

Kaltgasspritzen photokatalytisch aktiver Titandioxidbeschichtungen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

- DISSERTATION -
vorgelegt von

Jan-Oliver Kliemann

aus Hildesheim

Hamburg 2011

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Alexander Fay

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Klassen

Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer

Prof. h.c. Dr. rer. nat. Detlef W. Bahnemann

Datum der Disputation: 21. September 2011

Kliemann, Jan-Oliver:

Kaltgasspritzten photokatalytisch aktiver Titandioxidbeschichtungen

ISBN 978-3-941274-89-1

Kontakt: Jan-Oliver Kliemann

E-Mail: jankli@jankli.de oder im Institut klassen@hsu-hh.de

Alle Rechte vorbehalten

1. Auflage 2011, Göttingen

© Optimus Verlag

URL: www.optimus-verlag.de

Printed in Germany

Papier ist FSC zertifiziert (holzfrei, chlorfrei und säurefrei,
sowie alterungsbeständig nach ANSI 3948 und ISO 9706)

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes in Deutschland ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Fachbeiträgen sowie in Vorträgen und Posterpräsentationen veröffentlicht:

Wissenschaftliche Fachbeiträge

1. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Gabriel, H.; Klassen, T.: Antibakterielle Oberflächen durch Photokatalyse – kaltgasgespritzte Titandioxid-Beschichtungen – Bactericidal effect of cold sprayed titanium dioxide coatings. In: *Thermal Spray Bulletin* (2010), Nr. 2, Juli, S. 110-114.
2. Gutzmann, H.; Kliemann, J.-O.; Albrecht, R.; Gärtner, F.; Bahnmann, D. W.; Klassen, T.; Toma, F.-L.; Berger, L.-M.; Leupolt, B.: *DVS-Berichte. Bd. 264: IT-SC 2010 Thermal Spray Global Solutions for Future Application*: Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂-coatings prepared by different thermal spray techniques, S. 182–186, DVS Media GmbH, Düsseldorf, 2010.
3. Klassen, T.; Gärtner, F.; Schmidt, T.; Kliemann, J.-O.; Onizawa, K.; Donner, K.-R.; Gutzmann, H.; Binder, K.; Kreye, H.: Basic principles and application potentials of cold gas spraying – Bindemechanismen und potentielle Anwendungen des Kaltgasspritzens. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik – Materials Science and Engineering Technology* 41 (2010), S. 575–584.
4. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Hübner, H.; Klassen, T.: Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011), Nr. 1-2, S. 292-298.
5. Kliemann, J.-O.; Gutzmann, H.; Gärtner, F.; Gabriel, H.; Klassen, T.: Titandioxidkeramiken gegen Bakterien - Antibakterielle Oberflächen durch Photokatalyse. In: *Keramische Zeitschrift* 63 (2011), Nr. 1, S. 31-34.
6. Assadi, H.; Schmidt, T.; Richter, H.; Kliemann, J.-O.; Binder, K.; Gärtner, F.; Klassen, T.; Kreye, H.: On parameter selection in cold spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* (2011), submitted.

Vorträge und Poster

1. Vortrag „Highly Reactive Photocatalytic TiO₂ Layers Produced by Cold Gas Spray“ bei der International Thermal Spray Conference (ITSC) 2009 in Las Vegas, NV, USA.

2. Vortrag beim Postgraduate Symposium: „Highly reactive photocatalytic TiO₂ layers produced by cold gas spraying“ (Erster Platz für den besten Postgraduate Symposium-Vortrag, Jurypreis) und Posterpräsentation (Erster Platz für „Best scientific content“ in der Postersession, Publikumspreis) bei der Third International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP3) 2010 in Glasgow, Großbritannien.
3. Vortrag „Layer formation and impact phenomena of cold-sprayed ceramic titanium dioxide particles on metal surfaces“ und Kurzvortrag in der Junior Session „Cold Spraying for titanium dioxide coatings with high photo-catalytic activity“ (Gewinner des Publikumspreises für den besten Vortrag in der Junior Session) bei der ITSC 2010 in Singapur.
4. Posterpräsentation „Highly Reactive Photocatalytic Titanium Dioxide Coatings Produced By Cold Gas Spraying“ bei der International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18) 2010 in Seoul, Südkorea.
5. Eingeladener Vortrag „Antibakterielle TiO₂-Beschichtungen durch Kaltgasspritzten“ beim DVS Arbeitskreis „Thermisches Spritzen“ in München.
6. Vortrag „Exploring New Impact Conditions and Application Areas“ bei der Thermal Spray Society Cold Spray Conference (TSS Cold Spray Conference) in Akron, OH, USA.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Titandioxid als Photokatalysator	5
2.1.1	Halbleitereigenschaften von Titandioxid	5
2.1.2	Die Rolle von Phasenübergängen und anderen Materialparametern bei der Photokatalyse	7
2.1.3	Messung der photokatalytischen Aktivität	8
2.2	Immobilisierung von Titandioxid	10
2.2.1	Kaltgasspritzen	10
2.2.2	Andere thermische Spritzverfahren	16
2.2.3	Sol-Gel-Verfahren	17
3	Material und Methoden	19
3.1	Beschichtungsverfahren	19
3.1.1	Thermische Spritzverfahren	19
3.1.2	Sol-Gel-Beschichtung	19
3.2	Spritzpulver und Substrate	20
3.2.1	Pulverrohstoff	20
3.2.2	Substratmaterial	20
3.3	Charakterisierungsmethoden	21
3.3.1	Mikrostruktur und Morphologie	21
3.3.2	Phasenanalyse	21
3.3.3	Verschleißigenschaften	22
3.3.4	Photokatalytische Aktivität	23
3.4	Simulationsrechnungen zum Kaltgasspritzen	26
4	Herstellung kaltgasgespritzter Titandioxidschichten	27
4.1	Zielsetzung	27
4.2	Pulvermorphologie und Mikrostrukturen	27
4.3	Experimentell ermittelte Partikelgeschwindigkeiten	28
4.4	Experimentell ermittelte Substrattemperatur	32
4.5	Der Schichtaufbau beim Kaltgasspritzen	33
4.5.1	Prozessabhängiger Schichtauftrag	33
4.5.2	Substratabhängiger Schichtauftrag	37
4.5.3	Zusammenfassung zum Schichtaufbau beim Kaltgasspritzen von TiO ₂	39

Inhaltsverzeichnis

4.6	Schichtmikrostruktur kaltgasgespritzter TiO ₂ -Schichten	40
4.7	Vergleich mit Zirkonoxid als Referenzsystem	45
4.8	Simulationsergebnisse	49
4.9	Kristallographische Pulver- und Schichtstrukturen	55
4.10	Diskussion der Spritzversuche	57
4.10.1	Mechanismus des Schichtaufbaus	57
4.10.2	Bedeutung für bestehende Konzepte	60
4.10.3	Erweiterbarkeit auf andere Schicht-Systeme	63
4.10.4	Diskussion der Phasenstabilität von Titandioxid beim Kaltgasspritzen	64
5	Photokatalytische Aktivität von TiO₂-Schichten	65
5.1	Zielsetzung	65
5.2	Vergleich der Aktivität bei verschiedenen Abbaureaktionen	65
5.2.1	Gasförmiges Medium: NO-Abbau	65
5.2.2	Flüssiges Medium: DCA-Abbau	68
5.3	Einfluss von Kaltgasspritzbedingungen auf die photokatalytische Aktivität	71
5.4	Vergleich mit anderen thermisch gespritzten und chemisch hergestellten Titandioxidbeschichtungen	76
5.5	Biozide Wirksamkeit	77
5.6	Diskussion der photokatalytischen Wirkung der TiO ₂ -Schichten	79
5.6.1	Abbau von chemischen Substanzen	79
5.6.2	Abbau von Bakterien	82
6	Verschleißeigenschaften und Langlebigkeit	85
6.1	Zielsetzung	85
6.2	Standardparameter	85
6.3	2-Körperverschleiß	86
6.4	3-Körperverschleiß	94
6.5	Witterungsbeständigkeit	95
6.5.1	Oberflächenveränderungen während des Außenversuchs	96
6.5.2	Photokatalytische Aktivität nach dem Außenversuch	105
6.6	Oberflächenveränderungen durch chemische Einflüsse in der DCA-Anlage	107
6.7	Diskussion der Langlebigkeit	111
6.7.1	Mechanische Verschleißeigenschaften	111
6.7.2	Witterungsbeständigkeit und chemische Stabilität	113
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	117
7.1	Metall-Keramik-Bindungen beim Kaltgasspritzen	117
7.2	Anwendbarkeit kaltgasgespritzter Titandioxid-Beschichtungen	119
7.3	Ausblick für Anwendungen von kaltgasgespritzten TiO ₂ -Beschichtungen	120
	Tabellenverzeichnis	135

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	137
Tabellarischer Lebenslauf des Autors	145

Abkürzungsverzeichnis

η	‘Coating quality parameter’
κ	Adiabatenkoeffizient
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
Φ	Photonenfluss
ρ	Dichte
ρ_g	Gas-Dichte
ρ_p	Partikeldichte
ξ	Photoneneffizienz
A_D	Düsenquerschnitt
A_v	Verschleißfläche
C_F	Strömungswiderstandsbeiwert
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_s	Schallgeschwindigkeit
d_p	Partikeldurchmesser
E_G	Bandlücke
F_1 und F_2	Anpassungsfaktoren in der kritischen Geschwindigkeit.
h	Plancksches Wirkungsquantum
M	Molare Masse
m_v	Durch Verschleiß abgetragene Masse
m_a	Gesamtauftrag auf dem Substrat
m_s, \dot{m}_s	Gespritzte Masse bzw. Pulverförderrate dm_s/dt
n, \dot{n}	Schadstoffmenge bzw. -fluß im Photoreaktor
P	Leistung
p	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante
R_m	Zugfestigkeit
R_z	Maximale Rauhtiefe
$R_{\%}$	Prozentualer Restauftrag nach Verschleiß
s_z	Zeilenabstand des Spritzroboters
T	Temperatur
T_A	Aufpralltemperatur des Partikels auf dem Substrat
T_m	Schmelztemperatur
T_p	Prozessgastemperatur
T_r	Referenztemperatur
T_s	Substrattemperatur
t_s	Spritzzeit auf dem Substrat

Inhaltsverzeichnis

v_g	Gasgeschwindigkeit
v_p	Partikelgeschwindigkeit
v_{krit}	Kritische Geschwindigkeit
V_{real}	Korrigierte Titrationsmenge bei DCA-Titration
v_{rob}	Vorschubgeschwindigkeit des Spritzroboters
V_{tit}	Gemessene Titrationsmenge bei DCA-Titration
DE	Auftragswirkungsgrad (von 'Deposition Efficiency')
Ma	Machzahl
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächenadsorptionsmessung
DCA	Dichloressigsäure
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
HSU	Helmut-Schmidt-Universität
HVOF	High-Velocity-Oxy-Fuel-Spritzen
KbE	Koloniebildende Einheiten
LUH	Leibniz-Universität Hannover
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SHVOF	Suspensions-High-Velocity-Oxy-Fuel-Spray-Spritzen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TSA	Trypton-Soja-Agar-Medium