen wurden von den japanischen Kollegen geliefert, sodass die ST-D-1-Asche darauf aufgeschmolzen werden konnte. Der auf diese Art und Weise generierte Tropfen ist ebenfalls in Abbildung 4.7 zu sehen. Obwohl dieser Sessile Drop den auf Graphit erzeugten am ähnlichsten sieht, sind seine Kontaktwinkel nach wie vor für eine präzise Oberflächenspannungsermittlung zu gering. Außerdem schien der Tropfen im Laufe des Experiments nicht vollständig aufgeschmolzen zu sein, da sich ein unsymmetrisches Profil einstellte. Auf eine Bildanalyse musste demnach verzichtet werden. Gegen Ende des Experiments benetzte die Probe das Bornitrid zunehmend besser, was bei Verwendung von Graphit kaum beobachtet wird.

Mills und Rhine [156] kamen ebenfalls zu dem Schluss, dass BN von Kohleschlacken zu gut benetzt wird. Gleichmaßen schlossen die Autoren die Eignung von Platin, Platin-Gold-Legierungen, Molybdän und Aluminiumoxid aus. Ebenso wie die vorliegende Arbeit

stellen Mills und Rhine Kohlenstoff als einzig brauchbares Substrat zur Erzeugung großer, aufrechter Tropfen dar.

Abgesehen vom verwendeten Substrat hängt eine gut analysierbare Tropfenkontur auch von der Kraft ab, die bei der Herstellung des Aschepresslings vor Versuchsbeginn aufgewendet wird. Vergleichende Experimente im Rahmen von [144] zeigten, dass eine möglichst geringe Probenpresskraft zu einer glatten Tropfenform führt. Abbildung 4.8 gibt die aus der entsprechenden Arbeit stammenden Fotos wieder, die nach dem Aufschmelzen der HKT-Braunkohleasche auf einer Platin-Gold-Legierung in Sauerstoffatmosphäre mithilfe einer alten Versuchsanordnung aufgenommen wurden. Der Tatsache, dass es sich hierbei um nicht sinnvoll auswertbare, flache Sessile Drops handelt, kommt für die Gegenüberstellung der Presskräfte keine Bedeutung zu.

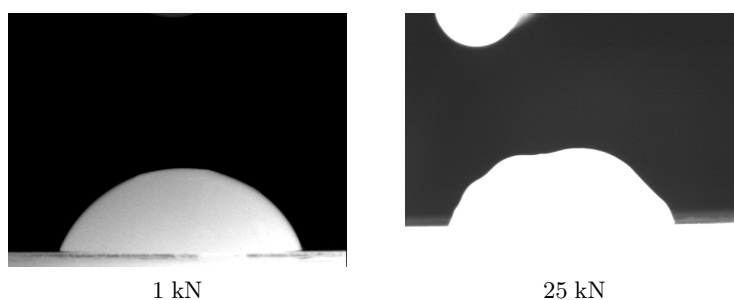


Abbildung 4.8: HKT-Asche auf Platin-Gold-Legierung in O_2 bei $1366\text{ }^{\circ}C$ und 1 bar

Unter ansonsten gleichen Bedingungen schmilzt die mit einer Presskraft von 1 kN hergestellte Aschetablette deutlich gleichmäßiger auf als die mit 25 kN erzeugte Probe. Aus diesem Grund wurden sämtliche in dieser Arbeit vermessenen Kohleaschen mit einer Kraft von 1 kN in Zylinderform gepresst. Bei den realen Schlacken S1-1 bis S1-4 ist allerdings eine Kraft von 15 kN erforderlich, um eine ausreichend stabile Probenplatte zu erzielen. Ebenso sind bei den synthetischen Modellsystemen je nach Zusammensetzung Presskräfte von 1 kN, 3 kN, 5 kN, 8 kN und 15 kN notwendig.

Während somit die Tropfenkontur im Vorfeld eines Versuchs positiv beeinflusst werden kann, ist ein gezieltes Einwirken auf die kontinuierliche Abreaktion des Graphitsubstrats im Verlauf eines Sessile Drop Experiments kaum möglich. Sowohl der im Probenraum vorhandene Restsauerstoff als auch der stets nachgelieferte Wasserstoff können zur Bildung von CO , CO_2 und CH_4 führen. Berücksichtigt man alle Oberflächenspannungsmessungen, in denen eine Ar/H_2 -Atmosphäre eingestellt wurde, und vernachlässigt man die genaue Sorte des Kohlenstoffs, ergibt sich bei Umgebungsdruck ein durchschnittlicher Massenverlust der Graphitunterlage von 0,427 g (bestimmt durch Wägung vor und nach dem Versuch). Ein auf 5 bar erhöhter Atmosphärendruck macht sich durch eine Zunahme dieses Wertes auf 2,184 g deutlich bemerkbar, was einem anteiligen Massenverlust von 52,5 % entspricht. Unter 10 bar Absolutdruck reduziert sich der Gewichtsunterschied auf 1,393 g. Dies rührt daher, dass bei derartigen Versuchen zwei übereinandergelegte Graphitplättchen zum Einsatz kommen, von denen jedoch nur das mit der Sessile Drop Probe in Berührung kommende gewogen wird. Darüber hinaus wird unter 10 bar eine wesentlich

niedrigere Maximaltemperatur erreicht, die zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten und einer kürzeren Versuchsdauer führt.

Häufig erfolgt der Abtrag des Graphitplättchens stark unregelmäßig, was sich beispielsweise in der Ausbildung einer Anströmkante an der Unterlage äußert. Nach der Entnahme des Substrats aus dem Hochtemperaturofen stellt sich dies durch eine deutliche Verjüngung der kameraseitigen Stirnfläche des Kohlenstoffquaders dar. Der hiermit verbundene, trapezförmige Querschnitt begünstigt schließlich eine Verkipfung des Probenhalters, was ein Rollen des Sessile Drops in Richtung des vorderen Ofenflanschs zur Folge haben kann. Eine solche Tropfenbewegung ist im Laufe eines Experiments nicht zu beobachten, da sich die geringfügige Abweichung der Tropfenposition von der an fokussierten optischen Ebene nicht sichtbar auf die Bildschärfe auswirkt. Vielmehr tritt oft ein plötzliches Herunterfallen der Probe vom Substrat ein. In diesen Fällen muss die Messung vorzeitig abgebrochen und bei der sich anschließenden Oberflächenspannungsberechnung nur die ursprüngliche Probenmasse berücksichtigt werden.

Anders stellt sich die Situation bei Tropfenbewegungen in horizontaler oder vertikaler Bildrichtung dar. Die Reaktion des Graphitsubstrats mit der umgebenden Gasatmosphäre kann ein leichtes, kontinuierliches Absinken des Sessile Drops zur Folge haben, das sich durch manuelle Nachführung der CCD-Kamera kompensieren lässt. Dennoch ist mit diesem Umstand oft eine Verfälschung des ermittelten Probenvolumens verbunden (siehe Kapitel 5.1 für Details). Horizontale Abweichungen von der Ausgangsposition können ebenfalls durch die Verfahreinrichtung des Objektivs ausgeglichen werden, wobei allerdings eine maximale Wegdifferenz von 0,05 mm zwischen zwei aufgenommenen Fotos einzuhalten ist. Andernfalls lässt sich die Konvergenz des LBADSA-Algorithmus, der die in einem Bild detektierte Tropfenkontur an das nachfolgende Foto als Initiallösung weiterreicht, nicht gewährleisten.

Neben dem allmählichen Verbrauch der Kohlenstoffunterlage muss eine Probenbewegung in Richtung des rechten oder linken Bilbrandes auf eine nicht exakt horizontale Substratausrichtung bei Raumtemperatur zurückgeführt werden. Ebenso kann die Wärmeausdehnung der beteiligten Materialien dazu führen, dass die Probenunterlage ihre ursprüngliche Position verlässt. Eine hierdurch bedingte Verdrehung der Substratlinie um die Blickachse ist durch den verwendeten Kameratisch nicht ausgleichbar und nimmt negativen Einfluss auf die Oberflächenspannungsgenauigkeit, sofern die Drehwinkel zu groß werden. Darüber hinaus geht mit der Schräglage des Substrats die Gefahr einher, dass der Tropfen im Laufe seiner Rollbewegung die Innenseite des Ofenrohres berührt und dieses mit dem Kohlenstoff verklebt. Ein rechtzeitiger Abbruch des Versuchs ist in solchen Fällen zwingend erforderlich.

Auch wenn eine Messung vorzeitig abgebrochen werden muss, gibt es stets vier unterschiedliche Tropfenbildserien, die abhängig von Bildkalibrierung, Kontrast sowie Helligkeit voneinander abweichende Oberflächenspannungswerte nach sich ziehen. Insofern ist fraglich, wie die Daten der Bildserien miteinander kombiniert oder welche der Informationen vernachlässigt werden sollen.

Hierzu ist die Betrachtung der relativen Oberflächenspannungsabweichung σ_{dev} pro gemessenen Temperaturintervall zweckmäßig. Diese Größe ergibt sich entsprechend Gleichung (4.1), indem die Differenz $\sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{min}}$ zwischen der maximalen und der minimalen Oberflächenspannung aus den Bildserien gebildet und auf den maximalen Messwert be-

zogen wird. Der so berechnete Prozentsatz stellt ein Maß für die Streuung der Daten innerhalb eines Temperaturintervalls dar.

$$\sigma_{\text{dev}} = \frac{\sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{min}}}{\sigma_{\text{max}}} \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.9 ist die relative Oberflächenspannungsabweichung σ_{dev} in Form von Einzelwerten über der Temperatur T für die Goldreferenzmessung bei 1 bar aufgetragen. Die gezeigten Daten entstammen genau dem Versuch, der bereits die Grundlage für die Diagramme 4.1 und 4.4 darstellt. Sie sind in Abhängigkeit vom Bildanalysealgorithmus farblich sortiert.

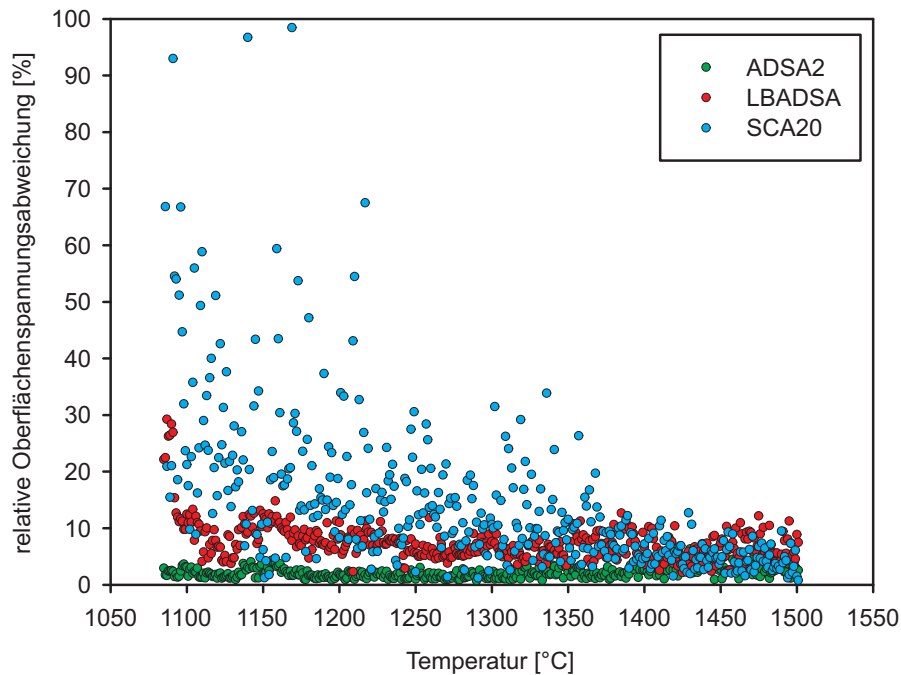


Abbildung 4.9: Relative, aus unterschiedlichen Bildserien resultierende Oberflächenspannungsabweichung von Gold auf Graphit in Ar bei 1 bar

Erneut zeigen sich in Abbildung 4.9 die Unzulänglichkeiten des SCA20-Algorithmus. Bis zu einer Temperatur von etwa 1350 °C streuen die zugehörigen, relativen Oberflächenspannungsabweichungen enorm stark, was von der Fehleranfälligkeit des Programms zeugt. Selbst leichte Veränderungen in Bildhelligkeit- und Bildkontrast können bei Einsatz dieses Codes große Differenzen in der berechneten Grenzflächenenergie hervorrufen. ADSA2 und LBADSA reagieren deutlich robuster, da ihre Ausgabewerte lediglich mittlere Abweichungen von 2,2 % und 7,6 % aufweisen. Folglich verbleiben – in Bezug auf diese beiden Algorithmen – die aufgrund der unterschiedlichen Bildparameter (Bildkalibrierung sowie Helligkeits- und Kontrasteinstellungen entsprechend Anhang A.4) zustande kommenden Oberflächenspannungsvariationen im Rahmen der ohnehin vorhandenen Messungenauigkeit. Daher stellen die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse stets das arithmetische

Mittel aus den Datenpunkten der vier Bildserien dar. Bei den im aktuellen Unterkapitel für Gold vorgestellten Oberflächenspannungen und Dichten handelt es sich bereits um solche (an lineare Funktionen angepasste) Mittelwerte.

4.2 Maximum Bubble Pressure Methode

Ebenso wie bei Sessile Drop Messungen ist es bei der Durchführung von Maximum Bubble Pressure Experimenten zwingend erforderlich, die Messgenauigkeit der verwendeten Versuchsanordnung zu bestimmen. Erst hierdurch lassen sich die festgestellten Oberflächenspannungs- und Dichtewerte richtig interpretieren. Aufgrund der Gegebenheiten am japanischen Partnerinstitut konnten vorliegend jedoch keine Referenzmessungen bei hoher Temperatur realisiert werden. Lediglich die Untersuchungen von Wasser und Glycerin bei Raumtemperatur geben Aufschluss über die zu erwartenden Messfehler.

Allerdings wurde auch der in Japan eingesetzte Ofen hinsichtlich des sich in ihm einstellenden Temperaturprofils zunächst vermessen. Bei am Ofenregler programmierten Temperaturen von 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C ließ sich mithilfe eines weiteren Thermoelements die tatsächliche Temperatur an der späteren Probenposition bestimmen. Außerdem konnte so diejenige Zeit ermittelt werden, die bis zum Erreichen einer möglichst konstanten und homogenen Temperatur vor Versuchsbeginn gewartet werden muss. Bedingt durch die Montageposition des Reglerthermoelements stellt sich an der Probe stets eine gegenüber der Anzeige um etwa 50 °C erhöhte Temperatur ein. Die ermittelten Temperaturwerte konnten schließlich an eine lineare Funktion angepasst und zur gezielten Einstellung der Reglertemperatur bei vorgegebener Messtemperatur genutzt werden. Somit muss im Gegensatz zu den in Sessile Drop Versuchen ermittelten Daten kein Temperaturfehler bei der Auftragung von Maximum Bubble Pressure Ergebnissen mehr berücksichtigt werden.

Die bei Raumtemperatur erledigten Referenzmessungen geben außerdem darüber Aufschluss, ob der Kapillardurchmesser korrekt bestimmt wurde und das Rohrende frei von Einkerbungen sowie Graten ist. Derartige Mess- und Materialfehler wirken sich deutlich auf die im Versuchsablauf erzeugten Druckprofile aus, was sich wiederum in großen Abweichungen zwischen Literaturdaten und gemessenen Oberflächenspannungswerten bemerkbar macht.

Unter Verwendung einer einwandfreien Kapillare konnten die in Abbildung 4.10 als Funktion der Eintauchtiefe aufgetragenen Maximaldrücke bestimmt werden. Im Rahmen dieser Vermessung von Wasser bei Raumtemperatur wurde im Gegensatz zu den Hochtemperaturversuchen ein Gefäß mit großem Durchmesser verwendet, sodass die Korrektur der Eintauchtiefe nach Gleichung (3.2) (Seite 56) entfallen kann.

Das Diagramm 4.10 weist eine äußerst geringe Streuung der Maximaldrücke auf, weshalb sich die in Abbildung 2.11 (Seite 31) angedeutete Regressionsanalyse problemlos durchführen lässt. Verfährt man mit den im Anpassungsprozess gewonnenen Daten wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, kann eine Oberflächenspannung von 72,2 mN/m errechnet werden. Mit Blick auf den in [277] angegebenen Wert von 72,75 mN/m stellt dies eine relative Ungenauigkeit von 0,8 % dar. Auch wenn bei Hochtemperaturmessungen weitere Fehlerquellen negativ auf das Messergebnis einwirken, ist insgesamt trotzdem mit einer Abweichung von deutlich unter 10 % zu rechnen. Die zusätzlich aus dem Versuch her-

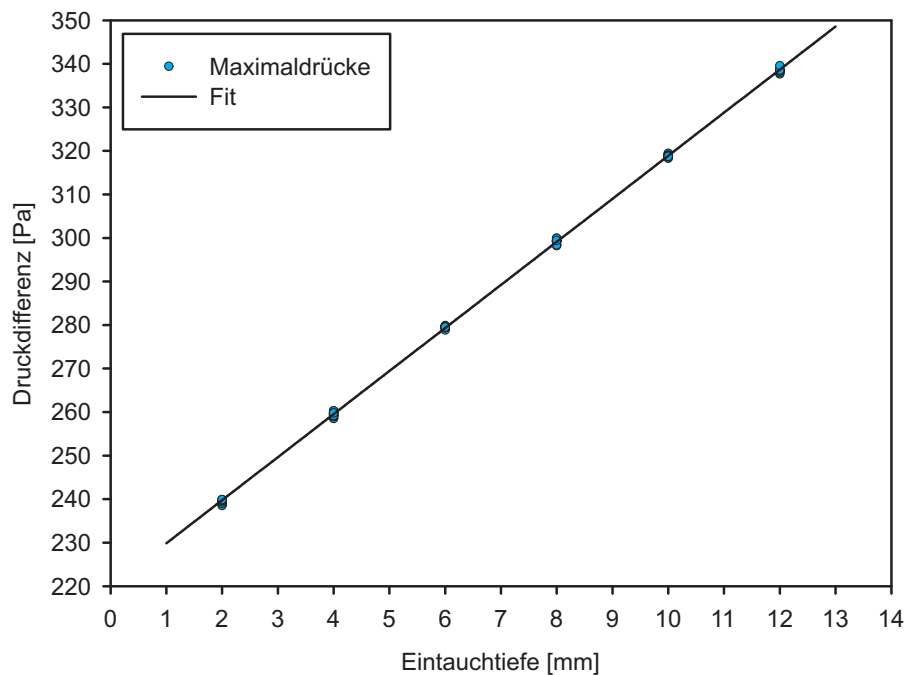


Abbildung 4.10: Gemessene und approximierte Maximaldrücke aus der Maximum Bubble Pressure Vermessung von Wasser bei Raumtemperatur

vorgehende Dichte von Wasser beläuft sich auf $1008,72 \text{ kg/m}^3$. Gegenüber dem in [25] für Raumtemperatur aufgeführten Wert von $998,21 \text{ kg/m}^3$ bedeutet dieses Ergebnis einen ebenfalls sehr kleinen, relativen Fehler von 1,1 %.

Anders stellt sich die Situation allerdings in Bezug auf die Referenzvermessung von Glycerin dar. In der Literatur [6, 219] werden für diesen Alkohol Oberflächenspannungswerte zwischen 63 mN/m und $65,16 \text{ mN/m}$ angegeben, die in Maximum Bubble Pressure Messungen nicht ermittelt werden konnten. Stattdessen fand sich mit $71,09 \text{ mN/m}$ beinahe die Grenzflächenenergie von Wasser. Dieser Umstand ist auf die Hygroskopie des Glycerins zurückzuführen, die im Laufe früherer Referenzmessungen vermutlich zu einer „Verunreinigung“ durch Luftfeuchtigkeit führte. Im Gegensatz dazu konnte die Stoffdichte jedoch fast exakt bestimmt werden. Der gefundene Messwert beträgt $1263,82 \text{ kg/m}^3$, während die zuvor erwähnte Literatur Angaben im Intervall von $1261,3 \text{ kg/m}^3$ bis $1261,51 \text{ kg/m}^3$ macht. Hieraus berechnet sich ein relativer Messfehler von 0,2 %.

Abgesehen von der erfolgreichen Dichtebestimmung erlaubte es die Untersuchung von Glycerin, die Ausbildung von Gasblasen in einer hochviskosen Flüssigkeit zu beobachten. Hierzu wurde das Fluid – ebenso wie Wasser – in ein durchsichtiges Glasgefäß eingefüllt. Gegenüber Wasser weist der Alkohol allerdings eine stark gesteigerte Viskosität auf, was in der Entstehung enorm großer Gasblasen im Ablösezeitpunkt resultiert. Der Durchmesser der abgerissenen Blasen beträgt ein Vielfaches des Kapillardurchmessers, sodass die übliche Annahme eines stets mit dem Kapillarrinnenradius übereinstimmenden Blasenradius ihre Gültigkeit verliert. Dies kann bei Experimenten mit typischerweise ebenfalls hochviskosen

Kohleschlacken Probleme nach sich ziehen, da die Entweichung der generierten Blasen aus einem kleinen Tiegel möglicherweise erschwert wird.

Zusätzlich zu dieser Fehlerquelle tritt bei der Untersuchung von Schlacken in der Maximum Bubble Pressure Apparatur häufig eine starke Streuung der Maximaldrücke bei kleinen Eintauchtiefen auf. Abbildung 4.11 illustriert diesen Effekt anhand der Vermessung der S1-1-Vergaserschlacke bei 1300 °C. Deutlich sichtbar liegen die bei 2 mm und 4 mm ermittelten Druckwerte in einem größeren Streuband als dies bei Eintauchtiefen zwischen 6 mm und 12 mm der Fall ist. Einerseits ist dieser Umstand auf Druckschwankungen innerhalb des Ofenrohres, die sich auf die freie Oberfläche der Schlackeprobe im Versuchstiegel übertragen, zurückzuführen. Andererseits ist mit dem Eintauchen der Kapillare die Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus verbunden („die Schlacke zieht sich aufgrund von Kapillareffekten am Metallröhrchen hoch oder wölbt sich dort nach innen“), der die tatsächliche Eintauchtiefe geringfügig verfälscht. Wegen der gegenüber Schlacken deutlich verminderten Dichte von Wasser und Glycerin ließen sich derartige Anomalien bei Referenzmessungen kaum beobachten.

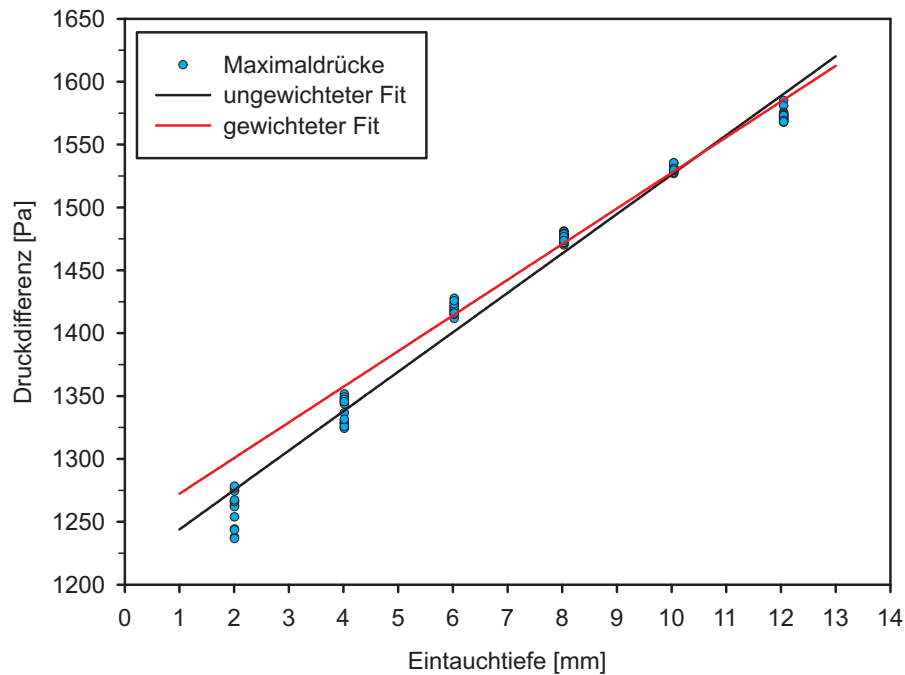


Abbildung 4.11: Einfluss der Kurvenanpassung auf die Ergebnisse aus Maximum Bubble Pressure Messungen (S1-1-Vergaserschlacke bei 1300 °C)

Unabhängig von den genauen Ursachen der streuenden Maximaldrücke muss diesem Umstand bei der numerischen Auswertung Rechnung getragen werden. Nach Möglichkeit sollen kleine Eintauchtiefen bei der linearen Approximation weniger Gewicht erhalten, sie dürfen aus Gründen der Vollständigkeit jedoch nicht komplett von der Analyse ausgeschlossen werden. Daher kommt eine gewichtete Kurvenanpassung zum Einsatz, die wie bei den Goldreferenzmessungen auf dem Biquadrat-Verfahren basiert. Als Erweiterung

des früher beschriebenen Vorgehens werden im Rahmen der Maximum Bubble Pressure Versuche zunächst die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Maximaldrücke bei jeder Eintauchtiefe errechnet. Im Anschluss daran dienen die Standardabweichungen als Gewichtungsfaktoren bei der Approximation der Mittelwerte durch eine lineare Funktion. Eintauchtiefen mit stark streuenden Druckdifferenzen erfahren somit eine geringe Berücksichtigung, während gut übereinstimmende Messpunkte den Verlauf der Geradengleichung maßgeblich beeinflussen.

Sowohl die aus einer herkömmlichen, ungewichteten Kurvenanpassung resultierende als auch die mittels gewichtetem Fit erzielte Ausgleichsgerade sind in Abbildung 4.11 eingezeichnet. Während die schwarze Linie alle Messpunkte im Mittel zu erfassen versucht, betont die rote Kurve deutlich Eintauchtiefen zwischen 6 mm und 12 mm und spart die nahe der Flüssigkeitsoberfläche gemessenen Drücke beinahe vollständig aus. Diese Tatsache macht sich selbstverständlich in der ermittelten Oberflächenspannung bemerkbar. Der ungewichtete Fit führt auf einen Messwert von 408 mN/m, während bei Berücksichtigung der Standardabweichungen ein σ -Wert von 419 mN/m anfällt. Bei der Auswertung der Maximum Bubble Pressure Daten kam stets die gewichtete Kurvenanpassung zum Einsatz. Auch bei den in Abbildung 4.10 für Wasser gezeigten Ergebnissen ist diese Approximationsvariante bereits berücksichtigt, wirkt sich aufgrund der minimalen Datenstreuung allerdings kaum aus.

Außerdem wurde in die Analyse der für Kohle- und Vergaserschlacken gemessenen Druckverläufe durchgängig der Korrekturfaktor (3.2) (Seite 56) einbezogen, was sich in einer geringfügigen, horizontalen Verschiebung der in Abbildung 4.11 markierten Messpunkte bemerkbar macht. Anstatt bei exakt 2 mm sind die Druckdifferenzen daher beispielsweise bei 2,008 mm auf der x-Achse abgetragen.

4.3 Kohleschlacken

Die Untersuchung von Schlacken mittels der Sessile Drop Apparatur und den Analysealgorithmen führt in den meisten Fällen zu einem charakteristischen Ergebnisdiagramm. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 4.12, in der die Oberflächenspannung der ST-D-1-Steinkohleasche als Funktion der Temperatur und des verwendeten Bildauswerteprogramms aufgetragen ist. Die Ausgabedaten des ADSA2- und des LBADSA-Algorithmus sind hierbei im Gegensatz zu den SCA20-Ergebnissen in Form verbundener Liniensegmente dargestellt. Diese Art der Präsentation dient lediglich der Übersichtlichkeit und beinhaltet noch keinerlei Glättung der Daten durch beispielsweise Splines oder Regressionsfunktionen.

Wie schon bei der Vorstellung der Ergebnisse aus Goldreferenzmessungen angedeutet, liefert der SCA20-Algorithmus auch in diesem Fall stark von den beiden übrigen Auswerteprogrammen abweichende Resultate. Es ist mit Blick auf diesen Computercode kein klarer Trend in den Ergebnissen zu erkennen, sodass die Software der Firma DataPhysics Instruments GmbH von den weiteren Betrachtungen vollständig ausgeschlossen wird. Die Algorithmen ADSA2 und LBADSA zeigen hingegen einheitlich den Verlauf der temperaturabhängigen Grenzflächenenergie auf und unterscheiden sich in einem weiten Teil des Messbereichs lediglich durch einen beinahe konstanten Versatz in den Ausgabewerten.

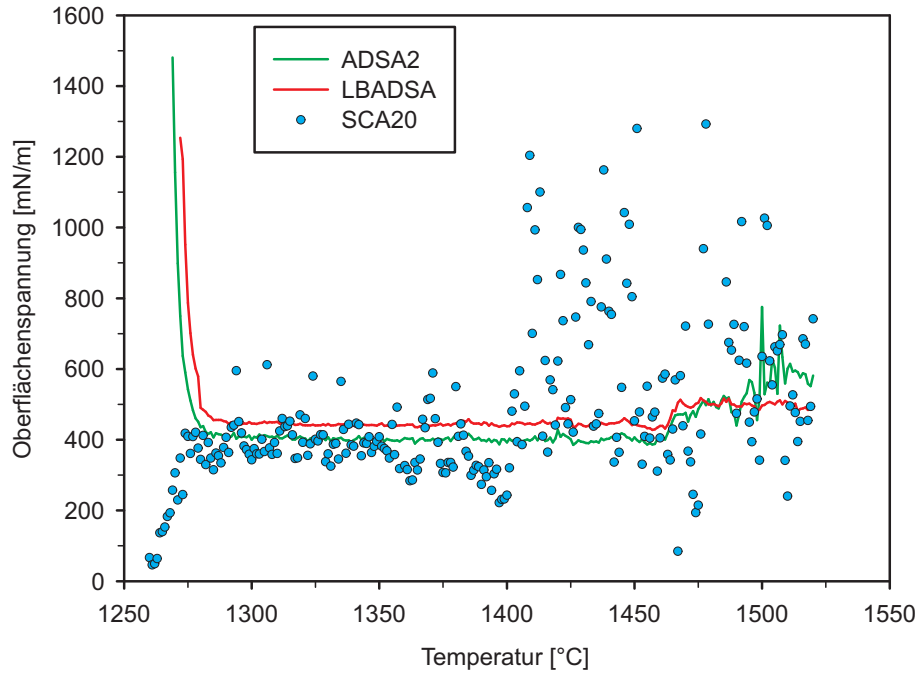


Abbildung 4.12: Oberflächenspannung der ST-D-1-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Abgesehen von den wiederkehrenden Zusammenhängen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Algorithmen, stellt auch die in Abbildung 4.12 durch ADSA2 sowie LBADSA gezeigte Veränderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur einen typischen Verlauf dar. So finden sich stark negative Oberflächenspannungsgradienten meist im Aufschmelztemperaturbereich der untersuchten Probe. Daran anschließend ergeben sich konstante bis leicht ansteigende Grenzflächenenergien, die kurz vor dem Erreichen der Ofenhöchsttemperatur zunehmend streuen.

Die mehrfache Beobachtung dieser Gegebenheiten legt eine einheitliche Beschreibung der Oberflächenspannungsdaten durch eine passende Regressionsfunktion nahe. Ein derartiger Zusammenhang kann in Form von Gleichung (4.2) angegeben werden, wobei sich T auf die Ofentemperatur in Grad Celsius bezieht. Die Variablen a bis e stellen die im Sinne der Kleinsten-Quadrat-Methode anzupassenden Parameter dar (siehe auch Anhang A.3). Da die Struktur des Ausdrucks (4.2) innerhalb einer Regressionsanalyse ein nichtlineares Optimierungsproblem nach sich zieht, eignet sich insbesondere das zum Beispiel in [207] beschriebene Levenberg-Marquardt-Verfahren zur Durchführung der Ausgleichsrechnung.

$$\sigma(T) = \frac{a + b \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) + c \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^2}{1 + d \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) + e \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^2} \quad \sigma \text{ in mN/m, } T \text{ in } ^\circ\text{C} \quad (4.2)$$

Ähnlich wie bei Anwendung der Biquadrat-Methode in den Kapiteln 4.1 und 4.2 können auch bei dieser Datenanpassung Gewichtungsfaktoren Berücksichtigung finden. Vorliegend wurde allerdings nicht auf die Standardabweichungen der Messpunkte zurückgegriffen.

fen. Vielmehr konnten die Ergebnisse der Bildanalysealgorithmen ADSA2 (exakte Lösung der Young-Laplace-Gleichung) und LBADSA (Näherungslösung der Young-Laplace-Gleichung) wie bei den Goldreferenzmessungen durch konstante Gewichte von 80 % und 20 % in die Regressionsanalyse einbezogen werden. Diese Prozentsätze stellen eine Veränderung gegenüber der ursprünglichen Ausgleichsrechnung dar, welche die erste Programmversion aus Toronto (ADSA) mit 60 % und die Software von Stalder mit 40 % gewichtete². Aufgrund der mit enormen Verbesserungen verbundenen Entwicklung von ADSA2 wurden die Gewichtungsfaktoren jedoch verschoben.

In den nachfolgenden Ergebnisdiagrammen sind überwiegend die auf diese Weise berechneten Ausgleichsfunktionen wiedergegeben. Dabei finden sich in den Diagrammlegenden stets die zu den eingezeichneten Kurven gehörenden „Messung-IDs“ (kurz: „ID“) in Form von Nummern wieder. Mithilfe dieser Information können dem Anhang A.3 die zugehörigen Parameter a bis e der Gleichung (4.2) entnommen werden. Hierdurch lassen sich die Messergebnisse in weiterführende Auslegungs- und Berechnungsprogramme einbetten.

Unabhängig von der genauen Darstellung der Resultate aus Sessile Drop Versuchen müssen die in Unterkapitel 4.1 herausgearbeiteten Messunsicherheiten stets bei der Dateninterpretation berücksichtigt werden. Solche Ungenauigkeiten beziehen sich neben der Oberflächenspannung auch auf die gemessenen Temperaturen. Im Fall von Maximum Bubble Pressure Experimenten geben die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Referenzmessungen erste Anhaltspunkte für die bei Hochtemperaturversuchen in Bezug auf Grenzflächenenergien zu erwartenden Fehler. Signifikante Abweichungen der gemessenen Proben temperatur von ihrem tatsächlichen Wert sind aufgrund der für den Ofen ermittelten Temperaturprofile jedoch nicht zu erwarten.

Sessile Drop Messungen bei Umgebungsdruck

Das erste Ergebnisdiagramm ist in Abbildung 4.13 zu sehen und gibt die gemessenen Oberflächenspannungen für deutsche Steinkohleaschen bei Umgebungsdruck wieder. Offensichtlich zeigen mit Ausnahme der ST-D-5-Asche alle Proben den zuvor beschriebenen, typischen Verlauf der Oberflächenspannung über der Temperatur. Für die einzelnen Aschen ergeben sich allerdings zum Teil unterschiedliche Aufschmelztemperaturbereiche, die durch die Lage der beinahe senkrechten Kurvenäste angedeutet werden. Beispielsweise geht die ST-D-6-Asche bereits bei Temperaturen um 1230 °C in den schmelzflüssigen Zustand über, während ST-D-4 erst bei rund 1300 °C einen sauberen Tropfen ausbildet. Ein sauberes, rundes Profil des sitzenden Tropfens wird dabei üblicherweise als Indiz für den Abschluss des Aufschmelzvorgangs angesehen.

Im Temperaturbereich flüssiger Schlacken stellen sich zunächst Oberflächenspannungen um 400 mN/m ein, die je nach Probe bis zum Ende der Messung auf 500 mN/m anwachsen. Insgesamt zeichnen sich die Zusammensetzungen der deutschen Steinkohleaschen durch sehr einheitliche Grenzflächenenergien aus, was durch die gute Übereinstimmung der Einzelmessungen zum Ausdruck kommt. Die Anpassung der Ausgleichsfunktion an die Messwerte musste im Fall der ST-D-3-Asche jedoch bei 1420 °C abgebrochen werden. Der zugehörige Tropfen rollte bei dieser Temperatur nach vorne vom Graphitsubstrat. Anhand des kurz zuvor aufgezeichneten Fotos kann eine Oberflächenspannung von etwa 450 mN/m ermittelt werden. Zwar bewegte sich der Tropfen der ST-D-6-Asche im Laufe

²Diese Aufteilung der Gewichtungsfaktoren findet sich zudem in den Veröffentlichungen [145,147] wieder.

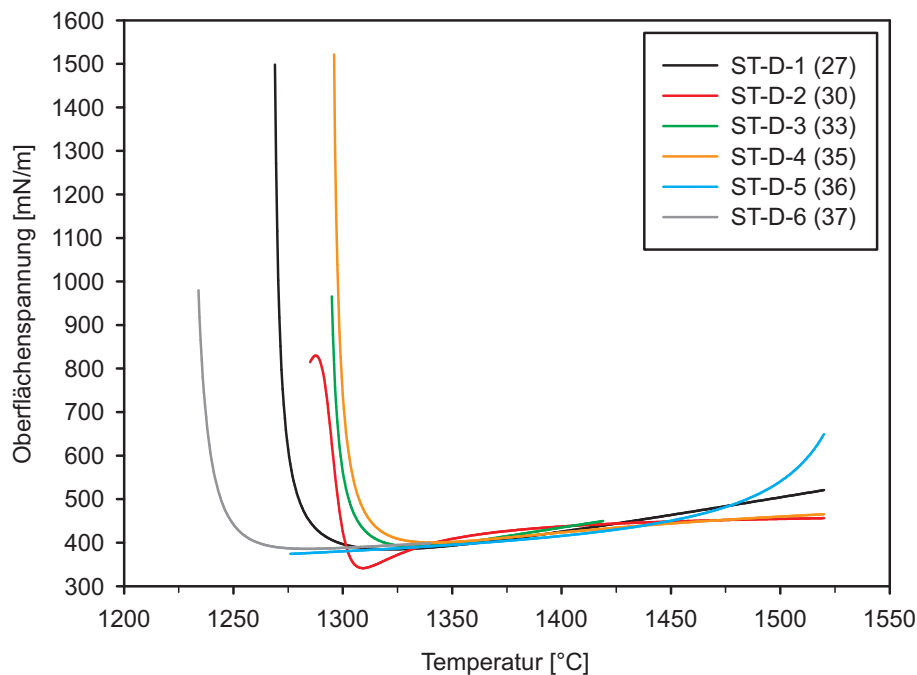


Abbildung 4.13: Oberflächenspannung der deutschen Steinkohleaschen auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

der Untersuchung ebenfalls, dessen Positionsveränderung ließ sich aber mithilfe des Kamerapositioniertischs ausgleichen. Dennoch konnten ab 1340 °C keine Messpunkte mehr in die Berechnung der Regressionskurve einfließen, da sich der Tropfen kontinuierlich aufblähte und in sich zusammenfiel.

Außerdem ist die deutsche Steinkohleasche K2-3 nicht in Abbildung 4.13 enthalten. Zwar stammt sie ebenso wie die Probe ST-D-6 aus dem Bergwerk in Ibbenbüren, sie konnte jedoch bis zum Erreichen der Maximaltemperatur des Versuchsaufbaus nicht in den schmelzflüssigen Zustand überführt werden. Da die ST-D-6-Asche den niedrigsten Schmelzpunkt ihrer Probenklasse aufweist, zeigt dieses Beispiel anschaulich welche gravierenden Ausmaße die Diskrepanzen zwischen Kohlen eines identischen Förderortes annehmen können. Aufgrund der bei Umgebungsdruck gemachten Beobachtung wurde die Probe K2-3 bei Experimenten in Druckatmosphären nicht berücksichtigt.

Die Abweichung des für die ST-D-5-Asche eingezeichneten Kurvenverlaufs von den übrigen Zusammenhängen lässt sich auf die sehr zügige Umwandlung der Ausgangsascetablette in einen sitzenden Tropfen zurückführen. Anstatt – wie bei den anderen Proben üblich – allmählich zusammenzuschrumpfen und durch schrittweise Abrundung der Kanten in Tropfenform überzugehen, wuchs der Pressling der ST-D-5-Asche kurzzeitig in die Höhe und bildete danach beinahe schlagartig einen Sessile Drop aus. Hierdurch kommt es nicht zu dem typischen Oberflächenspannungsgradienten im Bereich niedriger Temperaturen. Gegen Ende der Untersuchung wurden zudem leichte Blasen am Umfang des Tropfens sichtbar, die mit einem Verlust der notwendigen Achsensymmetrie einhergingen.

Dieses Verhalten resultiert in stark streuenden Einzelmesswerten, die zu dem abgebildeten Anstieg der Ausgleichsfunktion bei etwa 1500 °C führen. Trotz dieser Umstände ist das durch Gleichung (4.2) gegebene Modell nach wie vor für die Repräsentation der Ergebnisse geeignet.

Zusätzlich zu den gefundenen Oberflächenspannungen konnte bei den in Abbildung 4.13 vorgestellten Experimenten ein durchschnittlicher Massenverlust der Proben von 0,01 g festgestellt werden. Dies entspricht einem Anteil von 8,4 % des mittleren Ausgangsgewichts. Das Graphitsubstrat verlor hingegen im Mittel 25,5 % seiner Ursprungsmasse. Die erstarrten Tropfen der Kohleschlacken weisen einen mittleren Durchmesser von 4,98 mm und eine mittlere Höhe von 4,02 mm auf.

Ein Blick auf die in Abbildung 4.14 gezeigten Messergebnisse für ausländische Steinkohleaschen macht deutlich, dass Schmelzpunktdifferenzen wesentlich ausgeprägter als im Fall der deutschen Proben sein können. Während die Al_2O_3 -arme, CaO-reiche Probe ST-N-1 aus Norwegen bereits bei rund 1130 °C ein brauchbares Tropfenprofil zeigte, stellte sich dieser Zustand im Fall der kolumbianischen, SiO_2 -reichen Asche K2-4 erst bei etwa 1380 °C ein. Die ebenfalls SiO_2 -reiche Substanz K2-5 aus Puertollano (Spanien) verwandelte sich im Messbereich des Hochtemperaturofens hingegen gar nicht in eine Tropfenform. Im Vergleich zu K2-4 enthält diese Asche wesentlich weniger Na_2O . Darüber hinaus weichen die ausländischen Schlacken zum Teil erheblich von dem als typisch deklarierten Verlauf der Oberflächenspannung ab. Die Messwertunterschiede zwischen den einzelnen Substanzen sind größer als bei den deutschen Kohlerückständen, was durch eine in beiden Diagrammen identisch gewählte Intervallgröße der Ordinate deutlich hervortritt.

Bezogen auf die Temperaturbereiche sauberer Tropfenprofile variieren die Oberflächenspannungen in Abbildung 4.14 zwischen 400 mN/m und 700 mN/m. Aufgrund der Zusammensetzungen der deutschen Proben liegt die entsprechende Obergrenze in Abbildung 4.13 jedoch bei 500 mN/m. Somit scheinen die Kompositionen der ausländischen Aschen grundsätzlich zu höheren Grenzflächenenergien zu führen. Allerdings zeigt die Probe K2-4 kurz nach dem Aufschmelzen einen außergewöhnlich niedrigen Oberflächenspannungswert von 210 mN/m, wodurch die pauschale Interpretation der Größenordnungen abgeschwächt wird.

Die Abweichung der für K2-4 ermittelten Oberflächenspannungen vom typischen Trend ist durch ein enormes Aufblähen der Aschetablette begründet, durch das sich zunächst ein besonders großer, unförmiger Tropfen ergab. Dieser ragte über das Sichtfeld der Kamera hinaus und konnte nicht als vollständig aufgeschmolzen betrachtet werden. Vielmehr war eine starke Gasentwicklung innerhalb des Probenmaterials für die beobachteten Verformungen verantwortlich. Bei 1378 °C fiel dieses Gebilde in sich zusammen und ging in eine stabile, aufrechte Tropfenkontur über. Dennoch konnte im Verlauf des Versuchs ein wiederkehrendes Aufblähen und Zusammenfallen des Sessile Drops beobachtet werden, wodurch einige Fotos mit übermäßig großen Konturen bei der späteren Analyse ausgelassen werden mussten.

Eine ähnliche Situation konnte im Rahmen der Messung 43 beobachtet werden. Gegen Ende des Messbereichs zeigte der Tropfen Abdampfungen nahe der Substratlinie und blähte sich stark auf. Die hierdurch entstehende Unregelmäßigkeit der Messwerte führt ab 1325 °C zu einem ausgeprägt positiven Gradienten der Regressionsfunktion (siehe Abbildung 4.14). Dieser täuscht über die Tatsache hinweg, dass die MgO-reiche ST-P-1-Asche

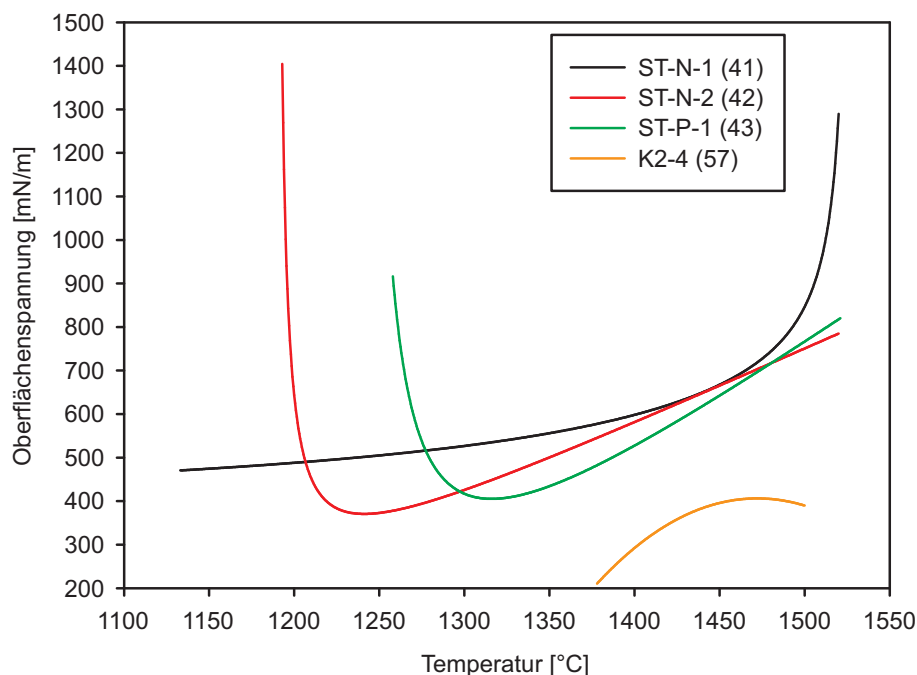


Abbildung 4.14: Oberflächenspannung der ausländischen Steinkohleaschen auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

im Temperaturbereich von 1275 °C bis 1440 °C eine beinahe konstante Oberflächenspannung aufweist. Für dieses Intervall liefert der ADSA2-Algorithmus einen mittleren Wert von 464 mN/m. Abbildung 4.15 zeigt Beispiele für das beschriebene, temperaturabhängige Verhalten des ST-P-1-Tropfens bei Umgebungsdruck.

Auffällig sind in Abbildung 4.14 außerdem die Differenzen zwischen den aus Norwegen stammenden Aschen ST-N-1 und ST-N-2. Obwohl die zugehörigen Kohlen aus derselben Mine stammen, weist die ST-N-1-Asche bei zum Beispiel 1250 °C einen Messwert von 505 mN/m auf, während ST-N-2 lediglich auf 373 mN/m kommt. Beide Kohleproben wurden allerdings mit einem zeitlichen Unterschied von mehreren Jahren abgebaut, wodurch sich eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung und somit der gemessenen Oberflächenspannungen begründen lässt. Dieser Zusammensetzungsunterschied (ungefähre Verdopplung des Na₂O-Massenanteils von ST-N-1 zu ST-N-2 beispielsweise) muss zudem für das veränderte Aufschmelzverhalten verantwortlich sein. Der zu ST-N-1 gehörende Asche-pressling verwandelte sich bei einer charakteristischen Temperatur quasi schlagartig in einen Flüssigkeitstropfen. Im Gegensatz dazu benötigte die ST-N-2-Probe für diesen Prozess wesentlich länger, was durch den senkrechten Funktionsverlauf in Abbildung 4.14 zum Ausdruck kommt.

Der im Laufe eines Sessile Drop Experiments auftretende Massenverlust der ausländischen Steinkohleaschen fällt mit einem mittleren Wert von 0,02 g doppelt so groß wie bei den deutschen Substanzen aus. Dies entspricht in Analogie zu den vorherigen Überlegungen einem Anteil von 13,7 %.

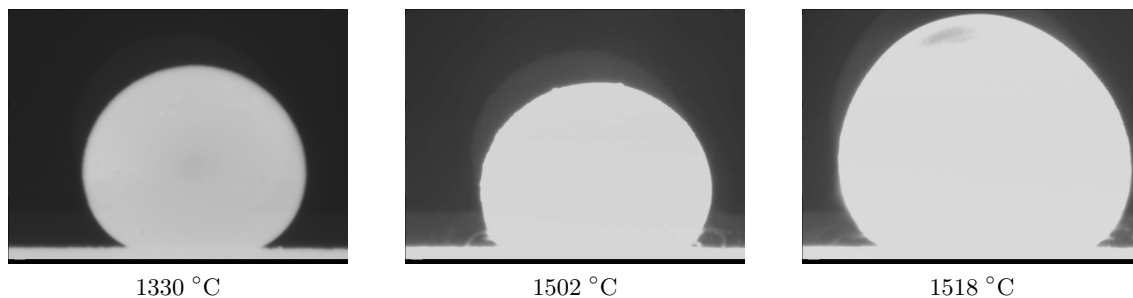


Abbildung 4.15: ST-P-1-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Einen noch höheren Massenverlust zeigen die deutschen Braunkohleaschen, für welche die Oberflächenspannungsmessergebnisse in Abbildung 4.16 dargestellt sind. Eine Probe verlor bei diesen Experimenten im Durchschnitt 26,5 % ihres Ausgangsgewichts. Im Vergleich zu den deutschen Steinkohleaschen zeichnen sich die Al₂O₃- sowie SiO₂-armen Braunkohleaschen durch höhere Grenzflächenenergien aus. Dieser Umstand wird bereits durch die unterschiedlichen Diagrammskalen deutlich, Messwerte um die 700 mN/m stellen bei Braunkohleaschen keine Seltenheit dar. Vergleichbare Oberflächenspannungen können bei Steinkohleaschen lediglich im Aufschmelztemperaturbereich beobachtet werden.

Allerdings folgen die für Braunkohleschlacken berechneten Ausgleichsfunktionen kaum dem typischen Trend. Alleine die HKT-Probe zeigt in Diagramm 4.16 eine ausgeprägte Verringerung der Oberflächenspannung bei niedrigen Temperaturen, worauf ein Anstieg der Messwerte folgt. Auch mit Blick auf die chemischen Zusammensetzungen in Tabelle 3.1 (Seite 61) gleicht diese Substanz den Steinkohleaschen am meisten. Ähnlich wie bei der zuvor diskutierten ST-P-1-Asche streuen die Datenpunkte ab 1390 °C jedoch stark, was auf eine bessere Benetzung des Substrats durch die Schlacke zurückzuführen ist. Hieraus resultiert eine schlecht analysierbare Tropfenkontur (siehe Unterkapitel 2.4 für Details zu dieser Problematik). Der in den Einzelmesswerten tatsächlich vorhandene, annähernd lineare Anstieg der Grenzflächenenergie wird somit überschätzt. ADSA2 berechnet im Temperaturintervall von 1290 °C bis 1390 °C eine mittlere Oberflächenspannung von 514 mN/m. Dieser Wert stellt in der Tat beinahe den Mittelwert aus 486 mN/m und 557 mN/m dar, die für die Ränder des angegebenen Temperaturintervalls gelten.

Zwar lassen sich auch die übrigen Daten im Diagramm 4.16 durch Gleichung (4.2) abbilden, die resultierenden Kurvenverläufe weichen jedoch drastisch von den bisher gezeigten Zusammenhängen ab. Ebenso sind die Schmelztemperaturen verglichen mit Steinkohlen zu höheren Werten verschoben. Diese Umstände spiegeln die allgemein schlechte Eignung von Braunkohleaschen zur Durchführung von Sessile Drop Experimenten wider.

Im Fall der Messung 45 äußerten sich die angesprochenen Schwierigkeiten in Form einer gewellten Tropfenkontur, die keine zuverlässige Oberflächenspannungsberechnung zulässt. Darüber hinaus verlor der Tropfen im Bereich der Substratlinie offensichtlich kontinuierlich an Masse, wodurch die Kantenerkennungsalgorithmen der Bildanalyseprogramme gestört werden. Die eisenreiche HKR-Asche war hingegen durch einen Sessile Drop gekennzeichnet, der sich unaufhörlich in Bewegung befand. Eine Gasentwicklung im Inneren der

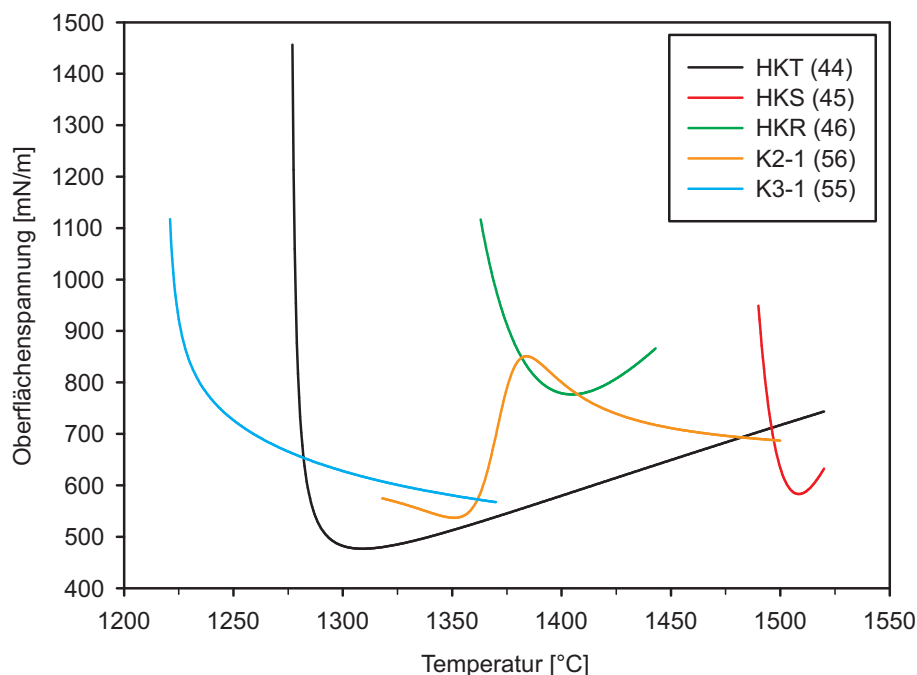


Abbildung 4.16: Oberflächenspannung der deutschen Braunkohleaschen auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Schlackeprobe in Verbindung mit häufigen Ausgasungen wird für das beobachtete Verhalten verantwortlich gemacht. Bestätigt wird diese Überlegung dadurch, dass sich der Tropfen kurz vor Erreichen der Ofenhöchsttemperatur enorm aufblähte, wodurch er nicht mehr vollständig mithilfe der Kamera erfasst werden konnte.

Die Kontur des Aschepresslings der K2-1-Probe franste im Verlauf des Aufheizens deutlich sichtbar aus, bevor sich zügig ein verhältnismäßig kleiner Tropfen einstellte. Dieser zeigte zunächst geringe Profilunebenheiten, die in der Ausbildung einer Beule nahe der Unterlage resultierten. Derartige Vorgänge führen zu dem in Abbildung 4.16 gezeigten Anstieg der Ausgleichsfunktion (Hochpunkt). Nach dem Verschwinden der Auswölbung bei ca. 1415 °C trat schließlich ein sehr gleichmäßiges Tropfenprofil auf, für das von ADSA2 eine beinahe konstante Oberflächenspannung von etwa 660 mN/m berechnet wurde. Erst ab 1480 °C ergaben sich erneut stark variierende Messpunkte, die mit der wiederholten Entstehung von Ausbeulungen in Verbindung gebracht werden müssen.

In ähnlicher Weise konnten im Verlauf der Messung 55 (siehe Abbildung 4.16) Gasentwicklungen innerhalb des Sessile Drops beobachtet werden, die zum vorzeitigen Abbruch der Regressionsrechnung bei 1370 °C führten. Die Unförmigkeit der Probe zusammen mit vielen kleinen Ausbeulungen am Tropfenumfang machte eine zuverlässige Repräsentation der Einzelmesspunkte durch die Ausgleichsfunktion ab dieser Temperatur unmöglich.

Ganz ähnliche Schwierigkeiten zeigten sich bei der Untersuchung der letzten Gruppe von realen Substanzen. Keine der in Abbildung 4.17 dargestellten Kurven ließ sich bis zur Versuchshöchsttemperatur an die aus den Tropfenfotos berechneten Oberflächenspannungs-

daten anpassen. Die Regressionsanalyse der Messung 52 wurde bei 1450 °C abgebrochen, diejenige der Messung 51 bei 1370 °C und im Fall des Experiments 54 konnte lediglich bis zu einer Temperatur von 1340 °C der Anpassungsprozess durchgeführt werden. Eine vollständige Berücksichtigung der gewonnenen Datenpunkte hätte die berechneten Kurvenverläufe enorm verfälscht und zum Beispiel die in einem weiten Temperaturintervall konstante Oberflächenspannung der S1-1-Vergaserschlacke nicht zum Ausdruck gebracht.

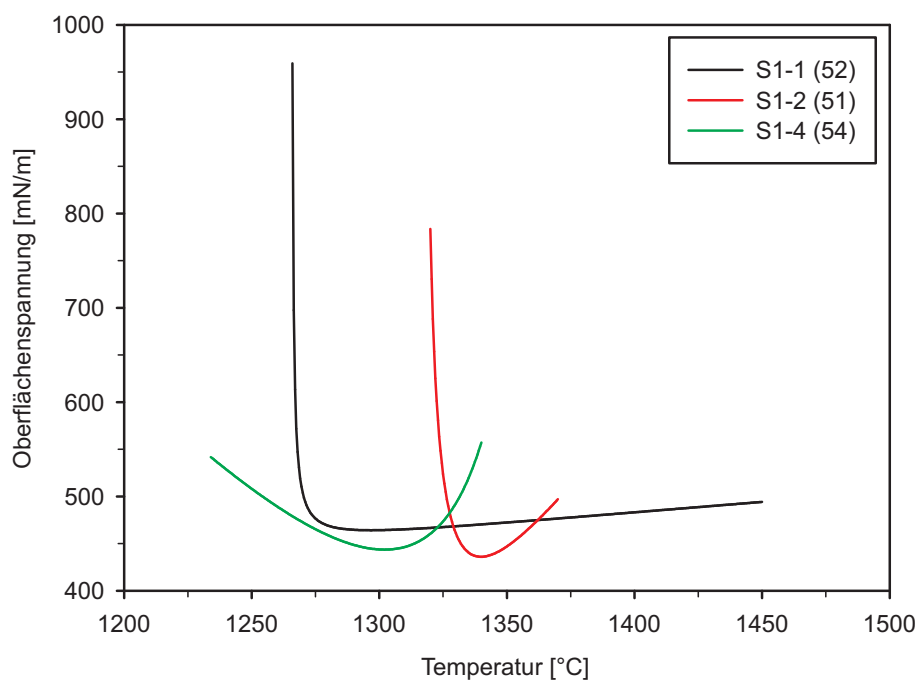


Abbildung 4.17: Oberflächenspannung der Vergaserschlacken auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Die Al₂O₃-arme Probensubstanz S1-1 zeichnet sich des Weiteren durch ein besonders kleines Schmelzintervall aus, das in Anlehnung an den senkrechten Kurvenast in Abbildung 4.17 zwischen 1266 °C und 1270 °C angesiedelt werden muss. Im Anschluss an den Aufschmelzvorgang steigt die Oberflächenspannung annähernd linear von 465 mN/m auf 494 mN/m bei 1450 °C an. Die Schlacke S1-1 weist außerdem den höchsten SiO₂-Massenanteil aller realen Systeme auf.

Derartig präzise Aussagen lassen sich in Bezug auf die S1-4-Vergaserschlacke nicht treffen. Die Probe bildete einen stark aufgeblähten Tropfen während des Aufschmelzprozesses aus, der schließlich kollabierte und so die Ermittlung der im Diagramm 4.17 gezeigten Messwerte ermöglichte. Im Inneren dieses verhältnismäßig kleinen Sessile Drops entstanden ab 1340 °C erneut gasförmige Spezies, die wiederum zu einer Vergrößerung des Tropfenprofils führten. Begleitet wurde dieser Vorgang von einer deutlich verbesserten Benetzung des Graphitsubstrats, wodurch zusätzliche Divergenzen in den Messergebnissen erzeugt werden.

Auch der Tropfen der S1-2-Vergaserschlacke zeichnete sich durch kontinuierliches Auf-

blähen und Kollabieren im Verlauf des Experiments aus. Immer wieder nahm die Probe eine derartig große Gestalt an, dass sie bei der verwendeten Zoomeinstellung nicht vollständig fotografiert werden konnte. Der in Abbildung 4.17 gezeigte funktionale Zusammenhang resultiert daher aus denjenigen Bildern, die gerade nicht durch eine Gasentwicklung im Tropfeninneren gekennzeichnet sind. Außerdem erschwerten Abdampfungen der Probe nahe der Substratlinie sowie leichte Ausbeulungen und Blasen am Tropfenumfang die computergestützte Bildanalyse. Insgesamt muss folglich mit einer hohen Unsicherheit der dargestellten Messergebnisse gerechnet werden.

Die eisenreiche Vergaserschlacke S1-3 ist nicht mit Oberflächenspannungsdaten in Abbildung 4.17 vertreten, da sie keinen brauchbaren Sessile Drop bis zum Ende des Experiments ausbildete. Zwar ließen bereits bei 1100 °C erste Anschmelzerscheinungen auf die Ausbildung einer sauberen Tropfenkontur hoffen, ein ständiges Aufblähen und Kollabieren der Probe machten eine numerische Analyse jedoch unmöglich. Zum Teil erinnerten die beobachteten Konturen überhaupt nicht an einen runden Tropfen, obwohl die Gasentwicklung in der Schlacke mit Annäherung an die Ofenhöchsttemperatur sichtbar abnahm.

Abbildung 4.18 zeigt Beispiele in Form von Hochtemperaturfotos für die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Vermessung der vier Vergaserschlacken. Deutlich ist das Aufblähen der Substanzen S1-1, S1-2 und S1-4 zu erkennen, während die Probe S1-3 wie angedeutet keine analysierbare Kontur ausbildete. Möglicherweise ist hierfür der vergleichsweise hohe Kohlenstoffgehalt (siehe Tabelle 3.3, Seite 63) verantwortlich, der die Bildung von CO/CO₂ in S1-3 begünstigt.

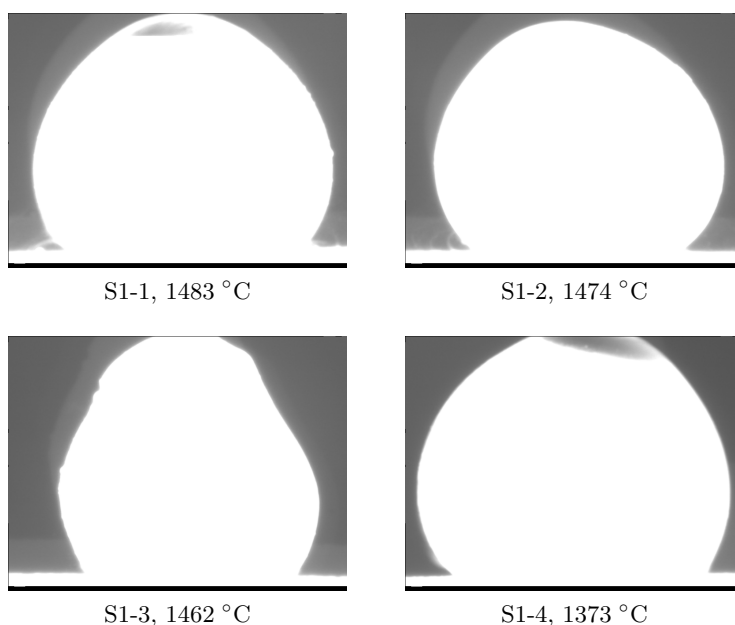


Abbildung 4.18: Vergaserschlacken auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Abgesehen von der Problematik des Aufblähens können für Vergaserschlacken Oberflächenspannungen zwischen 430 mN/m und 560 mN/m angegeben werden (mit Ausnah-

me der Aufschmelztemperaturintervalle). Dieser Wertebereich passt grundsätzlich zu den für Steinkohle- und Braunkohleaschen gefundenen Daten. Obwohl die Substanzen S1-1 bis S1-4 im Gegensatz zu den Kohleproben bereits in einem Vergasungsreaktor aufgeschmolzen wurden, verlieren sie in den realisierten Sessile Drop Experimenten noch weitere 9,8 % ihrer mittleren Ausgangsmasse. Dieser Gewichtsverlust liegt geringfügig über dem der deutschen Steinkohleaschen und unter den für die restlichen Probenklassen gefundenen Daten. Bei den Vergaserschlacken kann die Abnahme der Probenmasse jedoch nicht überwiegend während des Aufheizvorgangs geschehen. Das von den Ascheproben bekannte Zusammenschrumpfen der Presslinge in diesem Versuchsabschnitt, welches eventuell mit einer Gewichtsreduktion verbunden ist, ließ sich bei den Vergaserschlacken in keinem Fall beobachten. Vielmehr müssen die mit dem offensichtlichen Aufblähen der Tropfen verbundenen Ausgasungen für die Massendifferenzen verantwortlich gemacht werden.

Die im Fall von Vergaserschlacken fehlende Schrumpfung der Ausgangsprobe führt im Verlauf eines Experiments zu außergewöhnlich großen Tropfenkonturen, sofern die übliche Höhe der Presslinge beibehalten wird. Dieser Umstand kann neben den aufgezeichneten Hochtemperaturfotos auch durch den mittleren Durchmesser der erstarrten Proben belegt werden. Der entsprechende Wert liegt mit 5,85 mm deutlich über demjenigen für die deutschen Steinkohleaschen.

Sessile Drop Messungen bei erhöhten Drücken

Nachdem in diesem Kapitel bisher ausschließlich die Ergebnisse der bei Umgebungsdruck durchgeführten Experimenten vorgestellt wurden, wird im Folgenden auf das Verhalten von realen Kohleschlacken in druckaufgeladenen Atmosphären eingegangen. Hierzu finden sich in den gezeigten Diagrammen jeweils die Messergebnisse der Versuche bei 1 bar, 5 bar und 10 bar für die bereits besprochenen Kohleaschen und Vergaserschlacken. Die erneute Wiedergabe der Zusammenhänge für Umgebungsdruck dient der Vollständigkeit und soll eine bessere Vergleichbarkeit der Oberflächenspannungsdaten ermöglichen.

Deutsche Steinkohleaschen

Abbildung 4.19 zeigt die entsprechenden Kurvenverläufe für die deutsche Steinkohleasche ST-D-1. Hierbei sei zunächst an die mit dem eingestellten Gasdruck variierende Maximaltemperatur der Versuchsanlage erinnert, aufgrund derer die Approximationsfunktionen für 5 bar und 10 bar nur bis zu geringeren Temperaturen Gültigkeit besitzen.

Offensichtlich nimmt die Oberflächenspannung der ST-D-1-Probe nach dem Aufschmelzen ab, sobald ein erhöhter Gasdruck im Ofenrohr eingestellt wird. Während bei 1450 °C und 1 bar noch eine Grenzflächenenergie von 464 mN/m vorliegt, reduziert sich dieser Wert auf 327 mN/m unter 5 bar. Die Vermessung der Asche unter 10 bar liefert eine Oberflächenspannung von 351 mN/m für die erreichte Höchsttemperatur von 1370 °C.

Diese Zahlenwerte in Kombination mit den Kurvenverläufen in Abbildung 4.19 machen deutlich, dass die Oberflächenspannung der Schlacke bei Druckerhöhung auf 5 bar zunächst abnimmt, um bei einer weiteren Steigerung auf 10 bar wieder in Richtung des Umgebungsdruckwertes zuzunehmen. Eine ähnliche Tendenz zeigt sich auch in Bezug auf die Schmelztemperatur (eigentlich Schmelzintervall) der Probe. Wie anhand der abfallenden Kurvenäste deutlich zu erkennen ist, steigt diese Temperatur von rund 1275 °C unter Umgebungsdruck auf etwa 1375 °C unter 5 bar an. Die erneute Drucksteigerung

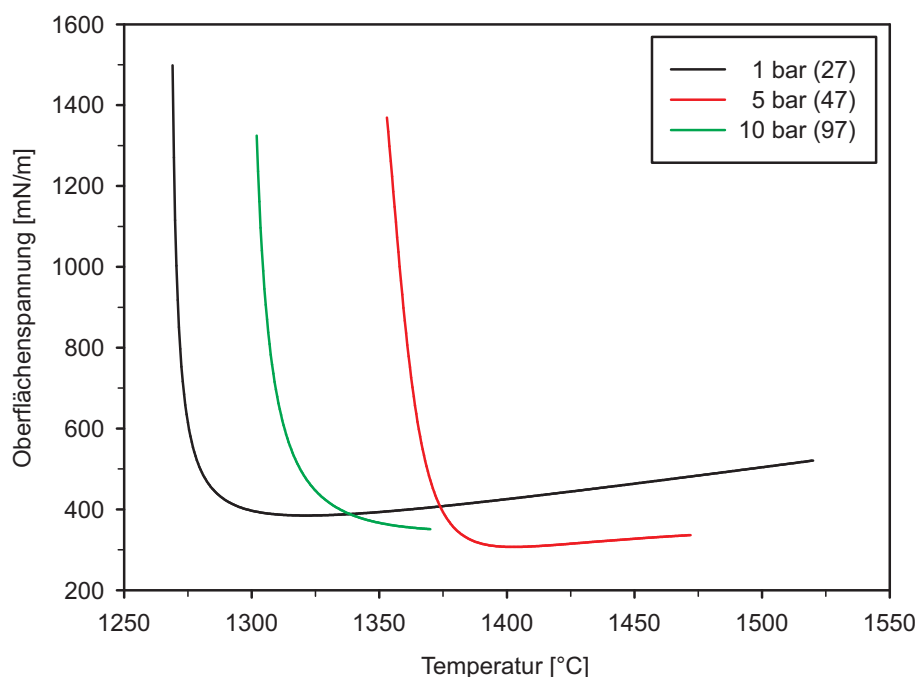


Abbildung 4.19: Oberflächenspannung der ST-D-1-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

lässt allerdings ein Aufschmelzen der Probe bei 1325 °C erkennen.

Neben der veränderten Schmelztemperatur zeugen die im Laufe der drei Versuche aufgezeichneten Tropfenfotos davon, dass die Sessile Drops in Druckatmosphären keine Masse im Bereich der Substratlinie verlieren. Ein entsprechendes Abdampfen konnte bei Umgebungsdruck jedoch beobachtet werden. Diese Auffälligkeit steht möglicherweise mit dem Massenverlust der Probe in Verbindung, der sich druckabhängig verhält. Unter Umgebungsdruck verlor die ST-D-1-Asche im Verlauf des Experiments 7,2 % ihres Ausgangsgewichts. Dieser Wert reduzierte sich auf 4,9 % bei 5 bar und auf 4,8 % bei 10 bar. Allerdings muss bei der Interpretation dieser Zahlen auch ein Einfluss der Versuchsdauer berücksichtigt werden. Beispielsweise nahm das Experiment unter Umgebungsdruck aufgrund der höheren erreichbaren Temperatur rund 75 Minuten mehr in Anspruch als die Vermessung unter 10 bar. Ebenso könnten höhere Auslagerungstemperaturen zu einem beschleunigten Massenverlust beitragen.

In Bezug auf die sich in Druckatmosphären einstellenden Oberflächenspannungsniveaus zeigt die ST-D-2-Asche ein zur ST-D-1-Probe vergleichbares Verhalten. Die ursprünglich unter Umgebungsdruck festgestellten Werte erfahren unter 5 bar eine deutliche Minderung und steigen daraufhin unter 10 bar wieder leicht an. Die zugehörigen Verläufe der Messdaten sind in Abbildung 4.20 zu sehen.

Während sich die Oberflächenspannung der ST-D-2-Steinkohleasche bei atmosphärischem Druck einem Wert von 456 mN/m asymptotisch annähert, liegt die letzte unter 5 bar gemessene Grenzflächenenergie bei 318 mN/m. Dies entspricht einer Abnahme der

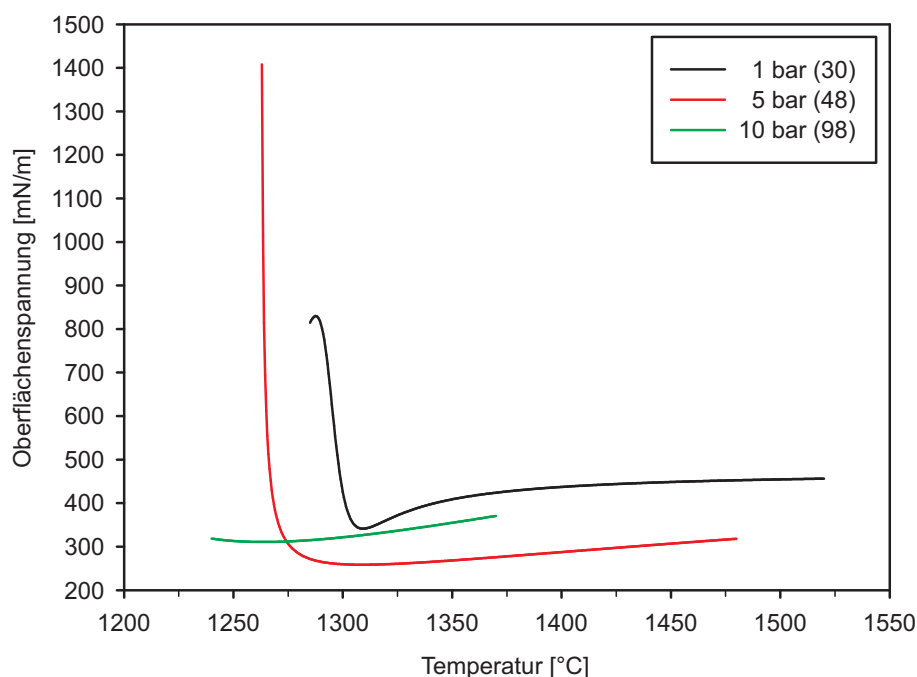


Abbildung 4.20: Oberflächenspannung der ST-D-2-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

Stoffgröße um 30,3 %. Im Vergleich mit den Umgebungsdruckdaten verringert sich die Oberflächenspannung bei Untersuchung der Probe unter 10 bar jedoch nur um 18,6 %. Der zugehörige, bei 1370 °C ermittelte Messwert beträgt 371 mN/m.

Im Gegensatz zur ST-D-1-Asche, deren CaO-Massenanteil weniger als die Hälfte dessen von ST-D-2 beträgt, folgen nur zwei der in Abbildung 4.20 dargestellten Kurvenverläufe dem als typisch herausgestellten Trend. Der für 10 bar gültige Zusammenhang erinnert an eine lineare Funktion und resultiert aus der quasi schlagartigen Umwandlung der Kontur einer Aschetablette in die eines Tropfens. Während sich die Kanten des Aschepresslings unter 5 bar allmählich abrundeten und so ein Sessile Drop entstand, dehnte sich die Probe bei Einstellung des maximalen Gasdrucks zunächst der Länge nach aus. Bei einer Temperatur von 1226 °C fiel dieses Gebilde in sich zusammen und ähnelte direkt danach dem Profil eines sitzenden Tropfens.

Ein weiterer Unterschied zur ST-D-1-Kohle besteht darin, dass die Schmelztemperatur der ST-D-2-Asche bei Druckerhöhung eindeutig einem abnehmenden Trend unterliegt. Im Rahmen der Messung 30 konnte ein Übergang in den schmelzflüssigen Zustand bei etwa 1300 °C festgestellt werden. Dieser war während des Versuchs 48 schon bei 1265 °C zu beobachten. Der erste Messwert unter 10 bar konnte schließlich bei 1240 °C berechnet werden.

Die Staffelung des Massenverlusts der ST-D-2-Asche folgt keinem so geradlinigen Trend wie die Abnahme der Schmelztemperatur. Eine Gewichtsreduktion von 9,6 % trat bei dem unter atmosphärischem Druck realisierten Experiment auf, bevor ein geringfügig höherer

Wert von 10,6 % nach der ersten druckaufgeladenen Messung zu verzeichnen war. Diese Gewichts Differenz verringerte sich auf 8,1 % der Probenausgangsmasse, sobald die Asche bei 10 bar im Hochtemperaturofen ausgelagert wurde. Eine exakte Begründung für dieses Verhalten kann nicht angegeben werden. Allerdings blieb lediglich bei Einstellung des Maximaldrucks ein sichtbares Abdampfen des Sessile Drops aus, wodurch sich der verhältnismäßig große Rückgang des Massenverlusts erklären lässt.

Die zugehörige Beobachtung zeigt sich auch in den aus den Tropfenfotos berechneten Einzelmesswerten. Ab 1475 °C variieren die vom ADSA2-Algorithmus für Umgebungsdruck ermittelten Daten leicht, was sehr wahrscheinlich mit dem durch die Abdampfung gestörten Tropfenprofil in Verbindung steht. Der LBADSA-Code berechnet hingegen bis zur Höchsttemperatur eine beinahe konstante Oberflächenspannung, die nicht durch Ausreißerpunkte gekennzeichnet ist. Dieser Umstand ist auf das in LBADSA implementierte Tropfenmodell zurückzuführen, für dessen Anpassung an eine Profilkurve keine klassische Kantenerkennung benötigt wird. Die Profilunebenheiten werden somit von LBADSA kaum berücksichtigt. Unter 5 bar liefert die ADSA2-Software ab etwa 1435 °C leicht streuende Daten, was bei Erhöhung des Drucks auf 10 bar nicht mehr zu erkennen ist.

Geringfügig höhere Oberflächenspannungen als die ST-D-2-Asche weist die Probe ST-D-3 auf, was durch einen Vergleich der Skalierungen der Diagramme 4.20 und 4.21 offensichtlich wird. Ebenso wie bei der zuvor diskutierten Steinkohleasche folgen in Abbildung 4.21 zwei Kurven dem typischen Verlauf. Allerdings lieferte gerade das atypische, unter 5 bar durchgeführte Experiment die größte Anzahl an Messpunkten zur Berechnung der Regressionsfunktion. Diese Tatsache ist dem bereits erwähnten Verlust des Sessile Drops bei 1420 °C unter Umgebungsdruck zuzuschreiben. Eine gedankliche Extrapolation der für die Messungen 33 und 49 gezeigten Zusammenhänge zieht jedoch trotzdem die Einsicht nach sich, dass die Oberflächenspannung mit zunehmendem Druck zunächst absinkt. Bei der genannten Temperatur gibt die schwarze Ausgleichsfunktion eine Oberflächenspannung von 450 mN/m an, während die rote Kurve einen Wert von 391 mN/m ausweist.

Das Wegrollen eines Tropfens der ST-D-3-Schlacke wurde nicht nur bei der angesprochenen Messung 33 beobachtet, sondern trat auch bei den Versuchen in druckaufgeladenen Atmosphären auf. Im Fall des Experiments 49 musste die Bildaufnahme vorzeitig bei 1475 °C abgebrochen werden, da sich der Sessile Drop schrittweise bis zur Vorderkante des Substrats bewegte und schließlich herunterfiel. Ebenso wurde die Messung 99 bei 1340 °C aufgrund einer schnellen, nach links gerichteten Tropfenbewegung verfrüht beendet. Ein Verlust der Probe ließ sich durch die damit verbundene Abkühlung des Ofens allerdings vermeiden. Der durch die beschriebenen Schwierigkeiten entstandene Mangel an Gewichtsdaten lässt bei dieser Steinkohleasche folglich keinen sinnvollen Vergleich der Massenverluste zu.

Ein Vergleich der von ADSA2 ausgegebenen Einzeldaten mit der grünen Kurve in Abbildung 4.21 stellt hingegen den durch die Regressionsfunktion angedeuteten Oberflächenspannungsanstieg als leicht übertrieben heraus. Die eingezeichnete Zunahme rührt daher, dass LBADSA insgesamt höhere Oberflächenspannungen als ADSA2 aus den Tropfenbildern ableitet, die bei Erreichen der maximalen Versuchstemperatur zudem durch Ausreißer gekennzeichnet sind. ADSA2 weist im Gegensatz dazu kaum Fluktuationen in den Grenzflächenenergien aus und berechnet 303 mN/m bei 1290 °C sowie 339 mN/m bei 1340 °C.

Das Verhalten der Schmelztemperaturen von ST-D-3 erinnert stark an die in Bezug auf

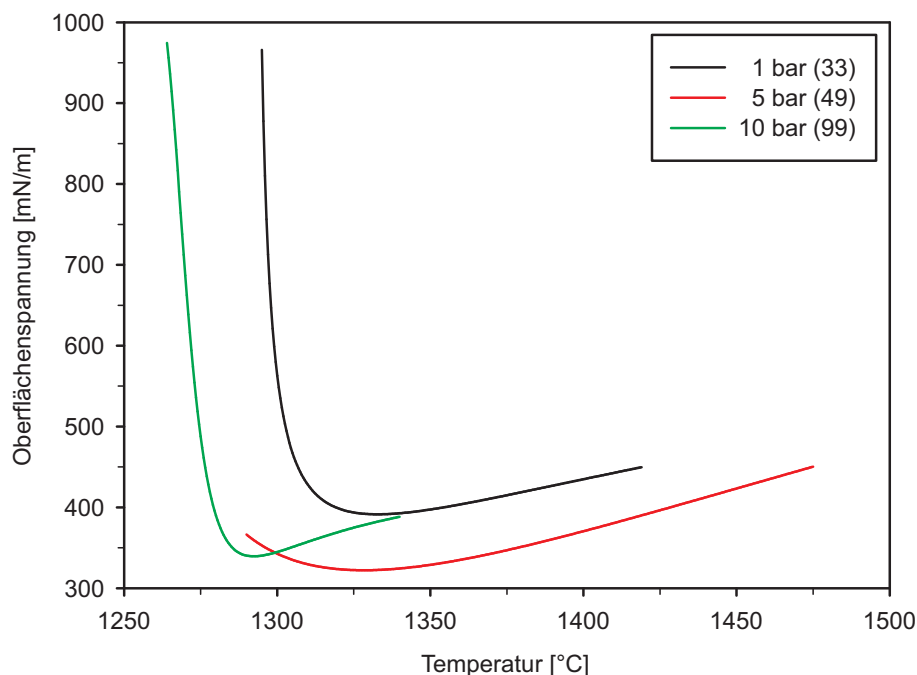


Abbildung 4.21: Oberflächenspannung der ST-D-3-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

ST-D-2 gemachten Beobachtungen. Mit etwa 1300 °C tritt die höchste Schmelztemperatur unter Umgebungsdruck auf. Die Steigerung des Atmosphärendrucks verringert diese charakteristische Größe zunächst geringfügig auf 1290 °C, bevor eine weitere Reduktion auf Werte um 1270 °C unter 10 bar erfolgt. Im Gegensatz zur ST-D-2-Asche verwandelte sich der ST-D-3-Pressling bei einem Atmosphärendruck von 5 bar sehr zügig in einen Sessile Drop. Dieses Verhalten konnte zuvor beim Maximaldruck festgestellt werden. Die kurz vor dem Auftreten der Tropfenform sichtbaren, in die Höhe gedehnten Konturen der Aschetabletten ähnelten sich bei beiden Steinkohleaschen sehr stark.

Ein derartiges Aufschmelzverhalten zeigte auch die ST-D-4-Asche unter 10 bar Absolutdruck. Der anfänglich entstandene Tropfen wies jedoch zunächst keinen sauberen Scheitelradius auf, sondern stellte sich eher abgeflacht dar. Hierdurch kommt das Minimum im grünen Kurvenverlauf in Abbildung 4.22 zustande. Erst langsam rundete sich das Tropfenprofil an der Oberseite ab, sodass die Oberflächenspannung einen Wert von 344 mN/m bei 1370 °C annehmen konnte. Die in Abbildung 4.22 gezeigte Messung 81 musste wegen eines Defekts des Ofenheizelements vorzeitig bei 1415 °C abgebrochen werden.

Unter Umgebungsdruck dauerte die Ausbildung eines sitzenden Tropfens wesentlich länger, wofür Abbildung 4.23 ein Beispiel gibt. Diese Illustration steht stellvertretend für alle Kurvenverläufe, die durch extreme Oberflächenspannungsgradienten bei niedrigen Temperaturen gekennzeichnet sind. Offensichtlich runden sich die Kanten des Aschepresslings bei diesem Prozess zunehmend ab, während die Probe insgesamt ihre Höhe verringert. Diese „Schwindung“ des Tropfens geht mit der starken Abnahme der berechneten Ober-

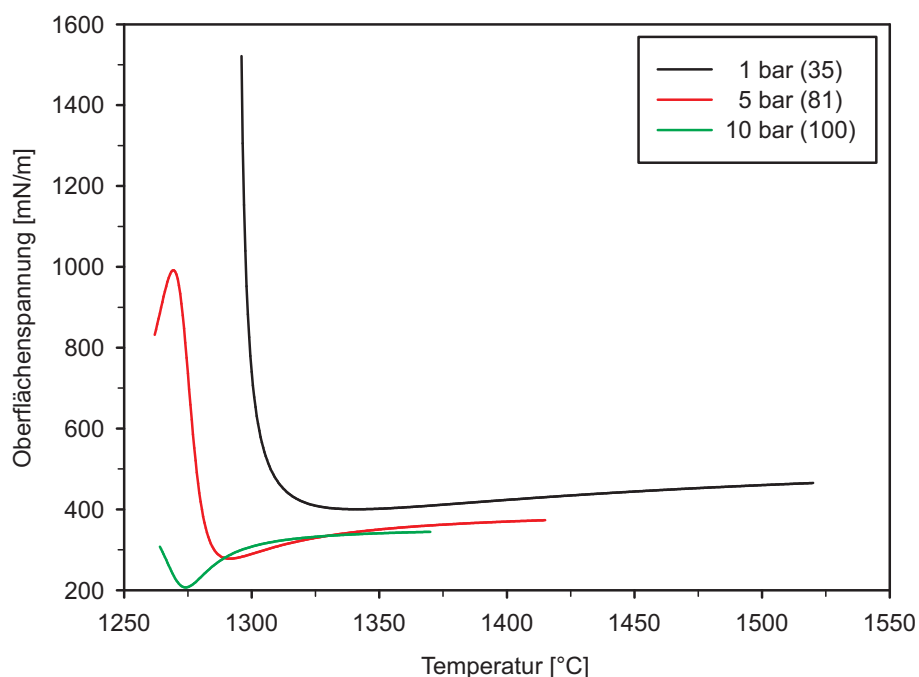


Abbildung 4.22: Oberflächenspannung der ST-D-4-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

flächenspannung einher, bevor ein Tropfen annähernd konstanter Größe zu einheitlichen Ausgabewerten der Algorithmen führt.

Der bei Umgebungsdruck durchgeführte Versuch lieferte damit wieder den umfangreichsten Oberflächenspannungsdatensatz. Gegen Ende dieses Experiments wies der Sessile Drop eine beinahe perfekte Kontur auf, die nicht durch Ausbeulungen oder Abdampfungsercheinungen gestört war. Daher ließ sich eine Oberflächenspannung von 465 mN/m bei 1520 °C problemlos berechnen. Allerdings traten zwischen 1410 °C und 1465 °C Gasblasen im Inneren des ST-D-4-Tropfens in Erscheinung, die eine Analyse durch ADSA2 zum

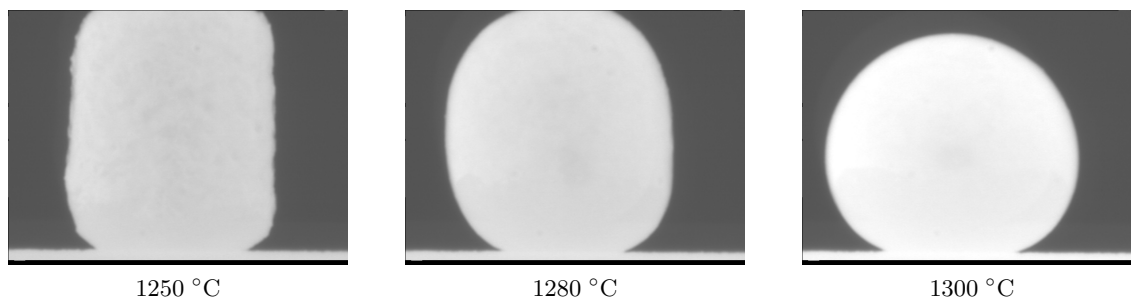


Abbildung 4.23: Aufschmelzvorgang der ST-D-4-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Teil unmöglich machten. Die außerdem in diesem Temperaturintervall auftretende Datenstreuung wird durch die verwendete Regressionsfunktion ausgeblendet.

Eine Betrachtung der letzten unter 5 bar aufgezeichneten Tropfenfotos lässt eine solche Gasentwicklung nicht erkennen, weshalb die ADSA2-Ausgabewerte bis zum Versuchsende einen annähernd linearen Anstieg der Oberflächenspannung anzeigen. Die von dem Computerprogramm berechneten Einzelwerte weisen Grenzflächenenergien von 245 mN/m bei 1300 °C und 374 mN/m bei 1400 °C aus. Der Hochpunkt in der Ausgleichsfunktion zur Messung 81 resultiert aus dem Aufschmelzvorgang der Probe, in dessen Rahmen zwischenzeitlich leicht unförmige Tropfenprofile auftraten.

Vergleicht man die unter 1 bar und 5 bar bei 1400 °C in Abbildung 4.22 aufgetragenen Oberflächenspannungen, ergibt sich eine Reduktion der Stoffgröße um 12,7 % wegen des gesteigerten Atmosphärendrucks. Eine weitere Druckerhöhung auf 10 bar zieht im Fall der ST-D-4-Asche jedoch keine eindeutige Annäherung an die Umgebungsdruckdaten nach sich. Vielmehr verbleibt die in Messung 100 ermittelte Grenzflächenenergie auf dem durch die Messung 81 vorgegebenen Niveau.

Da bei jeder der im Diagramm 4.22 dargestellten Messungen der Sessile Drop bis zum Abschalten des Hochtemperaturofens auf dem Graphitsubstrat verblieb, können für diese Versuchsreihe vollständige Angaben zum Massenverlust der Proben gemacht werden. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Spezies scheint die Gewichtsreduktion bei der ST-D-4-Asche unabhängig vom Atmosphärendruck zu sein. Unter 1 bar fand sich eine Abnahme der Probenausgangsmasse um 6,6 % im Laufe der Vermessung. Bei Auslagerung unter 5 bar ergab sich nach dem Abkühlvorgang ebenfalls diese Prozentzahl, während nach dem 10 bar Experiment der Massenverlust mit 6,1 % etwas geringer ausfiel. Möglicherweise stehen diese Zahlenwerte mit der Tatsache im Einklang, dass bei keiner der drei Untersuchungen ein Abdampfen des Tropfens beobachtet werden konnte.

Das schon im Zusammenhang mit Messung 100 (siehe Diagramm 4.22) angesprochene Aufschmelzverhalten fand sich in noch ausgeprägterer Form bei der ST-D-5-Steinkohleasche, sofern diese Probe unter 10 bar vermessen wurde. Die entsprechenden Fotos in Abbildung 4.24 zeigen den vergrößerten Aschepressling, der wenige Kelvin später in eine Form wie bei 1220 °C übergang. Bei weiterer Steigerung der Ofentemperatur rundete sich das Profil zunehmend ab, sodass die Probe in einem solchen Fall nicht schwindet, sondern an Größe und Rundheit gewinnt.

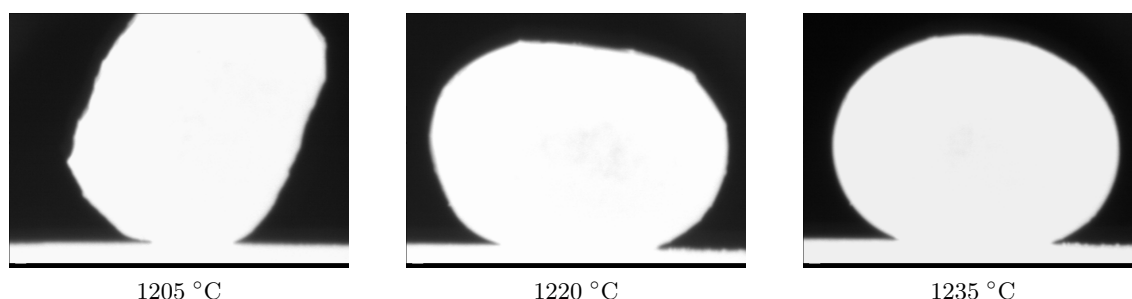


Abbildung 4.24: Aufschmelzvorgang der ST-D-5-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei 10 bar

Der in Abbildung 4.24 illustrierte Prozess ist typisch für Oberflächenspannungsverläufe, die durch positive Gradienten bei niedrigen Temperaturen gekennzeichnet sind. Fehlt hingegen die abgeplattete Tropfenform, sodass die Probe eine direkte Verwandlung von der linken zur rechten Kontur in Abbildung 4.24 vollzieht, ergeben sich keine besonderen Trends bei der Auftragung der Oberflächenspannung über der Temperatur. Die Messungen 98 und 99 in den Diagrammen 4.20 sowie 4.21 stellen hierfür Beispiele dar.

Mit Blick auf das Diagramm 4.25 führt der beschriebene Tropfenentstehungsprozess unter 10 bar zu einer Zunahme der Oberflächenspannung von 49 mN/m bei 1223 °C auf 417 mN/m bei 1343 °C. Vergleichbare Tropfenfotos konnten bei der Auslagerung der ST-D-5-Asche unter 5 bar aufgenommen werden, woraus ein erster Oberflächenspannungsmesswert von 197 mN/m sowie ein letzter Datenpunkt bei 517 mN/m resultieren. Die in Druckatmosphären realisierten Versuche ließen im Gegensatz zur Messung 36 keinerlei Unregelmäßigkeiten des Tropfenprofils erkennen. Außerdem tendiert die ST-D-5-Asche dazu, mit steigendem Gasdruck bei kontinuierlich geringeren Temperaturen in den flüssigen Zustand überzugehen.

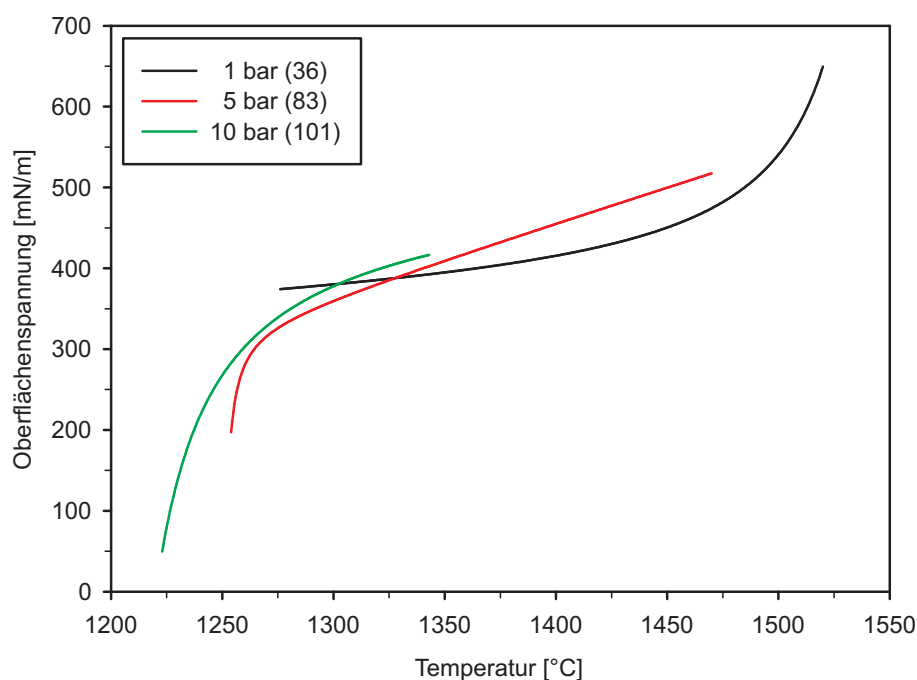


Abbildung 4.25: Oberflächenspannung der ST-D-5-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

Im Gegensatz zu der eindeutigen Veränderung der Schmelztemperatur erlauben es die in Abbildung 4.25 gezeigten Ausgleichsfunktionen nicht, eine klare Aussage über das Verhalten der Oberflächenspannung bei Druckaufprägung zu treffen. Bei niedrigen Temperaturen scheint die Stoffgröße zwar gegenüber den Umgebungsdruckdaten abzunehmen, hierfür darf jedoch der beschriebene Aufschmelzvorgang nicht als Ursache ausgeschlossen werden. Bei Temperaturen jenseits von 1300 °C suggerieren die Funktionsverläufe wiederum eine

leichte Zunahme der Grenzflächenenergie. Vernachlässigt man solche Datenpunkte, welche die Trends der Regressionskurven negativ beeinflussen (gestörtes Tropfenprofil gegen Ende der Messung unter 1 bar sowie wiederkehrende, anhand der Fotos nicht erklärbare Ausreißer unter 5 bar), lässt sich aus den Daten des ADSA2-Algorithmus sowohl für Messung 36 als auch für Versuch 83 eine mittlere Oberflächenspannung von 400 mN/m ablesen. Dieser Wert bezieht sich jeweils auf das Temperaturintervall von 1330 °C bis 1450 °C.

Bezüglich des Massenverlusts der Probe ST-D-5 können lediglich für die ersten beiden Experimente Aussagen getroffen werden, da der Sessile Drop unter 10 bar bei 1343 °C vorzeitig vom Substrat rollte. Bei atmosphärischem Druck nahm die Probenmasse um 8 % und bei 5 bar um 7,1 % ab.

Der bereits angesprochene Rückgang von Unebenheiten am Tropfenprofil bei Auslagerung der Kohleaschen in Druckatmosphären legt es nahe, die von den Computeralgorithmen berechneten Datenpunkte in Rohform zu analysieren. Hierzu wurden zwar nach wie vor die Ergebnisse von ADSA2 und LBADSA im Verhältnis 80 % zu 20 % gewichtet, die Berechnung einer Regressionsfunktion erfolgte jedoch nicht. Sofern für eine Temperatur keine Datensätze aus beiden Algorithmen vorliegen, wurde der verfügbare Einzelmesspunkt ungewichtet in die Betrachtung übernommen. Abbildung 4.26 zeigt das auf diese Weise erstellte Ergebnisdiagramm für die enorm Fe_2O_3 -reiche ST-D-6-Steinkohleasche.

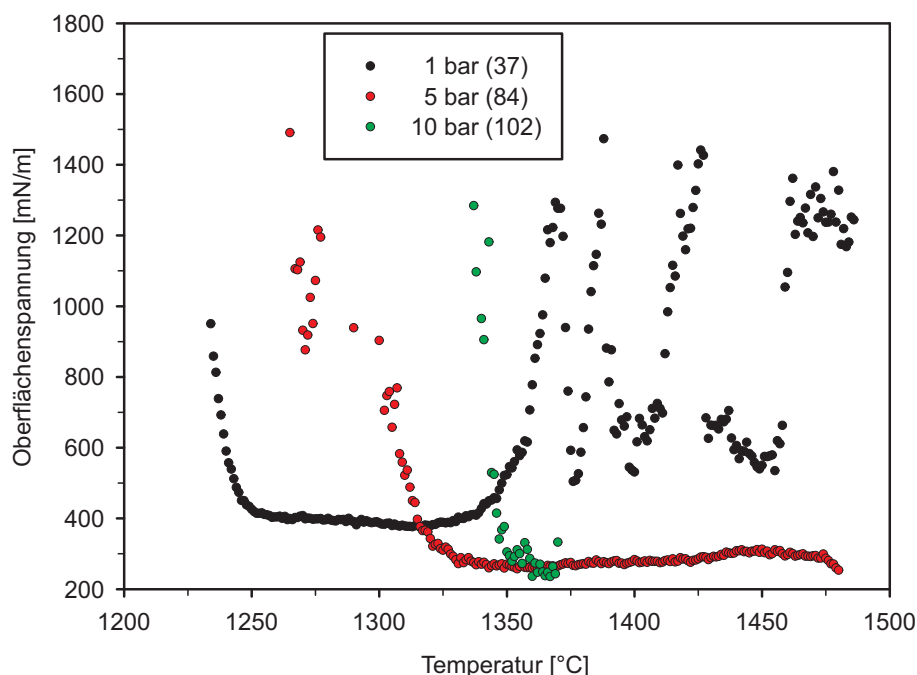


Abbildung 4.26: Oberflächenspannung der ST-D-6-Asche auf Graphit in Ar/H_2 bei unterschiedlichen Drücken

Offensichtlich sind die unter atmosphärischem Druck gewonnenen Messwerte ab 1340 °C starken Schwankungen unterworfen, was zu dem erwähnten Abbruch der Regressionsrechnung bei dieser Temperatur führte. Bis dahin weist die Oberflächenspannung – abgesehen

vom Aufschmelzbereich – einen konstanten bis leicht abnehmenden Trend um 400 mN/m auf. Unter 5 bar geht die Grenzflächenenergie zwar um rund 100 mN/m zurück, Fluktuationen sind in den Datenpunkten nach dem Schmelzintervall dafür allerdings kaum zu erkennen. Auch beim Übergang zum Maximaldruck ergeben sich keine nennenswerten Ausreißer in den Messwerten, was aufgrund der unter diesen Bedingungen höchstens erreichbaren Proben temperatur jedoch nur für einen kleinen Temperaturbereich ausgesagt werden kann. Die gegenüber 5 bar erhöhte Variation in den Oberflächenspannungen muss auf die teilweise verwackelten und verschwommenen Tropfenfotos der Messung 102 zurückgeführt werden. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass sich ein kontinuierliches Aufblähen und Kollabieren der Proben durch Druckerhöhung abmildern oder sogar vollständig vermeiden lässt.

Diese Vermutung kann durch die Fotos der erstarrten Sessile Drops in Abbildung 4.27 weiter untermauert werden. Ungeachtet der druckabhängigen Einfärbung ist deutlich zu erkennen, dass der bei Umgebungsdruck erzeugte Tropfen die größten Dimensionen aufweist. Die Vermessung der Probe ergab einen Durchmesser von 6,4 mm sowie eine Höhe von 5,1 mm. Im Gegensatz dazu kommt die bei 5 bar ausgelagerte ST-D-6-Asche auf einen Durchmesser von 5,2 mm und eine Höhe von 3,9 mm im erstarrten Zustand. Für den unter Maximaldruck vermessenen Tropfen finden sich entsprechende Werte von 4,8 mm und 3,8 mm.



1 bar

5 bar

10 bar

Abbildung 4.27: Erstarrte Tropfen der ST-D-6-Asche

Die Abmessungsdifferenzen der bei Überdruck untersuchten Proben lassen sich problemlos mit unterschiedlichen Ausgangsmassen der Aschepresslinge begründen. Im Fall des Sessile Drops aus Messung 37 schlägt dieser Ansatz jedoch fehl, da der aufgeschmolzene Zylinder mit 0,1187 g das geringste Gewicht in dieser Versuchsreihe aufwies. Außerdem zeigt das dem Druck von 1 bar zugeordnete Foto deutlich eine Eindellung an der linken Tropfenoberseite. Diese könnte durch die Abkühlung des in der Probe enthaltenen Gases entstanden sein. Der mittlere Sessile Drop zeigt zwar auch eine kleine Einkerbung, diese ist aufgrund ihrer im Vergleich zum linken Foto geringen Ausmaße aber zu vernachlässigen.

Zusätzlich bestätigt der Massenverlust im Fall der ST-D-6-Asche die erheblichen Ausgasungen unter Umgebungsdruck. Bei Messung 37 (siehe Abbildung 4.26) gingen 9,5 %, bei Messung 84 6,9 % und bei Versuch 102 nur 5,1 % der Probenausgangsmasse verloren.

Ausländische Steinkohleaschen

In Analogie zu Abbildung 4.26 gibt das Diagramm 4.28 die bei den Untersuchungen der norwegischen ST-N-1-Steinkohleasche erhaltenen Einzelmesswerte wieder. Durch die für Umgebungsdruck eingezeichneten Messpunkte erklärt sich der Verlauf der zugehörigen Ausgleichsfunktion in Abbildung 4.14 (Seite 90) eindeutig. Ähnlich wie im zuvor diskutierten Fall der deutschen Steinkohleasche ST-D-6 geht die Streuung der Messwerte unter 5 bar stark zurück, obwohl ST-N-1 viel weniger Fe_2O_3 und Al_2O_3 zugunsten von deutlich mehr CaO enthält. Bezogen auf das Temperaturintervall von 1200 °C bis 1300 °C führt dieser Umstand aber auch zu einer Reduktion der Oberflächenspannung von rund 500 mN/m auf etwa 300 mN/m.

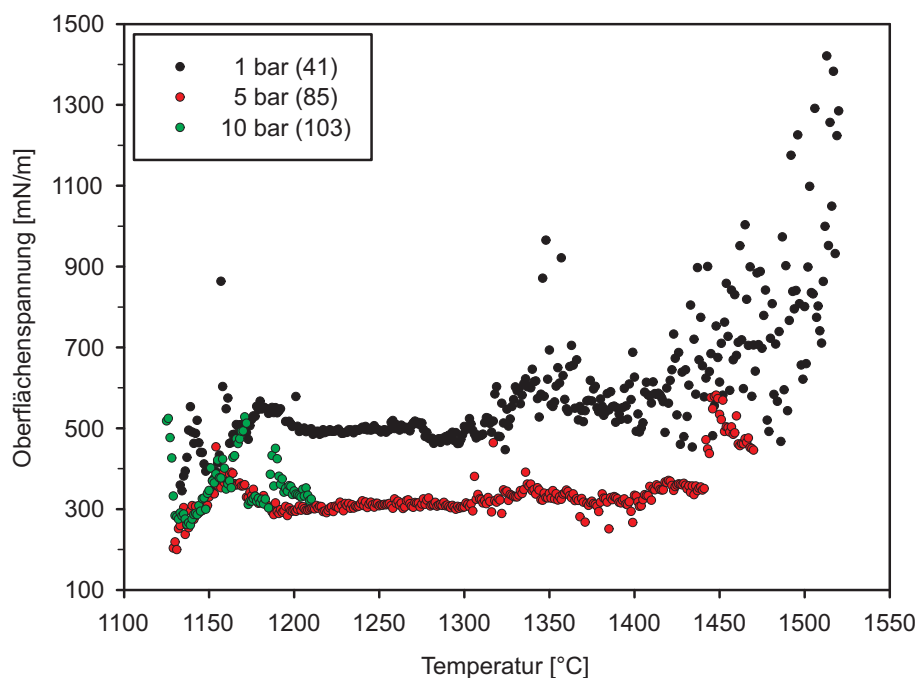


Abbildung 4.28: Oberflächenspannung der ST-N-1-Asche auf Graphit in Ar/H_2 bei unterschiedlichen Drücken

Eine gegenüber der ST-D-6-Asche neue Beobachtung besteht darin, dass sich die 5 bar Messwerte von ST-N-1 ab 1450 °C unruhiger verhalten. Dies korreliert mit der Beobachtung von Abdampfungen nahe der Substratlinie des Tropfens, die sich gegen Ende des Versuchs zeigten. Möglicherweise treten somit die von atmosphärischen Versuchen bekannten Schwierigkeiten auch unter erhöhten Drücken auf, sobald die Temperatur ausreichend hohe Werte erreicht. Aufgrund der Beschränkungen der aktuellen Versuchsanlage kann diese Vermutung jedoch nicht überprüft werden.

Die für den Versuch 85 zwischen 1300 °C und 1400 °C in Abbildung 4.28 eingezeichneten Ausreißerpunkte stehen mit leichten Aufblähungen des Tropfens in Verbindung. Ein Grund hierfür kann der Ofenraumdruck sein, der beim Durchfahren dieses Temperaturintervalls stärkeren Schwankungen als üblich unterlag. Die genaue Ursache für die Druckveränderungen ist unbekannt.

Ebenso können keine detaillierten Aussagen über das Verhalten der ST-N-1-Schlacke unter 10 bar gemacht werden, da der zugehörige Versuch bei 1210 °C vorzeitig abgebrochen werden musste. Im Laufe der Messung rollte der Sessile Drop aufgrund einer Schräglage des Graphitsubstrats sehr weit nach rechts, sodass die Gefahr eines Kontakts mit der Ofenrohrwand bestand. Dennoch konnten bis zu diesem Zeitpunkt leichte Gasentwicklungen im Inneren der Probe bemerkt werden, was einen pauschalen Ausschluss dieser Phänomene in Druckatmosphären nicht erlaubt.

Im Anschluss an die Messung 41 (siehe Abbildung 4.28) konnte aufgrund der enormen Haftung des Sessile Drops am Graphitsubstrat keine Probenmasse ermittelt werden. Dafür stellten sich bei der Auslagerung von ST-N-1 in Druckatmosphären außergewöhnlich hohe Massenverluste von 18,4 % (5 bar) und 14,8 % (10 bar) ein.

Die zweite norwegische Steinkohleasche lässt es ebenfalls nicht zu, eine Gasentwicklung im Inneren der Schlacke unter Druck vollständig auszuschließen. Der stark ansteigende Verlauf der Ausgleichsfunktion 42 in Abbildung 4.29 ist ein Indiz für das während der Messung beobachtete Aufblähen des Sessile Drops. Zum Teil passte das Tropfenprofil gegen Ende der Messung nicht mehr in das Kamerabild, sodass einzelne Aufnahmen bei der computergestützten Analyse ausgeschlossen werden mussten. Im Temperaturintervall von 1220 °C bis 1340 °C berechnete ADSA2-Oberflächenspannungen zwischen 381 mN/m und 448 mN/m. Der Mittelwert der in diesem Abschnitt gemessenen Daten liegt bei 411 mN/m.

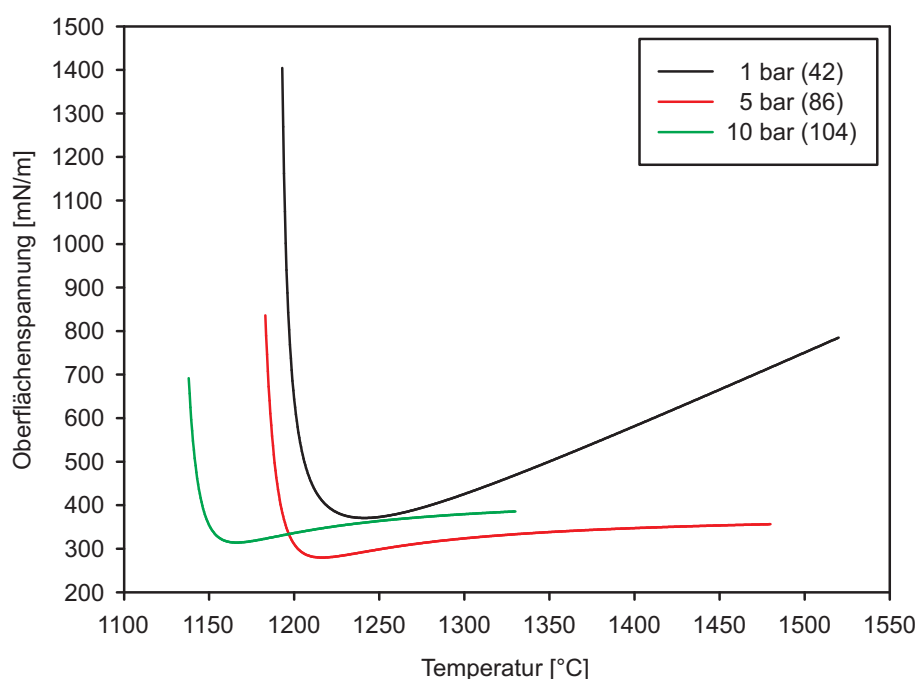


Abbildung 4.29: Oberflächenspannung der ST-N-2-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

Bei Einstellung eines Atmosphärendrucks von 5 bar reduzierte sich die Gasentwicklung deutlich. Eine seltene, kurzzeitige Vergrößerung der Tropfenkontur ließ sich aber dennoch

beobachten. Die Regressionsfunktion repräsentiert die Einzelmesswerte daher deutlich besser. In dem zuvor genannten Temperaturbereich liefert die Ausgleichskurve eine mittlere Oberflächenspannung von 312 mN/m, was einer Reduktion der Stoffgröße um 24,1 % gegenüber Umgebungsdruck entspricht. Bis 1480 °C steigt der Wert auf 356 mN/m an.

Unter 10 bar trat kein Aufblähen des Tropfens mehr auf, dafür zeigten sich jedoch kleine Blasen am Tropfenumfang. Dies beeinflusst den Verlauf der Regressionsfunktion allerdings nicht negativ wie unter Umgebungsdruck. Vielmehr nehmen die Oberflächenspannungen beinahe wieder die unter 1 bar gefundenen Werte an. Bei der erreichten Versuchshöchsttemperatur von 1330 °C weist die zur Messung 104 gehörende Funktion in Abbildung 4.29 einen Wert von 386 mN/m aus.

Das Aufschmelzintervall der ST-N-2-Asche wird aufgrund der Druckerhöhung konsequent zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Einer ungefähren Schmelztemperatur von 1195 °C bei atmosphärischen Bedingungen stehen Werte von 1185 °C und 1140 °C gegenüber. Ebenso gehorcht der Massenverlust dieser Substanz einem abnehmenden Trend bei Drucksteigerung. Eine erneut außergewöhnlich hohe Gewichtsreduktion von 25,1 % unter 1 bar wird von 16,5 % und 14,9 % gefolgt. Dies lässt sich zusätzlich als Indiz für die Abmilderung der Gasentwicklung in druckbeaufschlagten Atmosphären deuten.

Außerdem passen diese Zahlen zu den für ST-N-1 gemachten Angaben. Die norwegischen Aschen unterscheiden sich damit im Aufschmelzverhalten (siehe Abbildung 4.14, Seite 90), neigen jedoch beide zu extremer Blasenbildung bei hohen Temperaturen unter Umgebungsdruck. Gegenüber den deutschen Steinkohleaschen zeichnen sie sich vor allem durch höhere CaO-Gehalte aus. Würde die jüngere Kohle aus Spitsbergen in einem Vergasungsreaktor zum Einsatz kommen, müsste bei atmosphärischem Betrieb der Anlage eine Reduktion der Oberflächenenergie um rund 100 mN/m gegenüber der älteren Probe in Kauf genommen werden. Bezogen auf die unter 5 bar ermittelten Ergebnisse fällt dieser Unterschiedsbetrag wesentlich geringer aus, sodass er vermutlich vernachlässigbar ist.

Ebenso wie die Proben ST-N-1 und ST-N-2 zeigte auch die Substanz ST-P-1 aus Polen eine enorme, innere Gasentwicklung bei hohen Temperaturen unter Umgebungsdruck. Im Gegensatz zu den erstgenannten Aschen verschwanden diese Phänomene jedoch bei der Auslagerung von ST-P-1 unter 5 bar und 10 bar jeweils vollständig. Dies wird durch das Fehlen von Ausreißerpunkten in den Messdaten bestätigt. Die beim Maximaldruck ermittelten Oberflächenspannungen zeigen allerdings insgesamt eine höhere Volatilität als diejenigen des 5 bar Versuchs. Der Grund hierfür liegt erneut in den vorgestellten Gasdichteschwankungen. Abbildung 4.30 gibt die zu den drei Messungen gehörenden Ergebnisse wieder.

Verglichen mit der für atmosphärische Bedingungen vorgestellten Oberflächenspannung von 464 mN/m (siehe Diagramm 4.14, Seite 90) findet eine enorme Reduktion dieser Stoffgröße bei Aufprägung von 5 bar Gasdruck statt. Die zur Messung 87 gehörende Regressionskurve zeigt einen leichten Anstieg der Daten von 250 mN/m bei 1300 °C auf 293 mN/m bei 1467 °C an. Bei dieser Temperatur musste der Versuch beendet werden, da die Leistungsgrenze des Ofens ausgereizt war.

Unter 10 bar findet sich hingegen eine Grenzflächenenergie von 378 mN/m bei 1345 °C, was einer Reduktion von 18,5 % gegenüber dem für 1 bar genannten Wert entspricht. Setzt man den letzten unter 5 bar ermittelten Messpunkt ins Verhältnis zu der Umgebungsdruckangabe, beläuft sich die Abnahme der Oberflächenspannung auf 36,9 %, der

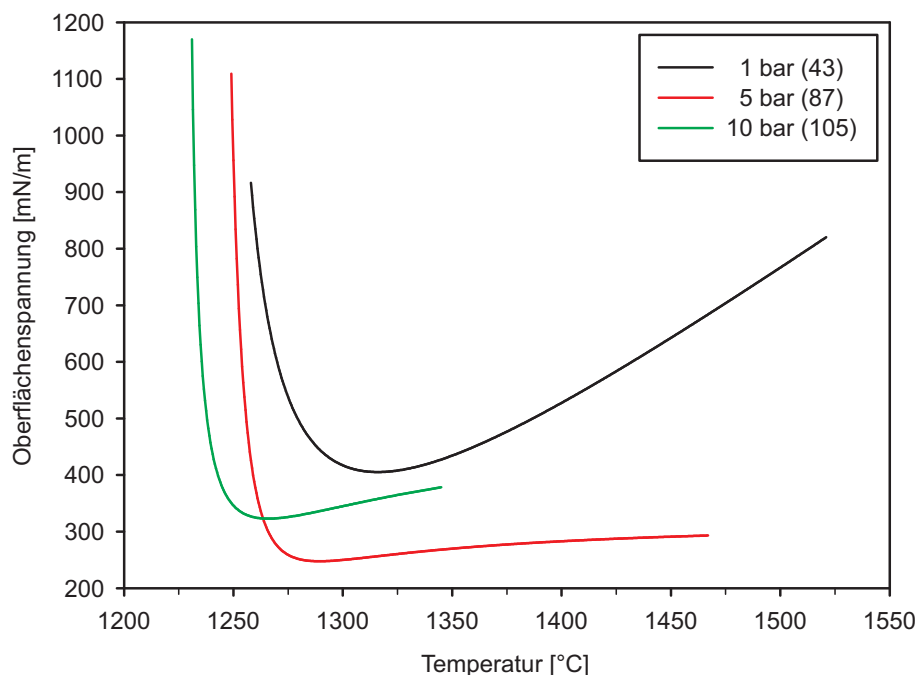


Abbildung 4.30: Oberflächenspannung der ST-P-1-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

Wert der Stoffgröße sinkt demnach doppelt so stark.

Im Gegensatz zur Oberflächenspannung folgt die Schmelztemperatur der ST-P-1-Asche einem kontinuierlich abnehmenden Trend. Aus Abbildung 4.30 lässt sich für Messung 43 ein entsprechender Zahlenwert von etwa 1270 °C ablesen. Beim Übergang zu Versuch 87 reduziert sich dieser um 15 K, während die Aschetablette bei Aufprägung von 10 bar Gasdruck bereits zwischen 1230 °C und 1250 °C die Umwandlung in einen Tropfen vollzog. Der Massenverlust der ST-P-1-Probe liegt im Intervall von 9,3 % bis 10,7 %, wobei mit zunehmendem Druck stets eine geringere Gewichtsabnahme einherging.

Für eine Asche bei der es – mit Ausnahme des Aufschmelzprozesses unter Umgebungsdruck – unabhängig vom eingestellten Gasdruck nicht zur Blasenbildung bei hohen Temperaturen kam, sind die gewonnenen Messergebnisse in Abbildung 4.31 dargestellt. Die kolumbianische Probe zeigte zwar bei 1 bar ein außergewöhnliches Verhalten, bei höheren Drücken folgen die Ausgleichsfunktionen aber wieder dem typischen Trend. Offensichtlich beeinflusst der Druck im Ofenrohr bei dieser Probe also nicht nur die Größenordnung der Oberflächenspannung, sondern ebenfalls das Aufschmelzverhalten.

Die Daten der Messung 91 unterliegen nur einer minimalen Streuung und lassen entsprechend Abbildung 4.31 einen Anstieg der Oberflächenspannung von 275 mN/m bei 1375 °C auf 311 mN/m bei 1460 °C erkennen. Bei diesem Versuch ging die Umwandlung der Aschetablette in einen flüssigen Tropfen außergewöhnlich langsam vonstatten. Mit einer ähnlich geringen Geschwindigkeit lief die Verflüssigung der K2-4-Steinkohleasche unter 10 bar ab, hier waren erste Abrundungen am Pressling bereits zu Beginn der Bildaufnahme bei

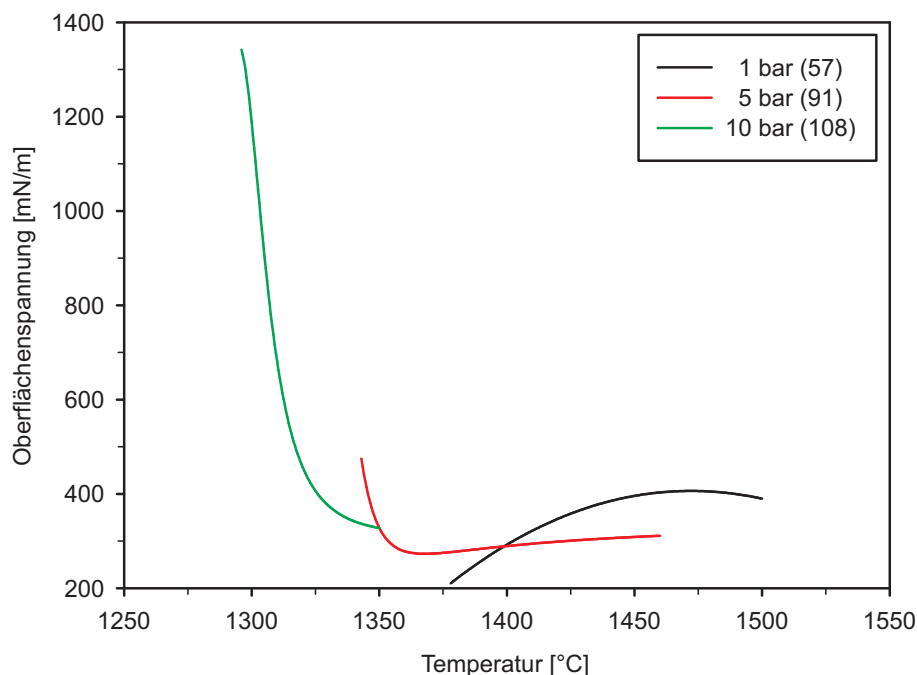


Abbildung 4.31: Oberflächenspannung der K2-4-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

1200 °C zu sehen. Aufgrund der begrenzten Ofenleistung konnte im Fall der Messung 108 lediglich das Aufschmelzen der Probe fotografiert werden. Der üblicherweise durch leicht positive Gradienten gekennzeichnete Ast der Ausgleichsfunktion ist daher noch nicht ausgebildet. Bei der maximal erreichten Temperatur von 1350 °C liefert der mathematische Zusammenhang einen Oberflächenspannungswert von 327 mN/m. Der Kurvenverlauf in Abbildung 4.31 lässt allerdings vermuten, dass auch bei dieser Asche unter 10 bar eine höhere Grenzflächenenergie als unter 5 bar vorliegt.

Bezüglich des Massenverlusts lässt die kolumbianische Probe ebenso wie einige andere Aschen eine durchgängige Verkleinerung der Zahlenwerte bei Druckzunahme erkennen. In Messung 57 wurde die Ausgangsmasse um 5,9 % verringert, während für die Versuche 91 sowie 108 entsprechende Werte von 4,7 % und 4 % berechnet werden konnten.

Die von der K2-4-Asche gebildeten Tropfenkonturen sahen nicht nur bei Blick in den Hochtemperaturofen stets einwandfrei aus, auch im erstarrten Zustand weisen die Schlackekugeln keinerlei signifikante Unebenheiten auf. Abbildung 4.32 zeigt daher nach den einzelnen Messungen aufgenommene Fotos der Proben. Die Durchmesser dieser Glasperlen liegen zwischen 5 mm und 5,1 mm.

Farblich unterscheidet sich der bei Umgebungsdruck erzeugte Sessile Drop eindeutig von den bei höheren Drücken ausgelagerten Schlackeproben. Die der Messung 57 zugeordnete Glasperle ist grau bis silbrig eingefärbt, während die anderen beiden Tropfen zunehmend hellbraune Bereiche unter der Oberfläche aufweisen. Außerdem fühlen sich die silbrig glänzenden Bereiche der links gezeigten Probe leicht rau an, die anderen beiden



Abbildung 4.32: Erstarrte Tropfen der K2-4-Asche

Kugeln sind hingegen völlig glatt. Dieser Umstand kann auf die Ausscheidung von reinem Eisen an der Tropfenoberfläche hindeuten, das durch Reduktion des in der Asche enthaltenen Fe_2O_3 unter Umgebungsdruck entstanden ist. Bei Erhöhung des Gasdrucks ist es allerdings denkbar, dass sich das Gleichgewicht zwischen Fe/FeO und O_2 zugunsten der Bildung oder Beibehaltung von Fe_2O_3 verschiebt. Das dreiwertige Eisen lagert sich nahe der Oberfläche an und sorgt schließlich in Anlehnung an [283] für die gelbbraune Farbe. Dabei beeinflusst die Art des Eisenoxids wiederum die Oberflächenspannung der Schlacke. Bei diesem Prozess spielt selbstverständlich der im Probenraum vorhandene Restsauerstoff ebenso eine Rolle wie die reduzierende Wirkung des Graphitsubstrats.

Deutsche Braunkohleaschen

Analog zu den Diagrammen 4.26 und 4.28 zeigt die folgende Abbildung 4.33 die Messergebnisse für die aluminium- und siliziumreiche HKT-Braunkohleasche in Form von einzelnen Datenpunkten. Diese machen deutlich, dass die aufgrund der Drucksteigerung hervorgerufenen Schmelzpunktunterschiede mit einer maximalen Temperaturdifferenz von etwa 25 K bei dieser Probe eher gering ausfallen. Derartige Angaben lassen sich für diese Versuchsreihe in Bezug auf den Massenverlust der Asche nicht treffen, da der Tropfen der Messung 106 bei 1352 °C von der Unterlage rollte. Die gute Benetzung des Substrats gegen Ende des Experiments 44 machte außerdem eine zerstörungsfreie Ablösung der Probe nach der Vermessung unmöglich. Daher werden den entsprechenden Gewichtsangaben große Unsicherheiten zugeschrieben, die keine präzise Interpretation zulassen.

Ebenso wie bei der ST-D-6-Steinkohleasche geht allerdings die Streuung der Oberflächenspannungswerte in Abbildung 4.33 bei Erhöhung des Drucks auf 5 bar deutlich zurück. Die zuvor genannte, mittlere Oberflächenspannung von 514 mN/m im Intervall von 1290 °C bis 1390 °C (siehe Abbildung 4.16, Seite 92) reduziert sich durch diese Änderung der Umgebungsbedingungen auf 281 mN/m. Dies entspricht einer Abnahme der Grenzflächenenergie um 45,3 %. Der Gradient der Oberflächenspannungszunahme mit der Temperatur weist unabhängig vom Druck hingegen einen annähernd konstanten Wert auf. Folgt man dem Verlauf der Ausgleichsfunktion für die unter 10 bar durchgeführte Messung, lassen sich Werte von 391 mN/m bei 1280 °C und 480 mN/m bei 1351 °C ablesen. Der Verlauf der Regressionskurve ist in diesem Bereich etwa linear.

Die Ursache für die zunehmende Gleichmäßigkeit der Daten bei Erhöhung des Drucks

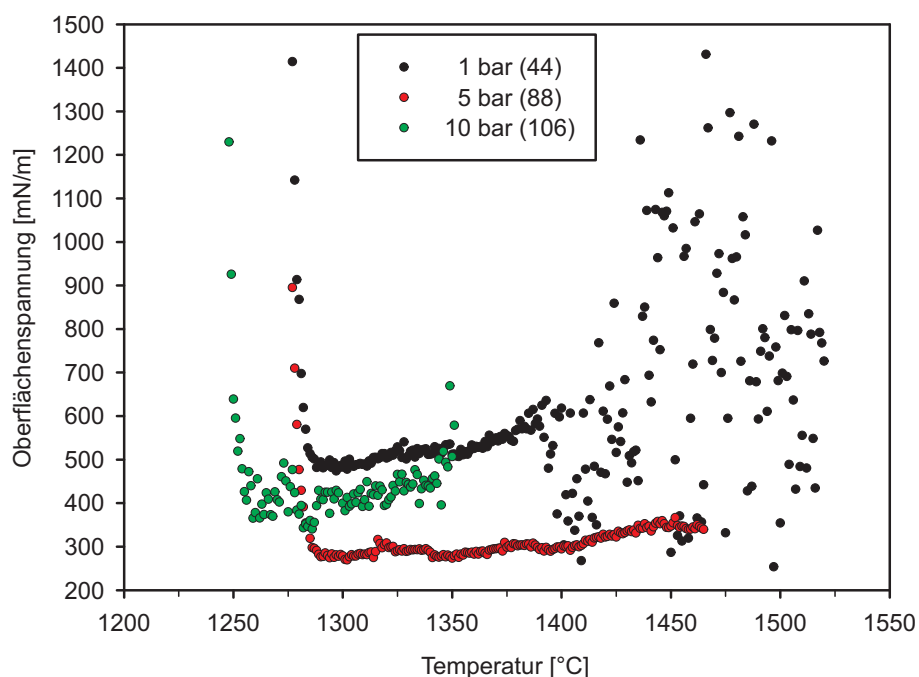


Abbildung 4.33: Oberflächenspannung der HKT-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

liegt in dem Verschwinden von Abdampfungserscheinungen sowie einer schlechteren Benetzung des Substratmaterials. Zwar ließen sich auch unter 5 bar leichte Massenverluste optisch erkennen, diese vielen aber wesentlich geringer als unter atmosphärischem Druck aus. Bei Einstellung von 10 bar Gesamtdruck im Probenraum traten weder solche Effekte noch die von anderen Substanzen bekannte Gasentwicklung im Tropfeninneren auf. Abbildung 4.34 zeigt beispielhaft drei der im Laufe der HKT-Versuchsreihe aufgenommenen Tropfenfotos.

In dem bei 1455 °C und 1 bar fotografierten Bild ist deutlich zu erkennen, dass im

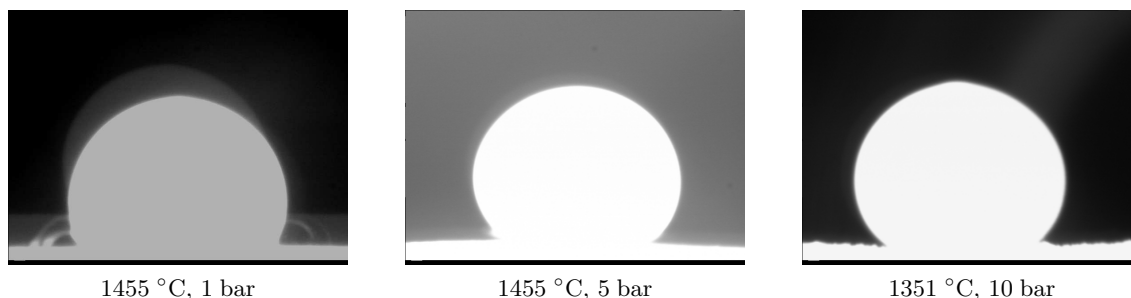


Abbildung 4.34: HKT-Asche auf Graphit in Ar/H₂

unteren Bereich der Probe Schlackepartikel vom Tropfen auf das Graphitsubstrat „überspringen“. Außerdem fallen in dieser Situation die Kontaktwinkel kleiner aus, was den Analysealgorithmen zusätzliche Schwierigkeiten bereitet. Der im Bildhintergrund zu sehende „Schatten“ des Tropfens resultiert aus einer Reflexion der Probe im rückwärtigen Schauglas des Hochtemperaturofens. Er beeinflusste den numerischen Auswerteprozess hingegen nicht negativ. Die unter 5 bar und 10 bar heller erscheinenden Tropfenkonturen lassen sich mit der Auswahl unterschiedlicher Helligkeits- und Kontrastparameter begründen. Das rechte Foto zeugt von der starken Abreaktion des Graphitsubstrats bei Einstellung des Maximaldrucks, die vermutlich für die zur Kamera gerichtete Rollbewegung des Sessile Drops verantwortlich war. Gleichzeitig ist eine leichte Ausbeulung des Tropfens am Scheitelpunkt auszumachen, aufgrund derer eine zusätzliche Unsicherheit in den Rechenergebnissen zustande kam.

Der bei der HKT-Asche festgestellte, in Verbindung mit einer Steigerung des Absolutdrucks auf 5 bar außergewöhnlich hohe Verlust an Grenzflächenenergie, macht diese Probensubstanz zu einem geeigneten Kandidaten für die weitere Erforschung des Druckeinflusses. Insbesondere sollten in diesem Zusammenhang die Auswirkungen des konstruktionsbedingt vorhandenen Restsauerstoffs im Ofenrohr untersucht werden. Hierzu wurde – ähnlich wie bei der gesonderten Vermessung von Gold (siehe Abbildung 4.3, Seite 74) – der gesamte Ofendruckbehälter vollständig mit Ar/H₂-Gas beaufschlagt. Vor der Versuchsdurchführung erfolgte dabei stets eine Behälterspülung mit diesem Gasgemisch über den Zeitraum einer Nacht. Auf den herstellerekonformen Betrieb des Heizelements in Luft wurde bei diesen Einzelversuchen somit keine Rücksicht genommen. Abbildung 4.35 gibt die im Rahmen dieser Versuchsreihe gewonnenen Ergebnisse wieder.

Offensichtlich nimmt auch bei Einstellung einer „sauberen“ Gasatmosphäre die Oberflächenspannung drastisch ab, sobald ein erhöhter Druck aufgeprägt wird. Allerdings wirkt sich der Sauerstoff nicht negativ auf das Verhalten der Schlacke unter Umgebungsdruck aus, da ab 1390 °C erneut Abdampfungen und eine bessere Benetzung des Substrats zu erkennen waren. Aus diesem Grund ist die zugehörige Ausgleichsfunktion in Abbildung 4.35 nicht für Temperaturen oberhalb von 1400 °C definiert. Außerdem führte das beschriebene Verhalten der Schlacke wie bei Messung 44 dazu, dass sich der Tropfen nach dem Versuch nicht vom Substrat zur Massenbestimmung ablösen ließ. In dem zuvor ausgewählten Temperaturintervall berechnet der ADSA2-Algorithmus für Messung 146 eine mittlere Oberflächenspannung von 532 mN/m, was geringfügig über dem entsprechenden Wert aus Experiment 44 liegt. Unter 5 bar findet sich jetzt eine durchschnittliche Grenzflächenenergie von 286 mN/m, sodass sich aufgrund der besser definierten Gasatmosphäre keine Veränderung der prozentualen Oberflächenspannungsreduktion ergibt.

Eine deutliche Veränderung zeigt sich hingegen mit Blick auf die unter 10 bar ermittelten Daten aus Messung 148. Anstatt sich wie üblich der Umgebungsdruckkurve anzunähern, verbleibt der leicht steigende Ast der zugehörigen Ausgleichskurve in der Nähe der 5 bar Ergebnisse. Die mathematische Funktion liefert in diesem Fall Oberflächenspannungswerte von 305 mN/m bei 1280 °C und 341 mN/m bei 1351 °C. Diese Zahlenwerte unterscheiden sich so grundlegend von denjenigen aus Messung 106 (siehe Abbildung 4.33), dass die Abweichungen nicht auf Messunsicherheiten zurückgeführt werden können.

Vielmehr muss der „Mangel“ an Sauerstoff für diese Zusammenhänge verantwortlich sein. Eine sicherlich immer noch vorhandene Restmenge an O₂ (Ofenbehälter wurde nicht

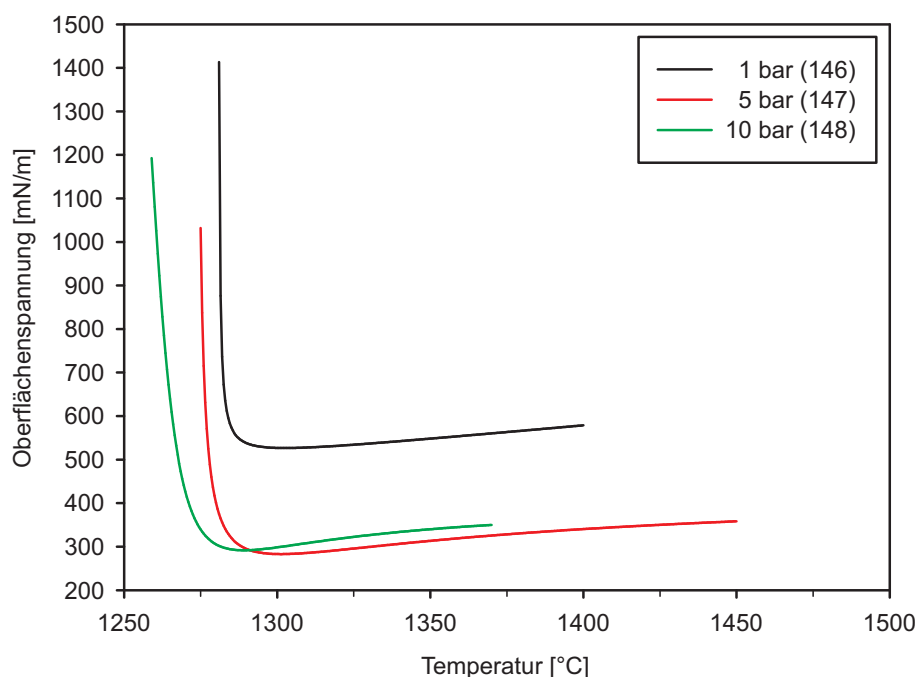


Abbildung 4.35: Oberflächenspannung der HKT-Asche auf Graphit in vollständigem Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

evakuiert, Verunreinigungen des Ar/H₂-Gases) könnte den minimalen Anstieg der Grenzflächenenergie gegenüber den Daten aus Messung 147 ebenso verursacht haben, wie die aufgrund von ausgeprägten Gasdichtegradienten unter 10 bar abnehmende Messgenauigkeit. Zudem ist es plausibel, dass die Oberflächenspannung mit steigendem Druck nicht kontinuierlich absinkt, sondern einem Grenzwert entgegen strebt. Diese Überlegung ist insbesondere deshalb einleuchtend, weil die untersuchte Stoffgröße physikalisch bedingt keinen Wert von null annehmen kann. Schließlich gibt es beim Kontakt zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase stets Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche, deren Kräfte nicht ausgeglichen sind (siehe Abschnitt 2.3).

Im Gegensatz zu der signifikanten, in den Experimenten unter 10 bar festgestellten Veränderung der Oberflächenspannung, verblieben die Schmelzpunkte der HKT-Asche beim Wechsel zur vollständigen Ar/H₂-Atmosphäre stets bei etwa identischen Temperaturen. Allerdings weist der Versuch 148 noch eine weitere Besonderheit auf. Der aus der sauerstofffreien Atmosphäre entnommene Tropfen zeichnete sich durch silberne Unebenheiten an der Oberfläche aus, die denen der K2-4-Asche (siehe Abbildung 4.32, Seite 110) ähnelten. Dies könnte erneut ein Hinweis auf reines Eisen sein, das sich wegen der geringen Verfügbarkeit von O₂ im Gegensatz zur K2-4-Asche unter 10 bar problemlos bilden konnte.

Möchte man den Einfluss des Umgebungsgases auf die HKT-Asche weiter untersuchen, liegt es nahe, die Probe in einer Atmosphäre aus vollständigem Argon zu vermessen. Hierzu wurde analog zu der soeben vorgestellten Versuchsreihe der gesamte Hochtemperaturofen

mit reinem Ar-Gas gespült und auf definierte Druckniveaus gebracht. Die anschließend durchgeführten Sessile Drop Versuche lieferten die in Abbildung 4.36 gezeigten Resultate. Durch einen Vergleich dieses Diagramms mit den zuvor gezeigten Messergebnissen wird klar, dass sich die Schmelztemperaturen der Probe insgesamt zu niedrigeren Werten verschieben. Es stellen sich allerdings keine signifikanten Veränderungen der Oberflächenspannung ein. Die in Abbildung 4.35 dargestellten Wertebereiche bleiben vielmehr bei der Umstellung der Gasatmosphäre nahezu exakt erhalten.

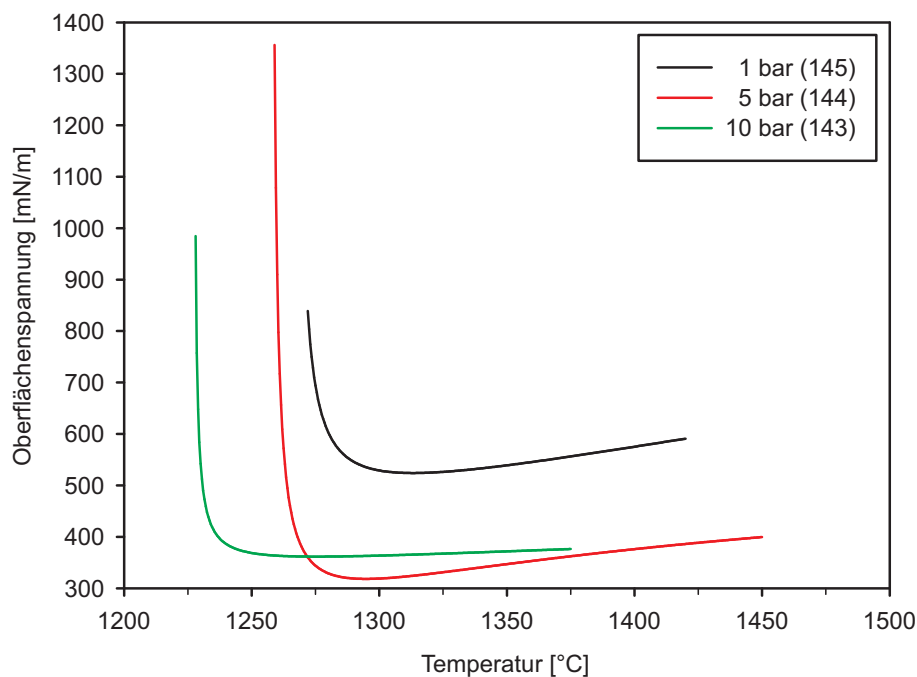


Abbildung 4.36: Oberflächenspannung der HKT-Asche auf Graphit in vollständigem Ar bei unterschiedlichen Drücken

Diese Beobachtung schließt den üblicherweise im Gasstrom enthaltenen Wasserstoff als wesentliches, für die Reduzierung der Schlacke verantwortliches Element aus. Offensichtlich reicht die Sauerstoffaffinität des Kohlenstoffsubstrats aus, um Reduktionsprozesse innerhalb des Sessile Drops ablaufen zu lassen. Die Tropfenfotos der Messung 145 lassen zudem erkennen, dass ein Abdampfen der Schlackeprobe in Verbindung mit kleineren Kontaktwinkeln auch in einer Atmosphäre aus reinem Argon auftritt. Allerdings werden diese Phänomene zu höheren Temperaturen verschoben, wodurch die zugehörige Ausgleichskurve in Abbildung 4.36 jedoch immer noch keine Gültigkeit bis zur Maximaltemperatur besitzt. Das Ablösen des Tropfens vom Substrat war im Anschluss an die Messung wiederum nicht möglich.

In Druckatmosphären aus vollständigem Argon zeigten sich insgesamt noch wesentlich glattere Tropfenkonturen als bei den Versuchen mit Wasserstoff im Umgebungsgas. Zwar waren die Profile der Sessile Drops nie durch große Unebenheiten gestört sobald der Gasdruck erhöht wurde, kleine Blasen oder Ausbeulungen wie die erwähnten Eisenaus-

scheidungen traten aber sporadisch auf. Solche Beobachtungen konnten in den Messungen 144 und 143 nicht gemacht werden, was auf eine Beeinflussung der Schlackenoberfläche durch den Wasserstoff schließen lässt. Reaktionen zwischen der Probe und diesem Element laufen somit vorrangig an den Tropfenaußenseiten ab.

Unabhängig von der eingestellten Gasatmosphäre ließ sich die HKT-Asche folglich stets zu einem sessile Drop aufschmelzen. Auch wenn die Al_2O_3 - sowie SiO_2 -ärmere Probe HKS ebenfalls aus dem Braunkohletagebau Hambach stammt, konnte eine solche Verhaltenweise bei ihr nicht beobachtet werden. Ausschließlich die in Abbildung 4.16 (Seite 92) gezeigten Oberflächenspannungen liegen für diese Na_2O -reichste Substanz vor, da unter 5 bar Absolutdruck kein sauberes Tropfenprofil entstand. Der Aschepressling zeigte erst oberhalb von 1400°C Anschmelzerscheinungen, die zu einer äußerst unförmigen Kontur mit permanenter, innerer Gasentwicklung führten. Daher wurden keine Daten anhand der Fotos berechnet. Eine Auslagerung bei 10 bar erfolgte aufgrund dieser Erkenntnisse ebenso wenig.

Ähnlich stellte sich die Situation bei der Untersuchung der HKR-Probe dar. Hier bildete sich jedoch lediglich unter 10 bar kein vermessbarer Tropfen aus, was auf die hohe Schmelztemperatur dieser Braunkohleasche zusammen mit der maximal im Ofen erreichbaren Temperatur zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der beiden übrigen Versuche sind in Abbildung 4.37 zu sehen.

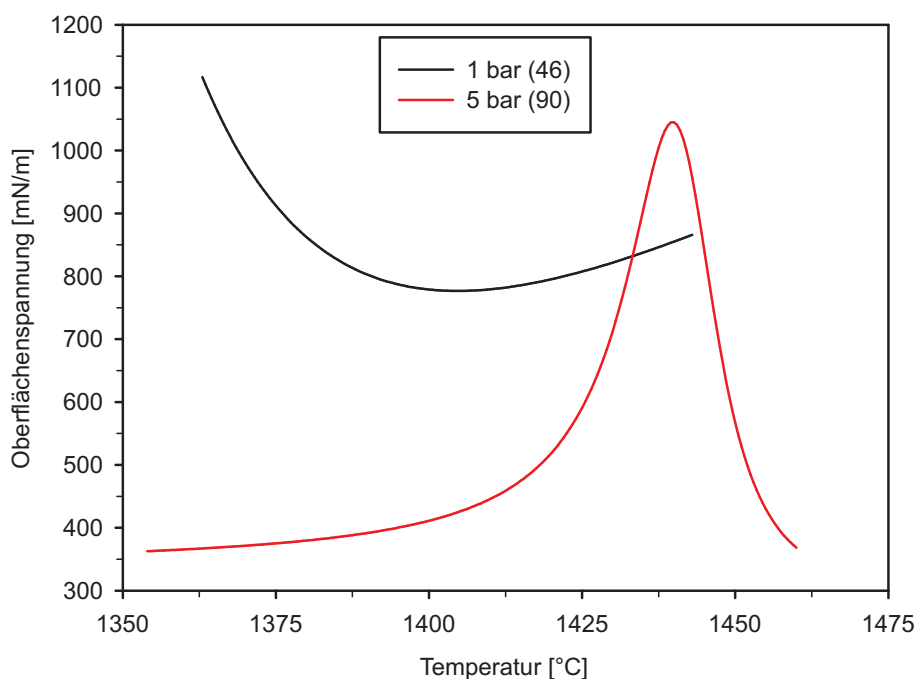


Abbildung 4.37: Oberflächenspannung der HKR-Asche auf Graphit in Ar/H_2 bei unterschiedlichen Drücken

Das für die eingeschränkte Gültigkeit der Regressionskurve zu Messung 46 verantwortliche, starke Aufblähen des Tropfens ab 1443°C konnte unter Druck nicht mehr beobachtet

werden. Dieser positiven Entwicklung stehen jedoch eine vergrößerte Auflagefläche des Sessile Drops (leichte Tendenz zur Ausbildung eines flachen Tropfens), Abdampfungerscheinungen im Bereich der Substratlinie sowie eine Ausbeulung der Tropfenkontur gegenüber. Daher folgen die unter 5 bar ermittelten Messdaten nicht dem typischen Trend. Im Temperaturintervall von 1360 °C bis 1410 °C berechnet der ADSA2-Algorithmus dennoch eine im Mittel annähernd konstante Oberflächenspannung von 410 mN/m. Unter Umgebungsdruck treten in diesem Bereich stark voneinander abweichende Messwerte auf, die einen ADSA2-Mittelwert von 863 mN/m nach sich ziehen. Zusätzlich zu den im Zusammenhang mit Abbildung 4.16 (Seite 92) angesprochenen Gründen resultieren diese hohen Messunsicherheiten ebenfalls aus einer Ausbeulung des Tropfenprofils.

Ausgeprägt druckabhängige Schmelztemperaturen traten bei der HKR-Probe nicht auf, dafür verwandelte sich die Aschetablette stets in verhältnismäßig kleine Tropfen. Nach Abschluss beider Versuche konnte jeweils ein Durchmesser von 3,9 mm sowie eine Höhe von 3,5 mm der Glasperle festgestellt werden. Dieser Umwandlungsprozess und die nachfolgende Vermessung riefen unter Umgebungsdruck einen Massenverlust von 29,9 % hervor. Dieser Wert steigerte sich unter 5 bar auf 30,9 %.

Die bereits im Laufe der Experimente fotografierten Ausbeulungen der Tropfenkontur zeigten sich auch bei der Probenentnahme aus dem Hochtemperaturofen. Im Fall des Umgebungsdruckversuchs konnten zwei, und nach der Auslagerung unter 5 bar ein solcher „Nebentropfen“ festgestellt werden. Abbildung 4.38 zeigt entsprechende Fotos der erstarrten Proben. Unproblematisch ist, dass solche Konturveränderungen eine korrekte Berechnung der Oberflächenspannung unmöglich machen.

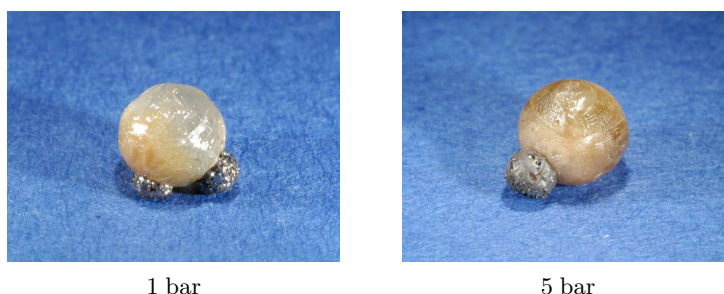


Abbildung 4.38: Erstarrte Tropfen der HKR-Asche

Während der „Haupttropfen“ stets eine hellbraune bis glasklare Färbung besitzt, wirken die Nebentropfen metallisch grau bis silbrig glänzend. Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie bestätigten das Vorliegen von metallischem Eisen und Mangan an der Außenseite des Nebentropfens. Dies spiegelt mit Blick auf Tabelle 3.1 (Seite 61) die Tatsache wider, dass die HKR-Substanz sowohl einen der höchsten Fe_2O_3 - als auch einen der höchsten Mn_2O_3 -Gehalte aufweist.

Die Ausbildung solcher Nebentropfen konnte in ähnlicher Weise bei der K2-1-Braunkohleasche beobachtet werden, für die Abbildung 4.39 Fotos der erstarrten Proben wiedergibt. Das nach dem Umgebungsdruckversuch aufgenommene Bild zeigt ebenfalls zwei silberne Unebenheiten an der Tropfenoberfläche, von denen eine wie zuvor erwähnt schon beim

Blick in den Hochtemperaturofen ausgemacht werden konnte. Die Kugeldurchmesser belaufen sich jeweils auf 4,6 mm.



Abbildung 4.39: Erstarrte Tropfen der K2-1-Asche

Insgesamt ist der zu 1 bar gehörende Tropfen durch eine graue bis silberne Farbe gekennzeichnet, die nicht an das typisch gläserne Aussehen der Schlackeproben erinnert. Im Gegensatz dazu weist der bei 5 bar ausgelagerte Sessile Drop eindeutig die Merkmale einer kleinen Glaskugel auf, die durch keinerlei Unebenheiten gekennzeichnet ist. Die grüne Farbe deutet in Anlehnung an [283] auf das gleichzeitige Vorliegen von FeO und Fe_2O_3 in der Probe hin, wobei der Eisengehalt dieser Substanz allerdings etwas geringer im Vergleich zu HKR ausfällt. Der unter 10 bar erzeugte Tropfen ließ im erstarrten Zustand keinerlei (farbliche) Besonderheiten erkennen, sodass er nicht fotografiert wurde.

Ausreichend viele Besonderheiten weisen jedoch die in Abbildung 4.40 dargestellten Ausgleichsfunktionen zur K2-1-Asche auf. Das bereits unter Umgebungsdruck beobachtete, außergewöhnliche Verhalten dieser Probe verschwand auch durch Einstellung einer druckaufgeladenen Gasumgebung nicht. Allerdings zeigt sich eindeutig eine Abnahme der Oberflächenspannung bei Erhöhung des Atmosphärendrucks. Diese fällt wie üblich unter 10 bar geringer als unter 5 bar aus.

Das nach dem 5 bar Versuch fotografierte, einwandfreie Tropfenprofil konnte im Verlauf der Oberflächenspannungsmessung nicht durchgängig beobachtet werden. Nach dem Aufschmelzen zeigte die Probe zunächst keine Achsensymmetrie, was durch das Auftreten einer positionsveränderlichen Ausbeulung verschlimmert wurde. Immer wieder war die Tropfenkontur im Messablauf durch Unebenheiten gestört, die sich jedoch bei höheren Temperaturen auflösten. Kurz vor der Abschaltung des Ofens blähte sich die Schlackeprobe außerdem leicht auf. Das beschriebene Verhalten äußert sich in einem relativ großen Streubereich, den die von ADSA2 berechneten Oberflächenspannungen einnehmen. Folgt man allerdings dem Verlauf der Ausgleichskurve, findet sich ein annähernd linearer Anstieg der Messgröße von 318 mN/m bei 1325 °C auf 380 mN/m bei 1460 °C.

Derartig präzise Angaben können für die Messung 109 nicht gemacht werden, da der zugehörige Sessile Drop in der Mitte des ohnehin kleinen Messtemperaturintervalls eine Auswölbung am Scheitelpunkt aufwies. Diese ist für den Hochpunkt in der Regressionsfunktion verantwortlich. Für die Temperaturen vor und nach dem Auftreten dieses Phänomens berechnete der ADSA2-Algorithmus mittlere Oberflächenspannungen von jeweils etwa 400 mN/m. Die Messwerte streuen allerdings in einem Bereich von 50 mN/m,

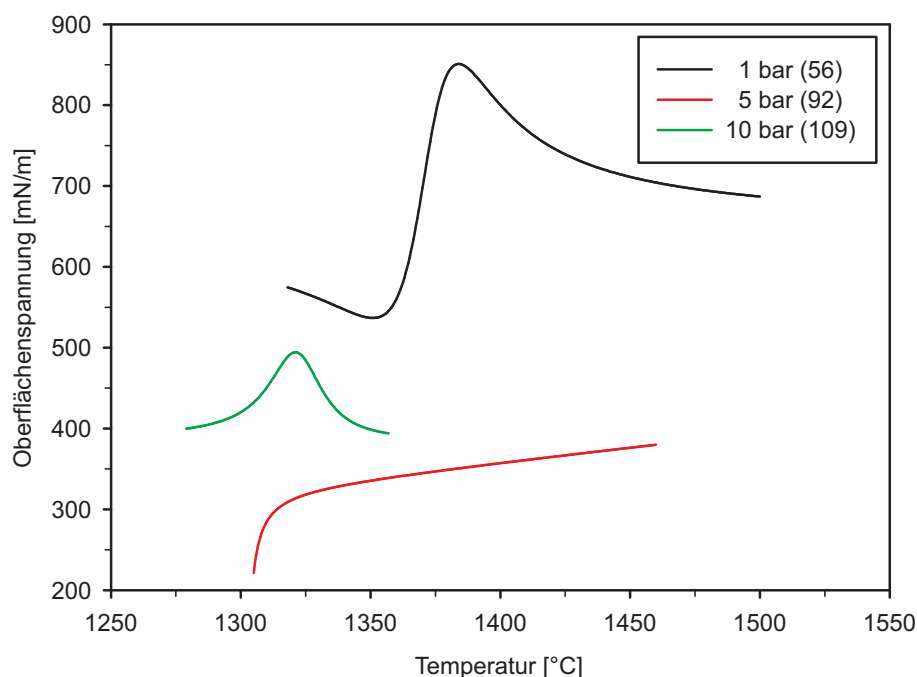


Abbildung 4.40: Oberflächenspannung der K2-1-Asche auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

was auf stets vorhandene Unebenheiten der Tropfenkontur sowie auf die optische Bildverzerrung unter 10 bar zurückzuführen ist. Ein Aufblähen der Probe konnte während des Experiments 109 nicht beobachtet werden.

Die in Abbildung 4.40 dargestellten Ausgleichsfunktionen weisen einen Schmelzpunkt der K2-1-Asche von etwa 1320 °C unter Umgebungsdruck aus. Bei Druckerhöhung auf 5 bar sinkt dieser Wert auf 1305 °C. Unter 10 bar ist die Umwandlung der Braunkohleasche in einen schmelzflüssigen Tropfen schließlich bereits bei 1280 °C abgeschlossen. Außerdem stellen sich die für diese Probenkategorie typischen, hohen Massenverluste auch bei der K2-1-Asche ein. Ein entsprechender Wert von 18,3 % trat im Rahmen der Messung 56 auf, während die Experimente 92 und 109 durch Gewichtsreduktionen der Probe von 24,4 % und 20,6 % gekennzeichnet waren.

Die letzte der in Abbildung 4.16 (Seite 92) vorgestellten Braunkohleaschen, die Substanz K3-1 aus der Lausitz, ging trotz ihres unter Umgebungsdruck relativ niedrigen Schmelzpunkts nicht in eine Tropfenform über, sobald ein Absolutdruck von 5 bar oder 10 bar im Hochtemperaturofen eingeregelt wurde. Abbildung 4.41 zeigt Fotos der nach den Experimenten bei 1 bar und 5 bar aus dem Ofen entnommenen Proben. Deutlich zu erkennen ist ein sauberes Tropfenprofil (5 mm Durchmesser) als Ergebnis der Auslagerung von K3-1 unter 1 bar, während lediglich ein Anschmelzen des Presslings unter 5 bar erfolgte (5,6 mm Höhe). Die Auslagerung der Asche beim Maximaldruck resultierte in einem zum mittleren Foto in Abbildung 4.41 analogen Probenzustand.

Gleiches gilt für die ebenfalls aus der Lausitz stammende, äußerst SiO₂-arme Probe



Abbildung 4.41: Erstarrte Tropfen/Proben der K3-1- und der K3-2-Asche

K3-2. Ein Foto des gesinterten oder angeschmolzenen Aschezylinders findet sich zusätzlich in Abbildung 4.41. Bis zu einer Temperatur von 1500 °C konnte unter atmosphärischem Druck ausschließlich eine Schrumpfung der Ausgangsprobe festgestellt werden, weshalb von weiteren Untersuchungen dieser Substanz abgesehen wurde. Der Durchmesser des Presslings von 5 mm reduzierte sich im Laufe des Versuchs auf 3,5 mm, während die Höhe von 5,4 mm auf 4 mm abnahm.

Obwohl die ebenfalls SiO_2 -arme Probe K2-2 nicht aus der Lausitz, sondern aus dem Tagebau Hambach im rheinischen Braunkohlerevier stammt, ging sie bis zum Erreichen der Ofenhöchsttemperatur auch nicht in den schmelzflüssigen Zustand über. Der Aschepressling schien im Verlauf des Heizprogramms lediglich einen Sinterprozess durchlaufen zu haben, der seinen Ausgangsdurchmesser von 5 mm auf 3,8 mm reduzierte. Die Höhendifferenz zwischen ursprünglichem Zylinder und dem Endprodukt betrug 1,4 mm, was einer Schwindung von 24,6 % entspricht. Neben den geringsten SiO_2 -Massenanteilen weisen die Aschen K3-2 und K2-2 die höchsten CaO-Gehalte auf.

Vergaserschlacken

Die letzte in Druckatmosphären untersuchte Probenkategorie wird von den vier bereits vorgestellten Vergaserschlacken gebildet. Mit Blick auf die Abbildung 4.18 (Seite 94) ist dabei insbesondere zu klären, ob die enormen Gasentwicklungen im Inneren dieser Substanzen unter erhöhtem Druck abnehmen. Das Diagramm 4.42 zeigt daher zunächst die Messergebnisse für die Al_2O_3 -arme S1-1-Vergaserschlacke.

Tatsächlich konnten bis zur maximal erreichbaren Temperatur unter 5 bar keine so ausgeprägten Ausgasungen des Tropfens wie unter Umgebungsdruck beobachtet werden. Allerdings zeigte sich auch gegen Ende der Messung 94 eine leichte Vergrößerung der Tropfenkontur, sodass bei einem weiteren Temperaturanstieg mit ähnlichen Phänomenen wie bei Versuch 52 gerechnet werden muss. Diese Gasentwicklung ist zudem für den Anstieg der roten Regressionskurve in Abbildung 4.42 ab etwa 1425 °C verantwortlich. Das Fehlen des senkrechten Kurvenastes ist auf ein deutlich abrupteres Aufschmelzverhalten unter erhöhtem Druck zurückzuführen, während eine bis etwa 1360 °C sichtbare Unebenheit am Tropfenscheitelpunkt die anfängliche Abnahme der Oberflächenspannung begründet. Im Temperaturintervall zwischen den erwähnten Profilstörungen (1360 °C bis 1450 °C) ermittelte der ADSA2-Algorithmus eine beinahe konstante Oberflächenspannung

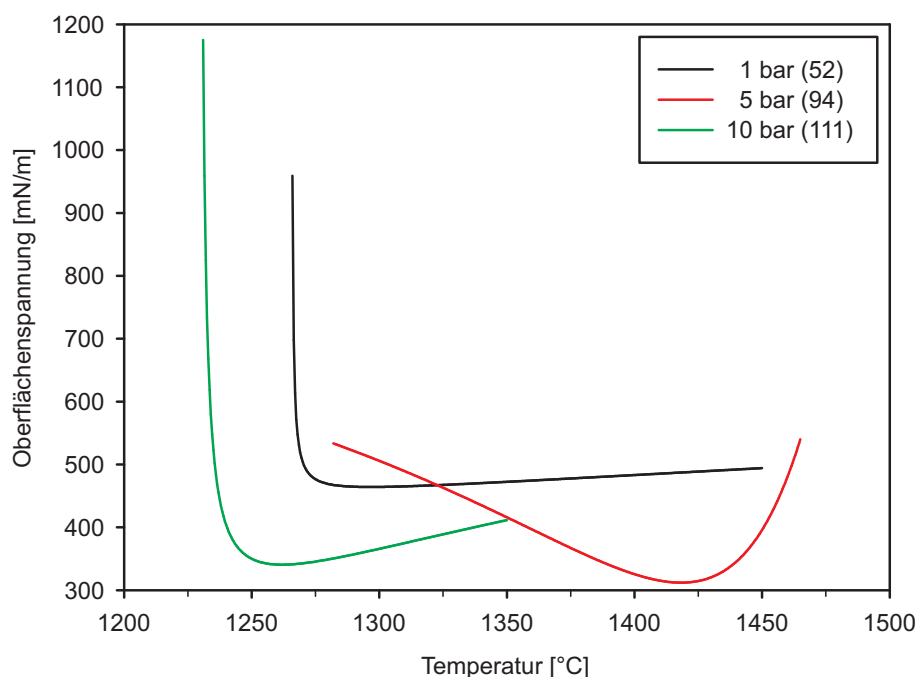


Abbildung 4.42: Oberflächenspannung der S1-1-Vergaserschlacke auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

von 320 mN/m. Dies stellt eine Reduktion um 33,9 % gegenüber dem aus der Regressionsfunktion 52 in diesem Temperaturabschnitt berechenbaren Mittelwert dar.

Bei weiterer Erhöhung des Gasdrucks ließen sich die gesamte Messung über keinerlei Unebenheiten am Tropfenprofil erkennen. Im Rahmen der bei Experimenten unter 10 bar üblichen Ergebnisdatenstreuung berechneten die Computerprogramme einen sauberen, etwa linearen Anstieg der Oberflächenspannung von 346 mN/m bei 1275 °C auf 411 mN/m bei 1350 °C.

In Anlehnung an die Regressionsfunktionen in Abbildung 4.42 variieren die Schmelzpunkte der S1-1-Vergaserschlacke in einem Bereich von ungefähr 50 K. Ein eindeutiger, druckabhängiger Trend findet sich bei dieser Messgröße allerdings nicht. Dafür nahm der nach den Messungen festgestellte Massenverlust der Proben kontinuierlich mit steigendem Druck ab. In der Reihenfolge zunehmender Messungsnummern konnten Werte von 7 %, 5,8 % und 4,8 % errechnet werden.

Ein weiteres Indiz für die ausschlaggebende Veränderung der Gasatmosphäre (erhöhter Restsauerstoffpartialdruck) beim Übergang zu 10 bar kann der Abbildung 4.43 entnommen werden, welche die erstarrten Tropfen der S1-1-Vergaserschlacke zeigt. Die Durchmesser dieser Kugeln bewegen sich zwischen 5,7 mm und 6 mm, die Höhen nehmen Werte im Bereich von 3,9 mm bis 4,3 mm an.

Während sich die unter 1 bar und 5 bar erzeugten Sessile Drops sehr stark ähneln, weist die einem Gasdruck von 10 bar ausgesetzte Probe ein einzigartiges Aussehen auf. Die hellgraue bis weiße Deckschicht des Tropfens scheint entlang des Umfangs aufgerissen zu



Abbildung 4.43: Erstarrte Tropfen der S1-1-Vergaserschlacke

sein, sodass ein dunkelgrünes bis dunkelblaues Glas zum Vorschein kommt. Die anderen beiden Proben sind hingegen durch glatte, grünblaue Oberflächen gekennzeichnet, welche vereinzelt die Ausscheidung eines Reinmetalls vermuten lassen.

Im Gegensatz zu der ersten Vergaserschlacke trat bei der S1-2-Probe keinerlei sichtbare Gasbildung auf, sobald ein erhöhter Druck im Versuchsofen eingestellt wurde. Vielmehr konnten saubere Tropfenprofile bis zum Ende der jeweiligen Experimente beobachtet werden, sodass Messwertschwankungen lediglich aufgrund optischer Effekte zustande kamen. Da bei den unter Umgebungsdruck ermittelten Daten die Regressionsrechnung aufgrund von Ausgasungen bereits bei 1370 °C abgebrochen werden musste, stellt diese Schlacke ein besonders anschauliches Beispiel für den Einfluss des Atmosphärendrucks dar. Zusätzlich zu den Tropfenfotos zeugen auch die in Abbildung 4.44 dargestellten Ausgleichskurven von der deutlich besseren Vermessbarkeit dieser Probe unter 5 bar und 10 bar. Sämtliche mathematischen Zusammenhänge geben die typische Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur wieder, was in ihrer Probenkategorie ein Alleinstellungsmerkmal der S1-2-Substanz ist.

Allerdings ließen sich beim Maximaldruck nicht so viele Tropfenfotos wie üblich aufzeichnen, weil der Sessile Drop bei 1335 °C kameraseitig vom Graphitsubstrat rollte. Angaben zum Massenverlust können in Bezug auf Messung 112 somit nicht gemacht werden. Bei den übrigen beiden Versuchen stellten sich Gewichtsreduktionen zwischen 6,1 % und 6,2 % ein, wodurch jedoch kein eindeutiger Trend sichtbar wird. Ebenso wenig zeigen die Schmelztemperaturen unter 1 bar und 5 bar deutliche Unterschiede. Beim Maximaldruck erfolgte die Umwandlung in einen schmelzflüssigen Tropfen bereits bei etwa 1290 °C, was einem um 30 K niedrigeren Wert als bei den Messungen 51 und 95 entspricht.

Die Ausgleichsfunktion 112 weist in dem Temperaturintervall von 1310 °C bis 1335 °C einen Anstieg der Oberflächenspannung von 332 mN/m auf 409 mN/m aus. Mit Blick auf die von den Algorithmen ausgegebenen Datenpunkte ist diese Zunahme aber etwas zu ausgeprägt, wofür der mathematische Ausdruck selbst und einzelne Ausreißerpunkte des LBADSA-Algorithmus verantwortlich gemacht werden müssen. Im Mittel berechnet ADSA2 in dem genannten Temperaturbereich eine Oberflächenspannung von 352 mN/m, während LBADSA auf 394 mN/m kommt. Unter 5 bar repräsentiert die Regressionskurve die einzelnen Oberflächenspannungen wesentlich besser, weshalb ihr Anstieg von 314 mN/m bei 1350 °C auf 410 mN/m bei 1465 °C von den beiden Computerprogrammen

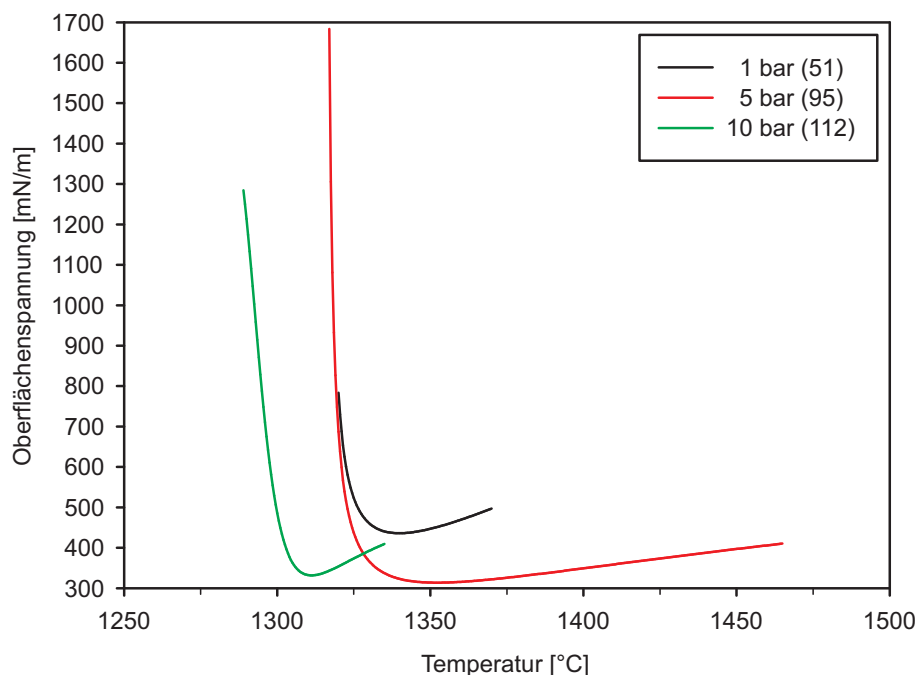


Abbildung 4.44: Oberflächenspannung der S1-2-Vergaserschlacke auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

widergespiegelt wird.

Ebenso wie bei der gerade vorgestellten Versuchsreihe musste auch bei der Vermessung von S1-4 unter 10 bar ein Verlust des Sessile Drops in Kauf genommen werden. Bei einer ersten Untersuchung erfolgte der Experimentabbruch aus diesem Grund bereits bei 1174 °C, wodurch die Zahl der Messpunkte zur Berechnung einer Regressionsfunktion nicht ausreichte. Die Wiederholung des Versuchs führte zwar zu deutlich mehr Messergebnissen, dennoch fiel die Probe bei 1285 °C erneut von der Unterlage. Ursächlich für diese Schwierigkeiten war in beiden Fällen eine Schräglage des Substrats, die wiederum aufgrund von lokal unterschiedlichen Wärmedehnungen des Ofenrohres sowie einem Abtrag des Graphits durch Reaktion mit dem Umgebungsgas zustande kam.

Die im Rahmen der zweiten Vermessung unter 10 bar ermittelte Ausgleichsfunktion ist zusammen mit den Kurven für 1 bar und 5 bar in Abbildung 4.45 dargestellt. Lediglich der Maximaldruck führte zu der typischen Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur, während der für 5 bar gefundene Zusammenhang durch Unförmigkeiten nahe des Tropfenseitelpunkts, leichte Ausgasungen, kleine Beulen am Tropfenumfang sowie Abdampferscheinungen zu begründen ist.

Im Gegensatz zu vielen bisher gezeigten Ergebnissen deutet die Ausgleichsfunktion 96 eine leichte Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur an. Bei 1250 °C liefert der mathematische Ausdruck einen Wert von 396 mN/m, der bis 1460 °C ungefähr linear auf 383 mN/m abnimmt. Die Kurve zu Messung 118 ist hingegen durch einen Anstieg der Oberflächenspannung von 295 mN/m bei 1200 °C auf 406 mN/m bei 1284 °C

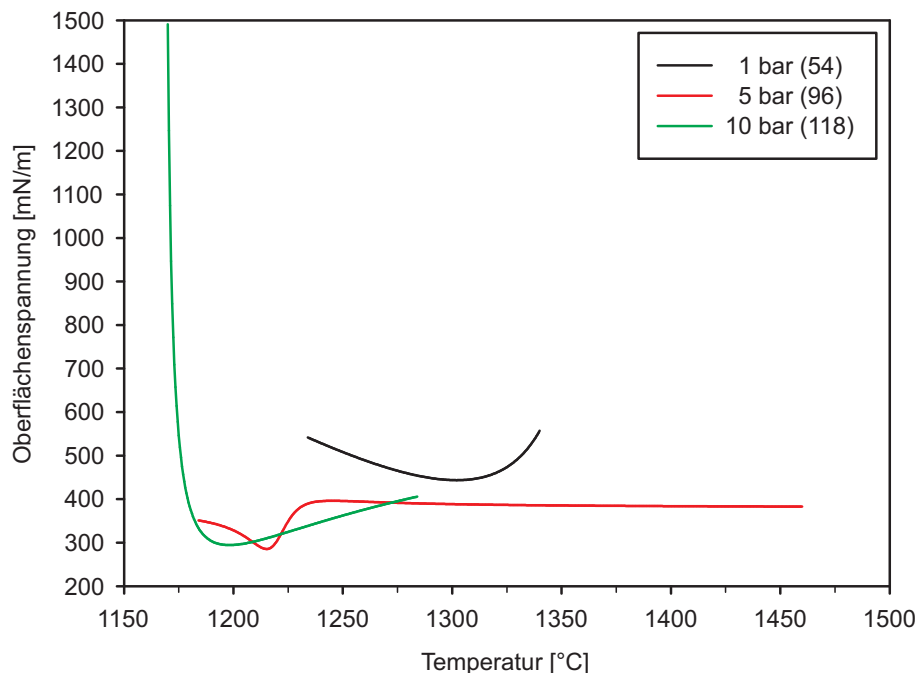


Abbildung 4.45: Oberflächenspannung der S1-4-Vergaserschlacke auf Graphit in Ar/H₂ bei unterschiedlichen Drücken

gekennzeichnet. Insgesamt nimmt somit die Oberflächenspannung gegenüber Umgebungsdruck ab, eine eindeutige Aussage bezüglich des Trends bei Drucksteigerung kann jedoch nicht gemacht werden.

Da sich im Anschluss an die Vermessung der S1-4-Vergaserschlacke bei Umgebungsdruck der Sessile Drop nicht vom Substrat ablösen ließ, kann für diese Versuchsbedingungen ebenso keine Angabe zum Massenverlust der Probe gemacht werden, wie für das Experiment unter Maximaldruck. Die nach Auslagerung bei einem Gasdruck von 5 bar ermittelte Gewichtsreduktion belief sich allerdings auf 3,6 %, was im Vergleich zu den sonstigen Massenverlusten einen sehr geringen Wert darstellt.

Eine Schmelzpunktdifferenz zeigte sich bei dieser Versuchsreihe, sobald der Probenraum mit Druck beaufschlagt wurde. Hierbei ergab sich allerdings kein signifikanter Temperaturunterschied zwischen den Experimenten bei 5 bar und 10 bar. Aus Abbildung 4.45 kann für die Druckversuche der Übergang in den schmelzflüssigen Zustand bei etwa 1180 °C abgelesen werden. Unter atmosphärischen Bedingungen lässt sich dieser Umwandlungspunkt einer Temperatur von 1234 °C zuordnen.

Maximum Bubble Pressure Messungen

Nachdem bisher ausschließlich die mittels der Sessile Drop Methode erlangten Messergebnisse für Kohleschlacken vorgestellt wurden, geht dieser Abschnitt auf die in Japan mithilfe der Maximum Bubble Pressure (MBP) Methode gemessenen Oberflächenspannungen ein. Aufgrund des enormen Zeitbedarfs zur Durchführung derartiger Versuche konnten am

japanischen Partnerinstitut lediglich zwei Steinkohleaschen und zwei Vergaserschlacken bei jeweils zwei Temperaturen untersucht werden. Dabei wurden die Proben ST-N-1 und ST-N-2 wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte sowie die Schlacken S1-1 und S1-4 wegen ihres bereits glasartigen Zustands ausgewählt. Die vorhergehende Verflüssigung der beiden letztgenannten Substanzen im Vergasungsreaktor erlaubte in Japan ebenso eine deutliche Verkürzung der Probenvorbereitungszeit wie der frühe Übergang der norwegischen Aschen in die Schmelzphase.

Die Messtemperaturen für diese vier Substanzen ließen sich anhand der Daten aus Sessile Drop Experimenten in solche Bereiche legen, in denen kein Aufblähen der Proben und daher keine Oberflächenspannungsschwankungen beobachtet wurden. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, erfolgte die Vermessung der einzelnen Proben jeweils in Temperaturintervallen von 60 K. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Substanzen in Japan einer inerten Gasatmosphäre (reines Ar) ausgesetzt waren, während in der Sessile Drop Anlage ein reduzierender Gasstrom (Ar/H₂) zum Einsatz kam. Auch können die in den Maximum Bubble Pressure Versuchen verwendeten Tiegel nicht als reduzierend im Sinne des Graphitsubstrats angesehen werden.

Nachfolgend sind in vier Diagrammen die Ergebnisse aus Japan zusammen mit den entsprechenden Oberflächenspannungswerten aus Sessile Drop Versuchen aufgetragen. Die in Deutschland gemessenen Daten stellen dabei wie zuvor gewichtete Mittelwerte der ADSA2- (80 %) und der LBADSA-Rechenwerte (20 %) dar. Die in Kapitel 4.1 für Umgebungsdruck erwähnte Differenz zwischen tatsächlicher Tropfentemperatur und Thermoelementanzeigewert ist entgegen der bisherigen Vorgehensweise in den Darstellungen bereits berücksichtigt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Resultate aus beiden Messmethoden. Darüber hinaus finden sich in den Abbildungen Oberflächenspannungen, die aus den jeweiligen Stoffzusammensetzungen unter Verwendung zweier Prognoseverfahren berechnet wurden.

Beim ersten derartigen Verfahren handelt es sich um ein neuronales Netz, wie es bereits in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurde. Die durchgeführten Berechnungen folgten dem von Nakamoto et al. in [166] beschriebenen Vorgehen. Hierbei kam die von den Autoren verwendete, kommerzielle Software „Neurosim/L“ der Firma Fujitsu zur Generierung des neuronalen Netzes zum Einsatz. Die zu lernenden Oberflächenspannungsdaten stammten wie in dem Fachaufsatz einerseits aus dem Slag Atlas [278], wurden andererseits aber durch die in Anhang A.2 gegebenen Messwerte ergänzt. Insgesamt gingen somit rund 2.200 Datensätze in die Oberflächenspannungsprognose ein. Diese erforderte jedoch die Beschränkung der Schlackezusammensetzungen auf die wesentlichen Oxide Al₂O₃, CaO, FeO, K₂O, MgO, MnO, Na₂O sowie SiO₂, weshalb die Molanteile der Substanzen entsprechend umgerechnet und normiert wurden.

Die so gewonnenen Anteile der Schlackekomponenten ließen sich auch für das zweite Berechnungsverfahren nutzen, das in der Stoffwertdatenbank SciGlass implementiert ist. Dieses sogenannte „Priven-2000-Modell“ geht unter anderem auf die Arbeiten [208, 209] von Priven zurück und nutzt im Gegensatz zu dem von Mills und Rhine vorgeschlagenen Ansatz (siehe Gleichung (2.7), Seite 21) keine additive Berechnungsvorschrift. Priven ersetzte vielmehr Gleichgewichtsbedingungen durch empirische Korrelationen, wodurch auf der einen Seite zwar die thermodynamische Fundierung verloren geht, auf der anderen Seite jedoch eine Vielzahl von Stoffeigenschaften in weiten Zusammensetzungs- und

Temperaturbereichen prognostiziert werden kann. Das Modell nutzt hierbei sämtliche in SciGlass enthaltene Datensätze als Berechnungsgrundlage.

Insgesamt konnten somit acht Oberflächenspannungspunkte für jede Substanz gewonnen werden, welche für die ST-N-1-Asche in Abbildung 4.46 graphisch aufgetragen sind. Offensichtlich liegen die experimentellen Ergebnisse weit auseinander und weisen keinen einheitlichen Gradienten für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung aus. Die rechnerischen Daten scheinen hingegen einem identischen Trend zu folgen und zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung trotz grundlegend unterschiedlicher Berechnungsansätze.

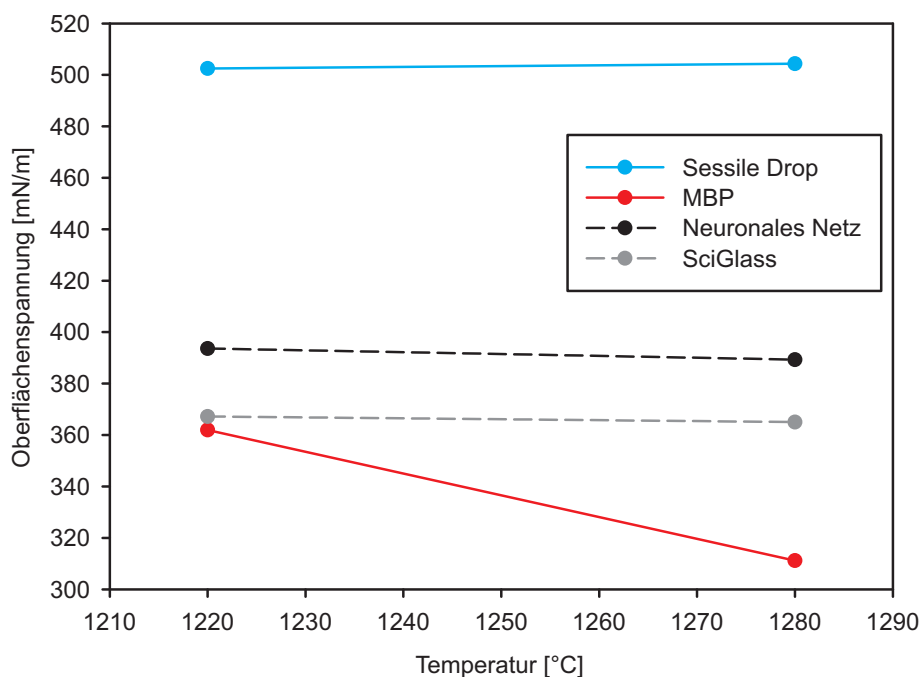


Abbildung 4.46: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der ST-N-1-Asche bei 1 bar

In den zu Abbildung 4.46 gehörenden Sessile Drop Experimenten konnte ein leichter Anstieg der Oberflächenspannung von 502 mN/m bei 1220 °C auf 504 mN/m bei 1280 °C festgestellt werden. Die Erzeugung von Blasen innerhalb der Schlacke führte hingegen auf Grenzflächenenergien von 362 mN/m und 311 mN/m, was einer Verringerung der zuvor genannten Werte um 27,9 % sowie 38,3 % entspricht.

Betrachtet man die Ergebnisse des neuronalen Netzes (394 mN/m und 389 mN/m) sowie diejenigen aus SciGlass (367 mN/m und 365 mN/m) genauer, stellt man eine leichte Differenz zwischen den zugehörigen Oberflächenspannungsgradienten fest. Das Neurosim/L-Programm weist einen Wert von -0,083 mN/mK aus, während für die Ergebnisse nach Priven-2000 eine Oberflächenspannungsabnahme von 0,033 mN/mK abgeleitet werden kann.

Eine sehr ähnliche Ergebnissituation ergab sich bei der Untersuchung der zweiten nor-

wegischen Asche ST-N-2. Abbildung 4.47 zeigt erneut einen Anstieg der Oberflächenspannung, sofern nach der Sessile Drop Methode gemessen wird. Die zugehörigen Grenzflächenenergien betragen 403 mN/m sowie 415 mN/m, woraus sich ein Gradient von 0,2 mN/mK berechnen lässt.

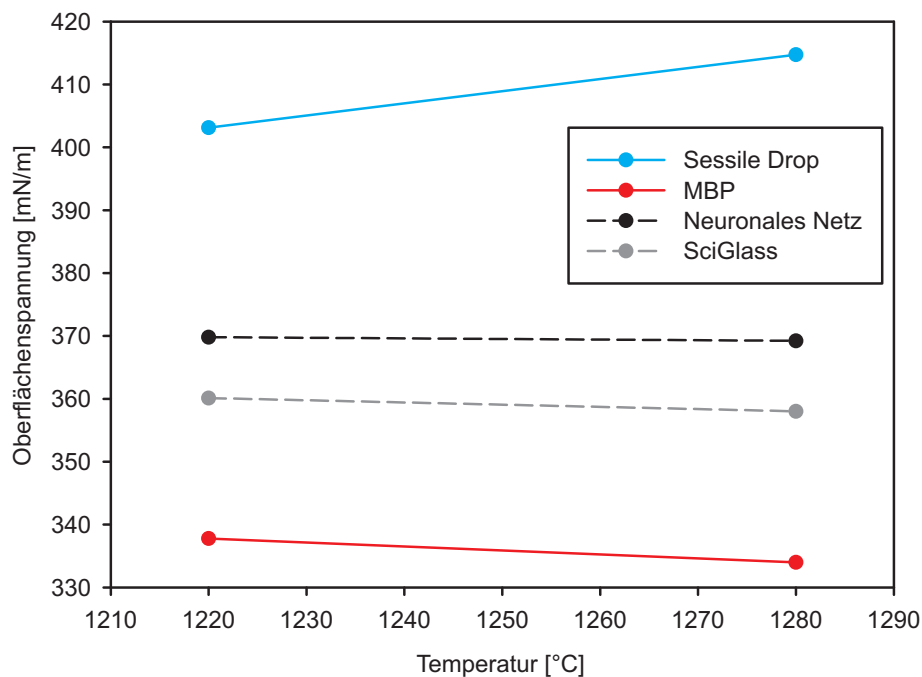


Abbildung 4.47: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der ST-N-2-Asche bei 1 bar

Die in Japan ermittelten Messwerte spiegeln im Gegensatz dazu einen negativen Gradienten wider, der -0,067 mN/mK beträgt. Dieser leitet sich aus deutlich geringeren Oberflächenspannungen von 338 mN/m und 334 mN/m ab. Gleichmaßen deuten die Rechenwerte auf eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur hin, die jedoch mit einer in SciGlass bestimmten Steigung von -0,033 mN/mK geringer ausfällt. Eine weitere Halbierung dieses Wertes ergibt sich bei Berücksichtigung der Daten des neuronalen Netzes, das 370 mN/m und 369 mN/m als zugehörige Grenzflächenenergien ausgab.

Verglichen mit den bisherigen Diagrammen liegen im Fall der Vergaserschlacke S1-1 veränderte Relationen der Ergebnisse zueinander vor. Die Abbildung 4.48 zeigt zwar immer noch die höchsten Oberflächenspannungen bei Anwendung des Sessile Drop Verfahrens, die mittels der Maximum Bubble Pressure Methode gemessenen Werte sind bei dieser Probe jedoch größer als die Prognosedaten. Darüber hinaus stimmt der Gradient zwischen den beiden experimentellen Vorgehensweisen deutlich besser überein. Laut der Bildanalysealgorithmen nimmt die Oberflächenspannung mit -0,217 mN/mK ab, während die maximalen Blasendrucke auf eine Steigung von -0,4 mN/mK schließen lassen. Die zu diesen Angaben gehörenden Oberflächenspannungen belaufen sich auf 472 mN/m und 459 mN/m, sowie auf 419 mN/m und 395 mN/m.

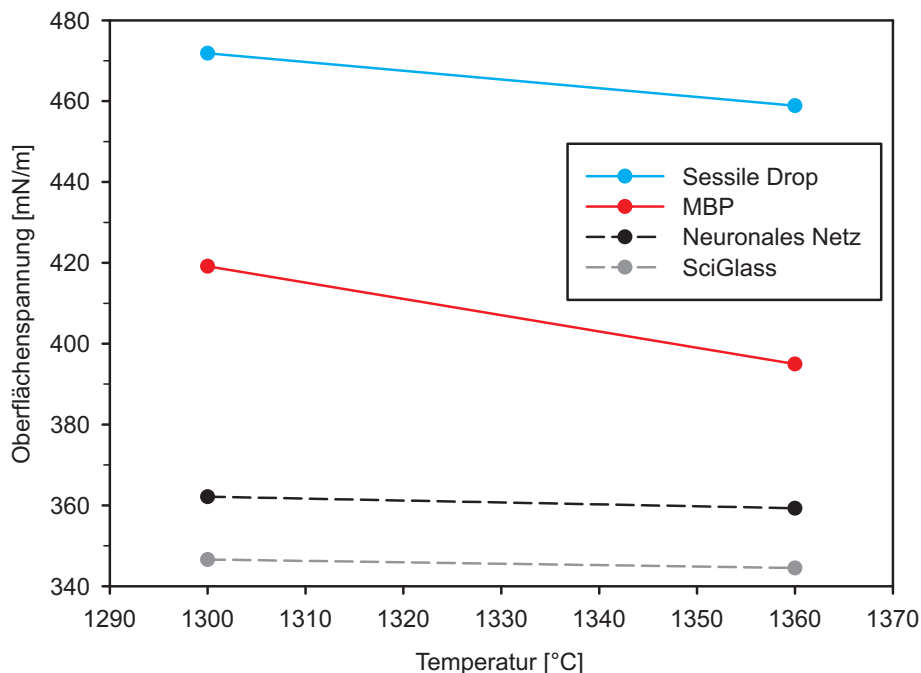


Abbildung 4.48: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der S1-1-Vergaserschlacke bei 1 bar

Das neuronale Netz lieferte entsprechend Abbildung 4.48 erneut höhere Oberflächenspannungen als die Vorhersage mittels des Modells von Priven. Hier fanden sich Zahlenwerte von 362 mN/m und 359 mN/m, sowie von 347 mN/m und 345 mN/m.

Allerdings fällt beim Vergleich der Abbildung 4.48 mit dem Diagramm 4.42 (Seite 120) auf, dass die berechnete Regressionskurve keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Grenzflächenenergie andeutet. Dieser Umstand ist auf die Gasentwicklung innerhalb des Sessile Drops zurückzuführen, aufgrund derer die Ausgleichsfunktion trotz einer eingeschränkten Berücksichtigung der entsprechenden Messpunkte zu höheren Werten gezogen wird. Sowohl die ADSA2- als auch die LBADSA-Rohdaten weisen tatsächlich auf ein leichtes Absinken der Oberflächenspannung im betrachteten Temperaturintervall hin.

Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Reduktionen der Oberflächenspannung aufgrund einer steigenden Temperatur ist in Abbildung 4.49 graphisch dargestellt. Im Sessile Drop Versuch verminderte sich die Oberflächenspannung der S1-4-Vergaserschlacke von 469 mN/m bei 1235 °C auf 424 mN/m bei 1295 °C, woraus ein Gradient von -0,75 mN/mK abgeleitet werden kann. Dieser Wert muss nur minimal verringert werden, um die in Japan festgestellte Steigung von -0,683 mN/mK zu erhalten. Die im Diagramm eingezeichnete Gerade verbindet hierzu Oberflächenspannungen von 372 mN/m und 331 mN/m.

Zwar liegen auch im Fall der S1-4-Vergaserschlacke die Ergebnisse der Prognoserechnungen ähnlich dicht beieinander, eine klare Abgrenzung ihrer Lage ist aufgrund der in Japan gemessenen Werte allerdings nicht mehr möglich. Insbesondere zeigt sich bei 1235 °C die

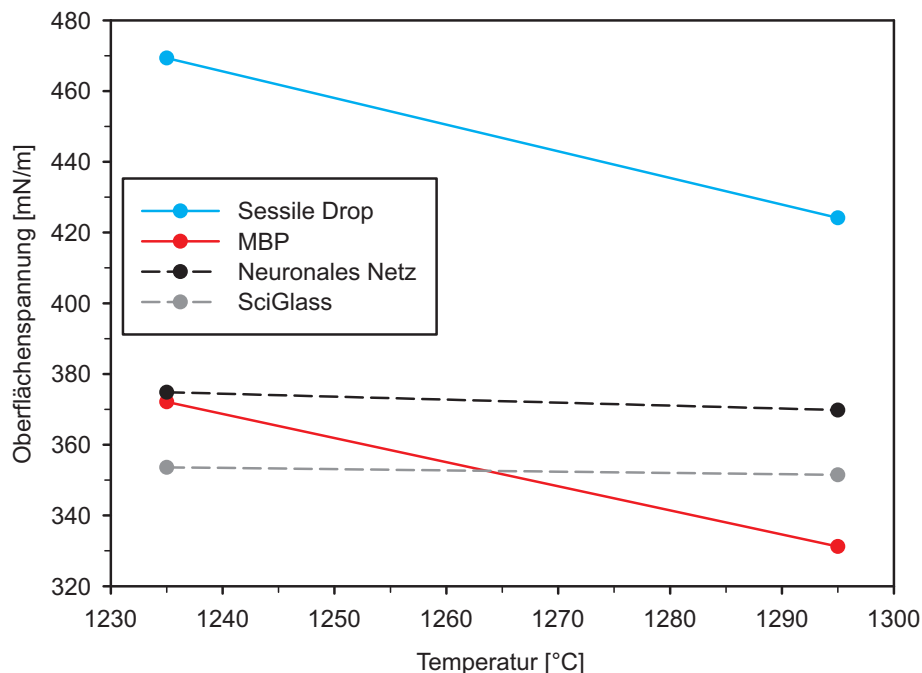


Abbildung 4.49: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der S1-4-Vergaserschlacke bei 1 bar

geringste Abweichung zwischen Experiment und Rechnung, da die aus Blasendrücken abgeleitete Oberflächenspannung nur 3 mN/m unter dem Ergebnis des neuronalen Netzes liegt.

Eine mögliche Ursache für die im Fall der Vergaserschlacken bessere Übereinstimmung der Oberflächenspannungsgradienten aus beiden experimentellen Methoden muss in den aufgenommenen Blasendruckverläufen gesehen werden. Die Abbildungen 4.50 und 4.51 geben daher sowohl für die ST-N-1-Asche als auch für die S1-4-Probe den zeitlichen Verlauf des Blasendrucks bei einer Eintauchtiefe der Maximum Bubble Pressure Kapillare von jeweils 6 mm wieder. Mit Blick auf das Schema 2.11 (Seite 31) sollte sich hierbei im Idealfall stets ein sägezahnförmiges Messwertprofil ergeben.

Tatsächlich stellte sich eine derartige Zeitabhängigkeit jedoch nur bei der Untersuchung von Vergaserschlacken ein. Die Messtemperatur kann aufgrund der vorgestellten Versuchsbedingungen als Ursache für die Diskrepanzen zwischen Asche und Vergaserschlacke ausgeschlossen werden. Vielmehr spiegeln die Diagramme einen typischen Unterschied beim Vergleich der beiden Probenkategorien wider, der unabhängig von Eintauchtiefe und Temperatur beobachtet wurde.

Aufgrund der variierenden Differenz zwischen maximalen und minimalen Druckwerten lassen die Diagrammskalierungen allerdings keinen direkten Abgleich der Ergebnisse zu. Die Abbildungen müssen eher so verstanden werden, dass trotz der großen Ordinatenstreckweite nur kleine Streuungen in den Maximaldrücken der Vergaserschlacke auftreten, während überproportional große Abweichungen die gesamte vertikale Skalierung des ST-

N-1-Ergebnisdiagramms beanspruchen. Diese Feststellung lässt sich quantifizieren, indem die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten gemessenen Druckmaximum gebildet wird. Für ST-N-1 resultiert ein Wert von 63,8 Pa, S1-4 kommt hingegen lediglich auf 36 Pa.

Es ist absolut einleuchtend, dass die Verwendung derartig streuender Druckdaten im Fall der ST-N-1- oder auch der ST-N-2-Asche zu erheblichen Unsicherheiten bei der Oberflächenspannungsberechnung führt. Dementsprechend nehmen die wahren Grenzflächenenergien möglicherweise ganz andere Werte an, wodurch sich eventuell eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Methoden in den Abbildungen 4.46 und 4.47 ergeben würde.

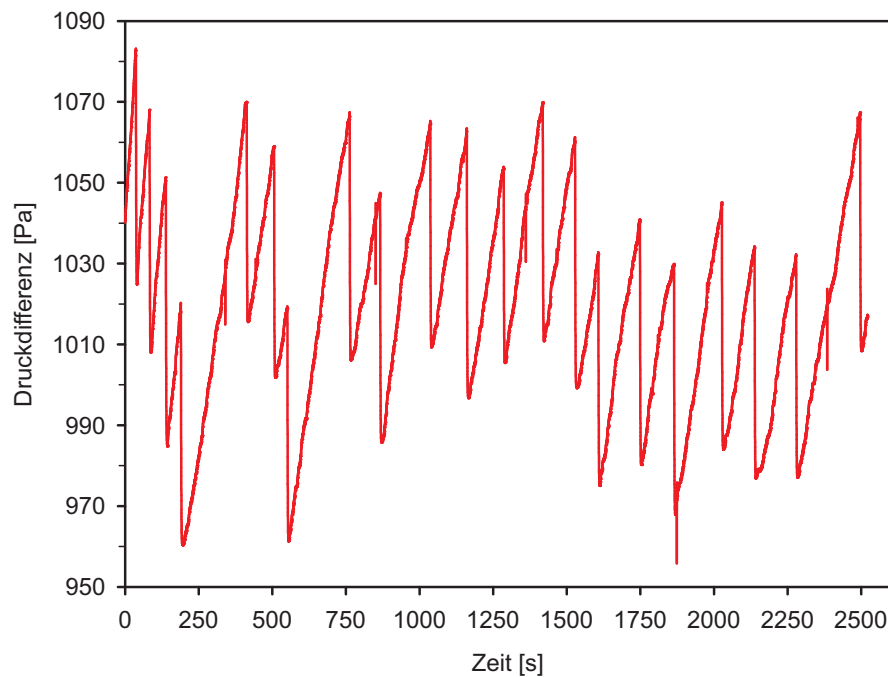


Abbildung 4.50: Blasendruckverlauf der ST-N-1-Asche in 6 mm Eintauchtiefe bei 1280 °C und 1 bar

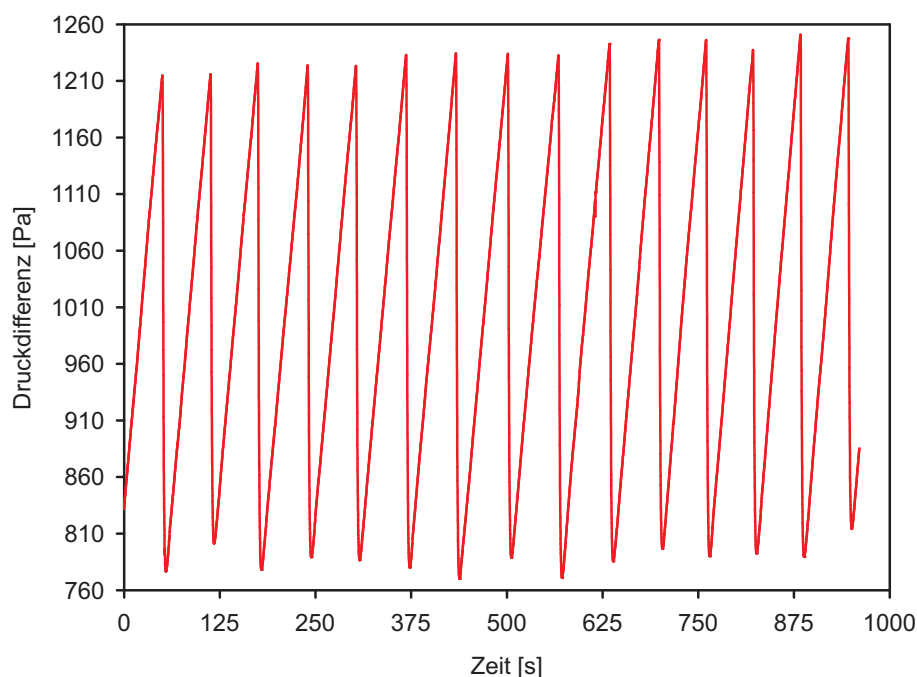


Abbildung 4.51: Blasendruckverlauf der S1-4-Vergaserschlacke in 6 mm Eintauchtiefe bei 1295 °C und 1 bar

4.4 Synthetische Systeme

Ähnlich wie bei einigen Kohleaschen kam es auch bei der Untersuchung der synthetischen Modellsysteme teilweise dazu, dass Proben bis zum Erreichen der Ofenhöchsttemperatur nicht in den schmelzflüssigen Zustand übergingen. Die zugehörigen Presslinge versinteren in solchen Fällen oder zeigten ausschließlich leichte Anschmelzerscheinungen. Darüber hinaus war ein bestimmter Massenverlust der synthetischen Systeme im Laufe eines Experiments erwünscht. Da die Präparation des Großteils der Proben mit den Karbonaten Na_2CO_3 sowie K_2CO_3 erfolgte, musste zum Erreichen der Zielzusammensetzung eine gewisse Menge CO_2 abreagieren. Diese geplante Gewichtsreduktion ließ sich im Vorfeld einer Messung berechnen und ist zusammen mit den experimentell beobachteten Massenverlusten in Tabelle 4.1 angegeben. Da bei der Herstellung der Substanzen des quaternären Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ keine Karbonate erforderlich waren, weist die Tabelle 4.1 an den entsprechenden Stellen einen rechnerischen Massenverlust von 0,0 % aus. Außerdem gibt die Liste Aufschluss darüber, welche Systeme erfolgreich mittels Sessile Drop Methode vermessen werden konnten.

Bezüglich des Probenverhaltens zeigten Syn17 und Syn18 jeweils eine Besonderheit, da diese Zusammensetzungen zwar (teilweise) in den flüssigen Zustand übergingen, sich aber trotzdem nicht vermessen ließen. Bei Syn17 entstand ein Sessile Drop im Versuchsofen, der bis zu einer Temperatur von 1500 °C keine glatte Kontur aufwies. Vermutlich befanden sich nach wie vor feste Phasen innerhalb der Probe, sodass auf eine Bildaus-

Tabelle 4.1: Beobachtungen zu den synthetischen Systemen

System	Verhalten	Massenverluste [%]	
		rechnerisch	experimentell
Syn1	Aufschmelzen zu Sessile Drop	8,8	20,2
Syn2	Aufschmelzen zu Sessile Drop	9,0	15,5
Syn3	Aufschmelzen zu Sessile Drop	9,2	14,9
Syn4	Aufschmelzen zu Sessile Drop	9,4	18,0
Syn23	Aufschmelzen zu Sessile Drop	6,7	10,0
Syn24	Aufschmelzen zu Sessile Drop	6,9	9,3
Syn25	kein Aufschmelzen	4,3	4,6
Syn26	kein Aufschmelzen	4,4	5,8
Syn5	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	2,1
Syn6	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	1,8
Syn7	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	1,9
Syn8	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	1,9
Syn9	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	3,2
Syn10	kein Aufschmelzen	0,0	1,6
Syn11	kein Aufschmelzen	0,0	2,1
Syn12	kein Aufschmelzen	0,0	1,7
Syn13	kein Aufschmelzen	0,0	1,4
Syn14 = Syn5	Aufschmelzen zu Sessile Drop	0,0	2,1
Syn15	Aufschmelzen zu Sessile Drop	4,0	7,2
Syn16	kein Aufschmelzen	7,4	10,8
Syn17	kein vollständiges Aufschmelzen	11,1	19,5
Syn18	Zerlaufen nach Aufschmelzen	14,2	–, –
Syn19 = Syn10	kein Aufschmelzen	0,0	1,6
Syn20	kein Aufschmelzen	3,4	6,4
Syn21	Aufschmelzen zu Sessile Drop	6,3	12,1
Syn22 = Syn1	Aufschmelzen zu Sessile Drop	8,8	20,2

wertung verzichtet wurde. Im Gegensatz dazu schien Syn18 durchgängig aufgeschmolzen zu sein. Hier zeigte sich jedoch eine sehr gute Benetzung des Graphitsubstrats. Dies hatte die Ausbildung eines äußerst flachen Tropfens zur Folge, der ebenfalls nicht für die Oberflächenspannungsberechnung geeignet war.

Die Substanzen der ersten in Tabelle 4.1 aufgelisteten Gruppe bildeten allerdings stets brauchbare Tropfenprofile aus, sodass sie mithilfe der Sessile Drop Methode untersucht werden konnten. Die zugehörigen Messergebnisse sind in Abbildung 4.52 dargestellt, wobei erneut auf die Ausgleichsfunktion (4.2) (Seite 86) zurückgegriffen wurde. Zusätzlich

enthält das Diagramm drei Datenpunkte, die den Tabellen im Anhang A.2 entstammen. Diese Messwerte aus der Literatur gelten für ein der Zusammensetzung Syn3 ähnliches System. Eine exakte Übereinstimmung mit den vorliegend gewählten Stoffmengenanteilen ist aufgrund der in SciGlass gespeicherten Informationen jedoch nicht zu realisieren. Ebenso wenig ließen sich Angaben zu den übrigen in Abbildung 4.52 aufgeführten Systemen aus der Stoffwertdatenbank entnehmen.

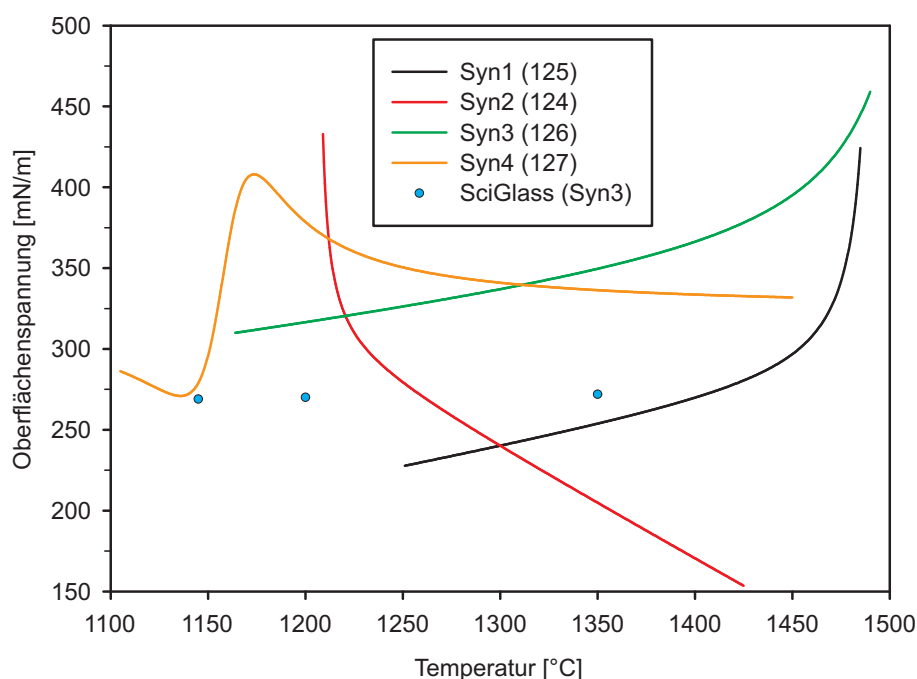


Abbildung 4.52: Oberflächenspannung der Systeme Syn1 bis Syn4 auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Die in Abbildung 4.52 gezeigten Kurvenverläufe erinnern stark an die von den ausländischen Steinkohleaschen sowie den deutschen Braunkohleaschen bekannten Zusammenhänge (siehe Diagramme 4.14 und 4.16, Seite 90 und 92). Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zeichnet sich bei diesen Proben nicht wie üblich durch stark negative Gradienten, die von leicht positiven Steigungen gefolgt werden, aus. Es lässt sich keine klare Tendenz zwischen den einzelnen Kurven erkennen, obwohl die Zusammensetzungen Syn1 bis Syn4 einer systematischen Variation der Anteile von K₂O und Na₂O unterliegen. Allerdings deutet das Diagramm auf eine kontinuierliche Verringerung der Schmelztemperatur von 1250 °C auf 1100 °C hin, sofern der Stoffmengenanteil von K₂O durch Na₂O ersetzt wird.

Im Unterschied zu den Kohleschlacken verbergen sich hinter den in Abbildung 4.52 aufgetragenen Regressionsfunktionen mit einer Ausnahme keine Bereiche annähernd konstanter Oberflächenspannung. Dies wird bei der Betrachtung der ADSA2-Ausgabewerte deutlich. Lediglich für die Probe Syn4 macht die Berechnung eines Mittelwerts im Temperaturintervall von 1180 °C bis 1450 °C Sinn. ADSA2 berechnete hierfür eine durch-

schnittliche Oberflächenspannung von 342 mN/m. Vor dem Erreichen dieses Temperaturabschnitts war das Tropfenprofil gegenüber den späteren Aufnahmen leicht vergrößert, was möglicherweise auf die Entstehung von CO_2 hindeutet und für den ungewöhnlichen Verlauf der Ausgleichskurve verantwortlich ist.

Ähnlich wie die im Zusammenhang mit Maximum Bubble Pressure Experimenten *berechneten* Oberflächenspannungen, liegen die Literaturmesswerte im Diagramm 4.52 deutlich unter der zugehörigen, gemessenen Kurve. Für 1200 °C findet sich in SciGlass eine Oberflächenspannung von 270 mN/m, der mathematische Ausdruck liefert hingegen einen Wert von 317 mN/m. Bei 1350 °C fällt die Diskrepanz noch größer aus, da der entsprechenden Tabelle in Anhang A.2 eine Grenzflächenenergie von 272 mN/m entnommen werden kann, während im Sessile Drop Versuch 350 mN/m festgestellt wurden.

Eine denkbare Ursache für diese Diskrepanzen sowie die uneinheitlichen Kurvenverläufe wird bei der Betrachtung der erstarrten Tropfen offensichtlich. Abbildung 4.53 gibt dazu Fotos der Proben Syn3 und Syn4 beispielhaft wieder. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Gasbläschen im Inneren der Substanzen befinden, die auf einen Einschluss von CO_2 im Zusammenhang mit der Abreaktion der Karbonate hinweisen könnten. Hierdurch kommt eventuell eine Verfälschung der gemessenen Oberflächenspannungen zustande. Ansonsten unterscheiden sich diese Sessile Drops stark von den Kohleschlacken, da sie beinahe glasklar und durchsichtig sind. Ihre Durchmesser liegen bei 5,7 mm (Syn3) und 5,5 mm (Syn4), die Tropfenhöhen weisen Werte von 4,4 mm (Syn3) sowie 4,2 mm (Syn4) auf.

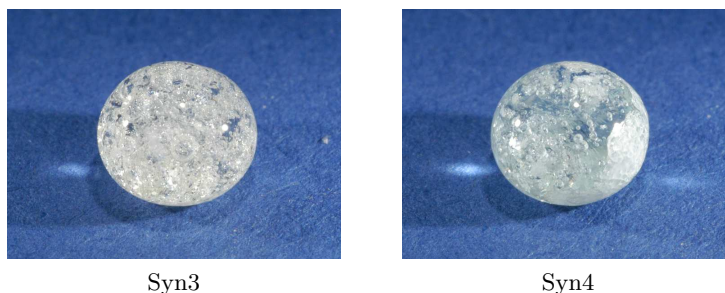


Abbildung 4.53: Erstarrte Tropfen des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$

Auch die zweite Gruppe der in Tabelle 4.1 aufgeführten Modellsysteme weist laut den durchgeführten Experimenten keine strukturierte Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur auf. Abbildung 4.54 stellt die entsprechenden Messresultate zusammen mit Rechenergebnissen des Priven-2000-Ansatzes dar. Die SciGlass-Daten sind in diesem Fall also nicht als einzelne Literaturmesswerte, sondern erneut als prognostizierte Oberflächenspannungen zu verstehen.

Dieses Berechnungsmodell sagt eine Reduktion der Oberflächenspannung bei Verringerung des Na_2O -Stoffmengenanteils zugunsten von K_2O vorher. Dabei stellt sich jeweils eine lineare Temperaturabhängigkeit ein, die Grenzflächenenergien im Intervall von 280 mN/m bis 301 mN/m erkennen lässt. Eine derartig klare Aussage kann anhand der Messergebnisse allerdings nicht getroffen werden. Entsprechend der Ausgleichsfunktionen nimmt die Oberflächenspannung der Zusammensetzung Syn23 vielmehr von 559 mN/m bei 1462 °C

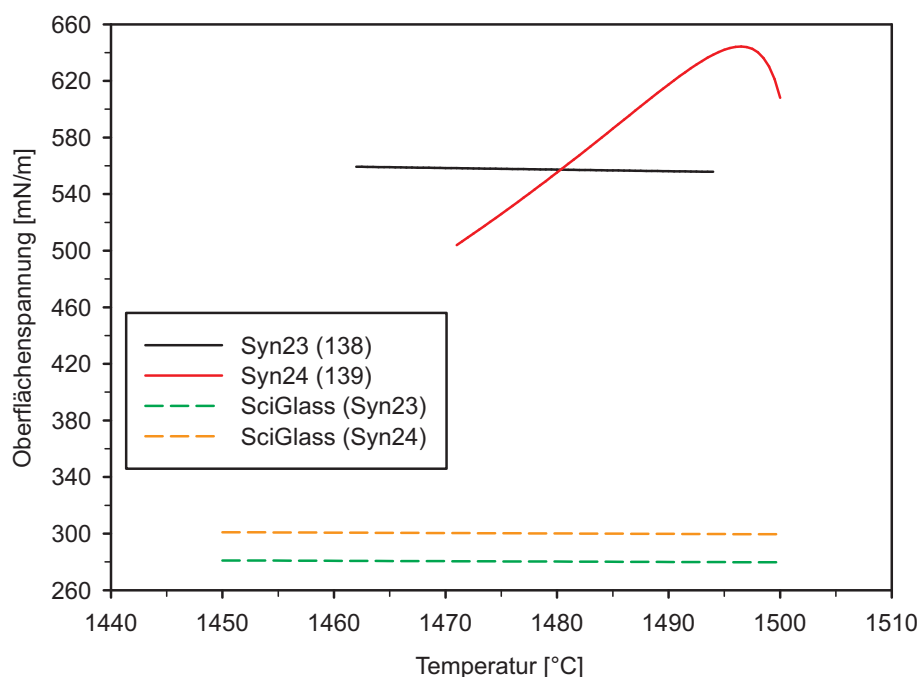


Abbildung 4.54: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der Systeme Syn23 und Syn24 auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

auf 556 mN/m bei 1494 °C ab, während die Syn24-Daten zwischen 1471 °C und 1495 °C einen Anstieg von 504 mN/m auf 642 mN/m ausweisen.

Der bei den Proben Syn23 und Syn24 gegenüber Syn1 bis Syn4 erhöhte Al₂O₃-Gehalt, welcher eine Verringerung der Alkalikonzentration mit sich bringt, kommt als Ursache für die weißliche Färbung der erstarrten Tropfen nach den Messungen 138 und 139 infrage. Im Gegensatz zu den zuvor in Abbildung 4.53 gezeigten Fotos ließen sich bei diesen Substanzen weder Gasbläschen noch ein glasklares Aussehen feststellen, was auf unvollständig abgelaufene Reaktionen, einen nicht abgeschlossenen Aufschmelzvorgang oder eine schnelle Rekristallisation schließen lässt. Die Sessile Drops ähnelten der linken in Abbildung 4.55 vorgestellten Probe. Das entsprechende Foto wurde im Anschluss an eine bei 1402 °C vorzeitig abgebrochene Vermessung des Syn5-Modellsystems gemacht.

Vergleicht man dieses Bild mit demjenigen, das nach dem Erreichen einer Probertemperatur von 1500 °C aufgenommen wurde, lässt sich eindeutig die fortgeschrittene Umwandlung in einen glasklaren Tropfen erkennen. An der Oberseite des Sessile Drops befinden sich allerdings nach wie vor weiße Stellen, deren vollständige Auflösung möglicherweise erst bei noch höheren Temperaturen eintritt. Das Fehlen von Gasbläschen innerhalb dieser Probe bestätigt außerdem, dass das aus den Karbonaten stammende CO₂ für die in der Abbildung 4.53 sichtbaren Anomalien verantwortlich ist. Bei der Präparation von Syn5 wurden nämlich keine derartigen Substanzen verwendet. Die Tropfen auf den Fotos 4.55 weisen jeweils eine Höhe von 4,4 mm sowie Durchmesser von 5,7 mm (1402 °C) und 5,8 mm (1500 °C) auf.



Abbildung 4.55: Erstarrte Tropfen der Zusammensetzung Syn5

Der bei 1402 °C noch unvollständige Aufschmelzprozess der Syn5-Probe zeigt sich auch im zugehörigen Messergebnisdiagramm 4.56. Bei der erwähnten Temperatur geht die schwarze Ausgleichsfunktion gerade erst in den annähernd horizontalen Kurvenast über. Neben den Resultaten für diese Substanz sind in der Abbildung alle weiteren für das System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ gemessenen Oberflächenspannungen eingetragen. Zusätzlich werden analog zum Diagramm 4.52 Literaturdaten aus SciGlass aufgezeigt, die für ein der Zusammensetzung Syn7 ähnliches System gelten. Diese Werte können ebenfalls dem Anhang A.2 entnommen werden.

Alle in Abbildung 4.56 dargestellten Funktionen folgen dem von deutschen Steinkohleaschen bekannten Verlauf, sodass ein Schmelztemperaturintervall eindeutig vom Bereich konstanter bis steigender Oberflächenspannungen getrennt werden kann. Die hervorragende Übereinstimmung der Regressionskurven in dem letztgenannten Temperaturabschnitt macht eine vergrößerte Diagrammansicht zur Interpretation der Ergebnisse erforderlich. In diesem Ausschnitt ist eine eindeutige, zusammensetzungsabhängige Tendenz der Oberflächenspannung zu erkennen, sofern die Syn5-Ergebnisse außer Acht gelassen werden. Da die Kurven für Syn5 und Syn6 bei 1500 °C identische Zahlen annehmen, kann hier lediglich ein Oberflächenspannungswert von 431 mN/m angegeben werden. Bei dieser Temperatur ist die Zusammensetzung Syn7 durch 434 mN/m, Syn8 durch 439 mN/m sowie Syn9 durch 446 mN/m gekennzeichnet. Ein zunehmender CaO-Anteil erhöht folglich die Grenzflächenenergie.

Die in der Vergrößerung erkennbare, verhältnismäßig ausgeprägte Zunahme der Oberflächenspannung beim Übergang von Syn7 zu Syn8 findet sich ebenfalls in Bezug auf die Schmelztemperaturen. Während zwischen Syn6 und Syn7 eine Differenz von etwa 10 K auftritt, benötigt Syn8 gegenüber Syn7 weitere 30 K, um eine flüssige Form anzunehmen. Der sich anschließende Wechsel zu Syn9 ist wiederum durch einen kleineren Temperaturunterschied gekennzeichnet. Allerdings muss die Syn5-Probe, welche kein CaO enthält, erneut von dieser Betrachtung ausgeschlossen werden. Ein zunehmender CaO-Anteil sorgt folglich außerdem für eine Erhöhung der Schmelztemperatur.

Betrachtet man die Zusammensetzungen der Proben Syn5 bis Syn9 in Tabelle 3.4 (Seite 66) genauer, lassen sich die zwischen Syn7 und Syn8 auftretenden, überproportionalen Stoffgrößenunterschiede anhand einer veränderten Zunahme des CaO-Anteils erklären. Während die entsprechende Differenz zwischen Syn7 und Syn6 6 mol% beträgt, wurden

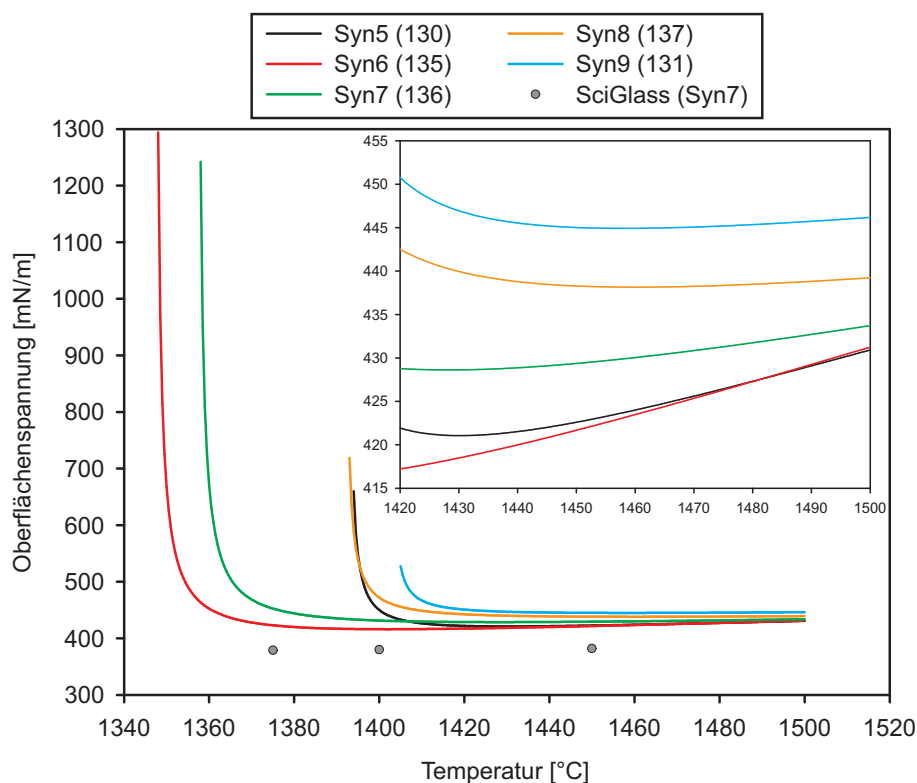


Abbildung 4.56: Oberflächenspannung der Systeme Syn5 bis Syn9 auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

beim Übergang von Syn7 zu Syn8 weitere 8 mol% der Mischung hinzugegeben.

Diese Besonderheit der Systeme Syn5 bis Syn9 wurde bei der Auftragung der Molprozentage an CaO in Abbildung 4.57 berücksichtigt. Das Diagramm zeigt in Abhängigkeit des CaO-Gehalts die Oberflächenspannung bei 1450 °C sowie die aus den senkrechten Kurvenästen in Abbildung 4.56 ablesbaren Schmelztemperaturen. Die zuvor angesprochenen Einflüsse einer zunehmenden Menge an CaO kommen durch das Diagramm deutlich zum Ausdruck.

Abgesehen von den ausschlaggebenden Zusammensetzungsunterschieden traten erneut Differenzen zwischen den eigenen Oberflächenspannungsmesswerten und denjenigen aus der Literatur auf (siehe Abbildung 4.56). Die annähernd der Probe Syn7 entsprechende Substanz wurde von anderen Forschern bei 1375 °C, 1400 °C und 1450 °C untersucht, wobei sich Grenzflächenenergien von 379 mN/m, 380 mN/m sowie 382 mN/m feststellen ließen. Bei diesen Temperaturen gibt die eigene Regressionsfunktion jedoch Werte von 453 mN/m, 431 mN/m und 429 mN/m an. Wie bereits mehrfach beobachtet, weist die Literatur also auch in diesem Fall geringere Oberflächenspannungen aus.

Nicht nur in Bezug auf die Schmelztemperatur und die gegen Ende der Messung auftretenden Oberflächenspannungen nimmt die Modellzusammensetzung Syn5 eine Sonderstellung ein. Die in Abbildung 4.55 sichtbaren, weißen Ablagerungen unterhalb der Trop-

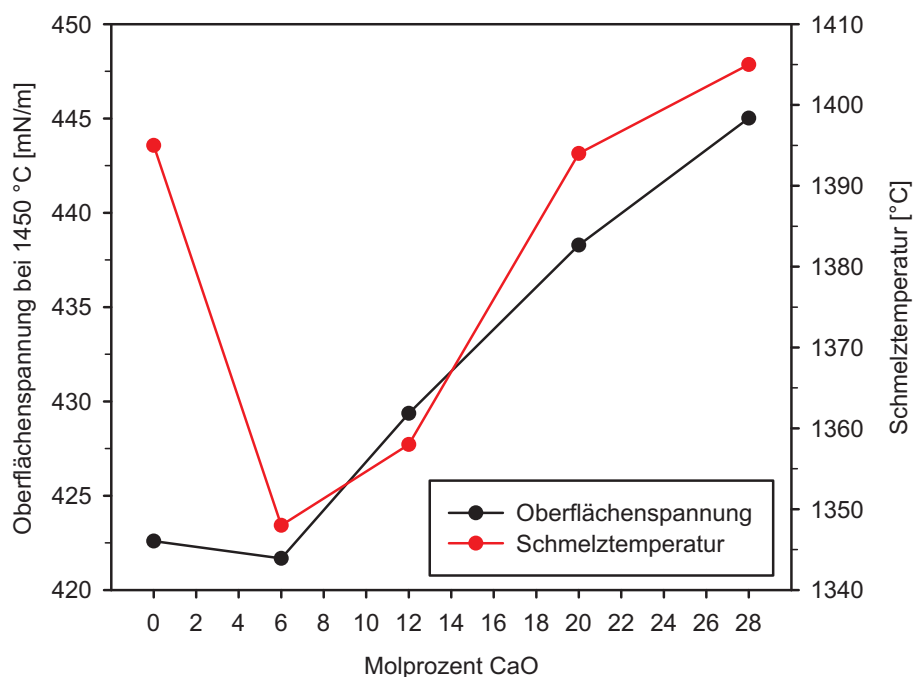


Abbildung 4.57: Oberflächenspannung bei 1450 °C und Schmelztemperatur der Systeme Syn5 bis Syn9 auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

fenoberfläche nach Auslagerung bis 1500 °C stellen ebenfalls eine Ausnahme im System SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO dar. Abbildung 4.58 zeigt als Bestätigung hierfür Fotos der nach den übrigen Experimenten aus dem Versuchsofen entnommenen Sessile Drops. Lediglich bei Syn6 sind leichte Anzeichen für eine Weißfärbung an einzelnen Stellen bei einem ansonsten glasklaren Tropfen zu erkennen. Die in der Darstellung nicht enthaltene Substanz Syn7 bildete eine absolut vergleichbare Glasperle aus. Mit Durchmessern zwischen 5,6 mm und 5,9 mm sowie Höhen im Bereich von 4,3 mm bis 4,5 mm ähneln sich die Tropfen darüber hinaus in ihren äußeren Abmessungen.

Im Gegensatz zu einer Zunahme der Grenzflächenenergie bei Steigerung des CaO-



Abbildung 4.58: Erstarrte Tropfen des Systems SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO

Gehalts, weisen die Substanzen Syn14 und Syn15 auf einen umgekehrten Trend bei der Zugabe von mehr K_2O hin. Sowohl die in Abbildung 4.59 gezeigten Messergebnisse als auch die mithilfe von SciGlass berechneten Werte bestätigen diesen Zusammenhang. Die jeweils prognostizierten, linearen Abhängigkeiten der Oberflächenspannung von der Temperatur liefern wiederum kleinere Stoffwerte als die Experimente.

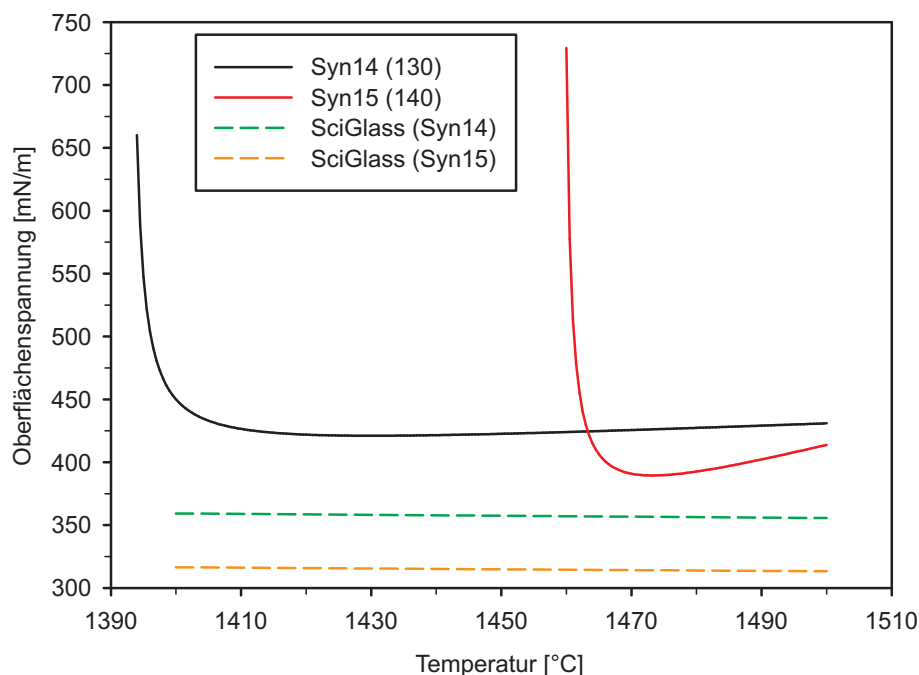


Abbildung 4.59: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der Systeme Syn14 und Syn15 auf Graphit in Ar/H_2 bei 1 bar

Die für die Messung 130 im Diagramm 4.59 eingezeichnete Ausgleichsfunktion spiegelt die von ADSA2 berechneten Einzelmesspunkte in gutem Maße wider. Anhand der aufgenommenen Tropfenbilder konnte ein leichter Anstieg der Oberflächenspannung im Temperaturintervall von 1410 °C bis 1500 °C ermittelt werden. Die zugehörigen ADSA2-Messwerte belaufen sich auf 401 mN/m sowie 424 mN/m. Berücksichtigt man alle ADSA2-Daten des genannten Temperaturbereichs, kann eine durchschnittliche Grenzflächenenergie von 414 mN/m abgeleitet werden. Zwar weist der Kurvenverlauf für Syn15 nach dem Aufschmelzvorgang ebenfalls einen etwa linearen Trend auf, dessen Steigung ist jedoch größer als bei der Syn14-Probe. Entsprechend ADSA2 werden Werte von 377 mN/m bei 1470 °C sowie 408 mN/m bei 1500 °C erreicht. Daher muss mit einem Schnittpunkt beider Abhängigkeiten jenseits der erreichten Höchsttemperatur gerechnet werden, was die zunächst gemachte, pauschale Aussage über das Verhalten der Stoffgröße relativiert. Durch Zugabe von K_2O steigt außerdem die Schmelztemperatur von rund 1395 °C auf 1460 °C.

Entgegen den vorherigen Feststellungen lieferte das Priven-2000-Modell mit der Temperatur abnehmende Grenzflächenenergien. Beide Geraden verlaufen zudem mit einer konstanten Differenz zueinander, wodurch das Zustandekommen eines Schnittpunkts unmög-

lich gemacht wird. Dabei treten für die Zusammensetzung Syn14 Oberflächenspannungen zwischen 359 mN/m und 356 mN/m auf, während sich die Rechenwerte im Fall von Syn15 zwischen 316 mN/m und 313 mN/m bewegen.

Sehr ähnliche Zusammenhänge ergab die Vorhersage der Oberflächenspannungen der Substanzen Syn21 und Syn22. Auch hier deutet das von Priven entwickelte Modell auf eine Reduktion der Stoffgröße hin, sobald der K_2O -Anteil zuungunsten von MgO oder die Temperatur erhöht wird. Bei dieser Probenkategorie fällt die konstante Diskrepanz zwischen den berechneten Geraden mit 20 mN/m allerdings nur etwa halb so groß wie im vorhergehenden Fall aus. Die zugehörigen Funktionen sind zusammen mit den Messergebnissen aus Sessile Drop Versuchen in Abbildung 4.60 zu sehen.

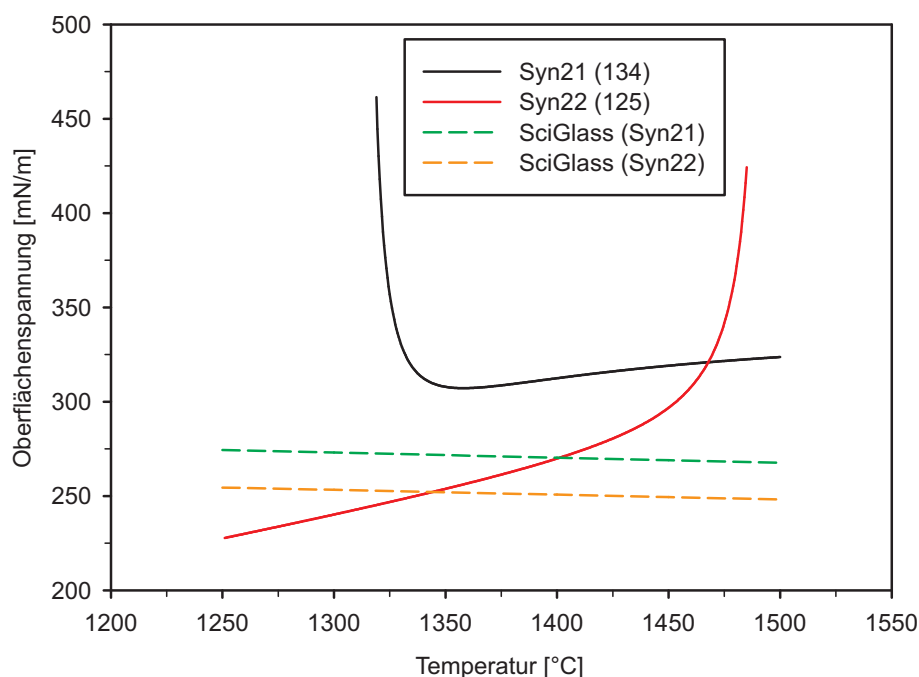


Abbildung 4.60: Gemessene und berechnete Oberflächenspannung der Systeme Syn21 und Syn22 auf Graphit in Ar/H_2 bei 1 bar

Die prognostizierten Kurvenverläufe können also erneut keinen Schnittpunkt bilden, der für die experimentellen Daten jedoch direkt sichtbar ist. Ab einer Temperatur von 1468 °C (bei 321 mN/m) übersteigt die Oberflächenspannung von Syn22 diejenige von Syn21, was eventuell auf leicht vergrößerte Tropfenprofile gegen Ende der Messung 125 zurückzuführen ist. Möglicherweise reichten die Versuchsdauer sowie die eingestellte Höchsttemperatur nicht aus, um eine vollständige Abreaktion des K_2CO_3 zu gewährleisten. Die Vergrößerung des Tropfens ließe sich dann mit der Entstehung von CO_2 innerhalb der Probe erklären. Derartige Konturveränderungen konnten im Verlauf der Messung 134 nicht beobachtet werden, hier wurde vielmehr ein durchgängig großes Tropfenprofil fotografiert.

Zusätzlich zu diesem qualitativen Unterscheidungsmerkmal zeichnet sich die Modellsystemgruppe aus Syn21 und Syn22 entsprechend der Kurven im Diagramm 4.60 durch

eine große Schmelzpunktdifferenz aus. Syn22 geht bereits bei 1250 °C in den flüssigen Zustand über, während Syn21 erst bei etwa 1320 °C eine solche Phase erkennen lässt. Außerdem weichen die annähernd linearen Abschnitte der beiden Ausgleichskurven in Steigung und Lage voneinander ab. Für Syn21 liegt der entsprechende Kurvenast zwischen 1350 °C und 1500 °C. In diesem Intervall werden Werte von 308 mN/m bis 324 mN/m angenommen. Zwischen dem Aufschmelzpunkt und einer Temperatur von 1425 °C verlaufen die Syn22-Oberflächenspannungen hingegen zwischen 228 mN/m und 280 mN/m. Die SciGlass-Berechnungen sagen Grenzflächenenergien von 274 mN/m bis 248 mN/m vorher.

5 Diskussion

5.1 Analysealgorithmen der Sessile Drop Methode

In den Abschnitten 4.1 und 4.3 wurde anhand der Goldreferenzmessungen, der relativen Oberflächenspannungsabweichung (Abbildung 4.9, Seite 81) sowie der algorithmusabhängigen Ergebnisse für die ST-D-1-Asche (Diagramm 4.12, Seite 86) bereits auf einige Unterschiede zwischen den drei verwendeten Bildanalyseprogrammen hingewiesen. Derartige Charakteristika sollen im vorliegenden Kapitel näher erläutert und weitere Besonderheiten der einzelnen Anwendungen aufgezeigt werden. Außerdem wird auf die Erstversion des ADSA-Algorithmus eingegangen.

Hierzu stellt Tabelle 5.1 Informationen zum Analyseverhalten der Computerprogramme bereit. Die Daten in den drei Abschnitten der Tabelle beziehen sich auf die vorgestellten Goldreferenzmessungen sowie die in Anhang A.3 aufgeführten Vermessungen realer Kohleschlacken und synthetischer Modellsysteme. Die in der jeweiligen Experimentkategorie insgesamt aufgenommene Anzahl an Fotos ist stets in der Kopfzeile der einzelnen Untertabellen angegeben. Bei diesen Bildern handelt es sich jedoch nicht ausschließlich um Tropfenfotos, da der Aufschmelzvorgang der Proben immer Bestandteil der Beobachtungen war. Lediglich im Fall von Gold bezieht sich eine verhältnismäßig kleine Zahl an Bildern auf den ursprünglichen Festkörper. Die genaue Kenntnis des Schmelzpunkts dieser Substanz ließ eine präzise Festlegung der Starttemperatur für die Bilderfassung zu.

Aufgrund der zusätzlichen Berücksichtigung von ADSA musste eine weitere Gesamtbildanzahl für die Gold- und Kohleschlackeuntersuchungen in die Berechnungen Eingang finden. Diese Zahl ist in Klammern in den jeweiligen Kopfzeilen angegeben und rührt daher, dass die weiterentwickelte Programmversion (ADSA2) erst ab einem späten Zeitpunkt zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurden zwar sämtliche Bilder mittels ADSA2 (nachträglich) analysiert, die alte Algorithmusvariante kam bei den letzten durchgeführten Oberflächenspannungsmessungen jedoch nicht mehr zum Einsatz. Dementsprechend findet sich auch keine ADSA-Ergebniszeile in der Teiltabelle für synthetische Systeme.

Die in solchen Ergebniszeilen der Tabelle 5.1 aufgeführten Informationen geben zunächst an, wie viele der aufgenommenen Fotos sich mit dem jeweiligen Algorithmus überhaupt auswerten ließen. Die offensichtlichen Abweichungen von 100 % kommen sowohl durch den fotografierten Aufschmelzvorgang als auch durch Bilder zustande, die zu Fehlermeldungen der Programme ohne Ausgabe von Rechenergebnissen führten. Darüber hinaus weist die Tabelle denjenigen Anteil der Gesamtbildanzahl aus, der die in Abschnitt 3.1.3 erläuterte Plausibilitätsprüfung erfolgreich bestand. Der Unterschied zwischen den beiden in einer Zeile genannten Prozentzahlen sagt folglich aus, inwiefern ein Algorithmus physikalisch sinnvolle Ergebnisse aus den analysierten Tropfenbildern ableitet.

Mit Blick auf die für Gold angegebenen Daten fällt insbesondere auf, dass die ursprüngliche Version der Software aus Toronto nur rund ein Viertel aller Bilder analysieren konnte.

Tabelle 5.1: Analyseverhalten der Sessile Drop Algorithmen

Bildkategorie	Gold	
Bildanzahl	6.120 (4.736 für ADSA)	
	Insgesamt analysierte Bilder [%]	Erfolgreich analysierte Bilder [%]
ADSA	25,1	25,0
ADSA2	93,3	91,3
LBADSA	93,7	93,6
SCA20	93,7	82,5

Bildkategorie	Kohleschlacken	
Bildanzahl	66.689 (60.893 für ADSA)	
	Insgesamt analysierte Bilder [%]	Erfolgreich analysierte Bilder [%]
ADSA	27,9	26,7
ADSA2	54,3	53,1
LBADSA	65,7	52,6
SCA20	65,6	57,9

Bildkategorie	Synthetische Systeme	
Bildanzahl	17.688	
	Insgesamt analysierte Bilder [%]	Erfolgreich analysierte Bilder [%]
ADSA2	41,7	41,6
LBADSA	48,2	39,3
SCA20	48,2	42,5

Die anderen Algorithmen kamen an dieser Stelle jedoch auf Werte jenseits von 90 %, worin der Hauptgrund für die Entwicklung der zweiten Programmvariante gesehen werden muss. Allerdings fallen auch bei ADSA2 noch vergleichsweise viele Ergebnisdatensätze durch die Plausibilitätsprüfung. Deutlich schlechter schneidet jedoch das SCA20-Programm von DataPhysics ab, worauf in den vorhergehenden Kapiteln bereits mehrfach hingewiesen wurde. Die genauen Ursachen für dieses Verhalten sind nicht bekannt.

Bei den Kohleschlacken zeigt sich in Bezug auf ADSA eine ähnliche Situation, wobei die Diskrepanz zwischen den von den Algorithmen insgesamt analysierten Bildern geringer als zuvor ausfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Tropfenkonturen von Schlacken mit steigender Temperatur (ab etwa 1350 °C) zunehmend an Schärfe gewinnen, was bei Goldtropfen in keinem so ausgeprägten Maße der Fall ist. Folglich gelang die Analyse

von Schlackeproben mithilfe der ursprünglichen ADSA-Programmversion problemloser als diejenige von Gold.

Darüber hinaus zeigt der Tabellenabschnitt zu Kohleschlacken eine Stärke des SCA20-Algorithmus auf. Dieser ist offensichtlich besser als die anderen Codes in der Lage, den in der Messwertdatenbank eingebauten Filterkriterien zu entsprechen. Allerdings garantiert diese Fähigkeit nicht automatisch eine hohe Güte der Ergebnisse, was anhand der Abbildung 4.12 (Seite 86) bereits deutlich gemacht wurde. Die SCA20-Ergebnisse folgen üblicherweise keinem einheitlichen Trend und zeichnen sich durch eine hohe Varianz aus, weshalb die in der Tabelle 5.1 genannte Prozentzahl nicht überinterpretiert werden darf. Unabhängig von der Programmversion stimmen die Ausgabewerte der ADSA/ADSA2-Software hingegen in den meisten Fällen sehr gut mit den von LBADSA generierten Daten überein. Diese Tatsache ist äußerst bemerkenswert, da in LBADSA eine Näherungslösung der Young-Laplace-Gleichung implementiert ist. Im Gegensatz dazu basiert ADSA/ADSA2 auf einer numerischen Integration der exakten Form dieses essenziellen Zusammenhangs. Obwohl auch SCA20 diese Herangehensweise nutzt, funktioniert die von DataPhysics entwickelte Anwendung wesentlich schlechter. Folglich lässt sich von der grundlegenden Ausgestaltung eines Bildanalysealgorithmus nicht direkt auf den Erfolg der Oberflächenspannungsberechnung schließen.

Die prozentuale Vorteilhaftigkeit von SCA20 tritt auch bei der Auswertung der Fotos synthetischer Modellsysteme zum Vorschein. Mit einer bei 42,5 % aller aufgenommenen Bilder erfolgreichen Analyse lieferte dieser Code mehr physikalisch plausible Datensätze als die beiden übrigen Auswerteverfahren. Diese Zahl wird von ADSA2 und schließlich von LBADSA gefolgt, was der sich bei Kohleschlacken einstellenden Reihenfolge entspricht. Im Fall von Gold schneidet LBADSA jedoch etwas besser als ADSA2 ab, wodurch die Spezialisierung des von Stalder implementierten Algorithmus auf unscharfe Konturen zum Ausdruck kommt. Auch die neue Programmversion aus Toronto ist somit in dieser Hinsicht etwas unterlegen. Dennoch belegen die in Tabelle 5.1 angegebenen Zahlenwerte eindeutig, dass die Weiterentwicklung von ADSA als Erfolg zu bewerten ist.

Bei Verwendung der Ursprungsversion von ADSA konnten Oberflächenspannungen in vielen Fällen nur aus derjenigen Fotoserie berechnet werden, für die eine Schwell- oder Grenzwertfunktion zur Anwendung kam (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Auswertung der restlichen Fotos verweigerte das Programm unter Ausgabe zahlreicher Fehlermeldungen häufig vollständig. Hierdurch erklären sich die in der Tabelle aufgeführten, niedrigen Prozentzahlen der insgesamt analysierten Bilder. Da in derartigen Binärbildern die Tropfenkontur allerdings schon sehr deutlich vorgegeben ist und somit die für den Berechnungsprozess wesentliche Algorithmenfunktion der Kantenerkennung quasi entfallen kann, erscheint die Maximierung der Bildstandardabweichung als geeigneteres Mittel zur Erhöhung der Tropfenprofilschärfe. Tatsächlich konnte durch diese Vorgehensweise eine höhere Anzahl an Oberflächenspannungen berechnet werden, gänzlich kompensieren ließen sich die Unzulänglichkeiten des ADSA-Programms hierdurch jedoch nicht.

Abgesehen vom wesentlich verbesserten Umgang mit unscharfen Tropfenkonturen zeichnet sich ADSA2 gegenüber ADSA durch eine höhere Programmstabilität aus. Die alte Softwarevariante stürzt bei der Analyse vieler Fotos anscheinend grundlos ab und meldet derartige Schwierigkeiten nicht an den Benutzer. Vielmehr scheint sich der Code dann in einer Endlosschleife zu befinden, die vom Anwender lediglich anhand der unterbrochenen

Ergebnisausgabe festgestellt werden kann. Schließlich muss der ADSA-Programmprozess manuell beendet und das die Probleme verursachende Foto aus der zu analysierenden Bildserie entfernt werden. Selbstverständlich macht eine derartige Programmverhaltensweise die vollautomatische Auswertung einer Vielzahl von Tropfenbildern unmöglich. Der neuen Softwareversion bereiten hingegen deutlich weniger Fotos Probleme. Bei dennoch auftretenden Schwierigkeiten beendet sich der Code auf geordnete Weise und gibt eine entsprechende Meldung an den Benutzer aus. Diese Information kann anstatt vom Anwender auch durch eine übergeordnete Software ausgewertet werden, was die automatische Entfernung des Fehler verursachenden Bildes ermöglicht. Die Zusammenarbeit mit den Entwicklern in Toronto führte somit außerdem zu einer höheren Benutzerfreundlichkeit der Anwendung.

Im Vergleich zur SCA20-Anwendung muss das augenscheinlich unbegründete Ausbleiben von ADSA- oder ADSA2-Ergebnissen durchaus als positive Eigenschaft des Algorithmus beurteilt werden. Anstatt – wie bei der Benutzung von SCA20 häufig beobachtet – nur einen kleinen Teil der Tropfenkontur zur Berechnung einer völlig abwegigen Oberflächenspannung zu benutzen, unterlässt ADSA/ADSA2 bei Nichtvorliegen einer ausreichenden Anzahl an Profilkordinaten die Anpassung der Young-Laplace-Gleichung vollständig. Das Programm aus Toronto erkennt somit indirekt Defizite der Kantenerkennung, was bei SCA20 nicht der Fall ist. Diese Tatsache lässt sich anhand der in Tabelle 5.1 angegebenen Informationen zudem mit Zahlen belegen. Während für ADSA/ADSA2 die Prozente der insgesamt und der erfolgreich analysierten Bilder stets dicht beieinanderliegen, unterscheiden sich diese Werte für SCA20 immer um mehrere Prozentpunkte. Folglich besteht ein von ADSA/ADSA2 berechneter Datensatz mit hoher Wahrscheinlichkeit die Plausibilitätsprüfung, was auf die vorgelagerte Selektion der erfolgreich analysierbaren Fotos zurückzuführen ist. SCA20 prüft die Eignung eines Bildes hingegen nicht im Vorfeld, weshalb nachträglich mit vielen unbrauchbaren Ergebnissen zu rechnen ist.

Zwar sollte das Hauptaugenmerk bei den Analysealgorithmen der Sessile Drop Methode wie gerade beschrieben auf der Genauigkeit der berechneten Datensätze liegen, die Zeit zur Ergebniserzeugung darf jedoch auch nicht außer Acht gelassen werden. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Computerprogramme ebenfalls grundlegend. Wie in [261] angegeben, benötigt SCA20 für die Analyse einer Serie aus 100 Tropfenbildern auf einem handelsüblichen PC lediglich etwa eine Minute. Die Ursprungsversion von ADSA analysiert eine identische Fotoserie in rund zwei Minuten, während LBADSA für diese Aufgabe 26 Minuten Rechenzeit in Anspruch nimmt. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits angedeutet, wirkte sich die Weiterentwicklung von ADSA negativ auf die Berechnungsgeschwindigkeit aus. Die neue Version belegt den Computerprozessor für rund 15 Minuten, sofern eine Messung mit 100 Tropfenfotos ausgewertet werden soll.

Zusätzlich zur reinen Rechenzeit müssen die notwendigen Aktivitäten des Benutzers in der Zeitplanung der Bildanalyse Berücksichtigung finden. Wie zuvor angedeutet, lässt sich die Ausführung von ADSA2 mittels einer übergeordneten Anwendung vollständig automatisieren, sodass menschliche Tätigkeiten vernachlässigt werden können. Bei SCA20 beansprucht sowohl die Erstellung des AVI-Videos zusätzliche (Anwender-) Zeit, als auch die Überwachung des Analyseablaufs. Benutzereingriffe sind immer wieder erforderlich, um unvorhersehbare Programmabstürze zu beheben. In den meisten Fällen gestattet es die anschließende, geringfügige Modifikation der Berechnungsparameter (zum Beispiel der Substratlinienposition) jedoch, den Prozess ohne ein aufwendiges Verwerfen des entspre-

chenden Tropfenbildes fortzusetzen. Beim Einsatz von LBADSA entfällt der größte Teil der menschlichen Arbeitszeit auf die Initialisierung des Berechnungsvorgangs. Da der Code in einzelnen Fällen nicht gegen die fotografierten Tropfenprofile konvergiert, ist hier ebenfalls eine Überwachung des Programmfortschritts erforderlich. Diese kann sich allerdings auf die ersten Bilder einer Serie beschränken. Wird dabei eine gravierende Abweichung zwischen der berechneten Young-Laplace-Kurve und der Form des Tropfens festgestellt, muss eine manuelle Veränderung der Startbedingungen sowie eine Wiederholung der Analyse stattfinden. Nach Abschluss sämtlicher Berechnungen besteht die Aufgabe des Anwenders schließlich darin, alle Datensätze in die zur Ergebnisverwaltung herangezogene Datenbank einzufügen.

Die notwendige Mitarbeit des Experimentators wird von LBADSA dadurch unterstützt, dass eine kontinuierliche Bildschirmausgabe der bei der iterativen Kurvenanpassung berechenbaren Residuen erfolgt. Im Gegensatz zu den anderen Algorithmen kann somit der Berechnungsfortschritt direkt beobachtet und die Güte der Ergebnisse beurteilt werden. Hierzu kommen der Kontaktwinkel sowie die Kapillarkonstante als Konvergenzkriterien zum Einsatz. Die für ein Tropfenfoto ermittelte Profilkurve wird genau dann als konvergierte Lösung betrachtet, wenn beide Residuen einen Wert von 10^{-6} unterschreiten. Ist dieser Zustand nach 300 Iterationen nicht erreicht, geht der Algorithmus automatisch zum nächsten Bild der Serie über. Dabei wird die zuvor errechnete Lösungskurve unabhängig von der Konvergenz als Startbedingung für das Folgebild verwendet. Der Abbruch nach 300 Kalkulationsschritten ging überwiegend mit unphysikalischen Kontaktwinkeldaten einher.

Trotz dieser Problematik konnte in Zusammenarbeit mit dem Autor der LBADSA-Software nachgewiesen werden, dass sein Code wesentlich robuster auf Rauschen (störende Bildpunkte) und Glättung (unscharfe Konturen) reagiert. Hierzu wurden durch Lösung der Young-Laplace-Gleichung für vorgegebene Tropfenparameter synthetische Bilder erzeugt und ihre Qualität durch künstliche Aufprägung von Rausch- und Glättungseffekten schrittweise verschlechtert. Anschließend erfolgte die Analyse mithilfe aller drei, bis dahin verfügbaren, Algorithmen. Während ADSA und SCA20 beim Auftreten von Bildrauschen direkt versagten und keinerlei Ergebnisse ausgaben, konnte LBADSA selbst in der qualitativ schlechtesten Abbildung noch eine Kurvenanpassung durchführen. Ähnlich stellte sich die Situation bei zunehmend unscharfen Konturen dar. Hier ermöglichten die klassischen Algorithmen aber immerhin noch eine korrekte Oberflächenspannungsberechnung bei nur leicht verschwommenen Tropfenprofilen. SCA20 lieferte zwar kontinuierlich Zahlenwerte, diese wiesen aufgrund einer unzulänglichen Konturerkennung jedoch meistens keinen Bezug zur Realität auf. Die beschriebene Beobachtung steht vollkommen mit der Referenzvermessung von Gold im Einklang, bei der vor dem Einsatz von ADSA2 die meisten sinnvoll erscheinenden Ergebnisse durch LBADSA erzeugt wurden.

Anhand dieser Referenzmessungen lassen sich weitere Eigenschaften des auf aktiven Konturen basierenden Algorithmus erkennen. Unabhängig von der ADSA-Version berechnete der LBADSA-Code kleinere Oberflächenspannungswerte für Gold, wie ein Blick auf Abbildung 4.1 (Seite 70) deutlich macht. Bei der Analyse von Kohleschlacken wird durch das Diagramm 4.12 (Seite 86) hingegen eine umgekehrte Situation dargestellt, hier liegen die von LBADSA ausgegebenen Oberflächenspannungen zum größten Teil über denjenigen von ADSA2. Für dieses Verhalten lassen sich zwei Gründe nennen. Zum einen führen

die großen Scheitelpunktradien von Goldtropfen zusammen mit den ebenfalls sehr großen Kapillarkonstanten von Gold dazu, dass die für LBADSA grundlegende Annahme (3.1) (Seite 48) verletzt wird. Zum anderen überschätzt die durch Stalder implementierte, automatische Substratlinienerkennung häufig die Größe der Probe, weshalb es zu einer fehlerhaften Berechnung des Tropfenvolumens kommt (die Grundlinie wird innerhalb des Substrats erkannt). Da die Ermittlung der Oberflächenspannung aber mithilfe der Ausdrücke (3.3) (Seite 60) und (3.4) (Seite 65) erfolgte, wirkte sich das Volumen direkt auf die Endergebnisse aus. Die Problematik der Substratlinienüberschätzung wurde insbesondere bei Gold offensichtlich und trat bei Schlacketrophen kaum auf. Möglicherweise ist die Missachtung der Gleichung (3.1) für dieses Verhalten ebenfalls verantwortlich.

Die bei Gold beobachtete Abweichung des berechneten Tropfenvolumens vom tatsächlichen Wert kann auch anhand von Abbildung 4.4 (Seite 75) nachvollzogen werden. Zwar liefern die anderen Algorithmen ebenso wie LBADSA zu hohe Dichtedaten im Vergleich zur Literaturreferenz, die Minimierung der Bildenergiefunktion führt jedoch auf die mit den größten Tropfenvolumina einhergehenden, kleinsten Dichten. Zur Verbesserung der Resultate ist es daher denkbar, die aufgrund der Senkung im Substratmaterial eingeführte Volumenkorrektur bei LBADSA zukünftig entfallen zu lassen.

Die unterschiedlichen Herangehensweisen (manuelle Festlegung gegenüber automatischer Erkennung, siehe Abschnitt 3.1.2) bei der Einbeziehung der Tropfengrundlinie in die Bildanalyse wirken sich allerdings auch auf die Vermessung realer Kohleschlacken und synthetischer Modellsysteme aus. Falls sich durch eine Reaktion des Graphits mit der Gasumgebung die vertikale Lage der Substratlinie im Laufe eines Experiments leicht verändert und nicht andauernd durch eine neue Kameraposition kompensiert wird, müsste eigentlich der zugehörige Berechnungsparameter kontinuierlich angepasst werden. Insbesondere bei Messungen unter Druck konnte eine solche Situation beobachtet werden, auf die im Rahmen der automatischen Bildauswertung vorliegend jedoch nicht reagiert wurde. Vielmehr erfolgte die Festsetzung der Linienposition anhand des ersten Bildes einer Serie, sodass mit dem Graphitverbrauch eine geringfügige Unterschätzung des Tropfenvolumens durch ADSA/ADSA2 und SCA20 einhergeht. Zur Vermeidung dieser zusätzlichen Messfehler ließen sich eventuell weitere Kantenerkennungsfunktionen in den Programmen implementieren.

Eine solche Weiterentwicklung könnte gleichzeitig die mögliche Schräglage des Substrats berücksichtigen. Gegenwärtig ließ sich bei keinem der Algorithmen auf eine entsprechende Funktionalität zurückgreifen, obwohl sie sowohl in ADSA/ADSA2 als auch in SCA20 implementiert ist. LBADSA bietet bislang hingegen keine Methode zum Ausgleich der Verdrehung der Tropfenunterlage. Die beiden klassischen Verfahren benötigen für die Korrektur allerdings eine Spiegelung des fotografierten Tropfenprofils im Substratmaterial, was vorliegend bei keinem Experiment gegeben war. Ein solches Spiegelbild ermöglicht auch die automatische Erkennung der Substratlinienposition durch ADSA/ADSA2 sowie SCA20. Gleichzeitig erhöht eine Tropfenreflexion die Genauigkeit der von LBADSA ausgegebenen Ergebnisse. Allein dieser Code ist in der Lage, die im Substrat sichtbare Kontur der Probe in die Oberflächenspannungsberechnung einfließen zu lassen.

Gemeinsamkeiten zwischen sämtlichen Programmen ergaben sich im Hinblick auf verwackelte Tropfenbilder aus Messungen unter erhöhtem Druck. Alle Algorithmen werden durch derartige Anomalien vor Herausforderungen gestellt, die den häufigen Ausschluss einzelner Tropfenbilder zur Folge hatten.

5.2 Sessile Drop und Maximum Bubble Pressure Methode im Vergleich

Da in der vorliegenden Arbeit sowohl die Sessile Drop als auch die Maximum Bubble Pressure Methode zur Messung der Oberflächenspannung von Kohleschlacken erfolgreich Verwendung fand, ist ein bewertender Vergleich beider Vorgehensweisen angebracht. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass Erkenntnisse zum Blasendruckverfahren lediglich in einem Zeitraum von drei Monaten gesammelt wurden. Die Sessile Drop Methode konnte hingegen über eine wesentlich längere Zeitdauer intensiv studiert werden.

Der auffälligste Unterschied zwischen beiden Herangehensweisen liegt in dem Ablauf einer Messung. Wie bereits durch die Abbildungen 2.10 (Seite 26) und 2.11 (Seite 31) angedeutet, handelt es sich bei Sessile Drop um ein kontinuierliches Messverfahren, während mithilfe von Maximum Bubble Pressure ausschließlich diskontinuierlich gemessen werden kann. Im Gegensatz zu einer einzigen Maximaldruckangabe lässt sich folglich aus dem Foto eines sitzenden Tropfens (theoretisch) direkt die Oberflächenspannung der Probe ableiten. Durch die Ermittlung von Blasendrücken in möglichst vielen Eintauchtiefen der Kapillare kommt eine enorme Diskrepanz zustande, was den Zeitaufwand für beide Methoden betrifft.

Dieser Zeitbedarf führt auch dazu, dass sich mit Maximum Bubble Pressure kaum zeitabhängige Stoffgrößenuntersuchungen durchführen lassen. Zwar kann eine zeitliche Veränderung des maximalen Blasendrucks direkt beobachtet werden, aus einer einzigen Eintauchtiefe lässt sich jedoch keine Oberflächenspannung ableiten. Da sowohl für die Erzeugung einzelner Blasen als auch für das Anfahren unterschiedlicher Flüssigkeitstiefen viel Zeit benötigt wird, verlieren sich *kurzfristige* Flüssigkeitseigenschaftsänderungen im Zeitraster des Versuchs. Eine denkbare Abhilfemaßnahme besteht darin, die Vermessung einer Substanz häufig zu wiederholen und dabei stets eine andere Kapillarposition einzustellen. Schließlich ergibt sich das Problem der zeitlichen Korrelation der separat ermittelten Druckverläufe. Erkenntnisse zu zeitabhängigen Effekten lassen sich mithilfe von Maximum Bubble Pressure folglich nur dann gewinnen, wenn diese ohnehin als sehr langsam ablaufend einzustufen sind.

In ähnlicher Weise stellt sich die Generierung temperaturabhängiger Stoffgrößen als problematisch dar. Das Prinzip des maximalen Blasendrucks verlangt lange Haltezeiten bei einer Temperatur, um ausreichend viele Gasblasen in mehreren Eintauchtiefen zu erzeugen. Je nach interessierender Substanz muss daher das Versuchsprogramm auf wenige Messtemperaturen pro Tag limitiert werden. Derartige Beschränkungen kennt die Sessile Drop Methode hingegen nicht. Mit ihr lassen sich sowohl temperatur- als auch zeitveränderliche Eigenschaften relativ problemlos untersuchen. Trennt man wie im vorliegenden Fall die Bildaufnahme von der Bildauswertung, ist das zeitliche Auflösungsvermögen des Verfahrens lediglich durch die Leistungsfähigkeit von Kamera und Framegrabber begrenzt.

Zur besseren Beurteilung des Messaufwands schlüsselt Tabelle 5.2 den Zeitbedarf für die Durchführung eines Sessile Drop Experiments detailliert auf. Dabei wurde eine zwischen 1200 °C und 1300 °C zu Tropfenform aufschmelzende Probe unterstellt. Außerdem wurden lediglich die Labortätigkeiten berücksichtigt, sodass die computergestützte Bildanalyse als zusätzlicher Arbeitsschritt anzusehen ist.

Tabelle 5.2: Zeitbedarf für die Durchführung eines Sessile Drop Experiments

Herstellung der Aschetablette und Ofenvorbereitung:	1,0 h
Ofenaufheizung bis 1200 °C (10 K/min):	2,0 h
Bildaufnahme bis 1500 °C (2 K/min):	2,5 h
Abkühlen des Ofens:	3,0 h
Entnahme des erstarrten Tropfens:	0,5 h
Summe:	9,0 h

Die Tabelle macht die Realisierbarkeit eines Sessile Drop Versuchs (Labortätigkeiten) pro Arbeitstag deutlich. Mit der benutzten Apparatur lässt sich somit wahlweise ein Temperaturintervall von rund 300 K oder eine Zeitperiode von 2,5 Stunden vermessen. Dabei wurde eingeplant, dass der Ofen über Nacht vollständig abkühlt und beim Probenwechsel noch eine Temperatur zwischen 200 °C und 300 °C aufweist. Ebenfalls über Nacht kann ein Großteil der Bildanalysen erfolgen. Liegen allerdings bereits Tropfenfotos eines vorhergehenden Experiments vor, können diese auch parallel zu einem laufenden Laborexperiment ausgewertet werden. Insgesamt ist also ein Zeitbedarf von einem Tag pro Sessile Drop Messung anzusetzen.

Derartig präzise Aussagen zum Messaufwand lassen sich in Bezug auf die Maximum Bubble Pressure Methode nicht treffen. Das teilweise unvorhersehbare Verhalten der Kohleschlacken kann sowohl die Probenvor- als auch die Versuchsnachbereitung deutlich in die Länge ziehen. Sofern bereits eine ausreichende Menge an Schlacke in einem Tiegel vorhanden ist, lässt sich grob mit einem Zeitbedarf von 1,5 Tagen pro zu untersuchender Temperatur kalkulieren. Unabhängig von der für das Ofenheizprogramm sowie die Blasenerzeugung benötigten Zeit stellt die Reinigung der Kapillare nach einer Messung einen nicht zu unterschätzenden Aufwand dar. Soll aus Kostengründen das Material mehrfach Verwendung finden, müssen zunächst durch Polierarbeiten Schlackereste von dem Metall entfernt werden. Anschließend sollte eine erneute, optische Vermessung des Außen- und Innendurchmessers erfolgen. Um das Vorhandensein von Schlackeresten innerhalb des Röhrchens vollständig auszuschließen, bietet sich außerdem eine wiederholte Ermittlung der Oberflächenspannung von Wasser nach jedem Reinigungsvorgang an.

Ebenso beansprucht die Herstellung einer geeigneten Schlackemenge enorm viel Zeit. Während sich für Sessile Drop Messungen die Kohleaschen direkt in Zylinderform pressen und aufschmelzen lassen, muss zur Blasenerzeugung eine vergleichsweise große Probenmenge in mehreren Schritten produziert werden. Hierzu wird möglichst viel Asche in den Versuchstiegel gefüllt und mithilfe eines genau definierten Heizprogramms (siehe unten) in den flüssigen Zustand überführt. Nach dem Abkühlen der Probe kann der Tiegel erneut mit Asche aufgefüllt werden, sodass in mehreren Schmelzzyklen ein Flüssigkeitspegel eingestellt wird, der mindestens der doppelten, maximalen Eintauchtiefe entspricht.

Erschwert wird dieses Vorgehen durch das bereits im Zusammenhang mit Abbildung 4.8 (Seite 79) vorgestellte Verhalten von Kohleschlacken. Hohe Probenpresskräfte führen bei

Sessile Drop Versuchen zu einem unbrauchbaren Tropfenprofil, was auf den Einschluss von Gas unterhalb einer Flüssigkeitsdeckschicht zurückzuführen ist. Eine ähnliche Problematik wurde nach dem Verdichten einer Asche im Maximum Bubble Pressure Tiegel beobachtet. Während des Heizens fand ein regelrechtes Überkochen der Schlacke im Ofen statt, sodass sich diese Maßnahme zur zügigen Herstellung einer großen Probenmasse nicht bewährte. Vielmehr muss die Asche ähnlich wie bei den Presslingen lose in den Behälter eingefüllt werden. Allein diese Herangehensweise ermöglicht das ungestörte Entweichen von in den Substanzen enthaltenen oder sich bildenden Gasspezies.

Zur weiteren Entfernung störender Gaseinschlüsse müssen derartig große Probenvolumina außerdem wiederkehrend zerkleinert, aufgemahlen und erneut geschmolzen werden. Erst dadurch wird eine ausreichende Homogenisierung der zu vermessenden Substanz gewährleistet. Allerdings stellt in diesem Fall das Herauslösen der erstarrten Schlacke aus dem Tiegel eine weitere Herausforderung dar. Gleichzeitig erhöht sich der Zeitbedarf für die Probenvorbereitung enorm. Aus diesen Gründen wurde vorliegend auf eine solche Behandlung der Probensubstanzen verzichtet. Insbesondere bei den zuvor bereits verflüssigten Vergaserschlacken sollte sich der hierdurch entstehende Messfehler allerdings in Grenzen halten.

Eine zusätzliche Reduktion des Probenvorbereitungsaufwands ergab sich gegenwärtig durch die in Sessile Drop Experimenten gewonnenen Informationen. Sowohl die Möglichkeit der optischen Beobachtung des Aufschmelzvorgangs als auch die an der Messwertstreuung erkennbaren Ausgasungen der Schlacken lieferten wichtige Hinweise für die Auswahl der in Japan einzustellenden Ofentemperaturen. Da bei der verwendeten Maximum Bubble Pressure Apparatur keine optische Inspektion der Probe möglich ist, konnte das ungefähre Verhalten der Aschen anhand der in Deutschland aufgezeichneten Fotos vorhergesagt werden. Hierdurch ließ sich im Rahmen des wiederkehrenden Aufschmelzvorgangs ein Punkt unterhalb der Schmelztemperatur zunächst mit hoher Heizrate erreichen. Daraufhin wurde die Ofengeschwindigkeit deutlich reduziert, um das Entweichen von Gasresten zu gewährleisten. Bei dem im Sessile Drop Experiment festgestellten Schmelzpunkt erfolgte dann ein Halten der Temperatur für die Dauer einer Stunde, bevor mit ebenfalls niedriger Heizrate das Flüssigphasengebiet der Probe angefahren wurde. Nach einer erneuten Haltezeit konnte schließlich die Ofentemperatur in definierter Weise gesenkt werden. Im Fall der ST-N-1-Steinkohleasche zog dieses Vorgehen eine vollständige Vermeidung des Aufschäumens der Schlacke nach sich. Allerdings nahm diese Prozedur einen gesamten Arbeitstag in Anspruch, weshalb zur Einstellung eines ausreichenden Flüssigkeitspegels vier Tage benötigt wurden. Dabei erniedrigte die kontinuierliche Steigerung der im Tiegel erstarrten Schlackemasse selbstverständlich die von Tag zu Tag nachfüllbare Aschemenge.

Abgesehen von der Probenvorbereitung können beide Messverfahren theoretisch vollständig automatisiert ablaufen. Als Ergänzung der ohnehin auf Automatisierung ausgelegten Sessile Drop Apparatur samt Bildaufnahmesoftware, müsste hierzu vor allem eine rechnergesteuerte Positionierung des Zoomobjektivs eingerichtet werden. Es ist denkbar die derzeitige Computeranwendung unter Ausnutzung typischer Bildverarbeitungsfunktionen so zu erweitern, dass zum Ausgleich einer Tropfenbewegung ein motorisierter Kamerapositioniertisch entsprechend verfahren wird. Auch ließe sich ein Verlust der Probe mit Mitteln der digitalen Bildverarbeitung erkennen. Durch Abschalten des Hochtemperaturofens könnte der Computer in diesem Fall angemessen reagieren. Ebenso ist die Gas-

versorgung der Anlage durch eine umfangreichere Kommunikation mit der zugehörigen Steuereinheit automatisierbar, wodurch die erforderlichen Eingriffe des Experimentators auf ein Minimum reduziert werden könnten.

Gleiches gilt für den Aufbau einer Maximum Bubble Pressure Messeinrichtung. Sobald beispielsweise ein Schrittmotor zur Bewegung der Kapillare eingesetzt wird, lässt sich dieser durch Erweiterung der entwickelten Versuchssoftware gezielt ansteuern. Nach der Erzeugung einer festgelegten Anzahl an Blasen könnte so automatisch zur nächsten Eintauchtiefe übergegangen werden. Hierdurch ergäbe sich die Möglichkeit, die Apparatur auch über Nacht ohne einen Benutzereingriff zu betreiben. Dies muss wiederum als Maßnahme zur Kompensation des hohen Zeitbedarfs für eine Messung aufgefasst werden.

Sowohl die zu den Automatisierungsmöglichkeiten angestellten Überlegungen als auch die Beschreibungen der Apparaturen in den Kapiteln 3.1.1 und 3.2.1 machen deutlich, dass beim Neuaufbau einer Sessile Drop oder Maximum Bubble Pressure Anlage mit Kostendifferenzen zu rechnen ist. Während in beiden Fällen ein Hochtemperaturofen benötigt wird, verursacht das für Blasendruckversuche notwendige Zusatzequipment sehr wahrscheinlich geringere Ausgaben. Insbesondere kann auf die optischen Bestandteile wie Zoomobjektiv und Kamera verzichtet werden, die vermutlich mit höheren Kosten als ein Druckaufnehmer samt Multimeter verbunden sind. Außerdem wird die Problematik der Installation eines visuellen Zugangs zum Hochtemperaturofen vermieden. Das Maximum Bubble Pressure Verfahren verlangt nicht den Einsatz hochpreisiger Computeralgorithmen zur Berechnung der Oberflächenspannung, sondern kommt mit einfachen mathematischen Operationen aus. Der Verzicht auf Bildverarbeitungsfunktionen führt insgesamt zu weniger umfangreichen und vor allem weniger rechenintensiven Softwarelösungen.

Unabhängig von Kostenüberlegungen ist eine Gemeinsamkeit der Verfahren darin zu sehen, dass sich beide Prinzipien zur Durchführung von Versuchen unter erhöhtem Druck nutzen lassen. Möglicherweise eignet sich der Maximum Bubble Pressure Ansatz für derartige Experimente sogar besser, da nicht mit einer negativen Beeinflussung des Messergebnisses aufgrund von Gasdichtegradienten gerechnet werden muss. Allerdings ist bei der Generierung von Blasen stets ein zusätzliches Material mit der korrosiven Kohleschlacke in Kontakt zu bringen. Im Fall des sitzenden Tropfens spielen lediglich die Eigenschaften des Substrats eine Rolle, während bei Maximum Bubble Pressure sowohl Tiegel als auch Kapillare der zu untersuchenden Substanz standhalten müssen.

Mit Blick auf die verwendeten Materialien zeigt sich ein weiterer Unterschied zwischen beiden Messmethoden. Die schlechte Benetzung des Substrats ist bei Sessile Drop eine zwingende Voraussetzung für die Erzielung präziser Messergebnisse. Genau das gegenteilige Verhalten wird jedoch beim Blasendruckansatz gefordert. Hier soll die Kapillare so gut wie möglich von der Probensubstanz benetzt werden, um eine undefinierte Blasenbildung auf der ringförmigen Querschnittsfläche des Röhrchens zu vermeiden. Nur auf diese Weise lässt sich die für die Messgenauigkeit entscheidende Blasenabmessung mit dem Kapillarinne Durchmesser gleichsetzen. Folglich muss bei der Materialauswahl ein Kompromiss zwischen Benetzungsverhalten und Korrosionsbeständigkeit gefunden werden, der sich vorliegend in der Verwendung eines Molybdänröhrchens sowie eines Graphitsubstrats äußerte.

Selbstverständlich ist auch der Einsatz eines Graphittiegels in Maximum Bubble Pressure Experimenten denkbar. Ebenso wie eine mit Wasserstoff angereicherte Gasatmosphäre

reduziert dieses Material allerdings das in den Schlacken enthaltene Eisenoxid zu elementarem Eisen. Hierdurch ergibt sich die Gefahr einer Legierungsbildung mit Molybdän, was wiederum zu einem kostenintensiven Verschleiß der Kapillaren führt. Aus diesem Grund fanden in Japan weder Kohlenstoffbehälter noch ein Gasstrom mit reduzierenden Eigenschaften Verwendung. Somit schränkt der Blasendruckansatz die Untersuchung von Kohleschlacken tendenziell auf inerte Umgebungen ein. In Sessile Drop Messungen sind hingegen durch den notwendigen Rückgriff auf Graphit reduzierende Bedingungen quasi vorgeschrieben.

Zusätzlich zu solchen qualitativen Überlegungen zeigen die Ausführungen in Kapitel 3.2.2, dass die Beschaffung quantitativer Materialkenngrößen ebenfalls eine Herausforderung bei Anwendung der Maximum Bubble Pressure Methode darstellen kann. Die Nichtverfügbarkeit geeigneter Daten zum Wärmeausdehnungskoeffizienten von Eisen beeinflusst vorliegend die Messgenauigkeit negativ. Auch wenn der entsprechende Fehler sehr klein ausfällt, ergeben sich derartige Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Sessile Drop Methode nicht.

Darüber hinaus ist das aus dem Profil sitzender Tropfen abgeleitete Oberflächenspannungsergebnis als unabhängig von der Flüssigkeitsviskosität anzusehen. Beim Maximum Bubble Pressure Verfahren erschwert hingegen eine hohe Viskosität, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, den Austritt der Blasen aus der Kapillaröffnung, was wiederum die Messresultate verfälschen kann.

Die im Maximum Bubble Pressure Messablauf integrierten, langen Haltezeiten (siehe Abschnitt 3.2.2) können auch als Vorteil gegenüber der Sessile Drop Methode angesehen werden. Durch diesen Zeitpuffer ist der Übergang des Probenmaterials in den Gleichgewichtszustand gewährleistet, welcher aufgrund des kontinuierlichen Aufheizvorgangs im Sessile Drop Versuchsablauf vermutlich nicht erreicht wird.

Schließlich zeichnen sich beide Messmethoden durch charakteristische Quellen für Messfehler aus. Bei Maximum Bubble Pressure Versuchen übt der Kapillarinne Durchmesser einen ausschlaggebenden Einfluss auf die berechnete Oberflächenspannung aus. Ebenso ist die Lage der Flüssigkeitsoberfläche (zur späteren Einstellung der Eintauchtiefe) mit Unsicherheit behaftet. Ein zu schnelles Heranführen der Kapillare an diese Position kann leicht zu einem verfrühten Eintauchen des Röhrchens führen, wodurch die Grenzfläche an einer zu niedrigen Stelle angenommen wird. Ähnlich wie bei der Herausrechnung einer optischen Verzerrung im Zusammenhang mit der Sessile Drop Methode, sind zudem Messungenauigkeiten durch die Kalibrierung des Druckaufnehmers zu erwarten.

Der in Japan verwendete Versuchsaufbau verursachte außerdem Störungen in den aufgezeichneten Druckverläufen, die auf umgebende elektrische Geräte wie Klimaanlage und Kryostat zurückführbar waren. Da sich durch diese Anlagen allerdings charakteristische Veränderungen in den Messdaten ergaben, stellte das manuelle Entfernen falsch detektierter Druckmaxima keine Herausforderung dar. Derartige Ausreißer finden sich beispielsweise in Abbildung 4.50 (Seite 129) bei Zeiten von 340 s und 1870 s. Darüber hinaus schlugen sich die mit einem Öffnen der Labortür verbundenen Druckschwankungen in der Raumluft ebenfalls im Blasendruckverlauf nieder. Solche Beobachtungen traten selbstverständlich nur im Zusammenhang mit der Referenzvermessung von Wasser auf, bei welcher der Probenbehälter nicht durch ein umgebendes, geschlossenes Gefäß vor derartigen Effekten geschützt wurde. Ähnliche Umgebungseinflüsse konnten während der Durchführung von

Sessile Drop Experimenten nicht beobachtet werden.

Zusätzlich zu den in Kapitel 4.1 angeführten Problematiken können jedoch leichte Beläge auf dem Ofenschauglas den Blick auf die Sessile Drop Probe beeinträchtigen. Dieser Zustand trat im Verlauf einzelner Messungen auf, ließ sich aber mit keinem systematischen Effekt in Verbindung bringen. Tropfenbewegungen in horizontaler Richtung haben ebenfalls negative Auswirkungen auf die Bildqualität, sofern sich die Probe sehr stark der Ofenrohrwand nähert. In solchen Fällen wird die Wärmestrahlung im aufgenommenen Foto deutlich sichtbar, womit eine Kontrastreduktion einhergeht. Bewegt sich der Sessile Drop hingegen entlang der Kamerablickachse, ist mit einer (leichten) Verschlechterung der Schärfe zu rechnen, da die Probe die an fokussierte Ebene verlässt. Das Ausmaß dieser Positionsveränderung ist mit der gegenwärtigen Apparatur jedoch nicht quantifizierbar. Ein von Lee et al. [137] vorgeschlagener Versuchsaufbau greift allerdings auf zwei rechtwinklig zueinander angeordnete Kameras zurück, mit denen der sitzende Tropfen aus zwei Richtungen vermessen werden kann. Hierdurch lässt sich zudem die Annahme der Rotationssymmetrie verifizieren.

5.3 Kohleschlacken

Entsprechend der in Kapitel 4.3 vorgestellten Ergebnisse folgt die temperaturabhängige Oberflächenspannung von Kohleschlacken häufig einem typischen Verlauf. Daher ist es naheliegend, diesen Zusammenhang in qualitativer Form näher zu studieren. Abbildung 5.1 zeigt hierzu ein stilisiertes Diagramm, das für Sessile Drop Versuche bei atmosphärischem Druck gilt.

Das Diagramm ist in drei Intervalle unterteilt, in denen jeweils ein charakteristisches Verhalten der Sessile Drops sowie der Messergebnisse beobachtet werden kann. Im ersten Temperaturabschnitt findet das Aufschmelzen der zylinderförmigen Probe statt, wodurch sich eine lang gezogene „Tropfenkontur“ einstellt. Da die aufgezeichneten Fotos bereits einer Analyse unterzogen wurden sobald erste Abrundungserscheinungen am Pressling auftraten, gaben die Computerprogramme für diesen Bereich enorm hohe Oberflächenspannungswerte aus. Die dargestellten Daten sind nicht als realistische Grenzflächenenergien aufzufassen, sondern rühren von einer nicht vollständig aufgeschmolzenen Asche her, mit deren Kontur die Bildanalysealgorithmen nicht angemessen umgehen können.

Ein Indiz für die rein numerische Natur dieser Oberflächenspannungsabhängigkeit kann darin gesehen werden, dass selbst bei der Vermessung von Gold ähnlich negative Gradienten von LBADSA berechnet wurden. Da Gold im Gegensatz zu Kohleaschen jedoch schlagartig eine Tropfenform bei seiner Schmelztemperatur annimmt, kommt eine lang gezogene Probenkontur hier nicht als Ursache infrage. Vielmehr fließt die schrittweise Konvergenz von LBADSA gegen das wahre Tropfenprofil in die Ergebnisse ein (Weitergabe der Rechenergebnisse von Bild zu Bild nach manueller Initialisierung). ADSA/ADSA2 ermittelte für die Ascheproben zwar ebenfalls abnehmende Daten, zeigte dieses Verhalten bei Goldreferenzmessungen jedoch nicht.

Da der Übergang von Intervall I zu II fließend ist und die Ergebnisvollständigkeit auf jeden Fall gewahrt bleiben sollte, ließen sich die unrealistischen Messresultate bislang nicht sinnvoll aus den Darstellungen entfernen. Im Gegensatz zu den niedrigen Temperaturen

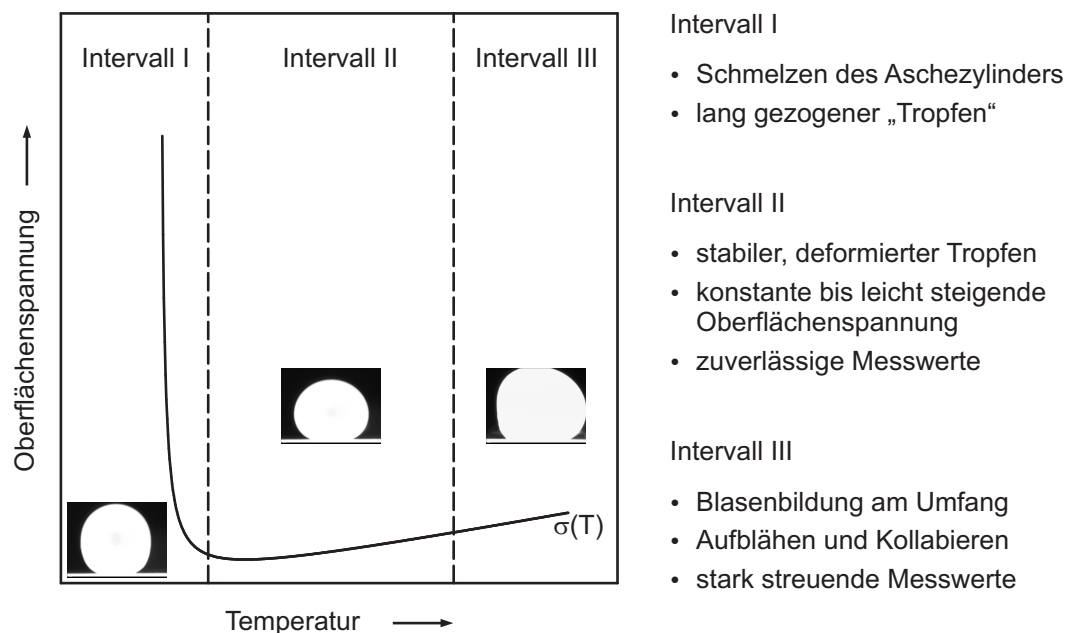


Abbildung 5.1: Oberflächenspannung von Kohleschlacken bei atmosphärischem Druck in stilisierter Form

ist der zweite Abschnitt durch physikalisch sinnvolle Oberflächenspannungswerte gekennzeichnet. Hier stellen sich die für die numerische Auswertung am besten geeigneten, gut deformierten Tropfenprofile ein. Die entsprechenden Messwerte sind durch geringe Unsicherheiten und konstante bis leicht ansteigende Beträge gekennzeichnet. In diesem Intervall unterliegt der sessile Drop keinen Aufbläherscheinungen, sodass die für Auslegungsrechnungen benötigten Daten aus diesem Abschnitt stammen sollten.

Bei weiterer Temperaturerhöhung entstehen schließlich Blasen am Tropfenumfang, die häufig in ein wiederkehrendes Aufblähen und Kollabieren der Proben übergehen. Hieraus resultiert eine starke Messwertstreuung, die eine zuverlässige Weiterverarbeitung der Oberflächenspannungsergebnisse nicht gestattet. Darüber hinaus beeinflusst dieses Intervall den Verlauf der Regressionskurve insofern, dass die Funktion auch im Abschnitt II eine Tendenz zu höheren Werten aufweisen kann. Mit Blick auf die in den Diagrammen 4.12 (Seite 86), 4.26 (Seite 103) sowie 4.28 (Seite 105) dargestellten Einzelmesswerte entspricht eine temperaturunabhängige Oberflächenspannung jedoch möglicherweise eher den Tatsachen.

Erweitert man das vorgestellte Diagramm um den beobachteten Einfluss eines erhöhten Gasdrucks auf die Oberflächenspannung, ergibt sich Abbildung 5.2. Die Darstellung beinhaltet auch die sonstigen, bei Drucksteigerung gewonnenen Erkenntnisse und bezieht sich vornehmlich auf den Übergang zu 5 bar Absolutdruck. Mit Blick auf die Vermessung von Gold (siehe Abbildung 4.2, Seite 72) sollte der bei einem Wechsel von 5 bar auf 10 bar häufig festgestellte Grenzflächenenergieanstieg als Messfehler interpretiert werden. Die Auswirkungen eines zunehmenden Sauerstoffpartialdrucks auf die Kohleschlacken sind somit keine Bestandteile der Abbildung 5.2.

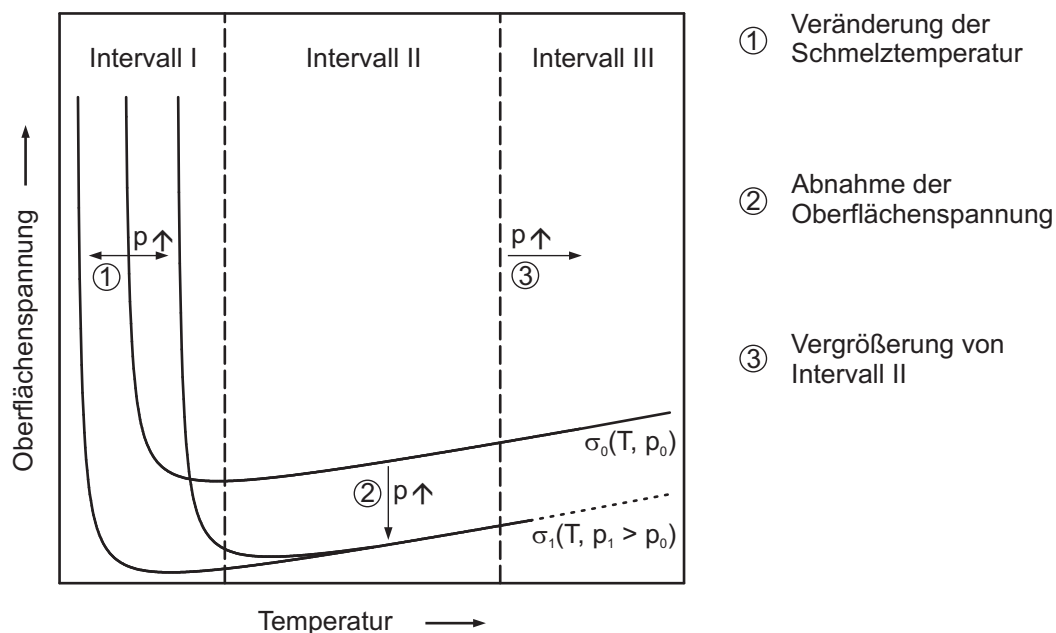


Abbildung 5.2: Oberflächenspannung von Kohleschlacken bei Erhöhung des Gesamtdrucks in stilisierter Form

Vielmehr legen die Ergebnisse aus den Untersuchungen der HKT-Braunkohleasche in vollständigem Ar/H₂ und Ar (siehe Abbildungen 4.35, Seite 113 sowie 4.36, Seite 114) nahe, dass die Oberflächenspannung bei Drucksteigerung (und konstanter Temperatur) einem Grenzwert, der unterhalb der atmosphärischen Grenzflächenenergie liegt, entgegenstrebt. Die druckabhängige Oberflächenspannungsminderung wird nicht überwiegend dem Krafteinfluss der erhöhten Gasdichte auf die Flüssigkeit zugeordnet, sondern resultiert vermutlich aus der Begünstigung chemischer Reaktionen innerhalb der Schlacke (Zunahme des H₂-Partialdrucks bei Gesamtdrucksteigerung). Diese rufen wiederum Zusammensetzungsveränderungen hervor, welche zu niedrigeren Grenzflächenenergien führen.

Der Einfluss des Gasdrucks auf die Oberflächenspannung ist in Abbildung 5.2 durch Vorgang 2 angedeutet. Die Funktion $\sigma_1(T, p_1 > p_0)$ ist bei hohen Temperaturen gestrichelt dargestellt, weil dieser Messbereich mit der gegenwärtigen Apparatur nicht erreicht werden kann. Möglicherweise stören Gasentwicklungen innerhalb der Probe auch unter Druck bei Temperaturen nahe 1500 °C das Tropfenprofil. Es ist jedoch ebenso denkbar, dass das Intervall II aufgrund des erhöhten Drucks vergrößert wird. Eventuell lassen sich die für den Abschnitt III typischen Aufbläherscheinungen bei Drucksteigerung gar nicht mehr beobachten, wodurch der Streubereich der Messwerte gänzlich verschwinden würde. Diese Überlegungen verbergen sich hinter dem in der Abbildung eingezeichneten Vorgang 3.

Vorgang 1 stellt hingegen auf das veränderte Aufschmelzverhalten der Proben ab. In einigen Fällen lässt sich eine Abnahme der Schmelztemperatur bei Drucksteigerung zumindest ungefähr mit der druckabhängigen Diskrepanz zwischen Proben- und gemessener Temperatur erklären (siehe zum Beispiel Abbildung 4.30, Seite 108). Streng

genommen muss hierzu allerdings eine kontinuierliche Reduktion des Schmelzpunkts beobachtbar sein, wobei zusätzlich der Temperaturunterschied zwischen 10 bar und 5 bar etwa ein Drittel desjenigen zwischen 10 bar und 1 bar betragen sollte. Da beide Bedingungen jedoch nicht durchgängig in den Ergebnisdiagrammen erfüllt sind, müssen weitere Effekte für den variierenden Ablauf des Verflüssigungsprozesses verantwortlich gemacht werden. Denkbar ist beispielsweise eine natürliche Schwankung der Probencharakteristika, die wiederum auf die stets vorhandene Heterogenität realer Kohlen zurückführbar ist. Im Rahmen der aktuellen Untersuchungen ließen sich keine klaren Ursachen für die gemachten Beobachtungen finden, sodass Vorgang 1 in Abbildung 5.2 sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Schmelztemperatur zulässt.

Unter Umgebungsdruck traten Schmelzpunktunterschiede beim Wechsel der Tropfenunterlage auf. Alle in Abbildung 4.7 (Seite 78) gezeigten Materialien verschieben die Temperatur der Umwandlung in einen Sessile Drop zu höheren Werten im Vergleich zum üblichen Graphitsubstrat. Dieser Umstand wird der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffs zugeschrieben. Song et al. [256] fanden einen ähnlichen Effekt bei der Auslagerung von Aschen in oxidierender sowie reduzierender Atmosphäre, und machen die Umwandlung des in den Proben enthaltenen Fe_2O_3 zu FeO für die Schmelzpunktniedrigung verantwortlich. Diese Begründung gilt für „leicht reduzierende“ Atmosphären und kann nicht mehr herangezogen werden, sobald die Asche von reinem H_2 umgeben wird. In diesem Fall erfolgt laut den Autoren die Reduktion des Fe_2O_3 bis zum metallischen Eisen, das wiederum für eine erhöhte Aschefließtemperatur, die etwa der vorliegend definierten Schmelztemperatur entspricht, sorgt.

Die angesprochene Wirkung des Substrats ist für die aktuelle Aufgabenstellung durchaus als erwünscht anzusehen, da der Graphit das Ar/H_2 -Gas bei der Nachahmung einer Vergaseratmosphäre unterstützt. Allerdings schränkt das Material auch die Aussagefähigkeit der gemessenen Oberflächenspannungen ein. Die ermittelten Daten geben keinen Aufschluss über eine unabhängige Stoffgröße, sondern sind stets an die speziellen Versuchsbedingungen, welche die Zusammensetzung der Schlacke beeinflussen, gekoppelt. Beispielsweise macht Raask [211–214] den Kohlenstoff für die Bildung sogenannter „Cenosphaeren“ verantwortlich. Mit diesem Begriff beschreibt der Autor diejenigen kleinen (durchsichtigen) Hohlkugeln innerhalb einer erstarrten Schlackeprobe, welche sich aufgrund einer Gasentwicklung im flüssigen Zustand bilden. Die von Raask bei Sessile Drop Experimenten gemachten Fotos dieser Aufbläherscheinungen entsprechen exakt den Aufnahmen in den Abbildungen 4.15 (Seite 91) und 4.18 (Seite 94).

Entsprechend den Untersuchungen von Raask haben die farblosen, glasigen Kügelchen ihren Ursprung in der Bildung von CO sowie CO_2 . Der hierfür benötigte Kohlenstoff wird vom Substrat geliefert, wobei das in der Schlacke enthaltene Eisenoxid eine katalytische Wirkung entfaltet. An der Kontaktstelle zwischen Schlacke und Unterlage bildet sich zunächst Eisenkarbid, das schließlich in die Schlacke diffundiert. Das Fe_3C reduziert wiederum SiO_2 unter Bildung von Kohlenmonoxid. Alternativ schlägt Raask vor, dass der Kohlenstoff sowohl das Eisen- als auch das Siliziumoxid in der Probe direkt reduziert. Er hält diesen Ansatz aufgrund der geringen Löslichkeit von elementarem Kohlenstoff in Schlacken aber für unwahrscheinlich. Ähnlich wie Raask führt Kirsch [124] die von ihm bei der Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens beobachteten Aufbläherscheinungen auf eine Reduktionsreaktion zwischen Kohle (-resten) und SiO_2 unter Entstehung von CO zurück.

Während die Menge an gebildeten Cenospheren bei Aschen mit weniger als fünf Gewichtsprozent Fe_2O_3 zu vernachlässigen ist, entsteht auch in Proben mit einem Fe_2O_3 -Massenanteil größer 20 % keine nennenswerte Anzahl dieser Hohlkugeln. Die zweite Zusammensetzungsbeschränkung begründet Raask mit einer verringerten Viskosität der Schlacke, die bei schneller Gasentwicklung keine stabile Ausbildung von Cenospheren gestattet. Entsprechend diesen Überlegungen zeigte die ST-D-6-Asche mit einem Fe_2O_3 -Massenanteil von 20,4 % ein kontinuierliches Aufblähen und Kollabieren ab etwa 1340 °C (siehe Abbildung 4.26, Seite 103).

Auch in einem weiteren Punkt decken sich die eigenen Beobachtungen mit den Postulaten von Raask. Der Autor schlägt vor, den Druck in einem Vergasungsreaktor auf 5 bar zu erhöhen, um entsprechend seinem Eisenkarbidmechanismus die Entstehung von CO bis zu Temperaturen von 1550 °C zu unterdrücken. Der Effekt einer zusätzlichen Drucksteigerung wird hingegen als gering angesehen. Tatsächlich konnte vorliegend wie in Kapitel 4.3 mehrfach beschrieben ein Rückgang der Blasenbildung unter 5 bar festgestellt werden.

Eine völlig andere Interpretation des Ausgasens der Proben unter Umgebungsdruck berücksichtigt den Herstellungsvorgang der Substanzen. Im Veraschungsprozess eingeschlossene Gasmengen könnten sich bei hoher Temperatur lösen und so das Aufblähen der Sessile Drops verursachen. Gegen diese Vorstellung spricht jedoch, dass insbesondere die Vergaserschlacken S1-1 bis S1-4 zur Ausbildung von Cenospheren neigten (siehe Abbildung 4.18, Seite 94). Da diese Proben aber bereits im Vergasungsreaktor verflüssigt, für eine gewisse Zeitdauer ausgelagert und vermischt wurden, sollten hier keine Gaseinschlüsse mehr vorhanden sein. Der Herstellungsprozess der Kohleaschen muss folglich nicht infrage gestellt werden. Auch ein Aufschmelzen der Substanzen vor der Oberflächenspannungsmessung scheint somit keine Verbesserung der experimentellen Situation zu garantieren.

Möglicherweise schafft eine veränderte Probenvorbereitung aber Abhilfe in Bezug auf die unregelmäßigen Maximum Bubble Pressure Druckverläufe der ST-N-1- und ST-N-2-Aschen. Falls tatsächlich minimale Gaseinschlüsse in den selbst hergestellten Aschen vorliegen, wird deren Entweichen beim Aufschmelzen in einem Tiegel im Vergleich zu einem Pressling erschwert. Das Verhältnis aus freier Probenoberfläche und Probenvolumen ist bei der Herstellung eines Aschezylinders wesentlich günstiger als bei Verwendung eines lediglich an der Oberseite offenen Tiegels. Darüber hinaus ist die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Gasresten in großen Probenvolumina höher als bei den kleinen Sessile Drop Presslingen. Die somit in der Schlacke vielleicht vorhandenen, sich durch Temperaturerhöhung ausdehnenden Gasmengen könnten für Inhomogenitäten sorgen und die Ausbildung einer sauberen Blase an der Kapillaröffnung stören. Gleichermäßen können im Laufe des Versuchs erzeugte Blasen eventuell nicht aus der Probensubstanz entweichen und verschlimmern dadurch die Situation. Hieraus resultiert neben verfälschten Oberflächenspannungsmesswerten vermutlich auch eine fehlerhafte Dichtebestimmung. Als Ursache für dieses Verhalten kommt eine temperaturbedingt zu hohe Viskosität der Flüssigkeit infrage.

Allerdings dürfen diese Gaseinschlüsse nicht mit den bei hohen Temperaturen in Sessile Drop Experimenten beobachteten Ausgasungen verwechselt werden. Die entsprechenden Intervalle wurden bei der Festlegung der in Japan einzustellenden Messtemperaturen bewusst vermieden. Mit Blick auf die gleichmäßigeren, für Vergaserschlacken erzielten Daten muss folglich eine Homogenisierung der Schlacken vor der Blasenerzeugung in Betracht ge-

zogen werden. Dieser Prozess könnte wie bei einem Rotationsviskosimeter durch Verrühren bei hoher Temperatur erfolgen.

Neben diesen prozessbedingten Ursachen für die unterschiedliche Qualität der Resultate, kann die chemische Zusammensetzung der Proben über die Viskosität einen Einfluss auf die mittels Maximum Bubble Pressure gemessene Oberflächenspannung ausüben. Da das Verfahren bei hochviskosen (gasblasenfreien) Flüssigkeiten an seine Grenzen gerät, kann sich das in den Substanzen enthaltene Eisenoxid negativ auf die Messdaten auswirken. Durch die Veraschung der Kohlen an Luft sollte in den Proben ST-N-1 und ST-N-2 vornehmlich Fe_2O_3 vorliegen, während die Vergaserschlacken eventuell einen Großteil an FeO enthalten.

Laut Nowok [172] führt aber gerade das Vorhandensein zweiwertigen Eisens zu einer Viskositätsniedrigung, was sich schließlich positiv auf die Messergebnisse auswirken sollte. Aufgrund der inerten Gasatmosphäre ist außerdem nicht mit einer ausreichend schnellen Umwandlung des Eisenoxids während der Aufschmelzprozedur oder im Verlauf einer Messung zu rechnen. Zwar könnte auch der Eisentiegel zu einer Reduktion des Fe_2O_3 beitragen, die mangelnde Durchmischung der Schlacke limitiert die zugehörigen Effekte jedoch vermutlich auf den für die Blasenenerzeugung nicht relevanten Randbereich des Gefäßes. Somit sind Zusammensetzungsgradienten innerhalb der Schlacke vorstellbar.

Solange in den Vergaserschlacken im Eintauchbereich der Kapillare noch kleine Mengen an Fe_2O_3 vorliegen, kann diese in Kapitel 2.3 als oberflächenaktiv eingestufte Substanz für niedrige Grenzflächenenergiemesswerte sorgen. Gleiches gilt für die Proben ST-N-1 und ST-N-2. Nimmt man an, dass in Sessile Drop Experimenten das Eisen vollständig zu nicht-oberflächenaktivem FeO reduziert wird, erklären sich die gegenüber dem Blasendruckverfahren durchgängig erhöhten Oberflächenspannungsdaten (siehe Abschnitt 4.3). Folglich müssen die Ergebnisunterschiede zwischen japanischen und deutschen Messungen auf die voneinander abweichenden Versuchsbedingungen zurückgeführt werden, wobei dem Eisen eine ausschlaggebende Rolle zugeschrieben wird.

Die Versuchsbedingungen können auch durch den unterschiedlichen, zeitlichen Messablauf Einfluss auf die Resultate nehmen. Das kontinuierliche Aufheizen des Sessile Drop Ofens zieht möglicherweise die Ermittlung einer dynamischen Oberflächenspannung nach sich. Eine unveränderliche Temperatur in der Maximum Bubble Pressure Anlage bringt die Probe hingegen ins Gleichgewicht, wodurch sich statische Grenzflächenenergien bestimmen lassen. Entsprechend den Erfahrungen der japanischen Kollegen sollten diese Effekte aber nicht zu derartig ausgeprägten Diskrepanzen führen, wie sie in den Abbildungen 4.46 (Seite 125) bis 4.49 (Seite 128) dargestellt sind.

Vergleicht man in diesen Diagrammen die experimentellen Daten mit denjenigen aus SciGlass und dem neuronalen Netz, fällt stets eine bessere Übereinstimmung zwischen Maximum Bubble Pressure Resultaten und Rechnungen auf. Diese Tatsache ist dadurch erklärbar, dass im Rechner ebenso wie in den Blasendruckversuchen „inerte Bedingungen“ vorliegen. Die Computersoftware kann die Auswirkungen einer reduzierenden Umgebung nicht berücksichtigen und liefert daher von der Tropfenvermessung abweichende Ergebnisse. Darüber hinaus wurde ein Großteil der Eingangsdaten (SciGlass) sehr wahrscheinlich in inerten Atmosphären ermittelt, um die Messung einer unabhängigen Stoffgröße sicherzustellen.

Dennoch dürfen die aus Sessile Drop Versuchen stammenden Oberflächenspannungen

nicht als unrealistisch interpretiert werden. Die in Kapitel 2.3 für Kohleschlacken aufgeführten und zum Teil ebenfalls unter reduzierenden Bedingungen ermittelten Literaturdaten passen sehr gut zur Größenordnung der aktuellen Ergebnisse. Insbesondere ist eine mit der Temperatur ansteigende Oberflächenspannung in Bezug auf Silikatschmelzen kein unbekanntes Phänomen. Allerdings widerspricht diese Beobachtung der klassischen, von Eötvös formulierten, linearen Abnahme der Grenzflächenenergie einer Flüssigkeit mit der Temperatur (siehe hierzu [27]).

Beispielsweise weist der Slag Atlas [278] für reines SiO_2 eine mit der Temperatur steigende Oberflächenspannung aus. Da es sich hierbei um eine der Hauptkomponenten von Kohleaschen handelt, kann eine Grenzflächenenergiezunahme nicht unbedingt mit Messfehlern oder einer verzerrten Regressionsfunktion in Verbindung gebracht werden. Berücksichtigt man außerdem stellvertretend für viele weitere Fälle die Einzelmesswerte im Diagramm 4.33 (Seite 111), zeigen sich positive Gradienten auch unabhängig von der Ausgleichskurve.

Ebenso fanden Nowok et al. [175,177] eine mit steigender Temperatur zunehmende Oberflächenspannung bei der Untersuchung amerikanischer Kohleaschen. Die Autoren ermittelten jedoch nur wenige Messpunkte in großen Temperaturabständen und griffen teilweise auf lineare Ausgleichsfunktionen zur Repräsentation ihrer Ergebnisse zurück. Auffällig ist dabei, dass die Linienverläufe jeweils einen Knick aufweisen, der dem Übergang von Intervall I zu II in den Abbildungen 5.1 und 5.2 entsprechen könnte. Die Veröffentlichungen geben für niedrige Temperaturen allerdings positive Oberflächenspannungsgradienten an, was auf einen Aufschmelzvorgang der untersuchten Aschen nach Abbildung 4.24 (Seite 101) schließen lässt. Auch der von den Autoren bearbeitete Temperaturbereich deckt sich mit den Experimenten dieser Arbeit. Als Begründung für die Zunahme der Grenzflächenenergie vermuten die Forscher eine fortschreitende Depolymerisation der oberflächennahen Schichten sowie eine Erhöhung der Oberflächenentropie durch die Verflüchtigung einiger Schlackekomponenten. Im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen stellten Nowok et al. eine Verringerung der Oberflächenspannung bei Auslagerung der Ascheproben in reduzierenden Umgebungen fest. Eine zweifelsfreie Erklärung dieses Umstands gelingt den Autoren jedoch nicht.

Um Messergebnisse aus Publikationen wie den zuvor genannten mit den eigenen Daten eindeutig vergleichen zu können, müssen die in den Abbildungen 5.1 und 5.2 eingezeichneten Intervallgrenzen klar definiert werden. Bislang gelang diese Unterteilung nicht, da weder die einsetzende Gasentwicklung innerhalb der Schlacke noch der Abschluss des Aufschmelzvorgangs objektiv zu identifizieren sind. Sollen jedoch Abhängigkeiten wie diejenige der Oberflächenspannung vom Druck bei fester Temperatur detaillierter studiert werden, sind Regeln für die Intervallgrenzen zwingend erforderlich. Ebenso lassen sich Zusammensetzungseinflüsse nur klar herausarbeiten, sofern die zuverlässigsten, gemessenen Daten miteinander verglichen werden. Denkbar ist beispielsweise eine Gegenüberstellung von mittleren Oberflächenspannungen aus Intervall II. Bei den im Grundlagenkapitel 2.3 angegebenen Literaturmesswerten ist zudem unklar, aus welchem Temperaturbereich sie stammen. Möglicherweise sahen sich die Autoren ebenfalls mit Aufbläherscheinungen konfrontiert oder werteten Fotos des noch nicht abgeschlossenen Aufschmelzvorgangs aus. Beispielsweise berichten Mills und Rhine [156] ohne Nennung näherer Details von einer das Tropfenprofil störenden CO-Entwicklung.

Eine andere Möglichkeit, sich mit den Messergebnissen auseinanderzusetzen, ist durch Abbildung 5.3 gegeben. In Anlehnung an das Diagramm 2.5 (Seite 18) sind hier *alle* erlangten Messwerte in Form eines Histogramms aufgetragen. Dabei wurde weder auf die Unterscheidung der drei vorgestellten Temperaturintervalle noch den Probenraumdruck Rücksicht genommen.

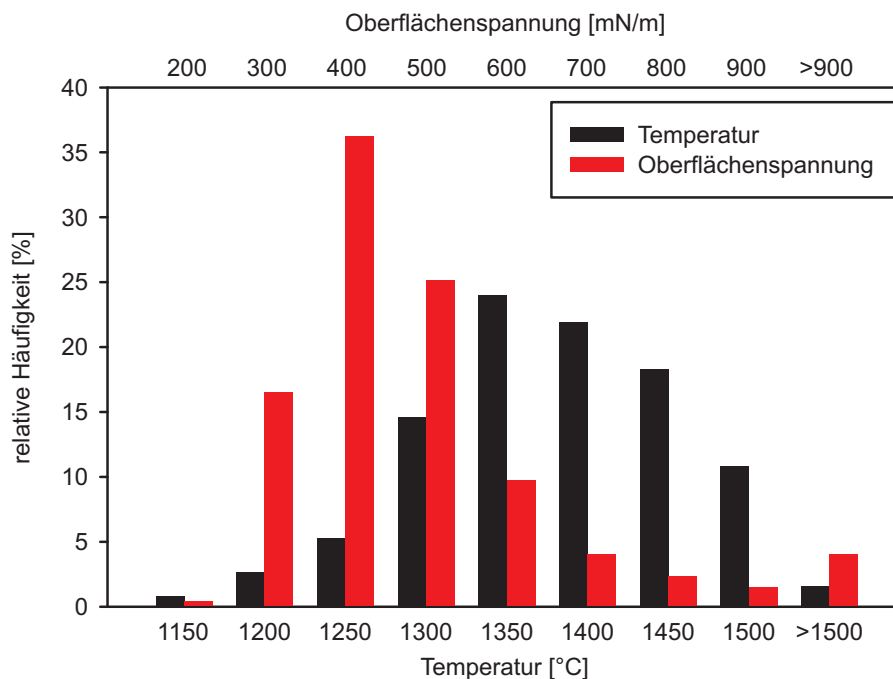


Abbildung 5.3: Verteilung der für reale Systeme ermittelten Oberflächenspannungen sowie der zugehörigen Messtemperaturen

Die Daten entstammen den in Anhang A.3 aufgeführten Vermessungen realer Kohleschlacken und beziehen sich ausschließlich auf diejenigen Ausgabewerte des ADSA2-Algorithmus, welche die Plausibilitätsprüfung bestanden. Eine Mittelwertbildung über die vier Bildserien fand nicht statt, sodass insgesamt rund 10.000 Datensätze in die Darstellung eingeflossen sind.

Offensichtlich zeichnen sich Kohleschlacken überwiegend durch Oberflächenspannungen von 200 mN/m bis 500 mN/m aus. Der Datenmittelwert errechnet sich zu 439 mN/m, wobei der Großteil dieser Messwerte für Temperaturen zwischen 1300 °C und 1450 °C bestimmt wurde. Hier liegt der Durchschnitt bei 1356 °C. Die kontinuierliche Verkleinerung der Temperaturbalken ab 1350 °C lässt sich mit den beschriebenen Aufbläherscheinungen der Sessile Drops begründen. Diese sorgen dafür, dass mit steigender Temperatur zunehmend weniger Fotos durch die Algorithmen analysiert werden können oder deren Ausgabewerte die Plausibilitätsprüfung nicht bestehen. Die Vergrößerung des Oberflächenspannungsbalkens für Werte über 900 mN/m ist auf eine im Rahmen der eingeführten Filterkriterien maximal zulässige Grenzflächenenergie von 1500 mN/m zurückzuführen. Hierdurch fasst der äußerst rechte Balken sämtliche, beinahe unphysikalischen Messwerte zusammen.

Der angegebene Oberflächenspannungsbereich deckt sich exakt mit den aus SciGlass entnommenen Daten, wodurch die Ähnlichkeit zwischen Glasschmelzen und Kohleschlacken zum Ausdruck kommt. Die mittlere Grenzflächenenergie liegt bei Schlacken um rund 40 mN/m höher. Ein Vergleich der Messtemperaturen beider Substanzkategorien kann nicht direkt durchgeführt werden, da die Glaseigenschaftsdatenbank auch Informationen für Temperaturen jenseits von 2000 °C liefert. Hierdurch löst das Histogramm 2.5 (Seite 18) die aus der Literatur entnommenen Versuchstemperaturen nicht detailliert genug auf.

5.4 Synthetische Systeme

In Analogie zu dem im vorhergehenden Kapitel gezeigten Histogramm gibt Abbildung 5.4 die für synthetische Systeme ermittelten Messdaten wieder. Die Darstellung bezieht sich auf die in Anhang A.3 aufgelisteten Vermessungen von Modellschmelzen und beinhaltet wiederum nur Rechenergebnisse des ADSA2-Programms. Wegen der im Vergleich zu realen Kohleschlacken wesentlich kleineren Anzahl durchgeführter Experimente, wurden bei der Ableitung der relativen Häufigkeiten lediglich rund 1.500 Datensätze berücksichtigt.

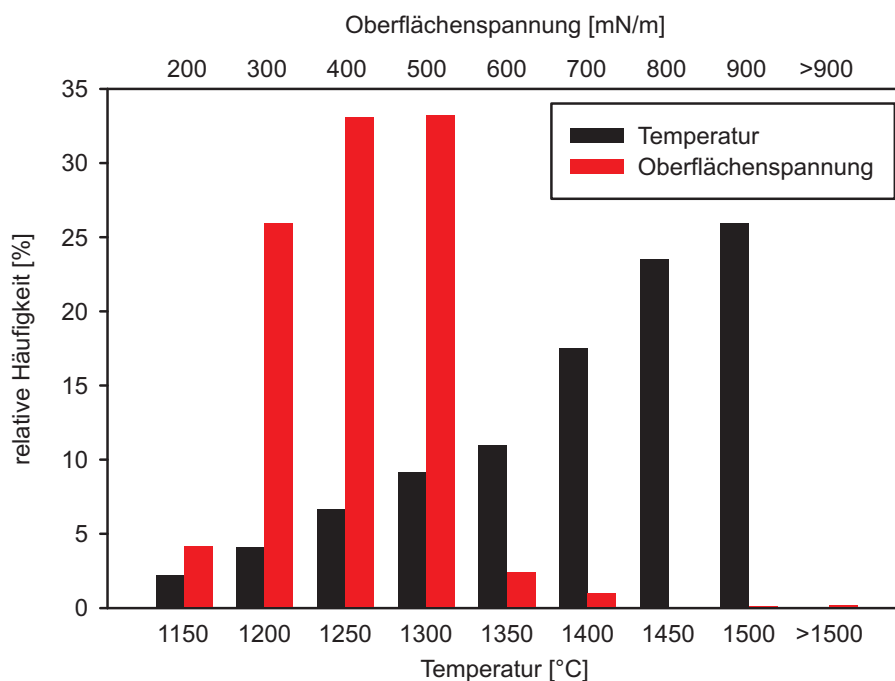


Abbildung 5.4: Verteilung der für synthetische Systeme ermittelten Oberflächenspannungen sowie der zugehörigen Messtemperaturen

In völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Kohleschlacken und mit den Daten aus SciGlass liegen die Oberflächenspannungen der untersuchten Modellsysteme zwischen 200 mN/m und 500 mN/m. Hieraus leitet sich ein Mittelwert von 352 mN/m ab, der rund

50 mN/m unter demjenigen für die recherchierten Literaturmesswerte liegt. Im Gegensatz zur Abbildung 5.3 steigen die relativen Häufigkeiten der Messtemperaturen synthetischer Systeme kontinuierlich an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Tropfenprofile der Modellschlacken mit steigender Temperatur zunehmend gleichmäßiger werden und sich erst dann ein präzises Oberflächenspannungsergebnis daraus ableiten lässt. Hierfür ist wiederum die Abreaktion der zur Präparation verwendeten Karbonate verantwortlich. Außerdem gehen die synthetischen Substanzen zum Teil bei vergleichsweise hohen Temperaturen in den flüssigen Zustand über. Mit Blick auf die drei größten Temperaturbalken in Abbildung 5.4 wurden überwiegend zwischen 1350 °C und 1500 °C Messwerte erzielt. Der zugehörige Durchschnittswert kann zu 1376 °C berechnet werden.

Die Berücksichtigung der Ofenmaximaltemperatur bei der Angabe dieses Temperaturintervalls stellt einen Unterschied zu den Kohleschlacken dar und ist ein Indiz dafür, dass die synthetischen Systeme gegen Ende des Messbereichs *nicht* zur Gasentwicklung neigen. Durch Aufbläherscheinungen gestörte Tropfenprofile ließen sich folglich nach Abreaktion der Karbonate nicht mehr beobachten. Ebenso wenig trat ein Abdampfen der Tropfen im Bereich der Substratlinie auf. Belegt werden diese Feststellungen durch das Ausbleiben nennenswerter Oberflächenspannungsbalken für Werte oberhalb von 500 mN/m. Derartig hohe Grenzflächenenergien gehen häufig mit streuenden Messwerten aufgrund einer Gasbildung im Inneren der Probe einher. Das in den Abbildungen 5.1 (Seite 153) und 5.2 (Seite 154) eingetragene Intervall III existiert bei den untersuchten Modellsystemen folglich nicht.

Da keinem synthetischen System Eisen zugemischt wurde, lässt sich das Ausbleiben von Aufbläherscheinungen als Beleg für die Richtigkeit der von Raask angestellten Vermutungen interpretieren (siehe Abschnitt 5.3). Es fehlt somit der entscheidende Katalysator zur Reduktion des in den Modellschlacken enthaltenen SiO_2 . Hierdurch kommt erneut die große Bedeutung des Eisenoxids für die Stoffeigenschaften von Schlacken zum Ausdruck. Dem Fehlen von Fe_2O_3 muss außerdem die positive Tatsache zugeschrieben werden, dass die für Modellsysteme gemessenen Oberflächenspannungen als unabhängige Stoffgröße betrachtet werden können. Im Gegensatz zu den Kohleschlacken wird keine Reaktion der Gasumgebung oder der Graphitunterlage mit den Komponenten der synthetischen Substanzen erwartet.

Betrachtet man jedoch die Tabelle 4.1 (Seite 131) zu den rechnerischen und experimentellen Massenverlusten der Modellsysteme, fallen insbesondere bei den mit Karbonaten präparierten Zusammensetzungen Ungereimtheiten auf. Zum Teil überschreitet der im Versuch gefundene Massenverlust den rechnerischen Wert um ein Vielfaches. Bei den ohne Na_2CO_3 und K_2CO_3 hergestellten Proben verbleibt die beobachtete Gewichtsreduktion im Rahmen des experimentellen Fehlers und kann auf die Handhabung der Presslinge zurückgeführt werden. Folglich muss für die Mischungen aus den ersten und den letzten beiden Gruppen der Tabelle 4.1 doch mit einer Interaktion zwischen Probe und Umgebung gerechnet werden. Aufgrund des zu hohen Massenverlusts ist eine Abweichung der tatsächlichen Glaskomposition von der gewünschten sehr wahrscheinlich. Die zugehörigen Oberflächenspannungsergebnisse sind dementsprechend mit einer hohen Unsicherheit in Bezug auf die Zusammensetzung behaftet.

Zur Aufklärung dieses Phänomens wurde die Syn2-Probe mehrfach unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Durch Aufschmelzen des Presslings auf einer Platin-Gold-

Unterlage konnte zunächst Graphit als Ursache für den übermäßigen Massenverlust ausgeschlossen werden. Ebenso wenig kann die Gasatmosphäre für das Verhalten verantwortlich gemacht werden, da auch eine Verflüssigung auf der Metallunterlage in Luft zu einer Gewichtsreduktion von etwa 15 % führte. Ein vorzeitiges Beenden der Tropfenuntersuchung bei 1250 °C ließ aber darauf schließen, dass die für den Fehler ausschlaggebende Probenmasse erst jenseits dieser Temperatur verloren geht. Nach dem entsprechenden Experiment konnte ein Gewichtsunterschied von 10,5 % festgestellt werden, der im Rahmen der üblichen Ungenauigkeit dem rechnerischen Wert entspricht. Aufgrund der Entstehung eines vollständig sauberen Tropfenprofils bei etwa 1200 °C (bei niedrigeren Temperaturen zeigten sich durch die CO₂-Bildung Ausbeulungen am Probenumfang), muss die Abreaktion der Karbonate beim frühzeitigen Versuchsabbruch bereits abgeschlossen gewesen sein. Der offensichtliche Beginn der Reaktionen im Pressling lag stets bei etwa 850 °C. Somit kommt die Nutzung dieser Hilfsstoffe nicht unbedingt als Ursache für den übermäßigen Massenverlust in Betracht.

Ebenso wenig beeinflusst die zwischen 1200 °C und 1500 °C gewählte Heizrate das Messergebnis positiv oder negativ. Sowohl bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K/min als auch bei 4 K/min konnten zu hohe Massenverluste nachgewiesen werden. Gleiches gilt für die vollständige Unterbrechung des Gasflusses im Probenraum. Nach der Einstellung einer definierten Ar/H₂-Atmosphäre wurde bei einem entsprechenden Versuch die Gaszufuhr gestoppt, um einen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auszuschließen.

Im Gegensatz zu den Sessile Drop Aufschmelzexperimenten lieferte die Untersuchung der Syn2-Probe mittels Differenzial-Thermoanalyse stets den erwarteten Massenverlust. In der entsprechenden Apparatur wurde die Substanz zudem bis 1600 °C aufgeheizt und sowohl einer Ar/H₂-Atmosphäre als auch reiner Luft ausgesetzt. Allerdings kam ein lediglich an der Oberseite offener Platintiegel als Probengefäß zum Einsatz. Verglichen mit dem Sessile Drop Versuchsaufbau war hierdurch eine wesentlich geringere Fläche der synthetischen Schlacke mit dem umgebenden Gas in Kontakt. Schlussfolgernd müssen somit kinetische Effekte (Transportvorgänge), welche durch eine vergrößerte Austauschfläche stärker zum Tragen kommen, als ursächlich für den Materialverlust angesehen werden.

Die Analyse des Syn2-Tropfens aus Messung 124 (siehe Abbildung 4.52, Seite 132) mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie ließ außerdem eine im Laufe des Experiments zustande gekommene Abreicherung an Alkalien erkennen. Die Zusammensetzung des erstarrten Tropfens entsprach tatsächlich nicht den gewünschten Werten. Es scheint damit bei hohen Temperaturen eine flächenabhängige Abdampfung von Alkalispezies aufzutreten, die zu den unverhältnismäßigen Gewichtsreduktionen führt. Weitere Details zu den Zusammenhängen sind bislang jedoch nicht bekannt.

Während somit die K₂O und Na₂O enthaltenden Modellsysteme durch hohe Unsicherheiten ihrer Oberflächenspannungsmesswerte gekennzeichnet sind, zeigt die Abbildung 4.56 (Seite 136) für die Substanzen Syn5 bis Syn9 sehr gut übereinstimmende Resultate. Dieser Umstand lässt auf eine hohe Genauigkeit der Daten schließen. Allerdings ist mit Blick auf die vorgestellte Messunsicherheit der aktuellen Sessile Drop Apparatur fraglich, ob die im vergrößerten Diagrammausschnitt gezeigten Oberflächenspannungsunterschiede tatsächlich aufgelöst werden können. Selbst die maximale, zwischen Syn5 und Syn9 bei 1500 °C auftretende Differenz stellt (bezogen auf den unteren Messwert) nur eine prozentuale Abweichung von 3,5 % dar. Dieser Wert liegt aber gerade in der für die

Messungenauigkeit typischen Größenordnung.

Betrachtet man die gemessenen Zahlenwerte dennoch als korrekt und berücksichtigt außerdem die für Syn14/Syn15 sowie Syn21/Syn22 (siehe Diagramme 4.59, Seite 138 und 4.60, Seite 139) gezeigten Oberflächenspannungen, lässt sich eine eindeutige Aussage in Bezug auf die Grenzflächenenergiwirkung von Alkalispezies treffen. Sofern es sich um das Erdalkalioxid CaO handelt, steigt die Oberflächenspannung durch Erhöhung des entsprechenden Zusammensetzungsanteils. Bei Zugabe von mehr Alkalioxiden (K_2O) verringert sich hingegen die zur Flächenvergrößerung erforderliche Energie. Diese Interpretation gilt in Anlehnung an die durchgeführten Experimente jedoch nur, sofern es sich um ein quaternäres System mit den übrigen Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 und MgO handelt. Alternativ zu dieser Überlegung kann die Oberflächenspannungswirkung von Magnesiumoxid als abhängig davon angesehen werden, ob diese Komponente zusammen mit einem weiteren Erdalkalimetall oder einem Alkalimetall auftritt.

Sind im Gegensatz dazu keine Erdalkaliverbindungen im quaternären System vorhanden, lässt sich keine klare Aussage über das Verhalten der Oberflächenspannung machen. Die zugehörigen Messwerte resultieren in äußerst unregelmäßigen Abhängigkeiten. Auch wenn die für die Systeme Syn1 bis Syn4 gefundenen Regressionsfunktionen in ihren ungleichmäßigen Verläufen denjenigen der ausländischen Steinkohleaschen und der deutschen Braunkohleaschen ähneln, kann anhand der Zusammensetzungstabelle 3.2 (Seite 62) keine eindeutige Parallele zwischen den Substanzen gezogen werden. Lediglich für die aus dem Ausland stammenden Steinkohleschlacken ist ein gegenüber den deutschen Steinkohleproben leicht erhöhter Na_2O -Anteil feststellbar. Mit Blick auf das durchaus typische Verhalten der ST-N-2-Substanz (siehe Abbildung 4.14, Seite 90) kann dieser jedoch nicht ausschließlich für die Anomalien verantwortlich gemacht werden. Ebenso wenig ergibt sich eine klare Tendenz in Bezug auf den K_2O -Gehalt der Aschen.

Unbeeindruckt von dieser Problematik berechnet SciGlass hingegen mit der Temperatur abnehmende Oberflächenspannungen. Die von der Software ausgegebenen Werte folgen stets dem von Eötvös vorgeschlagenen, linearen Trend und sind durch keinerlei Anomalien gekennzeichnet. Insbesondere weisen sie nicht auf den sowohl bei Kohleschlacken als auch bei Modellsystemen gefundenen Anstieg der Grenzflächenenergie mit der Temperatur hin. Aufgrund der häufigen Beobachtung dieses Phänomens sind die Computerergebnisse in diesem Punkt infrage zu stellen.

Auffällig ist außerdem, dass die vom Priven-Modell vorhergesagten Oberflächenspannungen keinen Aufschmelzbereich der Zusammensetzungen erkennen lassen. Da die negativen Gradienten im Intervall I der Abbildungen 5.1 (Seite 153) und 5.2 (Seite 154) aber auch bei den Untersuchungen der Modellsysteme auftraten, sind diese als typisch für den Verflüssigungsprozess glasartiger Schmelzen anzusehen. Die starke Verringerung der Oberflächenspannung in dem entsprechenden Temperaturbereich ist somit nicht auf reale Kohleschlacken begrenzt. Unabhängig von der aufgeschmolzenen Substanz müssen die zugehörigen Messwerte jedoch immer als unphysikalisch hoch eingestuft werden, was möglicherweise den Grund für die fehlende Prognose durch SciGlass darstellt.

6 Ausblick

Zur Erlangung eines noch detaillierteren Verständnisses der Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen müssen in Zukunft weitere Experimente an synthetischen Modellsystemen durchgeführt werden. Dabei sind sowohl die Komponentenanzahl zu erhöhen als auch ausschlaggebende Komponenten wie Fe_2O_3 den Zusammensetzungen hinzuzufügen. Gleichzeitig kann eine entsprechende Ausweitung der Literaturrecherche dazu beitragen, Prognoseverfahren wie neuronale Netze mit einer größeren Datenbasis zu versehen und so die Vorhersagegenauigkeit zu verbessern. Die Möglichkeiten der Stoffwertdatenbank SciGlass sind in diesem Zusammenhang als noch nicht ausgeschöpft zu betrachten.

Darüber hinaus ist es denkbar, Modellsysteme zukünftig unter erhöhten Drücken zu vermessen. Derartige Experimente zeigen möglicherweise diejenigen Schlackekomponenten auf, welche hauptsächlich für die beobachtete Abnahme der Oberflächenspannung bei Drucksteigerung verantwortlich sind. Allerdings sollte vor diesen Experimenten über eine Modifikation des Druckofens nachgedacht werden, um einen Einfluss von Restsauerstoff im Probenraum auf die Messwerte auszuschließen. Solche Maßnahmen erfordern sehr wahrscheinlich Veränderungen am eingesetzten Druckbehälter, die wiederum eine Wiederholung der Druckprüfung notwendig machen. Gold kann anschließend erneut zur Bestimmung der Messgenauigkeit herangezogen werden und dabei Aufschluss über die tatsächliche Sauerstofffreiheit der Probenumgebung liefern.

Eine weitere Erhöhung der Messgenauigkeit ist vermutlich durch den Rückgriff auf Probentiegel anstatt eines flachen Substrats erzielbar. Derartige Gefäße werden sowohl im Slag Atlas [278] als auch von Tanaka et al. [267] beschrieben und als für die Sessile Drop Methode geeignet empfohlen. Eine spezielle Tiegelgeometrie sorgt dabei für die Erzeugung sogenannter „Constrained Sessile Drops“, die sich aufgrund ihres großen, deformierten Profils noch besser für eine Oberflächenspannungsermittlung eignen. Die bei der Anpassung der Young-Laplace-Gleichung auftretende Schwierigkeit einer starken Variation der Grenzflächenenergiemesswerte bei einer nur leichten Tropfenkonturveränderung wird hierdurch minimiert.

Abbildung 6.1 zeigt in diesem Zusammenhang die Abmessungen des vorgeschlagenen Tiegels sowie Fotos eines darin erzeugten Goldtropfens. Für diesen Vorversuch wurde das Probengefäß aus Graphit gefertigt, der Einsatz geeigneter Keramiken ist aber ebenfalls denkbar. Eine Herausforderung bei Verwendung dieser Geometrie besteht darin, die notwendige Schlackemenge im Vorfeld des Experiments abzuschätzen. Aufgrund der bisher beobachteten Schwindung der Aschetabletten muss eventuell sowohl der Tiegel mit der Probensubstanz gefüllt als auch ein Pressling auf die glatt gestrichene Fläche gesetzt werden. Möglicherweise lassen sich hierbei die in den vergangenen Messungen festgestellten Massenverluste zur Vorhersage der erforderlichen Probenmasse ausnutzen. Darüber hinaus muss stets der Tiegelrauminhalt bei der Datenauswertung zusätzlich berücksichtigt

werden. Die Algorithmen ermitteln lediglich das Tropfenvolumen, die eingewogene Masse bezieht sich aber auch auf das im Gefäß befindliche Probenvolumen.

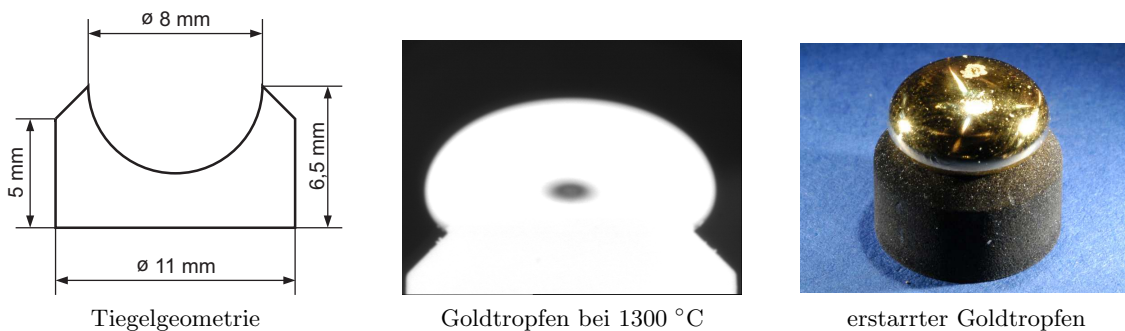


Abbildung 6.1: Gold als Constrained Sessile Drop

Ebenfalls mithilfe von Gold wurden bereits zeitabhängige Oberflächenspannungsmessungen bei konstanter Temperatur erfolgreich durchgeführt. Dazu erfolgte eine entsprechende Erweiterung der bisherigen Messsoftware. Die bei Temperaturen von 1100 °C und 1200 °C in einem Zeitraum von jeweils 30 Minuten ermittelten Grenzflächenenergien sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Das Diagramm zeigt lediglich die von ADSA2 berechneten Ergebnisse, welche für in Intervallen von 15 Sekunden aufgezeichnete Tropfenbilder gelten.

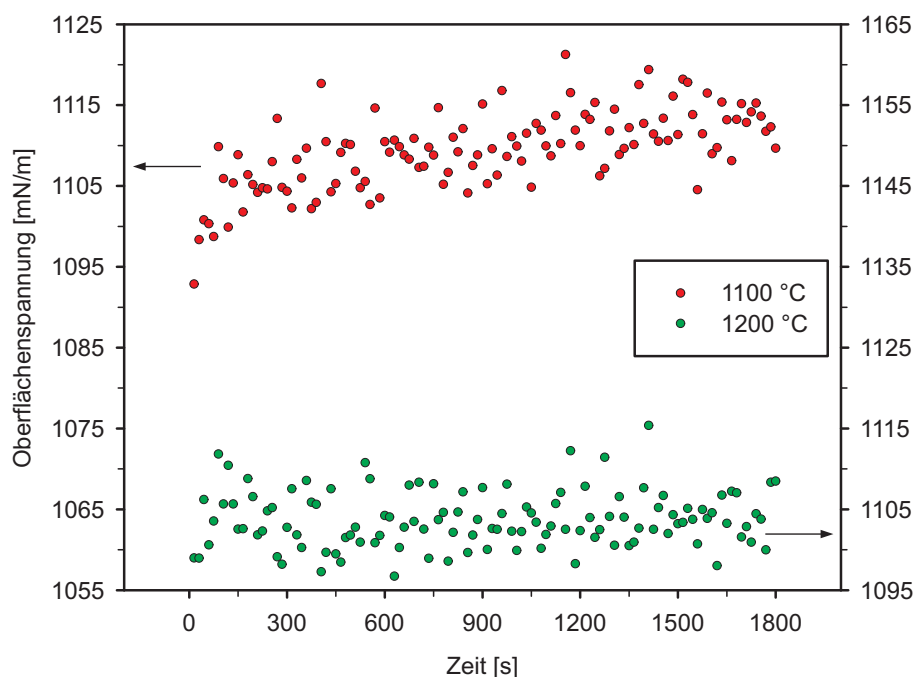


Abbildung 6.2: Zeitabhängige Oberflächenspannung von Gold auf Graphit in Ar/H₂ bei 1 bar

Mit Blick auf die verwendeten Diagrammskalen ist eine im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Oberflächenspannung bei 1200 °C zu erkennen. Dieses Ergebnis steht im vollen Einklang mit den Erwartungen an ein flüssiges Reinmetall. Für 1100 °C deuten die Messergebnisse hingegen auf einen leicht positiven Gradienten hin. Dieser kann aus Messungenauigkeiten resultieren oder tatsächlich auf ein zeitabhängiges Verhalten bei dieser Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunkts (hochviskoses Fließen) hindeuten.

In Zukunft muss untersucht werden, ob eine derartige Zeit(in)varianz auch auf die Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen zutrifft. Hierdurch wird sich die bislang in allen Versuchen eingestellte Ofenheizrate von 2 K/min bezüglich der Erreichung statischer Bedingungen beurteilen lassen.

Darüber hinaus werden zeitabhängige Messungen einen besseren Vergleich zwischen den Ergebnissen aus Sessile Drop und Maximum Bubble Pressure Versuchen gestatten. Insbesondere ist zu klären, inwieweit der enorme Zeitbedarf für Blasendruckversuche die Resultate durch eine allmähliche Veränderung der Schlackezusammensetzung möglicherweise verfälscht oder gerade den tatsächlichen Bedingungen in einem Vergasungsreaktor näher bringt. Anschließend kann darüber entschieden werden, die Maximum Bubble Pressure Methode erneut zur Untersuchung von Kohleschlacken einzusetzen. Ebenso können Oberflächenspannungsmessungen mithilfe der Sessile Drop Methode bei sinkender Temperatur realisiert werden, um die Reproduzierbarkeit der bisherigen Ergebnisse zu verifizieren.

Im Gegensatz dazu sollte der Ofenauslegungsdruck von 20 bar in Zukunft nicht ausgenutzt werden. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass die druckabhängige Oberflächenspannungsreduktion vermutlich einem Grenzwert entgegenstrebt, der schon bei 10 bar annähernd erreicht zu sein scheint. Außerdem wird die Zunahme der Bildstörungen bei 20 bar die Messgenauigkeit drastisch reduzieren, wodurch die dann erzielten Resultate stark infrage zu stellen sind.

In Bezug auf die Bildanalysealgorithmen ist für zukünftige Experimente eine Verwendung des SCA20-Programms von DataPhysics nicht zu empfehlen. Vielmehr sollten die Tropfenfotos ausschließlich mit ADSA2 und LBADSA ausgewertet werden. Aufgrund der Verfügbarkeit des LBADSA-Quellcodes sind insbesondere hier einige Verbesserungen sowie Weiterentwicklungen denkbar. Ebenso wie ADSA2 lässt sich der Code in Matlab neu implementieren, um auf bewährte Bildverarbeitungsfunktionen zurückgreifen zu können. Sehr wahrscheinlich wird damit auch eine Reduktion der benötigten Rechenzeit einhergehen. Außerdem kann die automatische Erkennung der Substratlinienposition dahin gehend verbessert werden, dass eine leichte Schrägstellung der Tropfenunterlage durch den Algorithmus ausgeglichen wird.

Schließlich müssen die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sowie die recherchierten Oberflächenspannungen ihrem eigentlichen Zweck, der Auslegung von Heißgasreinigungsprozessen für IGCC-Kraftwerke, zugeführt werden. Hierzu sind die Messwerte in Stoffeigenschaftsdatenbanken aufzunehmen und in geeignete Auslegungsprogramme einzubinden. Die ermittelten Ausgleichsfunktionen können in diesem Zusammenhang die Arbeit deutlich erleichtern.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Oberflächenspannung von 18 realen Kohleschlacken sowie 15 schlackeähnlichen Modellsystemen unter Vergasungsbedingungen erfolgreich vermessen. Bei der Herstellung der Kohleschlacken fanden Braun- und Steinkohlen aus Deutschland, Norwegen, Polen, Kolumbien sowie Spanien Verwendung. Die Modellsysteme wurden mithilfe der chemischen Schlackebestandteile selbst angemischt.

Die ermittelten Daten können zur Auslegung von Heißgasreinigungsprozessen für Kohlevergasungskraftwerke eingesetzt werden. Diese sogenannten IGCC-Kraftwerke zeichnen sich durch eine gezielte Abtrennbarkeit des Treibhausgases CO_2 aus, verfügen derzeit jedoch nicht über ausreichend hohe Wirkungsgrade für einen wirtschaftlichen Betrieb. Der zukünftige Einsatz von Heißgasreinigungstechnologien – gegenüber der bisherigen, kalten Gasreinigung – zielt dementsprechend auf eine Wirkungsgrad- und eine Verfügbarkeitssteigerung dieser Kraftwerke ab. Somit müssen die aktuellen Untersuchungen im Kontext der Verminderung klimaschädlicher Treibhausgase aus kohlebasierten Stromerzeugungsanlagen gesehen werden.

Die Oberflächenspannung einer Substanz ist definiert als die zur Flächenvergrößerung erforderliche Energie und charakterisiert beispielsweise das (für die Heißgasreinigung relevante) Abtropfverhalten flüssiger Stoffe. Zur Messung dieser Größe kam sowohl die Sessile Drop als auch die Maximum Bubble Pressure Methode zum Einsatz. Während beim erstgenannten Verfahren die Oberflächenspannung aus dem Foto eines sitzenden Tropfens der interessierenden Flüssigkeit abgeleitet wird, greift die zweite Herangehensweise auf die Erzeugung von Gasblasen innerhalb der Flüssigkeit zurück. Aus dem dabei auftretenden, maximalen Druck kann schließlich die Oberflächenspannung berechnet werden.

Da sich in der Literatur nur sehr wenige Informationen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken finden, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche für verwandte Stoffsysteme durchgeführt. Die glasartigen Eigenschaften der Kohleschlacken erlauben den Rückgriff auf Daten aus der Glasindustrie, die schließlich als Anhaltspunkte für die zu erwartende Größenordnung der Messwerte, für die Auswahl der zu untersuchenden Modellschlacken sowie für Prognoserechnungen genutzt wurden.

Eine ähnliche Herausforderung wurde in Bezug auf das Sessile Drop Verfahren als solches bewältigt. In der Literatur finden sich zwar zahlreiche Hinweise zu den entsprechenden, für Raumtemperaturversuche geeigneten Apparaturen, zu Hochtemperaturanwendungen stehen jedoch kaum Informationen bereit. Bedingt durch Schmelztemperaturen der untersuchten Substanzen von mehr als 1200 °C kam folglich der Entwicklung einer adäquaten Messeinrichtung große Bedeutung zu. Neben der Auswahl einer geeigneten Kamera samt Zoomobjektiv sowie optischen Filtern zum Umgang mit Wärmestrahlung, stand hierbei die Realisierbarkeit von Messungen unter Absolutdrücken bis 10 bar im Vordergrund. Dementsprechend wurde ein Hochtemperaturofen in Form eines Druckbehälters so installiert, dass mithilfe des optischen Systems Fotos der schmelzflüssigen Schlacketropfen aufgezeichnet

werden konnten. Der Ofen ermöglichte außerdem die Einstellung einer, im Vergasungsreaktor ebenfalls auftretenden, reduzierenden Gasumgebung.

Obwohl reale Kohlevergasungsanlagen unter erhöhtem Druck betrieben werden, finden sich in der Literatur keinerlei Angaben zum Einfluss des Gasdrucks auf die Oberflächenspannung von Kohleschlacken. Das aktuelle Vorgehen muss somit als völlig neuartig betrachtet werden. Zusätzlich zur Schließung dieser Literaturlücke konzentrierte sich die Arbeit auf die kontinuierlich temperaturabhängige Messung der Oberflächenspannung, da entsprechende Veröffentlichungen häufig nur Messwerte bei einzelnen, weit auseinanderliegenden Temperaturen angeben. Hierbei finden sich kaum Erläuterungen zu den eingesetzten und für die Resultate entscheidenden Bildanalysealgorithmen, welche die Oberflächenspannungsberechnung aus Tropfenfotos überhaupt erst ermöglichen. Aus diesem Grund erfolgte gegenwärtig ein Vergleich drei verschiedener Computerprogramme. Sowohl die Menge der erzeugten Tropfenfotos als auch der Einsatz mehrerer Analysealgorithmen machten eine weitgehende Automatisierung des Messablaufs erforderlich. Entsprechende Softwareanwendungen wurden erfolgreich implementiert.

Während der Schwerpunkt dieser Arbeit also auf den mittels Sessile Drop Methode (in Deutschland) bestimmten Ergebnissen liegt, erfolgte der Einsatz des Maximum Bubble Pressure Verfahrens im Verlauf eines dreimonatigen Forschungsaufenthalts an der Universität Osaka, Japan. Das dortige Partnerinstitut betreibt bereits seit langer Zeit einen entsprechenden Versuchsstand, sodass auf umfangreiches Wissen der japanischen Kollegen zurückgegriffen werden konnte. Allerdings lagen weder in Japan noch in der einschlägigen Literatur Erfahrungen zur Untersuchung von Kohleschlacken mithilfe des Blasendruckansatzes vor. Dementsprechend wurden einige ausgewählte, reale Proben erstmalig mit der Methode untersucht. Aufgrund des gegebenen Versuchsaufbaus konnten jedoch keine Experimente unter vergaserähnlichen, reduzierenden Bedingungen durchgeführt werden. Vielmehr waren die Substanzen stets einer inerten Gasatmosphäre ausgesetzt.

Zur Beurteilung der Messgenauigkeit wurde in Japan die Oberflächenspannung von Wasser bei Raumtemperatur gemessen. Im Gegensatz dazu kam in der Sessile Drop Apparatur Gold als Referenzmaterial zum Einsatz, wobei eine Oberflächenspannungsbestimmung bis zur maximal im Ofen erreichbaren Temperatur von 1500 °C erfolgte. Für beide Methoden ließen sich relative Messfehler von jeweils deutlich unter 10 % feststellen. Allerdings zeichneten sich die unter 10 bar durchgeführten Sessile Drop Experimente durch höhere Ungenauigkeiten aus, was auf unerwünschte Restmengen an Sauerstoff im Probenraum zurückzuführen war.

Unabhängig von solchen quantitativen Abweichungen konnte im Einklang mit der Literatur Graphit als am besten geeignete Unterlage für sitzende Tropfen herausgearbeitet werden. Dieses Material unterstützt die reduzierende Gasumgebung, wird äußerst schlecht durch Kohleschlacken benetzt und erlaubt so die Erzeugung großer, aufrechter Tropfen. Diese sind wiederum für eine möglichst präzise Oberflächenspannungsbestimmung notwendig. In der Maximum Bubble Pressure Anlage kam die Schlacke hingegen mit Tiegeln aus Eisen oder Molybdän sowie einer Molybdänkapillare in Kontakt. Insgesamt gestalteten sich die Blasendruckversuche wesentlich aufwendiger im Vergleich zu den Tropfenexperimenten, was durch einen diskontinuierlichen Messablauf und eine zeitintensive Probenvorbereitung bedingt war. Daher wurde in Japan eine verhältnismäßig kleine Anzahl an Oberflächenspannungen bei ausgewählten Temperaturen ermittelt.

Die Vielzahl an Sessile Drop Ergebnissen gestattete jedoch die Ableitung einer für Kohleschlacken und Modellsysteme charakteristischen Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur. Daher ließen sich sämtliche Messergebnisse durch einen einzigen Typ von Regressionsfunktion abbilden. Der auf diese Weise für jede Kohleschlacke gewonnene, mathematische Ausdruck kann zur Auslegung von Heißgasreinigungsprozessen in Berechnungsprogramme eingebunden werden. Zusätzlich wurde das Verhalten der Sessile Drops sowie der zugehörigen Messwerte anhand dieser Ausgleichskurve in stilisierter Form erklärt. Dem Aufschmelztemperaturbereich folgt hierbei ein Intervall konstanter bis leicht ansteigender Oberflächenspannungen, an das sich wiederum ein durch Gasentwicklungen innerhalb der Probe gekennzeichnete Temperaturabschnitt anschließt. Die damit verbundenen Störungen des Tropfenprofils werden für Versuche bei atmosphärischem Druck auch in der Literatur beschrieben und sollen bei Druckerhöhung verschwinden. Diese Überlegung konnte vorliegend experimentell bestätigt werden. Ab 5 bar Absolutdruck ließen sich derartige Aufbläherscheinungen der Kohleschlacken kaum noch beobachten, wofür das in den Substanzen enthaltene Eisen verantwortlich gemacht wird. Außerdem wurde eine Abnahme der Oberflächenspannung bei Drucksteigerung festgestellt.

In die Berechnung der Ausgleichsfunktionen flossen die von zwei der drei verwendeten Bildanalysealgorithmen generierten Ergebnisse ein. Trotz völlig unterschiedlicher, mathematischer Herangehensweisen zeigen diese Programme eine sehr gute Übereinstimmung ihrer Ausgabewerte. Die dritte Software generiert anhand der Tropfenbilder hingegen stark variierende Oberflächenspannungen, welche nicht dem charakteristischen Trend folgen. Dementsprechend wurden die zugehörigen Daten nicht bei der Auswertung berücksichtigt.

Sowohl die Oberflächenspannungen von Kohleschlacken als auch von schlackeähnlichen Modellsystemen liegen überwiegend zwischen 200 mN/m und 500 mN/m. Dieses umfangreiche Intervall gilt unabhängig von der verwendeten Messmethode und dem eingestellten Druck. Da eine ähnliche Datenspanne im Rahmen der Literaturrecherche gefunden wurde, kann von einer guten Übereinstimmung zwischen eigenen und veröffentlichten Oberflächenspannungsmesswerten ausgegangen werden. Allerdings lieferte die Maximum Bubble Pressure Methode stets niedrigere, zur Flächenvergrößerung erforderliche Energiebeträge als das Sessile Drop Verfahren, was auf die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen zurückzuführen war. Somit zeichnen sich Kohleschlacken durch kleinere Oberflächenspannungen in inerten als in reduzierenden Atmosphären aus. Des Weiteren lagen die Ergebnisse aus Blasendruckversuchen näher an rechnerisch prognostizierten Werten als diejenigen der Tropfenmethode. Zur Vorhersage kam ein in der Literatur vorgeschlagenes Modell sowie ein selbst generiertes, neuronales Netz zum Einsatz.

Zukünftig müssen die Oberflächenspannungen weiterer Modellsysteme untersucht werden, um die genauen Einflüsse einzelner Schlackebestandteile auf diese Stoffgröße aufzudecken. Hierbei sollten insbesondere ausschlaggebende Komponenten wie Fe_2O_3 berücksichtigt werden, nachdem ein Abgleich mit den bereits in der Literatur vorhandenen Daten erfolgt ist. Darüber hinaus können im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten zeitabhängige Messungen der Oberflächenspannung bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Die Sessile Drop Apparatur wurde für derartige Versuche bereits vorbereitet.

Literaturverzeichnis

- [1] ABADIE, L. M. ; CHAMORRO, J. M.: Valuing flexibility: The case of an Integrated Gasification Combined Cycle power plant. In: *Energy Economics* 30 (2008), S. 1850–1881
- [2] ADACHI, A. ; OGINO, K. ; TORITANI, H.: On the surface tension of the molten silicates. In: *Technol. Rep. Osaka Univ.* 10 (1960), Nr. 379, S. 149–156. – SciGlass-ID: 3882
- [3] ADAMSON, A. W. ; GAST, A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. Auflage. Weinheim : Wiley-Interscience, 1997. – ISBN 0–471–14873–3
- [4] AGAFONOV, S. A. ; FOMICHEV, Yu.A.: Surface tension of slag systems containing vanadium and titanium oxides (auf Russisch). In: *Tezisy V Vses. Konf. po Stroeniyu i Svoistvam Metallicheskih i Shlakovykh Rasplavov, Sverdlovsk* (1983), Nr. 3, S. 293–294. – SciGlass-ID: 6841
- [5] AKHTAR, S. ; CABLE, M.: Some effects of atmosphere and minor constituents on the surface tension of glass melts. In: *Glass Technology* 9 (1968), Nr. 5, S. 145–153. – SciGlass-ID: 600
- [6] ALKINDI, A. S. ; AL-WAHAIBI, Y. M. ; MUGGERIDGE, A. H.: Physical Properties (Density, Excess Molar Volume, Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index) of Ethanol + Glycerol. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 53 (2008), S. 2793–2796
- [7] ALVAREZ, J. M. ; AMIRFAZLI, A. ; NEUMANN, A. W.: Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999), S. 163–176
- [8] AMATUNI, A. N. ; MALYUTINA, T. I. ; CHEKHOVSKOI, V. Y. ; PETUKHOV, V. A.: Standard samples for dilatometry. In: *High Temperatures – High Pressures* 8 (1976), S. 565–570
- [9] AMELIO, M. ; MORRONE, P. ; GALLUCCI, F. ; BASILE, A.: Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors: Technological and economical analysis. In: *Energy Conversion and Management* 48 (2007), S. 2680–2693
- [10] ANISIMOV, Yu. S. ; GRITS, E. F. ; MITIN, B. S.: Surface tension and density of the melts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. (auf Russisch). In: *Neorg. Mater.* 13 (1977), Nr. 8, S. 1444–1446. – SciGlass-ID: 16335

- [11] APPEN, A. A.: Role of surface tension in the process of removal of bubbles during melting (auf Russisch). In: *Opt. Mekh. Prom.* (1936), Nr. 5, S. 5–12. – SciGlass-ID: 3883
- [12] APPEN, A. A.: Surface tension of molten sodium and lead glasses (auf Russisch). In: *Opt. Mekh. Prom.* (1936), Nr. 3, S. 7–12. – SciGlass-ID: 582
- [13] APPEN, A. A.: Surface tension of sodium-lead-silicate glasses (auf Russisch). In: *Opt. Mekh. Prom.* (1936), Nr. 12, S. 17–18. – SciGlass-ID: 3880
- [14] APPEN, A. A.: *Nekotorye Obshchie Zakonomernosti Izmeneniya Svoistv Silikatnykh Stekol v Zavisimosti ot Ikh Sostava*, Leningrad, Diss., 1952. – SciGlass-IDs: 397, 398, 4786, 4790, 4791, 4793, 4798
- [15] APPEN, A. A.: On the state and properties of aluminium oxide and titanium dioxide in silicate glasses (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 26 (1953), Nr. 1, S. 9–17. – SciGlass-ID: 3376
- [16] APPEN, A. A.: Coordination structure of silicate glasses (auf Russisch). In: *Steklo Keram.* (1954), Nr. 3, S. 7–9. – SciGlass-IDs: 398, 3376
- [17] APPEN, A. A.: Some Anomalies in the properties of glass. In: *Trav. IV Congr. Intern. du Verre, Paris* (1956), S. 36–40. – SciGlass-ID: 3376
- [18] APPEN, A. A. ; BRESKER, R. I.: Dependence of dielectric permittivity and loss angle of silicate glasses on their composition (auf Russisch). In: *Zh. Tekhn. Fiz.* 22 (1952), Nr. 6, S. 946–954. – SciGlass-IDs: 397, 398, 3136, 3376
- [19] APPEN, A. A. ; KAYALOVA, S. S.: Influence of boron oxide on surface tension of alkali-silicate melts (auf Russisch). In: *Khimiya i Prakticheskoe Primenenie Silikatov, Leningrad* (1960), S. 57–62. – SciGlass-ID: 3885
- [20] APPEN, A. A. ; SHISHOV, K. A. ; KAYALOVA, S. S.: Dependence of surface tension of multi-component silicate melts on their composition (auf Russisch). In: *Zh. Fiz. Khim.* 26 (1952), Nr. 8, S. 1131–1138. – SciGlass-IDs: 584, 3376
- [21] APPEN, A. A. ; SHISHOV, K. A. ; KAYALOVA, S. S.: Die Oberflächenspannung von Silikatschmelzen. In: *Silikattechnik* 4 (1953), Nr. 3, S. 104–105. – SciGlass-ID: 3376
- [22] ASCHE, W.: Oberflächenspannung messen – wie und wozu? In: *Chemie in Labor und Biotechnik* 47 (1996), Nr. 10, S. 436–440
- [23] BADGER, A. E. ; PARMELEE, C. W. ; WILLIAMS, A. E.: Surface tension of various molten glasses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 20 (1937), Nr. 10, S. 325–329. – SciGlass-IDs: 457, 458, 459, 460
- [24] BAEHR, H. D. ; KABELAC, S.: *Thermodynamik*. 13. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-32513-0

- [25] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 6. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer, 2008. – ISBN 978–3–540–87688–5
- [26] BAGDASSAROV, N. ; DORFMAN, A. ; DINGWELL, D. B.: Effect of alkalis, phosphorus, and water on the surface tension of haplogranite melt. In: *Am. Mineral.* 85 (2000), S. 33–40. – SciGlass-IDs: 29390, 29391
- [27] BAKKER, G.: *Handbuch der Experimentalphysik*. Bd. 6: *Kapillarität und Oberflächenspannung*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., 1928
- [28] BALE, C. W. ; CHARTRAND, P. ; DEGTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; BEN MAHFOUD, R. ; MELANCON, J. ; PELTON, A. D. ; PETERSEN, S.: FactSage Thermochemical Software and Databases. In: *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 189–228
- [29] BARRETT, L. R. ; THOMAS, A. G.: Surface tension and density measurements on molten glasses in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. In: *J. Soc. Glass Technol.* 43 (1959), Nr. 211, S. 179–190. – SciGlass-ID: 3894
- [30] BASHFORTH, F. ; ADAMS, J. C.: *An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid*. Cambridge : Cambridge University Press, 1883
- [31] BENESCH, R. ; BHATTI, A. A.: Physico-chemical properties of metallurgical slags involving titania. In: *Archiwum Hutnictwo* 34 (1989), Nr. 3, S. 303–312. – SciGlass-ID: 16748
- [32] BENESCH, R. ; KNIHNICKI, R. ; JANOWSKI, J.: Density and surface tension of blast-furnace type slags. In: *Archiwum Hutnictwo* 21 (1976), Nr. 4, S. 591–599. – SciGlass-ID: 29519
- [33] BENESCH, W. A.: Planning New Coal-fired Power Plants. In: *VGB PowerTech* 6 (2001), S. 1–8
- [34] BENESCH, W. A.: *Energien für das neue Jahrtausend*. Essen : RAG Aktiengesellschaft, STEAG Aktiengesellschaft, CP/COMPARTNER (Agentur für Kommunikation), 2004 http://www.cp-compartner.de/media.php?mv_id=1517816419. – Abruf: 05.05.2010
- [35] BENNETT, J. P. ; KWONG, K. S.: Refractory failure in slagging gasifiers. In: *Advances in Refractories for the Metallurgical Industries IV* (2004), S. 783–797
- [36] BENNETT, J. P. ; POWELL, C.: Molten slags formed during gasification of carbon feedstock and their interaction with high chrome oxide refractory liners of air cooled slagging gasifiers. In: *Molten 2009 – Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – Santiago, Chile* (2009), S. 1323–1333
- [37] BIRNBAUM, U. ; BONGARTZ, R. ; LINSSEN, J. ; MARKEWITZ, P. ; VÖGELE, S. ; FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (Hrsg.): *STE Research Report: Energietechnologien 2050 – Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung: Fossil basierte*

- Kraftwerkstechnologien, Wärmetransport, Brennstoffzellen.* Jülich, Januar 2010. – Förderkennzeichen 0328002D
- [38] BLES, M. ; DAS, A. ; FAHL, U. ; REMME, U.: Role of energy efficiency standards in reducing CO₂ emissions in Germany: An assessment with TIMES. In: *Energy Policy* 35 (2007), S. 772–785
- [39] BOBKOVA, O. S. ; PETUKHOV, V. S.: The role of the surface effects during mixing of steel with synthetic slags. In: *Poverkhnostnye Yavleniya v Rasplavakh i Protsessakh Poroshkovoi Metallurgii, Kiev* (1963), S. 212. – SciGlass-ID: 4060
- [40] BOBKOVA, O. S. ; PETUKHOV, V. S.: Influence of fluor-spar and sodium oxide on surface tension of a slag and on interfacial tension on the border of ferrochromium (auf Russisch). In: *Tr. Tsentr. Nauchno-Issl. Inst. Chern. Met.* (1967), Nr. 50, S. 30–32. – SciGlass-ID: 15763
- [41] BOBKOVA, O. S. ; PETUKHOV, V. S.: Simultaneous determination of surface tension of slag and interfacial tension on the border metal-slag (auf Russisch). In: *Tr. Tsentr. Nauchno-Issl. Inst. Chern. Met.* (1967), Nr. 56, S. 51–52. – SciGlass-ID: 16374
- [42] BOCHNAK, R.: Povrchove napeti tavenin soustavy Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. In: *Hutnicke Listy* 44 (1989), Nr. 1, S. 18–20. – SciGlass-ID: 29397
- [43] BONI, R. E. ; DERGE, G.: Surface structure of nonoxidizing slags containing sulphur. In: *J. Metals* 8 (1956), Nr. 1, S. 59–64. – SciGlass-ID: 14119
- [44] BOTVINKIN, O. K.: Technique of determination of the surface tension of molten glasses (auf Russisch). In: *Noveishie Raboty po Fiziko-Khimii Stekla, Moskva* (1936), S. 38–43. – SciGlass-ID: 20027
- [45] BRADLEY, C. A.: Measurement of surface tension of viscous liquids. In: *Journal of the American Ceramic Society* 21 (1938), Nr. 10, S. 339–344
- [46] BUTT, H.-J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces.* 1. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3-527-40413
- [47] CABEZAS, M. G. ; BATENI, A. ; MONTANERO, J. M. ; NEUMANN, A. W.: A new drop-shape methodology for surface tension measurement. In: *Applied Surface Science* 238 (2004), S. 480–484
- [48] CABEZAS, M. G. ; BATENI, A. ; MONTANERO, J. M. ; NEUMANN, A. W.: A new method of image processing in the analysis of axisymmetric drop shapes. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 255 (2005), S. 193–200
- [49] CABEZAS, M. G. ; MONTANERO, J. M. ; FERRERA, C.: Computational evaluation of the theoretical image fitting analysis-axisymmetric interfaces (TIFA-AI) method of measuring interfacial tension. In: *Measurement Science & Technology* 18 (2007), S. 1637–1650

- [50] CAMPBELL, P. E. ; McMULLAN, J. T. ; WILLIAMS, B. C.: Concept for a competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant. In: *Fuel* 79 (2000), S. 1031–1040
- [51] CHEN, C. ; RUBIN, E. S.: CO₂ control technology effects on IGCC plant performance and cost. In: *Energy Policy* 37 (2009), S. 915–924
- [52] CHEN, Z. ; XIA, S. ; MA, P.: Measuring Surface Tension of Liquids at High Temperature and Elevated Pressure. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 53 (2008), Nr. 3, S. 742–744
- [53] CHENG, P.: *Automation of axisymmetric drop shape analysis using digital image processing*. Toronto, University of Toronto, Diss., 1990
- [54] CHENG, P. ; LI, D. ; BORUVKA, L. ; ROTENBERG, Y. ; NEUMANN, A. W.: Automation of Axisymmetric Drop Shape Analysis for Measurements of Interfacial Tensions and Contact Angles. In: *Colloids and Surfaces* 43 (1990), S. 151–167
- [55] CHENG, P. ; NEUMANN, A. W.: Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). In: *Colloids and Surfaces* 62 (1992), S. 297–305
- [56] CHUMAREV, V. M. ; SHOLOKHOV, V. M. ; OKUNEV, A. I.: Surface tension and density of slags containing tantalum and niobium (auf Russisch). In: *Tezisy III Vses. Konf. po Stroeniyu i Svoistvam Metallicheskih i Shlakovykh Rasplavov, Sverdlovsk* (1978), Nr. 3, S. 45–47. – SciGlass-ID: 15752
- [57] COOPER, C. F. ; KITCHENER, J. A.: The foaming of molten silicates. In: *J. Iron Steel Inst.* 193 (1959), Nr. 1, S. 48–55. – SciGlass-ID: 31780
- [58] DAMEN, K. ; VAN TROOST, M. ; FAALJ, A. ; TURKENBURG, W.: A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006), S. 215–246
- [59] DANEK, V. ; LICKO, T.: Zariadenie na meranie fyzikalnochemickych vlastnosti kyslicnikov tavenin. In: *Silikaty* 25 (1981), S. 153–163. – SciGlass-ID: 30021
- [60] DATAPHYSICS INSTRUMENTS GMBH: *Homepage der DataPhysics Instruments GmbH*. <http://www.dataphysics.de>. – Abruf: 08.06.2010
- [61] DEIGHAN, R. A.: Surface Tension of Solder Alloys. In: *The International Journal for Hybrid Microelectronics* 5 (1982), Nr. 2, S. 307–313
- [62] DEL RIO, O. I.: *On the generalization of axisymmetric drop shape analysis*. Toronto, University of Toronto – Graduate Department of Mechanical Engineering, Masterarbeit, 1993
- [63] DEL RIO, O. I. ; NEUMANN, A. W.: Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape

- and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997), S. 136–147
- [64] DERYABIN, A. A. ; POPEL, S. I.: The influence of fluorspar on density and surface tension of the melt $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and its adhesion to a steel (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 7 (1964), Nr. 8, S. 5–8. – SciGlass-ID: 6704
- [65] DEUTSCHER BUNDESTAG – 14. WAHLPERIODE: *Endbericht der Enquete-Kommission „Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung“*. Berlin : Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft mbH, 07.07.2002. – Drucksache 14/9400
- [66] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Filter für das Schweißen und verwandte Techniken – Transmissionsanforderungen und empfohlene Anwendung*. Beuth Verlag, Berlin, Februar 2003. – DIN EN 169
- [67] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes*. Beuth Verlag, Berlin, Juli 1997. – DIN 51719
- [68] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Persönlicher Augenschutz – Anforderungen*. Beuth Verlag, Berlin, Oktober 2007. – DIN EN 166
- [69] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens*. Beuth Verlag, Berlin, September 2007. – DIN 51730
- [70] DINGLE, N. M. ; HARRIS, M. T.: A robust algorithm for the simultaneous parameter estimation of interfacial tension and contact angle from sessile drop profiles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005), S. 670–680
- [71] EFFENBERGER, H.: *Dampferzeugung*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2000 (VDI-Buch). – ISBN 3-540-64175-0
- [72] EFIMOV, V. A. ; ISHCHUK, N.Ya. ; CHEBURKO, V. V. ; KLIBUS, A. V. ; LEPINSKIKH, B. M. ; MUSIKHIN, V. I. ; LISOV, I. V.: Surface properties of synthetic slags used flood of steel casting (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall* (1971), Nr. 5, S. 13–17. – SciGlass-ID: 13672
- [73] EGRY, I. ; SCHWARTZ, E. ; SZEKELY, J. ; JACOBS, G. ; LOHOEFER, G. ; NEUHAUS, P.: Surface Tension Measurements on Liquid Metals in Microgravity. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 29B (1998), S. 1031–1035
- [74] EJIMA, A. ; SHIMOJI, M.: Effect of alkali and alkaline-earth fluorides on surface tension of molten calcium silicates. In: *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970), Nr. 565, S. 99–106. – SciGlass-ID: 15178
- [75] ELYUTIN, V. P. ; MITIN, B. S. ; ANISIMOV, Yu. S.: Surface tension and density of melts $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* 17 (1974), Nr. 4, S. 42–44. – SciGlass-ID: 11580

- [76] ERMOLAEVA, E. V.: Properties of some ternary melts forming in alumino-silicate refractory masses at their firing (auf Russisch). In: *Ogneupory* (1951), Nr. 4, S. 162–171. – SciGlass-ID: 3320
- [77] ERMOLAEVA, E. V.: Relationship between surface tension, viscosity, and density of some ternary melts of refractory oxides. In: *Ogneupory* (1955), Nr. 5, S. 221. – SciGlass-ID: 3320
- [78] ERSHOV, G. S. ; POPOVA, E. A.: Kinetics of silica dissolution in oxide melts (auf Russisch). In: *Zh. Neorg. Khim.* 9 (1964), Nr. 3, S. 654–659. – SciGlass-IDs: 3895, 6550
- [79] ESCOBAR, I. ; MÜLLER, M.: Alkali Removal at about 1400 °C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 2. Sorbents and Sorption Mechanisms. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), S. 735–743
- [80] EVSEEV, P. P. ; FILIPPOV, A. F.: Electrical conductivity of fluoride slags (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 8 (1965), Nr. 3, S. 74–76. – SciGlass-ID: 3074
- [81] EVSEEV, P. P. ; FILIPPOV, A. F.: Viscosity and surface tension of slags on the base of calcium fluoride (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 8 (1965), Nr. 3, S. 70–73. – SciGlass-ID: 3074
- [82] EVSEEV, P. P. ; FILIPPOV, A. F.: Physico-chemical properties of slags in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{A}_y$. Report 1 (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 10 (1967), Nr. 1, S. 55–60. – SciGlass-ID: 15936
- [83] EVSEEV, P. P. ; FILIPPOV, A. F.: Physico-chemical properties of slags in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{A}_y$. Report 2 (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 10 (1967), Nr. 3, S. 55–59. – SciGlass-ID: 3896
- [84] EVSEEV, P. P. ; FILIPPOV, A. F.: Influence of interface phenomena on cleaning a metal from nonmetal inclusions (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurg.* (1968), Nr. 3, S. 57–64. – SciGlass-ID: 15936
- [85] EZIKOV, V. T. ; CHUCHMAREV, S. K.: Density and surface tension in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ systems at 1100 °C, Plotnost i Poverkhnostnoe Natyazhenie v Sistemakh $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ i $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ pri Temperature 1100 °C. In: *VINITI, Moscow, No. 4357-72 Dep.* (1972). – SciGlass-ID: 4144
- [86] EZZELDIN, E. ; YAVOISKII, V. I.: Behaviour of hydrogen in slags of steel-smelting processes. Influence of hydrogen on some slag properties (auf Russisch). In: *Fizicheskaya Khimiya Metallurg. Protsessov i Sistem, Moskva* (1966), Nr. 41, S. 3–15. – SciGlass-ID: 16667
- [87] FAINERMAN, V. B. ; MILLER, R.: The Maximum Bubble Pressure Tensiometry. In: *Studies in Interface Science – Drops and Bubbles in Interfacial Research* 6 (1998), S. 279–326

- [88] FAINERMAN, V. B. ; MILLER, R.: Maximum bubble pressure tensiometry – an analysis of experimental constraints. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109 (2004), S. 287–301
- [89] FALCONE, S. K.: *Ash and Slag Characterization – Final Report for the Period Ending March 31, 1986*. Grand Forks, North Dakota, USA, Juni 1986. – DOE/FE/60181-2092; DE-FC21-83FE60181
- [90] FALCONE, S. K.: *Ash and slag characterization – Gasification*. Grand Forks, North Dakota, USA, Juni 1986. – DOE/FE/60181-200; DE-FC21-83FE60181
- [91] FERNANDO, R.: *Coal gasification*. London : IEA Clean Coal Centre, Oktober 2008
- [92] FÖRSTER, M. ; HANNES, K. ; TELÖKEN, R.: Combined Cycle Power Plant with Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC): State of Development and Perspectives. In: *VGB PowerTech* 81 (2001), S. 30–35
- [93] FRENKEL, J.: Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. In: *Journal of Physics* 9 (1945), Nr. 5, S. 385–391
- [94] GENNES, P.-G. de ; BROCHARD-WYART, F. ; QUÉRÉ, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena – Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2004. – ISBN 0-387-00592-7
- [95] GHANBARI-AHARI, K. ; ASKARI, M. ; CAMERON, A. M.: The surface tension of some sodium borosilicate glasses. In: *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991), Nr. 2, S. 72–76. – SciGlass-ID: 10099
- [96] GIBBINS, J. ; CHALMERS, H.: Carbon capture and storage. In: *Energy Policy* 36 (2008), S. 4317–4322
- [97] GOTZ, J.: The effect of fluorides on melting and properties of glass melts. In: *Proc. Xth Intern. Congr. on Glass, Kyoto* (1974), Nr. 2, S. 132–140. – SciGlass-ID: 15434
- [98] GTT-TECHNOLOGIES: *FactSage – Interactive Programs for Computational Thermochemistry*. <http://www.gtt-technologies.de>. – Abruf: 24.05.2010
- [99] HANAO, M. ; KAWAMOTO, M. ; TANAKA, T. ; NAKAMOTO, M.: Evaluation of Viscosity of Mold Flux by Using Neural Network Computation. In: *Iron and Steel Institute of Japan International* 46 (2006), Nr. 3, S. 346–351
- [100] HANSEN, F. K.: Surface Tension by Image Analysis: Fast and Automatic Measurements of Pendant and Sessile Drops and Bubbles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 160 (1993), S. 209–217
- [101] HARTLAND, S. ; HARTLEY, R. W.: *Axisymmetric Fluid-Liquid Interfaces*. Amsterdam Oxford New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. – ISBN 0-444-41396-0

- [102] HIGMAN, C. ; VAN DER BURGT, M.: *Gasification*. 2. Auflage. Amsterdam Oxford New York : Gulf Professional Publishing/Elsevier, 2008. – ISBN 978-0-7506-8528-3
- [103] HOLGADO-TERRIZA, J. A. ; GOMEZ-LOPERA, J. F. ; LUQUE-ESCAMILLA, P. L. ; ATAE-ALLAH, C. ; CABRERIZO-VILCHEZ, M. A.: Measurement of ultralow interfacial tension with ADSA using an entropic edge-detector. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999), S. 579–586
- [104] HOLLAND, P. W. ; WELSCH, R. E.: Robust regression using iteratively reweighted least-squares. In: *Communications in Statistics – Theory and Methods* 6 (1977), Nr. 9, S. 813–827
- [105] HOORFAR, M.: *Development of a PC version for axisymmetric drop shape analysis (ADSA)*. Toronto, University of Toronto – Graduate Department of Mechanical and Industrial Engineering, Masterarbeit, 2001
- [106] HOORFAR, M.: *Development of a third generation of axisymmetric drop shape analysis (ADSA)*. Toronto, University of Toronto, Diss., 2006
- [107] HOORFAR, M. ; NEUMANN, A. W.: Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) for the Determination of Surface Tension and Contact Angle. In: *The Journal of Adhesion* 80 (2004), S. 727–743
- [108] HOORFAR, M. ; NEUMANN, A. W.: Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). In: *Advances in Colloid and Interface Science* 121 (2006), S. 25–49
- [109] HUBER, P. J.: *Robust statistics*. New York Chichester Brisbane Toronto : John Wiley & Sons, 1981 (Wiley series in probability and mathematical statistics). – ISBN 0-471-41805-6
- [110] IMAOKA, M. ; HASEGAWA, H. ; HAMAGUCHI, Y. ; KUROTAKI, Y.: Chemical composition and tensile strength of glasses in the B_2O_3 -PbO and B_2O_3 -SiO₂-Na₂O systems. In: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 79 (1971), Nr. 5, S. 164–172. – SciGlass-ID: 3824
- [111] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE: *Climate Change 2007: Synthesis Report: Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Genf : IPCC, 2008. – ISBN 92-9169-122-4
- [112] JACOB, M. ; BLU, T. ; UNSER, M.: Efficient Energies and Algorithms for Parametric Snakes. In: *IEEE Transactions on Image Processing* 13 (2004), Nr. 9, S. 1231–1244
- [113] JÄHNE, B.: *Digitale Bildverarbeitung*. 6., überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2005. – ISBN 3-540-24999-0
- [114] JIMBO, I. ; CRAMB, A. W.: Computer Aided Interfacial Measurements. In: *Iron and Steel Institute of Japan International* 32 (1992), Nr. 1, S. 26–35

- [115] KALANTARIAN, A. ; DAVID, R. ; NEUMANN, A. W.: Methodology for High Accuracy Contact Angle Measurement. In: *Langmuir* 25 (2009), Nr. 24, S. 14146–14154
- [116] KANNICHE, M. ; BOUALLOU, C.: CO₂ capture study in advanced integrated gasification combined cycle. In: *Applied Thermal Engineering* 27 (2007), S. 2693–2702
- [117] KAVOURIDIS, K. ; KOUKOUZAS, N.: Coal and sustainable energy supply challenges and barriers. In: *Energy Policy* 36 (2008), S. 693–703
- [118] KAYALOVA, S. S.: *Issledovanie Poverkhnostnogo Natyazheniya Silikatnykh Rasplavov*, Leningrad, Diss., 1963. – SciGlass-IDs: 1817, 1819, 1823, 1825
- [119] KAYALOVA, S. S. ; BAIKOVA, G. V. ; FILIPOVICH, V. N.: Influence of the amount of cobalt oxide on the surface tension and wetting ability of a sodium-silicate melt (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 71 (1998), Nr. 5, S. 865–867. – SciGlass-ID: 30386
- [120] KEENE, B. J.: Review of data for the surface tension of pure metals. In: *International Materials Reviews* 38 (1993), Nr. 4, S. 157–192
- [121] KEPPELER, G. ; ALBRECHT, A.: Zur Kenntnis der Oberflächenspannung von Gläsern. In: *Glastech. Ber.* 18 (1940), Nr. 10, S. 275–280. – SciGlass-ID: 4848
- [122] KIM, A. S. ; AKBERDIN, A. A. ; KULIKOV, I. S.: Surface tension of melts in the system CaO-SiO₂-15 % Al₂O₃-MgO-CaF₂ (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1984), Nr. 5, S. 32–34. – SciGlass-ID: 14342
- [123] KING, T. B.: The Surface Tension and Structure of Silicate Slags. In: *J. Soc. Glass Technol.* 35 (1951), Nr. 166, S. 241–259. – SciGlass-ID: 596
- [124] KIRSCH, H.: Das Schmelz- und Hochtemperaturverhalten von Kohlenaschen. In: *Technische Überwachung* 6 (1965), Nr. 6, S. 203–209
- [125] KOSHIDA, T. ; OGASAWARA, T. ; KISHIDAKA, H.: Viscosity, surface tension, and density of blast furnace slag and synthetic slags at manufacturing condition of hard granulated slag. In: *J. Iron Steel Inst. Jpn.* 67 (1981), Nr. 9, S. 1491–1497. – SciGlass-ID: 16413
- [126] KOVALENKO, A. M. ; NOVOKHATSKII, I. A. ; PETROV, A. K. ; ERSHOV, G. S.: Influence of gases on viscosity of oxide melts (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1969), Nr. 6, S. 17–22. – SciGlass-ID: 14284
- [127] KOVALENKO, A. M. ; NOVOKHATSKII, I. A. ; PETROV, A. K. ; ERSHOV, G. S.: Influence of gases on surface tension of oxide melts (auf Russisch). In: *Fizicheskaya Khimiya Poverkhnostnykh Yavlenii v Rasplavakh, Kiev* (1971), S. 186–189. – SciGlass-ID: 14284
- [128] KRINOKHIN, E. V. ; KUROCHKIN, K. T. ; UMRIKHIN, P. V.: Surface tension and density of oxide melts in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂ (auf Russisch). In: *Fizicheskaya Khimiya Poverkhnostnykh Yavlenii v Rasplavakh, Kiev* (1971), S. 179–183. – SciGlass-ID: 14153

- [129] KUCUK, A. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: Density and surface tension of glass melts as a function of composition at 1400 °C. In: *Ceram. Trans.* 82 (1997), S. 287–298. – SciGlass-ID: 30906
- [130] KUCUK, A. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: Effect of humidity in melting atmosphere on the surface tension of silicate glass melts. In: *Proceedings of International Congress on Glass (18th) – San Francisco* (1998), S. 2567–2572. – SciGlass-ID: 13519
- [131] KUCUK, A. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: Differences between surface and bulk properties of glass melts I. Compositional differences and influence of volatilization on composition and other physical properties. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 261 (2000), Nr. 1-3, S. 28–38. – SciGlass-ID: 15895
- [132] KUCUK, A. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: Differences between the surface and bulk of glass melts. Part 2. Influence of redox ratio on the surface properties of silicate melts. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 41 (2000), Nr. 2, S. 75–80. – SciGlass-ID: 13519
- [133] KUCUK, A. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: Influence of various atmospheres on the surface properties of silicate melts. In: *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology* 73 (2000), Nr. 5, S. 123–129. – SciGlass-ID: 13519
- [134] KWONG, K. S. ; BENNETT, J. P. ; KRABBE, R. ; THOMAS, H. ; POWELL, C.: Engineered Refractories for Slagging Gasifiers. In: *American Ceramic Society Bulletin* 85 (2006), Nr. 2, S. 17–20
- [135] KWONG, K. S. ; PETTY, A. ; BENNETT, J. P. ; KRABBE, R. ; THOMAS, H.: Wear Mechanisms of Chromia Refractories in Slagging Gasifiers. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4 (2007), Nr. 6, S. 503–513
- [136] LAPLACE, P.-S.: *Théorie de l'action capillaire – Supplément au dixième livre du traité de mécanique céleste*. Paris : Courcier, 23. April 1806
- [137] LEE, J. ; KIYOSE, A. ; NAKATSUKA, S. ; NAKAMOTO, M. ; TANAKA, T.: Improvements in Surface Tension Measurements of Liquid Metals Having Low Capillary Constants by the Constrained Drop Method. In: *Iron and Steel Institute of Japan International* 44 (2004), Nr. 11, S. 1793–1799
- [138] LUCAS, K.: *Thermodynamik: Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. 4. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2004. – ISBN 3–540–14014–x
- [139] LYKLEMA, J.: *Fundamentals of interface and colloid science*. London : Academic Press, 2000. – ISBN 0–12–460523–0
- [140] MAZE, C. ; BURNET, G.: A non-linear regression method for calculating surface tension and contact angle from the shape of a sessile drop. In: *Surface Science* 13 (1969), S. 451–470

- [141] MAZE, C. ; BURNET, G.: Modifications of a non-linear regression technique used to calculate surface tension from sessile drops. In: *Surface Science* 24 (1971), S. 335–342
- [142] MAZURIN, O. V. ; STRELTSINA, M. V. ; SHVAIKO-SHVAIKOVSKAYA, T. P.: *Handbook of Glass Data: Single-Component, Binary, and Ternary Oxide Glasses*. Amsterdam : Elsevier Science B. V., 1993. – ISBN 978-0444816351
- [143] McMULLAN, J. T. ; WILLIAMS, B. C. ; MCCAHEY, S.: Strategic considerations for clean coal R&D. In: *Energy Policy* 29 (2001), S. 441–452
- [144] MELCHIOR, T.: *Untersuchungen zum Einfluss der Atmosphäre auf die Oberflächenspannung von Kohleschlacken*. Aachen, RWTH Aachen – Lehrstuhl für Werkstoffe der Energietechnik, Diplomarbeit, 17. Dezember 2007
- [145] MELCHIOR, T. ; BLÄSING, M. ; PÜTZ, G. ; MÜLLER, M.: Surface tension measurements of coal ash slags under reducing conditions at elevated pressures. In: *Fuel* 90 (2011), S. 280–287
- [146] MELCHIOR, T. ; MÜLLER, M.: Surface tension measurements of molten coal ash slags under oxidising and reducing gas atmosphere. In: *Molten 2009 – Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – Santiago, Chile* (2009), S. 161–170
- [147] MELCHIOR, T. ; PÜTZ, G. ; MÜLLER, M.: Surface Tension Measurements of Coal Ash Slags under Reducing Conditions at Atmospheric Pressure. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), S. 4540–4546
- [148] METZ, B. (Hrsg.) ; DAVIDSON, O. (Hrsg.) ; DE CONINCK, H. (Hrsg.) ; LOOS, M. (Hrsg.) ; MEYER, L. (Hrsg.): *IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage: Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press, 2005. – ISBN 978-0-521-86643-9
- [149] MILLER, A. P. ; CEZAIIRLIYAN, A.: Thermal Expansion of Molybdenum in the Range 1500–2800 K by a Transient Interferometric Technique. In: *International Journal of Thermophysics* 6 (1985), Nr. 6, S. 695–704
- [150] MIKHAILIKOV, S. V. ; BORODULIN, E. K. ; SHTENGELMEIER, S. V. ; TANTSYREV, V. V. ; POPOVA, E. A.: Surface properties, adhesion to steel and viscosity of slags in the system CaO-MgO-SiO₂ (auf Russisch). In: *Tr. Inst. Metall., Sverdlovsk* (1970), Nr. 21, S. 98–103. – SciGlass-ID: 3891
- [151] MILLER, D.: Dynamic Surface Tension: Industrial Applications and Characterisation of Commercial Surfactants. In: *Tenside Surfactants Detergents Journal for Theory Technology and Application* 42 (2005), Nr. 4, S. 204–209
- [152] MILLER, S. F. ; KALMANOVITCH, D. P.: Relation of Slag Viscosity and Surface Tension to Sintering Potential. In: *Preprints of Papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 33 (1988), Nr. 2, S. 42–49

- [153] MILLS, K. C.: Estimation of Physicochemical Properties of Coal Slags and Ashes. In: *American Chemical Society Symposium Series* 301 (1986), S. 195–214
- [154] MILLS, K. C.: Heat Transfer and Thermal Conductivity of Coal Slags. In: *American Chemical Society Symposium Series* 301 (1986), S. 256–276
- [155] MILLS, K. C. ; KEENE, B. J.: Physical properties of BOS slags. In: *International Materials Reviews* 32 (1987), Nr. 1-2, S. 1–120
- [156] MILLS, K. C. ; RHINE, J. M.: The measurement and estimation of the physical properties of slags formed during coal gasification – 1. Properties relevant to fluid flow. In: *Fuel* 68 (1989), S. 193–200
- [157] MILLS, K. C. ; RHINE, J. M.: The measurement and estimation of the physical properties of slags formed during coal gasification – 2. Properties relevant to heat transfer. In: *Fuel* 68 (1989), S. 904–910
- [158] MINCHENER, A. J.: Coal gasification for advanced power generation. In: *Fuel* 84 (2005), S. 2222–2235
- [159] MONDOL, J. D. ; MCILVEEN-WRIGHT, D. ; REZVANI, S. ; HUANG, Y. ; HEWITT, N.: Techno-economic evaluation of advanced IGCC lignite coal fuelled power plants with CO₂ capture. In: *Fuel* 88 (2009), S. 2495–2506
- [160] MOROHOSHI, K. ; OZAWA, S. ; TAGAWA, T. ; HIBIYA, T.: Measurement of Surface Tension for Molten Silver by Oscillating Droplet Method Using Electromagnetic Levitation Furnace. In: *Journal of the Japan Institute of Metals* 72 (2008), Nr. 9, S. 708–713
- [161] MUKAI, K. ; ISHIKAWA, T.: Surface tension measurements on liquid slags in CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems by a pendant drop method. In: *J. Jpn. Inst. Metals* 45 (1981), Nr. 2, S. 147. – SciGlass-ID: 3897
- [162] MÜLLER, M. ; PAVONE, D. ; RIEGER, M. ; ABRAHAM, R.: Hot Fuel Gas Cleaning in IGCC at Gasification Temperature. In: *Fourth International Conference on Clean Coal Technologies – Dresden, Germany* (Mai 2009)
- [163] MUSIKHIN, V. I. ; LEPINSKIKH, B. M. ; CHERNYAEV, V. G. ; ISHCHUK, N. Y. ; KLIBUS, A. V.: Influence of iron, chromium, and vanadium oxides on surface tension and density of melts in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO (auf Russisch). In: *Tr. Inst. Metall., Sverdlovsk* (1969), Nr. 20, S. 75–81. – SciGlass-ID: 16659
- [164] MYSELS, K. J.: Improvements in the Maximum-Bubble-Pressure Method of Measuring Surface Tension. In: *Langmuir* 2 (1986), S. 428–432
- [165] MYSELS, K. J.: The Maximum Bubble Pressure Method of Measuring Surface Tension, Revisited. In: *Colloids and Surfaces* 43 (1990), S. 241–262

- [166] NAKAMOTO, M. ; HANAO, M. ; TANAKA, T. ; KAWAMOTO, M. ; HOLAPPA, L. ; HÄMÄLÄINEN, M.: Estimation of Surface Tension of Molten Silicates Using Neural Network Computation. In: *Iron and Steel Institute of Japan International* 47 (2007), Nr. 8, S. 1075–1081
- [167] NAKANO, J. ; BENNETT, J. P. ; KWONG, K. S.: Interfacial reactions between coal- and petcoke-slugs and refractory materials. In: *Molten 2009 – Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – Santiago, Chile* (2009), S. 1311–1321
- [168] NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH: *ImageJ – Image Processing and Analysis in Java*. <http://rsbweb.nih.gov/ij>. – Abruf: 08.06.2010
- [169] NATIONAL INSTRUMENTS: *NI LabVIEW – The Software That Powers Virtual Instrumentation*. <http://www.ni.com/labview>. – Abruf: 06.06.2010
- [170] NESTERENKO, S. V. ; KHOMENKO, V. M.: Study of the influence of alkalies on surface tension and electrical conductivity of slags of the system CaO-MgO-SiO_2 with 5 % Al_2O_3 (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1985), Nr. 2, S. 44–46. – SciGlass-ID: 8860
- [171] NEUMANN, A. W. (Hrsg.) ; SPELT, J. K. (Hrsg.): *Surfactant Science Series*. Bd. 63: *Applied Surface Thermodynamics*. New York : Marcel Dekker, 1996. – ISBN 0–8247–9096–0
- [172] NOWOK, J. W.: Viscosity and Structural State of Iron in Coal Ash Slags under Gasification Conditions. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 534–539
- [173] NOWOK, J. W.: Densification, shrinkage and strength development in selected coal ashes. In: *Journal of the Institute of Energy* 69 (1996), S. 9–11
- [174] NOWOK, J. W. ; BENSON, S. A. ; STEADMAN, E. N. ; BREKKE, D. W.: The effect of surface tension/viscosity ratio of melts on the sintering propensity of amorphous coal ash slags. In: *Fuel* 72 (1993), Nr. 7, S. 1055–1061
- [175] NOWOK, J. W. ; BIEBER, J. A. ; BENSON, S. A. ; JONES, M. L.: Physicochemical effects influencing the measurements of interfacial surface tension of coal ashes. In: *Fuel* 70 (1991), S. 951–956
- [176] NOWOK, J. W. ; HURLEY, J. P. ; BENSON, S. A.: The role of sulphate-silicate phase separation in the sintering propensities of coal fly-ash at 800–1000 °C. In: *Journal of the Institute of Energy* 69 (1996), S. 12–14
- [177] NOWOK, J. W. ; HURLEY, J. P. ; BIEBER, J. A.: The cause of surface tension increase with temperature in multicomponent aluminosilicates derived from coal-ash slags. In: *Journal of Materials Science* 30 (1995), S. 361–364
- [178] OGINO, K. ; HARA, S.: Density, surface tension and electrical conductivity of calcium fluoride based fluxes for electros slag remelting. In: *J. Iron Steel Inst. Jpn.* 63 (1977), Nr. 13, S. 2141–2151. – SciGlass-ID: 15623

- [179] OGINO, K. ; SUETAKI, T. ; TSUKUDA, R. ; ADACHI, A.: Surface tension of CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃ slags. In: *J. Iron Steel Inst. Jpn.* 52 (1966), Nr. 9, S. 1427–1429. – SciGlass-ID: 15794
- [180] OKHOTIN, M. V.: Method of determination of surface tension of molten glasses (auf Russisch). In: *Noveishie Raboty po Fiziko-Khimii Stekla, Moskva* (1936), S. 33–37. – SciGlass-ID: 33883
- [181] OKHOTIN, M. V. ; BAZHBEUK-MELIKOVA, I. G.: Influence of Al₂O₃ on surface tension of high-viscous glasses (auf Russisch). In: *Steklo Keram.* (1952), Nr. 6, S. 3–4. – SciGlass-ID: 2068
- [182] OKHOTIN, M. V. ; BAZHBEUK-MELIKOVA, I. G.: Surface tension of high-viscous glasses (auf Russisch). In: *Steklo Keram.* (1952), Nr. 4, S. 12–14. – SciGlass-ID: 2068
- [183] OKHOTIN, M. V. ; BAZHBEUK-MELIKOVA, I. G.: Influence of MgO on surface tension of silicate commercial glasses in high-viscosity state (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 26 (1953), Nr. 12, S. 1320–1322. – SciGlass-ID: 16878
- [184] OKHOTIN, M. V. ; BAZHBEUK-MELIKOVA, I. G.: Surface tension of aluminomagnesium glasses in the highly viscous state (auf Russisch). In: *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Stekla, Moskva* (1953), Nr. 33, S. 18–26. – SciGlass-ID: 2068
- [185] ONO, K. ; GUNJI, K. ; ARAKI, T.: Surface tension of molten binary CaO-SiO₂ slag. In: *J. Jpn. Inst. Metals* 33 (1969), Nr. 2, S. 299–304. – SciGlass-ID: 15715
- [186] PAGE, S. C. ; WILLIAMSON, A. G. ; MASON, I. G.: Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology. In: *Energy Policy* 37 (2009), S. 3314–3324
- [187] PANOV, A. S. ; KULIKOV, I. S. ; TSYLEV, L. M.: Unbekannter Titel. In: *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali, Moskva* (1964), S. 100. – SciGlass-ID: 15804
- [188] PARADIS, P.-F. ; ISHIKAWA, T. ; KOIKE, N.: Density of liquid gold measured by a non-contact technique. In: *Gold Bulletin* 41 (2008), Nr. 3, S. 242–245
- [189] PARMELEE, C. W. ; HARMAN, C. G.: The effect of alumina on the surface tension of molten glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 20 (1937), Nr. 7, S. 224–230. – SciGlass-ID: 30065
- [190] PARMELEE, C. W. ; LYON, K. C.: The Maximum Bubble Pressure (Jaeger) Method for the Measurement of the Surface Tension of Molten Glass. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 21 (1937), S. 44–52
- [191] PASSERONE, A. ; SANGIORGI, R. ; VALBUSA, G.: Surface tension and density of molten glasses in the system La₂O₃-Na₂Si₂O₅. In: *Ceram. Intern.* 5 (1979), Nr. 1, S. 18–22. – SciGlass-ID: 10912

- [192] PERMINOV, A. A. ; MIROVA, T. V. ; POPEL, S. I.: Influence of MoO_3 on surface properties of molten silicates (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 44 (1971), Nr. 5, S. 1033–1036. – SciGlass-ID: 3888
- [193] PERMINOV, A. A. ; POPEL, S. I. ; SMIRNOV, N. S.: Influence of exchange of sodium oxide for oxides of other metals on surface tension of silicate melts and their adhesion to a solid steel (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 4 (1961), Nr. 12, S. 5–7. – SciGlass-ID: 15935
- [194] PERMINOV, A. A. ; POPEL, S. I. ; SMIRNOV, N. S.: Surface tension of melts and their adhesion to a low-carbon steel (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 4 (1961), Nr. 8, S. 5–8. – SciGlass-ID: 15886
- [195] PERMINOV, A. A. ; POPEL, S. I. ; SMIRNOV, N. S.: Adhesion of simples boron enamels to low-carbon steel (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 5 (1962), Nr. 11, S. 150–155. – SciGlass-ID: 15872
- [196] PERMINOV, A. A. ; POPEL, S. I. ; SMIRNOV, N. S.: Adhesion of the simplest silicate melts to oxidized and non-oxidized steels (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 35 (1962), Nr. 2, S. 271–275. – SciGlass-ID: 15807
- [197] PERRY, G. H. ; ROBERTS, N. K.: Surface Tension of Mercury between 15 and 50 °C by the Sessile Drop Method. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 26 (1981), Nr. 3, S. 266–268
- [198] POPEL, S. I.: Surface tension of molten slags (auf Russisch). In: *Metallurgicheskie Shlaki i Primenenie ikh v Stroitelstve, Moskva* (1962), S. 97–127. – SciGlass-ID: 13808
- [199] POPEL, S. I. ; DERYABIN, A. A. ; SABUROV, L. N. ; TARKHANOV, M. V.: Surface properties of high-alumina slags. In: *Tr. Uralsk. Nauchno-Issled. Inst. Chern. Metal.* 12 (1971), S. 92. – SciGlass-ID: 4079
- [200] POPEL, S. I. ; ESIN, O. A.: Surface tension of fused silicates. In: *Zh. Neorg. Khim.* 2 (1957), Nr. 3, S. 632–641. – SciGlass-ID: 13808
- [201] POPEL, S. I. ; ESIN, O. A.: Method of measurements of surface tension of liquid metals and slags (auf Russisch). In: *Tr. Soveshch. po Eksperimentalnoi Tekhnike i Metodam Vysokotemperaturnykh Issledovaniy, Moskva* (1959), S. 257–268. – SciGlass-ID: 13808
- [202] POPEL, S. I. ; ESIN, O. A. ; GELD, P. V.: Unbekannter Titel. In: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 74 (1950), Nr. 2, S. 227. – SciGlass-ID: 14278
- [203] POPEL, S. I. ; SOKOLOV, V. I. ; ESIN, O. A.: Surface tension of binary melts in MeO-SiO_2 systems (auf Russisch). In: *Zh. Fiz. Khim.* 43 (1969), Nr. 12, S. 3175–3178. – SciGlass-ID: 607

- [204] POPOVA, E. A.: Application of a version of the polymeric model for evaluation of the parameters of viscosity in silicate melts (auf Russisch). In: *Tezisy IV Vses. Konf. po Stroeniyu i Svoistvam Metallicheskih i Shlakovykh Rasplavov*, Sverdlovsk 3 (1980), S. 242–245. – SciGlass-ID: 3891
- [205] POVOLOTSKII, D. Y. ; MISHCHENKO, V. Y. ; VYATKIN, G. P. ; PUZYREV, A. V.: Physico-chemical properties of melts in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 13 (1970), Nr. 12, S. 8–12. – SciGlass-ID: 15649
- [206] PRAETORIUS, B. ; SCHUMACHER, K.: Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. In: *Energy Policy* 37 (2009), S. 5081–5093
- [207] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Third Edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2007 <http://www.nr.com>. – ISBN 978–0–521–88068–8
- [208] PRIVEN, A. I.: Calculation of the Properties of Oxide Glasses and Melts from Composition: Problems and Prospects. In: *Glass Physics and Chemistry* 24 (1998), Nr. 2, S. 67–72
- [209] PRIVEN, A. I.: General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. In: *Glass Technology* 45 (2004), Nr. 6, S. 244–254
- [210] PRUSCHEK, R. ; OELJEKLAUS, G. ; BRAND, V. ; HAUPT, G. ; ZIMMERMANN, G. ; RIBBERINK, J. S.: Combined cycle power plant with integrated coal gasification, CO shift and CO_2 washing. In: *Energy Conversion and Management* 36 (1995), Nr. 6-9, S. 797–800
- [211] RAASK, E.: Slag-Coal Interface Phenomena. In: *Journal of Engineering for Power* 88 (1966), Nr. 1, S. 40–44
- [212] RAASK, E.: Cenospheres in pulverized-fuel ash. In: *Journal of the Institute of Fuel* 41 (1968), Nr. 332, S. 339–344
- [213] RAASK, E.: A lightweight material. In: *British Chemical Engineering* 15 (1970), Nr. 9, S. 1165–1167
- [214] RAASK, E.: *Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems, and Remedial Measures*. Washington : Hemisphere Publishing Corporation, 1985. – ISBN 0–89116–362–X
- [215] RAM, A. ; BHATYE, S. V. ; SHARMA, K. D.: Influence of TiO_2 on the viscosity and surface tension of soda-lime-silica glasses. In: *Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* 6 (1959), Nr. 1, S. 3–12. – SciGlass-IDs: 6647, 6648

- [216] RAWERS, J. ; KWONG, K. S. ; BENNETT, J. P.: Characterizing coal-gasifier slag-refractory interactions. In: *Materials at High Temperatures* 16 (1999), Nr. 4, S. 219–222
- [217] RICCI, E. ; ARATO, E. ; PASSERONE, A. ; COSTA, P.: Oxygen tensioactivity on liquid-metal drops. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 117 (2005), S. 15–32
- [218] RICHTER, L. ; VOLLHARDT, D.: Force Measuring Methods for Determination of Surface Tension of Liquids: A Comparison. In: *Tenside Surfactants Detergents Journal for Theory Technology and Application* 43 (2006), Nr. 5, S. 256–261
- [219] ROMERO, C. M. ; PAEZ, M. S.: Surface tension of aqueous solutions of alcohol and polyols at 298.15 K. In: *Physics and Chemistry of Liquids* 44 (2006), Nr. 1, S. 61–65
- [220] ROSSITER, B. W. (Hrsg.) ; BAETZOLD, R. C. (Hrsg.): *Physical Methods of Chemistry*. Bd. IXA: *Investigations of Surfaces and Interfaces – Part A*. 2. Auflage. New York Chichester Brisbane Toronto Singapore : Wiley-Interscience, 1993. – ISBN 0–471–54406–X
- [221] ROTENBERG, Y. ; BORUVKA, L. ; NEUMANN, A. W.: Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 93 (1983), Nr. 1, S. 169–183
- [222] RUBIN, E. S. ; CHEN, C. ; RAO, A. B.: Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. In: *Energy Policy* 35 (2007), S. 4444–4454
- [223] SALAUTIN, V. A. ; EVSEEV, P. P. ; RATNER, B. Y. ; GNUCHEV, S. M. ; PONOMAREV, B. I.: Changes of composition and properties of electric furnace slags in the course of processing of a transformer steel (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1968), Nr. 5, S. 3–9. – SciGlass-ID: 14748
- [224] SASEK, L.: Effect of SO₃ on viscosity, surface tension and adhesion angle of sodium-calcium glass melt. In: *Silikaty* 7 (1963), Nr. 4, S. 270–283. – SciGlass-ID: 14765
- [225] SASEK, L.: The structure and properties of silicate melts. 6. The Viscosity of simple alkali-silicate melts. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L6 (1975), S. 61–93. – SciGlass-ID: 2031
- [226] SASEK, L. ; KASA, S.: Metodika mereni povrchoveno napeti sklovin. In: *Silikaty* 14 (1970), Nr. 1, S. 75–84. – SciGlass-ID: 2031
- [227] SASEK, L. ; LISY, A.: The structure and properties of silicic melts. I. The effect of the size of ions on melt density at high temperatures. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L2 (1972), S. 165–215. – SciGlass-ID: 2031
- [228] SASEK, L. ; LISY, A.: The structure and properties of silicic melts. II. The density of binary alkali-silica glass melts. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L2 (1972), S. 217–254. – SciGlass-ID: 2031

- [229] SASEK, L. ; MEISSNEROVA, H. ; HOFFMANN, O.: The structure and properties of silicate melts. 9. Investigation of the effects of Al_2O_3 , B_2O_3 and Fe_2O_3 on the viscosity of alkali silicate glass melts of the type $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L6 (1975), S. 153–176. – SciGlass-ID: 2031
- [230] SASEK, L. ; MEISSNEROVA, H. ; HOSKOVA, V.: The structure and properties of silicate melts. 8. The effects of replacing SiO_2 for MgO and BaO on the viscosity of type $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{SiO}_2$ alkali-silicate melts. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L6 (1975), S. 131–152. – SciGlass-ID: 2031
- [231] SASEK, L. ; MEISSNEROVA, H. ; PROCHAZKA, J.: The structure and properties of silicate melts. 7. The effects of the size of Me^+ and Me^{++} ions on the viscosity of silicate melts. In: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Chem. Technol. Silik.* L6 (1975), S. 95–129. – SciGlass-ID: 2031
- [232] SCHOBERT, H. H.: *Coal Science and Technology*. Bd. 23: *Lignites of North America*. Amsterdam : Elsevier Science B. V., 1995. – ISBN 0-444-89823-9
- [233] SCHOBERT, H. H. ; STREETER, R. C. ; DIEHL, E. K.: Flow properties of low-rank coal ash slags. In: *Fuel* 64 (1985), S. 1611–1617
- [234] SCHRÖDINGER, E.: Notiz über den Kapillardruck in Gasblasen. In: *Annalen der Physik* 46 (1915), Nr. 3, S. 413–418
- [235] SCHUMACHER, K. ; SANDS, R. D.: Innovative energy technologies and climate policy in Germany. In: *Energy Policy* 34 (2006), S. 3929–3941
- [236] SCHWUGER, M. J. (Hrsg.): *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Stuttgart New York : Georg Thieme Verlag, 1996. – ISBN 3-13-137501-9
- [237] SECRIST, D. R.: Measurement of surface tension of glasses by a capillary flow technique. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 48 (1969), Nr. 5, S. 563–569. – SciGlass-ID: 30234
- [238] SEKAR, R. C. ; PARSONS, J. E. ; HERZOG, H. J. ; JACOBY, H. D.: Future carbon regulations and current investments in alternative coal-fired power plant technologies. In: *Energy Policy* 35 (2007), S. 1064–1074
- [239] SHALIMOV, A. G. ; BOBKOVA, O. S. ; KUKLEV, V. G. ; SAZONOV, M. L. ; PETUKHOV, V. S.: Some properties of synthetic lime-alumina slags. In: *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali, Moskva* (1964), S. 176. – SciGlass-ID: 4060
- [240] SHARMA, S. K. ; PHILBROOK, W. O.: Improved values of surface tension of calcium silicate melts. In: *Scripta Metallurgica* 4 (1970), Nr. 2, S. 107–110. – SciGlass-ID: 29417
- [241] SHARTSIS, L. ; CAPPS, W.: Surface Tension of Molten Alkali Borates. In: *Journal of the American Ceramic Society* 35 (1952), Nr. 7, S. 169–172

- [242] SHARTSIS, L. ; SPINNER, S.: Surface tension of molten alkali silicates. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46 (1951), Nr. 5, S. 385–390. – SciGlass-ID: 583
- [243] SHCHEGLOVA, M. D. ; GODINA, E. P.: Study of the influence of titanium dioxide additions on properties of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (auf Russisch). In: *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., Kharkov* (1973), Nr. 28, S. 129–132. – SciGlass-ID: 20337
- [244] SHCHEGLOVA, M. D. ; MASHCHENKO, L. V.: Influence of manganese oxides on viscosity, surface tension, wettability and other glass properties (auf Russisch). In: *Metody Issledovaniya Tekhnologicheskikh Svoistv Stekla, Moskva* (1970), S. 120–127. – SciGlass-ID: 32942
- [245] SIKORA, B. ; ZIELINSKI, M.: Density, surface tension, viscosity, and electric conductivity of fused calcium oxide-alumina-calcium fluoride systems. In: *Hutnik* 41 (1974), Nr. 9, S. 433. – SciGlass-ID: 5895
- [246] SIMON, M.: Recherches sur la capillarité. In: *Annales de Chimie et de Physique* 32 (1851), Nr. 5, S. 5–41
- [247] SLACK, G. A. ; BARTRAM, S. F.: Thermal expansion of some diamondlike crystals. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 1, S. 89–98
- [248] SMOLYARENKO, V. D. ; YAKUSHEV, A. M. ; EDNERAL, F. P.: Density and surface tension of lime-aluminous slags with additions of SiO_2 , MgO , and Na_3AlF_6 (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 8 (1965), Nr. 1, S. 55–60. – SciGlass-ID: 4072
- [249] SMOLYARENKO, V. D. ; YAKUSHEV, A. M. ; EDNERAL, F. P.: Interface tension on the border of a steel with lime-aluminous slags with additions of SiO_2 , MgO , and Na_3AlF_6 at 1600 °C (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 8 (1965), Nr. 3, S. 36–40. – SciGlass-ID: 4072
- [250] SOKOLOV, L. N. ; BAIDOV, V. V. ; KUNIN, L. L.: Velocity of ultrasound sensitivity, and surface tension as information on the structure of calcium oxide-alumina-silica system. In: *Tr. IV Vses. Soveshch. Fizicheskaya Khimiya i Elektrokimiya Rasplavlennykh Solei i Shlakov. Kiev* 1 (1969), S. 299. – SciGlass-ID: 3870
- [251] SOKOLOV, L. N. ; BAIDOV, V. V. ; KUNIN, L. L.: Ultrasound studies of melts in the ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (auf Russisch). In: *Svoistva i Struktura Shlakovykh Rasplavov, Moskva* (1970), S. 94–101. – SciGlass-ID: 3870
- [252] SOKOLOV, L. N. ; BAIDOV, V. V. ; KUNIN, L. L. ; DYMOV, V. V.: Surface and volume characteristics of melted slags of the calcium oxide-alumina-silica system. In: *Tr. Tsentr. Nauchno-Issl. Inst. Chern. Met.* (1971), Nr. 74, S. 53. – SciGlass-ID: 3870
- [253] SOKOLOV, L. N. ; BAIDOV, V. V. ; KUNIN, L. L. ; SHALIMOV, A. G.: Structure of slag melts of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system and their refining ability (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1973), Nr. 4, S. 23–27. – SciGlass-ID: 3870

- [254] SONG, B. ; SPRINGER, J.: Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing – 1. Theoretical. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 184 (1996), S. 64–76
- [255] SONG, B. ; SPRINGER, J.: Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing – 2. Experimental. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 184 (1996), S. 77–91
- [256] SONG, W. J. ; TANG, L. H. ; ZHU, X. D. ; WU, Y. Q. ; ZHU, Z. B. ; KOYAMA, S.: Prediction of Chinese Coal Ash Fusion Temperatures in Ar and H₂ Atmospheres. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), S. 1990–1997
- [257] SOTNIKOV, A. I. ; PETROV, V. V. ; BULATOVA, O. N.: Temperature dependence of the surface tension for supercooled high-alkaline melts of sodium borates and silicates. In: *Rasplavy* 2 (1988), Nr. 1, S. 110. – SciGlass-ID: 13558
- [258] STALDER, A. F. ; BIOMEDICAL IMAGING GROUP OF ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE (Hrsg.): *Drop Shape Analysis – Free Software for High Precision Contact Angle Measurement*. <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis>. – Abruf: 08.06.2010
- [259] STALDER, A. F.: *Optimal Methods for Drop Shape Analysis*. Lausanne, Schweiz, Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne – Biomedical Imaging Group, Masterarbeit, 18. Februar 2005
- [260] STALDER, A. F. ; KULIK, G. ; SAGE, D. ; BARBIERI, L. ; HOFFMANN, P.: A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 286 (2006), S. 92–103
- [261] STALDER, A. F. ; MELCHIOR, T. ; MÜLLER, M. ; SAGE, D. ; BLU, T. ; UNSER, M.: Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 364 (2010), S. 72–81
- [262] STRAUSS, K.: *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 5. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-29666-9
- [263] STREET, J. O. ; CARROLL, R. J. ; RUPPERT, D.: A Note on Computing Robust Regression Estimates Via Iteratively Reweighted Least Squares. In: *The American Statistician* 42 (1988), Nr. 2, S. 152–154
- [264] SUGDEN, S.: The Determination of Surface Tension from the Maximum Pressure in Bubbles. In: *Journal of the Chemical Society, Transactions* 121 (1922), S. 858–866
- [265] SUKHAREVSKY, A. ; ITC SOFTWARE DEVELOPMENT (Hrsg.): *SciGlass – Glass Property Information System*. <http://www.sciglass.info>. – Abruf: 22.05.2010

- [266] SWISHER, J. H. ; MCCABE, C. L.: Cr_2O_3 as a foaming agent in CaO-SiO_2 slags. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* 230 (1964), Nr. 7, S. 1669–1675. – SciGlass-ID: 15769
- [267] TANAKA, T. ; NAKAMOTO, M. ; OGUNI, R. ; LEE, J. ; HARA, S.: Measurement of the surface tension of liquid Ga, Bi, Sn, In and Pb by the constrained drop method. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 95 (2004), Nr. 9, S. 818–822
- [268] TANAKA, T. ; NIINO, A. ; HIRAI, N. ; HARA, S.: Surface Tension of Molten LiF-MgF_2 , CaF_2 and SrF_2 Binary Systems. In: *High Temperature Materials and Processes* 22 (2003), Nr. 3-4, S. 151–156
- [269] TANIGUCHI, H.: Surface tension of melts in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and its structural significance. In: *Contrib. Mineral. Petrol.* 100 (1988), Nr. 4, S. 484–489. – SciGlass-ID: 15727
- [270] TANIGUCHI, H.: Densities of melts in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ at low and high pressures, and their structural significance. In: *Contrib. Mineral. Petrol.* 103 (1989), Nr. 3, S. 325–334. – SciGlass-ID: 15727
- [271] TANIGUCHI, H.: Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside-anorthite. In: *Contrib. Mineral. Petrol.* 109 (1992), Nr. 3, S. 295–303. – SciGlass-ID: 15727
- [272] TANIGUCHI, H.: Universal viscosity-equation for silicate melts over wide temperature and pressure ranges. In: *J. Volcan. Geotherm. Res.* 66 (1995), Nr. 1-4, S. 1–8. – SciGlass-ID: 15727
- [273] TRIGG, G. L. (Hrsg.): *Mathematical Tools for Physicists*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3–527–40548–8
- [274] UHDE GMBH: *PRENFLO Gasification*. <http://www.uhde.eu/publications>. Version: 2. Auflage, 2009. – Abruf: 02.06.2010
- [275] VAISBURD, S. ; BRANDON, D. G.: A combined unit for viscosity, surface tension and density measurements in oxide melts. In: *Measurement Science & Technology* 8 (1997), Nr. 7, S. 822–826
- [276] VAISBURD, S. ; BRANDON, D. G.: A combined unit for viscosity, surface tension and density measurements in oxide melts. In: *Measurement Science & Technology* 8 (1997), Nr. 7, S. 822–826. – SciGlass-ID: 30271
- [277] VARGAFTEK, N. B. ; VOLKOV, B. N. ; VOLJAK, L. D.: International Tables of the Surface Tension of Water. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 12 (1983), Nr. 3, S. 817–820
- [278] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (VDEH) (Hrsg.): *Slag Atlas*. 2. Auflage. Düsseldorf : Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – ISBN 3–514–00457–9
- [279] VGB POWERTECH: *CO₂ Capture and Storage: A VGB Report on the State of the Art*. Version: 25.08.2004. <http://www.vgb.org>. – Abruf: 03.06.2010

- [280] VICKERS, A. E. J.: The effect of atmosphere on the viscosity and surface tension of a simple glass. In: *J. Soc. Chem. Ind.* 57 (1938), Nr. 1, S. 14. – SciGlass-ID: 604
- [281] VLACHEV, I. ; TSANEV, Ts. ; SARIVANOV, L.: L'influence de BaO et MnO sur la tension superficielle des systèmes de laitiers synthétiques. In: *God. Visssh. Khim. Tekhnol. Inst., Sofia* 19 (1972), Nr. 2, S. 121–128. – SciGlass-ID: 20195
- [282] VLACHEV, I. ; TSANEV, Ts. ; TODOROV, K.: L'influence de BaO et MnO sur la densité des laitiers dans l'état solide et l'état liquide. In: *God. Visssh. Khim. Tekhnol. Inst., Sofia* 19 (1972), Nr. 2, S. 129–139. – SciGlass-ID: 20195
- [283] VOGEL, W.: *Glaschemie*. 3. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1992. – ISBN 3-540-55171-9
- [284] VRTANESYAN, G. S. ; SARINGYULYAN, R. S. ; KOSTANYAN, K. A.: Surface tension of molten electro-vacuum glasses (auf Russisch). In: *Elektron. Tekh., Ser. 6, Materialy* (1975), Nr. 1, S. 84–86. – SciGlass-ID: 31767
- [285] WASHBURN, E. W. ; SHELTON, G. R. ; LIBMAN, E. E.: The viscosities and surface tensions of the soda-lime-silica glasses at high temperatures. In: *University of Illinois Bulletin* 21 (1924), Nr. 140, S. 1–74. – SciGlass-IDs: 443, 445
- [286] WEIRAUCH, D. A.: The spreading kinetics of a calcium magnesium aluminosilicate glass on sapphire in the temperature range 1275–1400 °C. In: *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994), Nr. 6, S. 219–225. – SciGlass-ID: 337
- [287] WEIRAUCH, D. A. ; ZIEGLER, D. P.: Surface tension of calcium aluminosilicate glass using computerized drop shape analysis. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), Nr. 4, S. 920–926. – SciGlass-ID: 9066
- [288] WETZEL, R.: *Kohledruckvergasung (PRENFLO-Verfahren): Forschungsbericht BMFT 0326211 F/G/H – Energieforschung und Energietechnologien*. Essen : Bundesministerium für Forschung und Technologie, August 1993. – Verbundprojekt Nr. 31400018/A, Krupp Koppers GmbH
- [289] WILLENBORG, W.: *Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-Druckfeuerung*. Aachen, RWTH Aachen, Diss., 2003
- [290] WILLENBORG, W. ; MÜLLER, M. ; HILPERT, K.: Alkali Removal at About 1400 °C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 1. Thermodynamics and Concept. In: *Energy & Fuels* 20 (2006), S. 2593–2598
- [291] WILLIAMS, R. M. ; SIMPSON, H. E.: A note on the effect of lithium oxide upon the surface tension of several silicate melts. In: *Journal of the American Ceramic Society* 34 (1951), Nr. 9, S. 280–283. – SciGlass-ID: 1422
- [292] WING, D. R. ; CLARE, A. G. ; JONES, L. E.: The effects of vanadium additions on the surface tension of soda lime silicate melts. In: *Ceram. Trans.* 141 (2003), S. 135–152. – SciGlass-ID: 28823

- [293] YAKOBASHVILI, S. B. ; MUDZHIRI, T. G. ; SKLYAROV, A. V.: The surface tension of CaO-Al₂O₃-system slags. In: *Avtomatich. Svarka* (1965), Nr. 8, S. 44. – SciGlass-ID: 15648
- [294] YAKUSHEV, A. M. ; ROMASHIN, V. M. ; AMFITEATROV, V. A.: Viscosity of slags on the base of CaO with variable content of Al₂O₃, SiO₂, MgO (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 20 (1977), Nr. 11, S. 55–58. – SciGlass-ID: 16356
- [295] YAKUSHEV, A. M. ; ROMASHIN, V. M. ; IVANOVA, N. V.: Surface properties and density of slags on the base of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (auf Russisch). In: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Chern. Metal.* 28 (1985), Nr. 9, S. 47–50. – SciGlass-IDs: 16356, 16662
- [296] YAMASHITA, M. ; SUZUKI, M. ; YAMANAKA, H.: Surface tension measurement in several glasses. In: *Glass Technology* 43C (2002), S. 347–349. – SciGlass-ID: 27170
- [297] YAMASHITA, M. ; SUZUKI, M. ; YAMANAKA, H. ; TAKAHASHI, K.: Surface tension measurement of glass melts by the maximum bubble pressure method. In: *Glastech. Ber., Glass Sci. Technol.* 73 (2000), Nr. 11, S. 337–343. – SciGlass-ID: 17277
- [298] YU, L. M. Y. ; LU, J. J. ; CHAN, Y. W. ; NG, A. ; ZHANG, L. ; HOORFAR, M. ; POLICOVA, Z. ; GRUNDKE, K. ; NEUMANN, A. W.: Constrained sessile drop as a new configuration to measure low surface tension in lung surfactant systems. In: *Journal of Applied Physiology* 97 (2004), S. 704–715
- [299] ZAVOLSKII, V. A. ; LEPINSKIKH, B. M. ; SHKOLNIK, Ya. S.: Influence of composition of vapor phase on the the surface tension of melts in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃ (auf Russisch). In: *Zh. Prikl. Khim.* 60 (1987), Nr. 1, S. 186–188. – SciGlass-ID: 16534
- [300] ZHABREV, V. A. ; KAYALOVA, S. S. ; EFIMENKO, L. P.: Influence of oxides of 3d-transition metals on surface tension of a sodium-silicate melt (auf Russisch). In: *Fizika i Khimiya Stekla* 31 (2005), Nr. 5, S. 830–836. – SciGlass-ID: 33115
- [301] ZUBREV, A. S. ; SHAKHNOVICH, V. V. ; SIDORENKO, M. F.: Refiner ability of blown in fluxes in relation to non-metallic inclusions in a steel (auf Russisch). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallurgiya* (1976), Nr. 2, S. 22–26. – SciGlass-ID: 29458
- [302] ZUO, Y. Y. ; DING, M. ; BATENI, A. ; HOORFAR, M. ; NEUMANN, A. W.: Improvement of interfacial tension measurement using a captive bubble in conjunction with axisymmetric drop shape analysis (ADSA). In: *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* 250 (2004), S. 233–246

A Anhang

A.1 Technische Daten der Sessile Drop Messeinrichtung

Ofenhersteller:	Dipl.-Ing. Hans Prüfer Industrieofenbau GmbH, Neuss
Heizelement:	Kanthal GLOBAR SR (SiC)
Probenhöchsttemperatur:	1500 °C bei 1 bar, 1460 °C bei 5 bar, 1370 °C bei 10 bar
Probenthermoelement:	Pt-Pt/Rh (Typ S) mit Platin-Ummantelung
Master-Temperaturregler:	Eurotherm 2408 mit RS-232 Schnittstellenmodul
Heizelementthermoelement:	Pt-Pt/Rh (Typ S) mit Platin-Ummantelung
Slave-Temperaturregler:	Eurotherm 2208e in Feedforward-Regelung mit Master-Temperaturregler
Thyristorsteller:	AEG Thyro-A
Überwachungsthermoelemente:	Ni/Cr-Ni/Al (Typ K) mit Inconel-Ummantelung, drei Stück
Temperaturwächter:	JUMO TB/TW
Ofenrohrlänge:	296 mm
Ofenrohrinnendurchmesser:	40 mm
Ofenrohraußendurchmesser:	50 mm
Druckbehälterhersteller:	Rubotherm GmbH, Bochum, in Zusammenarbeit mit Dieckers GmbH & Co. KG, Willich
Maximaler Betriebsdruck:	20 bar
Drucksicherheitseinrichtungen:	Abblaseventil (24,1 bar Öffnungsdruck) von Swagelok und Berstscheibe (27,5 bar Öffnungsdruck) von REM-BE GmbH, Brilon, jeweils parallel zum Druckregler geschaltet
Heizelementanschlüsse:	Stromdurchführungen von SITEC-Sieber Engineering AG, Zürich, 60 mm Länge, ausgelegt für 40 A, 300 bar und 240 °C, vier Stück
Sicherheitsgläser:	Sichtzellen mit Saphirfenster von SITEC-Sieber Engineering AG, Zürich, 28 mm optischer Durchmesser kameraseitig, 18 mm optischer Durchmesser rückseitig, ausgelegt für 1000 bar und 400 °C
Gasleitungen:	6 mm Außendurchmesser, rostfreier Stahl

Rohrverschraubungen:	Überwurfmuttern mit Klemmrings von Swagelok, rostfreier Stahl
Gasfilter:	T-Filter mit Sintermetalleinsatz (2 μ m mittlere Porengröße) von Swagelok
Druckregler:	Brooks Instrument 5866, 100 ml _n /min N ₂
Durchflussregler Ar/H ₂ :	Brooks Instrument 5850, 200 ml _n /min Ar, Kalibrierfaktor berücksichtigt H ₂ -Gehalt
Durchflussregler N ₂ :	Brooks Instrument 5850, 1000 ml _n /min N ₂
Durchflussregler O ₂ :	Brooks Instrument 5850, 200 ml _n /min O ₂
Steuereinheit Gasregler:	WMR 4000 Flowcomputer von Westphal Mess- und Regeltechnik GmbH, Ottobrunn, mit vier Kanälen und RS-232 Schnittstelle
Zoomobjektiv:	Navitar Zoom 6000, 12 mm Feinfokus, 0,25 $\times$ Vorsatzlinse, integrierte Blende, Rastung für Zoomeinstellung, 1 $\times$ Adaptertubus, C-Mount-Coupler für CCD-Kamera
CCD-Kamera:	Toshiba Teli CS8620HCi, 1/2" CCD-Chip (PAL Standard), 768 $\times$ 576 Pixel, 12 V, 1,3 W
Kamerastromversorgung:	PowerOne HC12-3.4-AG (linear geregelt), speist außerdem Hintergrundbeleuchtung
Framegrabber:	FALCON Rev. 3.0 (Bt878 Chipsatz) von IDS Imaging Development Systems GmbH, Obersulm
Kamerapositioniertisch:	domiLINE Verstellsystem von IEF Werner GmbH, Furtwangen, bestehend aus einer Dreheinheit und drei Linearschlitten (50 mm Hub, 0,05 mm Feineinstellung) zur Realisierung einer Vier-Achsen-Bewegung, manuelle Bedienung
Laborcomputer:	AMD Athlon 64 3000+ Prozessor, 2 GHz, 1 GB RAM, Betriebssystem Windows XP
Hintergrundbeleuchtung:	LED-Spot (weiß, blau, grün), 12 V, 3,6 W, 18° Abstrahlwinkel, 50 mm Außendurchmesser, stets nur ein Spot montierbar
Optisches Kalibriergitter:	Regelmäßiges Punktgitter (0,25 mm Punktabstand, 0,125 mm Punktdurchmesser, zertifiziert, auf hochwertigem Fotopapier gedruckt) von Edmund Optics GmbH, Karlsruhe
Optische Filter:	Polfilter (50 mm Durchmesser, 2,4 mm Dicke) und Infrarotsperrefilter (50 mm Durchmesser, 3,3 mm Dicke) von Edmund Optics GmbH, Karlsruhe

A.2 Oberflächenspannungsdaten aus SciGlass

Nachfolgend sind die der Glaseigenschaftsdatenbank SciGlass entnommenen Oberflächenspannungsmesswerte für synthetische Systeme der Komponenten Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , Na_2O und SiO_2 in Tabellenform aufgelistet. Die Auswahl der bei der Recherche zu berücksichtigenden Oxide erfolgte so, dass einerseits die Hauptkomponenten Al_2O_3 und SiO_2 der Kohleaschen (besonders der Steinkohleaschen) enthalten sind und andererseits Mixed Alkali Effekte näher analysiert werden können. Zur Eingrenzung der Informationsmenge wurden die Datenbankabfragen auf maximal quaternäre Systeme limitiert.

Da für das binäre System aus Na_2O und SiO_2 extrem viele Messwerte in SciGlass zu finden sind, wurde die Kombination dieser Oxide – neben Al_2O_3 und SiO_2 – auch als Basisbestandteil der ternären und quaternären Systeme gewählt. Alle binären Systeme wurden als Ränder der ternären Zusammensetzungen ausgesucht. In SciGlass liegen allerdings keine Daten für die Systeme Al_2O_3 - K_2O , Al_2O_3 - Na_2O , Na_2O - CaO , Na_2O - K_2O und Na_2O - MgO vor. Ebenso wenig ließen sich für die Systeme SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - MgO und SiO_2 - Na_2O - K_2O - MgO Oberflächenspannungen in der Glaseigenschaftsdatenbank finden.

Ternäre und quaternäre Systeme sind stets als vollständig zu betrachten, das heißt, alle Einzelkomponenten haben einen Anteil größer null an der Gesamtzusammensetzung. Bei binären Mischungen wurden jedoch Nullwerte zugelassen, um Oberflächenspannungen der Reinstoffe angeben zu können. Die folgenden Tabellen sind zunächst nach der linken Spalte geordnet, woraufhin sich bei Wertgleichheit eine Ordnung nach den übrigen Zusammensetzungsspalten und letztlich nach der Temperatur anschließt.

Die Temperaturen T beziehen sich durchgängig auf die Einheit $^\circ\text{C}$, alle Oberflächenspannungen σ sind in mN/m angegeben. Sämtliche **Zusammensetzungen** wurden in **mol%** umgerechnet. Dabei kamen $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101,96 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CaO}} = 56,08 \text{ g/mol}$, $M_{\text{K}_2\text{O}} = 94,20 \text{ g/mol}$, $M_{\text{MgO}} = 40,30 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Na}_2\text{O}} = 61,98 \text{ g/mol}$ und $M_{\text{SiO}_2} = 60,08 \text{ g/mol}$ als Molmassen zum Einsatz. Falls die Summe der Zusammensetzungsspalten nicht exakt 100 % ergibt, ist dies auf Rundungsfehler bei der Umrechnung zurückzuführen.

Neben den Messwerten beinhalten die folgenden Tabellen auch die sogenannte SciGlass-ID, mit deren Hilfe sich die entsprechenden Datensätze in der Glaseigenschaftsdatenbank wiederfinden lassen. Außerdem wird in der rechten Tabellenspalte auf diejenigen Literaturstellen hingewiesen, die den Autoren von SciGlass als Quelle für die Messergebnisse dienten. Im Fall mehrerer Fundstellen kann innerhalb von SciGlass allerdings nicht nachvollzogen werden, aus welcher der genannten Veröffentlichungen ein Messwert genau entnommen wurde. Im Literaturverzeichnis dieser Arbeit finden sich wiederum SciGlass-IDs, die eine Zuordnung von Publikationen zu Datenbankeinträgen ermöglichen. Hierbei kommt es durchaus vor, dass ein Fachartikel zur Erzeugung mehrerer Tabelleneinträge in SciGlass führte. Die Angabe von SciGlass-IDs im Literaturverzeichnis soll zudem darauf hinweisen, dass diese Quellen nicht im Detail konsultiert wurden, sondern lediglich das Nachvollziehen der Datenbankinformationen gewährleisten sollen.

System SiO₂-Al₂O₃-CaO-K₂O

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
35,82	2,89	60,98	0,31	1550,00	450,00	8860	[170]
35,82	2,89	60,98	0,31	1600,00	435,00	8860	[170]
38,84	2,90	57,94	0,31	1500,00	475,00	8860	[170]
38,84	2,90	57,94	0,31	1550,00	462,00	8860	[170]
38,84	2,90	57,94	0,31	1600,00	453,00	8860	[170]
41,88	2,90	54,90	0,31	1500,00	492,00	8860	[170]
41,88	2,90	54,90	0,31	1550,00	484,00	8860	[170]
41,88	2,90	54,90	0,31	1600,00	475,00	8860	[170]
44,93	2,91	51,84	0,31	1500,00	483,00	8860	[170]
44,93	2,91	51,84	0,31	1550,00	470,00	8860	[170]
44,93	2,91	51,84	0,31	1600,00	462,00	8860	[170]
48,00	2,92	48,77	0,32	1500,00	470,00	8860	[170]
48,00	2,92	48,77	0,32	1550,00	463,00	8860	[170]
48,00	2,92	48,77	0,32	1600,00	450,00	8860	[170]

System SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
6,49	24,34	53,05	16,12	1600,00	481,00	4072	[248, 249]
6,67	26,21	57,18	9,95	1600,00	475,00	4072	[248, 249]
6,82	27,72	60,38	5,08	1600,00	471,00	4072	[248, 249]
14,27	8,41	56,05	21,27	1800,00	323,00	16374	[41]
14,27	8,41	56,05	21,27	1800,00	336,00	16374	[41]
15,09	12,57	59,60	12,75	1630,00	450,00	16356	[294, 295]
16,00	21,49	46,61	15,90	1600,00	473,00	4072	[248, 249]
16,44	23,25	50,50	9,81	1600,00	468,00	4072	[248, 249]
16,79	24,60	53,60	5,01	1600,00	470,00	4072	[248, 249]
16,80	26,40	46,79	10,02	1630,00	420,00	16356	[294, 295]
17,43	10,27	61,90	10,40	1630,00	460,00	16356	[294, 295]
18,55	18,73	51,66	11,06	1630,00	430,00	16356	[294, 295]
18,80	11,08	52,51	17,61	1630,00	445,00	16356	[294, 295]
19,24	8,50	53,60	18,65	1630,00	460,00	16662	[295]
20,12	11,85	56,03	12,00	1630,00	440,00	16356	[294, 295]
20,12	11,85	56,03	12,00	1630,00	440,00	16662	[295]
21,14	18,69	47,56	12,61	1630,00	425,00	16356	[294, 295]
21,45	3,30	59,95	15,30	1550,00	487,00	14748	[223]
21,45	3,30	59,95	15,30	1600,00	441,00	14748	[223]
21,45	3,30	59,95	15,30	1700,00	408,00	14748	[223]
21,49	12,66	59,71	6,13	1630,00	435,00	16356	[294, 295]
22,85	13,47	50,05	13,63	1630,00	430,00	16356	[294, 295]
23,29	4,67	51,90	20,14	1550,00	587,00	14748	[223]
23,29	4,67	51,90	20,14	1600,00	565,00	14748	[223]
23,29	4,67	51,90	20,14	1700,00	421,00	14748	[223]
23,34	22,07	52,27	2,32	1522,00	551,00	29397	[42]
23,34	22,07	52,27	2,32	1526,00	543,00	29397	[42]
23,34	22,07	52,27	2,32	1546,00	539,00	29397	[42]
23,34	22,07	52,27	2,32	1567,00	540,00	29397	[42]
23,34	22,07	52,27	2,32	1586,00	532,00	29397	[42]
23,34	22,07	52,27	2,32	1596,00	530,00	29397	[42]
23,94	8,47	46,17	21,42	1600,00	341,00	15763	[40]
23,94	8,47	46,17	21,42	1650,00	321,00	15763	[40]
23,94	8,47	46,17	21,42	1700,00	280,00	15763	[40]
23,94	8,47	46,17	21,42	1750,00	268,00	15763	[40]
24,26	5,50	47,98	22,26	1550,00	587,00	14748	[223]
24,26	5,50	47,98	22,26	1600,00	516,00	14748	[223]
24,26	5,50	47,98	22,26	1700,00	465,00	14748	[223]
25,14	11,11	52,51	11,24	1630,00	430,00	16356	[294, 295]
25,64	15,11	43,96	15,29	1630,00	410,00	16356	[294, 295]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
27,76	8,69	50,00	13,55	1512,00	523,00	14342	[122]
27,95	8,37	37,55	26,13	1466,00	534,00	14342	[122]
28,12	8,08	25,96	37,83	1568,00	523,00	14342	[122]
28,28	7,81	15,15	48,75	1568,00	515,00	14342	[122]
30,15	10,36	48,99	10,49	1630,00	415,00	16356	[294, 295]
30,39	11,94	45,59	12,08	1630,00	410,00	16356	[294, 295]
32,05	2,78	52,52	12,65	1550,00	431,00	8860	[170]
32,05	2,78	52,52	12,65	1600,00	422,00	8860	[170]
32,44	2,81	56,22	8,53	1550,00	435,00	8860	[170]
32,97	4,57	41,02	21,44	1399,85	500,00	29519	[32]
32,97	4,57	41,02	21,44	1449,85	495,00	29519	[32]
32,97	4,57	41,02	21,44	1499,85	489,00	29519	[32]
33,89	8,80	41,78	15,52	1380,00	555,00	16413	[125]
33,89	8,80	41,78	15,52	1400,00	551,00	16413	[125]
33,89	8,80	41,78	15,52	1420,00	542,00	16413	[125]
33,89	8,80	41,78	15,52	1460,00	535,00	16413	[125]
34,54	2,75	46,01	16,70	1550,00	448,00	8860	[170]
34,54	2,75	46,01	16,70	1600,00	440,00	8860	[170]
34,78	9,93	37,37	17,92	1350,00	580,00	20195	[281, 282]
34,78	9,93	37,37	17,92	1400,00	571,00	20195	[281, 282]
34,95	2,78	49,59	12,67	1550,00	454,00	8860	[170]
34,95	2,78	49,59	12,67	1600,00	445,00	8860	[170]
35,34	4,59	44,07	16,00	1399,85	501,00	29519	[32]
35,34	4,59	44,07	16,00	1449,85	495,00	29519	[32]
35,34	4,59	44,07	16,00	1499,85	487,00	29519	[32]
35,37	2,82	53,26	8,55	1550,00	465,00	8860	[170]
35,37	2,82	53,26	8,55	1600,00	452,00	8860	[170]
35,80	2,85	57,02	4,33	1550,00	472,00	8860	[170]
35,80	2,85	57,02	4,33	1600,00	460,00	8860	[170]
35,86	8,13	17,98	38,04	1538,00	468,00	14342	[122]
35,96	8,42	29,34	26,27	1474,00	509,00	14342	[122]
36,02	4,64	38,49	20,84	1399,85	482,00	29519	[32]
36,02	4,64	38,49	20,84	1449,85	476,00	29519	[32]
36,02	4,64	38,49	20,84	1499,85	471,00	29519	[32]
36,07	8,74	41,56	13,63	1528,00	492,00	14342	[122]
36,67	9,02	46,95	7,36	1360,00	557,00	16413	[125]
36,67	9,02	46,95	7,36	1370,00	555,00	16413	[125]
36,67	9,02	46,95	7,36	1400,00	551,00	16413	[125]
36,67	9,02	46,95	7,36	1425,00	552,00	16413	[125]
36,67	9,02	46,95	7,36	1450,00	544,00	16413	[125]
36,67	9,02	46,95	7,36	1470,00	548,00	16413	[125]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
36,67	9,02	46,95	7,36	1500,00	543,00	16413	[125]
36,76	11,43	42,67	9,13	1600,00	465,00	6550	[78]
36,76	11,43	42,67	9,13	1700,00	440,00	6550	[78]
37,18	7,83	44,93	10,05	1350,00	548,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1375,00	544,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1395,00	540,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1420,00	533,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1450,00	527,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1475,00	523,00	16413	[125]
37,18	7,83	44,93	10,05	1500,00	520,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1360,00	535,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1380,00	535,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1400,00	533,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1430,00	528,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1450,00	524,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1475,00	521,00	16413	[125]
37,37	9,71	42,29	10,63	1500,00	516,00	16413	[125]
37,42	2,76	43,09	16,73	1500,00	480,00	8860	[170]
37,42	2,76	43,09	16,73	1550,00	471,00	8860	[170]
37,42	2,76	43,09	16,73	1600,00	460,00	8860	[170]
37,52	10,36	46,33	5,79	1350,00	553,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1375,00	546,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1400,00	548,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1425,00	547,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1440,00	541,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1475,00	544,00	16413	[125]
37,52	10,36	46,33	5,79	1500,00	539,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1350,00	529,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1370,00	523,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1390,00	518,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1420,00	517,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1440,00	511,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1470,00	497,00	16413	[125]
37,52	9,93	40,73	11,82	1490,00	502,00	16413	[125]
37,86	2,79	46,65	12,70	1500,00	487,00	8860	[170]
37,86	2,79	46,65	12,70	1550,00	478,00	8860	[170]
37,86	2,79	46,65	12,70	1600,00	466,00	8860	[170]
37,96	4,85	46,79	10,40	1399,85	499,00	29519	[32]
37,96	4,85	46,79	10,40	1449,85	493,00	29519	[32]
37,96	4,85	46,79	10,40	1499,85	484,00	29519	[32]
38,12	4,84	41,66	15,38	1399,85	483,00	29519	[32]

SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
38,12	4,84	41,66	15,38	1449,85	474,00	29519	[32]
38,12	4,84	41,66	15,38	1499,85	468,00	29519	[32]
38,32	2,82	50,29	8,57	1500,00	495,00	8860	[170]
38,32	2,82	50,29	8,57	1550,00	485,00	8860	[170]
38,32	2,82	50,29	8,57	1600,00	475,00	8860	[170]
38,78	10,09	33,28	17,85	1350,00	584,00	20195	[281, 282]
38,78	10,09	33,28	17,85	1400,00	577,00	20195	[281, 282]
38,79	2,86	54,02	4,34	1500,00	502,00	8860	[170]
38,79	2,86	54,02	4,34	1550,00	493,00	8860	[170]
38,79	2,86	54,02	4,34	1600,00	481,00	8860	[170]
39,64	4,48	35,02	20,86	1399,85	468,00	29519	[32]
39,64	4,48	35,02	20,86	1449,85	462,00	29519	[32]
39,64	4,48	35,02	20,86	1499,85	455,00	29519	[32]
39,99	11,30	40,76	7,95	1350,00	530,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1375,00	528,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1400,00	529,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1425,00	532,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1450,00	523,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1470,00	524,00	16413	[125]
39,99	11,30	40,76	7,95	1500,00	521,00	16413	[125]
40,30	2,76	40,17	16,77	1500,00	487,00	8860	[170]
40,30	2,76	40,17	16,77	1550,00	480,00	8860	[170]
40,30	2,76	40,17	16,77	1600,00	470,00	8860	[170]
40,36	4,87	49,78	4,99	1399,85	495,00	29519	[32]
40,36	4,87	49,78	4,99	1449,85	488,00	29519	[32]
40,36	4,87	49,78	4,99	1499,85	481,00	29519	[32]
40,70	4,87	44,44	9,99	1399,85	480,00	29519	[32]
40,70	4,87	44,44	9,99	1449,85	472,00	29519	[32]
40,70	4,87	44,44	9,99	1499,85	465,00	29519	[32]
40,79	2,79	43,69	12,73	1500,00	494,00	8860	[170]
40,79	2,79	43,69	12,73	1550,00	488,00	8860	[170]
40,79	2,79	43,69	12,73	1600,00	479,00	8860	[170]
41,28	2,83	47,31	8,59	1500,00	501,00	8860	[170]
41,28	2,83	47,31	8,59	1550,00	496,00	8860	[170]
41,28	2,83	47,31	8,59	1600,00	486,00	8860	[170]
41,78	2,86	51,01	4,35	1500,00	510,00	8860	[170]
41,78	2,86	51,01	4,35	1550,00	503,00	8860	[170]
41,78	2,86	51,01	4,35	1600,00	495,00	8860	[170]
42,83	4,51	37,28	15,39	1399,85	467,00	29519	[32]
42,83	4,51	37,28	15,39	1449,85	460,00	29519	[32]
42,83	4,51	37,28	15,39	1499,85	452,00	29519	[32]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
43,20	4,88	46,92	5,00	1399,85	474,00	29519	[32]
43,20	4,88	46,92	5,00	1449,85	466,00	29519	[32]
43,20	4,88	46,92	5,00	1499,85	456,00	29519	[32]
43,52	9,99	28,46	18,03	1350,00	638,00	20195	[281, 282]
43,52	9,99	28,46	18,03	1400,00	632,00	20195	[281, 282]
43,56	5,70	36,30	14,43	1450,00	455,00	13672	[72]
43,56	5,70	36,30	14,43	1450,00	455,00	16659	[163]
43,72	2,80	40,73	12,75	1500,00	484,00	8860	[170]
43,72	2,80	40,73	12,75	1550,00	472,00	8860	[170]
43,72	2,80	40,73	12,75	1600,00	468,00	8860	[170]
44,07	8,47	21,04	26,42	1530,00	455,00	14342	[122]
44,25	2,83	44,31	8,60	1500,00	492,00	8860	[170]
44,25	2,83	44,31	8,60	1550,00	481,00	8860	[170]
44,25	2,83	44,31	8,60	1600,00	473,00	8860	[170]
44,49	8,79	33,02	13,71	1510,00	437,00	14342	[122]
44,79	2,87	47,99	4,35	1500,00	500,00	8860	[170]
44,79	2,87	47,99	4,35	1550,00	490,00	8860	[170]
44,79	2,87	47,99	4,35	1600,00	481,00	8860	[170]
45,62	4,70	39,39	10,30	1399,85	463,00	29519	[32]
45,62	4,70	39,39	10,30	1449,85	455,00	29519	[32]
45,62	4,70	39,39	10,30	1499,85	443,00	29519	[32]
47,23	2,84	41,31	8,62	1500,00	479,00	8860	[170]
47,23	2,84	41,31	8,62	1550,00	470,00	8860	[170]
47,23	2,84	41,31	8,62	1600,00	465,00	8860	[170]
47,81	2,87	44,95	4,36	1500,00	496,00	8860	[170]
47,81	2,87	44,95	4,36	1550,00	480,00	8860	[170]
47,81	2,87	44,95	4,36	1600,00	472,00	8860	[170]
48,72	4,73	42,12	4,43	1399,85	456,00	29519	[32]
48,72	4,73	42,12	4,43	1449,85	448,00	29519	[32]
48,72	4,73	42,12	4,43	1499,85	436,00	29519	[32]
50,00	15,00	25,00	10,00	1450,00	359,00	15727	[269–272]
50,00	15,00	25,00	10,00	1500,00	343,00	15727	[269–272]
50,00	15,00	25,00	10,00	1550,00	321,00	15727	[269–272]
50,00	5,00	25,00	20,00	1400,00	369,00	15727	[269–272]
50,00	5,00	25,00	20,00	1450,00	364,00	15727	[269–272]
50,00	5,00	25,00	20,00	1500,00	359,00	15727	[269–272]
50,00	5,00	25,00	20,00	1550,00	353,00	15727	[269–272]
50,01	20,00	25,00	5,00	1550,00	326,00	15727	[269–272]
50,01	20,00	25,00	5,00	1580,00	322,00	15727	[269–272]
50,01	9,00	25,00	15,99	1300,00	401,00	15727	[269–272]
50,01	9,00	25,00	15,99	1350,00	390,00	15727	[269–272]

SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO [mol%]	<i>T</i> [° C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
50,01	9,00	25,00	15,99	1400,00	376,00	15727	[269–272]
50,01	9,00	25,00	15,99	1450,00	369,00	15727	[269–272]
50,01	9,00	25,00	15,99	1500,00	352,00	15727	[269–272]
50,01	9,00	25,00	15,99	1550,00	348,00	15727	[269–272]
53,00	8,84	24,37	13,79	1678,00	430,00	14342	[122]
59,71	12,25	11,85	16,19	1225,00	373,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1275,00	374,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1300,00	375,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1325,00	376,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1350,00	378,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1375,00	379,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1400,00	380,00	337	[286]
59,71	12,25	11,85	16,19	1450,00	382,00	337	[286]

System SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
44,33	20,76	19,48	15,43	1450,00	415,00	14278	[202]
44,57	19,04	30,56	5,83	1450,00	448,00	14278	[202]
54,00	10,00	20,00	16,00	1300,00	370,00	398	[14, 16, 18]
69,00	6,00	12,50	12,50	1350,00	390,00	600	[5]
70,55	2,64	10,46	16,36	1200,00	315,00	459	[23]
70,55	2,64	10,46	16,36	1350,00	313,00	459	[23]
71,00	4,00	12,50	12,50	1350,00	388,00	600	[5]
73,00	2,00	12,50	12,50	1248,00	395,00	600	[5]
73,00	2,00	12,50	12,50	1283,00	386,00	600	[5]
73,00	2,00	12,50	12,50	1323,00	384,00	600	[5]
73,00	2,00	12,50	12,50	1350,00	381,00	600	[5]
73,00	2,00	12,50	12,50	1379,00	378,00	600	[5]
75,98	1,79	6,51	15,71	755,00	285,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	759,00	284,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	773,00	279,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	779,00	279,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	783,00	276,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	785,00	278,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	789,00	273,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	795,00	271,00	16878	[183]
75,98	1,79	6,51	15,71	814,00	267,00	16878	[183]

System SiO₂-Al₂O₃-K₂O-Na₂O

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,09	6,34	2,31	24,26	650,00	285,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	700,00	284,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	750,00	283,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	800,00	282,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	900,00	280,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	1000,00	279,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	1110,00	278,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	1300,00	273,00	29390	[26]
67,09	6,34	2,31	24,26	1350,00	272,00	29390	[26]
80,26	7,39	3,01	9,35	900,00	267,00	29390	[26]
80,26	7,39	3,01	9,35	1025,00	268,00	29390	[26]
80,26	7,39	3,01	9,35	1145,00	269,00	29390	[26]
80,26	7,39	3,01	9,35	1200,00	270,00	29390	[26]
80,26	7,39	3,01	9,35	1350,00	272,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	925,00	210,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1000,00	214,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1075,00	219,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1125,00	221,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1175,00	225,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1200,00	227,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1225,00	229,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1250,00	231,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1275,00	234,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1300,00	235,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1325,00	238,00	29390	[26]
81,36	7,58	6,40	4,65	1350,00	240,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	800,00	73,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	900,00	84,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1000,00	65,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1000,00	98,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1000,00	90,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1000,00	135,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1100,00	97,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1200,00	103,00	29391	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1200,00	280,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1225,00	282,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1250,00	283,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1300,00	284,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1350,00	288,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1375,00	289,00	29390	[26]

SiO₂	Al₂O₃	K₂O	Na₂O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
84,44	7,90	2,87	4,78	1450,00	293,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1500,00	296,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1525,00	298,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1575,00	300,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1600,00	304,00	29390	[26]
84,44	7,90	2,87	4,78	1665,00	305,00	29390	[26]

System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
54,00	10,00	20,00	16,00	1300,00	367,00	398	[14, 16, 18]

System SiO₂-Na₂O-CaO-K₂O

SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
70,53	16,40	10,42	2,65	1200,00	292,00	457	[23]
70,53	16,40	10,42	2,65	1350,00	286,00	457	[23]
73,64	8,63	12,71	5,02	980,00	307,00	30234	[237]
76,44	13,67	8,42	1,48	1100,00	311,00	4848	[121]
76,44	13,67	8,42	1,48	1150,00	308,00	4848	[121]
76,44	13,67	8,42	1,48	1200,00	304,00	4848	[121]
76,44	13,67	8,42	1,48	1250,00	304,00	4848	[121]
76,44	13,67	8,42	1,48	1300,00	302,00	4848	[121]
76,44	13,67	8,42	1,48	1370,00	301,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1100,00	310,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1150,00	300,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1200,00	297,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1250,00	294,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1300,00	289,00	4848	[121]
78,32	11,36	8,12	2,19	1370,00	286,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1100,00	304,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1150,00	297,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1200,00	292,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1250,00	288,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1300,00	285,00	4848	[121]
78,36	9,02	8,11	4,50	1370,00	281,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1100,00	327,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1150,00	310,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1200,00	299,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1250,00	294,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1300,00	289,00	4848	[121]
78,76	4,88	10,67	5,70	1370,00	283,00	4848	[121]

System SiO₂-Na₂O-CaO-MgO

SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
50,00	15,00	15,00	20,00	1300,00	355,00	397	[14, 18]
68,70	15,98	10,20	5,12	1200,00	316,00	458	[23]
68,70	15,98	10,20	5,12	1350,00	314,00	458	[23]
70,71	12,12	9,09	8,08	1400,00	294,00	30906	[129]
70,99	14,93	6,37	7,70	1100,00	326,60	31767	[284]
70,99	14,93	6,37	7,70	1200,00	324,20	31767	[284]
70,99	14,93	6,37	7,70	1300,00	321,90	31767	[284]
70,99	14,93	6,37	7,70	1400,00	319,70	31767	[284]
71,88	15,27	8,44	4,40	750,00	297,00	2068	[181, 182, 184]
71,88	15,27	8,44	4,40	770,00	290,00	2068	[181, 182, 184]
71,88	15,27	8,44	4,40	790,00	284,00	2068	[181, 182, 184]
71,88	15,27	8,44	4,40	810,00	277,00	2068	[181, 182, 184]
72,08	15,29	8,20	4,43	1226,00	308,80	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1252,00	307,10	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1288,00	307,00	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1330,00	305,50	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1330,00	305,90	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1358,00	305,10	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1408,00	304,00	30065	[189]
72,08	15,29	8,20	4,43	1408,00	303,00	30065	[189]
72,35	16,29	5,79	5,57	1200,00	335,20	31767	[284]
72,35	16,29	5,79	5,57	1300,00	332,10	31767	[284]
72,35	16,29	5,79	5,57	1400,00	328,00	31767	[284]
74,29	12,88	8,43	4,40	750,00	297,00	2068	[181, 182, 184]
74,29	12,88	8,43	4,40	770,00	288,00	2068	[181, 182, 184]
74,29	12,88	8,43	4,40	790,00	280,00	2068	[181, 182, 184]

System SiO₂-Al₂O₃-CaO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
0,39	44,31	55,30	1650,00	630,00	4079	[199]
1,16	29,77	69,06	1468,00	565,00	4060	[39, 239]
1,16	29,77	69,06	1499,00	550,00	4060	[39, 239]
1,16	29,77	69,06	1577,00	532,00	4060	[39, 239]
1,16	29,77	69,06	1601,00	528,00	4060	[39, 239]
1,28	44,00	54,72	1600,00	653,00	3896	[83]
2,61	41,80	55,59	1650,00	600,00	4079	[199]
2,98	43,13	53,89	1610,00	644,00	3896	[83]
3,47	28,97	67,55	1500,00	511,00	4060	[39, 239]
3,47	28,97	67,55	1546,00	495,00	4060	[39, 239]
3,47	28,97	67,55	1600,00	477,00	4060	[39, 239]
3,48	29,40	67,12	1450,00	570,00	14284	[126, 127]
3,48	29,40	67,12	1450,00	750,00	14284	[126, 127]
3,48	29,40	67,12	1450,00	620,00	14284	[126, 127]
3,48	29,40	67,12	1450,00	214,00	14284	[126, 127]
3,48	29,40	67,12	1450,00	420,00	14284	[126, 127]
3,50	30,34	66,16	1600,00	500,00	4072	[248, 249]
4,18	42,93	52,88	1630,00	634,00	3896	[83]
6,06	41,95	51,99	1650,00	624,00	3896	[83]
6,91	41,30	51,79	1650,00	595,00	4079	[199]
6,97	29,30	63,73	1600,00	470,00	4072	[248, 249]
7,15	33,13	59,72	1600,00	580,00	14153	[128]
8,80	41,40	49,80	1650,00	580,00	4079	[199]
9,31	31,90	58,79	1449,85	590,50	3897	[161]
9,31	31,90	58,79	1499,85	590,30	3897	[161]
9,31	31,90	58,79	1549,85	587,50	3897	[161]
9,31	31,90	58,79	1599,85	585,20	3897	[161]
9,99	40,46	49,55	1670,00	608,00	3896	[83]
10,00	29,70	60,29	1726,85	588,00	3870	[250–253]
11,02	37,16	51,82	1434,00	506,00	4060	[39, 239]
11,02	37,16	51,82	1493,00	474,00	4060	[39, 239]
11,02	37,16	51,82	1546,00	461,00	4060	[39, 239]
11,02	37,16	51,82	1601,00	436,00	4060	[39, 239]
11,13	33,58	55,28	1600,00	570,00	14153	[128]
11,48	27,05	61,47	1700,00	470,00	3895	[78]
11,54	27,88	60,58	1600,00	465,00	4072	[248, 249]
11,80	31,30	56,90	1600,00	532,00	3895	[78]
12,15	35,79	52,06	1700,00	495,00	3895	[78]
13,15	20,15	66,70	1600,00	585,00	14153	[128]
13,42	23,07	63,51	1600,00	573,00	14153	[128]

SiO₂	Al₂O₃	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
13,89	28,09	58,02	1600,00	556,00	14153	[128]
14,27	32,23	53,50	1600,00	554,00	14153	[128]
14,91	27,10	57,99	1540,00	500,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1540,00	508,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1540,00	482,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1540,00	502,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1540,00	516,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1540,00	474,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1570,00	497,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1570,00	524,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1570,00	496,00	16667	[86]
14,91	27,10	57,99	1570,00	512,00	16667	[86]
15,01	28,00	56,99	1726,85	575,00	3870	[250–253]
15,10	29,50	55,40	1549,85	558,70	3897	[161]
15,10	29,50	55,40	1599,85	558,20	3897	[161]
15,70	38,20	46,09	1650,00	550,00	4079	[199]
17,16	26,09	56,75	1600,00	452,00	4072	[248, 249]
18,03	41,54	40,43	1625,00	592,00	3896	[83]
18,48	20,23	61,29	1600,00	541,00	14153	[128]
19,74	23,72	56,54	1600,00	544,00	14153	[128]
20,82	12,27	66,91	1550,00	335,00	14284	[126, 127]
20,82	12,27	66,91	1550,00	440,00	14284	[126, 127]
20,82	12,27	66,91	1550,00	550,00	14284	[126, 127]
20,82	12,27	66,91	1550,00	415,00	14284	[126, 127]
20,82	12,27	66,91	1550,00	825,00	14284	[126, 127]
20,82	12,27	66,91	1550,00	410,00	14284	[126, 127]
21,69	17,89	60,42	1630,00	425,00	16356	[294, 295]
21,92	19,37	58,71	1700,00	458,00	3895	[78]
22,49	16,03	61,49	1700,00	550,00	14153	[128]
22,69	24,33	52,98	1600,00	442,00	4072	[248, 249]
22,90	27,40	49,69	1599,85	536,20	3897	[161]
23,14	27,27	49,59	1600,00	500,00	3895	[78]
23,14	27,27	49,59	1700,00	472,00	3895	[78]
24,16	27,79	48,04	1650,00	545,00	14153	[128]
24,18	26,47	49,35	1550,00	417,00	29458	[301]
24,18	26,47	49,35	1600,00	291,00	29458	[301]
24,18	26,47	49,35	1650,00	281,00	29458	[301]
24,30	20,31	55,39	1600,00	545,00	14153	[128]
24,51	36,11	39,39	1700,00	471,00	3895	[78]
24,60	35,40	40,00	1650,00	545,00	4079	[199]
24,92	24,61	50,47	1650,00	530,00	14153	[128]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
27,10	26,50	46,39	1599,85	522,50	3897	[161]
27,44	17,97	54,59	1650,00	539,00	14153	[128]
27,56	9,02	63,42	1682,00	554,00	14342	[122]
28,98	13,23	57,80	1650,00	538,00	14153	[128]
29,10	33,40	37,50	1650,00	525,00	4079	[199]
29,32	12,34	58,34	1630,00	415,00	16356	[294, 295]
30,00	23,10	46,90	1726,85	535,00	3870	[250–253]
30,01	40,00	29,99	1726,85	530,00	3870	[250–253]
30,40	31,40	38,20	1650,00	540,00	4079	[199]
31,46	12,36	56,18	1700,00	440,00	3895	[78]
32,44	20,43	47,13	1600,00	527,00	14153	[128]
34,04	23,40	42,55	1600,00	490,00	3895	[78]
35,95	13,08	50,97	1460,00	520,00	13808	[198, 200, 201]
35,95	13,08	50,97	1460,00	512,00	13808	[198, 200, 201]
35,96	17,34	46,70	1440,00	490,00	13808	[198, 200, 201]
35,96	17,34	46,70	1440,00	520,00	13808	[198, 200, 201]
36,20	9,08	54,73	1517,00	508,00	14342	[122]
36,20	27,52	36,28	1502,00	468,10	3894	[29]
36,20	27,52	36,28	1574,00	475,70	3894	[29]
36,20	27,52	36,28	1628,00	480,90	3894	[29]
36,24	2,89	60,87	1550,00	480,00	8860	[170]
36,24	2,89	60,87	1600,00	468,00	8860	[170]
37,09	36,42	26,49	1700,00	452,00	3895	[78]
37,61	20,90	41,49	1449,85	470,70	3897	[161]
37,61	20,90	41,49	1499,85	470,70	3897	[161]
37,61	20,90	41,49	1549,85	471,90	3897	[161]
37,61	20,90	41,49	1599,85	469,60	3897	[161]
38,23	9,74	52,03	1420,00	490,00	13808	[198, 200, 201]
38,23	9,74	52,03	1420,00	480,00	13808	[198, 200, 201]
39,27	2,89	57,84	1500,00	508,00	8860	[170]
39,27	2,89	57,84	1550,00	495,00	8860	[170]
39,27	2,89	57,84	1600,00	488,00	8860	[170]
39,40	21,20	39,40	1726,85	515,00	3870	[250–253]
39,50	16,90	43,60	1449,85	490,60	3897	[161]
39,50	16,90	43,60	1499,85	487,70	3897	[161]
39,50	16,90	43,60	1549,85	488,90	3897	[161]
39,50	16,90	43,60	1599,85	487,10	3897	[161]
39,59	12,57	47,84	1350,00	556,00	16413	[125]
39,59	12,57	47,84	1375,00	554,00	16413	[125]
39,59	12,57	47,84	1395,00	547,00	16413	[125]
39,59	12,57	47,84	1425,00	548,00	16413	[125]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
39,59	12,57	47,84	1445,00	542,00	16413	[125]
39,59	12,57	47,84	1475,00	537,00	16413	[125]
39,59	12,57	47,84	1500,00	535,00	16413	[125]
39,95	19,62	40,43	1450,00	458,80	3894	[29]
39,95	19,62	40,43	1538,00	465,70	3894	[29]
39,95	19,62	40,43	1582,00	470,90	3894	[29]
39,95	19,62	40,43	1625,00	473,10	3894	[29]
40,01	19,80	40,19	1726,85	517,00	3870	[250–253]
40,22	5,92	53,86	1700,00	430,00	3895	[78]
40,59	22,72	36,69	1399,85	520,20	15752	[56]
40,90	20,55	38,55	1600,00	480,00	14153	[128]
41,00	29,00	30,00	1549,85	459,60	3897	[161]
41,00	29,00	30,00	1599,85	460,30	3897	[161]
41,10	9,10	49,80	1420,00	493,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1420,00	492,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1420,00	501,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1430,00	481,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1430,00	473,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1430,00	478,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1430,00	476,00	16667	[86]
41,10	9,10	49,80	1430,00	475,00	16667	[86]
41,39	13,13	45,48	1425,00	470,00	13808	[198, 200, 201]
41,39	13,13	45,48	1425,00	469,00	13808	[198, 200, 201]
41,51	6,74	51,74	1430,00	494,00	15794	[179]
41,51	6,74	51,74	1480,00	493,00	15794	[179]
41,51	6,74	51,74	1550,00	499,00	15794	[179]
41,57	17,41	41,02	1440,00	475,00	13808	[198, 200, 201]
41,57	17,41	41,02	1440,00	525,00	13808	[198, 200, 201]
41,66	9,07	49,27	1362,00	525,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1382,00	520,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1389,00	519,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1396,00	517,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1402,00	516,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1403,00	520,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1414,00	515,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1424,00	515,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1442,00	514,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1468,00	504,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1487,00	503,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1513,00	503,00	14119	[43]
41,66	9,07	49,27	1560,00	494,00	14119	[43]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
41,70	7,31	50,99	1600,00	505,00	14153	[128]
42,27	12,45	45,28	1350,00	497,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1350,00	515,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1400,00	490,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1400,00	505,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1450,00	496,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1450,00	483,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1500,00	400,00	14284	[126, 127]
42,27	12,45	45,28	1500,00	476,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1500,00	350,00	14284	[126, 127]
42,27	12,45	45,28	1500,00	450,00	14284	[126, 127]
42,27	12,45	45,28	1500,00	487,00	6841	[4]
42,27	12,45	45,28	1500,00	620,00	14284	[126, 127]
42,27	12,45	45,28	1500,00	735,00	14284	[126, 127]
42,30	2,90	54,80	1500,00	518,00	8860	[170]
42,30	2,90	54,80	1550,00	512,00	8860	[170]
42,30	2,90	54,80	1600,00	507,00	8860	[170]
43,11	10,00	46,89	1449,85	486,50	3897	[161]
43,11	10,00	46,89	1499,85	484,10	3897	[161]
43,11	10,00	46,89	1549,85	484,90	3897	[161]
43,11	10,00	46,89	1599,85	487,80	3897	[161]
44,18	7,83	47,99	1430,00	481,00	15794	[179]
44,18	7,83	47,99	1480,00	484,00	15794	[179]
44,18	7,83	47,99	1550,00	491,00	15794	[179]
44,22	11,79	43,99	1431,00	453,60	3894	[29]
44,22	11,79	43,99	1433,00	454,10	3894	[29]
44,22	11,79	43,99	1477,00	460,20	3894	[29]
44,22	11,79	43,99	1482,00	460,90	3894	[29]
44,22	11,79	43,99	1537,00	463,50	3894	[29]
44,22	11,79	43,99	1609,00	467,70	3894	[29]
44,41	20,00	35,60	1449,85	450,60	3897	[161]
44,41	20,00	35,60	1499,85	452,80	3897	[161]
44,41	20,00	35,60	1549,85	452,80	3897	[161]
44,41	20,00	35,60	1599,85	455,30	3897	[161]
44,45	12,47	43,08	1329,85	496,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	480,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	473,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	504,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	462,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	498,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1329,85	456,00	16534	[299]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
44,45	12,47	43,08	1350,00	536,00	30271	[276]
44,45	12,47	43,08	1379,85	493,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	449,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	491,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	444,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	489,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	469,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1379,85	466,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1400,00	521,00	30271	[276]
44,45	12,47	43,08	1429,85	456,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	459,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	479,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	435,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	484,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	431,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1429,85	481,00	16534	[299]
44,45	12,47	43,08	1450,00	505,00	30271	[276]
44,45	12,47	43,08	1500,00	491,00	30271	[276]
44,80	15,50	39,70	1449,85	470,90	3897	[161]
44,80	15,50	39,70	1499,85	473,60	3897	[161]
44,80	15,50	39,70	1549,85	474,30	3897	[161]
44,80	15,50	39,70	1599,85	473,90	3897	[161]
44,94	9,13	45,93	1544,00	463,00	14342	[122]
45,10	3,10	51,80	1499,85	480,70	3897	[161]
45,10	3,10	51,80	1549,85	480,90	3897	[161]
45,10	3,10	51,80	1599,85	480,70	3897	[161]
45,35	2,90	51,75	1500,00	506,00	8860	[170]
45,35	2,90	51,75	1550,00	498,00	8860	[170]
45,35	2,90	51,75	1600,00	490,00	8860	[170]
45,70	9,79	44,51	1400,00	475,00	13808	[198, 200, 201]
45,70	9,79	44,51	1400,00	483,00	13808	[198, 200, 201]
45,70	15,10	39,19	1449,85	462,00	3897	[161]
45,70	15,10	39,19	1499,85	460,90	3897	[161]
45,70	15,10	39,19	1549,85	466,60	3897	[161]
45,70	15,10	39,19	1599,85	467,30	3897	[161]
46,01	27,00	26,99	1549,85	434,50	3897	[161]
46,01	27,00	26,99	1599,85	436,10	3897	[161]
46,81	8,80	44,39	1449,85	458,10	3897	[161]
46,81	8,80	44,39	1499,85	458,50	3897	[161]
46,81	8,80	44,39	1549,85	459,50	3897	[161]
46,81	8,80	44,39	1599,85	457,60	3897	[161]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
47,23	17,47	35,30	1430,00	540,00	13808	[198, 200, 201]
47,23	17,47	35,30	1430,00	500,00	13808	[198, 200, 201]
47,50	5,00	47,50	1726,85	490,00	3870	[250–253]
48,41	2,91	48,68	1500,00	497,00	8860	[170]
48,41	2,91	48,68	1550,00	488,00	8860	[170]
48,41	2,91	48,68	1600,00	480,00	8860	[170]
48,98	16,03	34,98	1491,00	454,40	3894	[29]
48,98	16,03	34,98	1518,00	459,60	3894	[29]
48,98	16,03	34,98	1562,00	461,20	3894	[29]
48,98	16,03	34,98	1640,00	469,00	3894	[29]
49,89	36,75	13,36	1700,00	410,00	3895	[78]
50,00	25,00	25,00	1580,00	304,00	15727	[269–272]
50,18	13,21	36,60	1450,00	480,00	13808	[198, 200, 201]
50,18	13,21	36,60	1450,00	464,00	13808	[198, 200, 201]
51,00	4,30	44,70	1499,85	442,50	3897	[161]
51,00	4,30	44,70	1549,85	443,70	3897	[161]
51,00	4,30	44,70	1599,85	448,80	3897	[161]
51,17	8,13	40,70	1380,00	452,00	15794	[179]
51,17	8,13	40,70	1430,00	453,00	15794	[179]
51,17	8,13	40,70	1480,00	458,00	15794	[179]
51,17	8,13	40,70	1550,00	462,00	15794	[179]
51,20	12,90	35,90	1449,85	430,30	3897	[161]
51,20	12,90	35,90	1499,85	431,70	3897	[161]
51,20	12,90	35,90	1549,85	434,70	3897	[161]
51,20	12,90	35,90	1599,85	432,50	3897	[161]
52,93	17,54	29,53	1500,00	540,00	13808	[198, 200, 201]
52,93	17,54	29,53	1500,00	440,00	13808	[198, 200, 201]
53,30	16,30	30,40	1499,85	411,70	3897	[161]
53,30	16,30	30,40	1549,85	411,80	3897	[161]
53,30	16,30	30,40	1599,85	416,90	3897	[161]
53,79	9,19	37,02	1680,00	443,00	14342	[122]
53,99	27,00	19,00	1599,85	415,60	3897	[161]
54,33	9,85	35,82	1400,00	510,00	13808	[198, 200, 201]
54,33	9,85	35,82	1400,00	440,00	13808	[198, 200, 201]
54,64	7,50	37,85	1480,00	437,00	15794	[179]
54,85	10,05	35,10	1330,00	476,00	14119	[43]
54,85	10,05	35,10	1359,00	471,00	14119	[43]
54,85	10,05	35,10	1381,00	469,00	14119	[43]
54,85	10,05	35,10	1424,00	464,00	14119	[43]
54,85	10,05	35,10	1467,00	459,00	14119	[43]
54,85	10,05	35,10	1479,00	458,00	14119	[43]

SiO₂	Al₂O₃	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
54,85	10,05	35,10	1500,00	450,00	14119	[43]
55,00	14,80	30,20	1726,85	485,00	3870	[250–253]
55,40	27,10	17,49	1599,85	411,90	3897	[161]
55,62	24,97	19,41	1512,00	312,00	3320	[76, 77]
55,90	5,99	38,11	1457,00	452,20	3894	[29]
55,90	5,99	38,11	1515,00	456,10	3894	[29]
55,90	5,99	38,11	1578,00	460,20	3894	[29]
55,90	5,99	38,11	1632,00	466,70	3894	[29]
57,00	10,80	32,20	1449,85	423,10	3897	[161]
57,00	10,80	32,20	1499,85	424,30	3897	[161]
57,00	10,80	32,20	1549,85	423,90	3897	[161]
57,00	10,80	32,20	1599,85	428,00	3897	[161]
57,30	9,20	33,50	1390,00	452,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1390,00	471,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1390,00	451,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1390,00	433,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1390,00	456,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1415,00	437,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1415,00	465,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1415,00	454,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1415,00	457,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1445,00	431,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1445,00	439,00	16667	[86]
57,30	9,20	33,50	1445,00	426,00	16667	[86]
57,97	13,28	28,75	1450,00	477,00	13808	[198, 200, 201]
57,97	13,28	28,75	1450,00	484,00	13808	[198, 200, 201]
58,67	17,61	23,72	1580,00	490,00	13808	[198, 200, 201]
58,67	17,61	23,72	1580,00	470,00	13808	[198, 200, 201]
58,78	12,60	28,62	1445,00	445,00	3894	[29]
58,78	12,60	28,62	1516,00	454,00	3894	[29]
58,78	12,60	28,62	1577,00	459,40	3894	[29]
58,78	12,60	28,62	1674,00	467,20	3894	[29]
59,78	9,89	30,34	1420,00	510,00	13808	[198, 200, 201]
59,78	9,89	30,34	1420,00	482,00	13808	[198, 200, 201]
60,63	7,28	32,09	1380,00	408,00	15794	[179]
60,63	7,28	32,09	1430,00	410,00	15794	[179]
60,63	7,28	32,09	1480,00	418,00	15794	[179]
61,20	6,01	32,78	1358,00	433,60	3894	[29]
61,20	6,01	32,78	1460,00	446,60	3894	[29]
61,20	6,01	32,78	1515,00	453,00	3894	[29]
61,20	6,01	32,78	1517,00	455,60	3894	[29]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
61,20	6,01	32,78	1596,00	460,90	3894	[29]
62,75	9,24	28,01	1768,00	440,00	14342	[122]
63,30	13,80	22,90	1449,85	400,70	3897	[161]
63,30	13,80	22,90	1499,85	398,50	3897	[161]
63,30	13,80	22,90	1549,85	400,90	3897	[161]
63,30	13,80	22,90	1599,85	403,40	3897	[161]
63,40	7,00	29,60	1449,85	402,30	3897	[161]
63,40	7,00	29,60	1499,85	407,80	3897	[161]
63,40	7,00	29,60	1549,85	410,60	3897	[161]
63,40	7,00	29,60	1599,85	411,20	3897	[161]
63,91	15,30	20,79	1499,85	400,30	3897	[161]
63,91	15,30	20,79	1549,85	403,10	3897	[161]
63,91	15,30	20,79	1599,85	405,20	3897	[161]
64,37	12,64	22,99	1500,00	475,00	14284	[126, 127]
64,37	12,64	22,99	1500,00	325,00	14284	[126, 127]
64,37	12,64	22,99	1500,00	735,00	14284	[126, 127]
64,37	12,64	22,99	1500,00	320,00	14284	[126, 127]
64,37	12,64	22,99	1500,00	147,00	14284	[126, 127]
64,37	12,64	22,99	1500,00	345,00	14284	[126, 127]
64,94	9,26	25,81	1237,00	398,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1237,00	400,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1300,00	404,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1300,00	408,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1325,00	417,20	3894	[29]
64,94	9,26	25,81	1340,00	408,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1358,00	407,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1387,00	407,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1407,00	410,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1427,00	432,90	3894	[29]
64,94	9,26	25,81	1454,00	412,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1477,00	437,20	3894	[29]
64,94	9,26	25,81	1502,00	414,00	9066	[287]
64,94	9,26	25,81	1540,00	451,00	3894	[29]
64,94	9,26	25,81	1608,00	461,70	3894	[29]
66,55	6,03	27,42	1439,00	415,10	3894	[29]
66,55	6,03	27,42	1495,00	426,60	3894	[29]
66,55	6,03	27,42	1559,00	446,30	3894	[29]
66,55	6,03	27,42	1623,00	456,60	3894	[29]
66,96	13,37	19,67	1420,00	460,00	13808	[198, 200, 201]
66,96	13,37	19,67	1420,00	480,00	13808	[198, 200, 201]
69,40	8,00	22,60	1449,85	392,50	3897	[161]

SiO₂	Al₂O₃	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
69,40	8,00	22,60	1499,85	398,20	3897	[161]
69,40	8,00	22,60	1549,85	400,90	3897	[161]
69,40	8,00	22,60	1599,85	404,40	3897	[161]
70,00	12,69	17,31	1512,00	441,70	3894	[29]
70,00	12,69	17,31	1551,00	449,30	3894	[29]
70,00	12,69	17,31	1604,00	458,50	3894	[29]
70,00	12,69	17,31	1649,00	464,90	3894	[29]
71,71	11,30	16,99	1449,85	387,90	3897	[161]
71,71	11,30	16,99	1499,85	391,90	3897	[161]
71,71	11,30	16,99	1549,85	394,40	3897	[161]
71,71	11,30	16,99	1599,85	398,60	3897	[161]
72,64	13,42	13,94	1640,00	464,00	13808	[198, 200, 201]
72,64	13,42	13,94	1640,00	450,00	13808	[198, 200, 201]
76,05	12,60	11,34	1345,00	205,00	3320	[76, 77]

System SiO₂-Al₂O₃-MgO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
46,27	12,76	40,96	1450,00	364,00	3320	[76, 77]
47,30	29,20	23,50	1600,00	352,00	3320	[76, 77]
47,45	27,43	25,12	1575,00	362,00	3320	[76, 77]
49,88	13,01	37,11	1370,00	349,00	3320	[76, 77]
52,45	21,91	25,64	1460,00	358,00	3320	[76, 77]
57,23	9,22	33,56	1415,00	470,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1421,00	470,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1440,00	462,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1451,00	468,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1469,00	465,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1474,00	464,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1491,00	463,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1516,00	459,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1538,00	457,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1565,00	455,00	14119	[43]
57,23	9,22	33,56	1580,00	451,00	14119	[43]
69,81	14,54	15,65	1425,00	320,00	3320	[76, 77]
76,44	10,77	12,78	1475,00	240,00	3320	[76, 77]

System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
40,84	17,38	41,78	1450,00	395,00	14278	[202]
50,50	9,60	39,90	1100,00	317,00	3882	[2]
53,11	4,90	41,99	1300,00	312,00	3882	[2]
58,00	13,05	28,95	1300,00	313,90	1825	[118]
58,00	13,05	28,95	1400,00	311,20	1825	[118]
60,36	9,05	30,58	1300,00	304,10	1825	[118]
60,36	9,05	30,58	1400,00	302,20	1825	[118]
61,60	19,20	19,20	1300,00	375,00	4786	[14]
66,85	4,52	28,64	900,00	334,00	15807	[196]
68,39	2,32	29,29	900,00	316,00	15807	[196]

System SiO₂-Na₂O-CaO

SiO ₂	Na ₂ O	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
17,74	18,09	64,17	1100,00	285,80	20027	[44]
17,74	18,09	64,17	1300,00	272,60	20027	[44]
47,80	38,00	14,20	1300,00	330,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1195,00	324,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1198,00	323,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1201,00	324,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1295,00	320,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1301,00	321,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1303,00	320,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1397,00	317,00	3882	[2]
50,40	40,00	9,59	1401,00	317,00	3882	[2]
53,01	41,90	5,10	1300,00	310,00	3882	[2]
54,58	37,06	8,35	1206,00	165,40	445	[285]
54,58	37,06	8,35	1454,00	153,70	445	[285]
55,49	11,17	33,34	1200,00	348,00	1819	[118]
55,49	11,17	33,34	1300,00	348,00	1819	[118]
55,49	11,17	33,34	1400,00	344,40	1819	[118]
57,11	17,90	25,00	1300,00	338,00	3376	[15–18, 20, 21]
57,11	17,90	25,00	1300,00	338,00	4793	[14]
60,03	19,24	20,73	1206,00	159,60	445	[285]
60,03	19,24	20,73	1454,00	128,00	445	[285]
61,33	36,74	1,94	1050,00	316,00	32942	[244]
61,33	36,74	1,94	1100,00	311,00	32942	[244]
61,33	36,74	1,94	1150,00	310,00	32942	[244]
61,33	36,74	1,94	1200,00	307,00	32942	[244]
62,22	13,02	24,76	1206,00	164,10	445	[285]
62,22	13,02	24,76	1454,00	158,70	445	[285]
64,01	16,00	20,00	1100,00	338,00	15935	[193]
64,01	16,00	20,00	1300,00	335,00	3376	[15–18, 20, 21]
64,01	16,00	20,00	1300,00	335,00	4790	[14]
64,61	18,61	16,78	1206,00	150,10	445	[285]
64,61	18,61	16,78	1454,00	138,60	445	[285]
65,20	17,40	17,40	1300,00	324,00	3376	[15–18, 20, 21]
65,20	17,40	17,40	1300,00	324,00	4791	[14]
66,59	13,41	20,00	1300,00	337,50	1819	[118]
66,59	13,41	20,00	1400,00	336,00	1819	[118]
67,01	14,91	18,08	1206,00	158,70	445	[285]
67,01	14,91	18,08	1454,00	145,40	445	[285]
68,07	21,22	10,71	1206,00	150,00	445	[285]
68,07	21,22	10,71	1454,00	145,90	445	[285]

SiO₂	Na₂O	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
68,64	16,01	15,35	1200,00	312,00	458	[23]
68,64	16,01	15,35	1350,00	310,00	458	[23]
69,22	9,59	21,19	1206,00	164,00	445	[285]
69,22	9,59	21,19	1454,00	156,40	445	[285]
69,93	19,37	10,70	1206,00	153,60	445	[285]
69,93	19,37	10,70	1454,00	140,40	445	[285]
69,96	19,76	10,28	960,00	320,00	14765	[224]
70,00	20,00	10,00	1100,00	309,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1150,00	309,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1150,00	301,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1200,00	301,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1200,00	308,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1200,00	304,00	27170	[296]
70,00	20,00	10,00	1250,00	307,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1250,00	299,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1300,00	298,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1300,00	306,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1350,00	307,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1350,00	297,00	17277	[297]
70,00	20,00	10,00	1400,00	300,00	27170	[296]
70,53	18,98	10,49	1200,00	300,00	457	[23]
70,53	18,98	10,49	1350,00	298,00	457	[23]
72,01	16,00	12,00	1197,00	347,00	600	[5]
72,01	16,00	12,00	1236,00	344,00	600	[5]
72,01	16,00	12,00	1321,00	341,00	600	[5]
72,36	16,84	10,80	1150,00	306,00	1422	[291]
72,36	16,84	10,80	1200,00	304,00	457	[23]
72,36	16,84	10,80	1250,00	304,00	1422	[291]
72,36	16,84	10,80	1350,00	302,00	457	[23]
72,36	16,84	10,80	1350,00	302,00	1422	[291]
72,51	14,58	12,91	1454,00	151,60	445	[285]
72,86	16,45	10,69	1200,00	306,10	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1203,00	312,80	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1253,00	309,90	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1253,00	311,00	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1310,00	310,00	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1310,00	306,90	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1405,00	305,80	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1538,00	300,80	30021	[59]
72,86	16,45	10,69	1540,00	305,80	30021	[59]
73,35	15,96	10,69	1206,00	166,90	445	[285]

SiO ₂	Na ₂ O	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
73,35	15,96	10,69	1300,00	377,40	15434	[97]
73,35	15,96	10,69	1350,00	360,20	15434	[97]
73,35	15,96	10,69	1400,00	350,70	15434	[97]
73,35	15,96	10,69	1454,00	159,40	445	[285]
73,64	15,67	10,69	1010,00	283,40	20027	[44]
73,64	15,67	10,69	1010,00	283,44	33883	[180]
73,64	15,67	10,69	1100,00	276,80	20027	[44]
73,64	15,67	10,69	1100,00	276,76	33883	[180]
73,64	15,67	10,69	1200,00	271,00	20027	[44]
73,64	15,67	10,69	1200,00	271,00	33883	[180]
73,64	15,67	10,69	1300,00	266,90	20027	[44]
73,64	15,67	10,69	1300,00	266,86	33883	[180]
73,64	15,67	10,69	1380,00	259,70	20027	[44]
73,64	15,67	10,69	1380,00	259,68	33883	[180]
73,77	20,65	5,59	1150,00	294,60	20337	[243]
73,77	20,65	5,59	1200,00	293,70	20337	[243]
73,77	20,65	5,59	1250,00	289,00	20337	[243]
73,77	15,97	10,27	1200,00	307,00	460	[23]
73,77	15,97	10,27	1350,00	303,00	460	[23]
73,87	15,97	10,16	1098,00	309,00	6647	[215]
73,87	15,97	10,16	1107,00	325,00	6648	[215]
73,87	15,97	10,16	1176,00	306,00	6647	[215]
73,87	15,97	10,16	1176,00	318,00	6648	[215]
73,87	15,97	10,16	1251,00	307,00	6648	[215]
73,87	15,97	10,16	1260,00	303,00	6647	[215]
73,87	15,97	10,16	1327,00	301,00	6648	[215]
73,87	15,97	10,16	1331,00	301,00	6647	[215]
73,87	15,97	10,16	1382,00	299,00	6647	[215]
73,87	15,97	10,16	1409,00	299,00	6648	[215]
74,00	13,00	13,00	1204,00	369,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1210,00	358,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1215,00	358,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1234,00	354,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1249,00	365,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1289,00	350,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1299,00	345,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1305,00	348,00	600	[5]
74,00	13,00	13,00	1323,00	354,00	600	[5]
74,01	15,00	11,00	1200,00	316,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1200,00	304,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1200,00	308,00	28823	[292]

SiO₂	Na₂O	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
74,01	15,00	11,00	1250,00	299,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1250,00	303,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1250,00	301,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1300,00	301,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1300,00	309,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1300,00	304,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1350,00	307,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1350,00	313,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1350,00	300,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1400,00	298,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1400,00	292,00	28823	[292]
74,01	15,00	11,00	1400,00	304,00	28823	[292]
74,44	17,84	7,72	1100,00	298,00	4848	[121]
74,44	17,84	7,72	1150,00	295,00	4848	[121]
74,44	17,84	7,72	1200,00	294,00	4848	[121]
74,44	17,84	7,72	1250,00	293,00	4848	[121]
74,44	17,84	7,72	1300,00	291,00	4848	[121]
74,44	17,84	7,72	1370,00	291,00	4848	[121]
74,51	18,81	6,67	1100,00	285,81	33883	[180]
74,51	18,81	6,67	1300,00	272,60	33883	[180]
75,00	12,50	12,50	1350,00	354,00	600	[5]
75,01	15,00	10,00	1250,00	314,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1250,00	309,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1300,00	306,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1300,00	311,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1400,00	295,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1400,00	313,00	15895	[131]
75,01	15,00	10,00	1400,00	299,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1400,00	309,00	15895	[131]
75,01	15,00	10,00	1400,00	292,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1400,00	305,00	13519	[130, 132, 133]
75,01	15,00	10,00	1400,00	311,00	15895	[131]
75,01	15,00	10,00	1400,00	305,00	15895	[131]
75,03	12,57	12,41	1100,00	271,30	20027	[44]
75,03	12,57	12,41	1100,00	271,32	33883	[180]
75,03	12,57	12,41	1300,00	263,49	33883	[180]
75,03	12,57	12,41	1300,00	263,50	20027	[44]
75,68	15,23	9,09	1300,00	314,30	1819	[118]
75,68	15,23	9,09	1400,00	312,40	1819	[118]
79,30	15,97	4,73	1300,00	300,30	1819	[118]
79,30	15,97	4,73	1400,00	299,20	1819	[118]

System SiO₂-Na₂O-K₂O

SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
55,49	11,17	33,34	1300,00	210,30	1817	[118]
55,49	11,17	33,34	1450,00	216,10	1817	[118]
55,49	33,33	11,17	1300,00	256,80	1817	[118]
55,49	33,33	11,17	1400,00	253,80	1817	[118]
62,79	24,64	12,58	1100,00	244,20	1817	[118]
62,79	24,64	12,58	1200,00	236,16	1817	[118]
62,79	24,64	12,58	1300,00	232,70	1817	[118]
62,79	24,64	12,58	1400,00	228,50	1817	[118]
64,01	15,99	20,00	1100,00	236,00	15935	[193]
64,01	15,99	20,00	1300,00	236,00	4798	[14]
66,59	13,41	20,00	1300,00	224,70	1817	[118]
66,59	13,41	20,00	1450,00	217,10	1817	[118]
66,59	20,00	13,41	1200,00	244,00	1817	[118]
66,59	20,00	13,41	1300,00	239,70	1817	[118]
66,59	20,00	13,41	1400,00	238,30	1817	[118]
75,05	9,91	15,04	1300,00	225,60	1817	[118]
75,05	9,91	15,04	1400,00	220,40	1817	[118]
75,68	15,23	9,09	1300,00	239,60	1817	[118]
75,68	15,23	9,09	1450,00	236,90	1817	[118]
79,30	4,73	15,97	1300,00	225,80	1817	[118]
79,30	4,73	15,97	1400,00	221,80	1817	[118]
79,30	15,96	4,73	1300,00	250,60	1817	[118]
79,30	15,96	4,73	1450,00	274,90	1817	[118]

System SiO₂-Na₂O-MgO

SiO ₂	Na ₂ O	MgO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
48,41	38,30	13,30	1300,00	320,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1097,00	319,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1104,00	319,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1195,00	317,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1196,00	315,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1200,00	317,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1298,00	316,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1299,00	314,00	3882	[2]
50,80	40,40	8,80	1302,00	315,00	3882	[2]
52,90	41,90	5,20	1300,00	306,00	3882	[2]
55,49	11,17	33,34	1300,00	352,80	1819	[118]
55,49	11,17	33,34	1400,00	351,60	1819	[118]
57,10	17,90	25,00	1300,00	353,00	4793	[14]
57,10	17,90	25,00	1300,00	353,00	3376	[15–18, 20, 21]
64,01	16,00	20,00	1100,00	343,00	15935	[193]
64,01	16,00	20,00	1300,00	348,00	3376	[15–18, 20, 21]
64,01	16,00	20,00	1300,00	348,00	4790	[14]
65,20	17,40	17,40	1300,00	334,00	4791	[14]
65,20	17,40	17,40	1300,00	334,00	3376	[15–18, 20, 21]
66,59	13,41	20,01	1200,00	342,10	1819	[118]
66,59	13,41	20,01	1300,00	340,20	1819	[118]
66,59	13,41	20,01	1400,00	334,30	1819	[118]
66,70	19,99	13,30	1300,00	322,00	3376	[15–18, 20, 21]
75,67	15,23	9,10	1200,00	320,10	1819	[118]
75,67	15,23	9,10	1300,00	319,20	1819	[118]
75,67	15,23	9,10	1400,00	316,70	1819	[118]

System SiO₂-Al₂O₃

SiO ₂	Al ₂ O ₃ [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
0,00	100,00	2101,85	568,00	16335	[10]
0,00	100,00	2200,00	542,00	11580	[75]
0,00	100,00	2201,85	540,00	16335	[10]
0,00	100,00	2250,00	535,00	11580	[75]
0,00	100,00	2301,85	525,00	16335	[10]
0,00	100,00	2401,85	504,00	16335	[10]
29,79	70,21	2101,85	482,00	16335	[10]
29,79	70,21	2201,85	490,00	16335	[10]
39,76	60,24	2101,85	443,00	16335	[10]
39,76	60,24	2201,85	450,00	16335	[10]
62,92	37,08	2101,85	420,00	16335	[10]
62,92	37,08	2201,85	426,00	16335	[10]
79,84	20,16	2101,85	414,00	16335	[10]
79,84	20,16	2201,85	419,00	16335	[10]
87,16	12,84	2101,85	409,00	16335	[10]
100,00	0,00	1790,00	380,00	607	[203]

System SiO₂-CaO

SiO ₂	CaO [mol%]	<i>T</i> [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
41,32	58,68	1600,00	528,00	29417	[240]
41,80	58,20	1499,85	452,80	16748	[31]
41,80	58,20	1549,85	439,90	16748	[31]
41,80	58,20	1599,85	431,10	16748	[31]
42,61	57,39	1500,00	475,00	31780	[57]
43,00	57,00	1550,00	525,00	15178	[74]
43,00	57,00	1600,00	517,00	15178	[74]
43,30	56,70	1600,00	517,00	29417	[240]
43,80	56,20	1475,00	451,00	15715	[185]
43,80	56,20	1475,00	414,00	15715	[185]
43,80	56,20	1500,00	452,00	15715	[185]
43,80	56,20	1500,00	414,00	15715	[185]
43,80	56,20	1525,00	449,00	15715	[185]
43,80	56,20	1525,00	414,00	15715	[185]
43,80	56,20	1550,00	450,00	15715	[185]
43,80	56,20	1550,00	423,00	15715	[185]
43,80	56,20	1575,00	449,00	15715	[185]
43,80	56,20	1575,00	431,00	15715	[185]
43,80	56,20	1600,00	441,00	15715	[185]
43,80	56,20	1600,00	435,00	15715	[185]
43,80	56,20	1630,00	520,00	16356	[294, 295]
44,29	55,71	1570,00	431,00	596	[123]
44,90	55,10	1499,85	491,80	3897	[161]
44,90	55,10	1549,85	490,30	3897	[161]
44,90	55,10	1599,85	491,80	3897	[161]
45,68	54,32	1549,85	427,10	16748	[31]
45,68	54,32	1599,85	420,60	16748	[31]
46,70	53,30	1550,00	470,00	607	[203]
47,50	52,50	1499,85	462,80	3897	[161]
47,50	52,50	1549,85	460,50	3897	[161]
47,50	52,50	1599,85	461,90	3897	[161]
48,20	51,80	1550,00	443,00	15715	[185]
48,20	51,80	1550,00	418,00	15715	[185]
48,20	51,80	1575,00	439,00	15715	[185]
48,20	51,80	1575,00	423,00	15715	[185]
48,20	51,80	1600,00	433,00	15715	[185]
48,20	51,80	1600,00	432,00	15715	[185]
48,28	51,72	1450,00	480,00	13808	[198, 200, 201]
48,28	51,72	1600,00	486,00	29417	[240]
48,28	51,72	1700,00	390,00	3895	[78]

SiO ₂	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
48,58	51,42	1500,00	445,00	31780	[57]
49,98	50,02	1570,00	400,00	596	[123]
50,00	50,00	1550,00	485,00	15178	[74]
50,00	50,00	1600,00	480,00	15178	[74]
50,00	50,00	1726,85	470,00	3870	[250–253]
50,64	49,36	1549,85	408,00	16748	[31]
50,64	49,36	1599,85	395,00	16748	[31]
50,70	49,30	1549,85	449,30	3897	[161]
50,70	49,30	1599,85	450,90	3897	[161]
51,70	48,30	1550,00	490,00	607	[203]
51,90	48,10	1550,00	424,00	15715	[185]
51,90	48,10	1550,00	405,00	15715	[185]
51,90	48,10	1575,00	418,00	15715	[185]
51,90	48,10	1575,00	408,00	15715	[185]
51,90	48,10	1600,00	409,00	15715	[185]
51,90	48,10	1600,00	412,00	15715	[185]
53,80	46,20	1499,85	444,40	3897	[161]
53,80	46,20	1549,85	451,30	3897	[161]
53,80	46,20	1599,85	448,40	3897	[161]
54,30	45,70	1570,00	389,00	596	[123]
55,51	44,49	1580,00	466,00	15804	[187]
56,30	43,70	1499,85	436,30	3897	[161]
56,30	43,70	1549,85	435,80	3897	[161]
56,30	43,70	1599,85	436,80	3897	[161]
56,31	43,69	1600,00	446,00	29417	[240]
56,50	43,50	1600,00	408,00	15769	[266]
56,52	43,48	1500,00	415,00	31780	[57]
57,00	43,00	1550,00	410,00	15715	[185]
57,00	43,00	1550,00	400,00	15715	[185]
57,00	43,00	1575,00	408,00	15715	[185]
57,00	43,00	1575,00	402,00	15715	[185]
57,00	43,00	1600,00	402,00	15715	[185]
57,00	43,00	1600,00	404,00	15715	[185]
57,70	42,30	1499,85	430,10	3897	[161]
57,70	42,30	1549,85	433,70	3897	[161]
57,70	42,30	1599,85	431,50	3897	[161]
58,34	41,66	1530,00	450,00	13808	[198, 200, 201]
58,34	41,66	1530,00	480,00	13808	[198, 200, 201]
58,34	41,66	1570,00	367,00	596	[123]
58,40	41,60	1499,85	413,20	3897	[161]
58,40	41,60	1549,85	413,20	3897	[161]

SiO₂	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
58,40	41,60	1599,85	412,90	3897	[161]
58,41	41,59	1499,85	413,20	3897	[161]
58,41	41,59	1549,85	413,20	3897	[161]
58,41	41,59	1599,85	412,90	3897	[161]
58,60	41,40	1550,00	510,00	607	[203]
60,00	40,00	1550,00	434,00	15178	[74]
60,00	40,00	1600,00	429,00	15178	[74]
61,38	38,62	1570,00	360,00	596	[123]
61,50	38,50	1550,00	530,00	607	[203]
63,20	36,80	1475,00	401,00	15715	[185]
63,20	36,80	1475,00	387,00	15715	[185]
63,20	36,80	1500,00	398,00	15715	[185]
63,20	36,80	1500,00	390,00	15715	[185]
63,20	36,80	1525,00	396,00	15715	[185]
63,20	36,80	1525,00	392,00	15715	[185]
63,20	36,80	1550,00	394,00	15715	[185]
63,20	36,80	1550,00	397,00	15715	[185]
63,20	36,80	1575,00	390,00	15715	[185]
63,20	36,80	1575,00	396,00	15715	[185]
63,20	36,80	1600,00	380,00	15715	[185]
63,20	36,80	1600,00	396,00	15715	[185]
63,42	36,58	1600,00	423,00	29417	[240]
63,50	36,50	1499,85	403,10	3897	[161]
63,50	36,50	1549,85	404,10	3897	[161]
63,50	36,50	1599,85	407,80	3897	[161]
63,69	36,31	1600,00	379,00	15769	[266]
63,69	36,31	1600,00	381,00	15769	[266]
64,95	35,05	1500,00	389,00	31780	[57]
68,50	31,50	1600,00	365,00	3891	[150, 204]
100,00	0,00	1790,00	380,00	607	[203]

System SiO₂-K₂O

SiO ₂	K ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
55,49	44,51	1100,00	212,30	1817	[118]
55,49	44,51	1300,00	203,70	1817	[118]
55,50	44,50	1100,00	212,30	1817	[118]
55,50	44,50	1300,00	203,70	1817	[118]
64,00	36,00	1300,00	215,00	4798	[14]
64,00	36,00	1300,00	215,00	584	[20]
66,59	33,41	1300,00	205,30	1817	[118]
66,59	33,41	1450,00	199,10	1817	[118]
66,70	33,30	1100,00	216,00	1823	[118]
66,70	33,30	1200,00	213,10	1823	[118]
66,70	33,30	1300,00	209,30	1823	[118]
66,70	33,30	1450,00	196,60	1823	[118]
67,00	33,00	1000,00	223,00	583	[242]
67,00	33,00	1100,00	220,30	583	[242]
67,00	33,00	1200,00	215,40	583	[242]
67,00	33,00	1300,00	210,80	583	[242]
67,00	33,00	1400,00	206,20	583	[242]
68,80	31,20	1000,00	225,50	583	[242]
68,80	31,20	1100,00	221,20	583	[242]
68,80	31,20	1200,00	217,20	583	[242]
68,80	31,20	1300,00	213,00	583	[242]
68,80	31,20	1400,00	208,90	583	[242]
70,00	30,00	1400,00	206,00	30906	[129]
70,00	30,00	1400,00	206,00	15895	[131]
71,30	28,70	1000,00	225,40	583	[242]
71,30	28,70	1100,00	221,30	583	[242]
71,30	28,70	1200,00	217,60	583	[242]
71,30	28,70	1300,00	213,00	583	[242]
71,30	28,70	1400,00	210,00	583	[242]
73,10	26,90	1000,00	225,20	583	[242]
73,10	26,90	1100,00	221,20	583	[242]
73,10	26,90	1200,00	216,90	583	[242]
73,10	26,90	1300,00	213,00	583	[242]
73,10	26,90	1400,00	210,20	583	[242]
75,00	25,00	1400,00	208,00	15895	[131]
75,00	25,00	1400,00	210,00	30906	[129]
75,00	25,00	1425,00	200,00	15895	[131]
75,68	24,32	1300,00	211,50	1817	[118]
75,68	24,32	1450,00	207,70	1817	[118]
76,20	23,80	1000,00	226,90	583	[242]

SiO₂	K₂O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
76,20	23,80	1100,00	222,00	583	[242]
76,20	23,80	1200,00	219,20	583	[242]
76,20	23,80	1300,00	216,30	583	[242]
76,20	23,80	1400,00	213,60	583	[242]
78,60	21,40	1000,00	226,60	583	[242]
78,60	21,40	1100,00	223,30	583	[242]
78,60	21,40	1200,00	220,20	583	[242]
78,60	21,40	1300,00	218,80	583	[242]
78,60	21,40	1400,00	216,40	583	[242]
79,31	20,69	1300,00	210,00	1817	[118]
79,31	20,69	1400,00	206,20	1817	[118]
79,31	20,69	1450,00	203,10	1817	[118]
81,20	18,80	1000,00	227,20	583	[242]
81,20	18,80	1100,00	224,80	583	[242]
81,20	18,80	1200,00	223,40	583	[242]
81,20	18,80	1300,00	220,30	583	[242]
81,20	18,80	1400,00	218,50	583	[242]
83,30	16,70	1000,00	228,40	583	[242]
83,30	16,70	1100,00	224,80	583	[242]
83,30	16,70	1200,00	222,40	583	[242]
83,30	16,70	1300,00	221,00	583	[242]
83,30	16,70	1300,00	227,70	1817	[118]
83,30	16,70	1400,00	218,90	583	[242]
84,00	16,00	1200,00	228,50	3885	[19]
84,00	16,00	1300,00	234,00	584	[20]
84,00	16,00	1300,00	234,00	4798	[14]
84,00	16,00	1300,00	234,00	3136	[18]
84,01	15,99	1300,00	234,00	4798	[14]
100,00	0,00	1790,00	380,00	607	[203]

System SiO₂-MgO

SiO ₂	MgO [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
49,12	50,88	1570,00	378,00	596	[123]
50,20	49,80	1600,00	399,00	3891	[150, 204]
52,25	47,75	1570,00	371,00	596	[123]
54,39	45,61	1570,00	365,00	596	[123]
100,00	0,00	1790,00	380,00	607	[203]

System SiO₂-Na₂O

SiO ₂	Na ₂ O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
45,77	54,23	1300,00	309,00	596	[123]
49,80	50,20	1130,00	302,30	582	[12]
49,80	50,20	1200,00	298,20	582	[12]
49,80	50,20	1270,00	294,10	582	[12]
50,00	50,00	648,00	372,00	13558	[257]
50,00	50,00	703,00	357,00	13558	[257]
50,00	50,00	749,00	356,00	13558	[257]
50,00	50,00	783,00	348,00	13558	[257]
50,00	50,00	797,00	339,00	13558	[257]
50,00	50,00	851,00	336,00	13558	[257]
50,00	50,00	883,00	322,00	13558	[257]
50,78	49,22	1100,00	61,00	4144	[85]
50,80	49,20	1100,00	300,00	583	[242]
50,80	49,20	1200,00	294,60	583	[242]
50,80	49,20	1300,00	289,00	583	[242]
50,80	49,20	1400,00	284,30	583	[242]
54,90	45,10	1130,00	298,60	582	[12]
54,90	45,10	1200,00	294,90	582	[12]
54,90	45,10	1270,00	290,80	582	[12]
55,50	44,50	1100,00	307,00	3882	[2]
55,50	44,50	1101,00	305,00	3882	[2]
55,50	44,50	1198,00	301,00	3882	[2]
55,50	44,50	1203,00	300,00	3882	[2]
55,50	44,50	1300,00	296,00	3882	[2]
55,50	44,50	1331,00	291,00	3882	[2]
55,50	44,50	1333,00	293,00	3882	[2]
55,77	44,23	1100,00	100,00	4144	[85]
55,77	44,23	1300,00	303,00	596	[123]
60,00	40,00	1130,00	296,10	582	[12]
60,00	40,00	1200,00	293,00	582	[12]
60,00	40,00	1270,00	290,00	582	[12]
60,74	39,26	1100,00	134,00	4144	[85]
60,74	39,26	1206,00	156,10	443	[285]
60,74	39,26	1454,00	153,60	443	[285]
63,80	36,20	1000,00	288,50	583	[242]
63,80	36,20	1100,00	285,60	583	[242]
63,80	36,20	1200,00	282,80	583	[242]
63,80	36,20	1300,00	279,90	583	[242]
63,80	36,20	1400,00	275,60	583	[242]
64,00	36,00	900,00	292,00	3888	[192]

SiO₂	Na₂O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
64,00	36,00	1100,00	288,00	15935	[193]
64,00	36,00	1300,00	291,00	584	[20]
64,00	36,00	1300,00	291,00	3136	[18]
64,90	35,10	1130,00	291,50	582	[12]
64,90	35,10	1200,00	289,70	582	[12]
64,90	35,10	1270,00	287,10	582	[12]
65,70	34,30	1100,00	160,00	4144	[85]
66,70	33,30	1070,00	292,00	3880	[13]
66,70	33,30	1070,00	293,00	3883	[11]
66,70	33,30	1100,00	153,00	4144	[85]
66,70	33,30	1200,00	288,00	3883	[11]
66,70	33,30	1200,00	287,50	3880	[13]
66,70	33,30	1300,00	292,00	1825	[118]
67,00	33,00	678,00	326,00	13558	[257]
67,00	33,00	698,00	318,00	13558	[257]
67,00	33,00	705,00	338,00	13558	[257]
67,00	33,00	730,00	325,00	13558	[257]
67,00	33,00	749,00	310,00	13558	[257]
67,00	33,00	797,00	302,00	13558	[257]
67,00	33,00	801,00	312,00	13558	[257]
67,00	33,00	829,00	292,00	13558	[257]
67,00	33,00	831,00	305,00	13558	[257]
67,00	33,00	849,00	299,00	13558	[257]
67,00	33,00	900,00	284,00	10099	[95]
67,00	33,00	900,00	294,00	10912	[191]
67,00	33,00	902,00	288,00	13558	[257]
67,00	33,00	950,00	275,00	10099	[95]
67,00	33,00	1000,00	266,00	10099	[95]
67,00	33,00	1100,00	289,00	10912	[191]
67,00	33,00	1300,00	283,00	10912	[191]
67,00	33,00	1500,00	276,00	10912	[191]
67,10	32,90	900,00	289,00	583	[242]
67,10	32,90	1000,00	286,40	583	[242]
67,10	32,90	1100,00	283,80	583	[242]
67,10	32,90	1200,00	280,90	583	[242]
67,10	32,90	1300,00	277,90	583	[242]
67,10	32,90	1400,00	274,40	583	[242]
67,98	32,02	900,00	391,00	604	[280]
67,98	32,02	900,00	415,00	604	[280]
67,98	32,02	900,00	345,00	604	[280]
67,98	32,02	900,00	405,00	604	[280]

SiO₂	Na₂O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,98	32,02	900,00	406,00	604	[280]
67,98	32,02	900,00	367,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	398,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	401,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	361,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	462,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	400,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	386,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	408,00	604	[280]
67,98	32,02	925,00	340,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	401,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	336,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	416,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	432,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	454,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	391,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	396,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	355,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	502,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	451,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	507,00	604	[280]
67,98	32,02	950,00	380,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	487,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	440,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	492,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	375,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	395,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	331,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	435,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	423,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	444,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	384,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	391,00	604	[280]
67,98	32,02	975,00	349,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	377,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	386,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	343,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	472,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	430,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	477,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	369,00	604	[280]

SiO_2	Na_2O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,98	32,02	1000,00	388,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	327,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	448,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	413,00	604	[280]
67,98	32,02	1000,00	435,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	364,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	382,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	323,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	452,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	406,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	425,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	370,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	381,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	337,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	458,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	420,00	604	[280]
67,98	32,02	1025,00	462,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	443,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	409,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	446,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	359,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	318,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	452,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	397,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	415,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	363,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	375,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	376,00	604	[280]
67,98	32,02	1050,00	330,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	405,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	356,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	370,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	372,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	324,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	428,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	368,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	399,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	430,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	353,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	314,00	604	[280]
67,98	32,02	1075,00	443,00	604	[280]

SiO₂	Na₂O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,98	32,02	1075,00	388,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	348,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	309,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	419,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	379,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	395,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	349,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	365,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	367,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	318,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	414,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	362,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	389,00	604	[280]
67,98	32,02	1100,00	415,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	355,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	379,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	400,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	343,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	305,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	392,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	371,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	386,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	342,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	360,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	362,00	604	[280]
67,98	32,02	1125,00	311,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	376,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	335,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	355,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	358,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	305,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	349,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	368,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	385,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	337,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	301,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	366,00	604	[280]
67,98	32,02	1150,00	362,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	332,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	296,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	340,00	604	[280]

SiO_2	Na_2O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,98	32,02	1175,00	367,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	328,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	350,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	353,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	298,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	342,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	357,00	604	[280]
67,98	32,02	1175,00	370,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	356,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	335,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	355,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	326,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	292,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	315,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	357,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	321,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	345,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	348,00	604	[280]
67,98	32,02	1200,00	293,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	314,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	339,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	343,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	287,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	329,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	321,00	604	[280]
67,98	32,02	1225,00	288,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	315,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	284,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	307,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	334,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	338,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	280,00	604	[280]
67,98	32,02	1250,00	322,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	315,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	310,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	279,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	300,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	329,00	604	[280]
67,98	32,02	1275,00	334,00	604	[280]
67,98	32,02	1300,00	293,00	604	[280]
67,98	32,02	1300,00	324,00	604	[280]

SiO₂	Na₂O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
67,98	32,02	1300,00	329,00	604	[280]
67,98	32,02	1300,00	309,00	604	[280]
67,98	32,02	1300,00	304,00	604	[280]
67,98	32,02	1300,00	275,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	299,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	270,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	286,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	319,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	324,00	604	[280]
67,98	32,02	1325,00	302,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	314,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	320,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	296,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	294,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	266,00	604	[280]
67,98	32,02	1350,00	279,00	604	[280]
68,97	31,03	1150,00	294,00	1422	[291]
68,97	31,03	1250,00	288,00	1422	[291]
68,97	31,03	1350,00	283,00	1422	[291]
69,80	30,20	1130,00	289,90	582	[12]
69,80	30,20	1200,00	287,70	582	[12]
69,80	30,20	1270,00	285,10	582	[12]
69,90	30,10	900,00	286,00	583	[242]
69,90	30,10	1000,00	284,30	583	[242]
69,90	30,10	1100,00	282,10	583	[242]
69,90	30,10	1200,00	279,70	583	[242]
69,90	30,10	1300,00	277,00	583	[242]
69,90	30,10	1400,00	273,70	583	[242]
70,00	30,00	800,00	285,00	3824	[110]
70,00	30,00	900,00	286,00	3824	[110]
70,00	30,00	900,00	291,00	15886	[194]
70,00	30,00	900,00	291,00	15807	[196]
70,00	30,00	1000,00	284,00	3824	[110]
70,00	30,00	1000,00	291,00	15872	[195]
70,00	30,00	1100,00	281,00	3824	[110]
70,65	29,35	1100,00	183,00	4144	[85]
70,65	29,35	1200,00	277,00	33883	[180]
70,65	29,35	1200,00	277,00	20027	[44]
70,65	29,35	1206,00	164,00	443	[285]
70,65	29,35	1400,00	265,60	20027	[44]
70,65	29,35	1400,00	265,60	33883	[180]

SiO_2	Na_2O [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
70,65	29,35	1454,00	148,80	443	[285]
74,60	25,40	1130,00	287,60	582	[12]
74,60	25,40	1200,00	285,90	582	[12]
74,60	25,40	1270,00	284,10	582	[12]
75,00	25,00	662,00	315,00	13558	[257]
75,00	25,00	707,00	304,00	13558	[257]
75,00	25,00	726,00	308,00	13558	[257]
75,00	25,00	749,00	300,00	13558	[257]
75,00	25,00	771,00	295,00	13558	[257]
75,00	25,00	851,00	280,00	13558	[257]
75,00	25,00	904,00	279,00	13558	[257]
75,00	25,00	963,00	278,00	13558	[257]
75,00	25,00	1400,00	273,00	30906	[129]
77,00	23,00	1070,00	288,00	3880	[13]
77,00	23,00	1200,00	284,00	3880	[13]
77,55	22,45	1100,00	270,00	4144	[85]
79,40	20,60	1130,00	284,00	582	[12]
79,40	20,60	1200,00	283,20	582	[12]
79,40	20,60	1270,00	282,20	582	[12]
80,00	20,00	800,00	277,00	3824	[110]
80,00	20,00	900,00	280,00	3824	[110]
80,00	20,00	1000,00	279,00	3824	[110]
80,00	20,00	1100,00	278,00	3824	[110]
80,00	20,00	1300,00	253,66	2031	[225–231]
80,00	20,00	1400,00	253,27	2031	[225–231]
80,50	19,50	1000,00	276,60	583	[242]
80,50	19,50	1100,00	276,20	583	[242]
80,50	19,50	1200,00	275,60	583	[242]
80,50	19,50	1300,00	274,60	583	[242]
80,50	19,50	1400,00	273,10	583	[242]
82,50	17,50	1300,00	281,00	33115	[300]
82,50	17,50	1350,00	280,00	33115	[300]
82,50	17,50	1400,00	279,00	33115	[300]
82,50	17,50	1450,00	278,00	33115	[300]
82,94	17,06	1300,00	281,00	30386	[119]
82,94	17,06	1350,00	280,00	30386	[119]
82,94	17,06	1400,00	279,00	30386	[119]
82,94	17,06	1450,00	278,00	30386	[119]
83,04	16,96	1454,00	153,70	443	[285]
83,30	16,70	1300,00	290,00	1817	[118]
83,30	16,70	1400,00	288,70	1817	[118]

SiO₂	Na₂O [mol%]	<i>T</i> [°C]	<i>σ</i> [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
84,00	16,00	1200,00	288,00	3885	[19]
84,00	16,00	1300,00	290,00	584	[20]
84,00	16,00	1300,00	290,00	3136	[18]
100,00	0,00	1790,00	380,00	607	[203]

System Al_2O_3 -CaO

Al_2O_3	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
12,09	87,91	2200,00	487,00	11580	[75]
19,08	80,92	2200,00	479,00	11580	[75]
25,69	74,31	1550,00	563,00	15649	[205]
25,69	74,31	1700,00	550,00	15649	[205]
26,83	73,17	2200,00	475,00	11580	[75]
27,90	72,10	1580,00	560,00	15648	[293]
28,23	71,77	1600,00	637,00	14153	[128]
29,75	70,25	1600,00	642,00	14153	[128]
30,18	69,82	1473,00	633,00	4060	[39, 239]
30,18	69,82	1504,00	629,00	4060	[39, 239]
30,18	69,82	1549,00	607,00	4060	[39, 239]
30,18	69,82	1550,00	615,00	4060	[39, 239]
30,18	69,82	1575,00	606,00	4060	[39, 239]
30,18	69,82	1601,00	593,00	4060	[39, 239]
30,35	69,65	1550,00	540,00	15649	[205]
30,35	69,65	1700,00	521,00	15649	[205]
30,50	69,50	1560,00	590,00	15648	[293]
30,60	69,40	1600,00	627,00	14153	[128]
31,04	68,96	1500,00	670,00	13808	[198, 200, 201]
31,04	68,96	1500,00	530,00	6704	[64]
31,04	68,96	1550,00	500,00	29458	[301]
31,04	68,96	1600,00	498,00	29458	[301]
31,04	68,96	1650,00	492,00	29458	[301]
31,38	68,62	1600,00	633,00	14153	[128]
31,47	68,53	1600,00	525,00	4072	[248, 249]
32,70	67,30	1550,00	580,00	15648	[293]
32,78	67,22	1575,00	607,00	16374	[41]
32,78	67,22	1575,00	612,00	16374	[41]
33,00	67,00	1726,85	625,00	3870	[250–253]
33,01	66,99	1575,00	660,00	3074	[80, 81]
33,05	66,95	1500,00	589,00	15794	[179]
35,48	64,52	1450,00	585,00	5895	[245]
35,48	64,52	1499,00	570,00	5895	[245]
35,48	64,52	1500,00	680,00	3895	[78]
35,48	64,52	1550,00	593,00	15623	[178]
35,48	64,52	1550,00	565,00	5895	[245]
35,48	64,52	1600,00	555,00	5895	[245]
35,48	64,52	1600,00	650,00	3895	[78]
35,48	64,52	1600,00	616,00	14153	[128]
35,48	64,52	1650,00	545,00	5895	[245]

Al_2O_3	CaO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
35,48	64,52	1700,00	625,00	3895	[78]
35,48	64,52	2200,00	472,00	11580	[75]
36,04	63,96	1500,00	598,00	15794	[179]
36,54	63,46	1600,00	660,00	15936	[82, 84]
37,50	62,50	1449,85	635,80	3897	[161]
37,50	62,50	1499,85	635,60	3897	[161]
37,50	62,50	1549,85	631,20	3897	[161]
37,50	62,50	1599,85	626,20	3897	[161]
38,47	61,53	1600,00	613,00	14153	[128]
38,50	61,50	1480,00	610,00	15648	[293]
40,20	59,80	1500,00	600,00	15794	[179]
40,20	59,80	1500,00	730,00	13808	[198, 200, 201]
41,50	58,50	1500,00	640,00	15648	[293]
43,17	56,83	1600,00	585,00	14153	[128]
45,21	54,79	2200,00	474,00	11580	[75]
45,51	54,49	1560,00	680,00	15648	[293]
56,21	43,79	2200,00	473,00	11580	[75]
62,50	37,50	1449,85	635,80	3897	[161]
62,50	37,50	1499,85	635,60	3897	[161]
62,50	37,50	1549,85	631,20	3897	[161]
62,50	37,50	1599,85	626,20	3897	[161]
68,75	31,25	2200,00	479,00	11580	[75]
83,19	16,81	2200,00	506,00	11580	[75]
100,00	0,00	2101,85	568,00	16335	[10]
100,00	0,00	2200,00	542,00	11580	[75]
100,00	0,00	2201,85	540,00	16335	[10]
100,00	0,00	2250,00	535,00	11580	[75]
100,00	0,00	2301,85	525,00	16335	[10]
100,00	0,00	2401,85	504,00	16335	[10]

System Al_2O_3 -MgO

Al_2O_3	MgO [mol%]	T [°C]	σ [mN/m]	SciGlass-ID	Quelle
14,49	85,51	2250,00	591,00	11580	[75]
20,85	79,15	2250,00	575,00	11580	[75]
28,33	71,67	2250,00	561,00	11580	[75]
37,22	62,78	2250,00	555,00	11580	[75]
47,98	52,02	2250,00	546,00	11580	[75]
61,26	38,74	2250,00	542,00	11580	[75]
78,06	21,94	2250,00	537,00	11580	[75]
100,00	0,00	2101,85	568,00	16335	[10]
100,00	0,00	2200,00	542,00	11580	[75]
100,00	0,00	2201,85	540,00	16335	[10]
100,00	0,00	2250,00	535,00	11580	[75]
100,00	0,00	2301,85	525,00	16335	[10]
100,00	0,00	2401,85	504,00	16335	[10]

A.3 Parameter der Ausgleichsfunktionen

Die folgende Tabelle listet die ermittelten, dimensionslosen Parameter der zur Wiedergabe von Oberflächenspannungsmessergebnissen aus Sessile Drop Experimenten verwendeten Ausgleichsfunktion (4.2) (Seite 86) auf. Alle in Kapitel 4.3 vorgestellten, funktionalen Abhängigkeiten der Oberflächenspannung von der Temperatur können mithilfe dieser Parameter nachvollzogen und in weiterführende Berechnungsmodelle eingebettet werden. Die für die Variablen a bis e angegebenen Werte wurden ohne weitere Bearbeitung dem computergestützten Kurvenanpassungsalgorithmus entnommen, sodass es sich um der Maschinengenauigkeit entsprechende Zahlen handelt.

Zusätzlich zu der in sämtlichen Ergebnisdiagrammen ebenfalls aufgeführten Messung-ID (kurz: ID), weist die Tabelle die untersuchte Probensubstanz sowie den im Versuch eingestellten Absolutdruck p in **bar** aus. Darüber hinaus werden untere und obere Temperaturgrenzen $T_{\min}$ und $T_{\max}$ in $^{\circ}\text{C}$ angegeben, innerhalb derer die Parameter der Ausgleichsfunktion Gültigkeit besitzen. Eine Abweichung der oberen Intervallgrenze von den – je nach Versuchsdruck unterschiedlichen – Maximaltemperaturen der Messapparatur ist entweder durch einen frühzeitigen Experimentabbruch (zum Beispiel Wegrollen des Sessile Drops) oder durch stark streuende Oberflächenspannungsdaten begründet. Derartig unregelmäßige Messwerte bei hohen Temperaturen sind auf gestörte Tropfenprofile zurückzuführen und können eine deutliche Verfälschung des Oberflächenspannungstrends bei niedrigen Temperaturen hervorrufen, sofern sie nicht von der Kurvenanpassung ausgeschlossen werden.

Die Tabelle gibt außerdem den **Fehler** der Kurvenanpassung in **mN/m** wieder. Hierbei handelt es sich um den gewichteten (80 % ADSA2, 20 % LBADSA) mittleren Fehler, der die Abweichung der Einzelmesspunkte vom Verlauf der Funktion (4.2) darstellt. Die Oberflächenspannungsmittelwerte aus den vier Bildserien liegen folglich im Durchschnitt um den Betrag des Fehlers ober- oder unterhalb der Trendlinie.

Insgesamt sind nachfolgend mehr Datensätze angegeben, als sich funktionale Zusammenhänge in Kapitel 4.3 finden. Dies rührt daher, dass frühzeitig abgebrochene Versuche nach Möglichkeit nicht in die Vorstellung der Ergebnisse eingeflossen sind. Beispielsweise kommt im Fall der bei 1 bar untersuchten ST-D-3-Asche (Messungen 31 bis 34 in der nachstehenden Auflistung) lediglich Versuch 34 als umfangreichste Oberflächenspannungsuntersuchung in Kapitel 4.3 zur Sprache. In den drei übrigen Fällen rollte der Sessile Drop vor Erreichen der Maximaltemperatur vom Graphitsubstrat.

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
27	ST-D-1	1,00	1269,00	1520,00	$a = 18003063,0329558589$ $b = -39632868,4478613883$ $c = 21369016,2489952594$ $d = 20642,0690986223489$ $e = -26152,1222650281633$	33,61
28	ST-D-1	5,00	1372,00	1500,00	$a = 356,867002427577688$ $b = -982,995797192774602$ $c = 677,237236940162574$ $d = -2,72369799116643518$ $e = 1,85473512515860639$	29,57
29	ST-D-2	1,00	1287,00	1405,00	$a = 739,539587601217021$ $b = -1870,53610768500243$ $c = 1182,83585106804321$ $d = -2,44402769556271426$ $e = 1,48933779158060786$	38,28
30	ST-D-2	1,00	1285,00	1520,00	$a = 474,236861138150743$ $b = -1231,0395823791423$ $c = 798,948168311707604$ $d = -2,58704261174906547$ $e = 1,67328934192078771$	31,76
31	ST-D-3	1,00	1298,00	1405,00	$a = 4048,17747249004241$ $b = -9959,8141089373821$ $c = 6111,96405002281971$ $d = -0,659280980887621992$ $e = -0,826047015022400299$	30,04
32	ST-D-3	1,00	1287,00	1460,00	$a = 548,712860875752994$ $b = -1422,39990799064617$ $c = 921,885973774440912$ $d = -2,58339910062761158$ $e = 1,66861954507080279$	104,34
33	ST-D-3	1,00	1295,00	1419,00	$a = 860,396285186296494$ $b = -2127,24266145490128$ $c = 1312,99796586367779$ $d = -2,2409657941995027$ $e = 1,22619025166644402$	27,30
34	ST-D-3	1,00	1289,00	1520,00	$a = 581,268699804885727$ $b = -1524,40020970748355$ $c = 999,839134590854541$ $d = -2,59460090335931959$ $e = 1,68364513124822923$	65,13

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
35	ST-D-4	1,00	1296,00	1520,00	$a = 556,822739578014306$ $b = -1409,62312595759681$ $c = 892,054734327971345$ $d = -2,47264377807290758$ $e = 1,5252139750787157$	66,08
36	ST-D-5	1,00	1276,00	1520,00	$a = -167082,3542535874$ $b = -11066,811735869207$ $c = 432705,274326494661$ $d = -1419,5498211746999$ $e = 2201,37474163318802$	34,55
37	ST-D-6	1,00	1234,00	1340,00	$a = 454,57189056239622$ $b = -1108,13118440804692$ $c = 675,511833066297526$ $d = -2,41466030420419431$ $e = 1,45722060137567877$	28,36
41	ST-N-1	1,00	1133,00	1520,00	$a = 349,548804186726954$ $b = -1187,9062118867414$ $c = 999,829356819357598$ $d = -3,21307060758110596$ $e = 2,5748704318276534$	72,55
42	ST-N-2	1,00	1193,00	1520,00	$a = 10149355,8963352703$ $b = -23062211,3871617243$ $c = 13100168,7651196606$ $d = 5750,42766306836528$ $e = -6838,8880707703256$	93,04
43	ST-P-1	1,00	1258,00	1521,00	$a = 9443400,04704891704$ $b = -23478175,2762901671$ $c = 14647753,2478430104$ $d = 3396,02250739420196$ $e = -4211,58983142211854$	107,23
44	HKT	1,00	1277,00	1520,00	$a = 3620,31548038455912$ $b = -8540,82706081083051$ $c = 5007,67932732709868$ $d = -0,651794500510813668$ $e = -0,795094099840099044$	144,94
45	HKS	1,00	1490,00	1520,00	$a = 2397,67641354030775$ $b = -7167,15357846497772$ $c = 5357,5796188837703$ $d = -2,90298324898603255$ $e = 2,10703312165123258$	77,17

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
46	HKR	1,00	1363,00	1443,00	$a = 3324,82221499350726$ $b = -9056,91248566808462$ $c = 6182,33248006021585$ $d = -2,44427240189039852$ $e = 1,48676823571223138$	207,77
47	ST-D-1	5,00	1353,00	1472,00	$a = 398,028784677060514$ $b = -1084,5421880096726$ $c = 739,038695533510576$ $d = -2,70097382561324384$ $e = 1,82401906110742584$	47,02
48	ST-D-2	5,00	1263,00	1480,00	$a = 712,349102682784632$ $b = -1631,58300628298502$ $c = 925,53273621121616$ $d = -1,71656070768178259$ $e = 0,573671522457285032$	18,27
49	ST-D-3	5,00	1290,00	1475,00	$a = 1555,6327058712659$ $b = -3877,49215222215298$ $c = 2428,20157575531902$ $d = -1,8649913908195217$ $e = 0,782586382352563392$	28,33
51	S1-2	1,00	1320,00	1370,00	$a = -18050240,5535868816$ $b = 46201409,7533591986$ $c = -29551149,0515536033$ $d = -4974,6429529326333$ $e = 6544,33227906371029$	30,32
52	S1-1	1,00	1266,00	1450,00	$a = 1238,16722509630585$ $b = -1742,66641514584717$ $c = 223,149723525881768$ $d = 0,57023304449169554$ $e = -2,32319678999283896$	30,49
54	S1-4	1,00	1234,00	1340,00	$a = 1161775,54709958262$ $b = -3193445,28984362679$ $c = 2201322,51972648688$ $d = -381,332752176733038$ $e = 523,889056645448135$	30,33
55	K3-1	1,00	1221,00	1370,00	$a = 425,391654488218591$ $b = -961,859193191853136$ $c = 540,653859363302899$ $d = -2,34122518589445461$ $e = 1,36816644392947229$	35,48

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
56	K2-1	1,00	1318,00	1500,00	$a = 648,814367849007794$ $b = -1775,74523644451437$ $c = 1215,18993616517628$ $d = -2,74426717522320018$ $e = 1,88300214721243275$	85,23
57	K2-4	1,00	1378,00	1500,00	$a = -1219092,75938051147$ $b = 3598356,76632720791$ $c = -2632019,27383936104$ $d = 19,3377467999699561$ $e = 26,6020337874250998$	16,99
60	ST-D-6	1,00	1233,00	1478,00	$a = -2899805,68201344088$ $b = 11194215,1676337384$ $c = -9373216,15245250613$ $d = 9793,39520998423176$ $e = -12062,1946718732724$	46,81
78	ST-D-6	1,00	1290,00	1396,00	$a = 442,704768477643597$ $b = -1152,44064083942294$ $c = 750,074783188694936$ $d = -2,59444440940038756$ $e = 1,68284291391115848$	36,75
79	ST-D-6	1,00	1363,00	1396,00	$a = 260,255703531083497$ $b = 0,768361749396165194$ $c = -481,544568560911557$ $d = -0,644863229432530605$ $e = -0,97660175497919377$	50,92
80	ST-D-6	1,00	1365,00	1423,00	$a = 261,787343479929973$ $b = -731,270714758493795$ $c = 510,792482374643157$ $d = -2,79575081590122876$ $e = 1,9541694703785093$	135,77
81	ST-D-4	5,00	1262,00	1415,00	$a = 403,763104481813741$ $b = -1032,7466341119632$ $c = 660,439279167562972$ $d = -2,54644051725158871$ $e = 1,62116096337312898$	66,01
83	ST-D-5	5,00	1254,00	1470,00	$a = 2826146,83405323792$ $b = -6008659,24936491438$ $c = 3093517,69545649644$ $d = 3221,73987906077673$ $e = -4027,32461928032807$	64,05

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
84	ST-D-6	5,00	1265,00	1480,00	$a = 388,198440897555485$ $b = -1021,08807139156056$ $c = 671,961457367516004$ $d = -2,58710925216249077$ $e = 1,67397915805061737$	35,60
85	ST-N-1	5,00	1129,00	1470,00	$a = 319,847643688257108$ $b = -927,894808666715902$ $c = 673,056988695214158$ $d = -2,90287180997281435$ $e = 2,10683121017042207$	44,06
86	ST-N-2	5,00	1183,00	1480,00	$a = 385,177336805223319$ $b = -911,49161025999001$ $c = 539,419032493565055$ $d = -2,3414557636153428$ $e = 1,37066350064671605$	44,94
87	ST-P-1	5,00	1249,00	1467,00	$a = 322,848426488619793$ $b = -807,306341960778581$ $c = 504,838730346193244$ $d = -2,47690171123516611$ $e = 1,5337907795673249$	40,35
88	HKT	5,00	1277,00	1465,00	$a = 1678,05947772002628$ $b = -3851,8101093373184$ $c = 2185,31851255109995$ $d = -0,576191606606576312$ $e = -0,891669363208850152$	22,98
90	HKR	5,00	1354,00	1460,00	$a = 331,831720489815723$ $b = -958,607632427559223$ $c = 692,393113431152073$ $d = -2,88252807425470303$ $e = 2,07732117865294219$	89,16
91	K2-4	5,00	1343,00	1460,00	$a = 346,646120963268629$ $b = -928,93238377823593$ $c = 622,434465116850787$ $d = -2,66472671840293884$ $e = 1,77530264664704718$	26,82
92	K2-1	5,00	1305,00	1460,00	$a = 1203010,27653513756$ $b = -2029265,72936418746$ $c = 602122,91691291076$ $d = 3378,56024723704922$ $e = -4398,57610701110934$	28,72

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
94	S1-1	5,00	1282,00	1465,00	$a = 999,596828546476558$ $b = -2894,54218351520648$ $c = 2098,6990392058824$ $d = -3,02605441207369763$ $e = 2,29352815814293054$	45,05
95	S1-2	5,00	1317,00	1465,00	$a = 870,505025550575851$ $b = -2224,12233726597696$ $c = 1420,13512722126097$ $d = -2,28979606355481113$ $e = 1,28167568366655216$	29,38
96	S1-4	5,00	1184,00	1460,00	$a = 379,494718886927444$ $b = -924,858879546666684$ $c = 563,523213804855458$ $d = -2,43932471982898225$ $e = 1,48769207755455568$	35,04
97	ST-D-1	10,00	1302,00	1370,00	$a = 418,217279267438016$ $b = -1059,97928071923366$ $c = 672,080970691281663$ $d = -2,47888866754159043$ $e = 1,53302735973481274$	38,87
98	ST-D-2	10,00	1240,00	1370,00	$a = 1341,78333564526156$ $b = -3130,57681957461454$ $c = 1842,63102488366644$ $d = -1,68846506732267088$ $e = 0,630944710641714756$	26,03
99	ST-D-3	10,00	1264,00	1340,00	$a = 462,803414917831446$ $b = -1177,80365162666317$ $c = 749,47632647316675$ $d = -2,53051230561849305$ $e = 1,60102720499626638$	49,05
100	ST-D-4	10,00	1264,00	1370,00	$a = 357,496687848911335$ $b = -909,379593343240002$ $c = 578,331797356584274$ $d = -2,54047093620400899$ $e = 1,61361201769309992$	15,82
101	ST-D-5	10,00	1223,00	1343,00	$a = 67855,7118188469903$ $b = 63388,6003553619156$ $c = -178382,159708574006$ $d = 473,096439162510989$ $e = -567,229577553670424$	38,20

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
102	ST-D-6	10,00	1337,00	1370,00	$a = 633,876585890120281$ $b = -1711,92703753946966$ $c = 1155,94732147049422$ $d = -2,67894637623673315$ $e = 1,79433852380915026$	81,88
103	ST-N-1	10,00	1125,00	1210,00	$a = 321,909827937781415$ $b = -750,11792847987931$ $c = 437,00723866787888$ $d = -2,33092847087383204$ $e = 1,35835976398445846$	47,60
104	ST-N-2	10,00	1138,00	1330,00	$a = 428,80348456129542$ $b = -972,799454076214146$ $c = 551,893632938428254$ $d = -2,24536029500821277$ $e = 1,26041782515253398$	32,52
105	ST-P-1	10,00	1231,00	1345,00	$a = 517,829317009724491$ $b = -1263,66419711608705$ $c = 771,198841131760332$ $d = -2,38516025335395154$ $e = 1,4210504109138602$	34,96
106	HKT	10,00	1248,00	1351,00	$a = -1856670,52769637294$ $b = 4290771,73063365743$ $c = -2465058,13383348193$ $d = -1139,99037564976652$ $e = 1419,58663638502821$	35,21
108	K2-4	10,00	1296,00	1350,00	$a = 331,883281030084788$ $b = -863,872919470561896$ $c = 562,379772250522137$ $d = -2,59223088392595668$ $e = 1,68009178344071097$	56,31
109	K2-1	10,00	1279,00	1357,00	$a = 387,097746022445392$ $b = -1023,7033104198897$ $c = 676,888355445702359$ $d = -2,64403007189256511$ $e = 1,74787995222031811$	24,13
111	S1-1	10,00	1231,00	1350,00	$a = 891,969435595187405$ $b = -2099,28156648180447$ $c = 1233,29888336213844$ $d = -2,07808289092271137$ $e = 1,04338796771889219$	30,77

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
112	S1-2	10,00	1289,00	1335,00	$a = 622,310740064609831$ $b = -1618,27547380380679$ $c = 1052,16754630554692$ $d = -2,58120445060359493$ $e = 1,66580164665897246$	43,96
118	S1-4	10,00	1170,00	1284,00	$a = 679,499843420319848$ $b = -1579,99440234557528$ $c = 918,805546881848499$ $d = -2,23236425992706877$ $e = 1,24322068942020558$	32,41
124	Syn2	1,00	1209,00	1425,00	$a = -2460746,6680884501$ $b = 7028548,32037326508$ $c = -4895044,54820875079$ $d = 3670,19237105491811$ $e = -4425,68839260220647$	24,64
125	Syn1	1,00	1251,00	1485,00	$a = -827490,730116445337$ $b = 1459737,16978111002$ $c = -329757,789308382896$ $d = -3648,68598730647499$ $e = 5447,08134238931142$	19,80
126	Syn3	1,00	1164,00	1490,00	$a = -669158,519351425463$ $b = 448008,253567564533$ $c = 896204,317540448623$ $d = -4538,26155878251847$ $e = 6929,98381618182065$	18,33
127	Syn4	1,00	1105,00	1450,00	$a = 323,373801737173153$ $b = -747,256714162521234$ $c = 431,80766872432008$ $d = -2,31836703336594807$ $e = 1,34404244366267833$	20,65
129	Syn5	1,00	1389,00	1402,00	$a = 1564,79893711190175$ $b = -3949,65221689195459$ $c = 2467,51599747273394$ $d = -1,74227633046197261$ $e = 0,491286410809765206$	54,81
130	Syn5	1,00	1394,00	1500,00	$a = 766,931112124884861$ $b = -1535,97677614671079$ $c = 652,073762062693276$ $d = -1,29829890374951784$ $e = -0,131513128963632209$	25,63

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
131	Syn9	1,00	1405,00	1500,00	$a = 52010, 2973153350758$ $b = 176204, 760111256677$ $c = -349308, 048462549457$ $d = 734, 038432493969366$ $e = -1031, 53697743475664$	15,83
132	Syn15	1,00	1464,00	1491,00	$a = 290, 653652732539967$ $b = -3, 97915023293131753$ $c = -616, 382488041284432$ $d = -0, 76672204938911026$ $e = -1, 01976330094498202$	29,00
134	Syn21	1,00	1319,00	1500,00	$a = 344, 438205661790391$ $b = -890, 41772661818777$ $c = 575, 390029694279519$ $d = -2, 56926355668910933$ $e = 1, 64946431242125513$	31,30
135	Syn6	1,00	1348,00	1500,00	$a = 774, 361053156807542$ $b = -1571, 57769146932014$ $c = 712, 932968372647451$ $d = -1, 36261373186784218$ $e = 0, 0208900065014496969$	22,60
136	Syn7	1,00	1358,00	1500,00	$a = 681, 160267065212337$ $b = -1179, 71383407872918$ $c = 347, 778819266866094$ $d = -1, 06941996700425324$ $e = -0, 390363186567928066$	21,79
137	Syn8	1,00	1393,00	1500,00	$a = 587, 957470863436014$ $b = -809, 171206955761135$ $c = -11, 9960673321678755$ $d = -0, 848298898122249012$ $e = -0, 756362554835393386$	14,98
138	Syn23	1,00	1462,00	1494,00	$a = 331, 474470988302471$ $b = 299, 950935763534289$ $c = 99, 526094829743684$ $d = -0, 202518970407016746$ $e = 0, 38731406144122843$	78,40
139	Syn24	1,00	1471,00	1500,00	$a = -72, 3846538659299625$ $b = 162, 71788551339597$ $c = -81, 0612416675399316$ $d = -3, 07660993786618908$ $e = 2, 36516178265636645$	24,09

ID	Probe	p [bar]	$T_{\min}$	$T_{\max}$ [°C]	Parameter	Fehler [mN/m]
140	Syn15	1,00	1460,00	1500,00	$a = 1714,9336004693173$ $b = -4684,56185271981212$ $c = 3184,40612908987486$ $d = -2,00045339729658256$ $e = 0,78974498337104726$	25,37
143	HKT	10,00	1228,00	1375,00	$a = 597,075057369760315$ $b = -1155,66724853905998$ $c = 519,618173620907327$ $d = -1,53468256912961443$ $e = 0,377457622322901698$	22,00
144	HKT	5,00	1259,00	1450,00	$a = 574,879751662723265$ $b = -1400,34980674618941$ $c = 852,236580226113914$ $d = -2,31210735699825021$ $e = 1,32617714049761748$	34,30
145	HKT	1,00	1272,00	1420,00	$a = 3209,1452746637251$ $b = -6892,49249334875457$ $c = 3587,05507997155336$ $d = 0,304946420688757325$ $e = -1,99139275308410468$	39,35
146	HKT	1,00	1281,00	1400,00	$a = 2865,49398423776301$ $b = -5620,46585225534908$ $c = 2499,37343598692268$ $d = 0,896703235886701644$ $e = -2,78842052922128047$	30,69
147	HKT	5,00	1275,00	1450,00	$a = 438,288278065841041$ $b = -1101,73233468592434$ $c = 692,363455842027064$ $d = -2,46500470925628079$ $e = 1,51739853990492168$	37,47
148	HKT	10,00	1259,00	1370,00	$a = 409,317470307683379$ $b = -1035,69813239157952$ $c = 655,283339272986495$ $d = -2,5110203903687629$ $e = 1,57641167488711709$	48,47

A.4 Helligkeits- und Kontrasteinstellungen

Zusätzlich zum Einfluss der Oberflächenspannung auf die in Sessile Drop Experimenten beobachtete Tropfenkontur, verändert sich das Probenprofil bei den aktuellen Versuchen aufgrund der temperaturabhängigen Wärmestrahlung. Durch den letztgenannten Effekt erscheint der Tropfen mit steigender Ofentemperatur tendenziell größer, woraus fehlerhafte Oberflächenspannungswerte resultieren können. Neben dem Einsatz geeigneter Filtergläser muss daher die gezielte Veränderung von Bildaufnahmeparametern in Betracht gezogen werden, um den Wärmestrahlungseffekt zu kompensieren. Der eingesetzte Framegrabber gestattet in diesem Zusammenhang die Modifikation von Bildhelligkeit und Bildkontrast. Hieraus entstand die Idee, verschiedene Parametersätze für die Werte von Helligkeit und Kontrast zu definieren. Im aktuellen Kapitel werden zunächst diese Parametersätze erläutert, bevor die in den Bildserien der einzelnen Messungen eingestellten Konfigurationen in Tabellenform aufgelistet sind. Um die Beziehung zwischen Versuchsnummer und Probensubstanz sowie Ofenraumdruck herzustellen, sei auf die Tabelle im vorhergehenden Abschnitt A.3 verwiesen.

Dem im Laborcomputer verbauten Framegrabber können per Treibersoftware Helligkeitswerte H im Bereich von 0 bis 255 übermittelt werden. Für den Kontrast K akzeptiert die Erweiterungskarte Eingabedaten zwischen 0 und 511. Beide Parameter wirken sich auf die Graustufenwerte P innerhalb des aufgezeichneten Bildes aus. Dieser Umstand legt es nahe, einen Zusammenhang $P = f(H, K, S)$ zwischen den vorgestellten Größen und einem unabhängigen „Pixelsignal“ S abzuleiten. Eine solche Funktion kann durch geschickte Parametervariation im Rahmen von Raumtemperaturversuchen bestimmt werden. Beobachtet man nun die temperaturabhängige Veränderung der Pixelwerte eines Referenzobjekts im Ofen bei konstanten Werten von Helligkeit und Kontrast, lässt sich eine Vorschrift zur Kompensation des Wärmestrahlungseffekts finden. Diese kann beispielsweise für konstante Tropfengraustufenwerte im Verlauf einer Messung sorgen. Allerdings wechselte das Strahlungsverhalten der Proben aufgrund unterschiedlicher Materialzusammensetzungen häufig, sodass die Erzielung eines unveränderlichen Graustufenwertes erschwert wurde.

Dennoch machen die Parametersätze 3 und 4 von einem solchen Funktionszusammenhang Gebrauch, während andere Einstellungskombinationen durchgängig konstante Werte für Bildhelligkeit und Bildkontrast vorgeben oder lediglich triviale Temperaturabhängigkeiten nachbilden. Alle anschließend aufgeführten Parametersätze sind im Laufe der Sessile Drop Experimente sukzessiv empirisch entstanden und wurden teilweise als nicht geeignet wieder abgelehnt. Einige der zugehörigen Versuche zogen keine numerische Oberflächenspannungsberechnung nach sich, sodass sie nicht in der folgenden Tabelle enthalten sind.

Die Software der Messapparatur ist dafür ausgelegt, die Vorgaben für Helligkeit und Kontrast aus unterschiedlichen Parametersätzen miteinander zu kombinieren. So könnte beispielsweise die Bildhelligkeit manuell justiert werden, für den Bildkontrast aber gleichzeitig Parametersatz 7 gelten. Lediglich die Konfigurationen 9, 10, 11 und 101 erfordern für eine korrekte Funktionsweise zwingend die Wahl identischer Helligkeits- und Kontrastparametersätze. Bislang wurde die beschriebene Kombinationsmöglichkeit allerdings nicht genutzt, sodass die folgende Beschreibung der Parametersätze ebenso wie die sich anschließende Tabelle auf eine strikte Trennung zwischen Helligkeits- und Kontrastvorgaben verzichtet. Außerdem sind die zu Beginn eines Experiments für jede Bildserie festgelegten Einstellungskombinationen unbedingt für die Dauer der Messung konstant zu halten.

Parametersatz 0

Manuelle Einstellung von Bildhelligkeit und Bildkontrast. Ausschließlich für Master-Bilder anwendbar, wodurch die manuell gewählten Werte automatisch für UncalibratedMaster-Bilder gelten.

Parametersatz 1

Sowohl für Bildhelligkeit als auch für Bildkontrast gilt ein konstanter Wert von $H = K = 100$.

Parametersatz 2

Sowohl für Bildhelligkeit als auch für Bildkontrast gilt ein konstanter Wert von $H = K = 200$.

Parametersatz 3

Für den Bildkontrast gilt ein konstanter Wert von $K = 100$, während die Bildhelligkeitswerte aus einer temperaturabhängigen Funktion ermittelt werden. Diese ließ sich durch Beobachtung eines Al_2O_3 -Zylinders dergestalt ableiten, dass die Keramikprobe stets einen Pixelgraustufenwert von $P = 200$ aufweist.

Hieraus resultiert mit der Ofentemperatur T als unabhängige Variable für $1180\text{ °C} \leq T \leq 1220\text{ °C}$ der funktionale Zusammenhang $H = 1017,982707 - 0,6706766917 \cdot T$. Im Fall $T > 1220\text{ °C}$ gilt eine konstante Helligkeit von $H = 202$.

Parametersatz 4

In Anlehnung an Parametersatz 3 wird eine konstante Bildhelligkeit von $H = 100$ festgelegt und eine temperaturabhängige Funktion zur Bestimmung des Bildkontrastes ausgewertet. Anstatt einen Keramikzylinder zur Ermittlung des funktionalen Zusammenhangs zu beobachten, folgten die temperaturabhängigen Pixelgraustufenwerte in diesem Fall jedoch aus der Vermessung einer realen Kohleschlacke. Der Kontrast wurde anschließend so justiert, dass der Tropfen stets durch $P = 250$ charakterisiert ist. Hierzu gelten folgende drei Beziehungen:

- $1200\text{ °C} \leq T < 1300\text{ °C}$: $K = \frac{278}{0,001680489225 \cdot T - 1,29150262}$
- $1300\text{ °C} \leq T < 1350\text{ °C}$: $K = \frac{278}{0,008084513806 \cdot T - 9,633623049}$
- $1350\text{ °C} \leq T \leq 1520\text{ °C}$: $K = 216$

Parametersatz 5

Sowohl für Bildhelligkeit als auch für Bildkontrast gilt ein konstanter Wert von $H = K = 150$.

Parametersatz 6

Für die Bildhelligkeit gilt ein konstanter Wert von $H = 50$, während der Bildkontrast unveränderlich auf $K = 511$ festgesetzt wird.

Parametersatz 7

Für $T \leq 1350\text{ °C}$ gilt $H = 50$ sowie $K = 511$, während bei $T > 1350\text{ °C}$ eine Bildhelligkeit von $H = 0$ zusammen mit einem Bildkontrast von $K = 255$ eingestellt wird.

Parametersatz 8

Für die Bildhelligkeit gilt ein konstanter Wert von $H = 255$, während der Bildkontrast unveränderlich auf $K = 511$ festgesetzt wird.

Parametersatz 9

Zusätzlich zur Festlegung von $H = K = 128$ werden die aufgenommenen Bilder vor der Abspeicherung einer Schwellwertfunktion unterzogen. Alle Pixel mit Werten zwischen 65 und 255 werden auf $P = 255$ gesetzt, während die übrigen Bildpunkte $P = 0$ zugewiesen bekommen.

Parametersatz 10

Ähnlich wie im Parametersatz 9 werden sämtliche Fotos durch eine Schwellwertfunktion gefiltert, die Graustufenwerte zwischen 128 und 255 auf $P = 255$ und den Rest des Bildes auf $P = 0$ abbildet. Für die Helligkeit gilt ein konstanter Wert von $H = 50$, der Bildkontrast wird hingegen temperaturabhängig verändert. Sofern $T \leq 1300\text{ °C}$ ist, kommt $K = 511$ zum Einsatz. Dieser Wert wird für $T > 1300\text{ °C}$ auf $K = 200$ reduziert.

Parametersatz 11

Dieser Parametersatz soll den kurzzeitigen Ausfall von Tropfenbildern bei etwa 1300 °C vermeiden, der bei Verwendung der vorherigen Einstellungskombination festgestellt wurde. Ursächlich hierfür ist ein zu geringer Kontrastwert, der zusammen mit der Schwellwertfunktion völlig schwarze Bilder produziert. Aus diesem Grund ist Parametersatz 11 beinahe vollständig identisch zu Parametersatz 10. Lediglich für $T > 1300\text{ °C}$ gilt $K = 255$.

Parametersatz 100

Während alle bisherigen Parametersätze statische oder höchstens temperaturabhängige Werte für Bildhelligkeit und Bildkontrast vorgeben, sorgt ein automatischer, vor jeder Bildabspeicherung aufgerufener Optimierungsprozess im vorliegenden Fall für die Justierung des Framegrabberkontrastes. Diese Einstellung ist ausschließlich für Master-Bilder anwendbar (wodurch die Parameter automatisch auf UncalibratedMaster-Bilder übertragen werden) und nutzt einen unveränderlichen Helligkeitswert von $H = 128$. Im Rahmen der Optimierung wird die Bildstandardabweichung maximiert, wodurch sich ein größtmöglicher Unterschied zwischen schwarzen und weißen Bildbereichen erzielen lässt. Obwohl die Bildstandardabweichung typischerweise bei der Fokussierung eines Objektivs als zu maximierende Größe zum Einsatz kommt, ist sie auch abhängig von der temperaturveränderlichen Wärmestrahlung, der Bildhelligkeit und dem Bildkontrast.

Ausgehend von einem durch den Benutzer vorgegebenen Initialwert wird der Kontrast in 2er-Schritten variiert, wobei ein Bereich von 20 Kontraststufen um den Anfangswert untersucht wird. Bei jeder Kontrastvariation erfolgt die Kalkulation der Bildstandardabweichung, sodass schließlich derjenige Kontrast als optimal ausgewählt wird, bei dem dieser Rechenwert ein Maximum erreicht. Der beschriebene Optimierungsprozess wird stets direkt nach dem Erreichen eines neuen Ofentemperaturintervalls, das heißt zehn Sekunden vor der Bildspeicherung, gestartet. Hierbei wird kontinuierlich der im vorhergehenden Schritt als optimal identifizierte Kontrast als neuer Initialwert verwendet.

Parametersatz 101

Die Funktionsweise dieses Parametersatzes ist völlig analog zu der zuvor beschriebenen Herangehensweise, bezieht allerdings zusätzlich die Framegrabberhelligkeit in den Optimierungsprozess ein. Aus Zeitgründen wird daher nur ein Bereich von jeweils 16 Helligkeits- und Kontraststufen um den Initialwert auf das Maximum der Bildstandardabweichung hin untersucht. Da die Bildhelligkeit einen geringeren Einfluss auf die Standardabweichung ausübt, wird deren Optimierungsprozess erst nach erfolgreicher Kontrastwertbestimmung durchgeführt.

Messung-ID	Master / UncalibratedMaster	Slave1	Slave2
27	0	1	2
28	0	1	2
29	0	1	2
30	0	1	2
31	0	1	2
32	0	1	2
33	0	1	2
34	0	1	2
35	0	1	2
36	0	1	2
37	0	1	2
41	0	1	4
42	5	1	2
43	5	1	2
44	6	1	2
45	6	1	2
46	7	1	2
47	7	1	2
48	7	1	2
49	7	1	2
51	7	1	2
52	7	1	2
54	0	1	2
55	0	1	2
56	100	1	2
57	100	1	2
60	100	1	2
78	101	1	10
79	101	1	10
80	101	1	10
81	101	1	10
83	101	1	10
84	101	1	10
85	101	2	10
86	101	2	10
87	101	1	10
88	101	1	10
90	101	1	11
91	101	1	11
92	101	1	11

Messung-ID	Master / UncalibratedMaster	Slave1	Slave2
94	101	1	11
95	101	1	11
96	101	5	11
97	101	1	11
98	101	1	11
99	101	1	11
100	101	1	11
101	101	1	11
102	101	1	11
103	101	2	11
104	101	2	11
105	101	1	11
106	101	1	11
108	101	1	11
109	101	1	11
111	101	5	11
112	101	5	11
118	101	5	11
124	101	5	11
125	101	5	11
126	101	5	11
127	101	5	11
129	101	5	11
130	101	5	11
131	101	5	11
132	101	5	11
134	101	5	11
135	101	5	11
136	101	5	11
137	101	5	11
138	101	5	11
139	101	5	11
140	101	5	11
143	101	5	11
144	101	5	11
145	101	5	11
146	101	5	11
147	101	5	11
148	101	5	11

Danksagung

Ich danke meinen geliebten Eltern, meiner geliebten Frau, meinen geliebten Schwiegereltern sowie meiner gesamten Familie von ganzem Herzen für ihre vielfältige Unterstützung und ihr kontinuierliches Verständnis im Verlauf meiner kompletten Ausbildung. Ohne Euch hätte ich meine Ziele niemals verfolgen und erreichen können.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Professor Lorenz Singheiser, für die Betreuung dieser Arbeit und die Möglichkeit, an seinem Institut zu promovieren. Sie hatten stets ein offenes Ohr für meine Anliegen und unterstützten mich in allen Belangen während meiner Zeit an Ihrem Institut. Vielen herzlichen Dank dafür.

Professor Reinhard Conradt danke ich für die Übernahme des Koreferats zu dieser Arbeit. Ihre Verbesserungsvorschläge habe ich sehr gerne angenommen. Dem Vorsitzenden meiner Prüfungskommission, Professor Dieter Weichert, danke ich ebenfalls sehr herzlich.

Meinem direkten Betreuer, Michael Müller, spreche ich ein äußerst großes Dankeschön aus. Du gabst mir mit dem Thema dieser Arbeit eine spannende Forschungsaufgabe und stelltest alle Mittel bereit, um diese bestmöglich zu lösen. Du gewährtest stets Freiräume für die Umsetzung eigener Ideen, sodass ich selbstständig vorgehen konnte, aber dennoch Deine Rückendeckung hatte. Eine solche Arbeitsweise schätze ich sehr. Vielen Dank für die zahlreichen Fachgespräche, Ratschläge und praktischen Hinweise.

Ohne Günther Pütz wäre vermutlich nie eine einzige Oberflächenspannungsmessung in Deutschland zustande gekommen. Allein Dein außergewöhnliches, handwerkliches Geschick und Dein Ideenreichtum haben es möglich gemacht, die vielen technischen Herausforderungen beim Aufbau der Messapparatur zu meistern. Dein enormer Erfahrungsschatz ist zu einer unglaublichen Bereicherung für diese Arbeit geworden. Eine bessere, technische Unterstützung konnte ich mir nicht wünschen. Ich danke Dir von ganzem Herzen für Deine Mithilfe und Deine sofortige Einsatzbereitschaft, wann immer Deine Fachkenntnis gefragt war. Vielen herzlichen Dank für Deine nette Gesellschaft bei allen Labortätigkeiten.

Für eine gewinnbringende Zusammenarbeit und eine angenehme Büroatmosphäre danke ich Marc Bläsing ganz herzlich. In vielen Gesprächen und bei gemeinsamen Tätigkeiten bist Du mir zu einem sehr guten Freund geworden. Ich danke Dir, dass ich mich stets auf Dich verlassen konnte und dass wir die Zeit in Jülich zusammen gemeistert haben.

Bei Dietmar Kobertz und Dieter Kath bedanke ich mich für die vielfältige Hilfe bei jeglichen Herausforderungen im Laboralltag. Ihr seid in jedem Fall sofort zur Stelle gewesen, wenn es um die Beschaffung von Werkzeugen, Materialien oder die kurzfristige Durchführung von Untersuchungen ging. Vielen Dank dafür sowie für die gewinnbringenden Fachgespräche und die Preisgabe Eures unglaublichen Erfahrungswissens.

Jürgen Wackerl danke ich für die äußerst hilfreichen Tipps in Bezug auf den Aufbau der Sessile Drop Messapparatur. Unsere fachlichen Diskussionen erleichterten mir vielfach die Auswahl geeigneter Anlagenkomponenten. Nicht zuletzt leisteten Deine Hinweise zum Einsatz einer Datenbank für die Messwertverwaltung einen herausragenden Beitrag zum

Gelingen dieser Arbeit.

Irmgard Figge danke ich sehr für die Organisation des gesamten Prüfungsverfahrens. Während meiner Zeit am Institut sorgten Sie immer für eine problemlose Kommunikation mit Professor Lorenz Singheiser und halfen sämtliche Formalitäten sowie Korrespondenzen zügig zu erledigen. Auch darüber hinaus habe ich Sie als hilfsbereite Ansprechpartnerin in allen das Institut betreffenden Fragen erlebt. Vielen Dank.

An Uschi Fix und Sarah Kuhn-Stassar konnte ich mich stets bei organisatorischen Angelegenheiten wenden. Ihr habt mir immer in kompetenter Art und Weise geholfen und viel Verständnis aufgebracht, wenn es beim Aufbau der Messapparatur um die zügige Abwicklung von Bestellvorgängen ging. Dafür danke ich Euch herzlich.

Ebenso bedanke ich mich bei Wolfgang Dank, der durchgängig eine perfekte Versorgung mit Büro- und Laborbedarf sicherstellte. Gleichmaßen waren Sie ein bestmöglicher Ansprechpartner in Sachen Sicherheit, Materialbeschaffung und technischer Institutsausrüstung. Vielen Dank für Ihren Einsatz auch außerhalb der üblichen „Öffnungszeiten“.

Für die sofortige, kompetente Hilfe aber auch die Freiheiten im Umgang mit Computerhardware und Software bedanke ich mich ganz herzlich bei Paul Joecken. Egal ob es um die Zurverfügungstellung von Netzwerkanschlüssen, den Einsatz neuer Software oder Probleme mit vorhandenen Anwendungen ging, auf Dich war immer Verlass. Ohne Deine Offenheit hätte ich die gegebene Menge an Messwerten weder ermitteln noch verwalten können. Vielen Dank.

Ein herzliches Dankeschön geht an Marliese Felden, die aufgrund ihrer Fachkenntnis für die Ausstattung dieser Arbeit mit Fotos erstarrter Tropfen sorgte. Danke für die angenehme Zusammenarbeit beim Fotografieren zahlreicher Proben. Außerdem warst Du eine hervorragende Ansprechpartnerin, als es um den Druck dieser Arbeit ging. Vielen herzlichen Dank für Deinen sofortigen Einsatz und die kurzen Wartezeiten bei der Bearbeitung jeglicher Anfragen.

Egbert Wessel danke ich für die stets unproblematische und vor allem kurzfristige Durchführung von EDX-Untersuchungen. Ihre Hilfe führte zu enormen Zeitersparnissen.

Allen Mitarbeitern der elektrischen Wertstatt des IEF-2 danke ich für ihre kompetente Hilfe bei der Inbetriebnahme der verwendeten Messapparatur. Auch bei Problemen im Verlauf der Experimente stand die Abteilung stets mit Rat und Tat zur Seite und half bei der Realisierung außergewöhnlicher Ideen und Wünsche.

Den übrigen, hier nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Instituts für Energieforschung danke ich ebenfalls ganz herzlich für ihre vielfältige Unterstützung, ihre Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit und eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Einen ganz besonderen Dank spreche ich allen Beschäftigten der Zentralbibliothek der Forschungszentrum Jülich GmbH aus. Der nicht alltägliche, herausragende Service in Verbindung mit einem ausgezeichneten Fachwissen und einer kontinuierlich hohen Begeisterung aller Ansprechpartner machte die wiederkehrende Literaturrecherche zu einem wahren Vergnügen. Selbst die außergewöhnlichsten Anfragen wurden in kürzester Zeit erfolgreich bearbeitet. Ohne die Leistungen dieser Zentralabteilung hätte die in dieser Arbeit zitierte Literatur niemals beschafft werden können. Insgesamt leistet die Bibliothek einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur wissenschaftlichen Arbeit im Forschungszentrum. Stellvertretend bedanke ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei Marina Kleikamp.

Auch den übrigen Zentralabteilungen im Forschungszentrum gebührt mein Dank. So-

wohl die Werkstätten als auch die Verwaltung standen in vielen Belangen helfend zur Seite und trugen somit zum Gelingen der durchgeführten Messungen bei. Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich herzlich.

Für die Zurverfügungstellung des Quellcodes seines Bildanalysealgorithmus sowie der zugehörigen Masterarbeit spreche ich Aurélien Stalder meinen großen Dank aus. Erst hierdurch konnte die Vielzahl an Tropfenfotos mittels LBADSA automatisch analysiert werden. Die Zusammenarbeit mit Dir im Hinblick auf eine Veröffentlichung und die Weiterentwicklung Deines Programms haben mir neben viel Spaß auch jede Menge neues, fachliches Wissen gebracht. Vielen Dank für Deinen Besuch in Jülich und die vielfältigen Diskussionen über Oberflächenspannungsberechnungen.

In Bezug auf den ADSA-Algorithmus richte ich meinen Dank an Professor Wilhelm Neumann und sein Team, für das ich stellvertretend Ali Kalantarian und Sameh Saad nenne. Der umfangreiche, fachliche Emailaustausch mit Ihnen hat mir viele Details der Sessile Drop Methode klarer gemacht. Ich bedanke mich für die Berücksichtigung all meiner Wünsche bei der Weiterentwicklung von ADSA und für die problemlose Zurverfügungstellung der neuen Programmversion außerhalb des üblichen Updatezeitrahmens. Außerdem habe ich mich sehr über die Bereitstellung der für ADSA grundlegenden Hochschulschriften gefreut.

Nils Tokheim aus Spitsbergen, Norwegen, danke ich ganz herzlich für die Übersendung einer Kohleprobe. Hierdurch ließ sich das Versuchsprogramm gewinnbringend erweitern. Der 24-Stunden-Expressversand aus dem hohen Norden beeindruckte mich sehr.

Für die Ermöglichung von Maximum Bubble Pressure Messungen und einen herausragenden Aufenthalt in Japan danke ich Professor Toshihiro Tanaka und Professor Tomoyuki Kakeshita von ganzem Herzen. Die Teilnahme an Ihrem Stipendienprogramm hat in vielfältiger Hinsicht einen unglaublich großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Für die umfangreiche Hilfe bei der Reiseplanung und die ausgezeichnete Lösung sämtlicher organisatorischer Probleme danke ich Kyoko Barnett. Du hast in allen Belangen Deine Unterstützung angeboten und damit wesentlich zum Gelingen meines Aufenthalts beigetragen. Für die direkte, fachliche Betreuung bringe ich Masanori Suzuki einen außerordentlichen Dank entgegen. Trotz starken Zeitdrucks hast Du mir die Grundlagen der Maximum Bubble Pressure Apparatur in hervorragender Weise erläutert und warst stets in fachlicher Hinsicht ein ausgezeichneter Ansprechpartner. Professor Masashi Nakamoto danke ich für die Hilfe bei den mittels neuronalen Netzen durchgeführten Berechnungen sowie für den Hinweis zum Verhalten der Oberflächenspannung flüssiger Metalle bei Sauerstoffkontakt. Gleichmaßen danke ich Professor Takeshi Yoshikawa für die zahlreichen experimentellen Hinweise und Ideen, die sich neben der Maximum Bubble Pressure Methode auch auf das Sessile Drop Verfahren bezogen. Ebenso danke ich allen anderen Mitarbeitern und Studenten des Instituts von Professor Toshihiro Tanaka für ihre enorme Gastfreundschaft und eine unvergessliche Zeit im Land der aufgehenden Sonne.

Meinem sehr guten Freund Rolf Krämer danke ich für die vielen, das Thema meiner Arbeit betreffenden Diskussionen und Hinweise. Erst durch die Zusammenarbeit mit Dir habe ich gelernt, ein Projekt wie meine Dissertation eigenständig zu bearbeiten. Beim Aufbau der Messapparatur habe ich mich häufig an Deine Eigenschaften und das von Dir vorgelebte Verhalten erinnert. Hierdurch ergaben sich ausschließlich sehr positive Auswirkungen auf meine Arbeit. Ebenso danke ich Dir ganz herzlich dafür, dass Du in allen Bereichen

der Kraftwerkstechnik immer ein offenes Ohr für mich hast. Deine enorme fachliche sowie menschliche Kompetenz macht Dich zu einem äußerst angenehmen Gesprächspartner, von dem ich noch sehr viel lernen kann.

Erhard und Margret Schinski spreche ich meinen Dank für das Angebot eines Aufenthalts in ihrer Ferienwohnung zur Fertigstellung des schriftlichen Teils meiner Doktorarbeit aus. Die Zeit auf Eurer Urlaubsinsel hätte mir die Arbeit sicherlich enorm erleichtert.