



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorwerkstoffe

**Qualitative Modellvorstellungen
über die Pyrokohlenstoffabscheidung
im Fließbett**

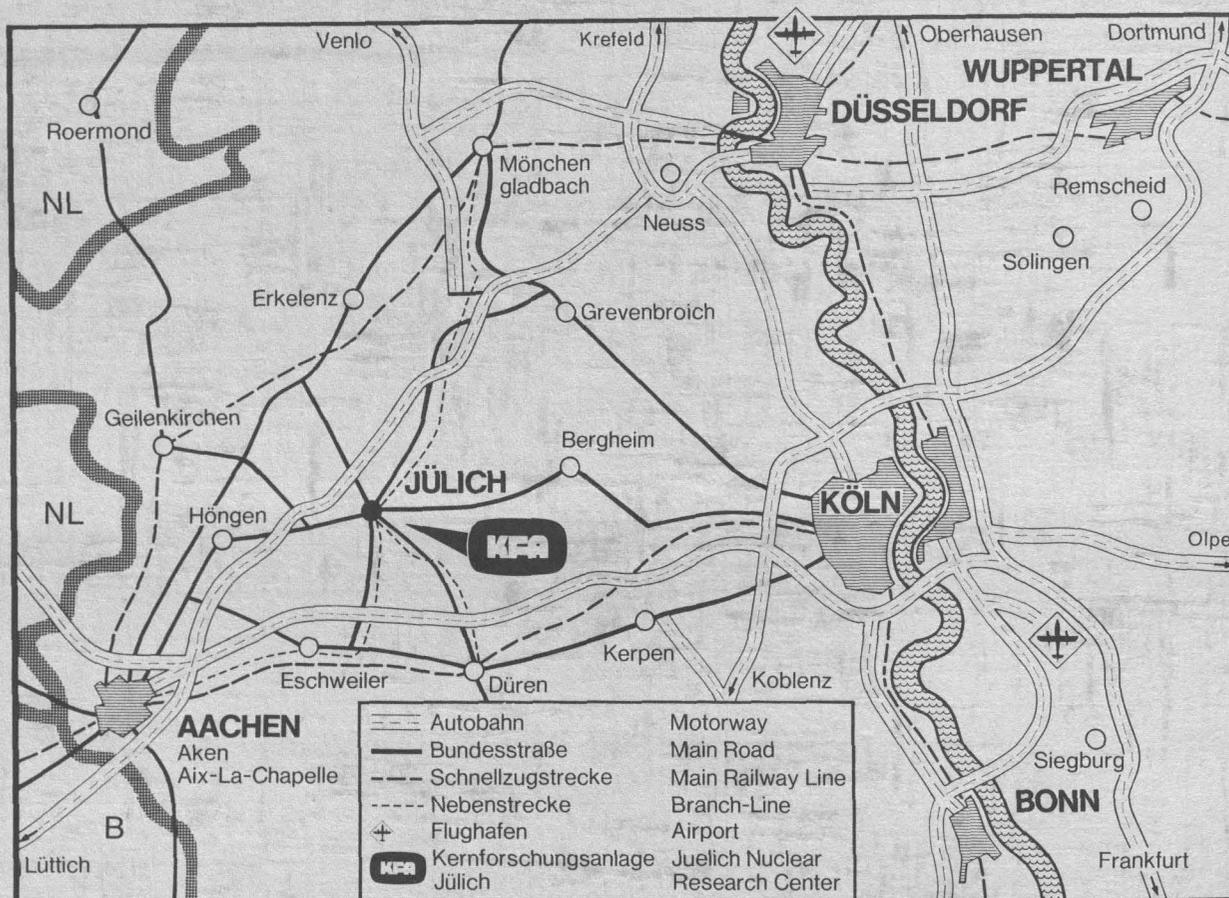
- Ergebnisse eines Strömungsrohrversuches -

von

E. Gyarmati, H. J. Penkalla

**Jül - 1456
September 1977**

Als Manuskript gedruckt
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1456
 Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1456

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Qualitative Modellvorstellungen
über die Pyrokohlenstoffabscheidung
im Fließbett**

- Ergebnisse eines Strömungsrohrversuches -

von

E. Gyarmati, H. J. Penkalla

A Qualitativ Model
for Pyrocarbon Deposition
in Fluidized Bed
- Results of an Investigation
with a Strömungsrohr -

by

E. Gyarmati

H.J. Penkalla

Abstract

A simple spouting fluidized bed was made by placing an open pipe (coating-tube) concentrically within the usual conical fluidized bed chamber. In addition, the hydrocarbon was injected through a smaller concentric pipe into the lower portion of the coatingtube. The chosen hydrocarbon concentration and temperature resulted in the deposition of the usual isotropic coating on the particles. At the same time columnar pyrocarbon deposited on the inside of the coatingtube, while soot deposited on the outside. Laminar pyrocarbon deposited on the hydrocarbon injector. Based on these observations, a qualitative model was developed, in which the normal conical fluidized bed contains different coexisting deposition zones. With the help of this model it is possible to interpret the different coating structures produced by various coating conditions.

Qualitative Modellvorstellungen über
die Pyrokohlenstoffabscheidung im
Fließbett
-Ergebnisse eines Strömungsrohrver-
suches -

von

E. Gyarmati

H.J. Penkalla

Kurzfassung

Es wurde durch Einbau eines zylinderförmigen Rohres (Strömungsrohr) in das konische Beschichtungsfließbett die einfachste Fluidisationsform spouting erzeugt. Während die auf den Partikel abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschichten isotrope Struktur und bei der gewählten Temperatur und Kohlenwasserstoffkonzentration übliche Materialeigenschaften zeigte, schied sich auf dem "Strömungsrohr" sowohl eine kolumnare als auch rußartige Schicht ab. Auf den Wandungen des kohlenwasserstoffführenden Injektors wurde laminarer Pyrokohlenstoff abgeschieden. Anhand dieser Beobachtungen wird ein qualitatives räumliches Modell (Koexistenzmodell) entwickelt, das unterschiedliche Schichtstrukturen auf unterschiedliche Abscheidungszone zurückführt und mit dessen Hilfe Strukturen und Struktur anomalies in der Pyrokohlenstoffschicht interpretiert.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Versuchsanordnung und Beschichtungsergebnisse	2
3. Pyrolysemodelle und Abscheidungsmechanismus	8
3.1 Agglomeratmodell und Einzelatommechanismus	8
3.2 Abscheidung nach dem Agglomeratmodell bzw. Einzelatommechanismus	10
3.3 Das Agglomeratmodell in der Strömung	11
3.4 Das Koexistenzbereichsmodell	15
3.5 Struktur und Eigenschaft des Fließbettpyrokohlenstoffs	16
4. Deutung der verschiedenen Wachstumsformen des Pyrokohlenstoffs beim Strömungsrohrversuch	18
5. Deutung der PyC-Struktur der Partikelhüllschichten	27
5.1 Abscheidung bei niedrigen Temperaturen	29
5.2 Abscheidung bei mittleren Temperaturen	29
5.3 Abscheidung bei hohen Temperaturen	30
6. Streifen in der isotropen Schicht	30
7. Abscheidung bei unterschiedlichen Fluidisationsformen	32
8. Zusammenfassung	38
9. Literatur	40

1. Einleitung

Bei Experimenten an Modellfließbetten ergibt sich oft die Forderung, Partikel mit definierter Dichte und definiertem Durchmesser zu verwenden. Solche Partikeln werden aus verkockten Harzkernen hergestellt und durch Beschichtung mit SiC und Pyrokohlenstoff im Fließbett auf die gewünschten Abmaße gebracht. Bei Auftragung dicker SiC- und PyC-Schichten im konventionellen 3"-Fließbett nimmt jedoch die Polyedrität der Partikeln stark zu, so daß ein Verfahren erforderlich ist, bei der die Polyedrität in den erforderlichen Grenzen bleibt.

Verschiedene Versuche haben gezeigt, daß der Einbau eines zusätzlichen "Strömungsrohres", konzentrisch zum Reaktionsrohr des Fließbettes, zu guten Ergebnissen hinsichtlich der Partikeleigenschaften geführt hat. Während die dichte Partikelschüttung außerhalb des Strömungsrohres langsam zur Düse absinkt, befinden sich im Inneren des Strömungsrohres nur wenig Partikeln, die im Gasstrom hochgetragen werden. Die Beschichtung findet dabei fast nur im Strömungsrohr, bzw. im Raum darüber statt.

Bei Beschichtungen im Strömungsrohr muß zur Erzielung optimaler Ausbeute der Gasdurchsatz in engen Grenzen gehalten werden. Zu hoher Gasfluß verschlechtert die Abscheidungsrate des PyC, zu niedriger Gasdurchsatz führt zu starken PyC-Abscheidungen auf dem Strömungsrohr.

In der hier vorliegenden Arbeit werden speziell die Abscheidungen auf dem Strömungsrohr diskutiert, und zwar anhand der heutigen Kenntnisse der Pyrokohlenstoffentstehung und des Abscheidungsmechanismus. Die Untersuchung am Beispiel des Strömungsrohres erlaubt überdies die unterschiedlichen Strukturanteile in den PyC-Hüllschichten der coated particles mit dem Aufenthalt der Partikel in verschiedenen Fließbettzonen, in welchen sich unterschiedliche Strukturen abscheiden, zu korrelieren.

Zur Erzeugung der notwendigen Fluidisation wird Argon als Trägergas durch den Ringspalt (d) zwischen Injektor- und Konushalterung (e) und (f) geleitet. Hierdurch wird erreicht, daß immer nur die durch das Strömungsrohr nach oben transportierten Partikeln beschichtet werden, während die zwischen Konuswand (g) und Strömungsrohr nach unten wandernden Teilchen eine Beschichtungspause erfahren.

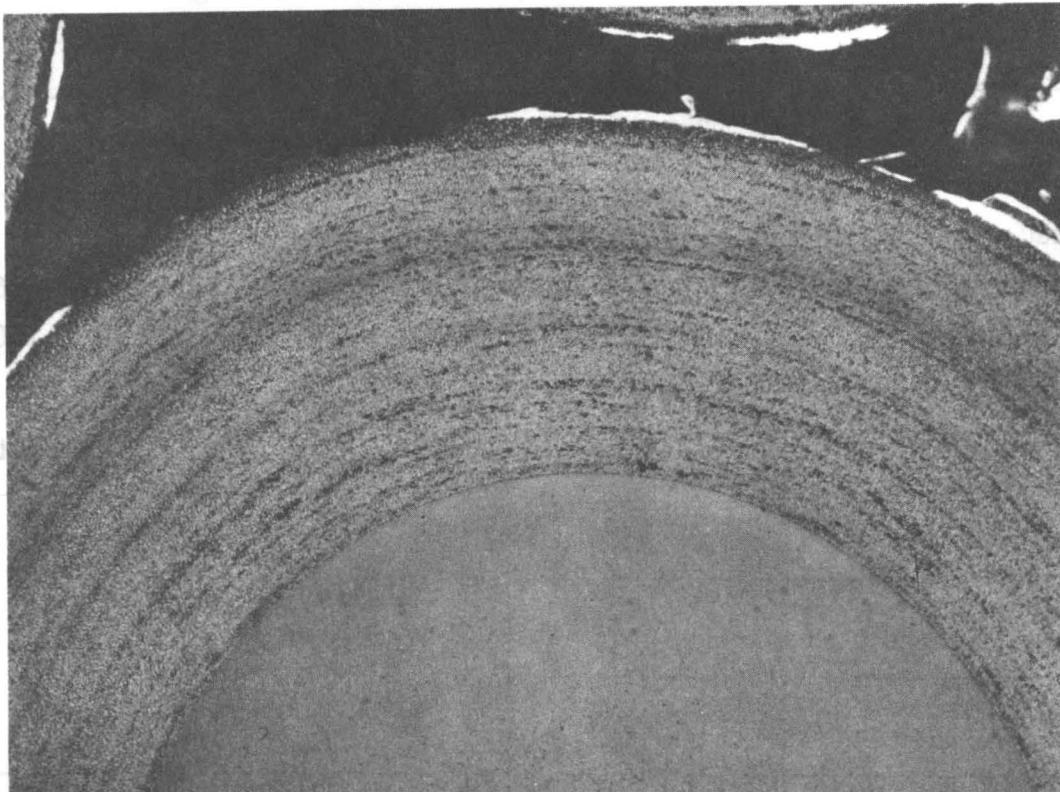
Die Bedingungen und Ergebnisse der Partikelbeschichtungen im Strömungsrohr sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beschichtungsbedingungen		Beschichtungsergebnisse	
Kerndurchmesser	(μm): 257	Schichtdicke	(μm): 93
Kerndichte	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): 1,3	Schichtdichte	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): 1,66
Anzahl der Kerne	$8,3\cdot 10^6$	BAF	: 1,036
(Bettoberfläche	(cm^2): 17200)	Ausbeute	(%): 47
Gesamtfluß	($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$): 8,33	Visuelle Beurteilung	nach der Kaltoxydation: gut
C_3H_6 -Konz.in Argon	(V/o): 20		
Beschichtungs- temperatur	($^{\circ}\text{C}$): 1350		
Beschichtungs- dauer	(min): 200		

Tab. 1: Beschichtungsbedingungen und Ergebnisse

Der Tabelle und dem keramografischen Schlibfbild (Bild 2) ist zu entnehmen, daß sich diese Schichten nicht von den PyC-Schichten unterscheiden, die im konventionellen Fließbett ohne Einbauten abgeschieden sind. Allerdings ist hier die Ausbeute geringer; sie liegt um etwa 20 % niedriger als bei konventioneller Beschichtung.

Selbst bei optimaler Wahl des Durchsatzes an Beschichtungsgas scheidet sich ein Teil des PyC an den Einbauten wie Strömungsrohr, Injektor und Halterungsschrauben ab. Diese Abscheidungen betragen im günstigsten Fall ca. 6 % des als Propen zugeführten Kohlenstoffs. Struktur und Menge dieser Abscheidungen sind je nach Lage im Reaktionsrohr unterschiedlich.



40µm

Bild 2: Keramografisches Schlibfbild der auf dem Partikel abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschicht

So schied sich auf der äußeren Injektorwand über eine Länge von 35 mm eine ca. 10 μm dicke, laminare PyC-Schicht ab (Bild 3). Der Aufwuchs an der Injektorspitze betrug ca. 2 mm, was jedoch zu keiner nennenswerten Querschnittsverengung der Injektoröffnung führte. In der Nähe des Ringspaltes schied sich nichts ab.

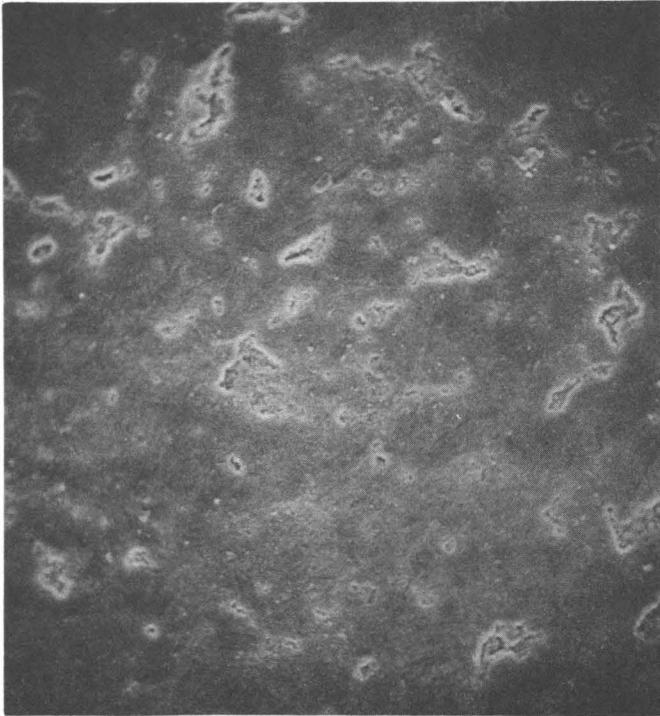


10mm

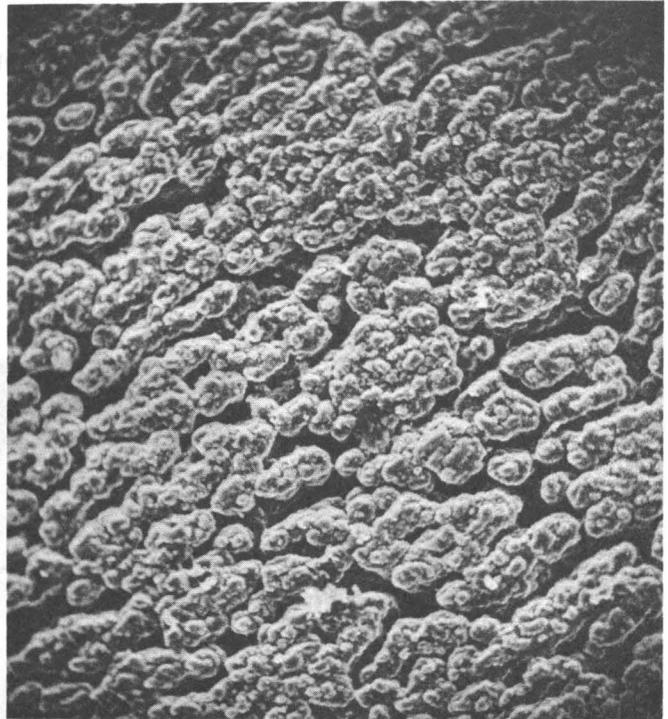
Bild 3: Laminare Schicht auf der äußeren Injektorwand

Von besonderem Interesse sind die Abscheidungen auf der Innenwand des Strömungsrohres. Während die Abscheidungsstärke von unten nach oben zunimmt, geht die Schicht rasch von einer glatten Oberfläche in eine nadelförmige Struktur über. Mit wachsender Entfernung vom Injektor nehmen die "Nadeln" an Größe zu.

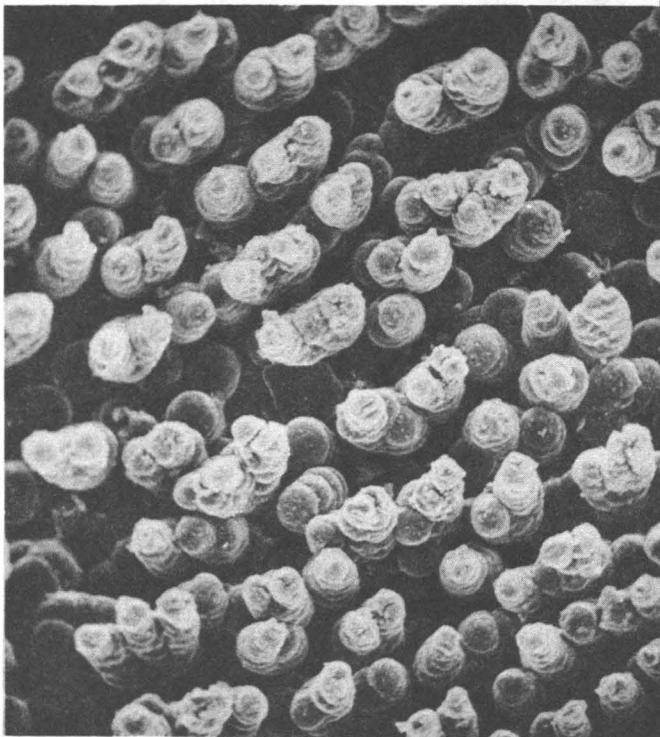
Für die Untersuchung wurde das Strömungsrohr in Teilstücke von je 20 mm Länge geschnitten. Alle Teilstücke wurden mit dem Scanning-Elektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Bilder 4 und 5 zeigen REM-Aufnahmen für die einzelnen Bereiche, deren Positionen sich auf das untere Ende des Strömungsrohres beziehen.



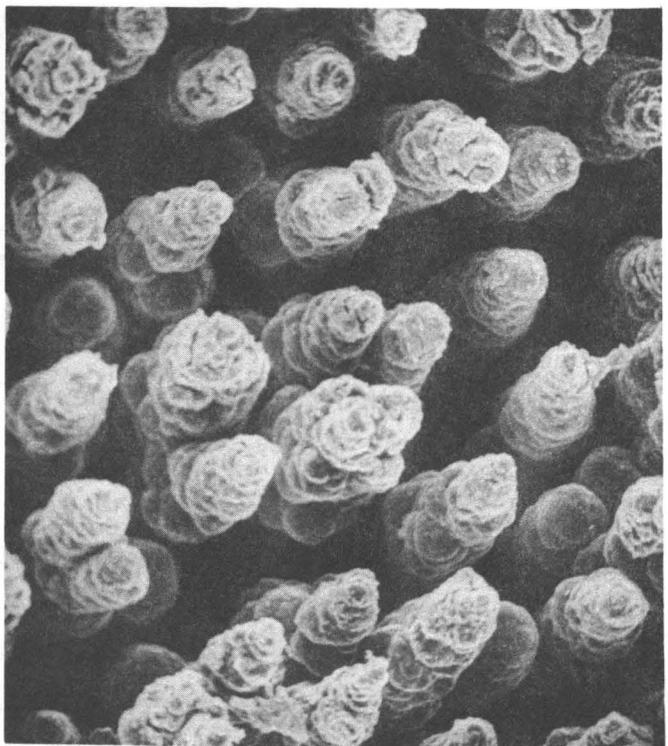
Bereich: 0-20mm



Bereich: 20-40mm



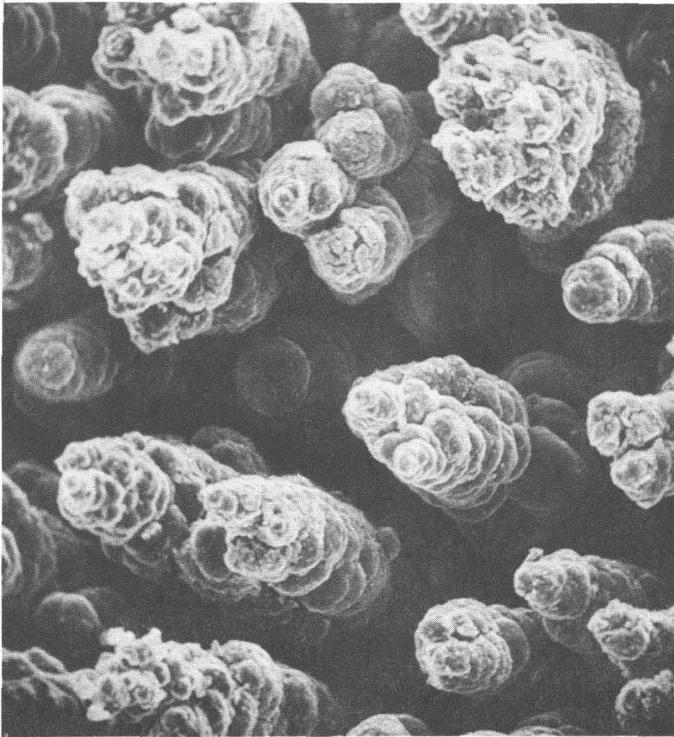
Bereich: 40-60mm



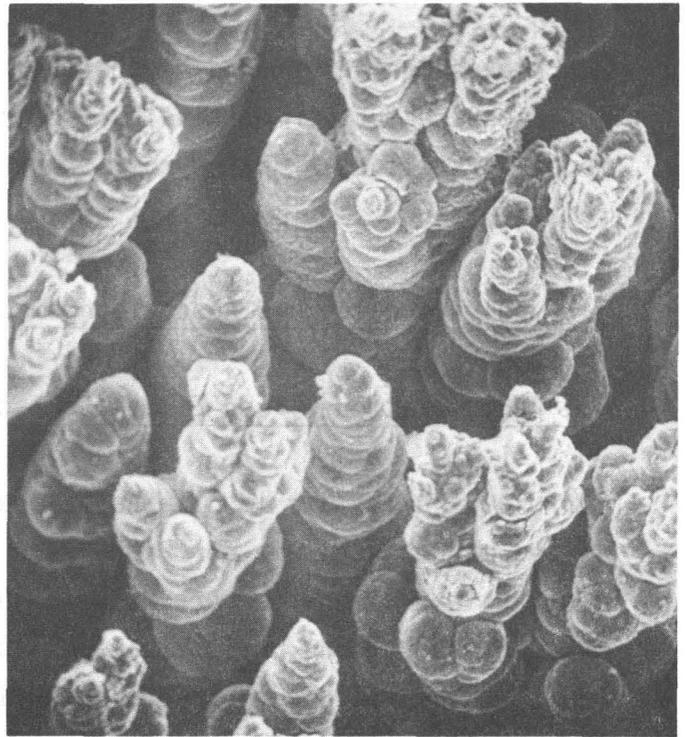
Bereich: 60-80mm

200 μm

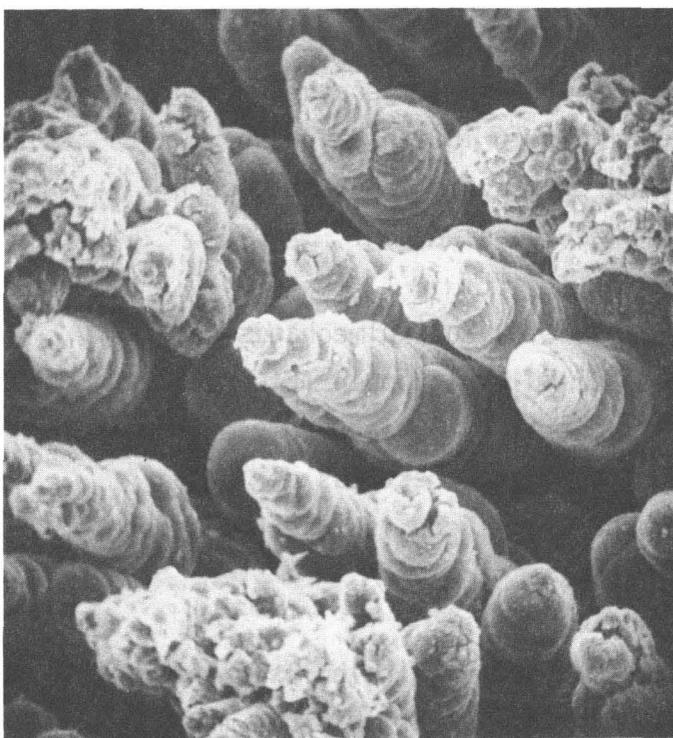
Bild 4: REM-Vergrößerungen des auf die Innenwand des Strömungsrohres abge-
schiedenen Pyrokohlenstoffs (Bereich: 0-80mm)



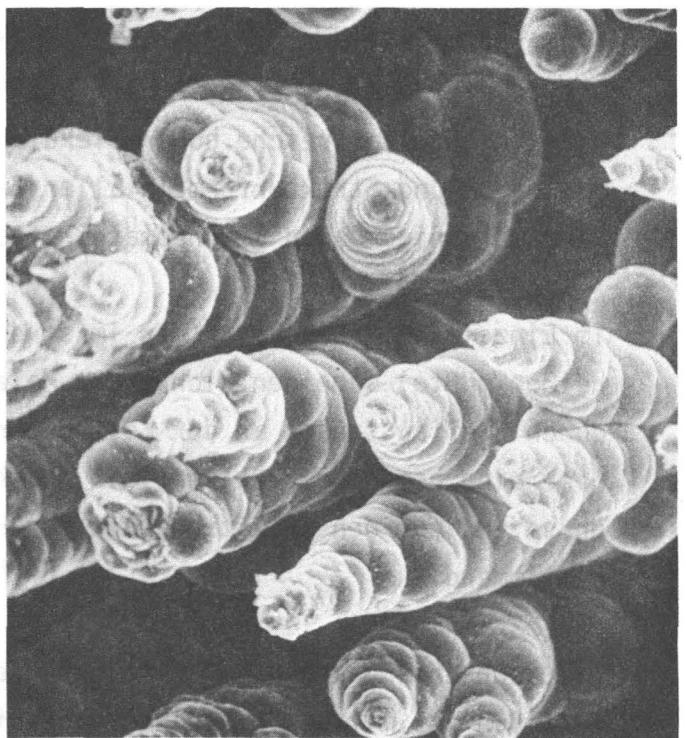
Bereich: 80 - 100mm



Bereich: 100 - 120mm



Bereich: 120 - 140mm



Bereich: 140 - 160mm

200 μ m

Bild 5: REM-Vergrößerungen des auf die Innenwand des Strömungsrohres abgeschiedenen Pyrokohlenstoffs (Bereich 80-160 mm)

Zur Diskussion der hier dargestellten Beobachtungen und deren Übertragung auf die Struktur der Partikelhüllschichten seien zunächst die derzeitigen Modellvorstellungen über Pyrolyse und Pyrokohlenstoffabscheidung kurz skizziert.

3. Pyrolysemodelle und Abscheidungsmechanismus

3.1 Agglomeratmodell und Einzelatommechanismus

Für die Struktur der im Fließbett abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschichten ist es maßgeblich, wie der Prozeß der Kohlenwasserstoffzersetzung vonstatten geht. Es existieren mehrere Modelle der Pyrolyse, die teils an den Mechanismus der Abscheidung unmittelbar gekoppelt sind und teils nicht. In den heutigen Vorstellungen haben noch zwei Modelle großes Gewicht. Das Tröpfchen- oder Agglomeratmodell und der sogenannte Einzelatommechanismus. Zwar sind beide Modelle in sich geschlossen, können jedoch längst nicht alle Beobachtungen hinsichtlich der abgeschiedenen PyC-Strukturen erklären.

In beiden Modellen ist die Anlaufphase der Pyrolyse etwa gleich. Kohlenwasserstoffe wie Methan, Äthin, Propen etc. werden bei hohen Temperaturen "gecrackt", es entstehen zahlreiche höhermolekulare Verbindungen in der Gasphase. Zwar sind Zahl und Strukturformeln aller Zwischenprodukte nicht bekannt, doch konnten einige davon gaschromatografisch nachgewiesen werden.¹⁻⁴⁾

Im Einzelatommechanismus (der im strengen Sinne etwa Molekülmechanismus heißen müßte) scheiden sich große Moleküle oder Molekülgruppen (Cluster) durch Stoffaustausch an der Festkörperoberfläche ab.⁵⁻⁷⁾ Die Pyrolyse ist hier eine homogene Reaktion, die Abscheidung erfolgt direkt aus der Gasphase und für den Stofftransport zur Festkörperoberfläche ist die Diffusion bestimmend.

Die Beobachtung sogenannter "growth features" in den Partikelhüllschichten freilich ist mit dem Einzelatommechanismus nicht erklärbar. Hierbei muß davon ausgegangen werden, daß bereits größere Wachstumsgebilde - Agglomerate²⁾ - von $\sim 0,1$ bis zu $1 \mu\text{m}$ Durchmesser zur Abscheidung kommen. Die etwas ältere Bezeichnung des Tröpfchenmodells, jetzt Agglomeratmodell⁸⁻¹³⁾, wies auf einen flüssigen, bzw. teigigen Zustand solcher Agglomerate hin.

Beim Agglomeratmodell kommt es, abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit, für einige Zwischenprodukte der Pyrolyse zur Dampfübersättigung, was zur Keimbildung führt. Erreichen die Molekülgruppen eine kritische Größe, so sind sie stabil (Keime) und können durch weitere Molekülanlagerungen aus der Gasphase wachsen (Agglomerate).

Die Agglomerate werden durch zwei Größen charakterisiert¹⁴⁾; ihren Durchmesser, bzw. den "Tröpfchenradius r_{dr} " und durch ihren Zustand. Im Modell wachsen die Agglomerate mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dr_{dr}}{dt_a} = 3,4 m_p n_{ci} e_{dr}^{-1,5} (KT)^{0,5} r_{dr}^{-1,5} - \dot{m}_v e_{dr}^{-1} \quad (1)$$

In der Anlaufphase ist der Agglomeratradius gegeben durch

$$r_{dr} \sim (KT)^{0,2} t_a^{0,4} \quad (2)$$

Wegen der Verarmung an Kohlenwasserstoffen kommt es zur Sättigung im Wachstum, bei der sich Anlagerung aus der Gasphase und Rückreaktion in die Gasphase die Waage halten. Hier ergibt sich

$$r_{dr, s} = 2,25 \left\{ \frac{m_p n_{ci}}{\dot{m}_v} \right\}^{2/3} \left\{ \frac{KT}{e_{dr}} \right\}^{1/3} \quad (3)$$

als der Sättigungsradius und

$$t_{a, s} = 0,9 (m_p n_{ci} e_{dr})^{2/3} (KT)^{1/3} \dot{m}_v^{-5/3} \quad (4)$$

als Sättigungs- oder maximale Wachstumsdauer.

Bei Überschreiten von $t_{a, s}$ schrumpfen die Agglomerate wieder, da hier die Rückreaktion überwiegt.

$$r_{dr} (t_a > t_{a, s}) \approx r_{dr, s} e^{-\alpha t_a} \quad , \alpha = \text{const.} \quad (5)$$

In beiden Modellen sind noch mehr oder weniger große Anteile Wasserstoff in der Abscheidung (Einzelatommeechanismus) bzw. im Agglomerat. Es kann hierbei als sicher gelten, daß die Wasserstoffanteile im Agglomerat dessen Aggregatzustand bestimmen. Je mehr H-Atome sich im Agglomerat befinden, um so flüssiger - oder besser viskoser - ist das Agglomerat. Der Wasserstoff diffundiert (parallel zum Wachstum) aus dem Agglomerat, das seinerseits Kristallite bildet und aushärtet. Es ist anzunehmen, daß ein Agglomerat im Stadium des Schrumpfens weitgehend ausgehärtet ist.

3.2 Abscheidung nach dem Agglomeratmodell bzw. Einzelatommeechanismus

Voraussetzung für die Keimbildung, die das Agglomeratwachstum einleitet, ist die Übersättigung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in der Gasphase. Wird der kritische Dampfdruck erreicht, kommt es zunächst zu einer "schlagartigen" Keimbildung. In der Folge wirken zwei Prozesse gegeneinander. Mit der schlagartigen Keimbildung wird der Sättigungsdampfdruck unterschritten und das weitere Anwachsen der Keime bzw. Agglomerate durch Anlagerung aus der Gasphase läßt die Konzentration der "keimbildenden" Komponente(n) weiter sinken. Andererseits läuft die Pyrolysereaktion noch weiter ab und es wird stets neue, keimbildende Komponente produziert. Geht nun die Auszehrung schneller vonstatten als die Neubildung der Komponenten, so erfolgt keine weitere Keimbildung. Es bleibt bei der einmaligen schlagartigen Keimbildung. Umgekehrt erfolgt die Keimbildung noch über einen längeren Zeitraum und die Zahl der Keime nimmt sehr stark zu.

Zumindest im letzten Fall wird daher die Pyrolyse überwiegend vom Agglomeratmodell bestimmt. Im ersten Fall freilich sind die Dinge komplizierter, da hier der Einfluß der Substratoberfläche auf die Keimbildung selbst eine wichtige Rolle spielt. Darauf soll jedoch ausführlicher in einem nächsten Bericht eingegangen werden.

Man kann das Agglomeratmodell als Variante des Einzelatommeechanismus betrachten, da auch hier sich Kohlenwasserstoffmoleküle auf den Agglomeraten abscheiden, statt direkt auf der Substratoberfläche. Da aber Agglomerate Keimbildung voraussetzen, sind auch Konzentrationen an Ausgangskohlenwasserstoffen denkbar, bei denen es zu keiner Keimbildung kommt, da der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht werden kann. In einem solchen Fall liegt nur Einzelatommeechanismus vor. Für die Praxis bedeutet dies aber, daß beide Modelle

bei der Pyrolyse in einem gewissen Gleichgewicht stehen, das sich je nach Temperatur, Ausgangskonzentration an Kohlenwasserstoff sowie Wärmetönung bei der Pyrolyse zum einen oder anderen Modell verschiebt.

3.3 Das Agglomeratmodell in der Strömung

Bei der speziellen Betrachtung des Agglomeratmodells sind Agglomeration und Abscheidung zwei voneinander weitgehend unabhängige Phänomene. Es wird hier ja angenommen, daß sich die Agglomerate in der Gasphase bilden, dort wachsen und mehr oder minder stark aushärten, bevor sie auf die Substratoberfläche gelangen. Der Prozeß der Aushärtung bestimmt dann die "innere" Struktur der Agglomerate. Im Gegensatz dazu entsteht die Struktur beim Einzelatommechanismus durch Kristallisation unmittelbar nach der Abscheidung auf der Substratoberfläche.

Eine kritische Phase in der Agglomeration erschwert die Unterscheidung der beiden Modelle jedoch erheblich. Sind die Agglomerate kurz nach ihrer Entstehung noch sehr flüssig (→ Tröpfchen), so können sie bei Abscheidung einen Film auf der Substratoberfläche bilden. In der Folge wird die Kristallisation ähnlich wie beim Einzelatommechanismus ablaufen. Im Schlibbild bzw. unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop sind gleiche Strukturbilder zu erwarten.

Diese Betrachtungsweise ermöglicht in begrenztem Maße die gesamte Fließbettbeschichtung mit Pyrokohlenstoff anhand des Agglomeratmodells zu erklären. Wenn man die einschränkenden Aspekte der Keimbildung (Kap. 3.2) berücksichtigt, so darf der Einzelatommechanismus bei niedrigen Temperaturen und sehr niedrigen Konzentrationen an Kohlenwasserstoff nicht außer Acht gelassen werden.

Um zu vergleichenden Aussagen über die PyC-Strukturen anhand des Agglomeratmodells zu kommen, müssen freilich noch einige statistische Überlegungen zugrunde gelegt werden.

In jeder Strömung wird der Gasraum "durchmischt". In laminarer Strömung bewirkt dies die "molekulare Diffusion", in turbulenter Strömung die sogenannte "turbulente Diffusion". Hierbei sorgt ein breites Spektrum von Wirbeln, die sich der linearen Strömung überlagern und deren Größe von den Abmessungen

der Turbulenzerzeuger (im Strömungsrohr z. B. Durchmesser am Einlauf) abhängt, für starke Längs- und Quervermischung des Strömungsmediums. Bei isotroper Turbulenz erhält man, "ideale Durchmischung", anhand derer man ein typisches Verweilzeitspektrum berechnen kann.

Es soll am Beispiel einer Skizze (Bild 6) das Lebensalter eines Teilchens bei idealer Durchmischung im gesamten Strömungsrohr als die Zeitspanne definiert sein, die zwischen Austritt aus der Düse und Erreichen der Höhe z

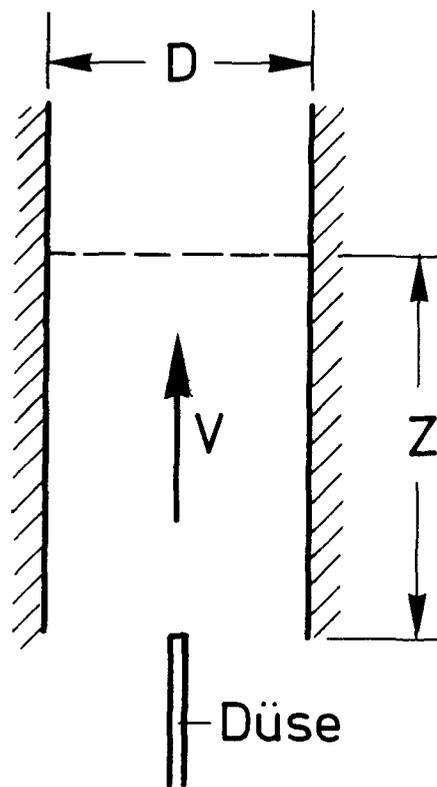


Abb. 6: Schema zur Veranschaulichung des Lebensalters eines Teilchens im Strömungsrohr

verstreicht. Macht man z durch $\frac{z}{D}$ dimensionslos und ist v die "mittlere" Strömungsgeschwindigkeit, so ergibt sich mit

$$f(t_a, z) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{z}{D}\right)} \frac{t_a^{\frac{z}{D}-1}}{\left(\frac{D}{v}\right)^{\frac{z}{D}}} e^{-\frac{v \cdot t_a}{D}} \quad (6)$$

das "Spektrum des Lebensalters" der Teilchen in der Höhe z . Komplizierter wird die Rechnung, wenn die Übertragung auf das Agglomeratmodell durchgeführt und als Lebensalter die Zeitspanne von der Keimbildung (später als der Düsenaustritt) an zugrunde gelegt wird. Ist hier t_K die Zeit bis zur Keimbildung und $I(t_K)$ die Keimbildungshäufigkeit, so gilt als "wahres" Lebensaltersspektrum der Agglomerate:

$$F(t_a, z) = \int_{t_a}^{\infty} f(t_K + t_a) I(t_K) dt_K \quad (7)$$

Nun ist $F(t_a, z) \leq f(t_a, z)$ für alle t_a, z , so daß $f(t_a, z)$ als größte (bzw. breiteste) Verteilung angesehen werden kann.

Setzt man die Gl (2) in Gl (6) ein, erhält man unmittelbar in der Höhe z die Agglomeratgrößenverteilung $f(r_{dr}, z)$:

$$f(r_{dr}, z) = \frac{5 \lambda^{-2,5}}{2 \Gamma(\alpha)} \frac{(\lambda^{-1} r_{dr})^{2,5 (\alpha-1)}}{\tau^\alpha} r_d^{1,5} e^{-\frac{(\lambda^{-1} r_{dr})^{2,5}}{\tau}} \quad (8)$$

mit

$$\alpha = \frac{z}{D}$$

$$\tau = \frac{D}{v}$$

$$\lambda = 2,35 (m_p n_{ci})^{0,4} e^{-0,6} (KT)^{0,2} \quad (9)$$

Bild 7 zeigt $f(t_a, z)$ und $f(r_{dr}, z)$ für $z = 2 D$ und $z = 5 D$.

Unter Beachtung der Voraussetzungen wie ideale Durchmischung und vernachlässigte Keimbildungszeit t_K ergibt sich hier mit $f(r_{dr}, z)$ für jede Höhe z eine Verteilung des Agglomeratradius von maximal möglicher Breite. Die tatsächliche Verteilung kann dabei sehr wohl schmaler sein. Es gilt jedoch,

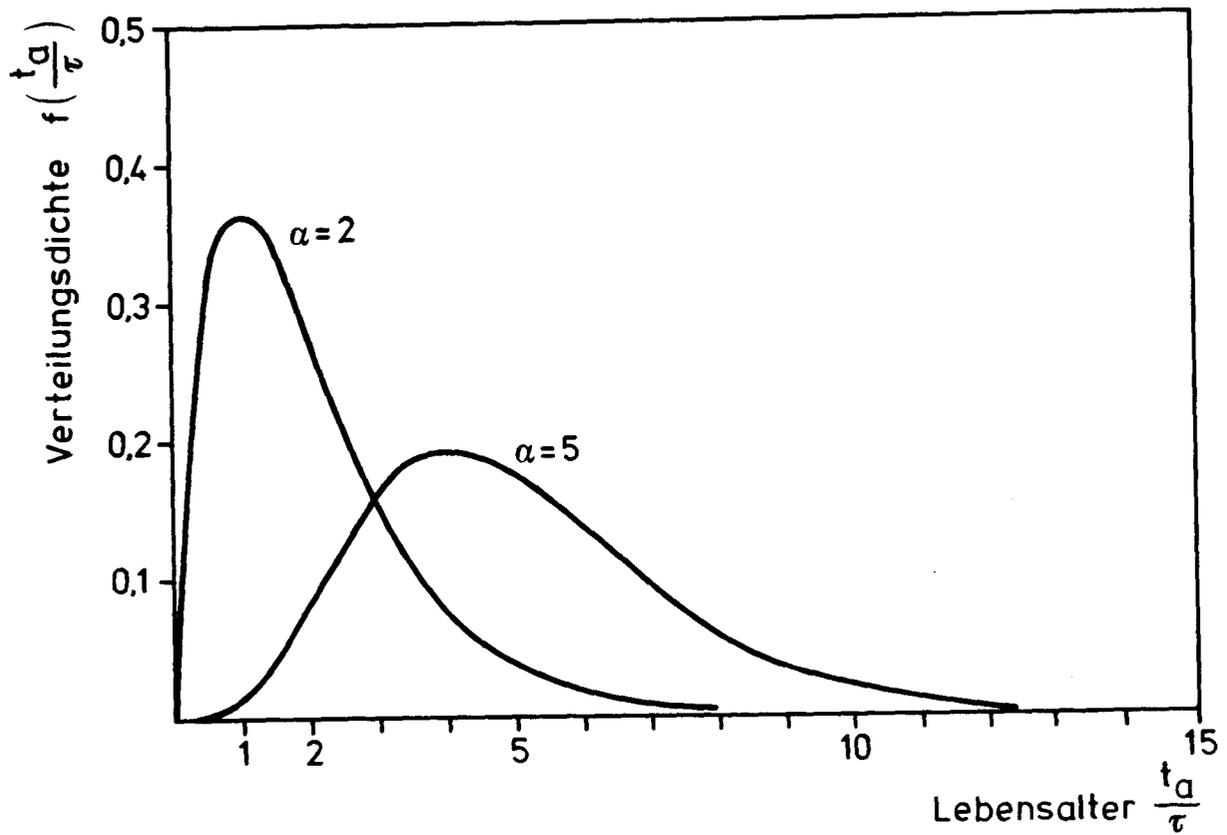
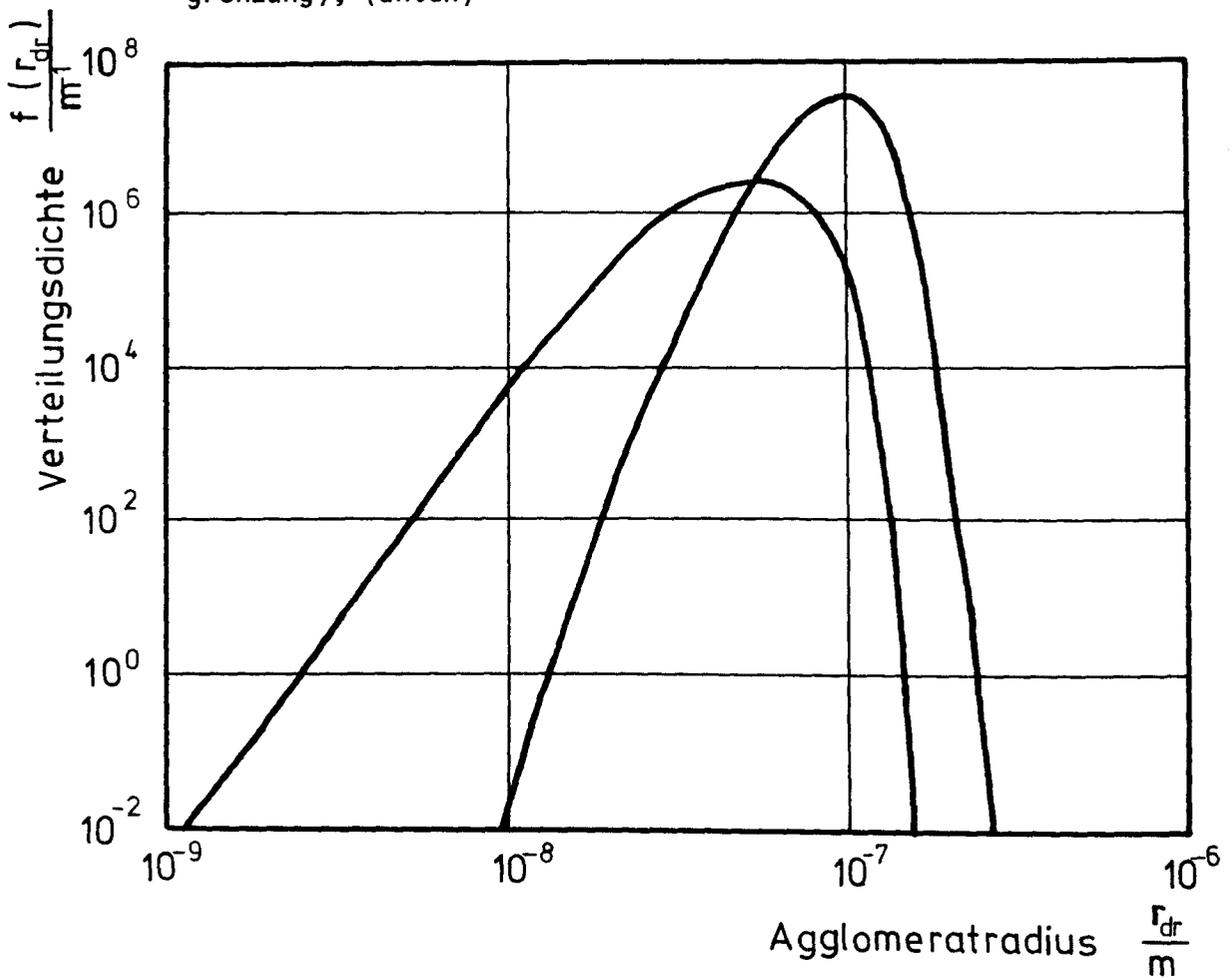


Bild 7: Lebensalterverteilung für $\alpha = 2$ und $\alpha = 5$ (oben)
Agglomeratgrößenspektren für $\alpha = 2$ und $\alpha = 5$ (ohne Wachstumsbegrenzung), (unten)



an Kohlenwasserstoff wird in der "Tröpfchenkammer" bei der Temperatur T_D bis zur Keimbildung pyrolysiert. Mit einsetzender Keimbildung verläßt das Pyrolysegas die Tröpfchenkammer, indem es in einem divergierenden Strahl ohne Längs- und Quervermischung austritt.

Hält man nun ein feinmaschiges Sieb in den Strahl, so werden sich verschiedene PyC-Strukturen auf dem Sieb in konzentrischen Ringen abscheiden. Je weiter vom Zentrum entfernt die Agglomerate auftreten, um so größer ist ihr Lebensalter aufgrund der längeren Flugstrecke. Führt man nun z.B. ein dünnes Stäbchen mit einer beliebigen Frequenz durch diese Zonen, so wird sich auf dem Stab ein Gemisch aller Strukturen abscheiden.

Bei geeigneter Wahl des Abstandes Δx zwischen Tröpfchenkammer und Sieb werden sich in etwa Strukturen ergeben, wie sie im Bild 8 angegeben sind. D. h., da die Zustände der Agglomerate zwischen flüssig - teigig - fest beliebig variieren können, ist den Zuständen ein Schichtwachstum mit graduell unterschiedlichen Strukturen zuzuordnen, wobei freilich die Übergänge auch in diesem Modell fließend sind. Sehr flüssige Agglomerate überziehen die Substratoberfläche wie ein dünner Film, was zu laminarer Struktur führt.

Mit beginnender Verfestigung können die Tropfen immer weniger zerfließen, was in der Folge zu kolumnarem und granularem Schichtwachstum führt. Bei hoher Verfestigung wird die Schicht isotrop und schließlich bei völliger Aushärtung und Schrumpfung der Agglomerate zeigt sich eine rußartige Struktur (CBC).

Bei entsprechender Variation von Δx , V_D und T_D lassen sich dabei die Zonenbreiten verändern und im Extremfall auf einen einzigen Strukturbereich reduzieren.

3.5 Struktur und Eigenschaften des Fließbettkohlenstoffs

Die Eigenschaften des Pyrokohlenstoffs hängen entscheidend von seiner Struktur ab, die wiederum von den Abscheidungsbedingungen bestimmt wird. Zwar zeigt die Erfahrung, daß sich die Eigenschaften auch nach der Abscheidung z. B. durch Glühung weiter verändern können, doch soll dies hier nicht weiter diskutiert werden. Vielmehr sollen die Strukturmerkmale, die bei sichtbarem Licht, Elektronen- und Röntgenlicht beobachtet werden, mit den Eigenschaften verglichen werden, die mit anderen Meßmethoden ermittelt werden.

Ausgehend von dem Koexistenzbereichsmodell wie es "zweidimensional" in Bild 9 skizziert ist, verlassen Tröpfchen bei der Temperatur T_t die Tröpfchenkammer.

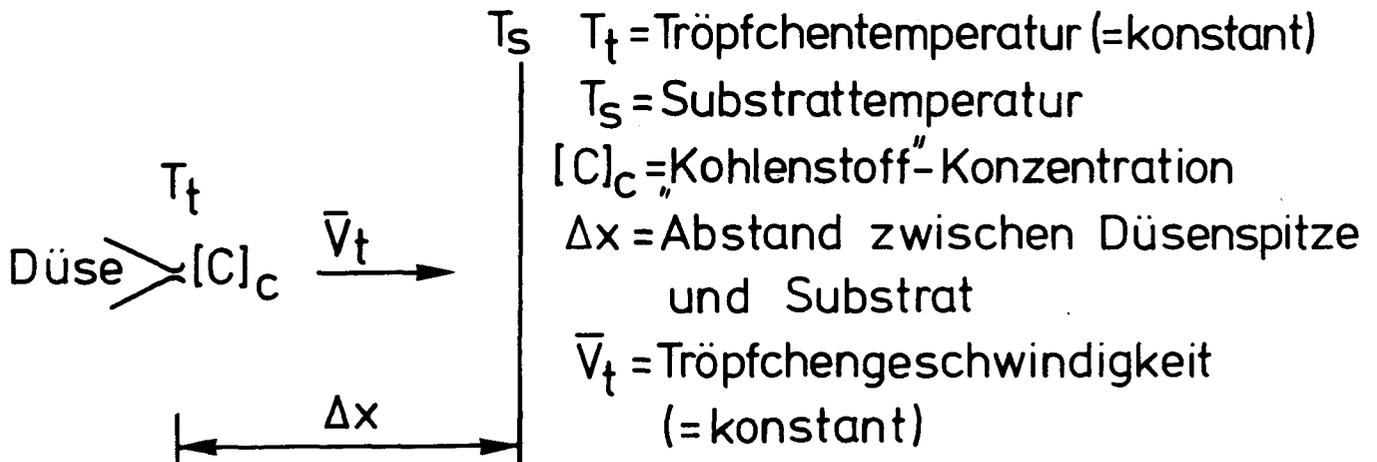


Bild 9: Zweidimensionales Modell für die Entstehung verschiedener Pyrokohlenstoff-"Strukturen"

Solche Tröpfchen können gedacht werden aus einem (Keim) oder mehreren Knäueln von "eindimensionalen" Aromatenpolymeren (Bild 10). Die Dehydrierung eines solchen Tröpfchens erfolgt sowohl vor als auch nach der Abscheidung auf dem Substrat und ist abhängig von der Temperatur - vor der Abscheidung von der Tröpfchentemperatur T_t , nach der Abscheidung von der Substrattemperatur T_s , da das Tröpfchen bzw. flüssige Agglomerat sehr rasch die Substrattemperatur annehmen wird.

Sei nun zunächst T_s relativ niedrig. Dann erfolgt auch die Dehydrierung relativ langsam und parallel liegende Bänderteile des Knäuels können sich nach Verlust der H-Atome durch π Elektronen verbinden. Mit zunehmender Viskosität nimmt jedoch die Wahrscheinlichkeit für die Verbindung vieler Schichten parallel zueinander ab, L_a wird groß gegenüber L_c . In den Wachstumsgebilden, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden, dominiert

daher die Schicht- oder Mosaikkomponente.

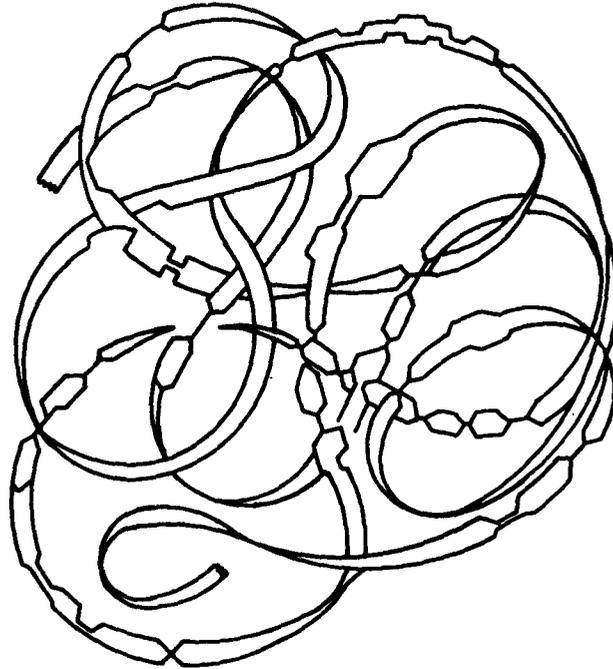


Bild 10: Knäuel aus "eindimensionalen" Aromatenpolymer

Die leichte Deformierbarkeit des Wachstumsgebildes bei der Abscheidung führt zu einer relativ guten Ausrichtung der Schichten innerhalb eines Agglomerates. Dies korreliert gut mit der bei Niedertemperaturabscheidung gemessenen hohen Dichte und Anisotropie, da der Pyrokohlenstoff einen hohen Ordnungsgrad erreicht.

Mit wachsender Kohlenstoffkonzentration $[c]_c$ erfolgt das Agglomeratwachstum rascher, womit die Dehydrierungsgeschwindigkeit weiter sinkt. Die Folge ist dann ein Anstieg der scheinbaren Kristallitgröße in c-Richtung, sowie der Dichte und Anisotropie.

Vergrößert man die freie Flugstrecke Δx , so überwiegt die Dehydrierung vor der Abscheidung. Dabei fallen alle Ordnungsprozesse bei der Aushärtung fort, die durch Deformation, bzw. Anpassung an die Substratoberfläche erfolgen. Zwar tritt auch hier Schichtkomponente auf, jedoch sind Anisotropie und Dichte geringer.

Mit wachsender Temperatur T_s verhindert die Wärmebewegung innerhalb der Tröpfchen einen hohen Ordnungsgrad. Dabei kommt es zu einer ausgeprägten Bandstruktur, die Größe L_c wird geringer. Treten nur noch kurze Bänder oder Bandfragmente auf, so ergibt sich die Faserkomponente. Wachstumsgebilde, die zudem hauptsächlich während ihres freien Fluges auspolymerisieren, bilden bei der Abscheidung einen lockeren Verband und entsprechend einen Pyrokohlenstoff niedriger Dichte.

Die Bandfragmente bzw. Fasern sind im Wachstumsgebilde ziemlich regellos verteilt, was auf das Fehlen irgendwelcher richtender Kräfte schließen läßt und durch die hohe Dehydrierungsgeschwindigkeit begünstigt wird, entsprechend erhält man eine niedrige Anisotropie.

Bei hohen Substrattemperaturen T_s beobachtet man im Inneren des Wachstumsgebildes überwiegend Faserkomponente und am Rande Schicht- bzw. Mosaikkomponente. Da bei hohen Temperaturen die Agglomerate schnell wachsen und relativ groß werden, ist anzunehmen, daß die Dehydrierung im Außenbereich verzögert wird, da der Wasserstoff aus dem Agglomeratinnern durch den Oberflächenbereich hindurchdiffundiert.

In allen Fällen zeigen Vergrößerung von $[c]_c$ und Δx die gleichen Effekte wie für niedrige Temperaturen beschrieben.

4. Deutung der verschiedenen Wachstumsformen, des Pyrokohlenstoffs beim Strömungsrohrversuch

Zur Darstellung der Strömungsvorgänge bei der Beschichtung mit dem Strömungsrohr sind in Bild 11 die Strömungslinien des Gases und die Bewegungsrichtungen der Partikeln eingezeichnet. Durch den Ringspalt (hier wurden mögliche Wirbelbewegungen nicht berücksichtigt) strömt das Trägergas mit großer Geschwindigkeit in das Strömungsrohr und reißt die zwischen Rohr- und Konuswand ankommenden Partikeln mit, die dann im Rohr emporgetragen werden und nach Verlust ihrer kinetischen Energie auf die Schüttoberfläche zurückfallen.

Das Beschichtungsgas tritt mit hoher Geschwindigkeit (ca. 9 m s^{-1}) aus dem Injektor. Wegen der plötzlichen Querschnittserweiterung (ca. 150fach) beim Eintritt ins Strömungsrohr und gleichzeitiger Beimischung von Argon aus dem Ringspalt nimmt seine Geschwindigkeit (auf etwa 2 m s^{-1}) ab. Am oberen

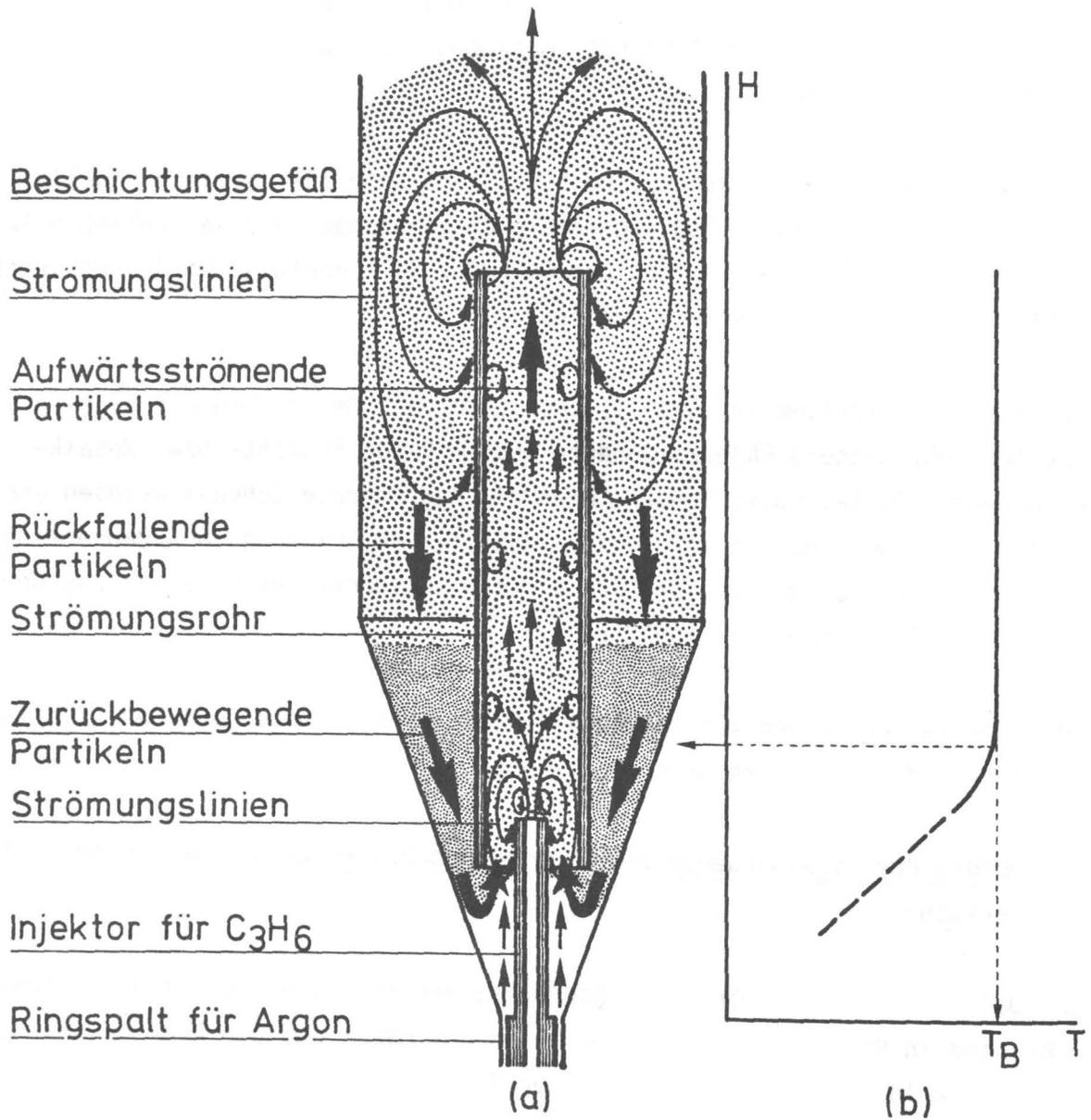


Bild 11: Schematisches Bild des Beschichtungsgefäßes mit Strömungsrrohr und Injektor sowie der Strömungsprofile (a) und der Temperaturverteilung (b)

Ende des Strömungsrohres hat sie sich wegen der Umsetzung (auf minimal $0,2 \text{ m s}^{-1}$) abermals vermindert. Am Injektor wie an der Rohrwand entstehen durch Wirbel (und Wirbelablösungen) Rückvermischungen des Gases und turbulente Grenzschichten, die zu einer beschleunigten Abscheidung der Pyrolyseprodukte an den Wänden führt. Solche turbulenten Grenzschichten sind in Bild 11 durch Wirbel angedeutet.

Die PyC-Abscheidung beginnt bereits im Injektor; an der tiefsten Stelle (gegenüber dem Ringspalt) wurden ca. $80 \mu\text{m}$ und 40 mm höher bereits $200 \mu\text{m}$ Schichtdicke gemessen. Außen wie innen schied sich der PyC mit laminarer Struktur ab (Bild 12). Da die Temperatur am Injektor noch sehr niedrig war

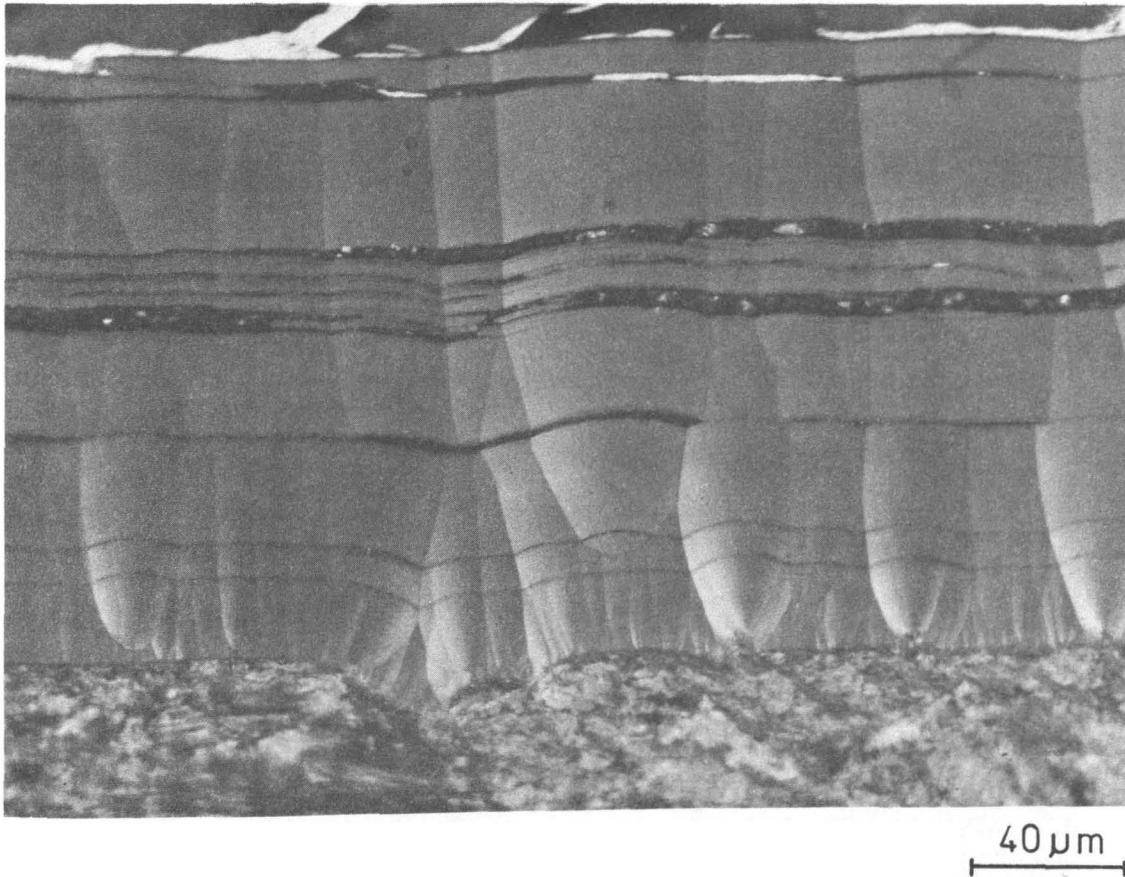
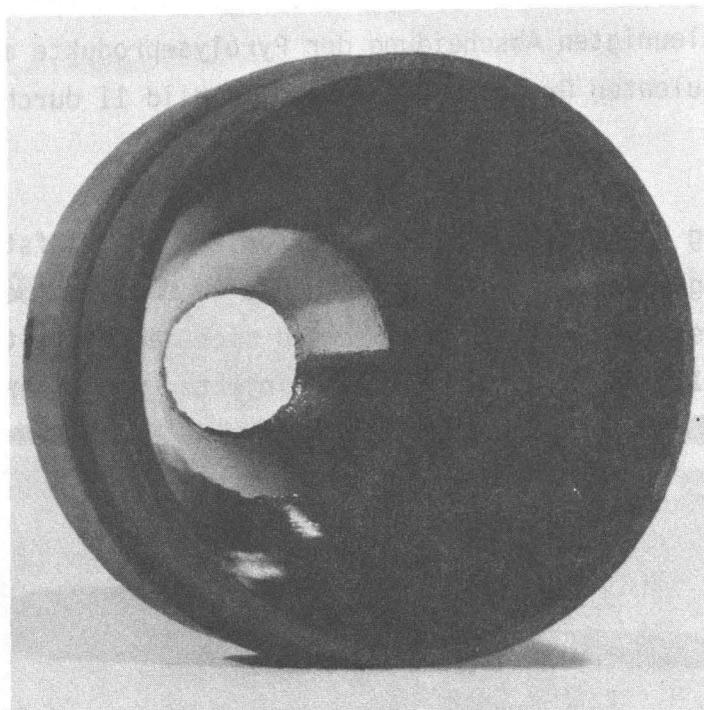


Bild 12: Keramografisches Schlibfbild der auf die Innenwand des Injektors abgeschiedenen laminaren Pyrokohlenstoffschicht

(um $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$), andererseits aber die Konzentration an Beschichtungsgas zumindest im Injektor 100% beträgt, ist hier von flüssigen Agglomeraten bei der Abscheidung auszugehen. Die Oberfläche der PyC-Schicht außen an der Injektorwand ist hochglänzend, im Gegensatz zur inneren, die matt aussieht. Hier ist zu vermuten, daß die Oberfläche durch die dauernde Reibung mit den Partikeln während der Fluidisierung "poliert" wurde. Bild 13 zeigt den

gleichen Effekt an der Konuswand während einer normalen Beschichtung bei niedrigen Temperaturen.

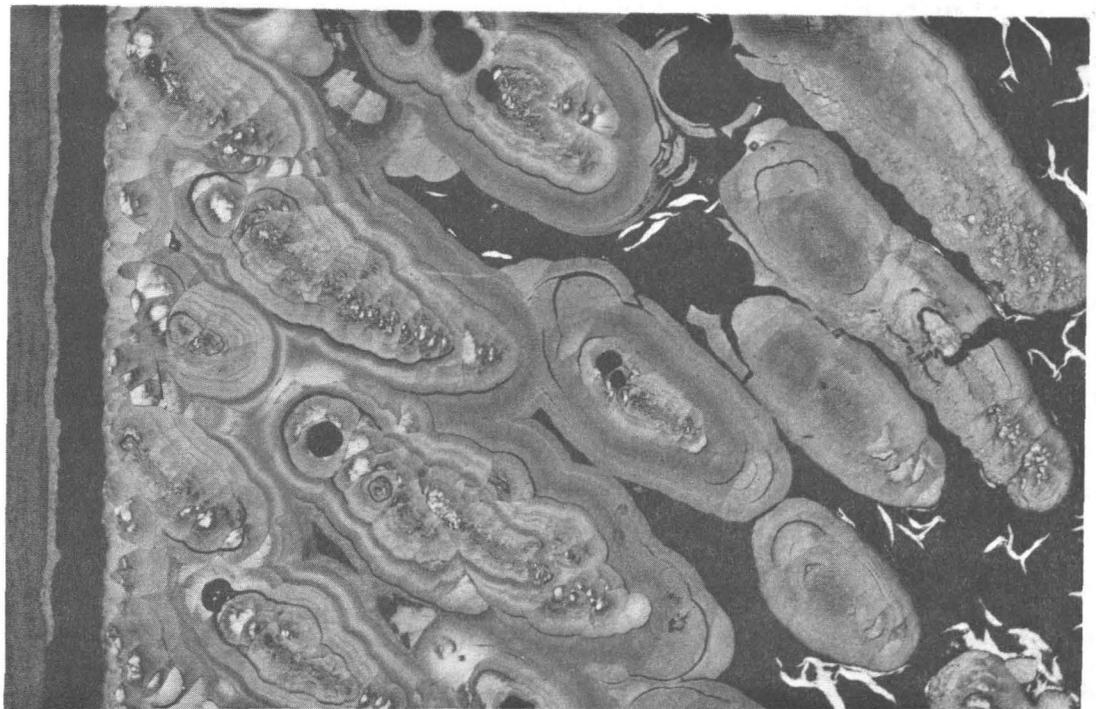


Maßstab: ~ 1:1

Bild 13: Laminare Pyrokohlenstoffschicht auf der inneren Konuswand

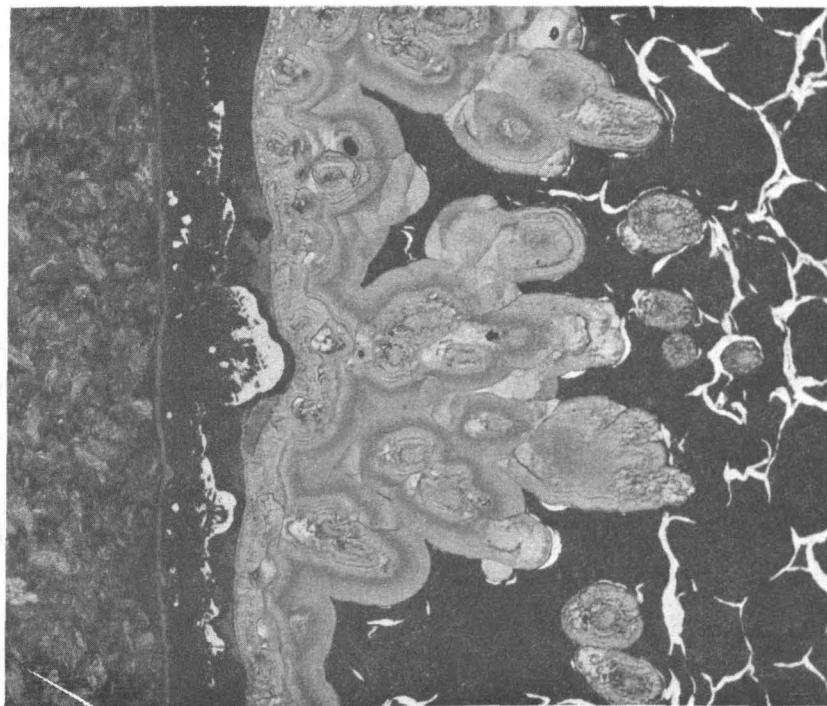
Die Abhängigkeit der Schichtdicke, bzw. des Nadelwachstums im Strömungsrohr von der Höhe hat ihre Ursache sowohl in der Temperatur, bzw. im Temperaturprofil als auch in der Zunahme der Verweilzeit des Beschichtungsgases (sinkende Geschwindigkeit).

Zwar betrug, wie in Tab. 1 angegeben, die Konzentration an C_3H_6 , bezogen auf den Gesamtfluß, nur 20 %, doch dürfte sie im Innern des Strömungsrohres sehr viel höher liegen, da ein Teil des Argons durch die Partikelschüttung außerhalb des Rohres abfließt. Bei hoher Konzentration an Pyrolysegas wird aber die Keimbildung, wie in Kap. 3.2 beschrieben, nicht mehr schlagartig erfolgen, sondern über einen längeren Zeitraum, womit auch die Zahl bzw. Konzentration der Agglomerate wächst. Auch hier steht freilich der Neubildung der Agglomerate ihre Abscheidung auf Partikel und Rohrwand entgegen. Die Zunahme der Abscheidungsdicke mit wachsender Höhe besagt jedoch, daß die Neubildung an Agglomeraten eindeutig überwiegt.



a

200µm



b

200µm

Bild 14: Keramografische Schlichtbilder der auf der inneren Strömungsröhrrwand abgeschiedenen PyC-Nadeln, im Höhenbereich 140-160 mm (a) und 40-60 mm (b)

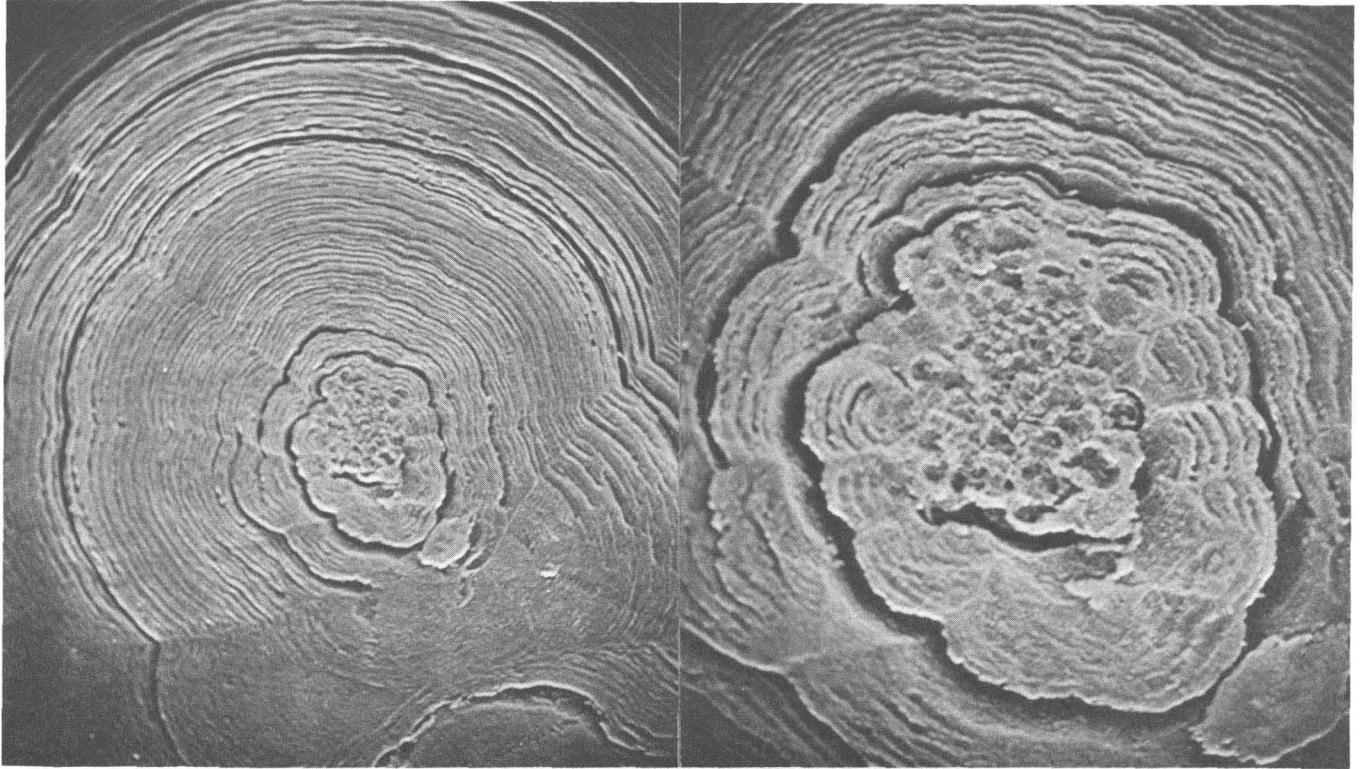
Der Stoffaustausch zwischen Strömungsmedium und Rohrwand erfolgt bei Anwendung des Agglomeratmodells nicht mehr durch einfache Diffusion.¹⁴⁾ Die Masse der Agglomerate ist so groß, daß ihre Beweglichkeit in einer laminaren Grenzschicht gegen Null geht. In der Folge wäre die Abscheidung nur aufgrund der Diffusion weit geringer als beobachtet wird. Bei turbulenter Grenzschicht hingegen sorgen Wirbel beliebiger Größe für den Transport der Agglomerate zur Wand.

Der Grad der Turbulenz innerhalb der Grenzschicht ist abhängig von der Wandrauigkeit. Diese kann jedoch mit der Abscheidung zu- oder abnehmen, je nach Zustand der Agglomerate. Sind die Agglomerate sehr flüssig und zerfließen bei Abscheidung auf der Oberfläche, so erhöhen sie die Wandrauigkeit nicht, senken sie eher. Umgekehrt erzeugen feste Agglomerate eine gröbere Struktur der Oberfläche, was schließlich zu dem beobachteten "Nadelwachstum" führt. In den Bildern 4 und 5 ist der Effekt deutlich zu erkennen.

Die keramografischen Schliffbilder in Bild 14 zeigen solche Nadeln aus den Bereichen 40-60 mm und 140-160 mm in ihrem Gefügebau.

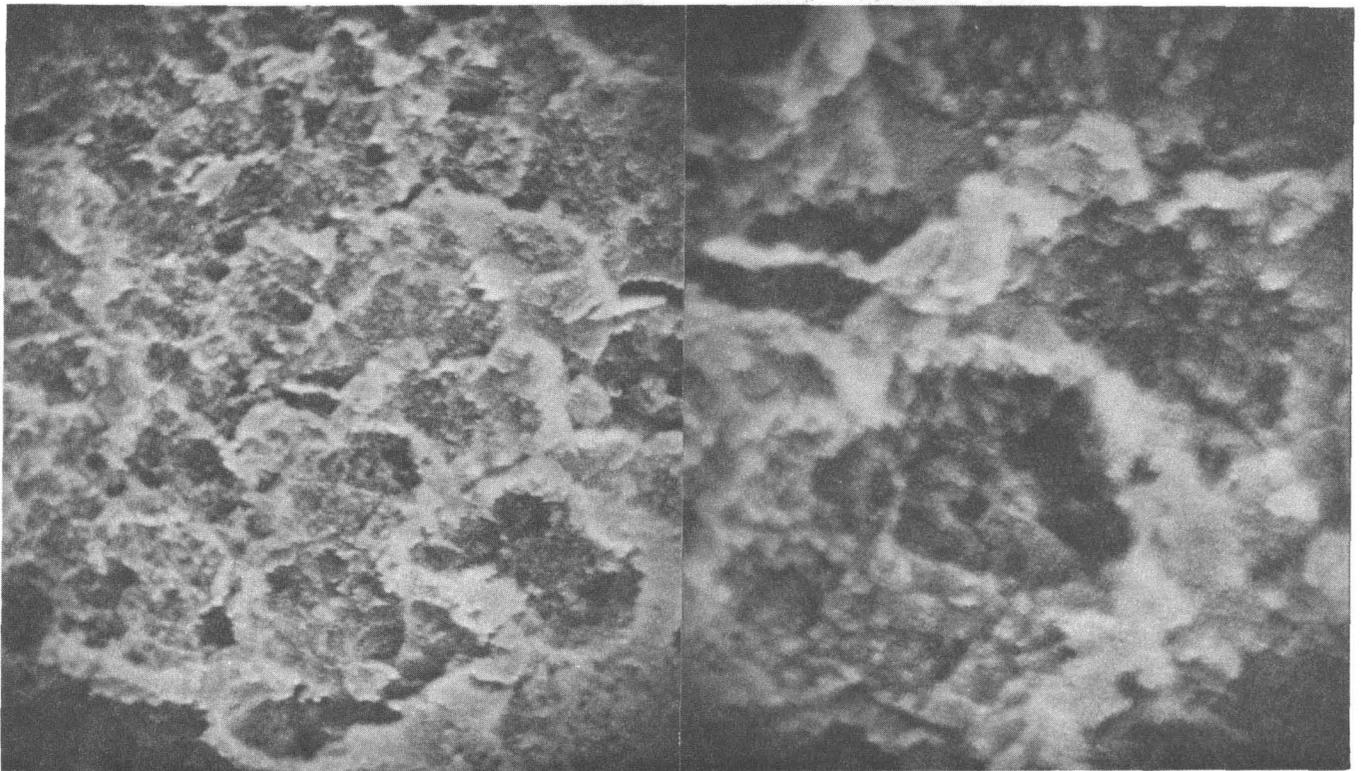
Ein Konglomerat von relativ gut verfestigten Wachstumsgebilden stellt das "Gerüst" einer solchen Nadel dar, die selbst von einer laminaren Schicht überzogen ist. Bild 15 zeigt den gleichen Effekt, wobei hier eine Nadel im Querschliff nach elektrolytischer Oxidation gezeigt ist. Stets haben die Außenschichten einen höheren Ordnungsgrad.

Nach der Lebensaltersstatistik der Agglomerate können in allen Bereichen bereits verfestigte Agglomerate auftreten, wenn auch mit unterschiedlicher Häufigkeit, und so überall "Gerüste" für solche Nadeln erzeugen. Zudem sind die Nadelgerüste im Bereich 40-60 mm wesentlich kleiner als im höheren Bereich 140-160 mm, wie es theoretisch zu erwarten ist. Daß allerdings in den laminaren Außenschichten keine Wachstumsgebilde zu finden sind, legt die Vermutung nahe, daß sich die Nadelgerüste bereits im freien Flug ganz oder teilweise gebildet haben und sich an der Rohrwand niedergeschlagen haben. Der laminare "Überzug" ist dann an der Rohrwand möglicherweise durch den Einzelatommechanismus entstanden.



20µm

10µm

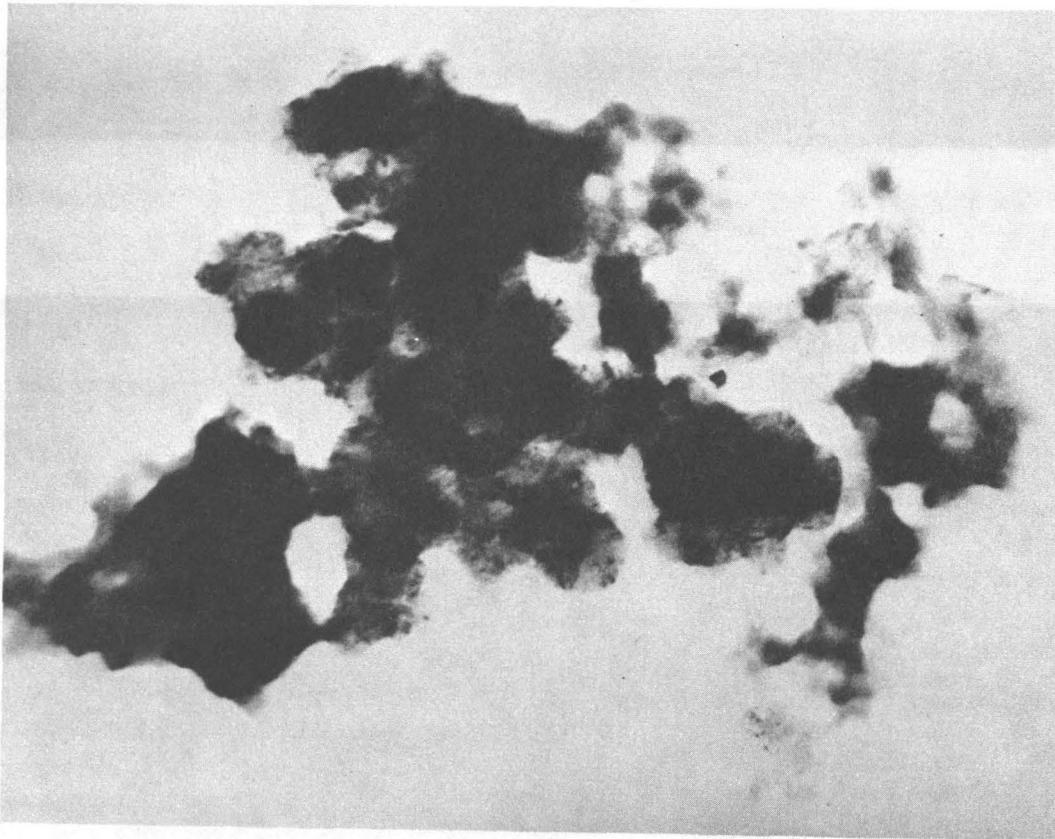


2µm

1µm

Bild 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Nadelquerschliffes nach der elektrolytischen Oxydation

Die mittlere Verweilzeit des Gases im Strömungsrohr beträgt ca. 10^{-1} s und im gesamten Strömungsrohr können noch alle Verfestigungsgrade der Agglomerate festgestellt werden. Oberhalb und außerhalb des Strömungsrohres, wo Verweilzeit und Lebensalter der Agglomerate rasch zunehmen, findet sich nur noch rußartiger PyC (CBC), der unter dem TEM wie ein Konglomerat verfestigter Agglomerate aussieht (Bild 16). Tatsächlich läßt sich CBC anhand des Agglomeratmodells leicht durch das Schrumpfen und Aushärten der Agglomerate bei gleichzeitiger Erschöpfung des Beschichtungsgases an Kohlenwasserstoff erklären (Kap. 3.1). Rußbildung ist demnach das letzte Stadium der Pyrolyse bei mittleren und hohen Temperaturen.



0,5 μm

Bild 16: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Ruß

5. Deutung der PyC-Struktur der Partikelhüllschichten

Durch den Einsatz des Strömungsrohres wurde die Abscheidung des Pyrokohlenstoffs in verschiedenen Fließbettbereichen sehr übersichtlich gezeigt, wenn auch die Verhältnisse im konventionellen Fließbett komplizierter sind. Der Versuch mit dem Strömungsrohr kommt dem Strömungszustand Spouting im konventionellen konischen Fließbett nahe, nur daß dabei Beschichtungsgas in die dicht gepackte Schüttung dringt, dort also noch ein erheblicher Teil der Beschichtung stattfindet.

Die Struktur der Partikelhüllschichten enthält alle Strukturanteile, die auch im Strömungsrohr gefunden wurden und im Koexistenzbereichsmodell (Kap. 3.4) beschrieben wurden. Eine vereinfachte Betrachtung der Agglomeratzustände soll zunächst gewisse Bereiche im Fließbett markieren. In Bild 17 sind im konischen Fließbett (idealisiert) die Grenzen L_1 und L_2 eingetragen. Unterhalb von L_1 hat noch keine Keimbildung stattgefunden (Vorpyrolysebereich). Zwischen L_1 und L_2 findet Keimbildung statt und die Agglomerate wachsen bis zur Sättigung. Oberhalb L_2 sind praktisch alle Agglomerate verfestigt, bzw. ausgehärtet. Da hier zugleich auch das Schrumpfen einsetzt, kann dieser Bereich als Rußbildungszone angesehen werden.

Die Partikeln durchwandern bei der Fluidisierung mit unterschiedlicher Häufigkeit bzw. Verweilzeit alle Fließbettbereiche. Als Kriterium für den Grad der Fluidisierung dient die Umwälzrate.¹⁵⁾ Während die Verteilung der Verweilzeiten der Partikeln in einzelnen Fließbettbereichen nur wenig von den übrigen bei der Beschichtung eingestellten Parameter abhängt, wird die Umwälzrate hauptsächlich vom Gasdurchsatz bestimmt. Mit wachsender Umwälzrate nimmt auch die Häufigkeit der "Durchläufe" eines Partikels durch die jeweiligen Fließbettbereiche zu, wobei zugleich die absolute Verweilzeit pro Umlauf abnimmt. Die relative Verweilzeit in einem Bettbereich, die gegeben ist als das Verhältnis von Gesamtverweilzeit in einem diskreten Bereich zur gesamten Beschichtungsdauer, wird (bei gleichbleibendem Strömungszustand) von der Umwälzrate nicht beeinflusst. Während sich also die Strukturanteile aufgrund der rel. Verweilzeiten in einem bestimmten Verhältnis einstellen, sind sie mit wachsender Umwälzrate feiner verteilt.

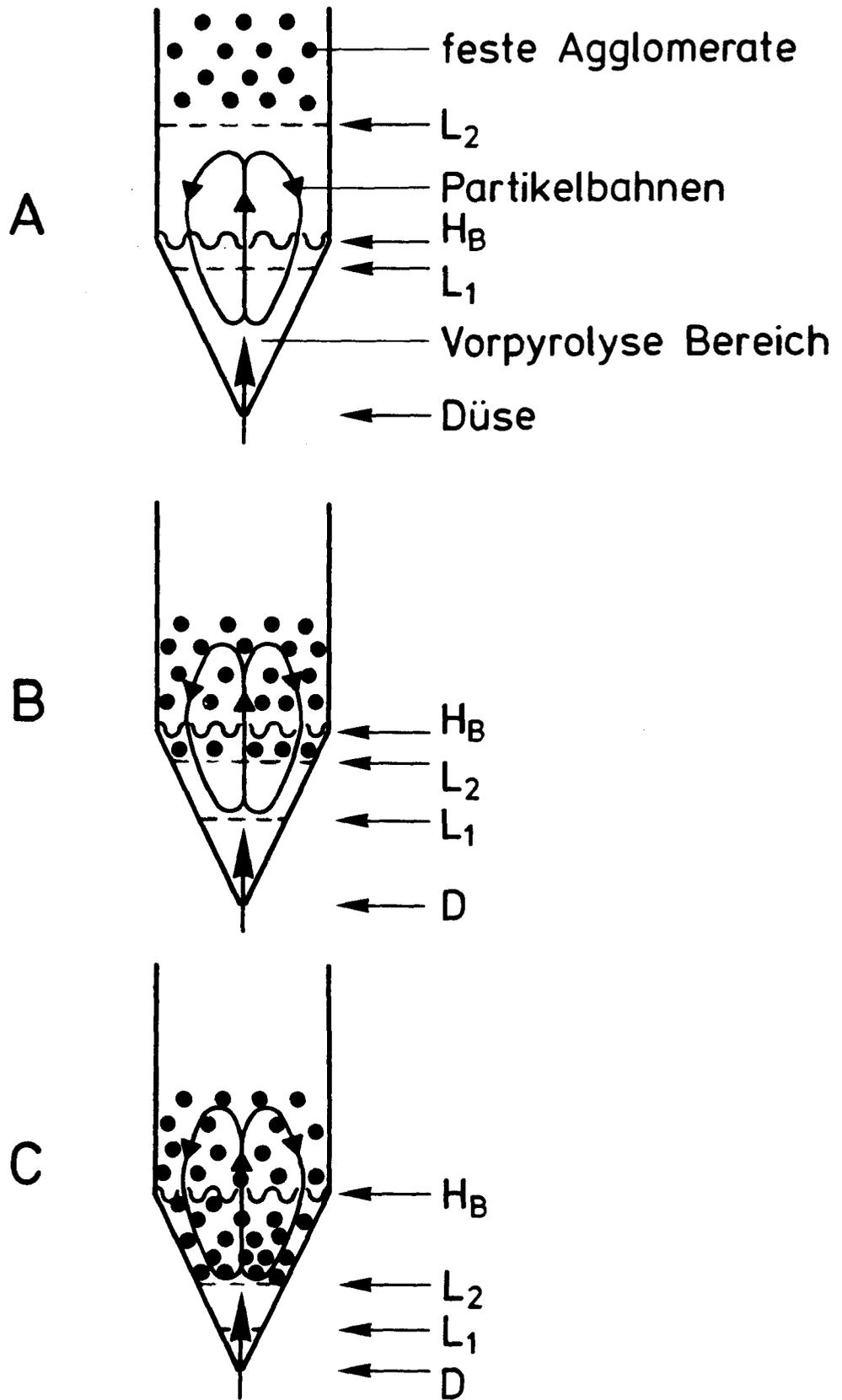
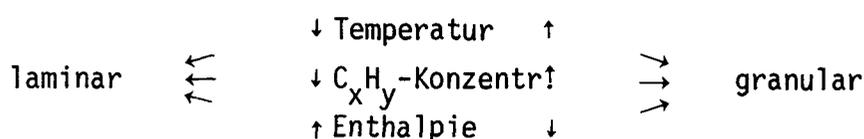


Bild 17: Verschiebung der Agglomeratbereiche mit der Temperaturänderung

5.1 Abscheidung bei niedrigen Temperaturen

Im Temperaturbereich unterhalb 1400 °C überwiegt, abhängig von der Kohlenwasserstoffkonzentration und der Bildungsenthalpie, in den Partikelhüllschichten die laminare Struktur, wie auch verschiedene Autoren^{10,16-19)} berichten. Bei festgehaltener Temperatur (~ 1400 °C) und Enthalpie gibt es jeweils eine "kritische Kohlenwasserstoffkonzentration", bei der die laminare Struktur durch erste Wachstumsgebilde (growth features) gestört wird. Bedeutet " \uparrow = steigend" und " \downarrow = fallend", so ergibt sich folgende Tendenz:



Diese Beobachtungen lassen wieder zwei Interpretationen zu. Zum einen kann hier eine Verschiebung des "Gleichgewichtes" zwischen den zwei Abscheidungsmechanismen stattfinden. Zum anderen beeinflussen die drei angegebenen Parameter den Verfestigungsgrad der Agglomerate so, daß die laminare Struktur durch flüssige Agglomerate und die granulare Struktur durch zunehmend verfestigte Agglomerate entsteht.

In Bild 17 a wird angedeutet, daß bei niedriger Temperatur die Bereiche Düse - L₁ und L₁ - L₂ sehr ausgedehnt sind. Bei nicht sehr großer Umwälzrate zirkulieren die Partikel fast ausschließlich in diesen Bereichen, wo sich überwiegend flüssige Agglomerate aufhalten. Wird die Umwälzrate und damit die Partikelbahn über den Gasdurchsatz vergrößert, so übt dies nur einen geringen Einfluß aus, da sich dann wegen der höheren Gasgeschwindigkeit auch die Grenzen L₁ und L₂ nach oben verschieben. Steigende Konzentration an Kohlenwasserstoff läßt L₁ und L₂ nach unten wandern, wobei der Abstand L₁ - und L₂ nahezu unverändert bleibt. Sinkende (bzw. negativer werdende) Bildungsenthalpie verkleinert zusätzlich den Abstand L₁ - L₂. Die Folge ist dann ein Anwachsen granularer Strukturanteile.

5.2 Abscheidung bei mittleren Temperaturen

Der Bereich mittlerer Temperatur soll mit 1400 °C - 1600 °C definiert werden. Hier sind die Grenzen L₁ und L₂ eindeutig nach unten verschoben (Bild 17 b). Wesentlich ist hier, daß die Grenze L₂ der Festagglomerate in der Nähe der

Schüttungsoberfläche H_B liegt. Dies bedingt bei normaler Zirkulation der Partikeln einen vermehrten Einbau verfestigter Agglomerate in die Partikelhüllschichten, was zu granularer bis isotroper Struktur führt.

Die Abhängigkeit der Struktur von der Kohlenwasserstoffkonzentration und von der Bildungsenthalpie besteht auch hier. Da mit steigender Temperatur und steigender Konzentration die Bildungsenthalpie ihrem Betrage nach wächst, aber z. B. bei Methan-Beschichtungen positiv und bei Äthin-Beschichtungen negativ ist, erklärt bei Methan die Dichtezunahme und bei Äthin die Dichteabnahme der PyC-Schicht. So werden mit Äthin bei hoher Konzentration im mittleren Temperaturbereich Pufferschichten abgeschieden, die aus locker eingebauten Festagglomeraten besteht.

Eine Änderung der Kohlenwasserstoffkonzentration bewirkt auch eine gleichsinnige Änderung der Bildungsenthalpie. Um beide Einflußgrößen zu entkoppeln, muß man Mischgase mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen anwenden. Eine solche Untersuchung wurde in 20) durchgeführt.

5.3 Abscheidung bei hohen Temperaturen

Bei Temperaturen oberhalb $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden die Bereiche Düse- L_1 und $L_1 - L_2$ sehr klein, (Bild 17 c), so daß die verfestigten Agglomerate bei der Abscheidung eindeutig überwiegen. Man beobachtet, daß große Kohlenwasserstoffkonzentration zu isotropen und niedrige Kohlenwasserstoffkonzentration zu granularen, bzw. kolumnaren Strukturen führt.^{10,16-19)}

6. Streifen in der isotropen Schicht

In isotropen Schichten, die meist im mittleren Temperaturbereich abgeschieden werden, kommt es häufig zu Streifenbildung. Die abwechselnd hellen und dunklen Streifen werden durch Dichteschwankungen in den Hüllschichten hervorgerufen. Diese Dichteschwankungen wiederum erklärt man durch Temperaturschwankungen.^{21,22)} Sie können Periodendauern von 10 s bis 1 min haben, je nach freiwerdender Bildungsenthalpie. Im Koexistenzbereichsmodell führen die Temperaturschwankungen zu periodischen Verschiebungen der Grenzen L_1 und L_2 nach oben und unten. Zugleich muß aber auch berücksichtigt werden, daß es zu schwankender Abscheidungsgeschwindigkeit bzw. -rate kommt, was ebenfalls Einfluß auf die PyC-Dichte hat.

Im Bild 18 ist auf der linken Seite das konische Fließbett mit den umgewälzten Partikeln und auf der rechten Seite die Temperaturverteilung über dem Reaktionsrohr dargestellt. Die untere Grenze des Tröpfchenbereichs befindet sich in der Höhe $H_{L1(0)}$. Dort beträgt entsprechend die Temperatur $T_{L1(0)}$. Sinkt die Temperatur um ΔT nach $T_{L1(-)}$, so verschiebt sich der Tröpfchenbereich $H_{L1} - H_{L2}$ nach oben und es gelangen für eine Weile trotz möglicher Rückvermischungen relativ viel flüssige Agglomerate auf die Partikeloberfläche. Verschiebt sich bei $T_{L1(+)}$ umgekehrt der Tröpfchenbereich nach unten, so überwiegen für diese Zeitspanne verfestigte Agglomerate bei der Abscheidung, was zu geringerer Dichte führt.

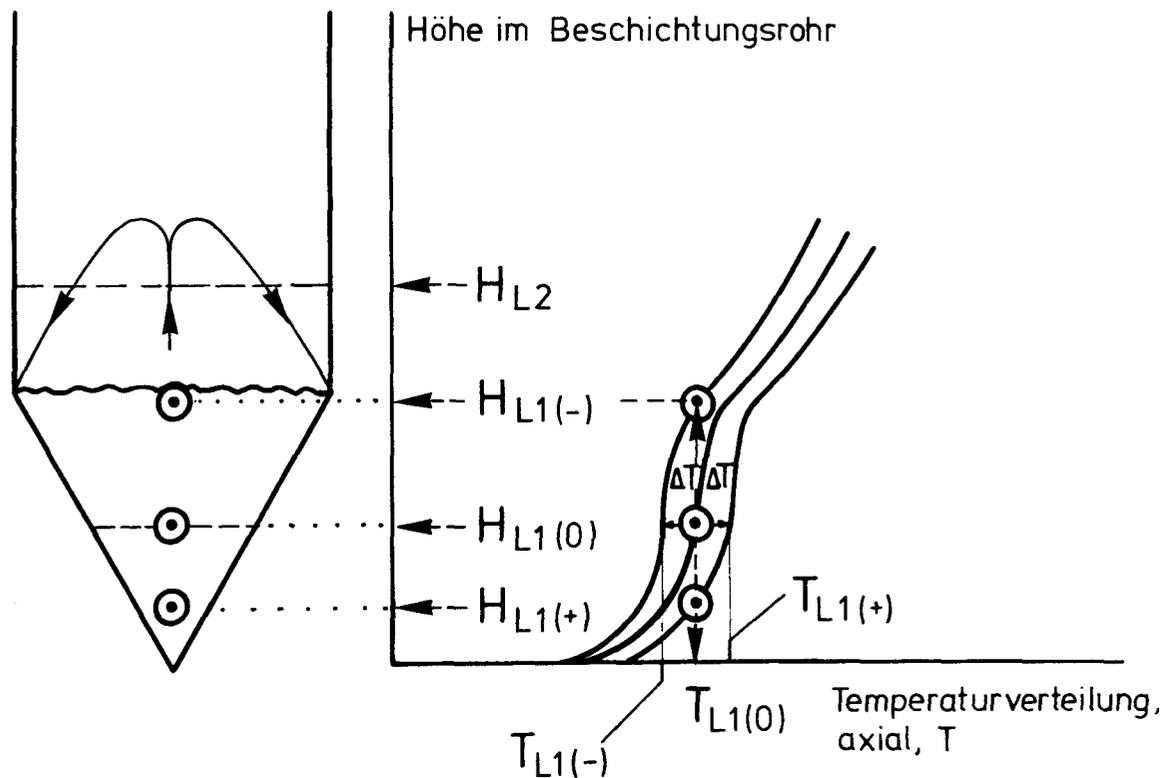


Bild 18: Verschiebung der Grenze des ersten Beschichtungsbereichs, $H_{L1(0)}$ mit der Schwankung der Referenztemperatur (schematisch)

Eine Streifung, wie Bild 19 zeigt, ist auch dann zu beobachten, wenn die Betthöhe über einen bestimmten Wert hinaus zunimmt. Hierdurch "wächst" das Bett weit in den Festagglomeratbereich hinein. Außerdem nimmt die Aufenthaltszeit der Partikel in der Nachbarschaft zur Hochtransportzone, wie Umwälzratebestimmungen gezeigt haben,²²⁾ zu. Aus diesen zwei Effekten resultiert nun eine Folge von Streifen, die aus dichteren (helle Streifen) und poröseren (dunkle Streifen) Ablagerung des Materials bestehen. Die dichten Streifen scheiden sich unterhalb von L_2 im Bett und in der Nachbarschaft der Hochtransportzone ab. Das poröse Material dagegen scheidet sich oberhalb von L_2 in der Hochtransportzone bzw. oberhalb auf dem fluidisierten Bett ab.

7. Abscheidung bei unterschiedlichen Fluidisationsformen

Unter den Strömungszuständen des Fluidisierungsgases gibt es im konischen Fließbett drei charakteristische Formen, das Spouting, Bubbling und Slugging. Sie sind sowohl in Modell- als auch in Beschichtungsfließbetten durch Messung von Druckschwankungen nachzuweisen²³⁾. Erst in letzter Zeit gelang es unter Konstanthaltung aller übrigen Parameter Pyrokohlenstoffschichten in diesen drei Strömungszuständen abzuscheiden.

In Bild 20 wird schematisch die sprudelnde Fluidisation (Spouting) gezeigt. Hier lassen sich die Partikel- und Gastransport gut mit dem Strömungsrohr vergleichen. Die feste Wand des Strömungsrohres ist im Spouting eine durch den Gasstrahl erzeugte poröse Wand aus Partikeln. Im Gegensatz zum Strömungsrohr können die Partikeln aus jeder Höhe unterhalb H_B in den zentralen Gaskanal eintreten.

In Bild 20 sind die verschiedenen Bereiche wie Bildungs- und Abscheidungs-bereich der Tröpfchen und festen Agglomerate angedeutet. Die entstehenden Tröpfchen dringen vom Gaskanal durch die poröse Wand in die Schüttung ein (wo ebenfalls Tröpfchen bzw. Agglomerate entstehen können) und lagern sich zunächst quasi flüssig und weiter oben zunehmend verfestigt auf der Partikeloberfläche ab. Bei alledem bestimmt die Beschichtungstemperatur, Kohlenwasserstoffkonzentration und Bildungsenthalpie die Lage und Größe der Existenzbereiche der verschiedenen Agglomeratzustände, wobei freilich auch hier die Übergänge fließend sind.

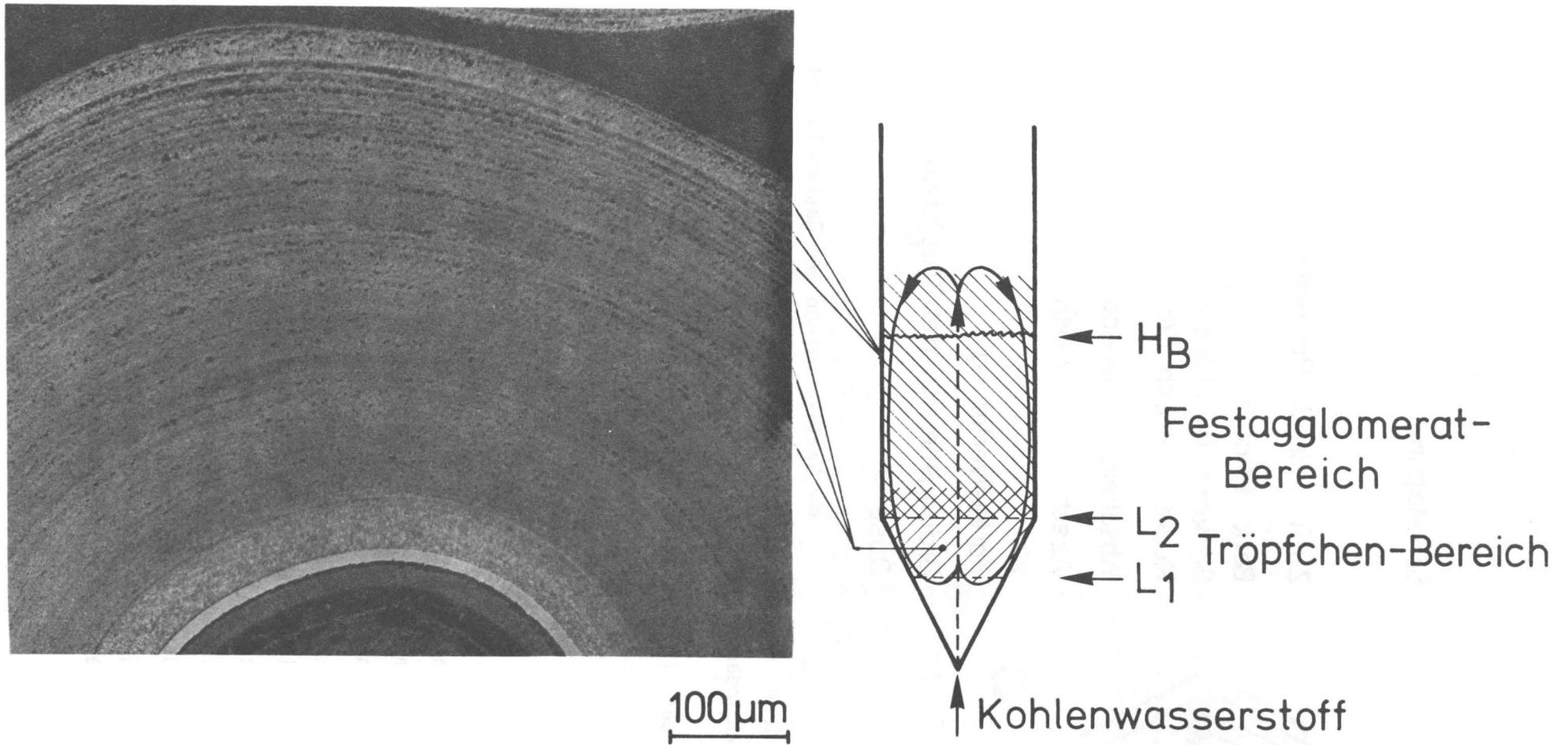


Abb. 19: Streifenbildung in der "isotropen" Pyrokohlenstoffschicht durch Hineinwachsen des Bettes in den Festagglomerat-Bereich

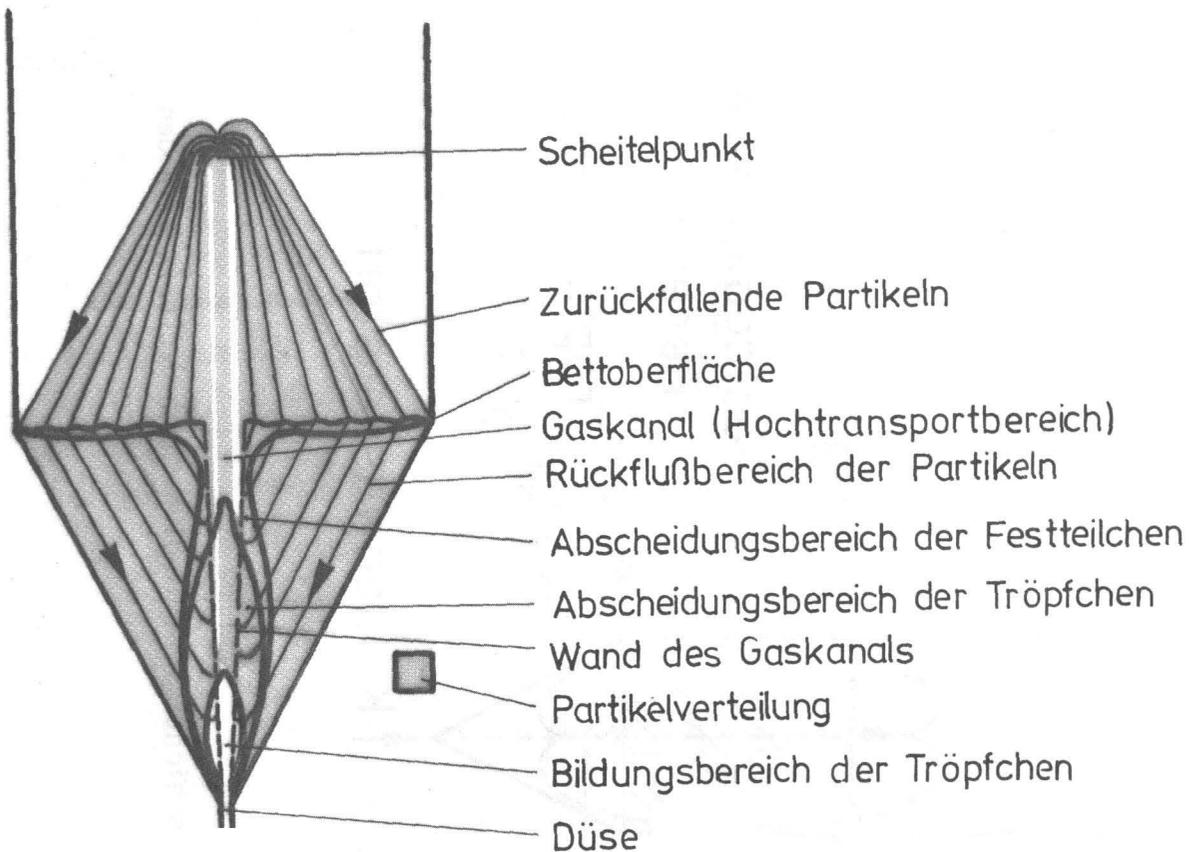


Bild 20: Schematische Darstellung der Partikelbahnen des Gaskanals und der Bereiche der Bildung und Abscheidung der Agglomerate bei der sprudelnden Fluidisation der Partikeln

Die PyC-Schichten auf den im Spouting beschichteten Teilchen weisen ein breites Spektrum an Wachstumsgebildegrößen auf, wie die Auswertung von TEM-Untersuchungen²⁴⁾ ergab. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß die Partikeln bei ihrer Zirkulation Bereiche verschiedener Agglomeratgrößen und -konzentrationen durchlaufen.

Im Bubbling wird die Kontinuität des Spouting in periodischen Zeitabständen unterbrochen. In bestimmten Höhen schnüren die Partikeln den Gaskanal ein, so daß es zu Partikelhohlräumen - Blasen - kommt, die im Gasstrom hochgetragen werden. Im Gegensatz zum Spouting erweitert sich hier der Hochtransportbereich der Partikeln beträchtlich, wie Bild 21 illustriert. Die Zahl der Partikeln, die den zentralen Gasstrahl umgeben und als Abscheidungsflächen der dort gebildeten Agglomerate dienen, nimmt stark zu. Im Prinzip unterscheidet sich die Form der Bildungs- und Abscheidungsgebiete der Agglomerate im Spouting und Bubbling wenig voneinander. Zur Interpretation der Größe bzw. Größenverteilung der abgeschiedenen Agglomerate dient das einfache

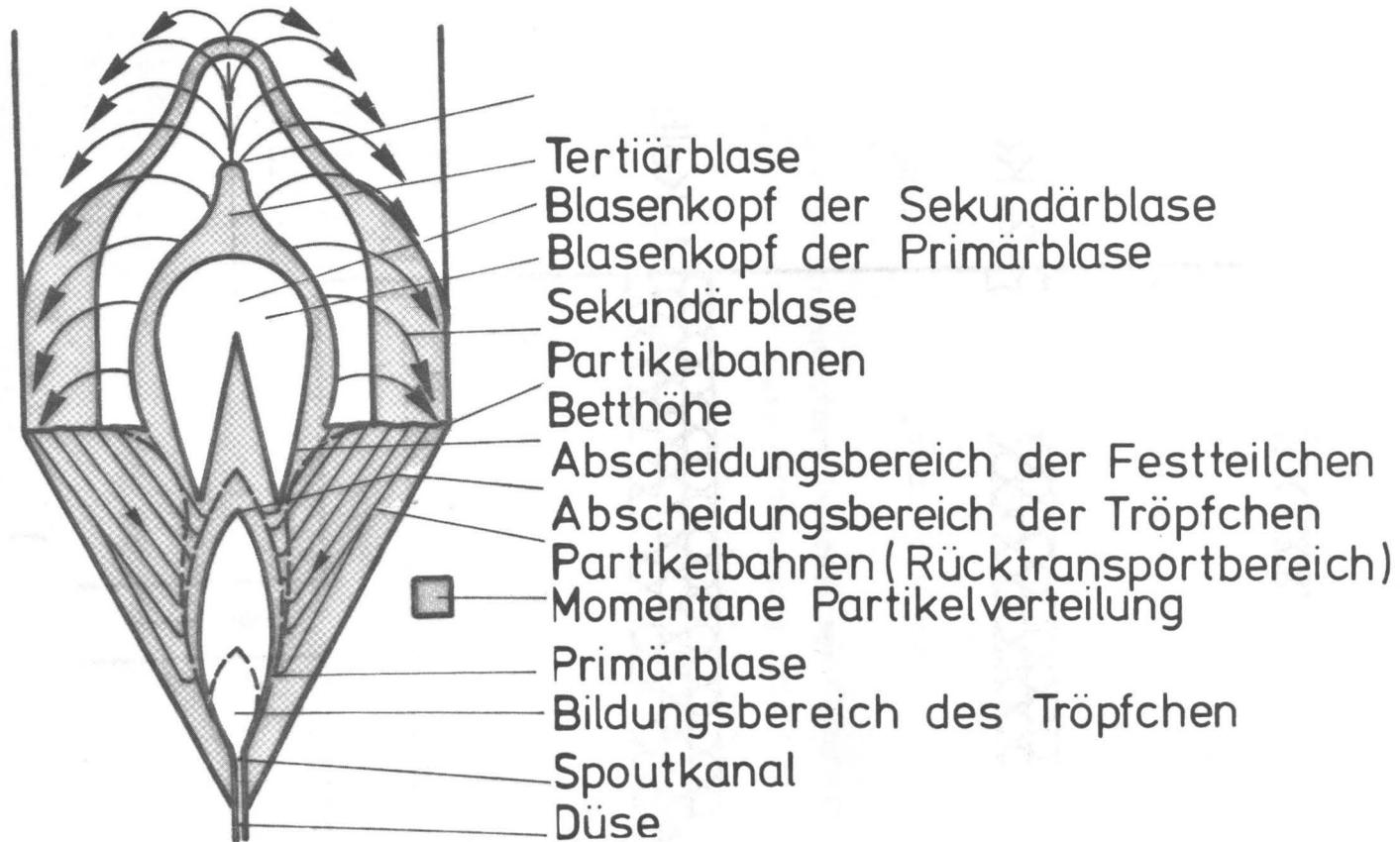


Bild 21: Schematische Darstellung der Partikelbahnen und -verteilung, der Ausbildung der Blasen und Bereiche der Tröpfchenbildung und Abscheidung der Agglomerate bei der blasenden Fluidisation der Partikeln

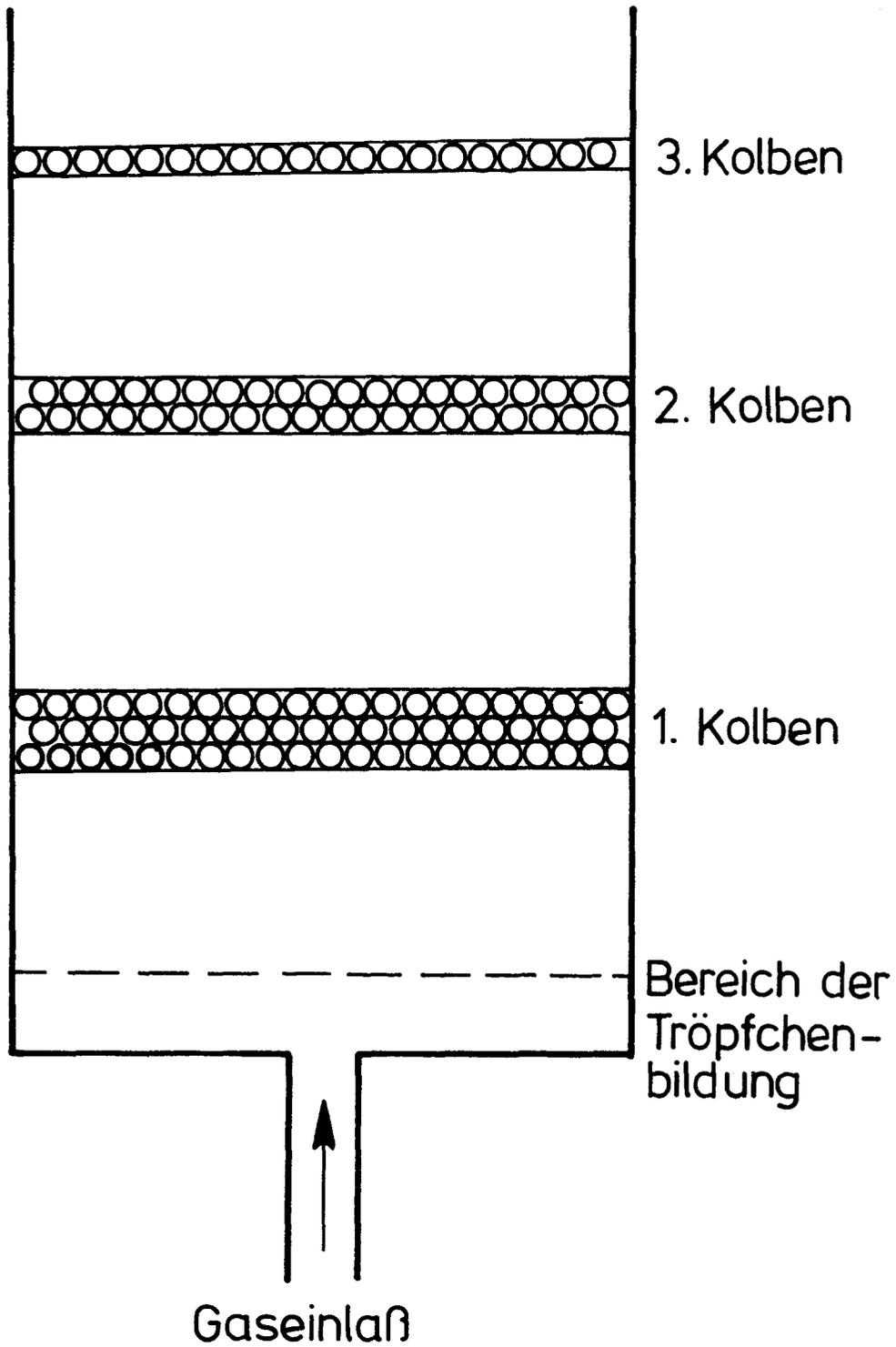


Bild 22: Schema zur Abscheidung der Agglomerate in einem blasenden Fließbett

Schema in Bild 22. Die Partikelverteilung von Bild 21, die Schnellkameraaufnahmen entnommen wurde, wird dabei zu porösen "Kolben" aus Partikeln in einem Zylinder umgeformt. Die Kolben sind so bemessen, daß die Impulskraft des Gases die Schwerkraft der Kolben ausgleicht. Im strömenden Gas hat sich dann an der Stelle des ersten Kolbens eine bestimmte Agglomeratgrößenverteilung eingestellt. Innerhalb des Kolbens wird ein Anteil dieses Spektrums, überwiegend zu größeren Agglomeraten verschoben, adsorbiert. Der Rest strömt zum nächsten Kolben, wo sich der gleiche Prozeß wiederholt. Auf den in einem solchen Kolben befindlichen Partikeln wird folglich ein etwas schmaleres Größenspektrum von Agglomeraten abgetrennt als im Spouting. Da der Abstand von Kolben zu Kolben im Zylinder, entsprechend dem Blasendurchmesser im Fließbett, geringer ist als die Länge des Spoutkanals, dürfte die mittlere Agglomeratgröße kleiner als bei der Spoutbeschichtung sein. Erste Ergebnisse bestätigen diese Annahme²⁴⁾.

Die dritte typische Fluidisierungsform im konischen Fließbett ist das Slugging. Charakteristisch für diese Bettbewegung ist, daß die Sekundärblase, wie Bild 23 zeigt, fast in ganzen Querschnitt ausfüllt und sich sowohl ihre Frequenz als auch ihre Größe unregelmäßig ändern. Wie das Schema zeigt, sind im unteren Bettbereich die Verhältnisse etwa dem Bubbling ähnlich.

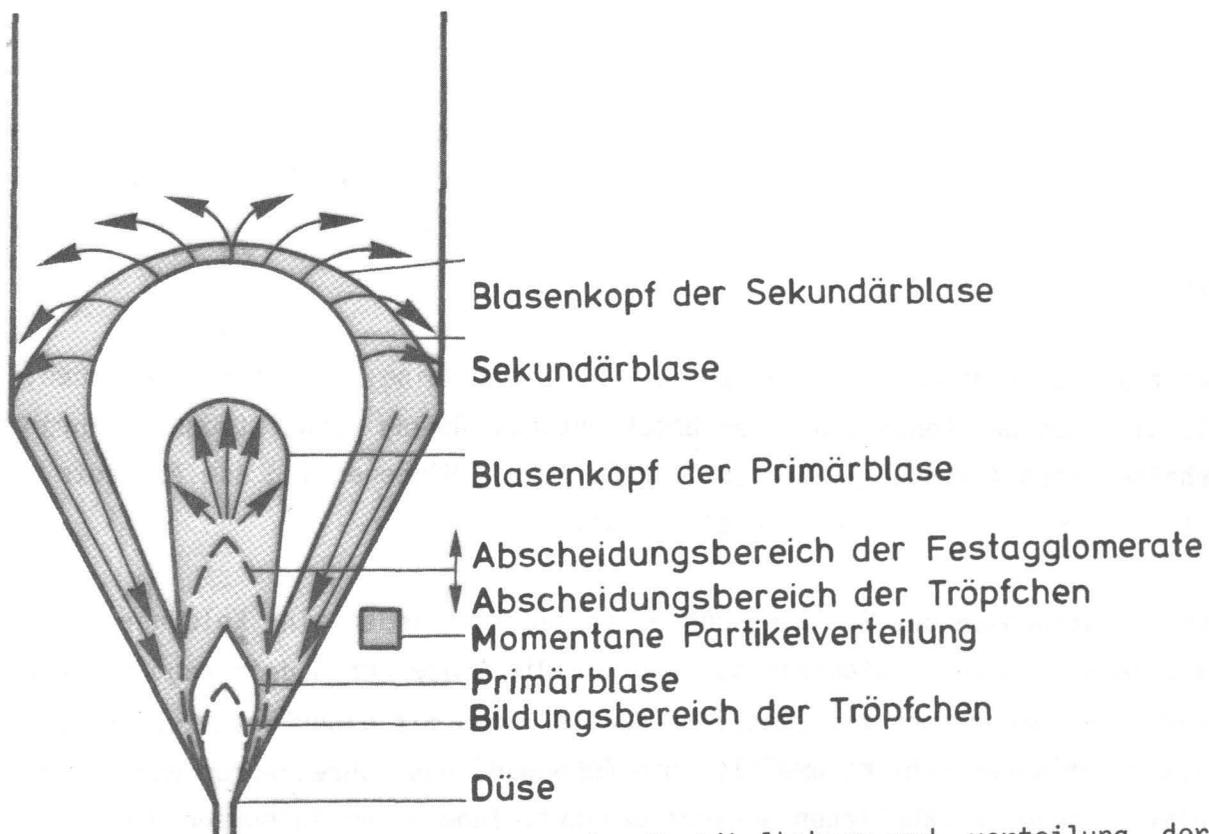


Bild 23: Schematische Darstellung der Partikelbahnen und -verteilung, der Ausbildung der Blasen, der Bereich der Tröpfchenbildung und der Abscheidung der Agglomerate bei stoßender Fluidisation der Partikeln

Allerdings bildet sich hier der kurze Spoutkanal nicht mehr aus, sondern die Blase entsteht direkt an der Düsenöffnung. Für die Größe und Verteilung der Agglomerate läßt sich im Prinzip das im Bild 22 dargestellte Kolbenmodell heranziehen. Man braucht nur die Kolbenabstände zu vergrößern. Auf der längeren Strecke zwischen den Kolben entstehen größere Agglomerate als im blasenden Bett. Wegen des Filtriereffekts bleibt jedoch die Verteilung ähnlich wie im vorherigen Fall. Erste Hinweise bestätigen auch hier diese Vorstellung.²⁴⁾

8. Zusammenfassung

Die Kinetik der Pyrolyse, speziell im Agglomeratmodell, macht Aussagen über Größe, Zustand und Anzahl von Pyrokohlenstoffagglomeraten in Abhängigkeit von der Zeit. Bei der Fließbettbeschichtung durchströmt das Pyrolysegas einen zeitlich (nahezu) konstanten Raum - die Partikelschüttung - demzufolge sich die verschiedenen Entwicklungsstadien der Agglomerate räumlich trennen. Zur Klärung der Pyrokohlenstoffabscheidung im Fließbett ist daher neben dem kinetischen auch ein räumliches Entwicklungsmodell notwendig.

Zur experimentellen Analyse eines solchen Modells wurde in einem konischen Fließbett ein koaxiales Grafitrohr (Strömungsrohr) eingebracht und die Abscheidungen auf den Rohrwänden untersucht. Zugleich wurden Partikeln unter Zugabe von Argon und Kohlenwasserstoff beschichtet. Die Beschichtung erfolgte nur im Aufwärtsstrom innerhalb des Rohres, während die Partikeln außerhalb des Rohres in einer Schüttung zurückwanderten und dort nicht beschichtet wurden.

Trotz der Diskontinuität wurde auf den Partikeln eine Schicht abgeschieden, wie sie auch bei konventioneller Beschichtungsführung (ohne Strömungsrohr) erhalten wird (Dichte: $1,66 \text{ g cm}^{-3}$, BAF: 1,03). Hingegen lag die Ausbeute mit 47 % um ca. 20 % niedriger als sonst.

Auf den Wandungen des Strömungsrohres schied sich innen eine kolumnare, aus einzelnen "Nadeln" bestehende Schicht ab. Die Größe der Nadeln nahm mit der Höhe im Strömungsrohr zu. Sämtliche Nadeln waren mit einer unterschiedlich dicken laminaren Schicht umhüllt. Die Außenwand des Rohres wurde mit einer relativ dicken rußähnlichen Schicht bedeckt. Innen- und Außenwand des

kohlenwasserstoffführenden Injektors wurden mit einer laminaren Schicht überzogen.

Die Auswertungsergebnisse führten zur Darstellung des Beschichtungsprozesses im Koexistenzmodell der viskosen und festen Agglomerate. Danach existieren im Fließbett in Abhängigkeit von der Temperatur vereinfachend drei Zonen (Vorpyrolysebereich, Zone der flüssigen und Zone der festen Agglomerate), in denen sich Agglomerate unterschiedlichen Durchmessers und Zustandes auf der Partikeloberfläche abscheiden. Die jeweilige Struktur und die durch die Struktur bedingten Materialeigenschaften sind eine Funktion von Anzahl, Größe und Zustand der abgeschiedenen Agglomerate einerseits und dem Ort bzw. der Partikelverweilzeit in verschiedenen Zonen andererseits.

Mit Hilfe des Koexistenzmodells lassen sich nicht nur die bei verschiedenen Abscheidungsbedingungen erhaltenen Strukturen erklären, sondern es liefert auch ein anschauliches Denkmodell für die Interpretation der Streifung in isotropen Schichten und erklärt die unterschiedlichen Agglomeratgrößenverteilungen bei den Fluidisationsformen Spouting, Bubbling und Slugging.

Literatur

1. Mucha, F., J. Schreinlechner: SGAE-Rep. M-18 (1968)
2. Sütterlin, L.: Jül-Rep. 735 (1971)
3. Haange, R., E. Gyarmati, H. Nickel: Jül-Rep. 946 (1973)
4. Liebermann, M. L., G. T. Noles: Seite 19 - 29 in Chemical Vapordeposition, 4th Int. Conf. 1973, The Electrochem. Soc. Inc. Princeton, New Jersey (1973)
5. Diefendorf, R. J: Seite 461 - 475 in Reactivity of Solids, Proceedings of the 6th Int. Symp. on the Reactivity of Solids, Schenectady, N. Y. USA (1968)
6. Lydtin, H.: Seite 71 - 88 in Chemical Vapor Deposition, 2nd Int. Conf. (1973) Electrothermics and Metallurgy Division. The Electrochemical Society, Inc. N. Y. USA
7. Sladek, K. J.: Electrochem. Soc. 118 (1971) 654
8. Gridale, R. O., A. C. Pfister, W. van Roosbroek: Bell System Techn. J.: 30 (1951) 271
9. Gridale, R. O.: J. Appl.: Phys. 24 (1953) 1082
10. Bokros, J. C.: Carbon 3 (1965) 201
11. Lahaye, J., G. Prado, J. B. Donnet: Carbon 12 (1974) 27
12. Linke, J., K. Koizlik, H. Luhleich, H. Nickel: Jül-Rep. 1156 (1975)
13. Lefevre, R. L. R.: DP Report 900 (1975)
14. Linke, J., K. Koizlik, H. Nickel: Jül-Rep. 1417 (1977)
15. Penkalla, J., E. Gyarmati, H. Nickel: Jül-Rep. 1266 (1976)
16. Bard, R. J., H. R. Baxman, J. P. Bertino, J. A. O. Rourke: Carbon 6 (1968) 603
17. Mucha, F., P. Koss: SGAE-Rep. M-16 (1968)
18. Ford, L. H., B. E. Ingleby, N. S. Hibbert: TRG-Rep. 1180S (1966)
19. Gyarmati, E., H. Nickel: Jül-Rep. 615 (1969)
20. Gyarmati, E.: nicht publiziert
21. Wallura, E: Jül-Rep. 989 (1973)
22. Pütter, B.: Dissertation, TH Aachen (1977)
23. Kalthoff, B., E. Gyarmati, H. Nickel: Jül-Rep. 1030 (1973)
24. Pollmann, E, B. Pütter, H. Luhleich: persönliche Mitteilung