

Technisch Universität Dresden
Fakultät Maschinenwesen
Studienrichtung Verfahrenstechnik

DIPLOMARBEIT

Bearbeiter: Andreas Richter
Thema: Schallspektroskopische Charakterisierung grobdispenser Systeme
Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger

Betreuer: Dipl.-Ing. Frank Babick
Datum der Einreichung: 6. Dezember 2002

INHALTSVERZEICHNIS

	Page
INHALTSVERZEICHNIS	
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	iii
TABELLENVERZEICHNIS	v
VERZEICHNIS VERWENDETER SYMBOLE	vi
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Problembeschreibung	1
1.3 Zielstellung der Arbeit	2
1.4 Aufbau und Gliederung der Arbeit	3
2 Modelle zur Beschreibung der Schallausbreitung	4
2.1 Grundlagen der Schallausbreitung	4
2.2 Das Streuungsmodell	6
2.3 Das Phasenkopplungsmodell	8
2.4 Modelle für den Übergangsbereich	9
2.4.1 Beschreibung der Schalldämpfung mittels Extinktionsfunktionen	9
2.4.2 Modellansätze für den Übergangsbereich	11
2.4.3 Empirische Ansätze auf Basis der Extinktionsfunktion	13
2.5 Effekte im Bereich höherer Feststoff-Konzentrationen	14
2.6 Zusammenfassung	17
3 Schallspektroskopische Messungen des Stoffeinflusses	18
3.1 Hintergrund	18
3.2 Aufbau und Funktionsweise des Ultraschall-Spektrometers DT 1200	18
3.3 Auswahl der Stoffsysteme	20
3.4 Weitere verwendete Geräte und Materialien	23
3.5 Vorbereitung und Charakterisierung der Stoffsysteme	24
3.5.1 Fraktionierung und Größenbestimmung	24
3.5.2 Untersuchungen der Fraktionen am Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop	27
3.5.3 Dichtebestimmung	29
3.6 Durchführung der schallspektroskopischen Messungen	31
3.6.1 Versuchsplanung	31
3.6.2 Versuchsdurchführung	32

3.6.2.1	Gewährleistung der optimalen Dispergierung und Homogenisierung der Stoffsysteme	32
3.6.2.2	Temperaturkonstanz	33
3.6.2.3	Herstellung der Suspensionen	34
3.6.2.4	Bestimmung des Dispergierfortschritts	35
3.6.2.5	Ultraschalldämpfungsmessung	35
3.6.2.6	Konzentrationsmessung	36
3.6.2.7	Messung der Partikelgrößenverteilung in der Ultraschallmesszelle	36
3.7	Auswertung der Schalldämpfungsspektren	37
3.7.1	Bemerkungen zur Auswertemethode	37
3.7.2	Eliminierung der viskoinertialen und inneren Schalldämpfung in den Schalldämpfungsspektren	38
3.7.3	Berechnung der Extinktionskoeffizienten	39
3.8	Ergebnisse	39
3.8.1	Dispergierfortschritt	39
3.8.2	Konzentrationsmessung	41
3.8.3	Partikelgrößenverteilung	44
3.8.4	Schalldämpfungsspektren und Extinktionskoeffizienten der untersuchten Stoffsysteme	48
3.8.4.1	Glaspartikel	48
3.8.4.2	Stahlpartikel	49
3.8.4.3	Bimodale Glaspartikelsuspension	54
3.8.4.4	Konzentrationseinfluss	57
3.9	Diskussion der Ergebnisse	60
4	Anpassung empirischer Modellansätze an die Messergebnisse	66
5	Zusammenfassung und Ausblick	68
	Literaturverzeichnis	71
	ANHÄNGE	74
A	Modellierung der schallspektroskopischen Effekte direkter Wechselwirkungen in konzentrierten Suspensionen [20]	74
B	Einige wichtige Formulationen der Wellenlehre	76
B.1	Partikuläre Lösung der Wellengleichung	76
B.1.1	Ungedämpfte Schwingung	76
B.1.2	Gedämpfte Schwingung	76
B.2	Extinktionsfunktion und Dämpfungsspektrum	76
B.3	Definition der Dämpfungsangaben mit ihren zugehörigen Einheiten	78
C	Größenverteilungen der verwendeten Partikelsysteme	79
C.1	Glaskugeln Potters-Ballotini	79

C.2	Stahlpartikel 42CrMo4	81
D	Konzentrationsmessergebnisse	83
E	Dämpfungsspektren und Extinktionskoeffizienten	84
E.1	Glaspartikel in Ethanol	84
E.2	Glaspartikel in Wasser	86
E.3	Glaspartikel in NaCl-Lösung	88
E.4	Stahlpartikel in Wasser	90
	Thesen zur Diplomarbeit	92
	Eidesstattliche Erklärung	93

 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung	Seite
1.1 Arbeitsregime der Ultraschallspektroskopie [1].	2
2.1 Schalldämpfungsmechanismen in dispersen Systemen	5
2.2 Näherungslösung der Mie-Theorie für absorbierende Partikel mit moderaten refraktiven Eigenschaften (Glg. 2.54)	14
2.3 Näherungslösung der Mie-Theorie für nicht-absorbierende Partikel mit geringen refraktiven Eigenschaften (Glg. 2.55)	15
3.1 Skizze des Aufbaus und des Messprinzips des Ultraschallspektrometers DT 1200	19
3.2 Küvettenhalterung beim Einsatz im Laserbeugungsspektrometer	23
3.3 Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Glaskugel-Fraktionen	26
3.4 Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Stahlkugel-Fraktionen	27
3.5 REM- und Lichtmikroskop-Aufnahme der Glaskugelfraktionen 3 und 5	28
3.6 REM-Aufnahmen der Stahlpartikelfraktionen 1, 3 und 4	30
3.7 Entwurfszeichnung des Pumpenanschlussstutzen	33
3.8 Prinzipskizze des Messaufbaus am Ultraschallspektrometer	34
3.9 Dispergierfortschritt: Glaspartikel-Fraktion 2 in NaCl-Lösung.	39
3.10 Dispergierfortschritt: Stahlpartikel (Ausgangs-Charge $x_{50,3} = 27.9 \mu\text{m}$) in Wasser.	40
3.11 Verfärbung der Stahlkugelsuspensionen nach 1.5 min Ultraschalldispergierung(links) und ohne Ultraschallbehandlung(rechts)	41
3.12 REM-Aufnahmen der Stahlpartikelfraktion 5 nach 1.5 min Ultraschallbehandlung	41
3.13 Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Glaskugelfraktionen von Partikelgröße und Konzentration (in Ethanol)	42
3.14 Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Glaskugelfraktionen von Partikelgröße und Konzentration (in NaCl-Lösung)	43
3.15 Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Stahlkugelfraktionen von Partikelgröße und Konzentration (in Wasser)	43
3.16 Partikelgrößenverteilung ausgewählter Glaskugelfraktionen in Ethanol nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung	46
3.17 Partikelgrößenverteilung der Glaskugel-Fraktion 3 in Wasser nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung	47
3.18 Partikelgrößenverteilung der Stahlpartikel-Fraktion 2 in Wasser nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung	47
3.19 Partikelgrößenverteilung der bimodalen Glaspartikelfraktion in Wasser, nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung (Mittelwerte und Vertrauensintervalle, mit Irrtumswahrscheinlichkeit $P = 95\%$)	47

3.20	Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in Ethanol, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$	50
3.21	Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in Wasser, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$	51
3.22	Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in NaCl-Lösung, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$	52
3.23	Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Stahlpartikel in Wasser, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$	53
3.24	Gemessene Schalldämpfung der bimodalen Glaspartikelsuspension im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraction und dem berechneten Spektrum, für verschiedene Volumenanteile ϕ , und verschiedene Feststoffanteile (f) der Fraktion 2	56
3.25	Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in Ethanol	57
3.26	Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in Wasser	58
3.27	Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in NaCl-Lösung (20 Ma%)	59
3.28	Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Stahlpartikel in Wasser	61
3.29	Gemessenes Dämpfungsspektrum der Glaspartikelfraktion 5 in Wasser im Vergleich zur Summe aus intrinsischer Absorption im Fluid und viskoinertialen Dämpfung in der Suspension.	62
4.1	Anpassung der Näherungs-Funktion (Glg. 2.54) an die gemessenen Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen 1-4 in verschiedenen Fluiden, $\phi \sim 1 \text{ Vol}\%$	67
D.1	Abhängigkeit der Konzentrationsmesswerte von Partikelgröße und Konzentration	83
E.1	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in Ethanol bei $\phi \approx 1 \text{ Vol}\%$ (oben) und $2 \text{ Vol}\%$ (unten)	84
E.2	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in Ethanol bei $\phi \approx 6 \text{ Vol}\%$ (oben) und $11 \text{ Vol}\%$ (unten)	85
E.3	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in Wasser bei $\phi \approx 1 \text{ Vol}\%$ (oben) und $2 \text{ Vol}\%$ (unten)	86
E.4	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in Wasser bei $\phi \approx 6 \text{ Vol}\%$ (oben) und $11 \text{ Vol}\%$ (unten)	87
E.5	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in NaCl-Lösung $\phi \approx 1 \text{ Vol}\%$ (oben) und $2 \text{ Vol}\%$ (unten)	88
E.6	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in NaCl-Lösung bei $\phi \approx 6 \text{ Vol}\%$ (oben) und $11 \text{ Vol}\%$ (unten)	89
E.7	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Stahlpartikelfractionen in Wasser bei $\phi \approx 1 \text{ Vol}\%$ (oben) und $2 \text{ Vol}\%$ (unten)	90
E.8	Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Stahlpartikelfractionen in Wasser bei $\phi \approx 6 \text{ Vol}\%$ (oben) und $11 \text{ Vol}\%$ (unten)	91

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle	Seite
3.1 Akustische Eigenschaften ausgewählter Feststoffe bei $t = 25^{\circ}\text{C}$ und Umgebungsdruck. . . .	22
3.2 Akustische Eigenschaften ausgewählter Flüssigkeiten bei $t = 25^{\circ}\text{C}$ und Umgebungsdruck. . .	22
3.3 Verhältnis der Schallimpedanzen m für die vermessenen Stoffsysteme bei $f = 10\text{MHz}$	23
3.4 Parameter der Partikelgrößenverteilungen der gewonnen Feststoff-Fraktionen	25
3.5 Dichtemesswerte ausgewählter Partikelfraktionen	29
3.6 Massenkonzentrationen in den Experimenten zur Untersuchung des stofflichen Einflusses auf die Schalldämpfung	32
4.1 Parameter der Funktionsanpassung	66
C.1 Partikelgrößenverteilungen Glaspartikel-Fraktion 1 ($8 - 12\mu\text{m}$)	79
C.2 Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 2 ($32 - 40\mu\text{m}$)	79
C.3 Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 3 ($40 - 50\mu\text{m}$)	80
C.4 Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 4 ($50 - 63\mu\text{m}$)	80
C.5 Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 5 ($160 - 200\mu\text{m}$)	80
C.6 Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 1 ($< 20\mu\text{m}$)	81
C.7 Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 2 ($20 - 32\mu\text{m}$)	81
C.8 Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 3 ($32 - 40\mu\text{m}$)	82
C.9 Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 4 ($40 - 50\mu\text{m}$)	82
C.10 Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 5 ($50 - 63\mu\text{m}$)	82

 VERZEICHNIS VERWENDETER SYMBOLE

a_n	=	Streukoeffizient
A	=	Oberfläche
A_n	=	Streukoeffizienten
b_n	=	Streukoeffizient
c	=	Schallgeschwindigkeit
c_A	=	Projektionsflächenkonzentration
c_m	=	Massenkonzentration
C_d	=	dissipativer Reibungskoeffizient
C_i	=	inertialer Reibungskoeffizient
C_R	=	Reibungskoeffizient
E	=	Extinktion, Elastizitätsmodul
f	=	Frequenz
I	=	Intensität
k	=	Wellenzahl
k_α	=	Proportionalitätsfaktor
ka	=	dimensionslose Wellenzahl
K_{Ext}	=	Extinktionskoeffizient
K_S	=	Kompressionsmodul
l	=	Laufstrecke des Schalls
m	=	relativer Brechungsindex
m_Z	=	relative Schallimpedanz
p	=	Druck
p_S	=	Feststoffvolumenanteil der feinen Fraktion
P	=	Suspensionsstrukturparameter
Q_3	=	Volumensummenverteilung
q	=	Dichteverteilung
S	=	Amplitudenfunktion
T	=	Periodendauer, Transmission
t	=	Zeit
x	=	Partikelgröße
v	=	Schallschnelle
V	=	Volumen

Griechische Buchstaben

α	=	Schalldämpfungskoeffizient
β	=	thermischer Expansionskoeffizient
δ	=	Eindringtiefe eines Feldes
ε	=	Porosität
η	=	dynamische Viskosität
θ	=	Streuwinkel
λ	=	Wellenlänge
ν	=	Poisson-Querzahl
ρ	=	Dichte, Normierungsparameter
σ	=	Streuungsparameter
τ	=	Wärmeleitkoeffizient
ϕ	=	Volumenkonzentration
Φ	=	Geschwindigkeitspotential

$\Psi =$ Sphärizität
 $\omega =$ Kreisfrequenz

Indizes

0 am Ausgangspunkt
F Fluid
LB Ergebnis nach Lambert und Beer
i innere, intrinsisch
o obere, Obergrenze
P Partikel
Str Streuung
t transmittiert
therm thermisch
vis viskoinertial

KAPITEL 1

EINLEITUNG

1.1 Hintergrund

Die Charakterisierung von Dispersionen hinsichtlich Partikelgrößenverteilungen und Konzentration der dispersen Phasen ist eine der Hauptaufgaben der Partikelmesstechnik. Diese Information wird zur Überwachung und Einstellung von Produkteigenschaften sowohl in prozessbegleitenden Probenahmen als auch in der *on-line* bzw. Echtzeit-Messung herangezogen.

Zu diesem Zweck wird häufig auf spektroskopische Methoden zurückgegriffen. Spektrometrische Messverfahren beruhen auf der Interpretation eines Signals, welches aufgelöst über einem Spektrum (Frequenzen, räumliche Anordnung oder Zeit) gemessen wird. Optische spektrometrische Messverfahren, wie zum Beispiel die Laserbeugungsspektrometrie gehören zu den am häufigsten verwendeten *on-line*-fähigen Messprinzipien. Bei der Anwendung optischer Messprinzipien besteht allerdings die Gefahr, dass im Bereich höherer Partikelkonzentrationen Informationen infolge von Konzentrationseffekten (Mehrfachstreuung, Koinkidenzfehler) verloren gehen. Die Auswertung gemessener Spektren ergeben in solchen Fällen zumindest stark verfälschte Resultate.

Aus diesem Grunde wird in jüngster Vergangenheit der Ultraschallspektroskopie erhöhte Aufmerksamkeit zuteil. Dieses Messprinzip erlaubt die integrale Messung von Dispersionen bei höheren Konzentrationen und damit den Verzicht auf Probenahme und Probenaufbereitung. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung des Dämpfungsverhaltens einer Suspension zwischen einem Ultraschallgeber und -empfänger über einem definierten Frequenzspektrum. Um aber von der Dämpfung des eingestrahlt Schalls durch eine Dispersion auf deren Eigenschaften schließen zu können, ist es erforderlich, genaue Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Partikelgrößenverteilung, Konzentration und der Schalldämpfung zu erlangen. Während diese Zusammenhänge für Partikel mit Durchmessern sehr viel kleiner oder sehr viel größer im Vergleich zur verwendeten Ultraschallwellenlänge relativ gut beschreibbar sind, bestehen in dem Frequenzbereich, in dem die Wellenlänge des Ultraschalls von derselben Größenordnung wie die betrachtete Partikelgröße ist, Limitationen der bisher verwendeten Modelle. Es ist das Ziel dieser Arbeit, einen Weg zur besseren Auswertung von Ultraschall-Dämpfungsspektren in diesem Messbereich zu finden.

1.2 Problembeschreibung

Als Ultraschall wird derjenige Spektralbereich des Schalls bezeichnet, in dem die Frequenz der Schallwellen größer als 20 kHz ist. Die Ausbreitung des Schalls geschieht über die wellenförmige Verformung eines Volumenelements des schallübertragenden Mediums.

Schallausbreitung in realen Systemen ist von der Abnahme der Intensität und Amplitude mit zunehmendem Abstand von der Quelle des Signals gekennzeichnet. Diese Dämpfung (α) ist abhängig von Art, Form, Konzentration ϕ und maßgeblich den Dimensionen (Partikelgröße x und Laufstrecke des Schalls Δl) des durchlaufenen Stoffes. Sie ist außerdem abhängig von der Frequenz f des Schallsignals.

$$\alpha = \alpha(\Delta l, f, x, \phi) \quad (1.1)$$

Auf dieser Grundlage basiert die Messung von Partikelgrößenverteilungen und -konzentrationen mittels Ultraschall: wird Schall mit variierenden Frequenzen in eine räumlich definierte Probe eingestrahlt, kann

ein charakteristisches Dämpfungsspektrum

$$\alpha = \alpha(f, x, \phi) \quad (1.2)$$

gemessen werden. Über die Inversion eines bekannten Schalldämpfungsspektrum und der Kenntnis der zugrunde liegenden Mechanismen der Dämpfung kann auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen werden.

Mehrere Mechanismen werden für die Dämpfung des Schalls in Dispersionen verantwortlich gemacht. Der Einfluss der einzelnen Dämpfungsmechanismen auf die Gesamtdämpfung wird maßgeblich von dem Verhältnis der Partikelgröße zur Wellenlänge des Schalls bestimmt [1]. Zur Beschreibung dieses Verhältnisses wird die dimensionslose Wellenzahl ka verwendet:

$$ka = \frac{\pi x}{\lambda} = \frac{\pi x}{c} f, \quad (1.3)$$

wobei λ der Wellenlänge und c der Schallgeschwindigkeit entspricht. Je nach Größe dieser Parameter trifft man eine Unterscheidung des Arbeitsregime der Ultraschallspektroskopie in das Langwellenregime (LWR), das Kurzwellenregime (KWR) und einen Übergangsbereich. In jedem dieser Bereiche dominieren andere Dämpfungsmechanismen. Im Langwellenregime ist $ka \ll 1$ bzw. $\lambda \gg x$ und Absorption in der kontinuierlichen Phase sowie Oszillation und Pulsation der Partikel im Schallfeld sind die vorrangigen Dämpfungsmechanismen. Sind die Partikel hingegen groß gegenüber der Wellenlänge des Schalls (im so genannten Kurzwellenregime, $ka \gg 1$ bzw. $\lambda \ll x$), wird der Schall durch die Schattenwirkung der Einzelpartikel bzw. Beugung an deren Rändern beeinflusst. Im Übergangsbereich, in dem die Wellenlänge des Schalls dieselbe Größenordnung wie der Partikeldurchmesser besitzt, tritt vordergründig Streuung des Schalls auf.

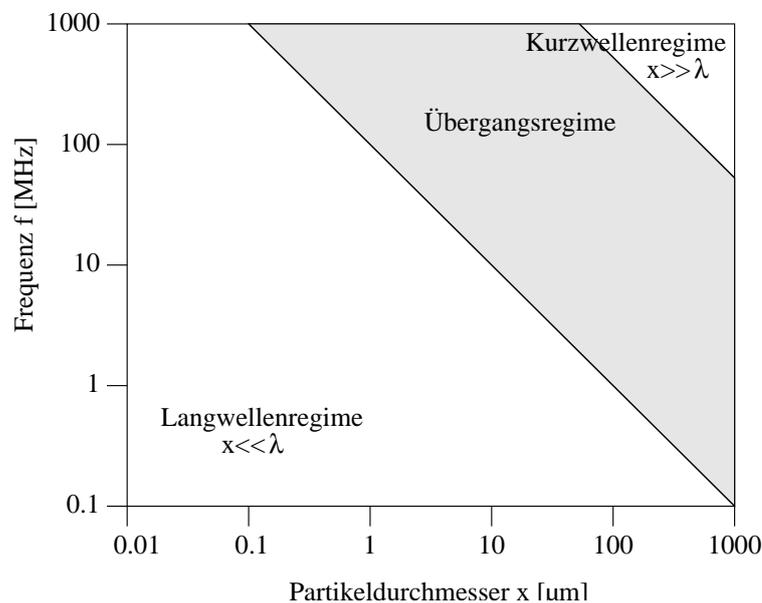


Abbildung 1.1. Arbeitsregime der Ultraschallspektroskopie [1].

1.3 Zielstellung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, quantitative Zusammenhänge zwischen den Schalldämpfungseigenschaften grobdisperser Systeme und den Materialeigenschaften der beteiligten Phasen zu bestimmen. Anhand ausgewählter Stoffsysteme soll die akustische Extinktionsfunktion aus den Schalldämpfungseigenschaften enger Größenfraktionen experimentell bestimmt und mit einfachen Stoffeigenschaften über empirische oder halbempirische Ansätze korreliert werden. Folgende Teilschritte ergeben sich aus dieser

Zielstellung:

- Literaturrecherche zur Schalldämpfung grobdispenser Suspensionen oder Emulsionen
- Präparation und Charakterisierung von grobdispersen Referenzmaterialien
- Experimentelle Untersuchung unterschiedlicher Partikelgrößen und -konzentrationen zur Gewinnung von Ausgangsdaten für die Modellierung der Schalldämpfung unter Gewährleistung einer homogenen Probenzufuhr
- Entwicklung oder Optimierung von Modellansätzen zur Beschreibung des Stoffverhaltens auf die Schalldämpfung
- Ermittlung von Anwendungsgrenzen für schallspektroskopische Partikelmesstechnik im grobdispersen Bereich und Entwicklung einer entsprechenden Auswertemethode

1.4 Aufbau und Gliederung der Arbeit

Im Anschluss an die kurze Einführung in das Thema der Arbeit und die Beschreibung des Lösungsansatzes in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die existierenden Modelle der Schallausbreitung in Dispersionen vorgestellt. Dabei stehen die den Modellen zugrundeliegenden Annahmen und Ergebnisse sowie ein Vergleich der Modelle im Vordergrund. Im Abschluss des Kapitels werden Schlussfolgerungen zur Beschreibung der Ultraschalldämpfung im Bereich grobdispenser Partikel gezogen.

In Kapitel 3 werden die Planung, Durchführung und die Ergebnisse der Schallspektroskopischen Messungen im interessierenden Partikelgrößenbereich beschrieben. Das Kapitel enthält Überlegungen zur Auswahl der Stoffsysteme, sowie Beschreibungen der verwendeten Methoden und Materialien. Im Abschluss von Kapitel 3 wird ein zusammenhängender Überblick über die Ergebnisse der Untersuchungen gegeben.

Kapitel 4 beschreibt die Ansätze und erste Ergebnisse der Modellanpassung an die vermessenen Stoffsysteme.

Kapitel 5 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse und die Schlussfolgerung für die Anwendung der gefundenen Form zur Beschreibung der Ultraschallausbreitung in grobdispersen Systemen.

KAPITEL 2

MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DER ULTRASCHALLAUSBREITUNG

2.1 Grundlagen der Schallausbreitung

Schall entsteht infolge einer sich fortplanzenden mechanischen Verformung des Übertragungsmediums, dessen Parameter und Zustandsgrößen durch eine physikalische Einwirkung (Schallquelle) häufig periodisch aus dem Gleichgewicht gesteuert werden [2]. Von einem Schwingungsgenerator ausgehend, wird beispielsweise ein Volumenelement des schallübertragenden Mediums verformt. Diese Verformung kann sich aufgrund der Kopplung der Moleküle untereinander fortplanzten. Die Geschwindigkeit v dieser Bewegung wird als Schallschnelle bezeichnet. Über die allgemeine Kontinuitätsbeziehung sind Dichteänderung und Schallschnelle miteinander verknüpft

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (2.1)$$

Die Schallgeschwindigkeit c , eine Materialkonstante, beschreibt das Verhältnis zwischen Druck- und Dichteänderung:

$$\frac{dp}{d\rho} = c^2 \quad (2.2)$$

Basierend auf dieser Zustandsgleichung, der Kontinuitätsgleichung und einer Beziehung für die Impulserhaltung lässt sich die Wellengleichung formulieren. Unter Nutzung der Formulierung über das Geschwindigkeitspotential Φ lautet diese

$$\Delta\Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.3)$$

Die Lösung der Wellengleichung kann z.B. mithilfe des Schallwechseldrucks \hat{p} (der Abweichung des momentan herrschenden Drucks p vom statischen Zustand p_{stat}) und dem Zusammenhang zwischen Schallwechseldruck und Geschwindigkeitspotential

$$p = \rho \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2.4)$$

beschrieben werden:

$$\hat{p} = p - p_{stat} \quad (2.5)$$

Eine partikuläre Lösung der Wellengleichung unter Verwendung dieser Schallfeldgröße ist die harmonische Welle (Sinuswelle)

$$\hat{p}(t, x) = \hat{p}_0 \cdot e^{-i(\omega t - \frac{\omega}{c} x)} \quad (2.6)$$

$$= \hat{p}_0 \cdot \cos(\omega t - kx) \quad \text{mit } \hat{p}(0, 0) = \hat{p}_0 \quad (2.7)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und der Wellenzahl k . Dieses Ergebnis beschreibt den Schallwechseldruck am Ort x zum Zeitpunkt t in einer harmonischen Welle. Die von einer periodischen Schwingung übertragene

Intensität berechnet sich aus dem Schallwechseldruck \hat{p} und der Schallschnelle v über der Periodendauer T :

$$I = \frac{1}{T} \int_0^T p(t) \cdot v(t) dt \quad (2.8)$$

Für harmonische Wellen in der betrachteten partikulären Lösung der Wellengleichung (Glg. 2.6) ist die Intensität proportional zum Quadrat der Schalldruckamplitude [3]

$$I = \frac{1}{2} \frac{\hat{p}^2}{\rho \cdot c}. \quad (2.9)$$

Für die ungedämpfte Ausbreitung des Schalls gilt

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (2.10)$$

In realen Systemen treten hingegen Schwächungen (Dämpfungen) der Intensitäten und Amplituden auf. Der für ein homogenes Medium charakteristische Dämpfungskoeffizient α gibt an, wie stark diese Abnahme mit zunehmender Entfernung von der Schallquelle ist. Es gilt

$$\frac{d\hat{p}}{\hat{p}} = -\alpha dl. \quad (2.11)$$

Die Dämpfung des Schalls überlagert die Lösung der Wellengleichung. Für die Beschreibung der gedämpften Schallausbreitung wird daher die Wellenzahl um einen imaginären Anteil erweitert:

$$k = \frac{\omega}{c} + i \cdot \alpha \quad (2.12)$$

Vier Mechanismen werden für die Dämpfung der Schallausbreitung in Dispersionen verantwortlich gemacht. An erster Stelle beinhaltet dies die Dämpfung durch Absorption in den beteiligten Medien selbst: Schallenergie wird auf Ebene der Atome und Moleküle, abhängig von der Art des Stoffes, dissipiert. Die Absorption in der jeweiligen Phase ist unabhängig von der Partikelgröße einer vorhandenen dispersen Phase, und wird oft auch als *intrinsic loss* bezeichnet. Eine weitere Form der Schall-

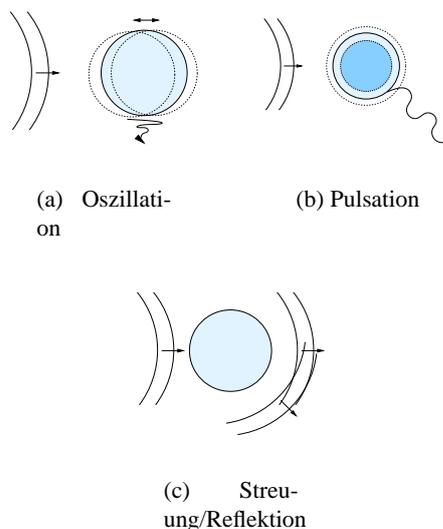


Abbildung 2.1. Schalldämpfungsmechanismen in dispersen Systemen

dämpfung besteht in der Streuung der Schallwellen, d.h. der Ablenkung der Schallausbreitungsrichtung durch Phasengrenzflächen im Medium. Die Mechanismen Beugung, Brechung und Reflexion beeinflussen die Ausbreitungsrichtung des Schalls und die zum Ultraschallempfänger transmittierte Energiemenge. Das Verhältnis von Schallstreuung und -transmission zwischen Fluid und Partikel wird maßgeblich von den Stoffeigenschaften der beteiligten Phasen beeinflusst. Neben der stoffbedingten Streumechanismen kann auch die durch Schalldruckwirkung verursachte Volumenänderung und Verformung der Partikel bedingten Einfluss auf das Streuverhalten haben [4].

Daneben treten in dispersen Systemen dissipative Wechselwirkungen zwischen der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase auf. Diese manifestiert sich teilweise in einer Pulsation der Partikel, und damit verbunden in einer lokalen Druck- und Dichteänderung. Über den Zusammenhang der thermischen Zustandsgrößen Druck und Temperatur wird die Bildung von thermischen Wellen erklärt. Diesen so genannten thermischen Verlusten stehen zusätzlich die visko-inertialen Verluste gegenüber, die durch Oszillation der Partikel und die mechanische Kopplung von disperser und kontinuierlicher Phase entstehen.

Die Dämpfung des Ultraschalls in einer Suspension oder Emulsion wird aus der additiven Überlagerung der vier Mechanismen gebildet:

$$\alpha = \alpha_{F_i} + \alpha_{P_i} + \alpha_{Str} + \alpha_{therm} + \alpha_{vis} \quad (2.13)$$

$$= \alpha_F + \alpha_P \quad (2.14)$$

Diese Überlegung setzt voraus, dass keine gegenseitige Beeinflussung der unterschiedlichen Mechanismen auftritt.

2.2 Das Streuungsmodell

Epstein und Carhart [5] untersuchten Modelle zur Beschreibung der Streuung, basierend auf Annahmen bezüglich der viskosen und elastischen Eigenschaften der dispersen Phase. In einer Studie über Schalldämpfung durch Wassertröpfchen in Luft betrachteten die Autoren die Streuung von Schallwellen in viskosen und thermisch leitfähigen Fluiden. Ausgehend von den Erhaltungssätzen für Energie, Masse und Impuls für ein infinitesimal kleines Volumenelement wurden Ausdrücke für den Dämpfungskoeffizienten α entwickelt. Allegra und Hawley [6] erweiterten diesen Ansatz in ihren theoretischen Untersuchung der Schalldämpfung durch elastische kugelförmige Festkörper. In weiteren Studien wurden umfangreiche experimentelle Arbeiten durchgeführt, welche die in der Theorie gewonnenen Ergebnisse bestätigten. Die von Epstein, Carhart sowie Allegra und Hawley entwickelten Modelle stellen die Grundlage vieler nachfolgender Betrachtungen der Schalldämpfung in Suspensionen dar. In Erinnerung an ihre Schöpfer wird diese Basis als die ECAH-Theorie bezeichnet.

Der Ansatz der Theorie nach ECAH beschreibt die Beeinflussung der Schallwellen durch viskoinertiale und thermische Dämpfungsmechanismen für glatte, ideal kugelförmige bzw. zylindrische Partikel im Langwellenbereich. Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Partikel vereinzelt vorliegen, wodurch Konzentrationseffekte ausgeschlossen werden. McClements [7] benennt die Stoffgrößen der partikulären und der kontinuierlichen Phase, die in diesem Bereich für die Ausbreitung des Schalls bedeutsam sind:

- Dichte und Kompressibilität
- spezifische Wärmekapazität
- Wärmeleitfähigkeit
- thermischer Expansionskoeffizient

Lin und Raptis [8] führten Modellrechnungen auf der Basis der ECAH-Theorie zum Einfluss der Viskosität der kontinuierlichen Phase sowie der Elastizität der dispersen Phase auf die Schallstreuung an Zylindern und Kugeln durch. Im Ergebnis stellen die Autoren der Studie fest, dass sowohl Elastizität als auch der Einfluss der Viskosität des den streuenden Körper umgebenden Fluids auf die Streuung vernachlässigbar gering ist. Der Einfluss des dimensionslosen Wellenparameters ka ist um ein Vielfaches bedeutender im betrachteten Messbereich, dem Übergangsbereich.

In einer Fortsetzung ihrer Arbeit untersuchten Lin und Raptis [9] den Einfluss des Wärmeübergangs und der Temperaturabhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen. Die auf der Basis der ECAH-Theorie formulierten Beziehungen für die Schalldämpfung lautet

$$\alpha = -\frac{3\phi}{2k^2a^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(A_n) \quad (2.15)$$

Die Parameter A_n beschreiben die Wechselwirkung des Partikels mit der Schallwelle. Die inneren Verluste, sowie Pulsation des Partikels und daraus folgende thermische Verluste werden über den Monopolkoeffizienten A_0 ausgedrückt. Die durch viskoinertiale Interaktion ausgelöste Oszillation des Partikels um seine Ruheposition kann durch den Dipolkoeffizienten A_1 repräsentiert werden. Im Langwellenregime existieren explizite Lösungen der Monopol- und der Dipolkoeffizienten für Suspensionen und Emulsionen [10, 7]

$$A_0 = -i \frac{(ka)^3}{3} \left(1 - \frac{\rho_F k_P^2}{\rho_P k^2} \right) - k^2 a c_F T \tau_F \rho_F \Delta^2 \cdot H \quad (2.16)$$

$$A_1 = \frac{i(ka)^3}{9} \cdot \frac{(\rho_P - \rho_F)(1 + C_i + i \frac{C_d}{\omega\rho})}{\rho_P + \rho_P C_i + i \frac{C_d}{\omega}} \quad (2.17)$$

mit dem Reibungskoeffizienten C_i (basierend auf der Trägheit)

$$C_i = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{9}{2} Y^{-1} \right) \quad (2.18)$$

und dem dissipativen Reibungskoeffizienten

$$C_d = \frac{9\eta_F}{2a^2} \cdot (1 + Y), \quad (2.19)$$

sowie mit

$$\Delta = \left(\frac{\beta}{\rho c_P} \right)_F - \left(\frac{\beta}{\rho c_P} \right)_P \quad (2.20)$$

und

$$H = \left(\frac{1}{1 - iz_F} - \frac{\lambda_{th,F}}{\lambda_{th,P}} \cdot \frac{\tan(z_P)}{\tan(z_P) - z_P} \right)^{-1}; \quad z = (1 + i) \frac{\alpha}{\delta_{th}} \quad (2.21)$$

Dabei ist $Y = \sqrt{\frac{a^2 \omega \rho_F}{2\eta_F}}$ das Verhältnis von Partikeldurchmesser zur Eindringtiefe des hydrodynamischen Scherfeldes.

Die Summenform von Gleichung 2.15 erlaubt die Zerlegung des Dämpfungskoeffizienten in Anteile, die den zugrunde liegenden Mechanismen entsprechen. Für die viskoinertiale Dämpfung (α_{vis}), die thermische

Dämpfung (α_{therm}) und die Schallstreuung (α_{Str}) gilt

$$\alpha_{therm} = -\frac{3\phi}{2k^2a^2} \cdot \text{Re}(A_0) \quad (2.22)$$

$$\alpha_{vis} = -\frac{9\phi}{2k^2a^2} \cdot \text{Re}(A_1) \quad (2.23)$$

$$\alpha_{Str} = \frac{3\phi}{2k^2a^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) |A_n|^2. \quad (2.24)$$

Thermische und viskoinertiale Dämpfungsmechanismen sind die vorherrschenden Dämpfungsmechanismen im Definitionsbereich der ECAH-Theorie, dem Langwellenregime. In dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Übergangsbereich tritt der Anteil dieser Mechanismen an der Gesamtdämpfung in den Hintergrund gegenüber der Dämpfung durch Schallstreuung, verursacht durch Beugung und Reflexion.

2.3 Das Phasenkopplungsmodell

Gewissermaßen um die in der ECAH-Theorie enthaltenen Limitationen bezüglich der Anwendbarkeit im Bereich höherer Konzentrationen auszugleichen, wurden die Phasenkopplungsmodelle entwickelt. Der Ansatzpunkt dieses Modells beruht auf der von den Dimensionen der Partikel und des Fluids abstrahierten Unterteilung der Suspension in eine dem dispersen Stoff und einer dem umgebenden Fluid entsprechenden Phase und der Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen diesen Phasen.

Mehrere Ansätze auf der Basis dieser Unterteilung sind entwickelt worden [11, 12, 13]. An dieser Stelle soll das von Dukhin und Goetz [14, 15] aufgestellte Modell im Überblick vorgestellt werden. Diese Autoren haben im Gegensatz zu anderen eine Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen in die Entwicklung einfließen lassen. Über die Kombination mit einem Zellenmodell wird zudem der von den Abmessung der Partikel losgelöste Phasenkopplungsansatz wieder mit den Dimensionen des Systems in Verbindung gebracht und der Einfluss von Impuls- und Wärmeaustausch zwischen Partikeln und Suspension berücksichtigt. Es ist außerdem möglich, die konkrete Partikelform über die gewählte Kopplungsbeziehung zwischen den Phasen zu betrachten.

Als Nachteil der Phasenkopplungsmodelle gilt, dass nur die im Langwellenregime interessanten dissipativen Phänomene, insbesondere die viskoinertialen Dämpfungsvorgänge, betrachtet werden können [14, 15]. Andere Autoren [16, 17] geben zwar Ausdrücke für die thermischen Verluste an, beim Versuch, diese rein theoretischen Arbeiten zur Interpretation gemessener Spektren heranzuziehen, wurden jedoch bisher keine befriedigenden Resultate erzielt. Die Streuung des Schalls kann mithilfe des Phasenkopplungsmodells nicht erfasst werden.

Ausgehend von den Bewegungsgleichungen der Phasen sowie der Kontinuitätsbeziehung für ein Volumenelement der betrachteten Dispersion wird eine Bestimmungsgleichungen für die Wellenzahl k entwickelt, in der ausschließlich viskoinertiale Effekte auftreten.

$$k_S^2 = \frac{\omega^2 \rho_s}{K_S} \cdot \frac{(1-\phi) \frac{\rho_P \rho_F}{\rho_s} + i \frac{C_R}{\omega}}{(1-\phi) \rho' + i \frac{C_R}{\omega}} \quad (2.25)$$

Über den Zusammenhang $\alpha = \text{Im}(k)$ wird der viskoinertiale Dämpfungskoeffizient bestimmt. Gleichung 2.25 enthält mit dem Kompressionsmodul K_S sowie den Dichten ρ_s und ρ' mehrere effektive Systemgrößen:

$$K_S = \frac{1}{\frac{\phi}{K_P} + \frac{1-\phi}{K_F}} \quad (2.26)$$

$$\rho_s = \phi \rho_P + (1-\phi) \rho_F \quad (2.27)$$

$$\rho' = \phi \rho_F + (1-\phi) \rho_P \quad (2.28)$$

Mit C_R wird die sowohl die dissipative als auch die inertielle Reibung erfasst

$$C_R = C_d - i\omega\rho_F C_i. \quad (2.29)$$

Liegt dem System eine Partikelgrößenverteilung zugrunde, kann das Phasenkopplungsmodell nach Dukhin und Goetz mit den Reibungskoeffizienten

$$D_j = C_{R,j} - i\omega\rho_P \quad (2.30)$$

und

$$\phi_j = \phi \cdot q_3(x_j) \Delta x_j \quad (2.31)$$

wie folgt beschrieben werden:

$$k_S^2 = \frac{\omega^2}{K_S} \cdot \frac{(1 - \phi)\rho_F + \rho_P \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j C_{R,j}}{D_j}}{\left(1 - \phi + \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j C_{R,j}}{D_j}\right)^2 - i\omega \cdot \left((1 - \phi)\rho_F + \rho_P \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j C_{R,j}}{D_j}\right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j}{D_j}}. \quad (2.32)$$

2.4 Modelle für den Übergangsbereich

2.4.1 Beschreibung der Schalldämpfung mittels Extinktionsfunktionen

Für die Beschreibung der Schwächung von Strahlung beim Durchgang durch ein Partikelkollektiv ist das Lambert-Beer'sche Gesetz allgemein eingeführt [18]. Ultraschall kann als Strahlung im Sinn dieser Gesetzmäßigkeit verstanden werden. Die Grundlagen der Beziehung nach Lambert und Beer wurde auf der Basis der Ausbreitung von Licht entwickelt. Unter der Bedingung, dass die disperse Phase verdünnt in der Suspension vorliegt, ist die Extinktion der Intensität durch das Partikelkollektiv proportional zu der durchlaufenen Messstrecke Δl , zu der Projektionsflächenkonzentration c_A (dem Verhältnis von Partikelprojektionsfläche zu Suspensionsvolumen) und zu dem bezogenen Extinktionsquerschnitt bzw. Extinktionskoeffizienten K_{Ext} . Die Extinktion ist definiert als das Verhältnis zwischen Intensität bei durch die Partikeln beeinflusstem Fluid (I_t) zu der Intensität der emittierten Strahlungsenergie (I_0). Damit lautet das Lambert-Beer'sche Gesetz im Bereich der optischen Wellenausbreitung

$$-\ln \frac{I_t}{I_0} = K_{Ext} \cdot c_A \Delta l.$$

I_0 kann meist nur mit erhöhtem messtechnischen Aufwand erfasst werden, beispielsweise über die Messung der Intensität bei unterschiedlichen definierten Abständen Δl . Dies erfordert jedoch eine genaue Justierung von Emittier und Detektor. Da aber die kontinuierliche Phase in der optischen Domäne eine nur geringe Dämpfungswirkung aufweist, wird I_0 in praktischen Anwendungen der Extinktion bei Abwesenheit der Partikel ($I_{t,0}$, $c_A = 0$) gleichgesetzt. Damit lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz schreiben als

$$E_{LB} = -\ln(T) = -\ln \frac{I_t}{I_0} = -\ln \frac{I_t}{I_{t,0}} - \ln \frac{I_{t,0}}{I_0} \quad (2.33)$$

$$= -\ln \frac{I_t}{I_{t,0}} \quad (2.34)$$

$$= K_{Ext} \cdot c_A \Delta l \quad (2.35)$$

In der Akustik weisen jedoch die fluiden Phasen häufig eine Dämpfungswirkung in derselben Größenordnung wie die zu untersuchenden Partikel auf. Dieser Einfluss muss bei der Ableitung einer Extinktionsfunktion für den Schall berücksichtigt werden.

Die Messung der Schalldämpfung erfolgt über die Auswertung der Intensität oder der Amplitude eines eingestrahnten Impulses mit bekannter Intensität nach dem Durchlaufen einer definierten Strecke Δl . Die Schalldämpfung einer Dispersion wird dann über das Verhältnis der gemessenen Größe \hat{p}_t bzw. I_t nach dem Durchlaufen der Messstrecke der Länge Δl , im Vergleich zur Schallfeldgröße bei Eintritt in die Messstrecke (\hat{p}_0 bzw. I_0) angegeben (vgl. Gleichung 2.11):

$$\alpha = \frac{-\ln \frac{\hat{p}_t}{\hat{p}_0}}{\Delta l} = \frac{-\ln \frac{I_t}{I_0}}{2\Delta l}. \quad (2.36)$$

In der mit Gleichung 2.36 zusammengefassten Vorgehensweise der Ultraschallspektroskopie wird nicht nur die Dämpfung durch die partikuläre Phase, sondern die durch die gesamte Suspension erzeugte Dämpfungswirkung berücksichtigt. Diese kann mit Glg. 2.14 den Dämpfungsmechanismen entsprechend separiert werden:

$$-\ln \frac{I_t}{I_0} = 2\alpha\Delta l \quad (2.37)$$

$$= 2\alpha_{Str}\Delta l + 2\alpha_F\Delta l + 2\alpha_{vis} + 2\alpha_{therm} \quad (2.38)$$

Wie bereits erwähnt, wurde das Lambert-Beer'sche Gesetz anhand der Wellenausbreitung sichtbaren Lichts entwickelt. Weil nur der gestreute Anteil des Schalls (α_{Str}) ein Äquivalent in der optischen Domäne besitzt, muss zur Formulierung des Lambert-Beer'schen Gesetzes in der Akustik gelten

$$-\ln \frac{I_t}{I_{t,0}} = 2\alpha_{Str}\Delta l \quad (2.39)$$

Damit lautet die Beziehung zur Beschreibung der Extinktionswirkung eines Einzelpartikels für Ultraschallwellen

$$-\ln \frac{I_t}{I_{t,0}} = 2(\alpha - \alpha_{vis} - \alpha_{therm} - \alpha_F)\Delta l \quad (2.40)$$

$$= K_{Ext}c_A\Delta l \quad (2.41)$$

Im Übergangsbereich treten im Fall von wässrigen Suspensionen mit hohen Dichteunterschieden zwischen Partikel und Fluid im Vergleich zu anderen Dämpfungsmechanismen nur geringe thermische Verluste auf. Deshalb kann dieser Anteil in der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten aus gemessenen Dämpfungsspektren in der Regel vernachlässigt werden ($\alpha_{therm} \approx 0$). Die visko-inertiale Dämpfung muss bei der Auswertung solcher Spektren berücksichtigt werden. Des weiteren kann die Dämpfung der kontinuierlichen Phase (α_0) aus der Messung des reinen Fluids direkt bestimmt werden. Sie findet über die Multiplikation mit ihrem Volumenanteil Eingang in Gleichung 2.40:

$$\alpha_F = (1 - \phi)\alpha_0 \quad (2.42)$$

Damit lässt sich eine Beziehung für die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten aus gemessenen Schalldämpfungsspektren ableiten

$$K_{Ext} = \frac{2(\alpha - \alpha_{vis} - (1 - \phi)\alpha_0)}{c_A} \quad (2.43)$$

Die Projektionsflächenkonzentration c_A lässt sich mithilfe von

$$c_A = \frac{3}{2x \cdot \Psi^2} \phi \quad (2.44)$$

durch die Volumenkonzentration ϕ ersetze, so dass gilt:

$$K_{Ext} = \frac{4(\alpha - \alpha_{vis} - (1 - \phi)\alpha_0) \cdot x\Psi^2}{3\phi} \quad (2.45)$$

In den Arbeiten von Riebel [3, 19, 20, 21] wurden die Grundprinzipien der hier beschriebenen integralen Erfassung von Ultraschalldämpfungsspektren zur Analyse der Partikelgrößenverteilung zusammengestellt. Neben der Untersuchung der physikalischen Grundlagen und deren Auswirkungen auf die Analyse von Schalldämpfungsspektren beschäftigen sich die Arbeiten auch mit der Auswertung gemessener Dämpfungsspektren zur Charakterisierung von Partikelsystemen im Übergangsbereich.

2.4.2 Modellansätze für den Übergangsbereich

Beide der in den Abschnitten 2.2 und 2.3 dargestellten Modelle besitzen unterschiedliche Limitationen bezüglich ihrer Anwendung. Während der Ansatz auf der Basis der Streutheorie auf rigorosen Ableitungen aus den Zustandsgleichungen für einzelne, von anderen Körpern in einer Suspension nicht beeinflussten Kugeln oder Zylindern basiert, beruht das Phasenkopplungsmodell auf der Reduzierung der beteiligten Phasen auf Punktmassen und berücksichtigt nur die im Langwellenregime auftretenden Schalldämpfungsphänomene. In dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Übergangsbereich treten viskoinertiale und thermische Dämpfung sowie intrinsische Absorption in den Partikeln gegenüber der Streuung des Schalls beim Passieren der Phasengrenze in den Hintergrund [7]. Zwar kann die Streuung des Schalls an Partikeln mit der ECAH-Theorie erfasst werden, jedoch ist deren Anwendung aufgrund der Vielzahl der zu berücksichtigenden Stoffkenngrößen (vgl. Abschnitt 2.2) zu komplex.

Streuung und Brechung sind Phänomene, die durch Untersuchung in anderen Wellenbereichen, vorrangig der Ausbreitung von Licht in Suspensionen, eingehend beschrieben worden sind. Die Mie-Theorie [22] ist die Grundlage der Berechnung der Streuwirkung von Partikeln, deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts liegt ($\lambda = O(x)$). Mie erkannte, dass sich die Streuphänomene an sphärischen Partikeln mithilfe weniger charakteristischer Parameter darstellen lassen. Er entwickelte ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen und der Gleichung zur Beschreibung der Ladungserhaltung eine Funktion der Amplitude S des an einem Partikel gestreuten Lichts in Abhängigkeit von Stoffeigenschaften, Wellenlänge und Partikelgröße sowie Streuwinkel (θ). Das Verhältnis von Wellenlänge λ und Partikelgröße x ist dabei der maßgebliche Größenparameter. Er findet in der Form der dimensionslosen Wellenzahl ka (vgl. Gleichung 1.3) Eingang in die Berechnung. Der Stoffeinfluss wird über den relativen Brechungsindex der beteiligten Phasen (m) berücksichtigt. Der (absolute) Brechungsindex eines Stoffes bezeichnet dabei das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Stoff zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Er setzt sich aus einem realen und einem imaginären Bestandteil zusammen. Während der reale Anteil ein Maß für die Streuwirkung ist, beinhaltet der Imaginäranteil die Absorptionswirkung der Partikel.

Der Extinktionskoeffizient eines Einzelpartikels lässt sich aus dem Anteil der in Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts ($\theta = 0$) gestreuten Lichtintensität aus den Mie-Gleichungen ermitteln. Es gilt

$$K_{Ext} = \frac{4}{(ka)^2} \text{Re}(S(\theta = 0)) = \frac{2}{(ka)^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(a_n + b_n). \quad (2.46)$$

In Analogie zur Lichtausbreitung im Mie-Regime, bei der das Verhältnis der spezifischen Brechungsindizes der beteiligten Phasen m für die Phänomene Brechung und Beugung bedeutsam ist, kann im Bereich

der Schallstreuung das Verhältnis der Wellenwiderstände beider Phasen, die relative Schallimpedanz m_Z

$$m_Z = \frac{Z_P}{Z_F} \quad (2.47)$$

als charakteristisch für das Verhältnis des in den Partikel transmittierten zu dem am Partikel reflektierten Anteil betrachtet werden [23]. Der als spezifische Impedanz bezeichnete Stoffparameter Z beschreibt das Verhältnis von Schalldruck zu Schallschnelle und besteht aus einem realen und einem imaginären Anteil,

$$Z = \frac{p(l,t)}{v(l,t)} = c\rho(1 - i\frac{\alpha \cdot c}{\omega}) \quad (2.48)$$

$$= \text{Re}(Z) - i \cdot \text{Im}(Z). \quad (2.49)$$

Analog zum spezifischen Brechungsindex in der Optik ist der imaginäre Anteil von Z ein Maß für die Dämpfung der Wellen durch intrinsische Absorption im betrachteten Medium. Damit ist auch die relative Schallimpedanz m_Z eine komplexe Größe. Der reale Anteil umfasst die Richtungs- und Phasenänderung der Welle beim Passieren der Phasengrenze (refraktiver Bestandteil), der imaginäre Anteil ist ein Maß für die Dämpfung der Welle aufgrund von Streueffekten und der Absorption (absorptiver Bestandteil).

Die spezifische Schallimpedanz ist temperaturabhängig, weil sowohl Dichte als auch Schallgeschwindigkeit von Temperaturänderungen beeinflusst werden. Für Festkörper gilt weiterhin der Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul E , Dichte ρ und Poisson-Querzahl ν zur Beschreibung der Schallgeschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2.50)$$

während bei Flüssigkeiten und Gasen der Kompressionsmodul zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit herangezogen werden kann [7]:

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\kappa\rho}} \quad (2.51)$$

In Messungen [21] der Schalldämpfung in Suspensionen unterschiedlicher Feststoffpartikel (Glas/Wasser, Polystyrol/Wasser und Stahl/Wasser) mit einheitlichen Partikelgrößen und Schallfrequenzen wurden abhängig von den beteiligten Phasen unterschiedliche Anstiege der Extinktionsfunktion $K_{Ext}(ka)$ und eine veränderte Überhöhung der ersten typisch auftretenden Oszillation festgestellt. Eine Korrelation des Anstiegs und der Stärke der Überhöhung mit dem Transmissionsgrad der beteiligten Phasen,

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{4Z_F \cdot Z_P}{(Z_F + Z_P)^2} \quad (2.52)$$

konnte als Ansatzpunkt für die Ursachenbeschreibung gegeben werden: das System Polystyrol/Wasser, welches den höchsten Transmissionsgrad aufweist, zeigte den größten Anstieg der gebildeten Extinktionsfunktion.

Der Einfluss der Partikelform auf den Verlauf der Extinktionsfunktion wurde ebenfalls untersucht. In zwei Systemen mit nahezu gleichen akustischen Eigenschaften - einem Glaspartikel-Wasser-System mit annähernd kugelförmigen Partikeln und einem System mit in Wasser dispergiertem Sand derselben Größenklasse - traten die typischen Oszillationen der Extinktionsfunktion $K_{Ext}(ka)$ nur im Ergebnis der Vermessung der Glaspartikel auf. Auch andere von der Kugelform abweichende Partikelfraktionen, wie z.B. Polyamidfasern und PVC-Plättchen zeigten eine im Vergleich zur Vermessung von Polystyrolkugeln geglättete Funktion der Ultraschall-Extinktion.

Die zur Bildung der Wellenzahl benötigte Größenangabe der betrachteten unregelmäßigen Stoffsysteme wurde mit dem Partikeldurchmesser äquivalenter spezifischer Oberfläche gebildet:

$$x_{SV} = 6 \frac{V_P}{A_{O,P}}. \quad (2.53)$$

Durch die Verwendung dieses Parameters war es möglich, den Bereich des stärksten Anstiegs von $K_{Ext}(ka)$ annähernd unabhängig von der Partikelform und den Materialien in dem Intervall $1 \leq k \cdot a < 3$ zu lokalisieren. Das Intervall korreliert mit dem des stärksten Anstieges der Extinktionsfunktion in der optischen Domäne.

2.4.3 Empirische Ansätze auf Basis der Extinktionsfunktion

Die Ähnlichkeit der Formulierung des Dämpfungskoeffizienten (Gleichungen 2.24 und 2.16 sowie 2.17) zu den von Mie entwickelten Extinktionsfunktionen für die Lichtstreuung [22], sowie die Existenz eines dem Brechungsindex äquivalenten Parameters - dem Verhältnis der Schallimpedanzen - geben Anlass zu einer analogen Betrachtung der beiden Streuungsphänomene. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, geeignete Funktionen aus der optischen Domäne zur weiteren Analyse im Bereich des Schalls auszuwählen und weiterzuentwickeln.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, gilt im Bereich des sichtbaren Lichts die Mie-Beziehung zur Berechnung der Streukoeffizienten. Zur Ergänzung für eine praktische Anwendung der umfassenden Mie-Theorie sind anhand verschiedener Definitionsbereiche mehrere empirische Näherungslösungen entwickelt worden. Diese ermöglichen eine direkte Berechnung der optischen Extinktionswirkung des Einzelpartikels anhand der charakteristischen optischen Parameter m und ka unter Umgehung der aufwändigen Berechnung der Streukoeffizienten. Die Unterscheidung bezüglich des Definitionsbereichs der Mie-Theorie werden anhand der Parameter m und ka sowie der Absorptionseigenschaft (Imaginäranteil von m) der Partikel durchgeführt[22].

Eine mögliche Lösung wurde für den Fall absorbierender Kugeln, besonders metallische Materialien, mit moderaten refraktiven (bis maximal $\text{Re}(m) = 20$) und moderaten absorptiven Anteilen des relativen Brechungsindex' entwickelt. Grundlage ist eine Reihenentwicklung der Mie-Lösung.

$$K_{Ext} = -\text{Im} \left\{ 4ka \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} (ka)^3 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right\} + (ka)^4 \text{Re} \left\{ \frac{8}{3} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\}. \quad (2.54)$$

Die Lösung gibt nur den Fall bis $ka < 3$ in guter Näherung wieder. Die Funktion steigt monoton mit ka . Ihr Verlauf ist zusammen mit der Mie-Lösung für $m = 4 - 2i$ in Abbildung 2.2 dargestellt.

Eine weitere Lösung in der optischen Domäne betrachtet den Fall nichtabsorbierender Kugeln. Damit wird der Anteil der intrinsischen Absorption in den Partikeln vernachlässigt. Dies ist für viele praktische Anwendung (Glas in Wasser, Wassertropfen in Luft) eine zulässige Vereinfachung. Die empirische Lösung in diesem Fall lautet

$$K_{Ext} = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \quad (2.55)$$

mit

$$\rho = 2 \cdot ka \left(\frac{n_P}{n_F} - 1 \right) \quad (2.56)$$

Der Gültigkeitsbereich beschränkt sich auf den Fall $1 \leq m \leq 2$ (niedrige Streuwirkung). Der resultierende Verlauf der Extinktionsfunktion ist gekennzeichnet durch eine Reihe von Oszillationen, deren Amplitude

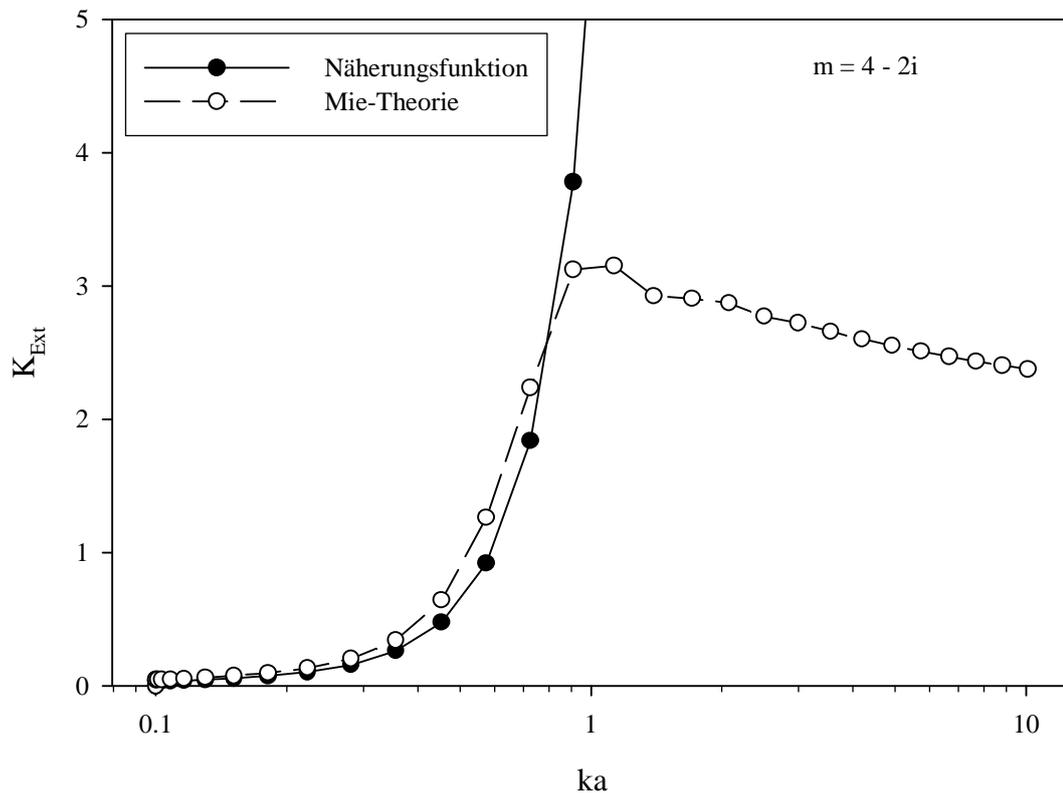


Abbildung 2.2. Näherungslösung der Mie-Theorie für absorbierende Partikel mit moderaten refraktiven Eigenschaften (Glg. 2.54)

mit steigender Wellenzahl ka abnimmt und um den Wert $K_{Ext} = 2$ schwankt.

2.5 Effekte im Bereich höherer Feststoff-Konzentrationen

Alle auf der ECAH-Theorie basierenden Modelle gelten in realen Stoffsystemen nur für niedrige Partikelkonzentrationen, in denen der Abstand zwischen einzelnen Partikeln groß genug ist, um die gegenseitige Beeinflussung der Streufelder einzelner Partikel zu minimieren [24, 25]. In diesem Fall kann der in Gleichung 2.24 angedeutete lineare Zusammenhang zwischen Partikelvolumenkonzentration und Dämpfungskoeffizienten vorausgesetzt werden. In Systemen mit höheren Konzentrationen müssen mehrere Mechanismen der Mehrpartikeleinflüsse, die zur Abweichung von der linearen Abhängigkeit des Konzentrationseinflusses beitragen, zusätzlich berücksichtigt werden [25]. Weil die Untersuchung des Konzentrationseinflusses auf die Ultraschalldämpfung Bestandteil der weiter gefassten Ziele dieser Arbeit ist, sollen die Modellvorstellungen hier nur kurz vorgestellt werden.

Generell wird zwischen drei verschiedenen Mechanismen unterschieden:

Mehrfachstreuung (*multiple scattering*). Während im Bereich niedriger Konzentrationen davon ausgegangen werden kann, dass jedes Partikel in dem uniformen initialen Kompressionsfeld eingebettet ist, werden benachbarte Partikel bei höheren Konzentrationen von den gestreuten Schallwellen benachbarter Partikel beeinflusst. Es ergibt sich eine Überlagerung primärer und sekundärer Wellen.

direkte Wechselwirkungen (*steric interactions*). Der Ansatz dieses Wechselwirkungsmechanismus beruht auf der Beobachtung, dass die Anordnung von Partikeln in Suspensionen höherer Konzentrationen nicht zufälliger Natur ist, sondern aufgrund ihrer endlichen Ausdehnung und durch Kontakt der Partikel bei steigender Konzentration einen höheren Grad der Ordnung einnimmt [20]. Damit wird der Versuch unternommen, die in Messreihen von Glaskugeln beobachtete Verringerung des Anstiegs in

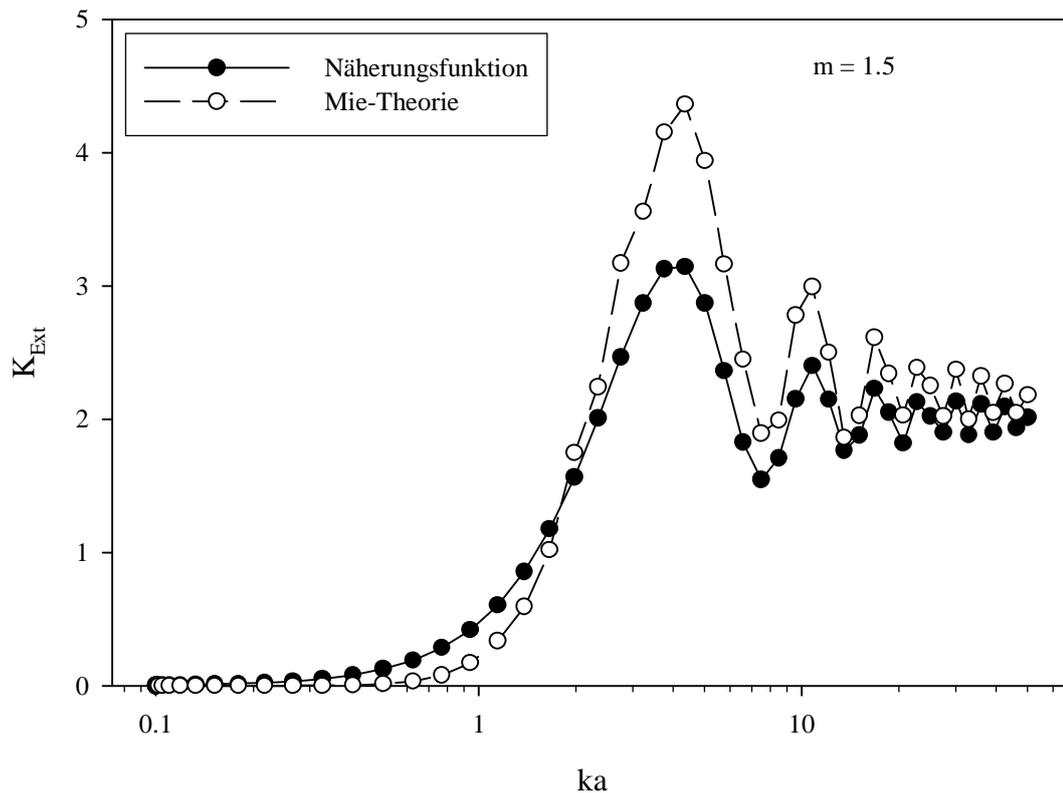


Abbildung 2.3. Näherungslösung der Mie-Theorie für nicht-absorbierende Partikel mit geringen refraktiven Eigenschaften (Glg. 2.55)

der Abhängigkeit zwischen Konzentration und Extinktionswirkung ab Volumenkonzentrationen von $\phi = 0.05$ zu erklären.

kollektive Wechselwirkung (*dependent scattering*). Stoffwerte, wie zum Beispiel die Viskosität der kontinuierlichen Phase, können sich im Nahfeld um die Partikel aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den hydrodynamischen Feldern von benachbarten Partikeln signifikant von den Eigenschaften des reinen Stoffes unterscheiden [7]. Weil die Streuung an den Partikeln von den Stoffeigenschaften beeinflusst wird, führen kollektive Wechselwirkungen zu veränderten Schallstreuereigenschaften der gesamten Suspension.

Mehrere Ansätze sind für die Überlagerung der Streuungsfelder (Mehrfachstreuung) entwickelt worden. Waterman und Truell [26] verwendeten eine statistische Formulierung der Verteilung von Partikelgrößen und -positionen als Ausgangspunkt in einem einfachen Modell der Mehrfachstreuung. Dieser Ansatz wurde kombiniert mit der Beschreibung der Streukoeffizienten für jedes Element dieser Verteilung. Die Mehrfachstreuung wird mathematisch derart beschrieben, dass Energie, die von einem Partikel aus der Ausbreitungsrichtung abgelenkt wird, von einem weiteren Partikel wieder in Richtung des Sensors gestreut werden kann und demzufolge mit detektiert wird. Da die Lösung der resultierenden Gleichungssysteme komplex ist oder iterativ gefunden werden muss, gehen die Autoren zur integralen Beschreibung der Suspension über, indem die Berechnungen der Streuung auf einen Mittelwert der räumlichen Anordnung und der daraus resultierenden akustischen Eigenschaften der Partikel angewendet werden. Dabei werden die Wirkung der Partikel auf die Schallausbreitung als einfache Interferenz der gestreuten mit der anregenden Welle betrachtet. Das Modell schließt die gegenseitige Durchdringung der Partikel in der Suspension nicht explizit aus und bleibt daher nur auf niedrige Konzentrationen beschränkt.

Im Ergebnis ergibt sich eine Funktion für die Wellenzahl k_M bei Berücksichtigung der Mehrfachstreuung in Abhängigkeit von der Wellenzahl in der reinen kontinuierlichen Phase k ,

$$\left(\frac{k_M}{k}\right)^2 = (1 + \phi K_1)(1 - 3\phi K_2) \quad (2.57)$$

mit

$$K_1 = -\frac{3iA_0}{(ka)^3} \quad (2.58)$$

$$K_2 = \frac{3iA_1}{(ka)^3}. \quad (2.59)$$

Für den Fall, dass $\alpha \ll \omega/c$ können die Gleichungen auf eine effektive komplexe Dichte und eine effektive (scheinbare) adiabatische Kompressibilität zurückgeführt werden:

$$\kappa = \kappa_F \left(1 - \frac{3i\phi A_0}{(ka)^3}\right) \quad (2.60)$$

$$\rho = \rho_F \left(1 - \frac{9i\phi A_1}{(ka)^3}\right) \quad (2.61)$$

Ma *et. al.* nutzen eine Paar-Korrelationsfunktion für ihre Bestimmung der Mehrfachstreuungseffekte. Im Langwellenregime wird die folgende Beziehung angegeben [27]:

$$\left(\frac{k_M}{k}\right)^2 = (1 + \phi K_1) \frac{1 - \phi K_2}{1 + 2\phi K_2}.$$

McClements [28] führte eine Bewertung der beiden genannten und eines weiteren Modells [29] der Mehrfachstreuung im Langwellenregime durch. Experimentell gewonnene Dämpfungsspektren und Schallgeschwindigkeiten in Emulsionen wurden mit den Ergebnissen der Modelle von Waterman und Truell [26], Lloyd und Berry [29] sowie Ma [27] verglichen. Für niedrige Konzentrationen ($\phi < 0.13$) bestand eine gute Übereinstimmung aller Modelle mit den experimentellen Ergebnissen, für höhere Konzentrationen hingegen wurden Abweichungen sowohl zwischen den Modellvorhersagen als auch zwischen Modell und Experiment festgestellt. Diese Differenzen können dem Autor der Studie zufolge sowohl auf direkte Partikelwechselwirkungen als auch auf die ungewollte Messung des inkohärenten (nicht phasenverschobenen) Anteil des Schalls zurückgeführt werden.

Riebel [3] untersuchte ebenfalls den Einfluss der Partikelkonzentration auf die von ihm entwickelte Beschreibung der Schalldämpfung mittels einer integralen Extinktionsfunktion. In den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen und Berechnungen des Extinktionskoeffizienten war eine Skalierung der Schalldämpfungsspektren in Abhängigkeit von der Konzentration zu beobachten. In der anschließenden Interpretation der Ergebnisse werden die Konzentrationseffekte vor allem auf direkte Wechselwirkungen zurückgeführt, da Mehrfachstreuung durch den Messaufbau (wiederholte Messung bei veränderter Apertur des Schallempfängers) ausgeschlossen werden konnte. Die direkten Wechselwirkungen äußern sich nach Angabe der Autoren [20] in der Form zweier Mechanismen. Einerseits wird aufgrund von Schatteneffekten im Nahfeld eines Partikels die Extinktionswirkung anderer Partikel beeinflusst, wenn diese regelmäßig angeordnet sind. Dieses Phänomen könnte die Menge der auf den Empfänger auftreffenden Energie beeinflussen. Andererseits wird angenommen, dass aufgrund der Ordnung ein „winkelabhängiger“ Interferenzeffekt auftreten kann, der jedoch die Gesamtmenge der Strahlungsenergie nicht verändert. Die Untergrenze für den Konzentrationsbereich, in dem direkte Wechselwirkungen auftreten, beträgt $\phi = 0.05$ [20].

In Abhängigkeit von der Extinktionswirkung der verdünnten Suspension K_{Ext} in der Suspension können Korrekturfunktionen $F(\phi, K_{Ext})$ zur Anpassung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Glg. 2.35) formuliert werden:

$$E = F(\phi, K_{Ext}) \cdot E_{LB} \quad (2.62)$$

$$F(\phi, K_{ext}) = \begin{cases} \frac{-\ln(1-P \cdot \phi)}{P \cdot \phi} & \text{wenn } 1 \leq K_{ext} \leq 2 \\ \frac{-\ln(1-K_{ext} \cdot P \cdot \phi)}{K_{ext} \cdot P \cdot \phi} & \text{wenn } K_{ext} \leq 1. \end{cases} \quad (2.63)$$

P ist ein die Suspensionsstruktur beschreibender Faktor. Der erste Fall kann für nicht durchlässige Partikel, der zweite Fall beinhaltet das Kurzwellenregime, sowie Partikel, deren Schalldurchlässigkeit ähnlich der des umgebenden Mediums ist [20]. Eine Herleitung der Beziehungen ist in Anhang A ausformuliert.

Für Volumenkonzentrationen $\phi < 0.1$ verläuft $F(\phi, K_{ext})$ nahezu linear. Experimentelle Ergebnisse [21] haben zur Bestätigung der Korrekturfunktion geführt, jedoch muss der stoffsystemabhängige Parameter P durch Regression bestimmt werden. In einer Untersuchung der Phasengeschwindigkeit des Schalls in Suspensionen [30] grobdispenser Partikel greifen Khatichikian, Riebel und Kräuter auf die Analogie der von Hay und Mercer entwickelten Ausdrücke der Extinktionskoeffizienten im Bereich der Lichtstreuung und für den Bereich der Schallausbreitung zurück, um eine Beziehung für den Verlauf der Schallgeschwindigkeit in der Suspension zu entwickeln.

2.6 Zusammenfassung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, sind in während der Entwicklungsgeschichte der Ultraschallspektroskopie mehrere Modelle zur Beschreibung der Ultraschalldämpfung durch Dispersionen entworfen worden. Diese unterscheiden sich primär hinsichtlich des Gültigkeitsbereichs, aber auch durch die getroffenen Annahmen und Ausgangspunkte der Modellentwicklung.

In dem in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Bereich grobdispenser Partikelfraktionen bestimmt die Schallstreuung die Ausbreitung des Schalls beim Durchgang durch Suspensionen. Bisher entwickelte analytische Modelle sind nur unzureichend geeignet, eine Auswertung der Dämpfungsspektren im Bereich streuender Partikel vorzunehmen. Die Streuungstheorie ist zwar in der Lage, die Schallstreuung zu berücksichtigen; ihre Anwendung erfordert jedoch die Kenntnis einer großen Anzahl von Messwerten und ist damit nicht praktikabel. Dieses Vorgehen ignoriert außerdem die Möglichkeiten, die darin liegen, dass die für die Schalldämpfung in grobdispersen Systemen als verantwortlich angesehenen Mechanismen außer von Partikelgröße und -form nur noch von dem Verhältnis der spezifischen Wellenwiderstände Z der beteiligten Phasen beeinflusst sind.

Qualitative Untersuchungen des Stoffeinflusses auf die Schalldämpfung haben einen Einfluss der Wellenwiderstände prinzipiell bestätigt. Außerdem kann der Schallausbreitung verwendete dimensionslose Wellenparameter ka zur normierten Beschreibung des Einflusses der Partikelgröße verwendet werden. Damit stehen zwei Parameter zur Verfügung, die zur Entwicklung von empirischen bzw. halbempirischen Funktionen auf der Basis in der Optik existierender Näherungsfunktionen der Extinktion durch Schallstreuung verwendet werden können.

KAPITEL 3

SCHALLSPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN DES STOFFEINFLUSSES

3.1 Hintergrund

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten theoretischen Überlegungen zur Modellierung des Dämpfungsverhaltens müssen durch praktische Untersuchungen an systematisch ausgewählten Stoffsystemen verifiziert werden.

Zum einen sollten Daten gewonnen werden, um eine Parametrierung der entwickelten funktionellen Beziehungen vornehmen können, andererseits sollte der Funktionsansatz mithilfe unabhängig bestimmter Messdaten überprüft werden. In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Durchführung entsprechender Versuche dargestellt.

Wie im vorigen Kapitel dargestellt, besteht im interessierenden Partikelgrößenbereich eine Abhängigkeit der Dämpfungswirkung der Suspension von den bestimmenden akustischen Stoffeigenschaften. Analog der Optik lässt sich die Dämpfung des Schalls durch ein einzelnes Partikel in einer Suspension in Form einer akustische Extinktionsfunktion K_{Ext} als Funktion eines dimensionslosen Parameters ka darstellen, der aus der auf die Wellenlänge bezogenen räumlichen Abmessung x der Partikelfraktion gebildet wird.

Zur Bestimmung der Stoffabhängigkeit der Extinktionsfunktion über den gewünschten ka -Bereich müssen Messungen an verschiedenen Stoffsystemen für mehrere Partikelgrößen durchgeführt werden. Zur Beurteilung und Modellierung des Konzentrationseinflusses auf die Extinktionsfunktion müssen die Partikelsysteme in mehreren Konzentrationsstufen untersucht werden.

Ausgehend von dem zur Verfügung stehenden Messgerät ergeben sich Messbereich und Stoffauswahl sowie die Anforderungen an die Probenpräparation.

3.2 Aufbau und Funktionsweise des Ultraschall-Spektrometers DT 1200

Das für die Ultraschallmessungen verwendete Spektrometer wird von der Firma Dispersion Technologies gefertigt. Der zentrale Bestandteil des Gerätes ist eine zylindrische Messzelle aus PTFE, die im Bodenbereich einen Magnet-Rührer hält. Im mittleren Drittel dieser Messkammer befinden sich der Ultraschall-Sender (auf der einen Seite der Zelle) und auf der gegenüberliegenden Wand der Empfänger für das Ultraschallsignal. Ein Präzisionsmotor bewirkt die Einstellung gewünschter Abstände (Laufstrecken des Schalls) zwischen Sender und Empfänger (vgl. Abb. 3.1).

Ein Temperaturfühler im unteren Segment der Messzelle kann zur Erfassung der Suspensionstemperatur genutzt werden. In diesem Bereich befinden sich zusätzlich Sender und Empfänger zur Messung des Kolloidal-Vibrationspotenzials (CVP). Außerdem kann ein pH-Sensor in der Messzelle betrieben werden. Über Schlauchanschlüsse oberhalb und unterhalb des Sensorbereichs kann die Messzelle befüllt, entleert und gereinigt werden. Es ist darüber hinaus möglich, die Zelle über diese Anschlussstutzen in einem *on-line*-Messaufbau zu betreiben.

Die Umwandlung der Messsignale in normierte elektrische Größen wird vom Sensor und einer angeschlossenen Datenerfassungs-Schnittstelle (DAQ-Karte) übernommen. Die Auswertung der Signale erfolgt durch eine Mess-Software, die auch die Ansteuerung des Frequenzgebers und Motorstellaufgaben übernimmt. Über diese Software können die gewünschte Schrittweite des Motors und das Frequenzspektrum ausgewählt werden. Der Frequenzbereich des Sensors wird vom Hersteller mit 3 MHz bis 100 MHz ange-

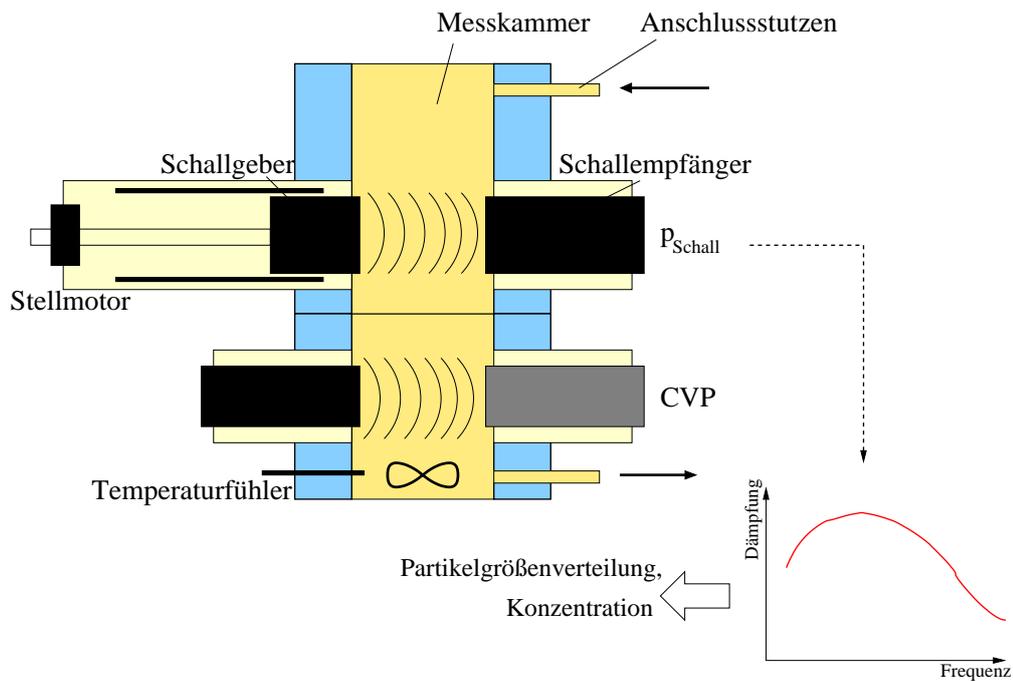


Abbildung 3.1. Skizze des Aufbaus und des Messprinzips des Ultraschallspektrometers DT 1200

geben.

Für jede Kombination von Schall-Laufstrecke und Frequenz werden Wiederholungsmessungen durchgeführt, deren Anzahl sich nach der Variabilität der gemessenen Dämpfungsspektren richtet. Die Software bewertet die Qualität des gemessenen Signals anhand statistischer Parameter und führt bei Bedarf Wiederholungsmessungen durch. Damit können zufällige Schwankungen des Messsignals kompensiert werden. Die Ermittlung des Dämpfungsspektrums als Funktion des Dämpfungskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Messfrequenz erfolgt über Bildung des Mittelwerts über die Einzelmessungen bei allen eingestellten Spaltöffnungen.

Die Ergebnisse der Messung können in Form eines Schalldämpfungsspektrums ausgewertet werden, oder - falls Kalibrierungs- und Stoffwerte für das zu untersuchende Stoffsystem vorliegen - zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung herangezogen werden.

Alle erfassten Messdaten der Ultraschalldämpfung, sowie der ermittelte zufällige Messfehler werden in einer Datenbank (Microsoft Access) archiviert. Auf der Basis von Abfragen können die Messwerte extrahiert und weiterverarbeitet werden. Stoffwerte der zu untersuchenden dispersen und kontinuierlichen Phasen müssen zur Auswertung der Partikelgrößenverteilung in der Datenbank eingetragen sein. Eine grafische Darstellung der Dämpfungsspektren oder Partikelgrößenverteilungen kann mit einem beigefügten Programm-Modul erzeugt werden.

Eine Messung der Partikelgrößenverteilung mit dem DT 1200 Ultraschall-Spektrometer muss über die Kalibrierung des Messgerätes auf die intrinsische Absorption der reinen kontinuierlichen Phase gestartet werden. Das Gerät korreliert das gemessene Kalibrierungsspektrum mit einem empirischen Ansatz zur Beschreibung der Schalldämpfung in den meisten flüssigen Stoffen:

$$\alpha(f) = k_{\alpha} \cdot f^2 \quad (3.1)$$

Der in der Auswertungssoftware implementierte Algorithmus benutzt die Werte der Kalibrierung zur Signalanalyse - durch einen Vergleich der intrinsischen Absorption des Fluids mit der bei Anwesenheit eines

Partikelsystems gemessenen Dämpfungsspektren wird die Auswertbarkeit des Signals, in Form des Verhältnisses des Signals zum Hintergrundrauschen, beurteilt.

3.3 Auswahl der Stoffsysteme

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, besteht im Übergangsbereich der Ultraschallspektroskopie eine Korrelation zwischen dem Transmissionsgrad bzw. dem Verhältnis der Wellenwiderstände einer Suspension und dem Verlauf der Extinktionsfunktion. Um die zugrunde liegende Repräsentation des stofflichen Einflusses festzustellen, sollten im Rahmen der Arbeit Messungen an ausgewählten Stoffsystemen durchgeführt werden.

Die akustischen Eigenschaften einiger Feststoffe sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Eine analoge Darstellung der Eigenschaften verschiedener Flüssigkeiten ist in Tabelle 3.2 enthalten. Zur Durchführung der Messungen wurden Stoffsysteme ausgewählt, die sich hinsichtlich der Verhältnisse der Schallimpedanzen signifikant unterscheiden. Neben diesen für das Ziel der Untersuchung wichtigen Eigenschaften der Stoffsysteme wurde auch auf die Handhabbarkeit, chemische und physikalische Beständigkeit und arbeitsschutzmäßige Unbedenklichkeit Wert gelegt. Anhand dieser Merkmale wurden für die nachfolgenden Untersuchungen neben einer Glaskugelfraktion (Potters-Ballotini SPHERIGLASS, [31]) ein metallischer Feststoff (Stahl 42CrMo4) ausgewählt. Stahl besitzt im Vergleich zur Glas einen signifikant höheren Realanteil der Schallimpedanz, der auf eine stärkere Streuwirkung hindeutet. Auch die Imaginäranteile unterscheiden sich.

Das Glaskugelsystem kann als Referenzsystem betrachtet werden, da seine Eigenschaften aufgrund langjähriger Erfahrung gut bekannt sind. Die sphärischen Stahlpartikel wurden von der Fa. Nanoval GmbH & Co. KG bezogen. Diese Partikel werden durch Verdüsung der Metall-Schmelze unter Zuhilfenahme eines Inertgases hergestellt [32].

Da neben den Stoffeigenschaften auch Partikelform und Oberflächenbeschaffenheit Einfluss auf die Schallstreuung haben, müssen diese Merkmale zunächst weitestgehend ausgeschlossen werden, wenn zunächst der Zusammenhang mit den Stoffeigenschaften quantifiziert werden soll. Zu diesem Zweck wurden Fraktionen annähernd sphärischer Partikel ausgewählt. Zusätzlich wurde die Tatsache berücksichtigt, dass sich die aus unterschiedlichen Materialien bestehenden und mit unterschiedlichen Herstellungsprozessen produzierten Partikel in Form und Oberflächeneigenschaften unterscheiden können. Damit ist auch der Einfluss dieser Größen auf die Schalldämpfung verschiedener Stoffsysteme unterschiedlich. Um diesen Effekt zu eliminieren wurde zur Durchführung der Messungen vorrangig die fluide Phase variiert und dieselben Partikelfraktionen verwendet.

Bei der Auswahl der kontinuierlichen Phase stand im Vordergrund, dass die gewählten Stoffe eine möglichst niedrige intrinsischen Absorptivität α aufweisen, damit auch bei niedrigen Konzentrationen eine klare Unterscheidung der Schalldämpfung durch die Partikel von der des Fluids gewährleistet ist. Die ausgewählten Stoffe sollten sich zudem wiederum hinsichtlich ihres Wellenwiderstandes unterscheiden, um so den Einfluss der akustischen Eigenschaften untersuchen zu können. In den Auswerterroutinen des akustischen Spektrometers DT-1200 wird eine quadratische Abhängigkeit der intrinsischen Absorptivität der kontinuierlichen Phase von der Messfrequenz vorausgesetzt. Daher sollten auch die gewählten Stoffe näherungsweise dieses Verhalten aufweisen. Im Ergebnis dieser Überlegungen wurden Ethanol, Wasser und eine wässrige Salzlösung zur Untersuchung ausgewählt.

Das zur Messung verwendete Wasser wurde aus der Destillieranlage des Zentrums für Partikeltechnik/Granulometrie an der TU Dresden gewonnen. Die Salzlösung wurde mit destilliertem Wasser aus derselben Quelle und festem NaCl (Hersteller: Fluka, NaCl p.A.) eingewogen und mithilfe einer Thermowaage (s. Abschnitt 3.4) hinsichtlich der gewünschten Konzentration überprüft. Die zur Bestimmung der Schalldämpfung in den Ethanol-Suspensionen ausgewählte Menge des Fluids wurde aus der Destillieranlage der

TU Dresden bezogen (Ethanol, vergällt). Weil die Stoffwerte der verwendeten Ethanol-Menge, insbesondere die Dichte, stark von den tabellierten Werten abweichen, wurden diese Werte selbst bestimmt.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Bearbeitungszeit konnten nicht alle Kombinationen von Partikelsystemen und fluiden Phasen vermessen werden. Hauptaugenmerk wurde deshalb auf die Untersuchung der Glaskugelfraktion in allen gewählten Flüssigkeiten gelegt. Die Stahlkugelfraktion wurde in destilliertem Wasser untersucht. Die sich aus den Stoffkombinationen ergebenden relativen Wellenwiderstände m_Z sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Die Analyse von m_Z für die ausgewählten Stoffsysteme zeigen eine Dominanz des refraktiven Anteils dieses Koeffizienten. Dämpfungsanteile (imaginärer Bestandteil) sind sehr gering gegenüber dem realen Anteil. Der Realanteil ist oft deutlich größer als 1. Dies ist ein Hinweis auf ein grundlegend anderes Streuverhalten von Partikeln im Übergangsbereich der Ultraschallspektroskopie gegenüber dem Streuverhalten von Partikeln in sichtbarem Licht. In der Optik treten meist geringere refraktive Anteile auf ($\text{Re}(m) \approx 1$), die absorptiven Anteile befinden sich nahe 0 (Glas), oder im Größenbereich des refraktiven Anteils (Metalle und andere optisch undurchlässige Stoffe).

Für die Kombination Stahl-Wasser wurde bei 10MHz ein positiver absorptiver Anteil bestimmt. Dies deutet auf ein geringe intrinsische Absorptivität des Stahls hin. Das System Stahl-Wasser besitzt zudem den höchsten refraktiven Anteil von m_Z .

Die Verhältnisse der spezifischen Wellenwiderstände der Glasfraktionen in Wasser und NaCl-Lösung sind sehr ähnlich, und lassen auf ähnliche Schalldämpfungseigenschaften schließen.

Tabelle 3.1. Akustische Eigenschaften ausgewählter Feststoffe bei $t = 25^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck.

Stoff	c [m/s]	ρ [g/cm ³]	α bei $f = 10\text{MHz}$ [m ⁻¹]	α/f^2 ^d [10 ⁻⁴ MHz ⁻² cm ⁻¹]	Z_p bei $f = 10\text{MHz}$ ^g [Pa·s/m]
Kalk-Soda-Glas 2000 CP u. 1922 CP	5239 ^a	2.51 ^a	2	2	$1.32 \cdot 10^7 - i \cdot 0.25 \cdot 10^4$
Stahl 42CrMo4	5960 ^b	7.4 ^c	4.94	4.94	$4.41 \cdot 10^7 - i \cdot 2.07 \cdot 10^4$
Aluminium	6374	2.7	0.4	0.4	$1.72 \cdot 10^7 - i \cdot 0.69 \cdot 10^4$
PVC	2330	2.2	3.5	3.5	$0.31 \cdot 10^7 - i \cdot 0.41 \cdot 10^4$
Polyethylen (<i>low density</i>)	2100	0.92	100.0	100.0	$0.19 \cdot 10^7 - i \cdot 6.46 \cdot 10^4$

Tabelle 3.2. Akustische Eigenschaften ausgewählter Flüssigkeiten bei $t = 25^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck.

Stoff	c [m/s]	ρ [g/cm ³]	α/f^2 [10 ⁴ Mhz ⁻² cm ⁻¹]	α bei $f = 10\text{MHz}$ ^e [m ⁻¹]	Z_p bei $f = 10\text{MHz}$ ^g [Pa·s/m]
Wasser (destilliert)	1483	0.997 ^f	2.50	2.5	$0.15 \cdot 10^7 - i \cdot 73.5$
Ethanol	1145	0.790	9.0	9.0	$0.09 \cdot 10^7 - i \cdot 153$
wässrige NaCl-Lösung (20Ma%)	1676 ^f	1.145 ^f	1.79	1.79	$0.19 \cdot 10^7 - i \cdot 9.18$
Pentane	1031	0.63	6.3	6.3	$0.06 \cdot 10^7 - i \cdot 67.1$

Quelle: [33], falls nicht anders angegeben

^a[31]

^bfür gehärteten Stahl

^c[34]

^dberechnet aus α unter der Annahme, dass eine quadratische Abhängigkeit zwischen α und f besteht

^eberechnet aus α/f^2 unter Annahme einer quadratischen Abhängigkeit zwischen α und f

^feigene Messung

^gnach Glg. 2.48

Tabelle 3.3. Verhältnis der Schallimpedanzen m für die vermessenen Stoffsysteme bei $f = 10\text{ MHz}$

Stoffsystem	$m_Z = Z_P/Z_F$
Glas/Ethanol	$14.12 - i \cdot 2.89 \cdot 10^{-5}$
Glas/Wasser	$8.78 - i \cdot 1.03 \cdot 10^{-3}$
Glas/NaCl-Lösung	$6.84 - i \cdot 8.14 \cdot 10^{-4}$
Stahl/Wasser	$29.46 + i \cdot 9.00 \cdot 10^{-5}$

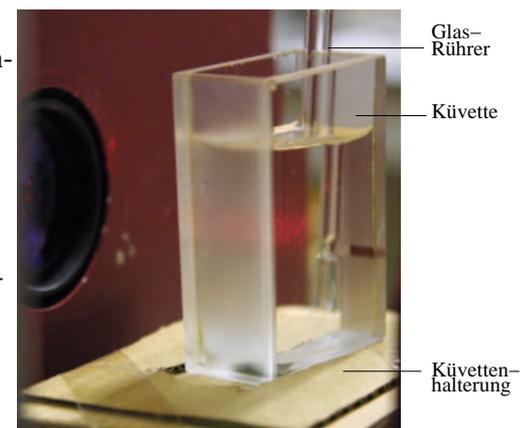
3.4 Weitere verwendete Geräte und Materialien

Partikelfractionen wurde aus den zur Verfügung stehenden Chargen der ausgewählten Stoffsysteme mithilfe einer Kombination aus Zick-Zack-Sichter (Alpine MultiPlex-Kanalrad-Sichter 100 MZR) und Siebkaskade (Siebe: Retsch Stahlgewebe-Analysesiebe nach DIN ISO 3310/1, Siebmaschine: HAVER EML 200 Digital) gewonnen.

Zur Kontrolle der Partikelgrößenverteilungen aller Partikelfractionen wurde das Laserbeugungsspektrometer (Sympatec HELOS) eingesetzt. Das HELOS (Helium-Neon-Laser) ist prädestiniert für eine schnelle *offline*-Messung von Partikelgrößenverteilungen. Die Auswertung der Laserbeugungsspektren konnte in allen Messungen mit dem HRLD-Modus durchgeführt werden. Alle Partikel bis zu einer Größe von $x = 80\ \mu\text{m}$ wurden mit einer Linsenbrennweite von 100 mm vermessen. Die größeren Partikelfractionen (Potters-Ballotini 1922CP) mussten bei einer Brennweite von 200 mm bestimmt werden. Sofern möglich, wurde während der Messungen auf das Dispergiersystem Suspensionszelle (CLCELL) zurückgegriffen. In diesem System wird die zu vermessende Suspension aus einer Ultraschallwanne mit Rührereinsatz nach dem Einfüllen einer Probe durch das Gerät gepumpt.

Allerdings konnte aufgrund des hohen spezifischen Gewichts der Stahlkugeln Sedimentation in der Ultraschallwanne der Suspensionszelle selbst bei erhöhter Rührerleistung und Ultraschalldauer nicht vermieden werden. Auch Sedimentation und Haftung der Stahlpartikel an den Schlauchwänden beeinflussten das Messergebnis signifikant.

Die trockene Vermessung der Stahlkugel-Fractionen konnte mithilfe des Dispergiersystems RODOS reproduzierbar durchgeführt werden. Um die dem Anwendungsfall der Ultraschallspektroskopie besser entsprechende Vermessung in der Suspension durchführen zu können, war ein höherer Aufwand erforderlich. Zur Partikelgrößenbestimmung der Stahlpartikel und grober Glaspartikel konnten mit der Verwendung der Standardküvette reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Es musste jedoch auf die bei diesem System übliche Dispergierung mithilfe des Magnetrührers verzichtet werden, weil die verwendeten Stahlpartikel vom Magnetfeld des Rührers in der Küvettenhalterung beeinflusst wurden. Eine modifizierte Küvettenhalterung, gefertigt aus Holz, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Homogenisierung in der Küvette wurde mithilfe eines außerhalb des Laserstrahls positionierten Glas-Rührers erreicht. Zusätzlich wurde die Messzeit auf 4 s heruntersetzt, um den Einfluss des Absinkens grober Partikel zu minimieren. Mit dieser Vorgehensweise wurden sehr gut reproduzierbare Partikelgrößenverteilungen erzielt, die zudem denen mit dem Dispergiersystem RODOS gewonnenen Ergebnissen entsprachen.

**Abbildung 3.2.** Küvettenhalterung beim Einsatz im Laserbeugungsspektrometer

Die Messparameter bei den HELOS-Messungen wurden den zu vermessenden Stoffsystemen angepasst

und sind zusammen mit den jeweiligen Untersuchungen und deren Ergebnissen aufgelistet.

Partikelform und Oberflächenbeschaffenheit wurden außerdem mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) überprüft. Das verwendete Gerät der Firma Zeiss, DSM 982, ermöglicht eine 10- bis 700 000-fache Vergrößerung und ist damit sowohl für die Untersuchung von Makro- als auch von Mikrostrukturen geeignet. Die bildanalytische Auswertung führte zu Erkenntnissen über die Beschaffenheit der Partikel.

Zur Konzentrationsmessung der Suspensionen kam eine Thermowaage (Mettler Toledo HG53 Halogen Moisture Analyzer) zur Anwendung. Das Messprinzip des Geräts beruht auf der Verdunstung der flüssigen Anteile der Suspension bei einer einstellbaren Temperatur. Ein Probenvolumen von maximal 2 ml wird dazu auf ein in der Waagschale befindliches getrocknetes Proben-Vlies (Glasfaser) aufgebracht. Direkt im Anschluss wird die Ausgangsmasse der Probe bestimmt und die Temperaturerhöhung ausgelöst. Danach wird die Masse des Trocknungs-Rückstands kontinuierlich gemessen, bis sich der resultierende Konzentrationswert während einer einstellbaren Zeitdauer nicht mehr ändert.

Dichtewerte von Fluiden wurden mithilfe eines auf der Basis der Schwingkörpermethode arbeitenden Messgeräts (Mettler Toledo DE40) bestimmt. Das in diesem Gerät implementierte Messprinzip wertet die Änderung der Schwingungsdauer einer U-förmigen flüssigkeitsgefüllten Kapillare im Vergleich zur Schwingungsdauer der mit einer Referenzflüssigkeit (Wasser) gefüllten Kapillare in Abhängigkeit von der Temperatur aus.

3.5 Vorbereitung und Charakterisierung der Stoffsysteme

3.5.1 Fraktionierung und Größenbestimmung

Die zur Analyse im Ultraschallspektrometer ausgewählten Stoffsysteme sollen im Übergangsbereich der Ultraschallspektroskopie vermessen werden. Dies entspricht einem Messbereich von $0.1 < ka < 10$. Der zu vermessende Frequenzbereich ist durch das Gerät fest vorgegeben, deshalb muss die Variation bezüglich ka über die Wahl entsprechender Partikelgrößen erfolgen. Zudem soll ein relativ breiter ka -Bereich abgedeckt werden, so dass mehrere Partikelgrößen zur Bestimmung des Dämpfungsverhaltens ausgewählt werden müssen. Auf der Basis von Vorversuchen mit den Stoffsystemen wurde ermittelt, dass der Partikelgrößenbereich von ca. $x = 10 \mu\text{m}$ bis $x = 200 \mu\text{m}$ zu untersuchen ist.

Die ausgewählten Feststoffe lagen in mehreren relativ breit verteilten Chargen in der Größenordnung von $x = 10 \mu\text{m}$ bis $x = 70 \mu\text{m}$ vor. Aus diesen Ausgangsproben wurden für die nachfolgenden Messungen mehrere eng verteilte Fraktionen gewonnen. Je nach Stoff wurde eine optimale Strategie zur Gewinnung der gewünschten Fraktionen entwickelt. In allen Fällen kam eine Kombination aus Sichtung und Kaskadensiebung zum Einsatz. Die alleinige Verwendung des Zick-Zack-Sichters führte zu keinem verwertbaren Trennerfolg, da das Gerät besonders während der Fraktionierung des Stahlsystems nur Trennteilchengrößen zuließ, die kleiner als die gewünschte Partikelgröße waren (max. $10 \mu\text{m}$).

Potters-Ballotini Glaskugel sind in mehreren Fraktionen erhältlich. Die zur Verfügung stehende Charge 2000CP deckt den unteren Bereich bis ca. $100 \mu\text{m}$ ab, die Charge 1922CP konnte zur Gewinnung einer Fraktion mit $x_{50,3} \approx 190 \mu\text{m}$ verwendet werden.

Aus der Charge 2000CP wurde zunächst eine Abtrennung des vorhandenen Feinanteils durch Sichtung mit dem Zick-Zack-Sichter (Trenngrenze: $30 \mu\text{m}$, Drehzahl: 4200 min^{-1} , \dot{V} : $50.8 \text{ m}^3/\text{h}$) vorgenommen. Aus dem Feinanteil wurde in zwei weiteren Sichterdurchläufen eine Fraktion mit enger Verteilungsbreite und $x_{50,3} = 9.76 \mu\text{m}$ gewonnen. Nachfolgend wurde der Grobanteil der ersten Sichtung über die Siebkaskade weiter fraktioniert. Über Siebe mit der nominalen Maschenweite von 32, 40, 50 und $63 \mu\text{m}$ wurde in dieser Kaskade 10 Minuten der Grobanteil aus dem Sichtungsergebnis getrennt. Eine anschließende Luftstrahlsiebung der Siebrückstände diente der weiteren Entfernung der eventuell vorhandenen Feinanteile. Die entstandenen Fraktionen wurden mit Prüfsieben und der Laserbeugungsspektrometrie untersucht. In diesen

Untersuchungen wurde festgestellt, dass jede der Glaskugelfraktionen einen Anteil an feinen Partikeln im Bereich von $x_{50,3} = 2 \mu\text{m}$ (unterhalb der Trenngrenze von Sieb und Sichter) enthält, der auch durch wiederholte Trennversuche im Zick-Zack-Sichter nicht abgeschieden werden konnte. Dieser Anteil beträgt je nach mittlerer Partikelgröße der Fraktion bis zu 10 Ma%. Untersuchungen am Lichtmikroskop lassen darauf schließen, dass der Anteil aus Partikelbruchstücken bzw. Abrieb zusammengesetzt ist, der in gasförmiger Umgebung an der Oberfläche der größeren Partikel haftet, und somit Streueffekte (Mittelpunktstrahlen, Brechung) bei der Laserbeugungsspektrometrie als Ursache der Beobachtung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können.

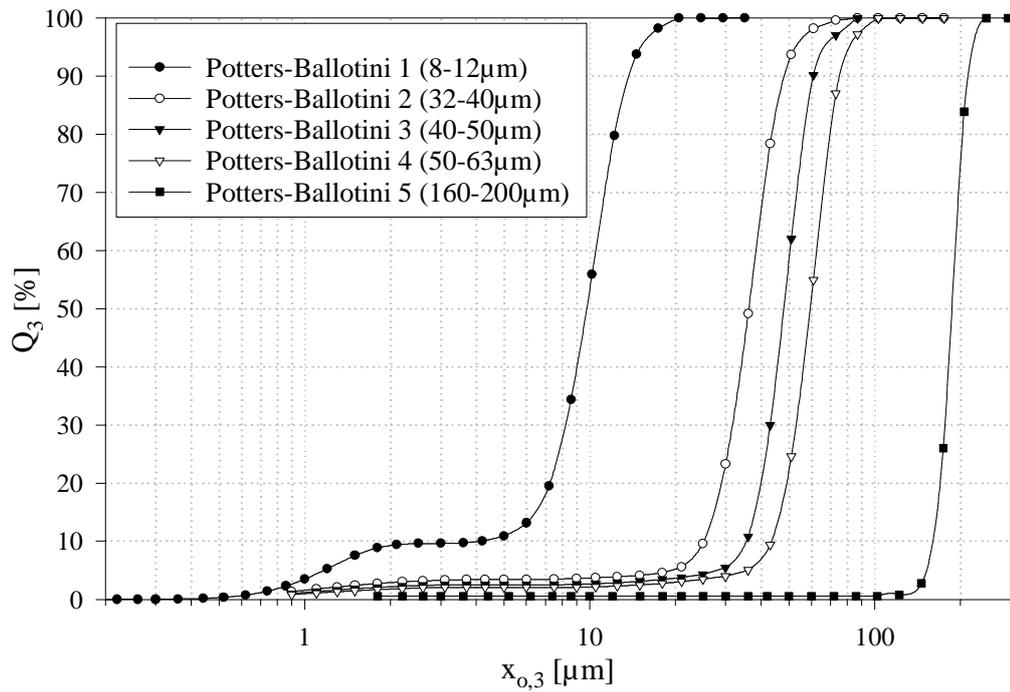
Tabelle 3.4 enthält die am Laserbeugungsspektrometer ermittelten Parameter der Partikelgrößenverteilungen, unter Zugrundelegung einer Anpassung an eine logarithmischen Normalverteilung. Detaillierte Partikelgrößenverteilungen sind in Anhang C.1 aufgelistet. In Abbildung 3.3 sind alle gewonnenen Fraktionen in Form von Summenfunktionen und Dichtefunktionen des dekadischen Logarithmus von x ($q_3^* = q_3 \cdot \ln(10) \cdot x$) dargestellt.

Tabelle 3.4. Parameter der Partikelgrößenverteilungen der gewonnenen Feststoff-Fraktionen

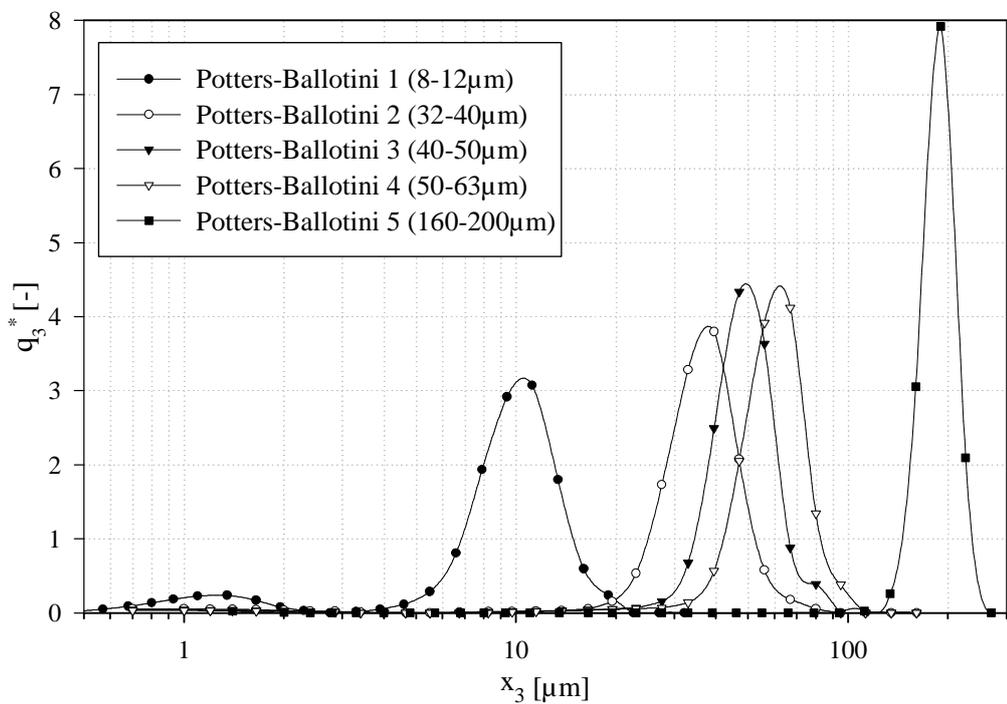
Stoffsystem	Fraktion	$x_{50,3}$ [μm]	$\sigma_{\ln} = \ln\left(\frac{x_{84,3}}{x_{50,3}}\right)$	Trenngrenzen Sichtung/Siebung
Glaskugeln	1	9.76	0.280	8 – 12 μm Sichtung
Potters-Ballotini	2	36.20	0.238	32 – 40 μm Siebung
	3	47.99	0.203	40 – 50 μm Siebung
	4	59.37	0.191	50 – 63 μm Siebung
	5	187.27	0.096	160 – 200 μm Siebung
	Stahl 42CrMo4	1	11.45	0.393
2		25.02	0.261	Sichtung > 20 μm , Siebung < 32 μm
3		38.6	0.149	32 – 40 μm Siebung
4		45.65	0.147	40 – 50 μm Siebung
5		57.60	0.169	50 – 63 μm Siebung

Der Chrom-Molybdän-Stahl lag in drei unterschiedlichen Chargen vor. Die Charge mit den kleinsten Partikelgrößen ($x_{50,3} = 13.9 \mu\text{m}$) wurde im Zick-Zack-Sichter in zwei Fraktionen aufgeteilt (Trennteilchengröße: 12 μm , Drehzahl: 5000 min^{-1} , Volumenstrom 52 m^3/h). Die gröbere der beiden Fraktionen wurde zur schallspektroskopischen Messung weiterverwendet. Bei den übrigen Chargen diente der Zick-Zack-Sichter nur der Abtrennung des Feinanteils (Drehzahl: 2500 min^{-1} , Volumenstrom 52 m^3/h). Im Anschluss wurde der Grobanteil über eine Siebkaskade (Probe mit $x_{50,3} = 27.9 \mu\text{m}$: Siebe mit Trenngrenzen bei 20, 40 und 63 μm , Probe mit $x_{50,3} = 44.9 \mu\text{m}$: Siebe mit Trenngrenzen bei 40 und 63 μm) für 10 Minuten fraktioniert und der Siebrückstand mittels Luftstrahlsiebung (15 Minuten) weiter behandelt. Aus den zu diesem Zeitpunkt bereits durchgeführten Schalldämpfungsmessungen mit den Glaskugeln wurde ersichtlich, dass diese Trenngrenzen (32, 40 und 63 μm) zu große Verteilungsbreiten bewirken. Daher wurden die gewonnenen Fraktionen (20-40 μm und 40-63 μm) nochmals über eine Siebung in insgesamt vier Anteile zerlegt, um den Glasfraktion entsprechende Verteilungen zu erhalten. Die so ermittelten Fraktionierungsergebnisse dieses Prozesses sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Details der am Laserbeugungsspektrometer bestimmten Partikelgrößenverteilungen sind in Anhang C.2 tabellarisch aufgelistet. Die Resultate der Messung mit der Standküvette wurden zur Auswertung der Dämpfungsspektren verwendet. Abbildung 3.4 enthält eine grafische Darstellung dieser Daten in Form von Summenverteilung und Dichteverteilung des dekadischen Logarithmus von x .

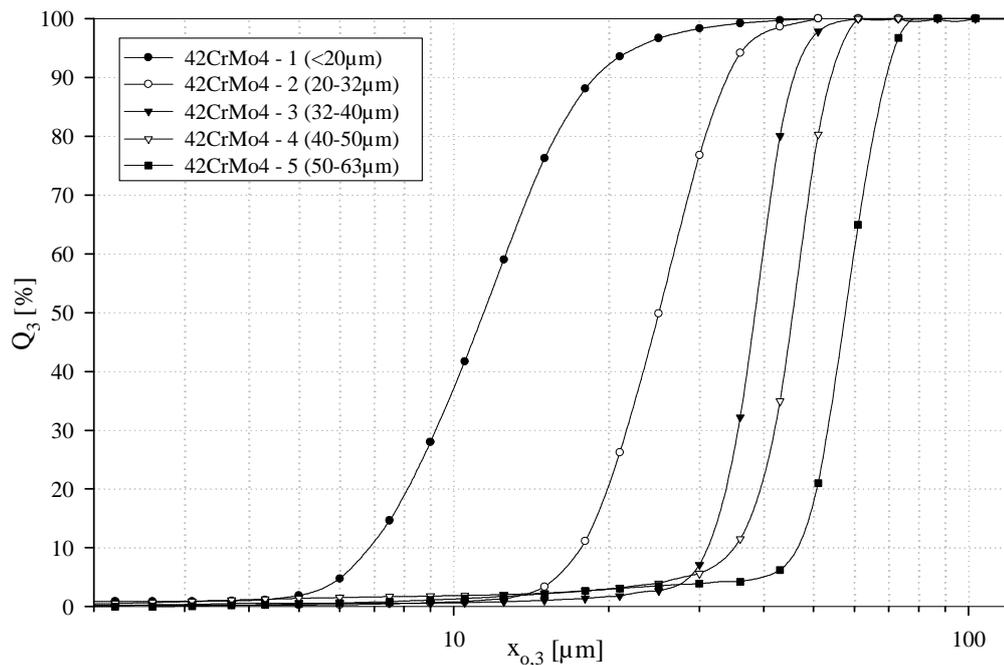
Auch die Stahlkugelfraktionen weisen einen Anteil Feingut auf, der nicht durch Behandlung mit dem



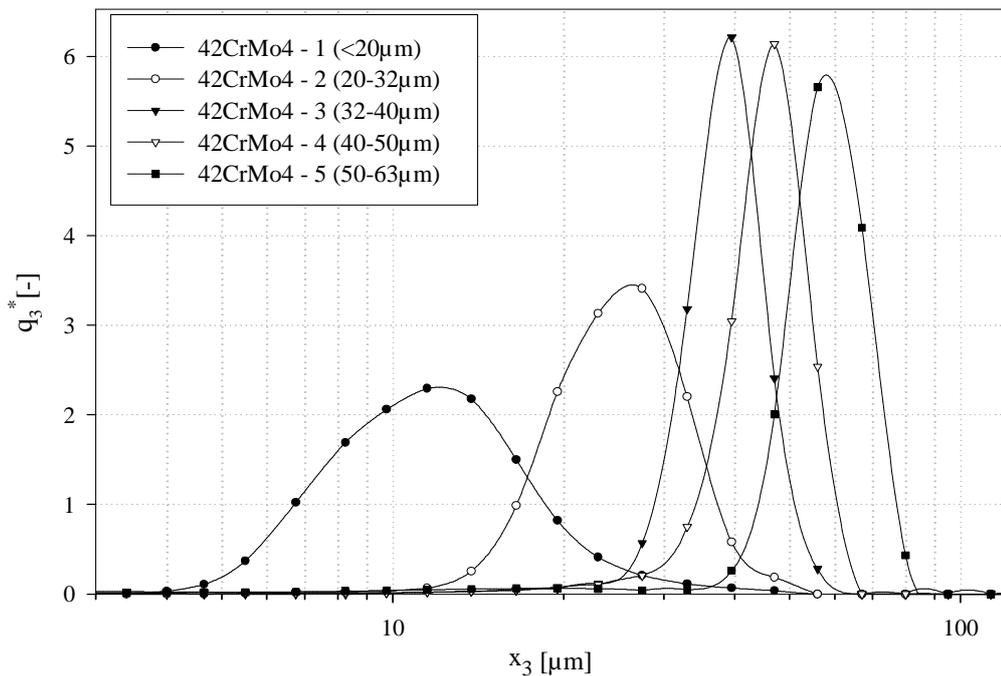
(a) Summenfunktion

(b) Dichtefunktion des dekadischen Logarithmus von x **Abbildung 3.3.** Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Glaskugel-Fractionen

Sichter abgetrennt werden konnte. Er ist mit einem Anteil $< 3 \text{ Vol\%}$ jedoch nicht signifikant.



(a) Summenfunktion



(b) Dichtefunktion des dekadischen Logarithmus von x

Abbildung 3.4. Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Stahlkugel-Fractionen

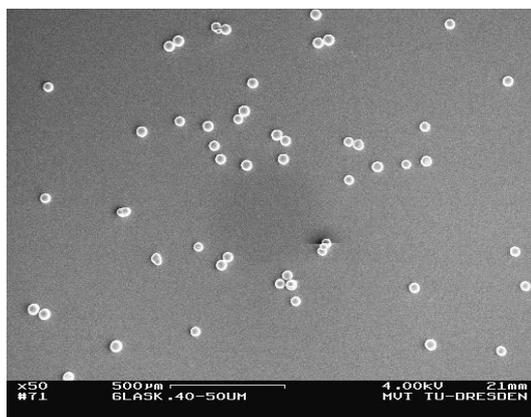
3.5.2 Untersuchungen der Fractionen am Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop

Um die Variationen der Partikelform und der Oberflächenbeschaffenheit beurteilen zu können, wurden die gewonnenen Fractionen einer Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop (REM) unterzogen. Zudem erlauben visuelle Beurteilungen der Partikelgrößen eine Aussage über die Verteilungsbreite der Fractionen.

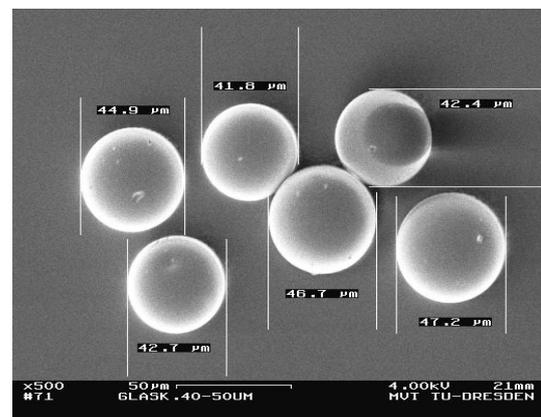
Die gröbere Glaskugelfraktion 5 wurden mithilfe des Lichtmikroskops charakterisiert.

In den in Abbildung 3.5 dargestellten REM-Aufnahmen der Glaskugel-Fraktion 3 ist die schmale Verteilungsbreite gut zu erkennen. Auch die Form der Partikel erweist sich als nahezu sphärisch. In der Detailaufnahme (Abb. 3.5b) ist ein Anteil an der Oberfläche der Primärpartikel haftender Bruchstücke zu erkennen. Die Rauigkeit der Partikel ist gleichmäßig. Im dargestellten Ausschnitt (Abb. 3.5b) der Partikelfraktion haben alle Partikel Durchmesser innerhalb des durch die Siebung vorgegebenen Größenintervalls. Dies lässt auf eine gutes Trennergebnis schließen, dessen Verteilungsbreite in der HELOS-Messung möglicherweise überbewertet wurde. Insgesamt entspricht die dargestellte Fraktion den Anforderungen an die Auswahl der Stoffsysteme. Ähnliche Ergebnisse wurde in den REM-Aufnahmen der anderen Glaskugelfraktionen festgestellt.

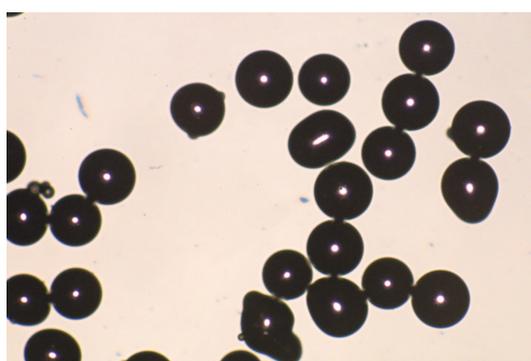
Die Lichtmikroskop-Aufnahme der Glaskugel-Fraktion 5 zeigt, dass in dieser Fraktion mit einem relativ hohen Anteil nicht sphärischer Partikel gerechnet werden muss. Die Verteilungsbreite hingegen ist ausreichend gering, und die Oberfläche dieser größten Glaspartikelfraktion weist keine am Lichtmikroskop unterscheidbaren Unregelmäßigkeiten auf. Auch der Anteil feiner Partikel ist geringer als in den restlichen Glaskugelproben.



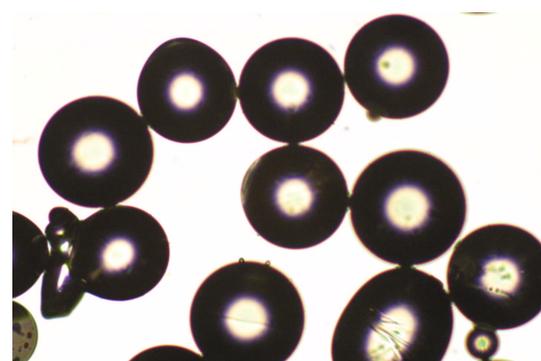
(a) REM-Aufnahme Fraktion 3 - Übersicht



(b) REM-Aufnahme Fraktion 3 - Detail



(c) Lichtmikroskop-Aufnahme Fraktion 5 - Übersicht



(d) Lichtmikroskop-Aufnahme Fraktion 5 - Detail

Abbildung 3.5. REM- und Lichtmikroskop-Aufnahme der Glaskugelfraktionen 3 und 5

In den REM-Aufnahmen der Stahlpartikel der Fraktionen 1, 3 und 4 (Abb. 3.6) weisen die meisten Partikel ebenfalls eine nahezu sphärische Form auf. Erkennbar sind allerdings auch Partikel, an denen Kugelsegmente haften (Abb. 3.6a), oder deren Oberfläche „Beulen“ aufweisen (3.6c), die beim Erstarren der

Metallschmelze nach dem Verdüsen angelagert worden sind. Die Oberfläche der Partikel ist nicht gleichmäßig rau - vorhandene Strukturen könnten ebenfalls durch den Erkaltpungsprozess geprägt sein.

Diese Abweichungen von der Idealform sind jedoch eher unbedeutend im Vergleich zu einer anderen Eigenschaft der Partikel: alle Fraktionen scheinen einen hohen Anteil Hohlkörper zu enthalten, deren Schale teils große Öffnungen aufweisen. In den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop war eine Zunahme des Anteils beschädigter Partikel mit Zunahme des Partikeldurchmessers erkennbar. In den Hohlräumen können kleinere Partikel eingelagert sein (Abb. 3.6d). Hohle Partikel weisen auch Eindellungen der Oberfläche auf (Abb. 3.6f).

Auch der Anteil von an der Oberfläche haftenden Bruchstücken erhöht sich mit steigender Partikelgröße (vgl. Abb. 3.6f). Der in den Abbildungen festgestellte Anteil an Hohlpartikeln und Öffnungen in deren Oberfläche erheblichen Einfluss auf die Schalldämpfungseigenschaften haben, weil die betrachteten Modelle von der Fortpflanzung des Schalls in Vollkugeln ausgehen. In Abhängigkeit von den akustischen Eigenschaften kann dies sowohl in einer Erhöhung als auch in einer Verringerung der Dämpfungsspektren resultieren. Ist der Transmissionsgrad des Stoffsystems gering bzw. der refraktive Anteil hoch, muss mit höherer Streuwirkung und dadurch mit einer höheren Dämpfungswirkung des Partikels gerechnet werden. Der Schall kann durch die veränderten Phasengrenzflächen stärker gestreut werden. Besitzt jedoch der Feststoff im Vergleich zum Fluid hohe absorptive Eigenschaften bei einem hohem Transmissionsgrad, kann die Dämpfung in einem Partikelsystem mit hohem Hohlkugelanteil niedriger ausfallen als in einem Partikelsystem mit Vollkugeln (unter der Voraussetzung, dass die Hohlpartikel in der Suspension überwiegend mit dem Fluid gefüllt sind und der Volumenanteil des Wassers dadurch zunimmt).

Mit dem gefundenen Ergebnis wird auch die Validität der zu Bestimmung der akustischen Eigenschaften ermittelten Stoffdaten in Frage gestellt. Die Feststoffdichte kann von der des Vollkugelsystems abweichen, wenn eine hohe Anzahl unbeschädigter, gasgefüllter Partikel existiert.

Die hier dargestellten REM-Aufnahmen wurden erst nach Abschluss der ultraschallspektroskopischen Messungen an allen Partikelfractionen erzeugt, so dass diese Messungen ungeachtet der diskutierten Effekte auch mit den Stahlkugeln ausgeführt wurden. Eine ausführliche Diskussion der Auswirkungen der mithilfe der REM-Aufnahmen festgestellten Partikeleigenschaften erfolgt in Abschnitt 3.8.4 zusammen mit der Beurteilung der gemessenen Extinktionsfunktionen.

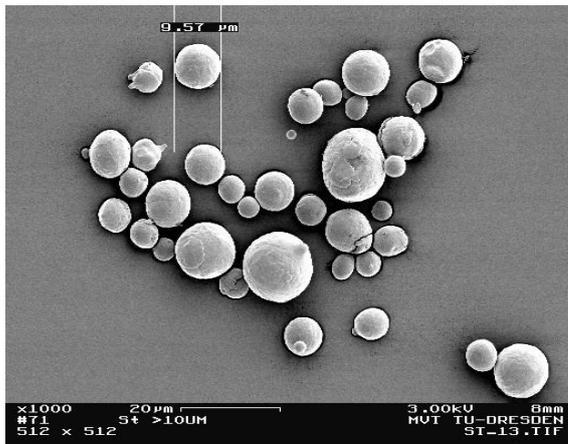
3.5.3 Dichtebestimmung

Zur Überprüfung einer eventuellen Abweichung der Partikel-Stoffeigenschaften aufgrund der nichtidealen Partikelform wurden Dichtemesswerte ausgewählter Fraktionen mithilfe eines Pyknometers bestimmt. Dazu wurde eine kleine Menge des Feststoffes in das definierte Volumen des Pyknometers eingewogen und mit Wasser aufgefüllt. Durch Wägung vor und nach dem Befüllen lässt sich der Dichtewert der Partikel ermitteln. Die in den Glas- und den Stahlfraktionen gemessenen Dichtewerte sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Die dargestellten Werte jeder Fraktion sind aus dem Mittel zweier Einzelmessungen bestimmt.

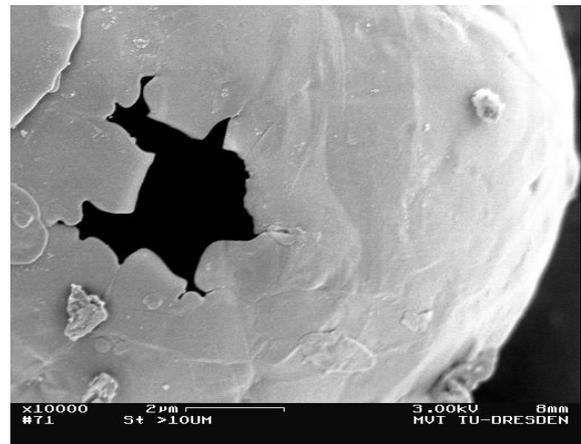
Tabelle 3.5. Dichtemesswerte ausgewählter Partikelfractionen

Glaskugel-Fraktion	Dichte [g/cm ³]	Stahlkugel-Fraktion	Dichte [g/cm ³]
1	2.50	1	7.47
3	2.51	3	7.445
5	2.56	5	7.665
Mittelwert	2.52		7.53

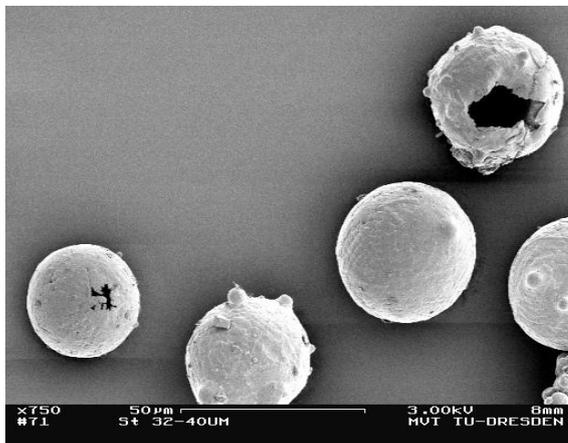
Sowohl die Dichtemesswerte der Glaspartikel als auch die Werte der Stahlkugeln stimmen mit den



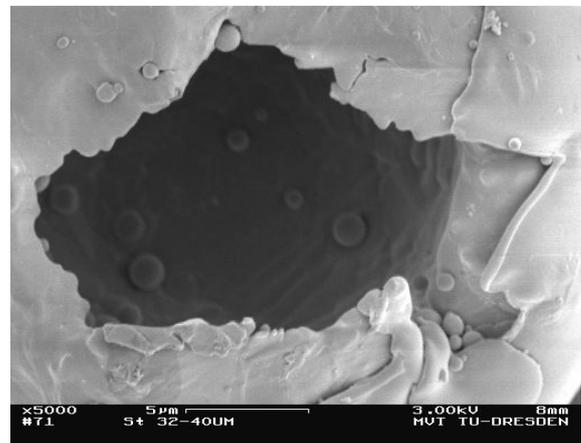
(a) Fraktion 1 - Übersicht



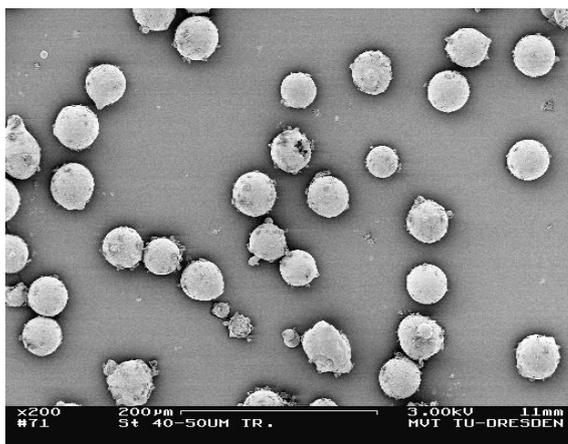
(b) Fraktion 1 - Detail



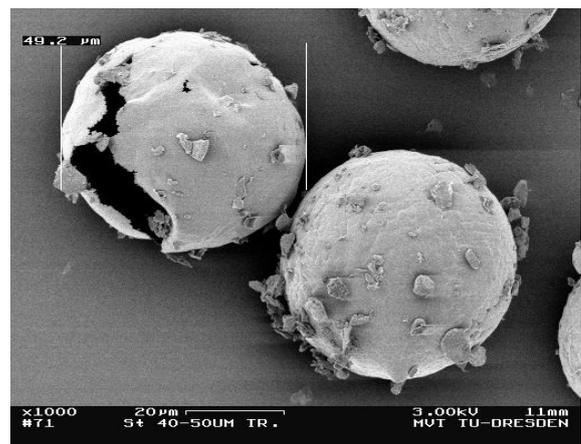
(c) Fraktion 3 - Übersicht



(d) Fraktion 3 - Detail



(e) Fraktion 4 - Übersicht



(f) Fraktion 4 - Detail

Abbildung 3.6. REM-Aufnahmen der Stahlpartikelfraktionen 1, 3 und 4

Angaben der jeweiligen Hersteller (2.51 bzw. 7.4 g/cm³) gut überein. Ebenso wenig ist eine systematische Änderungen der Dichte mit steigender Partikelgröße feststellbar. Die Schwankung der Einzelwerte ist in den Ergebnissen der Stahlkugelfraktion höher. Allerdings sind auch die Absolutwerte der Dichte höher, so dass eine annähernd gleiche relative Schwankungsbreite in beiden Stoffsystemen zu erwarten ist.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Stoffeigenschaften der Stahlpartikel nicht übermäßig von dem festgestellten Hohlpartikelanteil geprägt sind. Entweder sind die Hohlräume der Partikel in der Suspension mit Flüssigkeit gefüllt, oder der Hohlkugelanteil ist zu gering, um eine Dichteänderung zu bewirken.

3.6 Durchführung der schallspektroskopischen Messungen

3.6.1 Versuchsplanung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schalldämpfung im Übergangsbereich von den Stoffeigenschaften der beteiligten Phasen sollten die nach den im Abschnitt 3.5 beschriebenen Methoden gewonnenen Fraktionen in verschiedenen Konzentrationen und unter konstanten thermischen Bedingungen vermessen werden.

Gemäß dem Anwendungsbereich der Ultraschallspektroskopie sollten hochkonzentrierte Suspensionen vermessen werden. Es existieren jedoch Konzentrationsobergrenzen, die zum einen aus Problemen mit der Handhabung hochkonzentrierter Systeme resultieren, zum anderen die Auswertung der Ergebnisse betreffen. Sedimentation und daraus resultierende Verstopfung der Schläuche und Durchflüsse, sowie starke Konzentrationsgradienten innerhalb der Messkammer sind dem ersten Problemkreis zuzuordnen. Es musste bei der Durchführung darauf geachtet werden, diese Phänomene zu verhindern.

Bezüglich der Auswertung ist von Bedeutung, dass Dämpfungsspektren von Suspensionen eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration im Bereich bis $\phi = 0.1$ aufweisen können[3]. Es wurde versucht, die Konzentrationen in diesem Bereich zu variieren, da der stoffliche Einfluss im Vordergrund der Untersuchungen stand.

Im Vorfeld der Arbeit waren bereits alle Untersuchungen der Glaskugel-Fraktionen 1 bis 4 in Wasser durchgeführt worden. Alle Fraktionen dieses Systems wurden mit Massenkonzentrationen von $c_m = 0.025$, 0.05, 0.15 und 0.25 vermessen. Die Extinktionswirkung einer Suspension ist aber proportional zu den geometrischen Abmessungen der Partikel in der Suspension (c_A , bzw. ϕ für sphärische Partikel). Um die Extinktionen verschiedener Stoffkombinationen vergleichen zu können, müssen demnach diese Volumenkonzentrationen nachgestellt werden. Die eingestellten Massenkonzentrationen des Systems Glas-Wasser entsprechen Volumenkonzentrationen von $\phi = 1.01$, 2.05, 6.55 sowie 11.7 Vol-%. In den nachfolgenden Messungen der anderen Stoffkombinationen wurde daher versucht, dieselben Konzentrationswerte einzustellen. Tabelle 3.6 listet die entsprechenden Massenkonzentrationen der Systeme.

Die mit den schallspektroskopischen Messungen zu bestimmenden empirischen bzw. halbempirischen Funktionen der Extinktion bzw. Dämpfung in Abhängigkeit von Partikelgrößenverteilung und Stoffeigenschaften beruhen auf der Annahme, dass eine lineare Überlagerung der Dämpfungsanteile verschiedener Partikelfraktionen vorliegt. Ist diese Überlegung berechtigt, kann das Modell zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung herangezogen werden, weil dann empirische Funktionen (Schalldämpfung und Extinktion) genutzt werden können, um aus Dämpfungsspektren polydisperser Systeme Partikelgrößenverteilungen zu ermitteln. Der Auswertung der Schalldämpfungsspektren ist aber bislang zugrundegelegt, dass eine lineare Überlagerung der Dämpfung verschiedener Fraktionen existiert. Diese Annahme muss mithilfe von Messungen für den Übergangsbereich überprüft werden. Dieses Vorgehen erlaubt zudem Angaben zu Anwendungsgrenzen des gefundenen Modells, weil gegebenenfalls Abweichungen von der linearen Superposition der Dämpfungsspektren einzelner Fraktionen auch in realen Anwendungsfällen auftreten können. Dies ist bedeutsam für die Interpretierbarkeit der Dämpfungsspektren zur Partikelgrößenbestimmung.

Aus diesen Gründen wurde die Untersuchung einer Suspension mit mehreren gut unterscheidbaren Partikelgrößen durchgeführt. Die einfachste Manifestierung eines solchen Systems ist eine Suspension mit bimodaler Partikelgrößenverteilung. Diese Suspension wurde aus dem eingehend untersuchten System Glaskugel-Wasser hergestellt. Um möglichst gut voneinander unterscheidbare Modi der Suspension zu erhalten, wurde die Suspension aus 50 Ma-% der Fraktion 2 (32-40 μ m) und demselben Anteil der Fraktion 5 (160-200 μ m) zusammengestellt. Die resultierende Suspension wurde in den zwei unteren gewählten Konzentrationsstufen ($\phi_1 = 1.01$ Vol%, $\phi_2 = 2.06$ Vol%) vermessen, um die Ergebnisse mit denen der zugrunde liegenden monomodalen Suspension vergleichen zu können.

Tabelle 3.6. Massenkonzentrationen in den Experimenten zur Untersuchung des stofflichen Einflusses auf die Schalldämpfung

Volumenkonzentration ϕ [%]	Massenkonzentration c_m [%]			
	Glas-Wasser	Glas-Ethanol	Glas-wäss. NaCl-Lösung (20Ma%)	Stahl-Wasser
1.01	2.5	3.15	2.18	7.42
2.05	5	6.27	4.38	14.13
6.55	15	18.34	13.31	35.56
11.7	25	29.74	22.5	51.0

3.6.2 Versuchsdurchführung

3.6.2.1 Gewährleistung der optimalen Dispergierung und Homogenisierung der Stoffsysteme

Die in dieser Arbeit betrachteten Partikelfraktionen in den untersuchten Fluiden neigen besonders im Bereich der hohen Partikelgrößen zur Sedimentation. Dies kann die im Folgenden dargestellten Schalldämpfungsmechanismen nachteilig beeinflussen. Zum einen können Sedimentationseffekte die Konzentration im Bereich der Messzelle verändern. Es muss damit gerechnet werden, dass zufällige Konzentrationsschwankungen oder auch systematische Abweichungen auftreten können, wenn ein Teil des Feststoffes im Messkreislauf sedimentiert. Des weiteren ist es möglich, dass Sedimentationseffekte zur Abtrennung eines Teils der Fraktionen - insbesondere der gröberen Partikel - führen und somit die eingestellte Partikelgrößenverteilung beeinflussen. Dies wiederum kann in Fehlern bei der Auswertung der Dämpfungsspektren resultieren.

Um diese Fehlerquellen weitestgehend zu eliminieren, sollte eine optimale Homogenisierung der Suspensionen in der Messzelle des Ultraschallmessgeräts sichergestellt werden. Aus Erfahrungen mit Voruntersuchungen war bekannt, dass die Förderung der Suspension mithilfe einer Schlauchpumpe einen Beitrag zur Durchmischung leisten kann. Außerdem ist am Boden der Messzelle ein Magnetrührer angebracht. Diese Maßnahmen haben bei der Messung der Glaskugel-Fraktionen 1-4 (s. Tabelle 3.4) zufrieden stellende Homogenisierungseffekte bewirkt, im Bereich der groben Partikel (Fraktion 5) waren sie jedoch nicht ausreichend. Die Vermessung der Stahlpartikel konnte mit diesen Methoden zudem überhaupt nicht durchgeführt werden, weil aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften der Einsatz des Rührers unterbleiben musste. Versuche, einen mechanisch bewegten Rührer am Boden zu installieren verliefen erfolglos, da die Welle des Rührers entweder nicht ausreichend abgedichtet werden konnte oder das Wellen-Lager durch die Partikel der Suspension blockiert wurde.

Die Lösung des Homogenisierungsproblem wurde mit der Schaffung eines veränderten Durchströmungsverhaltens in der Messzelle gefunden: während im normalen Betrieb der Messzelle die Suspension über seitlich an der Messzelle angeordnete Schlauchanschluss-Stutzen durch die Zelle geführt werden muss, wurde zur Homogenisierung der Stahlkugelsuspensionen und der groben Glaspartikelsuspensionen durch eine Durchströmung der Zelle vom Boden aus nach oben erreicht. Dazu wurde ein trichterförmiger Pumpenanschlussstutzen konstruiert, der anstelle des Magnetrührers installiert wurde. Abbildung 3.7 zeigt

den Entwurf des Stutzen. Die Pumpe wurde mit 60% der maximalen Pumpenleistung durchgeführt. Dies entspricht im verwendeten Messaufbau einem Volumenstrom von $\dot{V} = 27.8 \text{ ml/s}$. Die Strömung ist an jeder Stelle des Kreislaufs turbulent.

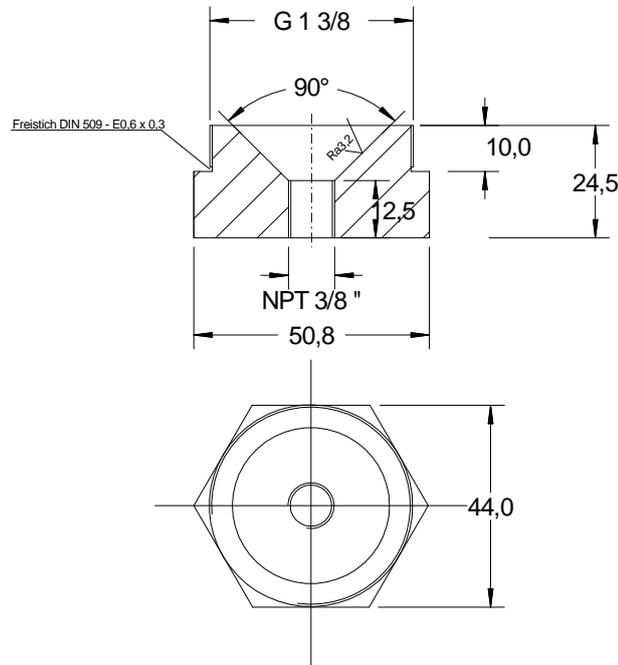


Abbildung 3.7. Entwurfszeichnung des Pumpenanschlusstutzen

3.6.2.2 Temperaturkonstanz

Während der Planung der Versuche wurde beobachtet, dass die Suspension in der Messzelle durch die Wärmeentwicklung des Magnetrührermotors um bis zu 10 K erwärmt werden kann. Zudem können auftretende Schwankungen der Umgebungstemperatur die Temperatur in der Messzelle beeinflussen. Die für die Auswertung der Dämpfungsspektren bedeutsamen Stoffwerte der Suspensionen, wie Dichte, Schallgeschwindigkeit und Viskosität, sind jedoch temperaturabhängige Größen. Auch die Schalldämpfung wird maßgeblich durch Temperaturschwankungen beeinflusst. Bei der Auswertung nicht berücksichtigte Schwankungen in diesen Werte stellen eine vermeidbare Fehlerquelle dar.

Um konstante Bedingungen während der Messungen gewährleisten zu können, muss deshalb die Temperatur in der Messzelle reguliert werden. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur durch eines rudimentären Doppelrohrwärmeübertrager eingestellt: Innerhalb eines Schlauchs (Innendurchmesser 1 cm) wurde ein Stahlrohr (Durchmesser 4 mm) montiert, das über ein Wasserbad-Thermostat (Medingen, Modell K30C) zum Zu- bzw. Abtransport der Wärmeenergie genutzt wurde. Im Mantelraum, d.h. außerhalb des Stahlrohres, wurde die Suspension im Gegenstrom gefördert. Die zur Verfügung stehende Wärmeübertragerfläche und Volumenströme können als ausreichend für den vorliegenden Zweck angesehen werden. Die Temperatur wurde während der schallspektroskopischen Messungen kontinuierlich mit einen Temperaturfühler in der Schraubabdeckung der Messkammer beobachtet und konnte mit $T = 25.0 \pm 0.01 \text{ °C}$ konstant gehalten

ten werden. Dies stellt eine erhebliche Verbesserung der Messwertqualität dar, weil so ein signifikanter Einfluss auf die Stoffwerte ausgeschlossen werden konnte.

Die vorgenommenen Anpassungen des Messgeräts an die Probleme der Homogenisierung und Temperaturregelung sind in Bild 3.8 dargestellt.

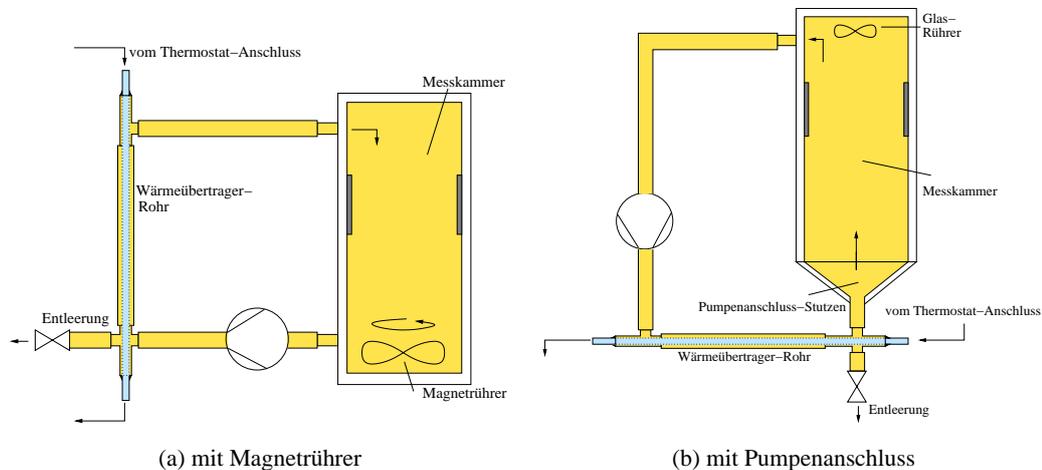


Abbildung 3.8. Prinzipskizze des Messaufbaus am Ultraschallspektrometer

3.6.2.3 Herstellung der Suspensionen

Zunächst wurde versucht, die Suspensionen in einem Becherglas unter Einsatz von Ultraschalldispersion und ständigem Rühren aus den eingewogenen Mengen des Feststoffes und dem entsprechenden Flüssigkeitsvolumen zu suspendieren. Es wurde jedoch nach dem Einfüllen der Suspension in die Messzelle beobachtet, dass trotz Einsatz des Magnetrührers bzw. erhöhtem Pumpendurchsatz Sedimentation in Bereichen mit verminderter Fließgeschwindigkeit (z.B. in Schlauchbiegungen und Anschlüssen) auftritt und somit die eingestellte Feststoffkonzentration reduziert werden kann. Darüber hinaus bewirkte das Umfüllen der Suspension Verluste, die je nach Größe sowie Dichteunterschied zwischen Feststoff und kontinuierlicher Phase mehr oder weniger stark auftraten. Die Konzentration in der Ultraschallmesszelle wurde über iterative Dosierung und Messung an den gewünschten Wert angepasst. Damit konnte sichergestellt werden, dass im Bereich des Ultraschallempfängers die Feststoffe in der vorgegebenen Konzentration vorliegen, obwohl der Feststoffanteil in anderen Teilen des Kreislaufs von diesem Wert abweichen kann. Dieses Vorgehen kann als essentiell zur Erlangung zuverlässiger Messwerte angesehen werden.

Das Ultraschallspektrometer erfordert eine Kalibrierung mit der verwendeten fluiden Phase vor Beginn der Konzentrationsmessungen. Dazu muss die Flüssigkeit bei bekannter Temperatur durch die Messzelle gefördert und das Dämpfungsspektrum gemessen werden. Nach der Durchführung der Kalibrierung wurde die zur Vermessung des niedrigsten Volumenanteils benötigte Menge des Feststoffes zudosiert und mittels Rührer und Pumpe dispergiert. Im Anschluss an die nachfolgende Bestimmung des Dämpfungsspektrums der Partikelfraktion bei der gewünschten Konzentration wurde die nächsthöhere Konzentrationsstufe auf dieselbe Weise gewählt: durch abwechselnde Feststoffdosierung und Messung der resultierenden Konzentration mithilfe der Thermowaage konnte der Wert mit einer Genauigkeit, die im Bereich des Auflösungsvermögens des Messgeräts ($\pm 0.1 \text{ Ma}\%$) liegt, bestimmt werden.

Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass Probenahme-Fehler bei der Herstellung von Suspensionen mit unterschiedlicher Konzentrationen derselben Feststofffraktion vermieden werden, weil alle Suspensionen auf derselben Ausgangsprobe beruhen.

Zur Untersuchung der bimodal verteilten Glaspartikelfraktion wurden zunächst die benötigten Mengen der Ausgangsfraktionen 2 und 5 in demselben Becherglas eingewogen (Präzision ± 0.001 g). Zuerst wurden 14.0 g der feineren Partikelfraktion in das Becherglas gegeben, und anschließend die Gesamtmasse des Feststoffes durch Zufügen der groben Fraktion auf 28.0 g erhöht. Das Material wurde mit einem Spatel weitestgehend homogenisiert. Die Herstellung der Suspensionen erfolgte analog zu der für die Vermessung der Ausgangsfraktionen beschriebenen Methode: Über iteratives Dosieren des Feststoffes in das mit dem Fluid gefüllte Ultraschallspektrometer und Kontrolle des Ergebnisses mit der Thermowaage wurde die Massenkonzentration dem gewünschten Messwert angepasst.

3.6.2.4 Bestimmung des Dispergierfortschritts

Der Einfluss von Agglomerationseffekten auf die Schalldämpfung eines Partikelkollektivs im betrachteten Übergangsbereich ist nicht vollständig geklärt [35]. Zur Beurteilung einer möglichen Beeinflussung der zu bestimmenden Dämpfungsspektren durch Agglomerate der Primärpartikel in den Fraktionen ist es erforderlich, den Grad der Dispergierung der Suspensionen bei veränderlichem Dispergierenergieeintrag zu ermitteln. Im betrachteten Partikelgrößenbereich $x > 10\mu\text{m}$ ist jedoch das Verhältnis der Haftkräfte zwischen den Partikeln zur Strömungskraft (Widerstandskraft) in der Suspension deutlich kleiner als in feineren Größenbereichen [36], so dass die Stabilität von Agglomeraten gering sein dürfte. Aus diesem Grund sind die Untersuchung des Dispergierfortschritts im Rahmen der Arbeit exemplarisch an zwei ausgewählten Fraktionen durchgeführt worden. Zur Beurteilung des Agglomerationszustandes der Glaskugelfraktionen wurde Fraktion 2 (32 – 40 μm) in der Salzlösung untersucht. Repräsentativ für das Verhalten der Stahlkugelfraktionen wurde die Ausgangs-Charge 2 mit dem vom Hersteller angegebenen $x_{50,3}$ -Wert von 27.9 μm hinsichtlich des Dispergierfortschritts analysiert.

Für jede der ausgewählten Fraktionen wurden die Partikelgrößenverteilungen der ausgewählten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der eingetragenen Dispergierenergie ermittelt. Mehrere Stufen des Dispergierfortschrittes wurden mithilfe der Rührdauer und durch unterschiedliche Ultraschall-Desintegrationsdauer im Ultraschallbad erreicht. Von der zu untersuchenden Fraktion wurde zunächst eine Masse von ca. 1 g in 50 ml des Fluids suspendiert und kurz aufgerührt. Anschließend wurden aus dieser Suspension mehrere Proben nach jeweils zunehmendem Dispergierenergieeintrag aus der Suspension entnommen (ca. 1 ml, Entnahme mit Pipette) und hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung am Laserbeugungsspektrometer HELOS untersucht.

Zur Vermessung der Glaskugelfraktionen wurde das HELOS-Dispergiersystem CLCELL eingesetzt. Bei der Verwendung dieser Suspensionszelle musste mit einem zusätzlichen Eintrag von Ultraschall gearbeitet werden, um Sedimentation der Partikel in der Zelle zu verhindern. Die Dauer des Ultraschalleintrags betrug 30 s.

In den Messungen des Dispergierfortschritts der Stahlkugelfraktionen ergab die Messung mit der Standküvette die beste Strategie zur Gewinnung von Partikelgrößenverteilungen. Auch in diesen Versuchen musste aufgrund der magnetischen Eigenschaften der Partikel eine Halterung aus Holz verwendet werden.

3.6.2.5 Ultraschalldämpfungsmessung

Waren die Versuchsbedingungen wie gewünscht eingestellt, wurde die Messung der Schalldämpfungsspektren ausgelöst. Für alle Kombinationen der Feststofffraktionen und kontinuierlichen Phase wurde im selben Frequenzbereich (3-100 MHz, 21 Messpunkte, logarithmisch gestuft) und mit derselben Kombination der Spaltweiten zwischen Empfänger und Schallgeber (21 Stufen von 0 bis 20 mm) gearbeitet. Jede Fraktion wurde in jeder Konzentration mindestens dreimal vermessen. Die für ein einzelnes Dämpfungsspektrum benötigte optimale Anzahl Wiederholungsmessungen wurde durch subjektive Beurteilung des auftretenden Messfehlers bestimmt. Der für die Vermessung einer Fraktion in den gewählten Konzentrationsbereichen

notwendige Zeitaufwand betrug inklusive Einstellung der Konzentration zirka neun Stunden.

Gleichzeitig mit der Messung des Schalldämpfungsspektrums wurde die Schallgeschwindigkeit in der Suspension erfasst. Das Ultraschall-Messgerät ermittelt diesen Wert am Anfang einer Messreihe bei einer Frequenz von $f = 3 \text{ MHz}$.

3.6.2.6 Konzentrationsmessung

Parallel zu den Ultraschalldämpfungsmessungen wurde die Konzentration in der Messzelle überwacht. Zweck dieser Untersuchungen war die Überprüfung der Sedimentationsneigung der Partikel und die Konstanz der Messbedingungen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu den Messungen während der Dosierung der Partikel Proben im Verlauf der Ultraschallmessreihen entnommen.

Das zur Messung in der Thermowaage verwendete Probenvolumen betrug 0.9 ml. Dieser Wert wurde als Kompromiss zwischen dem für eine genaue Konzentrationsmessung und für eine minimale Beeinflussung der Suspension notwendigen Wert gewählt. Zur Bestimmung der Konzentration wurde die Thermowaage (Mettler Toledo HG53 Halogen Moisture Analyzer) eingesetzt. Vor der Verwendung eines neuen Glasfaser-Probenvlieses wurden eventuell vorhandene Feuchtigkeitsreste bei einer Temperatur von 180°C getrocknet. Die Bestimmung der Konzentrationen in den Ethanol-Messreihen erfolgte bei einer Temperatur von 110°C , in den restlichen Messungen wurde mit einer Temperatur von 180°C gearbeitet.

3.6.2.7 Messung der Partikelgrößenverteilung in der Ultraschallmesszelle

Sedimentation in Bereichen niedriger Fließgeschwindigkeit kann neben der Beeinflussung der Massenkonzentration auch die Modifikation der vermessenen Partikelgrößenverteilung zur Folge haben: aufgrund der höheren Sinkgeschwindigkeit und Trägheit größerer Partikel kann bei unzureichender Homogenisierung der Suspension eine Reduzierung des Anteils grober Partikel erwartet werden. Dieser Fall kann zu einer Fehlinterpretation der Dämpfungsspektren führen, falls die Abweichung der Partikelgrößenverteilung signifikant ist. Für die hauptsächlich untersuchten eng verteilten Systeme ist eine solche Abweichung nicht zu erwarten. Die zusätzlich untersuchte bimodale Suspension kann jedoch von solchen Effekten maßgeblich beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde für ausgewählte Fraktionen eine Überprüfung der Partikelgrößenverteilung in der Messzelle durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Zusammenhang mit Homogenisierung und Dispergierfähigkeit im Messgerät zu sehen.

Die zu überprüfenden Suspensionen wurden nach einer *worst-case*-Betrachtung selektiert: Systeme mit hohem Dichteunterschied zwischen Fluid und disperser Phase sind besonders von dem beschriebenen Einfluss betroffen. Deshalb wurden solche Suspensionen vorrangig untersucht. Eine weitere Beschränkung der Untersuchung aller Fraktionen bestand im Umfang des Messplans und der Verfügbarkeit des Laserbeugungsspektrometers.

Die Messungen der Partikelgrößenverteilungen in der Messzelle wurde im Anschluss an die Messung des Dämpfungsspektrums vorgenommen. Mithilfe einer Pipette (Eppendorf) wurde für jede der ausgewählten Suspensionen ein Probenvolumen von ca. 1 ml direkt aus der Ultraschallmesszelle entnommen. Nachfolgend wurde diese Probe in das Dispergiersystem des Laserbeugungsspektrometers eingebracht und vermessen. In allen Messungen mit der CLCELL-Dispergiereinrichtung wurde davon ausgegangen, dass eine Beeinträchtigung des Fluids (Wasser) durch eine geringe Menge Ethanol bzw. NaCl-Lösung nicht beeinträchtigt wird. Die Standküvette wurde für grobe Partikel (Glaskugelfraktion 5) sowie Stahlpartikel angewendet.

Die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung der bimodal verteilten Glaskugelsuspension wurde ebenfalls durch Probenahme aus dem Gerät vorgenommen. Weil die erzielte Verteilung von erhöhter Bedeutung für die Auswertung der Messergebnisse dieser Partikelfraktion ist, wurde mit der nicht zur Herstellung der Suspension in der Ultraschallmesszelle benötigten Feststoffmenge in einem Becherglas unter Einsatz ei-

nes Rührers eine zweite Suspension hergestellt. Die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung in dieser Suspension dient dem Vergleich des Homogenisierungsgrades und der Bewertung des Einflusses der Probenahme aus der Ultraschallmesszelle.

3.7 Auswertung der Schalldämpfungsspektren

3.7.1 Bemerkungen zur Auswertemethode

Die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführende Analyse des Stoffeinflusses auf die Streuung des Schalls unter Ausnutzung von Analogiebeziehungen zur Optik legen die Darstellung der gemessenen Schalldämpfung in Form eines Extinktionskoeffizienten nahe: für diese Darstellungsform existiert eine große Anzahl empirischer und halbempirischer Lösungsansätze.

Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten aus den Schalldämpfungsspektren setzt allerdings die Kenntnis der Partikelgröße voraus (vgl. 2.40). In den Messungen wurden möglichst eng verteilte Partikelfractionen verwendet, um die Partikelgröße genau definieren zu können. Aufgrund der Annahme der kleinen Verteilungsbreite wurde dazu auf den x_{50} -Wert der Fractionen zurückgegriffen, weil dieser Wert direkt aus der Bestimmung der Verteilungen zur Verfügung steht und weil sich bei geringen Verteilungsbreiten die Angaben verschiedener Partikelmaße (z.B. x_{ST} , x_{mod}) nur geringfügig unterscheiden. Die Partikelfractionen sind jedoch den Einflüssen und Limitationen der Fractionierungsmethode (Verteilung der Siebmaschenweiten, Partikelform) unterworfen und liegen deshalb in der Form von Verteilungen unterschiedlicher Breite vor. Es ist demzufolge sinnvoll, das die Verteilung charakterisierende Größenmaß zu definieren.

Zu diesem Zweck sollte das der Extinktionswirkung der Partikelfraction proportionale Partikelmaß verwendet werden. Aufgrund der Analogie der Extinktion durch Schallstreuung zur Lichtextinktion durch Streuung an Partikeln wird die Entwicklung anhand der Begriffe der Optik vorgenommen.

Die Lichtextinktion E einer stark verdünnten Suspension monodisperser Partikel ist proportional der Partikelprojektionsflächenkonzentration c_A , dem Extinktionskoeffizienten K_{Ext} und der Schichtdicke des durchstrahlten Mediums Δl (vgl. Gleichung 2.35)

$$E = c_A \cdot K_{Ext} \cdot \Delta l \quad (3.2)$$

Im Falle sphärischer Partikel kann c_A durch die Volumenkonzentration ersetzt werden:

$$E = \phi \frac{3}{2x} K_{Ext} \Delta l. \quad (3.3)$$

Mit der Erweiterung auf den Fall einer Partikelgrößenverteilung muss die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße berücksichtigt werden. Damit kann geschrieben werden

$$E = \phi \frac{3\Delta l}{2} \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3 K_{Ext}(x)}{x} \cdot dx \quad (3.4)$$

$$E \sim \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3 K_{Ext}(x)}{x} \cdot dx \quad (3.5)$$

Im unteren Bereich der Rayleigh-Streuung ($x \ll \lambda$) ist der Extintinktionskoeffizient eines Einzelpartikels proportional zur vierten Potenz des Partikeldurchmessers ($K_{Ext} \sim x^4$) [22]. Damit folgt für die Proportionalität der Extinktion zur Partikelgröße in diesem Bereich

$$E \sim \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^3 \cdot q_3 \cdot dx \quad (3.6)$$

Das Integral ist die Definition des Moments $M_{3,3}$, und damit eine Definition der mittleren Partikelgröße $\bar{x}_{3,3}$

[37]. Dieser Wert kann somit im Bereich $x \ll \lambda$ als das die Verteilung kennzeichnende Größenmaß gelten.

Im oberen Bereich der Rayleigh-Streuung (Übergangsbereich, $x = O(\lambda)$) besteht Proportionalität des Extinktionskoeffizienten zur Partikelprojektionsfläche ($K_{Ext} \sim x^2$). Damit folgt

$$E \sim \int_{x_{min}}^{x_{max}} x \cdot q_3 \cdot dx \quad (3.7)$$

Dieses Integral ist die Definition des gewogenen Mittels der Volumenverteilung $\bar{x}_{1,3}$ und kann im Übergangsbereich als verteilungscharakteristisches Größenmerkmal verwendet werden

Analog gilt im Bereich der Fraunhofer'schen Beugung ($x \gg \lambda$) für den Extinktionskoeffizienten

$$K_{Ext} \sim 1 \quad (3.8)$$

und damit

$$E \sim \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3}{x} \cdot dx.$$

Aus dieser Definition kann der Reziprokwert des Sauterdurchmessers (x_{ST}) als das die Extinktionswirkung im Bereich der Fraunhofer'schen Beugung kennzeichnende Verteilungsmerkmal ableiten.

Aufgrund der Analogie der Streuungsphänomene können die Beziehungen auf den hier untersuchten Fall der Schallstreuung übertragen werden. Der maßgebliche Mittelwert zur Erfassung der Partikelgrößenverteilung muss demnach aus dem Verhältnis von Partikelgröße zur Wellenlänge gefunden werden. Beinhaltet der zu untersuchende Wertebereich für ka mehr als ein Streuphänomen, müssen für unterschiedliche Definitionsbereiche unterschiedliche mittlere Partikelgrößen verwendet werden. Nicht-Berücksichtigung der relevanten mittleren Partikelgröße kann zur Fehlinterpretation der Dämpfungsspektren führen. Die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Dämpfungsspektren wurde unter Annahme geringer Verteilungsbreiten mit dem $x_{50,3}$ -Wert durchgeführt. Die Annahme muss jedoch in der Analyse der Ergebnisse validiert werden.

Eine Umgehung der Definitionsproblematik der mittleren Partikelgröße ergäbe sich aus der ausschließlichen Betrachtung der Dämpfungsspektren in Zusammenhang mit den Partikelgrößenverteilungen. Setzt man voraus, dass sich das Dämpfungsspektrum einer Suspension aus der linearen Überlagerung der Dämpfungsspektren der verschiedenen Partikelgrößen mit den Anteilen gemäß Größenverteilung gewichtet beschreiben lässt, kann die Anpassung der gemessenen Dämpfungsspektren direkt mit Funktionsansätzen im Bereich der Dämpfungsspektren erfolgen. Der zugrunde liegende Funktionsansatz kann weiterhin mithilfe der Ähnlichkeitsbeziehungen im Bereich der Extinktionsfunktion gesucht werden, die eigentliche Anpassung sollte jedoch auf den Bereich der Dämpfungsspektren verlegt werden. Das diesen Überlegungen zugrunde liegende Modell ist in Anhang E skizziert.

3.7.2 Eliminierung der viskoinertialen und inneren Schalldämpfung in den Schalldämpfungsspektren

Im Bereich mittlerer Wellenlängen (Übergangsbereich) überwiegt Schalldämpfung durch Streuung. Mit kleineren ka -Werten bzw. kleineren Partikelgrößen sind die intrinsische Absorption in der kontinuierlichen Phase und die viskoinertialen Verluste nicht vernachlässigbar. Zur Bestimmung von Extinktionsfunktionen aus den auf der Schallstreuung beruhenden gemessenen Dämpfungsspektren müssen demnach die Verluste, die auf anderen Mechanismen als der Schallstreuung beruhen, rechnerisch eliminiert werden.

Für die Berechnung der visko-inertialen Verluste wurde im Rahmen dieser Arbeit auf das Phasenkopplungsmodell nach Dukhin und Goetz [38, 39] zurückgegriffen. Mithilfe eines zur Nachbildung des im Ultraschallspektrometer enthaltenen Auswertemodells entwickelten MathCad-Arbeitsblattes [10], in dem die am Laserbeugungsspektrometer bestimmten Partikelgrößenverteilung sowie die Stoffwerte der Suspension

als Eingabewerte eingesetzt wurden, konnte dieser Dämpfungsanteil als Funktion der Frequenz bestimmt werden.

Zur Ermittlung der absorptiven Verluste der kontinuierlichen Phase wurde das zur Kalibrierung des Messgerätes bestimmte Dämpfungsspektrum des reinen Fluids verwendet. Diese Messwerte lagen für jede vermessene Partikelfraktion als Funktion der Frequenz vor.

Die rechnerische Eliminierung der genannten Dämpfungsmechanismen erfolgte anschließend mithilfe der aus Gleichung 2.45 abgeleiteten Beziehung

$$\alpha_{Str}(f) = \alpha(f) - \alpha_{vis}(f) - (1 - \phi)\alpha_0(f) \quad (3.9)$$

Das Ultraschallmessgerät stellt Dämpfungsspektren in der auf die Frequenz bezogenen Form $\alpha(f)/f$ zur Verfügung. Um die in Gleichung 3.9 dargestellten Streuverluste $a(f)$ berechnen zu können, wurden die gemessenen Werte zunächst mit den Frequenzen multipliziert.

3.7.3 Berechnung der Extinktionskoeffizienten

Zur Bildung des Extinktionskoeffizienten wurde die in Abschnitt 2.4.2 dargestellte Gleichung des Koeffizienten in Abhängigkeit von Partikelgröße, Konzentration und Schallstreuung verwendet (Gleichung 2.45). Jedes gemessene Dämpfungsspektrum wurde einzeln in eine Funktion des Dämpfungskoeffizienten umgewandelt, um Aussagen zur Variationsbreite und Genauigkeit der Schalldämpfungsmessung im Übergangsbereich treffen zu können. Die zur normierten Darstellung benötigte Wellenzahl ka wurde mithilfe der für jede Messreihe bestimmten Schallgeschwindigkeit und der Frequenz sowie dem $x_{50,3}$ -Wert als dem bestimmenden Größenmerkmal der Partikelfraktion gebildet:

$$ka = \frac{\pi x_{50,3}}{\lambda} = \frac{\pi x_{50,3}}{c} f \quad (3.10)$$

3.8 Ergebnisse

3.8.1 Dispergierfortschritt

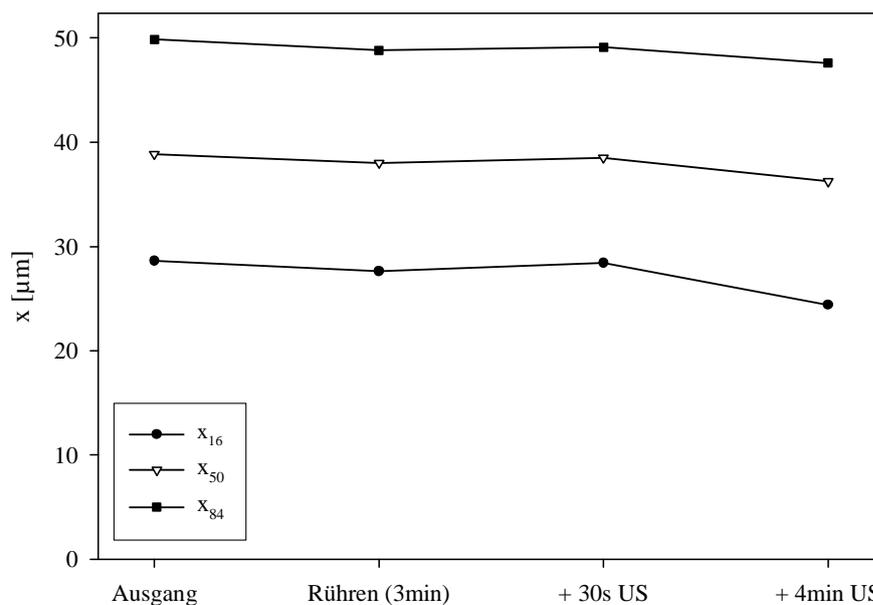


Abbildung 3.9. Dispergierfortschritt: Glaspartikel-Fraktion 2 in NaCl-Lösung.

Abbildung 3.9 zeigt die Ergebnisse der HELOS-Messungen des Dispergierfortschritts in der Glaskugel-

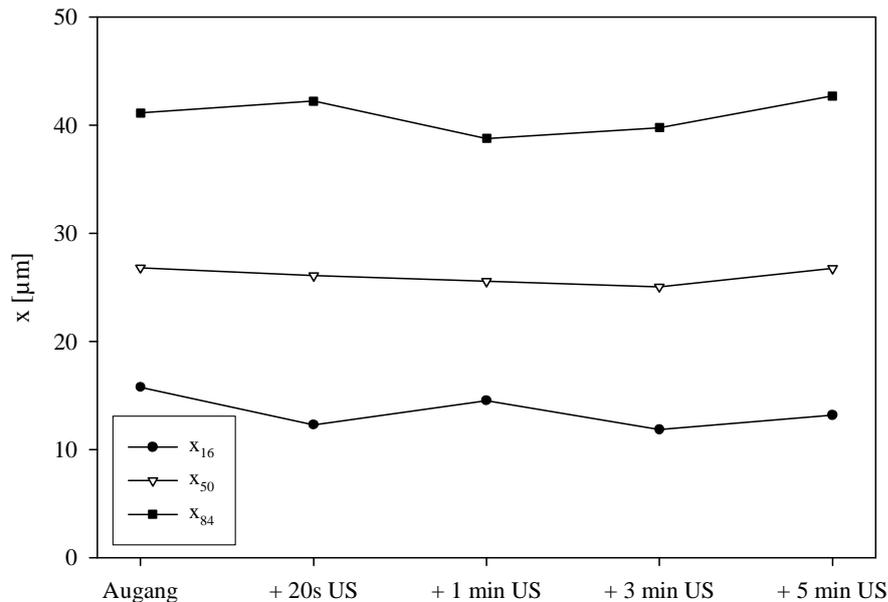


Abbildung 3.10. Dispergierfortschritt: Stahlpartikel (Ausgangs-Charge $x_{50,3} = 27.9 \mu\text{m}$) in Wasser.

NaCl-Lösung. Dargestellt sind die charakteristischen Parameter der Verteilung ($x_{16,3}$ -, $x_{50,3}$ - und $x_{84,3}$ -Werte) in Abhängigkeit von der Zunahme des Dispergierenergieeintrags. Höhere Dispergierenergien sind durch Erhöhung des Dispergierzeitraums im Ultraschallbad (in den Diagrammen: Bezeichnung „US“) erreicht worden.

Obwohl prinzipiell mit höherem Energieeintrag Veränderungen der Verteilungen zu kleinere Partikelgrößen erreicht werden, sind diese Änderungen eher unbedeutend. Auch die Breite der Verteilung nach erhöhter Ultraschalldauer weicht nur unwesentlich von der Breite der Ausgangsverteilung ab. Das Vorhandensein von Agglomeraten in der Suspension kann damit als unwahrscheinlich angesehen werden. Die geringe Veränderung der Partikelgrößenverteilung ist vielmehr vorrangig auf die verbesserte Ablösung feiner Partikel (Bruchstücke, Mahlprodukte) von den Primärpartikeln bei erhöhtem Energieeintrag zurückzuführen. Ferner muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass der Ultraschallenergieeintrag in der HELOS-Suspensionszelle eine stärkere Auflösung von Agglomeraten bewirkt und damit das Ergebnis der Messungen verfälscht haben könnte. Obwohl nur geringe Agglomeratstabilität zu erwarten ist, scheint eine systematische Wiederholung der Untersuchung des Dispergierfortschritts unter Einbeziehung weiterer Glaskugel-Fractionen in Kombination mit anderen ausgewählten Flüssigkeiten angebracht.

Abbildung 3.10 stellt den Dispergierfortschritt der Stahlpartikel in Wasser im Ergebnis der Laserbeugungsmesswerte dar. Obwohl hier der Energieeintrag geringfügig intensiver als in den Glaskugeluntersuchungen war, weisen auch diese Verteilungen eine nur geringe Veränderung der Breite und Größe auf. Anders als in den Ergebnissen der Glaspartikeldispergierung ist keine systematische Veränderung feststellbar. Die Verteilungsergebnisse dürften vielmehr von den bei der Messung der Partikelgrößenverteilungen von Stahlkugeln auftretenden Problemen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geprägt sein.

Nach Abschluss der Untersuchung des Dispergierfortschritts in der Stahlkugelsuspension wurde eine bräunliche Verfärbung des Wassers nach der Sedimentation der Partikel festgestellt. Eine Untersuchung der im Ultraschallbad behandelten Proben am Rasterelektronenmikroskop zeigte sowohl regelmäßig geformte Ablagerung an der Partikeloberfläche, als auch eine höhere Anzahl an durchbrochenen Partikelwänden (Abb. 3.12) im Vergleich zu den nicht im Ultraschallbad dispergierten Proben. Es ist wahrscheinlich, dass der Ultraschallenergieeintrag eine sonochemische Reaktion des Feinanteils zur Bildung von Oxiden ausgelöst

haben könnte.

Eine ähnliche Verfärbung konnte auch nach Abschluss der Messreihen mit den Stahlpartikeln (nach einer Messzeit von ca. 8 Stunden) im Ultraschallspektrometer beobachtet werden. Auch hier kann die Bildung von Eisenoxiden zugrundegelegt werden, die jedoch im Vergleich zur Ultraschalldispersion langsamer vollzogen wurde.

Eine Dispersion der Probe auch während der Messungen mittels Ultraschall sollte in jedem Fall vermieden werden, denn die negativen Effekte des Energieeintrags (Auslösung sonochemischer Reaktionen) stehen in einem ungünstigen Verhältnis zur Dispersionwirkung.

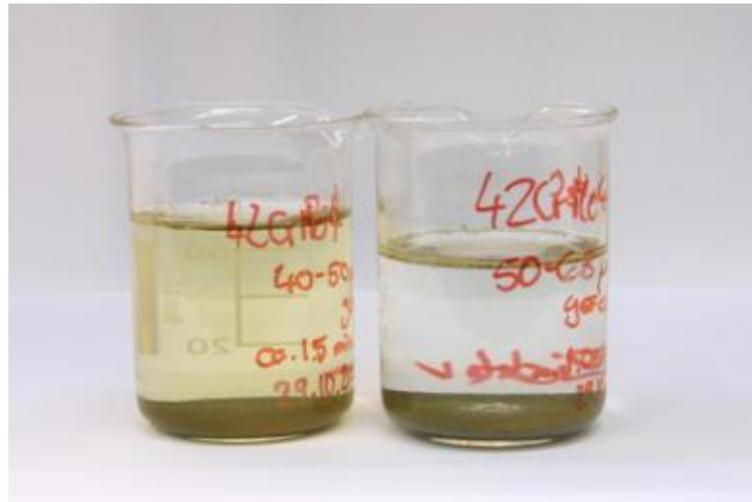
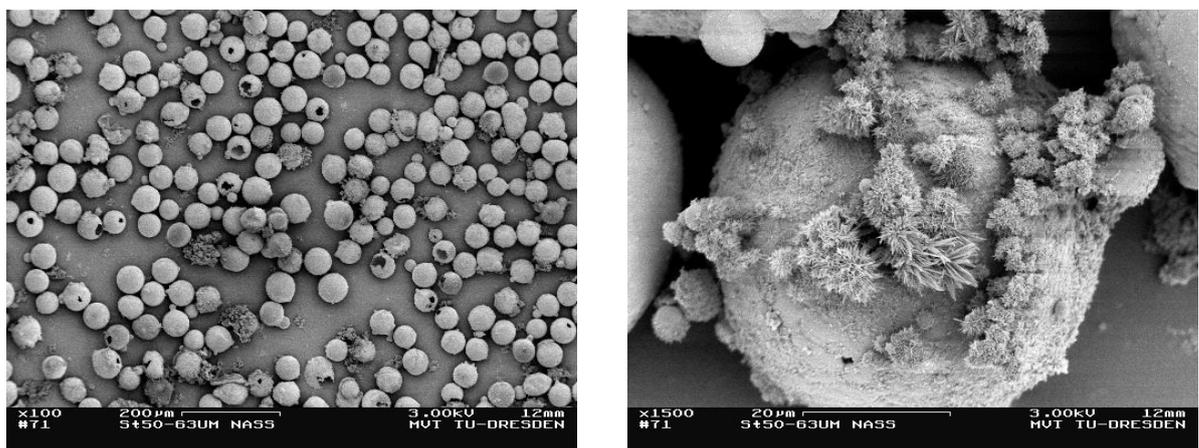


Abbildung 3.11. Verfärbung der Stahlkugelsuspensionen nach 1.5 min Ultraschalldispersion (links) und ohne Ultraschallbehandlung (rechts)



(a) Übersicht

(b) Detail

Abbildung 3.12. REM-Aufnahmen der Stahlpartikelfraktion 5 nach 1.5 min Ultraschallbehandlung

3.8.2 Konzentrationsmessung

Die parallel zu den Bestimmungen der Schalldämpfungsspektren durchgeführten Konzentrationsmessungen lassen Aussagen zum Status der Homogenisierung in der Messzelle und der Zuverlässigkeit der Schalldämpfungsmessungen zu. Abbildungen 3.13 und 3.14 enthalten die Ergebnisse der Konzentrations-

messungen in den Systemen Ethanol-Glaspartikel und NaCl-Lösung-Glaspartikel, dargestellt als Abweichung jedes Konzentrationsmesswertes vom jeweiligen Mittelwert, in Abhängigkeit von Partikelfraktion und Konzentrationsmittelwert. Eine analoge Darstellung der Messergebnisse des Systems Stahl-Wasser ist in Abbildung 3.15 aufgeführt.

Bei der Vermessung einiger Stoffsysteme war es nicht möglich, die Volumenkonzentrationen auf den gewünschten Wert einzustellen. Im Falle der NaCl-Glaspartikel-Suspensionen wurde während der Versuchsplanung der Massenanteil des Salzes, der bei der Messung mit bestimmt wird, fehlerhaft berücksichtigt. Die aus den gemessenen Massenkonzentrationen ermittelten (korrekten) Volumenkonzentrationen übersteigen damit die Werte aus Tabelle 3.6 um den Faktor 1.6.

Die Vermessung der Ethanol-Suspensionen wurde mit dem Tabellenwert der Dichte für reines Ethanol vorbereitet; das zur Untersuchung eingesetzte Ethanol enthält jedoch aus der Vergällung stammende Zusatzstoffe. Die resultierenden Abweichungen der Dichtewerte schlägt sich in Abweichungen der berechneten Konzentrationswerte nieder. Der Unterschied zu den in Tabelle 3.6 aufgeführten Glaspartikel-Volumenkonzentrationen in Ethanol ist jedoch kleiner als die Abweichung in den Salzlösung-Suspensionen (Faktor 1.3). Die Abweichungen sind systematisch und erschweren die Vergleichbarkeit gemessener Dämpfungsspektren unterschiedlicher Stoffsysteme, haben jedoch auf die Ermittlung der Extinktionskoeffizienten einen geringeren Einfluss, weil die Konzentration in die Berechnung einfließt.

Bei allen Stoffkombinationen ist ein genereller Trend in den Konzentrationsmessungen feststellbar: mit steigender Partikelgröße nimmt die Größe der Abweichungen vom Mittelwert zu. Die Schwankungen sind zudem von der eingestellten Konzentration abhängig - bei höheren Konzentrationen sind die Abweichungen vom Mittelwert in den Wiederholungsmessungen größer. Während für Glaskugel-Fraktion 1 in Ethanol die Differenz zwischen Minimum und Maximum des gemessenen Konzentrationswertes von $c_m = 0.83 \text{ Ma}\%$ (niedrigste Konzentration) auf $c_m = 3.17 \text{ Ma}\%$ (höchste Konzentration) ansteigt, beträgt die Differenz in Fraktion 5 $c_m = 1.08 \text{ Ma}\%$ bis $c_m = 3.92 \text{ Ma}\%$. Diese Abweichungen sind stärker ausgeprägt in Systemen mit größerem Dichteunterschieden zwischen Partikeln und Fluid.

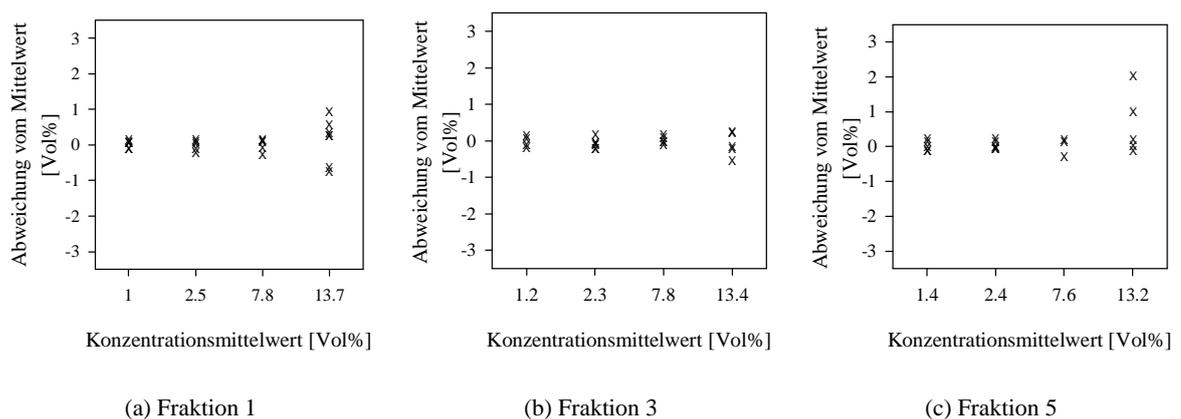


Abbildung 3.13. Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Glaskugelfraktionen von Partikelgröße und Konzentration (in Ethanol)

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Richtigkeit und Präzision der Konzentrationsmessung in der Messzelle mit steigender Partikelgröße abnimmt. Zur Bestimmung der Ursachen sind zwei Mechanismen denkbar. Einerseits ist es möglich, dass der Probenahme-Fehler bei Entnahme der Suspension aus der Messzelle mit steigender Partikelgröße zunehmen:

Eine Suspension einer groben Partikelfraktion beinhaltet im Vergleich zu einer Suspension mit klei-

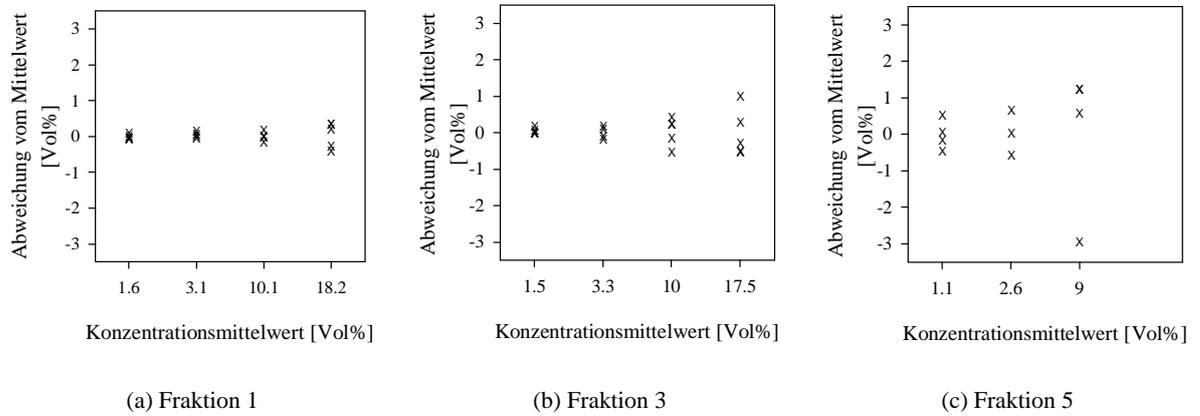


Abbildung 3.14. Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Glaskugelfractionen von Partikelgröße und Konzentration (in NaCl-Lösung)

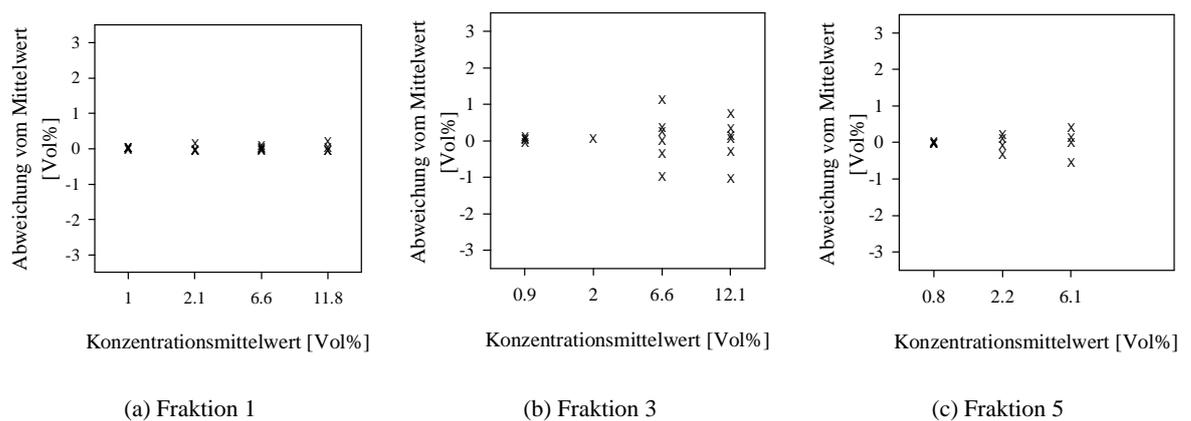


Abbildung 3.15. Abhängigkeit der Konzentrationswerte in ausgewählten Stahlkugelfractionen von Partikelgröße und Konzentration (in Wasser)

nen Partikeln bei derselben Volumenkonzentration eine geringere Partikelanzahl. Damit bewirken Schwankungen in der zur Messung aufgenommenen Partikelzahl in größeren Suspensionen eine größere Variation der Messwerte. Gleichzeitig sedimentieren größere Partikel schnelle und entweichen damit auch schneller durch die Pipettenöffnung bzw. werden bei der Pipettierung in nicht repräsentativer Anzahl aufgenommen. Dies würde zu einer systematischen Unterbewertung der Konzentration in der Messzelle führen. Sowohl Richtigkeit als auch Präzision der Messung können somit beeinflusst sein.

Zweitens muss es als möglich erachtet werden, dass die Konzentration in der Messzelle mit steigender Partikelgröße stärkeren Schwankungen unterliegt. Wenn die höhere Sinkgeschwindigkeit grober Partikel von der Homogenisierung trotz Einsatz des Rührers und turbulenter Strömung nicht ausgeglichen wird, können Zonen mit geringerer oder höherer Konzentration auftreten. Damit würde der gemessene Konzentrationswert vom Ort der Probenahme definiert werden. Die Schwankungen können als Abnahme der Präzision interpretiert werden.

Die Messungen der Glaspartikel in NaCl-Lösung beinhalten eine zusätzliche Fehlerquelle in Form der Salzkonzentration. Diese wird bei jeder Konzentrationsbestimmung in der Thermowaage mitgemessen, weil während der Verdunstung der Probe außer den Partikeln auch die Salzkristalle zurückbleiben. Damit wird der Konzentrationsanteil der Partikel an dem gemessenen Wert geringer. Abnahmen der Genauigkeit der Konzentrationsmessung werden jedoch ausschließlich der Partikelkonzentration zugeschlagen, weil in der Auswertung ein konstanter Wert der Salzkonzentration angesetzt wird. Damit wird der Fehler der Messung besonders bei kleinen Partikelkonzentrationen groß im Vergleich zum genutzten Konzentrationswert.

Für die Bestimmung des Konzentrationswert bedeutet dies, dass Wiederholungsmessungen notwendig sind, um die eingestellte Konzentration hinreichend präzise erfassen zu können. Basierend auf den Beobachtungen der Konzentrationsmessung muss außerdem die Homogenisierung als eines der Hauptprobleme der Messung in der Ultraschallmesszelle angesehen werden.

Während der Schalldämpfungsexperimente wurde eine Überprüfung der Massenkonzentration jeder Messreihe durchgeführt. Bei dieser Messung wurde festgestellt, dass die Konzentration je nach Abstand zwischen Schallgeber und Detektor variiert. Waren geringe Spaltabstände eingestellt, wurde die nominale Konzentration um bis zu 1 Ma% unterschritten. Bei größeren Abständen wurden die nominalen Konzentrationswerte hingegen überschritten. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Abstand zwischen Schallgeber und Detektor die Strömungsverhältnisse in der Messzelle so beeinflusst, dass dies zu lokalen Konzentrationsschwankungen führt. Je nach Dichteunterschied zwischen disperser und kontinuierlicher Phase fiel die Abweichung der Konzentration mehr oder weniger stark aus. Durch die Bestimmung des Mittelwertes aus den Dämpfungsmessungen bei mehreren Spaltweiten kann allerdings der Einfluss der Schwankung minimiert werden - das beobachtete Phänomen muss jedoch bei der Betrachtung der Fehlerursachen der Messung berücksichtigt werden.

3.8.3 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen ausgewählter Glaskugel-Fractionen nach der Entnahme aus der Ultraschallmesszelle sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Bei diesen nach den in Abschnitt 3.6.2.7 aufgeführten Methoden bestimmten Größenverteilungen ist in den meisten Fällen eine Abweichung zu den Ausgangsproben feststellbar. Während die Modalwerte der Verteilungen kaum voneinander unterscheidbar sind, weisen die aus dem Ultraschall-Messgerät entnommenen Proben einen höheren Feinanteil auf. Es ist jedoch nicht möglich, einen Trend bezüglich der Partikelgröße in diesen Ergebnissen darzustellen, da z.B. Fraktion 4 im Gegensatz zu Fraktion 2 und 3 geringere Abweichungen der aus dem Messgerät entnommenen Proben zu den Ausgangsfractionen aufweisen.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist keine signifikante Veränderung der Partikelgröße innerhalb der

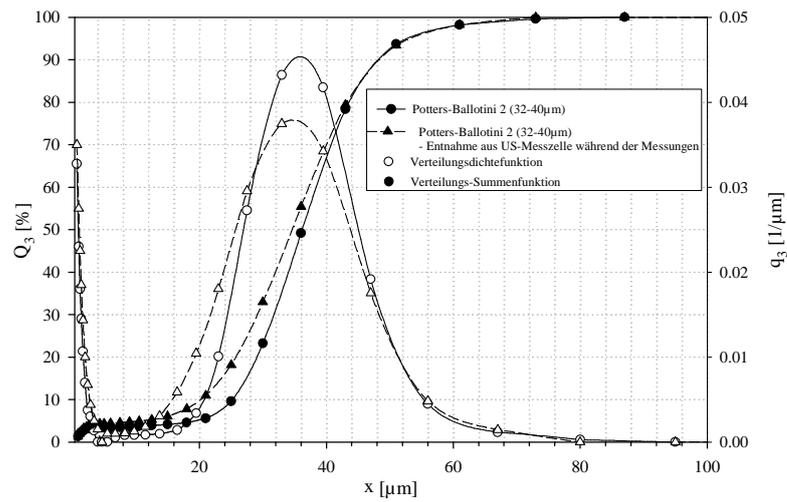
Ultraschall-Messzelle bei Vermessung einer monomodalen Partikelfraktion zu erwarten. Die beobachteten Abweichungen können neben Probenahme Fehlern auch auf eine veränderten Dispergierwirkung zurückgeführt werden: der geringe Ethanol-Anteil in den aus dem Ultraschallmessgerät entnommenen Proben kann eine bessere Ablösung feiner Bestandteile von der Partikeloberfläche der vermessenen Fraktionen verursacht haben. Der Ethanol-Anteil kann jedoch auch die Brechungseigenschaften der vermessenen Suspension verändert haben, und somit am Laserbeugungsspektrometer zu einer fehlerbehaftete Bestimmung der in Ethanol gemessenen Proben geführt haben. Da die Proben, die in Ethanol vermessen wurden, zu Beginn des Messprogramms untersucht wurden, ist es allerdings auch denkbar, dass eine nicht optimale Handhabung bei der zu den Abweichungen der Messwerte führte.

Während der Schalldämpfungsmessungen in Wasser, bei denen eine Probe der Glaskugel-Fraktion 3 zur Überprüfung ausgewählt wurde, traten sehr geringe Abweichungen der Dämpfungsspektren auf (Abbildung 3.17). Die Abweichungen in dieser Probe liegen in derselben Größenordnung wie die Abweichung der zur Überprüfung der Stahl-Partikel ausgewählten Fraktion 2 (dargestellt in Abbildung 3.18).

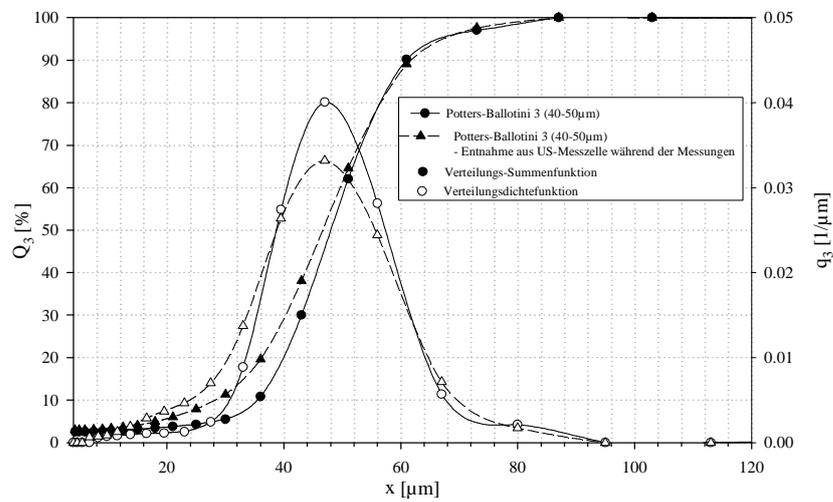
Ein anderes Ergebnis wurde aus den Bestimmungen der Partikelgrößenverteilungen der bimodal verteilten Fraktion ermittelt. Bereits bei der Messung der Verteilung der Ausgangsfraktion (eine Hälfte der eingewogenen Feststoffmenge, suspendiert in einem Becherglas) mithilfe des Dispergiersystems Standküvette wurde eine erhebliche Beeinträchtigung der Reproduzierbarkeit der Messungen festgestellt. Während dieselbe Probe in Wiederholungsmessungen gut reproduzierbare Größenverteilungen erzielte, variierten die Ergebnisse verschiedener Proben aus dem Becherglas selbst nach identischem Vorbereitungs- und Dispergieraufwand (Becherglas mit konzentrierter Suspension im Ultraschallbad gerührt, Ultraschalldauer direkt vor Probenahme: 30 s, Probenvolumen 1 ml). Ähnliche Schwankungen wurden in den aus der Ultraschallmesszelle entnommenen Proben der bimodal verteilten Suspension beobachtet. Um die in den untersuchten Proben zufälligen Schwankungen der Partikelgrößenverteilung auszugleichen und die Verteilungskurven dennoch vergleichen zu können, wurden jeweils acht Proben aus dem Becherglas und aus der Ultraschallmesszelle entnommen und vermessen. Anschließend wurden für jeden Messpunkt der Partikelgrößenverteilung Mittelwert und Vertrauensintervall (Irrtumswahrscheinlichkeit 95 %) ermittelt. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

Obwohl die bimodale Suspension zu gleichen Massenanteilen aus den Glaskugelfraktionen 2 und 5 eingewogen wurde, liegt das Plateau zwischen den Modi der Verteilung oberhalb von 50 Prozent sowohl in der Ausgangssuspension als auch in der aus der Ultraschallmesszelle entnommene Probe. Der Anteil feiner Partikel erscheint höher. Dies deutet auf Fehler bei der Probenahme in beiden Fällen hin: bei der Entnahme können grobe Partikel aufgrund ihrer höheren Sinkgeschwindigkeit und Trägheit entweder nicht mit der Pipette aufgenommen worden sein, oder bereits vor der Entfernung der Pipette aus der Suspension wieder durch die Pipettenöffnung entwichen sein.

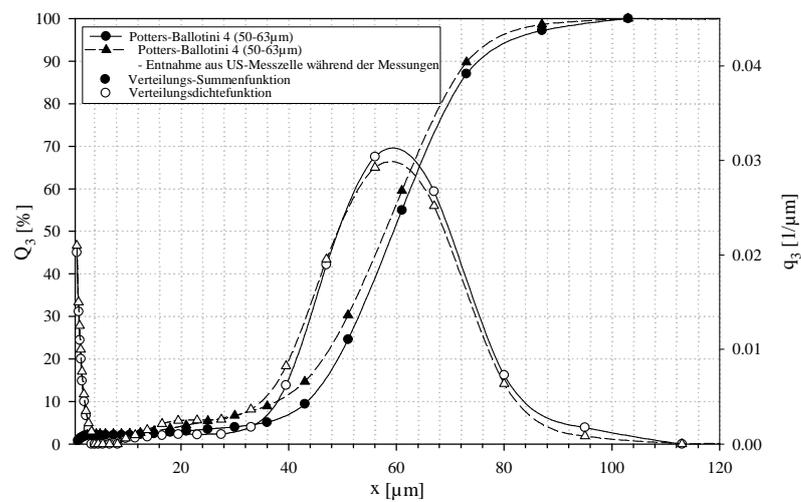
Aufgrund der gewählten Anzahl von Wiederholungsmessungen sind die Abweichungen zwischen Ausgangsprobe und zur Ultraschalldämpfungsmessung verwendeter Probe signifikant, so dass - zusätzlich zu dem beobachteten Probenahme fehler - in der Messzelle mit einer verstärkten Entmischung bzw. einer erhöhten Ablagerungsrate für grobe Partikel im Kreislauf gerechnet werden muss. Aus den Partikelgrößenverteilungen lassen sich die Anteile p_S der feinen Fraktion am Partikelvolumen anhand des Plateaus zwischen den Modi ableiten. In dem Becherglas beträgt der Anteil der feinen Partikelfraktion $p_S = 0.75$ (Plateau befindet sich bei 75 % der Verteilung), in der Ultraschallmesszelle wird ein Anteil vom $p_S = 0.62$ (Plateau bei $Q_3 = 62 \text{ Vol\%}$) erreicht.



(a) Fraktion 2



(b) Fraktion 3



(c) Fraktion 4

Abbildung 3.16. Partikelgrößenverteilung ausgewählter Glaskugelfractionen in Ethanol nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung

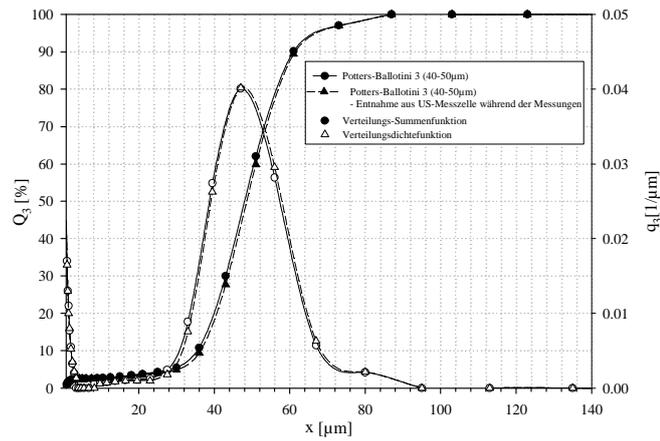


Abbildung 3.17. Partikelgrößenverteilung der Glaskugel-Fraktion 3 in Wasser nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung

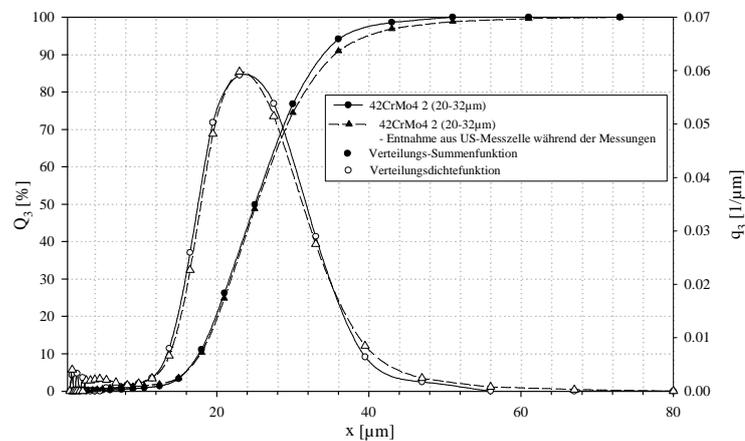


Abbildung 3.18. Partikelgrößenverteilung der Stahlpartikel-Fraktion 2 in Wasser nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung

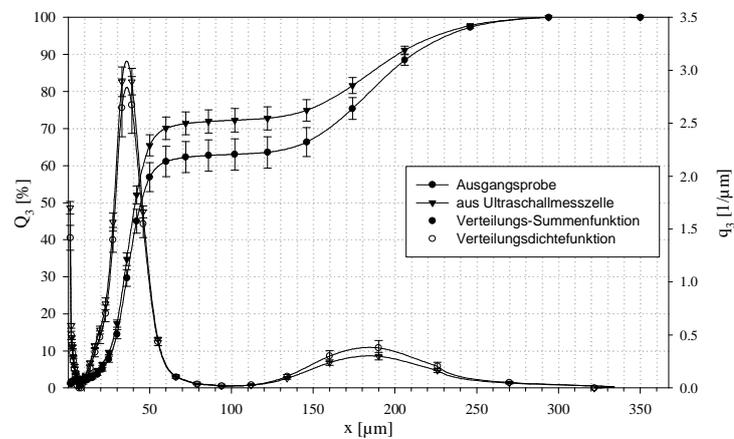


Abbildung 3.19. Partikelgrößenverteilung der bimodalen Glaspartikelfraktion in Wasser, nach Probenahme aus dem Ultraschall-Messgerät, im Vergleich zur Ausgangsverteilung (Mittelwerte und Vertrauensintervalle, mit Irrtumswahrscheinlichkeit $P = 95\%$)

3.8.4 Schalldämpfungsspektren und Extinktionskoeffizienten der untersuchten Stoffsysteme

In den Abbildungen 3.20 bis 3.23 sind die um die viskoinertialen und absorptiven Anteile bereinigten Dämpfungsspektren $\alpha(ka)/f$ und Extinktionskoeffizienten $K_{Ext}(ka)$ der untersuchten Partikel-Fluid-Kombinationen für eine Volumenkonzentration von $\phi \approx 1 \text{ Vol\%}$ grafisch dargestellt. Jeder Graph enthält den Mittelwert und das zugehörige Konfidenzintervall des Messpunktes (Irrtumswahrscheinlichkeit 95%). Die Darstellung mithilfe der Konfidenzintervalle wurde gewählt, um trotz der variierenden Anzahl der Wiederholungsmessungen pro Messpunkt Aussagen über Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Schalldämpfungsmechanismen zu ermöglichen.

Aus den Dämpfungsspektren wurden vor der Darstellung diejenigen Messwerte als Ausreißer klassifiziert, die um mehr als Faktor 10 vom Mittelwert abwichen. Diese Werte wurden von der nachfolgend Auswertung ausgeschlossen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Kurvenverläufe der weiterhin untersuchten Konzentrationen zu den hier dargestellten Graphen beschränkt sich die Analyse der Messwerte vorrangig auf die Konzentration von $\phi \approx 1 \text{ Vol\%}$. Analoge Darstellungen der Dämpfungsspektren und Extinktionskoeffizienten in anderen Konzentrationen sind in Anhang E enthalten.

3.8.4.1 Glaspartikel

Die Dämpfungsspektren der Glaspartikelfractionen (Abb. 3.20 bis 3.22) lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Normierung der Messdaten mithilfe der dimensionslosen Wellenzahl ka sinnvoll ist: die Maxima der Dämpfungsspektren von Fraktion 2, 3 und 4 in demselben Fluid besitzen einen ähnlichen ka -Wert. Auch die Absolutwerte der Kurven-Maxima liegen in derselben Größenordnung. Auffällig erscheinen jedoch die Abweichungen der Dämpfungsspektren der Glaskugel-Fraktion 5 in allen Stoffkombinationen, die je nach Stoffsystem unterschiedlich geartet sind. Während das Dämpfungsspektrum der Fraktion 5 in Ethanol im Vergleich zu Fraktion 1-4 höhere Werte aufweist, ist dieser Sachverhalt in den Messwerten der NaCl-Lösung umgekehrt. In Wasser hingegen koinzidieren die Minima der Kurvenzüge der Fraktion 5 mit den Werten der übrigen Fraktionen. Das Dämpfungsspektrum von Fraktion 1 weicht ebenfalls geringfügig von den übrigen Kurvenzügen ab. Die Abweichungen sind besonders im Bereich hoher Frequenzen bzw. hoher ka -Werte signifikant. Im Bereich bis $ka < 2$ hingegen sind die Dämpfungsspektren nahezu identisch. Das Dämpfungsspektrum der Fraktion 1 in Ethanol erscheint geringfügig entlang der ka -Achse zu kleineren Werten verschoben sein.

Auch die Abhängigkeit der Schalldämpfung von den Stoffwerten ist erkennbar. Form und Lage der Kurven sind unterschiedlich bei Betrachtung unterschiedlicher Stoffkombinationen. In Ethanol werden im Vergleich zu Wasser und NaCl-Lösung höhere Dämpfungsspektren bei annähernd gleichen Konzentrationen gemessen (für 1 Vol% Glaspartikel: $(\alpha/f)_{max} \approx 1.3$ in Ethanol, ≈ 0.6 in Wasser und ≈ 0.7 in NaCl-Lösung). In den dargestellten Spektren scheint die Dämpfung in Wasser und NaCl-Lösung nahezu identisch zu sein. Bei dieser Interpretation muss allerdings berücksichtigt werden, dass die in NaCl-Lösung gemessenen Suspensionen bei etwas höheren Volumenkonzentrationen vermessen wurden.

Die Schwankungsbreite der Messungen, dargestellt in Form der Konfidenzintervalle, nimmt in den Dämpfungsspektren alle Glaspartikelfractionen mit steigender Partikelgröße zu. Während die Intervalle der Fraktion 1 vernachlässigbar gering sind, variieren die Dämpfungsspektren der Fraktion um bis zu 10 % um den jeweiligen Messpunkt. An den Rändern des Messbereichs (hohe und niedrige Frequenzen) sind die Fehler der Messung größer als im übrigen Wertebereich.

Die aus den Dämpfungsspektren ermittelten Extinktionsfunktionen besitzen ähnliche Charakteristiken: Prinzipiell folgen die Funktionen unterschiedlicher Fraktionen bei gleichem Stoffsystem ähnlichen Verläufen. In dem Bereich bis $ka < 2$ steigt die Funktion monoton, im Anschluss an diesen Bereich tritt eine Folge

von Maxima und Minima auf, die je nach Stoffsystem mehr oder weniger stark ausgeprägt sein können. Eine Ähnlichkeit der Verläufe zu den von optischen Phänomenen bekannten Extinktionsfunktionen (vgl. Abbildungen 2.2 und 2.3). Die Eliminierung der viskoinertialen Dämpfung der Partikel sowie der intrinsischen Absorption durch die fluide Phase sind gut erfasst, denn die Extinktionsfunktionen verlaufen in dem Bereich, in dem Streuung eine untergeordnete Rolle spielt (für $ka < 0.3$) in der Nähe der ka -Achse.

Die Fraktion 5 weist auch in den Darstellungen der Extinktionskoeffizienten einen unterschiedlichen Verlauf auf. Die Kurven ähneln zwar den Verläufen der übrigen Fraktionen, zeigen aber zum einen eine stärkere Ausprägung der Funktions-Maxima und -Minima. Zweitens weicht die Kurve je nach Stoffsystem systematisch mehr oder weniger stark von den Kurvenverläufen der anderen Fraktionen ab. Die relative Größe der Abweichung zu den Extinktionsfunktionen der übrigen Fraktionen entspricht den in den Dämpfungsspektren beobachteten Werten. Die Kurve der Fraktion 5 scheint allerdings das für große ka -Werte erwartete Limit des Extinktionskoeffizienten

$$\lim_{ka \rightarrow \infty} K_{Ext}(ka) = 2 \quad (3.11)$$

bereits bei kleineren ka -Werten zu erreichen.

Ein drittes Merkmal der Fraktion 5 in der Darstellung der Extinktionskoeffizienten ist das größere Konfidenzintervall. Die Zunahme der Konfidenzintervalle scheint an die ka -Werten gekoppelt zu sein: mit steigenden Werten nimmt auch der Schwankungsbereich zu.

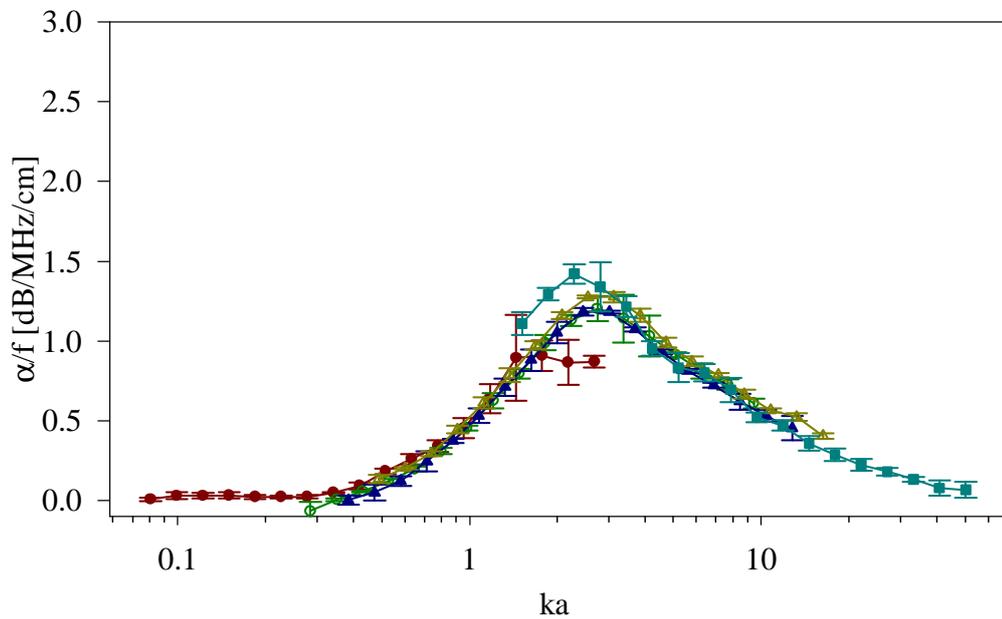
Der stoffliche Einfluss ist auch in den Extinktionsfunktionen unterscheidbar: Die Amplitude der Oszillationen im Bereich $ka > 2$ sind in den Extinktionsfunktionen der NaCl-Suspensionen größer als die in Ethanol oder Wasser beobachteten Schwingungen. Bemerkenswert ist auch der Verlauf der Oszillationen. Die Extinktionfunktion der Ethanol-Suspensionen lassen für Glasfraktionen 2-4 keine definitive Unterscheidung der Maxima und Minima zu - die Kurve steigt unter Ausprägung kleiner Wellen bis auf $K_{Ext} = 3$ (Grenze des ka -Messbereichs). In Wasser, und stärker ausgeprägt in den NaCl-Suspensionen, steigen die Extinktionsfunktionen zwar ebenfalls, aber auf geringere Werte (Maximum: $K_{Ext} = 2.5$) im Vergleich zu den Extinktionsfunktionen der Ethanol Suspensionen. In den Ergebnissen der Fraktionen 2-4 der Wasser- und Salzlösungssuspensionen ist das zweite Maximum (bei $ka \approx 10$) stets höher als das erste Kurvenmaximum.

3.8.4.2 Stahlpartikel

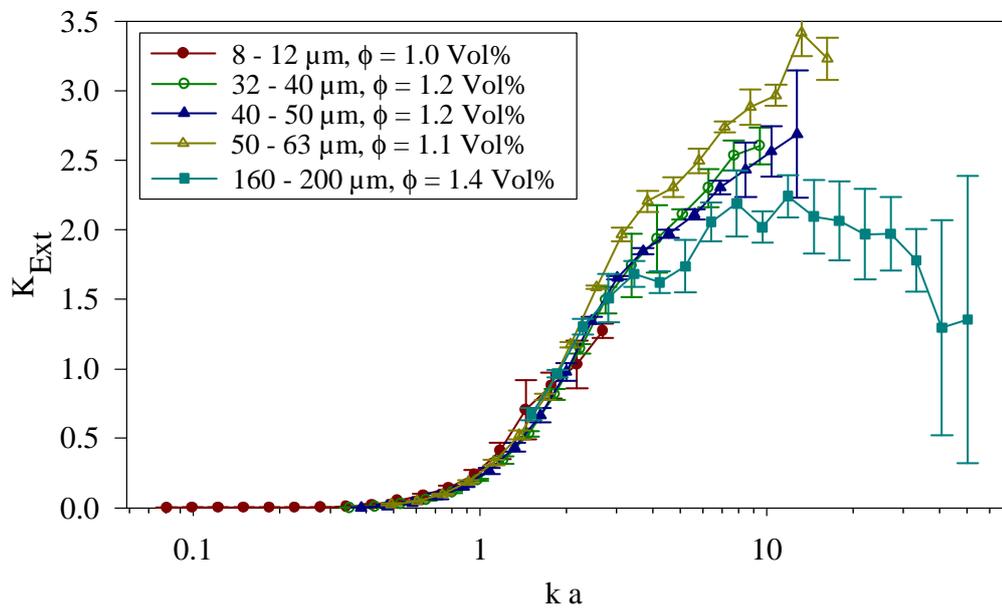
Auch für die Stahlpartikel ist die Normierung der Dämpfungsspektren unterschiedlicher Fraktionen mithilfe der dimensionslosen Wellenzahl gerechtfertigt. Die Maxima der Dämpfungskurven lassen sich auf denselben ka -Wert lokalisieren. Der Kurvenverlauf inklusive kleinerer Oszillationen im Bereich $ka > 2$ ist ähnlich.

Die Dämpfungsspektren der Stahlpartikelfraktionen unterscheiden sich jedoch in einem Aspekt signifikant von den Spektren der Glaspartikel: Die Dämpfungsspektren scheinen von der Partikelgröße der Fraktion abhängig zu sein, denn im Gegensatz zu den Verläufen der Glaspartikel-Spektren nimmt der gestreute Anteil des Schalls in den Stahlkugelfraktion mit steigender Partikelgröße zu.

Mit der Skalierung der Dämpfungskurven geht eine Skalierung der Extinktionsfunktionen einher. Kleinere Partikelgrößen resultieren in geringeren Extinktionskoeffizienten. Die Unterschiede der Extinktionsfunktionen nehmen mit steigender Konzentration ab. Bei $\phi \approx 11$ Vol% ist gut zu erkennen, dass der Grenzwert $\lim_{ka \rightarrow \infty} K_{Ext}(ka) = 2$ bereits bei geringen ka -Werten erreicht werden kann, und der Bereich, in dem die Schallausbreitung durch die Schattenwirkung der Partikel dominiert wird, einsetzt.

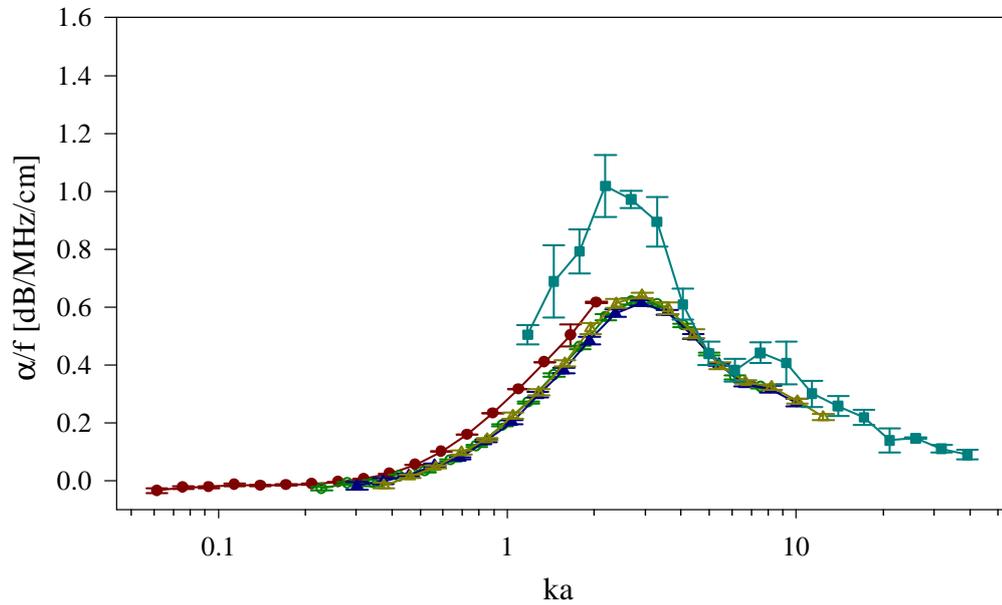


(a) Dämpfungsspektrum (Legende für beide Graphen identisch)

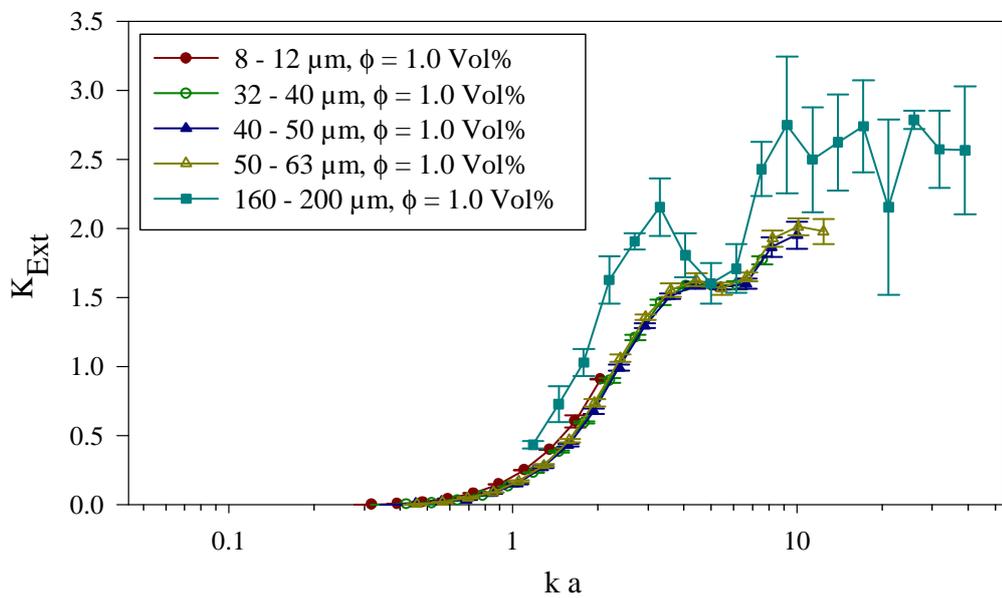


(b) Extinktionskoeffizient

Abbildung 3.20. Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in Ethanol, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$

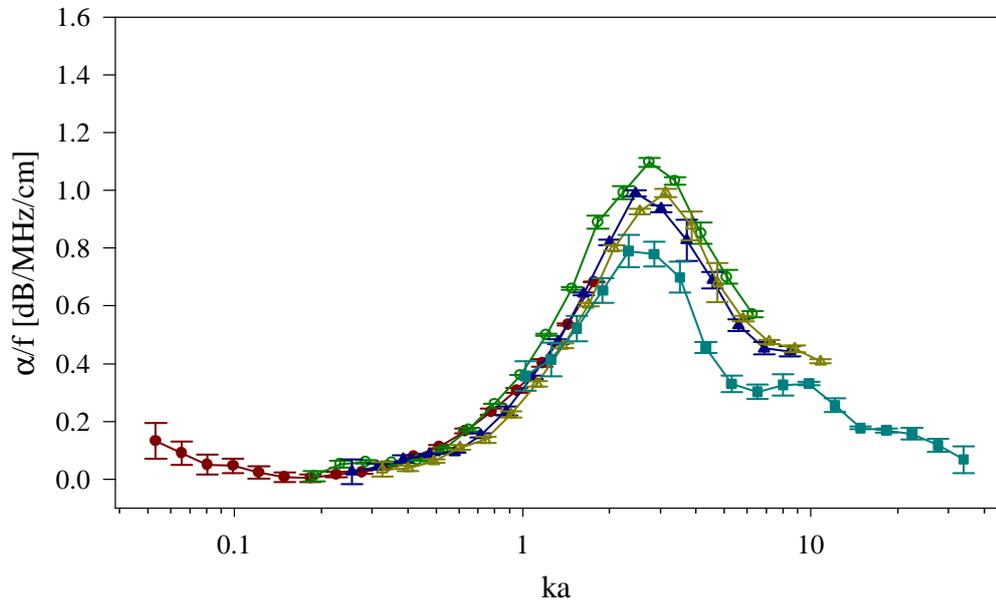


(a) Dämpfungsspektrum (Legende für beide Graphen identisch)

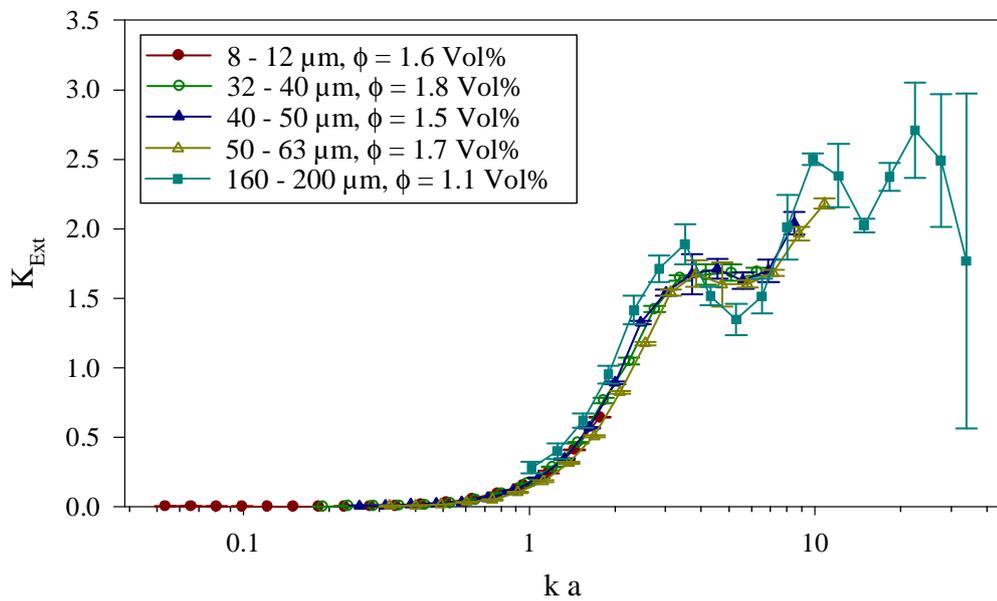


(b) Extinktionskoeffizient

Abbildung 3.21. Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in Wasser, $\phi \approx 1$ Vol-%

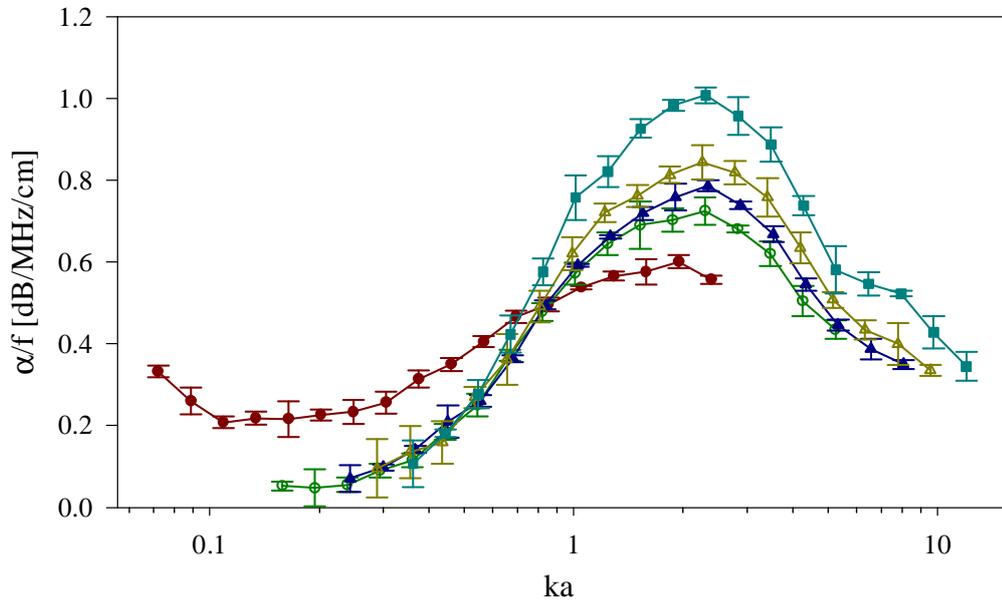


(a) Dämpfungsspektrum (Legende für beide Graphen identisch)

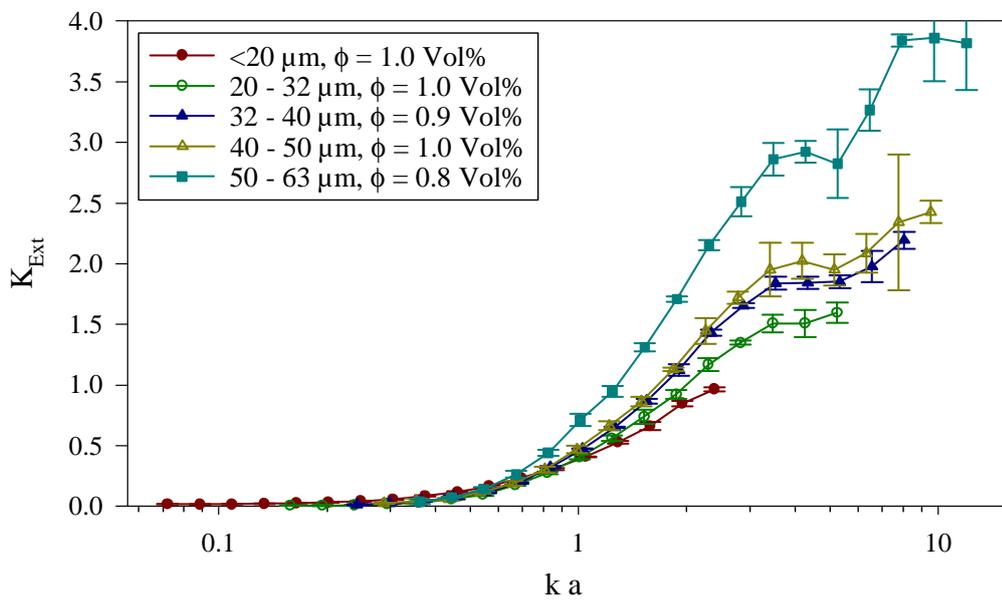


(b) Extinktionskoeffizient

Abbildung 3.22. Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Glaskugeln in NaCl-Lösung, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$



(a) Dämpfungsspektrum (Legende für beide Diagramme identisch)



(b) Extinktionskoeffizient

Abbildung 3.23. Schalldämpfungsspektrum (Streuanteil) und Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl für Stahlpartikel in Wasser, $\phi \approx 1 \text{ Vol} - \%$

3.8.4.3 Bimodale Glaspartikelsuspension

Das um die viskoinertiale Dämpfung der Partikel und die innere Absorption der fluiden Phase bereinigte Dämpfungsspektrum der bimodalen Glaspartikelsuspension ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Auch in dieser Darstellung ist das Konfidenzintervall (Irrtumswahrscheinlichkeit 95%) zur Beurteilung der Schwankungsbreite der Messungen dargestellt. Die Präsentation der Ergebnisse erfolgt in 4 Graphen, um die unterschiedlichen Einflüsse der Partikelgrößenverteilung und der Konzentration zu diskutieren. Die Darstellung enthält neben den Dämpfungsspektrum der Primärfractionen und der vermessenen bimodal verteilten Suspension auch eine Darstellung des berechneten Dämpfungsspektrums des bimodalen Systems. Die Berechnung der Dämpfung α_{bi} erfolgt durch Addition der Dämpfungsspektren der Primärfraction (α_2, α_5) nach der Wichtung entsprechend ihrer Anteile am Feststoffvolumen,

$$\alpha_{bi} = \alpha_2 \cdot p_S + \alpha_5 \cdot (1 - p_S). \quad (3.12)$$

Hierbei ist p_S ergibt sich aus dem Volumen der feinen Partikelfraction im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Feststoffs.

$$p_S = \frac{V_2}{V_2 + V_5}. \quad (3.13)$$

Gleichung 3.12 setzt voraus, dass die Dämpfungsspektren der Primärfractionen bei derselben Volumenkonzentration wie das Spektrum der bimodale Suspension bestimmt wurden.

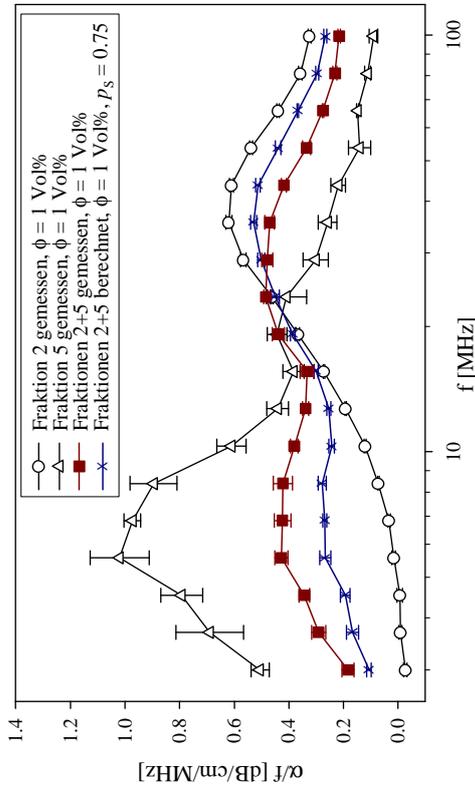
Abbildung 3.24 a) zeigt die gemessenen Dämpfungsspektren der Glaspartikelfractionen 2 und 5 im Ergebnis der separaten Messung bei $\phi = 1 \text{ Vol\%}$ zusammen mit dem Ergebnis der gemeinsamen Messung (bimodale Suspension) bei derselben Konzentration (rote Kurve). Außerdem enthält Abbildung 3.24 a) das aus den Einzelmessungen der Fractionen 2 und 5 berechnete Dämpfungsspektrum der bimodalen Suspension bei $\phi = 1 \text{ Vol\%}$ (blauer Kurvenzug). Der Berechnung wird die volumenparitätischen ($p_S = 0.5$) Zusammensetzung der bimodalen Fraction aus den Primärfractionen zugrundegelegt. Wie zu erkennen ist, stimmen Messung und Berechnung in diesem Fall nur in den Minima der Kurve überein. Der Anteil der groben Fraction erscheint unterbewertet. Der generelle Kurvenverlauf bestätigt jedoch die additive Überlagerung der Dämpfungsspektren der Ausgangsfractionen zur Bestimmung der Dämpfungsspektren einer aus mehreren Partikelgrößen zusammengesetzten Suspension.

Wie in Abschnitt 3.8.3 ausgeführt, ist der Anteil der feinen Partikelfraction am Feststoffvolumen der bimodalen Suspension größer als durch Einwaage vorgegeben. In der in einem Becherglas unter Einsatz eines Rührers und mit Ultraschalldispersion angesetzten Suspension der bimodal verteilten Partikelfraction gewonnen Größenverteilung wurde ein Anteil der feinen Fraction von $p_S = 0.75$ bestimmt. Der Graph in Abbildung 3.24 b) beinhaltet die Darstellung der gemessenen Dämpfungsspektren aus Abbildung a) zusammen mit dem berechneten Spektrum unter Zugrundelegung des Wertes $p_S = 0.75$. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Spektrum besteht wiederum in Form und Verlauf der Kurven. Der Anteil der groben Fraction erscheint jedoch deutlich unterbewertet, die Abweichung ist deutlicher als die Differenz der berechneten und gemessenen Spektren für $p_S = 0.5$ (Abbildung 3.24 a).

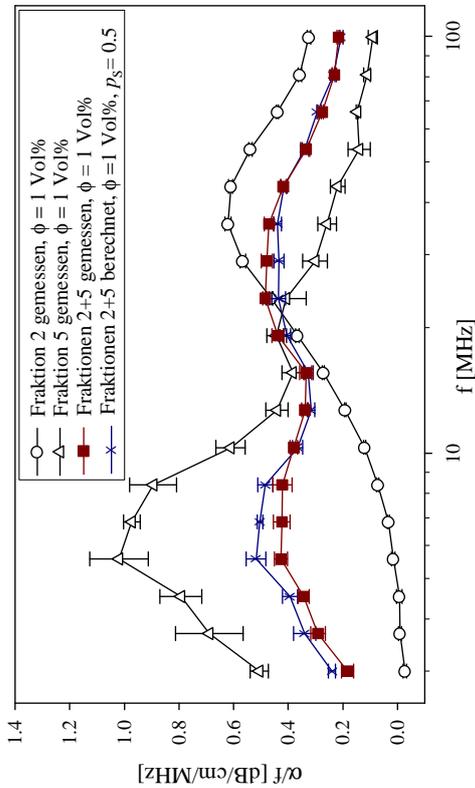
In Abschnitt 3.8.3 wurde durch Wiederholungsmessungen festgestellt, dass sich der Anteil der feinen Fraction in den aus der Ultraschallmesszelle entnommenen Proben signifikant von dem Anteil der in einem Becherglas suspendierten Menge derselben Fraction unterscheidet. Für die Proben in der Ultraschallmesszelle wurde aus den Partikelgrößenverteilungen ein Wert von $p_S = 0.62$ ermittelt. In Abbildung 3.24 c) wurde die Darstellung des berechneten Spektrums mit diesem Wert für p_S wiederholt. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Dämpfungsspektren ist in diesem Fall erheblich größer. Zwar besteht noch geringe Überbewertung des Feinanteils, das Ergebnis kann jedoch im Rahmen der beobachteten

Variationsbreite der Partikelgrößenverteilung als gut bezeichnet werden.

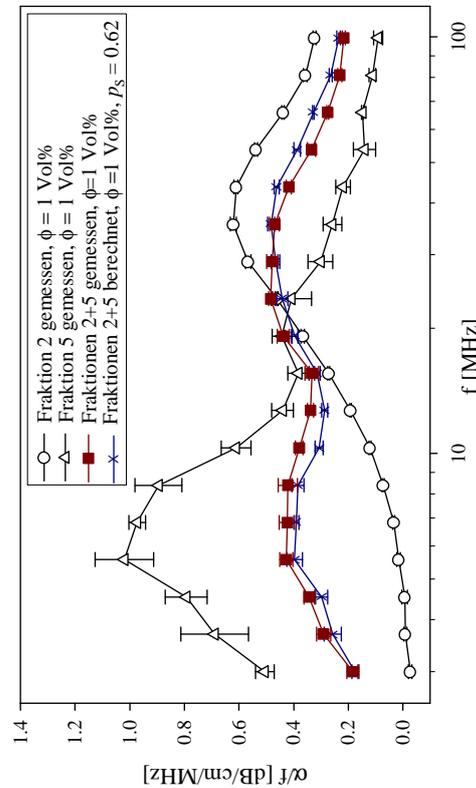
Abbildung 3.24 d) enthält die Darstellung desselben Sachverhalts ($p_G = 0.62$) für eine höhere Konzentration ($\phi = 2 \text{ Vol\%}$). Alle gemessenen Schalldämpfungsspektren (Fraktion 2, Fraktion 5 sowie deren Überlagerung in der bimodal verteilten Fraktion) wurden bei diesem Wert vermessen. Die Anpassung (blaue Kurve) ist wiederum die Addition der Dämpfungsspektren der Primärfractionen entsprechend der Anteile am Feststoffgehalt, in diesem Falle aber bei $\phi = 2 \text{ Vol\%}$. Auch in dieser Darstellung bildet das berechnete Dämpfungsspektrum die gemessenen Werte gut ab. Der Einfluss des Feinanteils auf die Dämpfung ist wiederum etwas überbewertet.



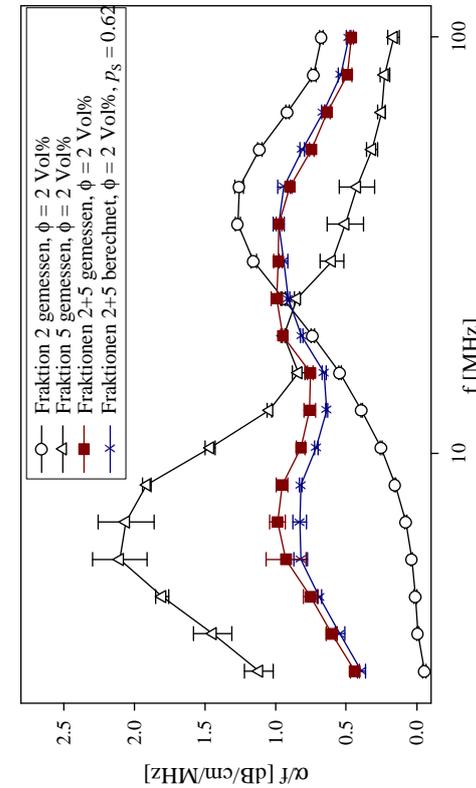
(a) $\phi = 1 \text{ Vol}\%$, $p_s = 0.5$



(b) $\phi = 2 \text{ Vol}\%$, $p_s = 0.62$



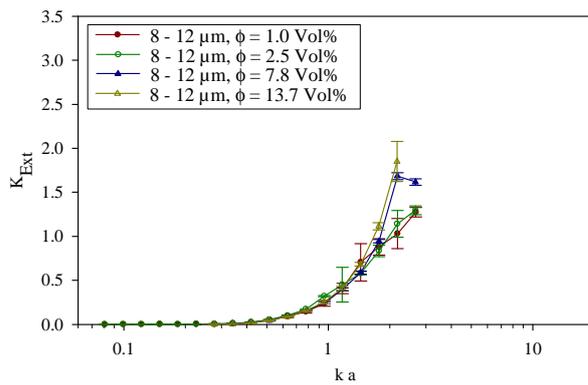
(c) $\phi = 1 \text{ Vol}\%$, $p_s = 0.62$



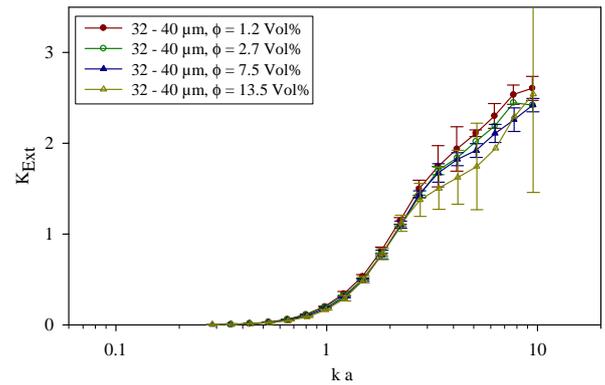
(d) $\phi = 1 \text{ Vol}\%$, $p_s = 0.75$

Abbildung 3.24. Gemessene Schalldämpfung der bimodalen Glaspartikelsuspension im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraction und dem berechneten Spektrum, für verschiedene Volumenanteile ϕ , und verschiedene Feststoffanteile (f) der Fraction 2

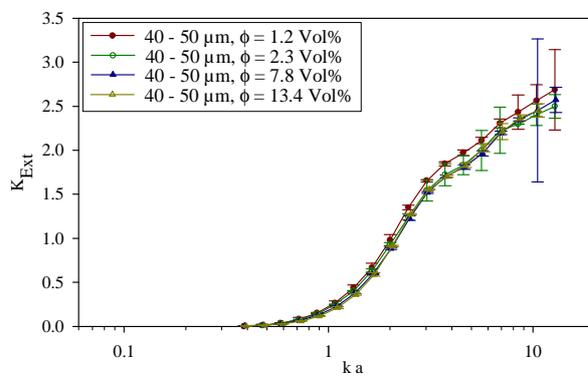
3.8.4.4 Konzentrationseinfluss



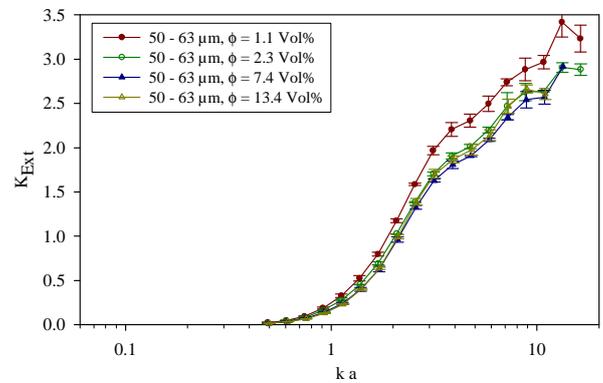
(a) Fraktion 1



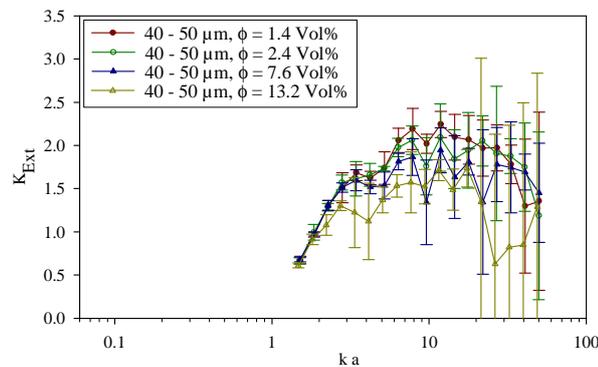
(b) Fraktion 2



(c) Fraktion 3



(d) Fraktion 4

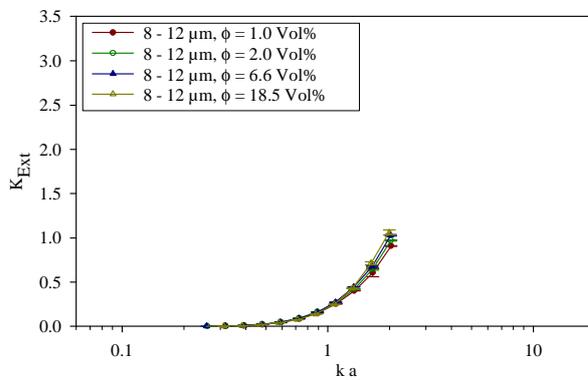


(e) Fraktion 5

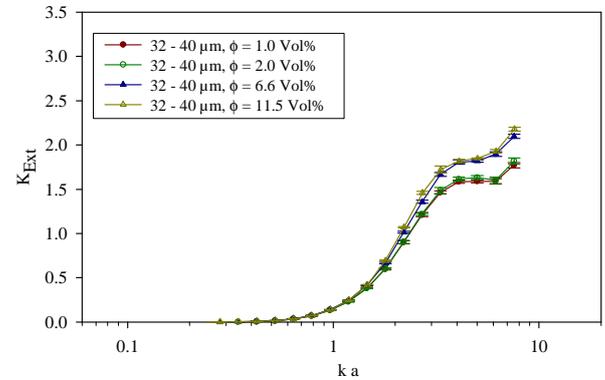
Abbildung 3.25. Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in Ethanol

Abbildungen 3.25 bis 3.27 enthalten Extinktionsfunktionen der Glaskugelfractionen 1-5 in den untersuchten Fluiden Ethanol, Wasser und NaCl-Lösung. Dargestellt ist die Abhängigkeit von der Volumenkonzentrationen. Jeder Graph zeigt die Extinktionsfunktionen einer Partikelfraktion in demselben Fluid bei unterschiedlichen Konzentrationen.

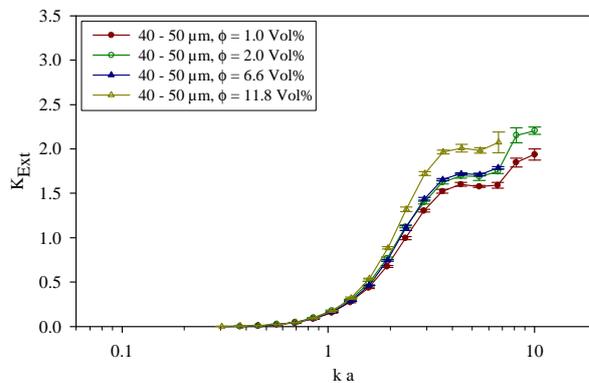
In allen Abbildungen sind die geringfügigen Veränderungen der Extinktionsfunktionen mit steigender



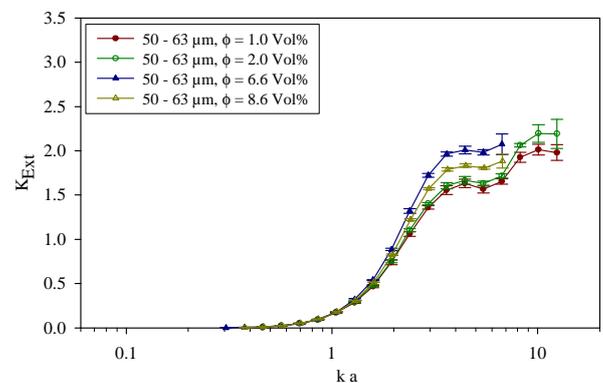
(a) Fraktion 1



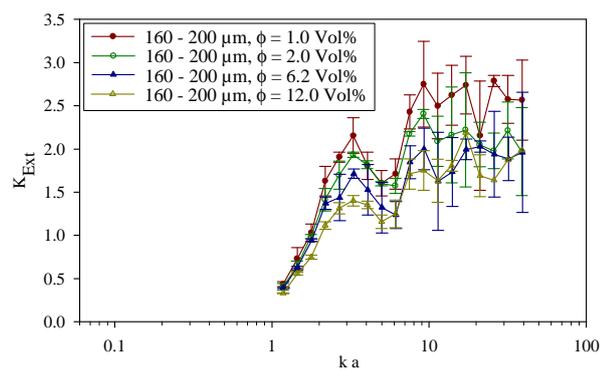
(b) Fraktion 2



(c) Fraktion 3



(d) Fraktion 4



(e) Fraktion 5

Abbildung 3.26. Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in Wasser

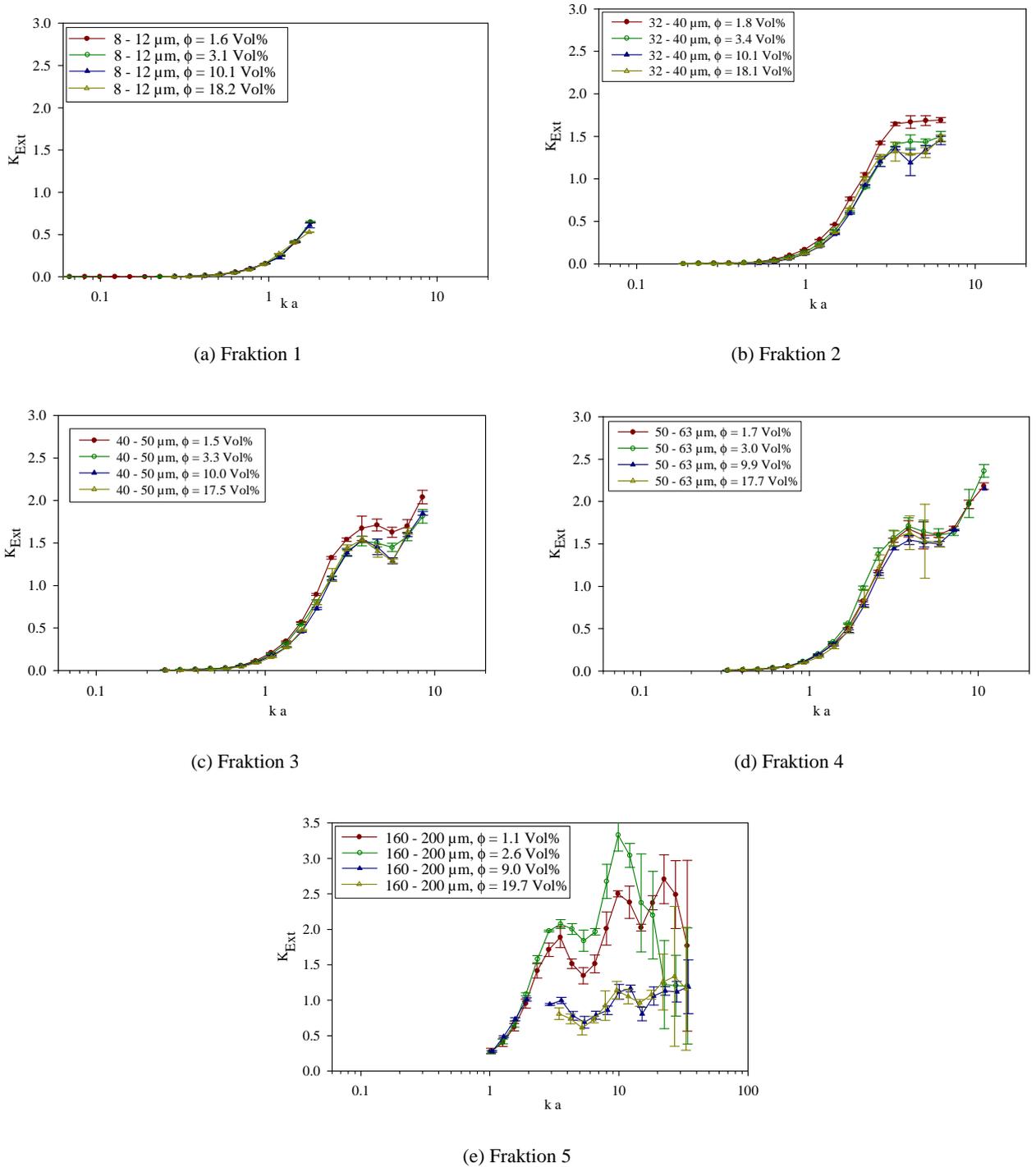


Abbildung 3.27. Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Glaspartikel in NaCl-Lösung (20 Ma%)

Konzentration erkennbar. Die beobachtete Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht einheitlich im untersuchten Wellenzahl-Messbereich. Während in dem Bereich bis $ka < 2$ die Funktionen derselben Fraktion bei unterschiedlichen Konzentrationen nahezu identisch sind, variieren dieselben Kurven ab dem ersten Maximum erheblich mit der Volumenkonzentration. Die Art und der Grad der Abhängigkeit von der Konzentration erscheint im Überblick aller Glaspartikel-Fluid-Stoffsysteme nicht systematisch:

Variationen mit der Konzentrationsänderung sind besonders in den Suspensionen Glas-Ethanol (Abb. 3.25) ausgeprägt; in diesem Stoffsystem bewirken höhere Konzentrationen ein Absinken der berechneten Extinktionsfunktionen. Demgegenüber stehen die Beobachtungen aus den Glaspartikel-Wasser-Suspensionen und den Versuchen mit der Salzlösung. In der NaCl-Lösung (Abb. 3.27) kann zwar ebenfalls eine Abnahme des Extinktionskoeffizienten derselben Partikelfraktion mit der Konzentration beobachtet werden, die Variationen sind jedoch bedeutend geringer und verschwinden besonders bei den feineren Partikelfraktionen fast vollständig. Die Glaspartikel-Wasser-Suspensionen hingegen weisen einen umgekehrten Zusammenhang des berechneten Extinktionskoeffizienten mit der Konzentration auf. Hier wird die Extinktionsfunktion mit steigender Partikelvolumenkonzentration auf größere Werte skaliert (Abb. 3.26).

Die Ethanol- und Wasser-Suspensionen der Glaspartikel zeigen jedoch eine Gemeinsamkeit im Trend der Fraktion 5: hier kann generell von einer Abnahme der Extinktionswirkung mit steigender Konzentration ausgegangen werden. In der NaCl-Lösung ist dieses Verhalten nicht erkennbar - bei $\phi = 9 \text{ Vol}\%$ und $19.7 \text{ Vol}\%$ sind ab dem ersten Kurvenmaximum erheblich niedrigere Extinktionswerte gemessen worden.

In Ethanol und in NaCl-Lösung haben außerdem die bei der niedrigsten Konzentration aufgenommenen Extinktionsfunktionen der Glaspartikel in den meisten Fällen geringfügig höhere Werte.

Die Stahlpartikelmessungen hingegen müssen separat betrachtet werden, denn in den Ergebnissen dieser Messung sind wiederum andere Effekte evident (Abb. 3.28). Die Extinktionsfunktionen zeigen einen hohen Grad der Übereinstimmung mit steigender Konzentration. Nur in den Ergebnissen der Fraktion 5 sind Unterschiede zwischen den Extinktionskoeffizienten der Suspensionen verschiedener Konzentrationen erkennbar. Während der Vermessung der Stahlpartikel 5 musste auf die Bestimmung des Dämpfungsspektrums bei einer hohen Konzentration verzichtet werden, weil Verschmutzung des Stellmotors am Ultraschallsender zur Unterbrechung der Messreihe zwang. Die Verschmutzung dürfte bereits das Ergebnis der Messreihe bei $\phi = 6.8 \text{ Vol}\%$ beeinflusst haben, und eine Ursache für Abweichung der Extinktionsfunktion von den übrigen Kurven darstellen.

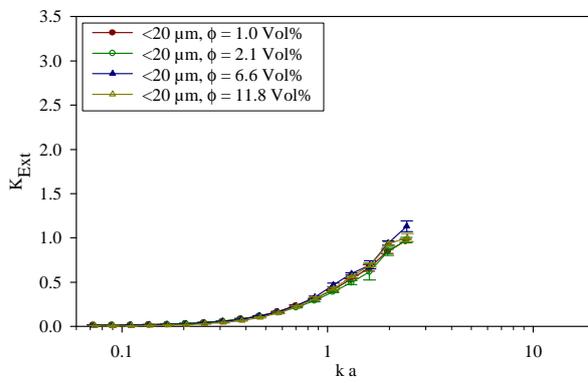
Im Gegensatz zu der Vermessung der Glaspartikel lässt sich im Fall der Stahlkugeln keine Abhängigkeit des Extinktionsfunktionen von der Konzentration feststellen. In keinem der untersuchten Stoffsysteme sind Zu- oder Abnahmen des Konfidenzintervalls um die Mittelwerte der Extinktion feststellbar.

3.9 Diskussion der Ergebnisse

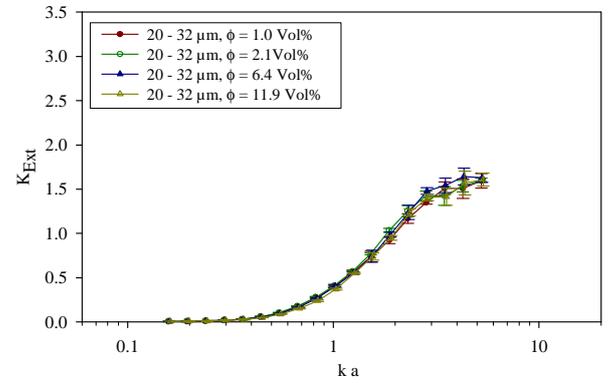
Die in den vorangegangenen Abschnitten präsentierten Ergebnisse des Stoffeinflusses auf die Ultraschalldämpfung weisen interessante Merkmale auf, die hier im Zusammenhang ausgewertet werden sollen. Neben den eigentlichen Dämpfungsmessungen sollen dabei auch Konzentrationsmessergebnisse und Partikelgrößenverteilungen berücksichtigt werden.

Die untersuchten Feststoffe weisen in vielen Punkten erhebliche Unterschiede der Schalldämpfungseigenschaften auf. Es ist aus diesem Grunde sinnvoll, die Diskussion dieser Ergebnisse getrennt vorzunehmen. Untersuchungen desselben Partikelsystems in unterschiedlichen Fluiden sind jedoch durchaus vergleichbar.

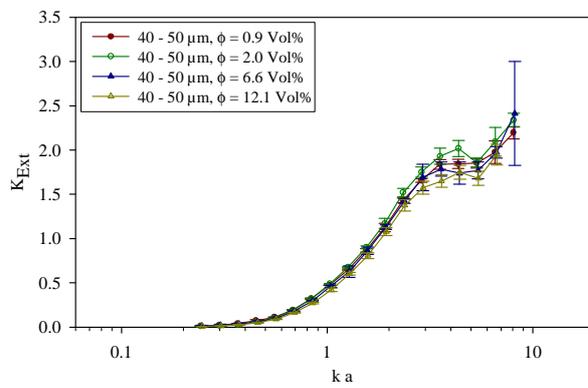
Die in den Messungen der Glaspartikel gewonnenen Extinktionsfunktionen ähneln in Form und Größenordnung prinzipiell den aus der Optik bekannten Funktionen. Eine Normierung der Dämpfungsspektren mithilfe der Wellenzahl ka ist sinnvoll. Der Anstieg der Extinktionsfunktionen befindet sich in einem dem Mie-Parameter vergleichbaren ka -Bereich. Oszillationen im Bereich $ka > 2$ prägen die Extinktionsfunktio-



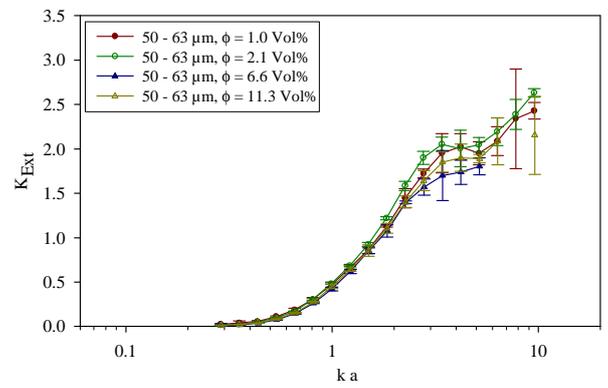
(a) Fraktion 1



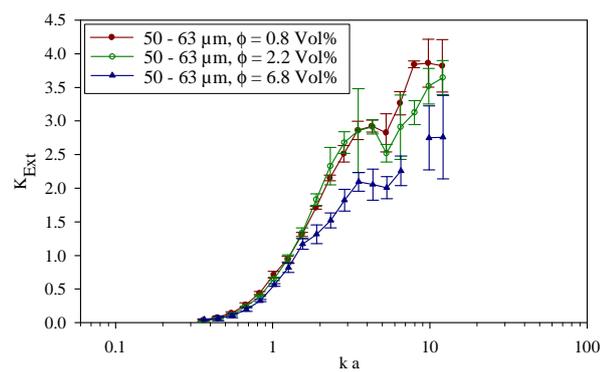
(b) Fraktion 2



(c) Fraktion 3



(d) Fraktion 4



(e) Fraktion 5

Abbildung 3.28. Extinktionskoeffizient K_{Ext} als Funktion der Wellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration für Stahlpartikel in Wasser

nen, obwohl das 2. Maximum der Oszillation einen höheren Wert als das erste Maximum aufweist. Für große ka -Werte wird ein Wert von $K_{Ext} = 2$ angenähert.

Unterschiede in Verlauf und Form der Extinktionsfunktionen wurden allerdings für verschiedene Partikelfractionen erreicht. Die folgenden Phänomene konnten herausgestellt werden:

- Mit steigender Partikelgröße nimmt die Schwankungsbreite in Form des Konfidenzintervalls der Extinktionswerte für denselben ka -Wert zu.
- Eine Verschiebung der Extinktionsfunktion entlang der ka -Achse (insbesondere Fraktionen 1 und 5) konnte beobachtet werden.
- Bei der Fraktion der groben Glaspartikel ist der Anstieg der Extinktions-Funktion und die Höhe der Oszillationen unterschiedlich.

Eine Erklärung der größeren Schwankungsbreite der Extinktionsfunktion der Fraktion 5 lässt sich aus der Definition des Extinktionskoeffizienten (vgl. Gleichung 2.45) und den gemessenen Dämpfungsspektren ableiten:

Im Bereich von $ka > 2$ nehmen die Dämpfungsspektren α/f rasch ab - die Schwankungsbreite der Schalldämpfung bleibt jedoch über den gesamten Frequenzbereich konstant. Gleichzeitig steigt aber der Anteil der Absorption der fluiden Phase (aufgrund des quadratischen Zusammenhangs von α_{int} mit der Frequenz) an der gemessenen Dämpfung. Damit wird die Größe der auswertbaren Dämpfung $\alpha_{Str}/f = (\alpha - \alpha_{int})/f$ klein gegenüber den Messfehlern. Die anschließende Umrechnung zur Ermittlung des Dämpfungskoeffizienten beinhaltet eine Skalierung der Messwerte (über die Multiplikation mit der größer werdenden Frequenz) und damit auch eine Aufweitung des gemessenen Schwankungsbereichs.

Dieser Sachverhalt ist anhand des Dämpfungsspektrum der Glaspartikelfraktion 5 in Wasser dargestellt (Abbildung 3.29). Für hohe Frequenzen wird das Dämpfungsspektrum der Suspension hauptsächlich von der intrinsischen Absorption im Fluid und der viskoinertialen Dämpfung geprägt.

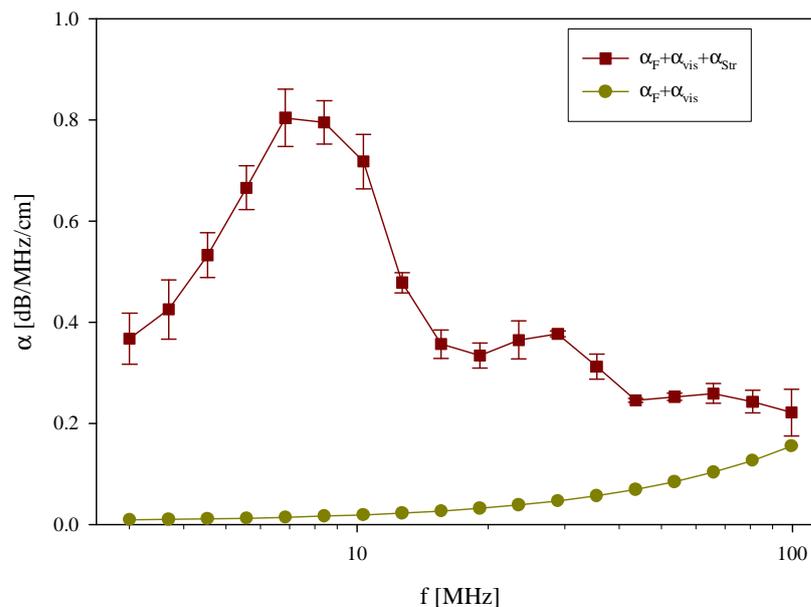


Abbildung 3.29. Gemessenes Dämpfungsspektrum der Glaspartikelfraktion 5 in Wasser im Vergleich zur Summe aus intrinsischer Absorption im Fluid und viskoinertialen Dämpfung in der Suspension.

Damit bedeuten die gemessenen Schwankungen der Extinktionsfunktion hauptsächlich ein Problem der Nutzbarkeit des Signals zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung besonders im Bereich grober Partikelfraktionen. Eine Lösung könnte in der Wahl anderer Frequenzbereiche zur Vermessung der Fraktionen bestehen.

Zur Untersuchung der Verschiebung der Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen bezüglich der ka -Achse (besonders bei Glaspartikel-Fraktion 1 in Ethanol), sowie der Deutung unterschiedlich hoher Oszillationen der Extinktionsfunktionen verschiedener Partikelfraktionen in demselben Fluid kann die Interpretation der Partikelgrößenverteilungen herangezogen werden. Beim Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der Glas-Fraktionen (Abbildung 3.3, sowie Tabelle 3.4) sind unterschiedlich große relative Verteilungsbreiten feststellbar. Fraktion 1 besitzt die größte Verteilungsbreite ($\sigma_{\text{in}} = 0.28$), die Breite der Verteilung 5 ist mit $\sigma_{\text{in}} = 0.096$ erheblich kleiner. Die Dämpfung einer Suspension kann jedoch durch die Überlagerung der Dämpfungsspektren der einzelnen zugrunde liegenden Partikelklassen erklärt werden. Dies lässt sich auch für den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Übergangsbereich anwenden, wie das Ergebnis der Vermessung einer bimodalen Suspension zeigt. Eine breitere Verteilung bedeutet somit eine Überlagerung der Dämpfungen stärker voneinander verschiedener Partikelgrößen. Zusätzlich wird die Reduzierung unterschiedlich breiter Verteilungen in Form eines Partikelgrößenmittelwerts ($x_{50,3}$ -Wert) im Zuge der Berechnung der Extinktionsfunktion angewendet. Im Ergebnis bedeuten diese Effekte eine Nivellierung vorhandener Oszillationen sowohl der Dämpfungsspektren als auch der Extinktionsfunktionen, selbst für die in diesem Falle untersuchten Suspensionen mit bewusst eng gewählter Verteilungsbreite.

Mit der Reduzierung des Informationsgehaltes durch die Bildung eines Partikelgrößenmittelwerts lässt sich auch die geringfügige Verschiebung der Kurven entlang der ka -Achse erklären: der berechnete $x_{50,3}$ -Wert muss nicht in jedem Fall der geeignete Größenparameter zur Beschreibung der Verteilungsbreite sein. Je breiter die Verteilung, desto mehr unterscheiden sich auch die verschiedenen Verteilungsparameter (Modalwert, x_{50} -Wert, Momente der Verteilung). In diesem Zusammenhang kann auf den Abschnitt 3.7.1 verwiesen werden, in dem unterschiedliche Methoden zur Bildung eines charakteristischen Maßes der Partikelgrößenverteilung diskutiert werden. Die Auswertung der Dämpfungsspektren sollte mithilfe eines geeigneten Verteilungsparameters wiederholt werden.

Neben den Verteilungsmerkmalen und der Wahl des repräsentativen Parameters können andere Phänomene zur Erklärung der unterschiedlichen Amplitude der Oszillationen der Extinktionsfunktionen verschiedener Fraktionen in demselben Fluid beitragen. Ein Aspekt beruht auf der Tatsache, dass feinere Partikelfraktionen einen höheren Feinanteil enthalten als gröbere Partikelfraktionen (vgl. Abbildung 3.3). Dieser beläuft sich zwar auf einen Volumenanteil von maximal 5%, könnte jedoch aufgrund großer Abweichung von der Sphärizität (Partikelbruchstücke, Mahlrückstände) eine primär von der Form bestimmte Streuwirkung aufweisen. Die Bildung eines „diffusen“ Wellenbildes könnte die Folge sein. Zudem ist das Verhältnis der Rauigkeit der Partikeloberfläche zu Partikelgröße im Fall kleiner Partikel ungünstiger. Wenn die Oberflächenbeschaffenheit die Streuwirkung eines Partikels beeinflusst, kann dies zu einer veränderten Dämpfung kleinerer Partikel führen. Diese Erklärung ist analog zu der von Riebel[3] beobachteten Dämpfungswirkung einer Glas-Fraktion mit sphärischen Partikeln im Vergleich zur Dämpfung einer Sand-Fraktion (unregelmäßige SiO_2 -Partikel). Auch in diesem Vergleich wiesen die unregelmäßig geformten Sandpartikel eine bezüglich der Oszillationen geglättete Form auf.

Die durchgeführten Messungen haben auch eine Untersuchung des Konzentrationseinflusses eingeschlossen. Obwohl in dieser Arbeit die Auswertung des Stoffeinflusses im Mittelpunkt der Auswertung steht, lassen sich einige Aussagen aus der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionsfunktionen ableiten.

Generell kann festgestellt werden, dass ein Einfluss der Konzentration auf die Extinktionsfunktionen

vorhanden ist. Er ist jedoch in verschiedenen Stoffsystemen unterschiedlich ausgeprägt. Abhängig von Stoffkombination und Partikelgröße kann die Erhöhung der Konzentration sowohl verstärkend als auch reduzierend in die Extinktionsfunktion einfließen. Es ist möglich, dass bereits in dem untersuchten Konzentrationsbereich ($\phi < 10 \text{ Vol}\%$) nichtlineare Abhängigkeiten der Streuwirkung eines Partikelkollektivs von der Konzentration zu berücksichtigen sind.

Es ist ebenfalls denkbar, dass die gemessenen Konzentrationswerte fehlerbehaftet sind. Systematische Fehler der Konzentrationsmessung mit steigenden ϕ -Werten würden jedoch in einer systematischen Abweichung der Extinktionsfunktionen aller Stoffkombinationen mit steigenden Konzentrationen resultieren. Es muss ebenfalls als möglich erachtet werden, dass fehlerhafte Dichtewerte die Interpretation der gemessenen Massenkonzentrationen beeinflussen haben könnten. Mit unterschiedlich Dichtewerten verschiedener Fluide können auch unterschiedliche Abweichungen (Über- oder Unterbewertung der Dichte) einhergehen, die dann eine vom Stoffsystem abhängige Abweichung der Konzentration zur Folge haben kann.

Die für Fraktion 5 in NaCl bei hohen Konzentrationen gemessenen variierenden Extinktionsfunktionen können in einem Problem der Messwerterfassung begründet sein: in der Auswertung konnten einige Punkte der Dämpfungsspektren der höheren Konzentrationen nicht berechnet werden, weil die Schwankungen der Werte aus mehreren Wiederholungsmessungen sehr groß waren. Möglicherweise ist die Schalldämpfung der Suspension bereits so groß, dass eine sichere Detektion des Signals nicht mehr möglich ist. Die Dämpfungsspektren der Salzlösungssuspensionen befinden sich im Maximum bei 10 dB. Die Konzentrationen dieser Suspensionen sind zudem sehr hoch (bis zu 19 Vol%) eingestellt gewesen, so dass nichtlineare Konzentrationseffekte in den Salzlösungssuspensionen besonders stark zu vermuten sind.

Eine Überprüfung der Konzentrationsmessung und der darauf aufbauenden Interpretation gemessener Dämpfungsspektren erscheint im Licht dieser Fehlerquellen angebracht. Für die Auswertung der Extinktionsfunktionen zur Modellbildung sollte eine möglichst niedrige Konzentration verwendet werden. Der Wert sollte jedoch groß genug sein, um eine Unterscheidung der Schalldämpfung der Partikel von der intrinsischen Absorption durch das Fluid vornehmen zu können.

Eine Zunahme der Schwankungsbreite innerhalb jeder einzelnen Extinktionsfunktion mit steigender Konzentration wurde nicht bestätigt, obwohl die Konzentrationsmessungen eine solche Schwankung der Dämpfungsspektren vermuten ließen. In den Dämpfungsspektren ist zwar eine Zunahme der Variationsbreite (Konfidenzintervall) für jeden der Messwerte mit steigender Konzentration zu beobachten, durch die Einbeziehung der Konzentration in die Berechnung der Extinktionsfunktion aus der Schalldämpfung werden jedoch hohe Variationen in den Wiederholungsmessungen auf kleinere Werte skaliert.

Die Ergebnisse der Vermessung der bimodale Glaspartikel-Suspension stellen klar, dass eine Überlagerung der Dämpfungsspektren verschiedener Partikelfractionen prinzipiell möglich ist. Damit ist die Auswertbarkeit der Dämpfungsspektren zur Gewinnung von Partikelgrößenverteilungen möglich, denn die Wirkung (Schalldämpfung) lässt sich auf eine eindeutige Ursache zurückführen. Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Dämpfungsspektren treten auf, sind aber sehr gering. Weil in den Berechnungen besonders der Einfluss der feinen Partikelfraktion überbewertet wurde, kann vermutet werden, dass analog zu den aus der Optik bekannten Überlagerungseffekten (Minderung der Extinktionswirkung kleinerer Partikel durch die Extinktionswirkung großer Partikel) Schattenwirkungen bei der Messung des Ultraschalls auftreten können. Weitere Untersuchungen z. B. die Einstellung einer sehr hohen Konzentration der groben Partikel im Vergleich zur Konzentration der feinen Partikel sollten darüber Aufschluss geben können.

Die Erfahrungen mit der Vermessung der Glaspartikelsuspension zeigen jedoch auch die Problematik der Vermessung grober Partikelfractionen im Ultraschallspektrometer auf. Die wirkliche Partikelgrößenverteilung innerhalb der Ultraschallmesszelle weicht offensichtlich signifikant sowohl von der eingestellten Verteilung als auch von der außerhalb der Ultraschallmesszelle dispergierten Probe ab. Dies kann eine Folge der

unterschiedlichen Sinkgeschwindigkeit der Partikel sein. Wenn die höhere Sinkgeschwindigkeiten größerer Partikel durch die Homogenisierungswirkung der turbulenten Strömung in der Messzelle nur schlechter ausgeglichen werden kann, wird eine Klassierung der Partikel in der Messzelle erreicht. Der Ultraschallgeber und der Empfänger befinden sich im oberen Drittel der Messzelle und können also von diesem Klassiereffekt direkt betroffen sein. Aus dieser Erfahrung kann für die zukünftigen Messungen empfohlen werden, der Homogenisierung in der Messzelle noch größere Bedeutung zukommen zu lassen. Versuche der Optimierung sind mit der Verbesserung der Strömungsverhältnisse durch einen Pumpenanschlussstutzens bereits erfolgt (vgl. Abbildungen 3.7 und 3.8).

Für die Stahlpartikel können die vorangegangenen Aussagen nicht ohne Einschränkungen bestätigt werden. Wie bei der Beurteilung der Partikelfractionen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops aufgezeigt (Abschnitt 3.5), weisen die Stahlpartikel einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil Hohlkugeln auf, deren Hüllen zudem teilweise durchbrochen sind.

Die hier beobachteten Variationen der Dämpfungsspektren mit der Partikelgröße könnten mit dem Vorhandensein hohler Partikel erklärt werden: mit steigender Partikelgröße nimmt die Streuwirkung der Stahlpartikel zu, weil das Vorhandensein von hohlen Partikeln in einem höheren Anteil an (streuenden) Phasengrenzflächen resultiert. Die Streuwirkung der Phasengrenzflächen ist aufgrund des hohen Realanteils von m_z (refraktive Eigenschaft) des Stahl-Wasser-Systems von großer Bedeutung für die Schalldämpfungseigenschaften der Suspension.

KAPITEL 4

ANPASSUNG EMPIRISCHER MODELLANSÄTZE AN DIE MESSERGEBNISSE

In den nachfolgenden Ausführungen soll der Versuch unternommen werden, die im vorigen Kapitel gewonnenen Messergebnisse zur Entwicklung eines Modellansatzes für die Beschreibung der Extinktionswirkung grobdisperser Suspensionen zu verwenden. Aufgrund des begrenzten Bearbeitungszeitraums kann dieser Problembereich nicht abschließend untersucht werden, denn der Modellierung müssen vertrauenswürdige Messwerte zugrunde liegen, deren Gewinnung den Hauptteil dieser Arbeit ausmacht.

Zur Durchführung der Funktionsanpassung wurde in einer ersten Näherung der untere Messbereich bis $ka < 3$ der Extinktionsfunktionen untersucht. In diesem Bereich steigen die Extinktionsfunktionen in allen untersuchten Stoffsystemen monoton, der Bereich der Oszillationen mit abnehmender Amplitude wird somit zunächst ignoriert. Für die Anpassung einer Funktion in diesem Bereich bietet sich besonders die auf der Basis einer Reihenentwicklung abgeleitete Näherungsfunktion der Mie-Theorie an (Gleichung 2.54). Die in Abbildung 2.2 dargestellte Funktion gibt besonders den unteren Bereich des ka -Spektrums wieder. Die Funktion besitzt mit dem refraktiven und absorptiven Anteil von m zwei Freiheitsgrade zur Anpassung an Messwerte.

Wie im vorangegangenen Kapitel angedeutet, empfiehlt es sich, die Funktionsanpassung bei einer niedrigen Konzentration durchzuführen, um so den (nichtlinearen) Einfluss der Konzentration auf die Extinktionsfunktionen zu minimieren. In der vorliegenden Untersuchung wurden dazu die in Volumenkonzentrationen von ca. 1 Vol% bestimmten Ergebnisse der Glaspartikel-Messungen in Ethanol, Wasser und NaCl-Lösung ausgewählt. Die Extinktionskoeffizienten sämtlicher gemessener Spektren der Glaspartikel-Fractionen 1-4 eines Stoffsystems wurden in einer Extinktionsfunktion zusammengefasst. Abbildung 4.1 enthält die resultierenden Extinktionskoeffizienten K_{Ext} in Abhängigkeit von der Wellenzahl ka . Die Funktionen zeigen einen unterscheidbaren stofflichen Einfluss.

Die Funktionsanpassung wurde mit einer Datenanalysesoftware (SigmaPlot, SPSS Science) durchgeführt. Die Software erlaubt die direkte Anpassung beliebiger Funktion an vorgegebene Messwerte. Ergebnisse der Funktionsanpassung im vorliegenden Fall sind ebenfalls in Abbildung 4.1 dargestellt.

Aus der Darstellung kann abgeleitet werden, dass die durch Regression gefundene Funktion den prinzipiellen Verlauf des monotonen Anstiegs mit Zunahme des Wellenparameters bestätigt. Sie weist aber systematische Abweichungen im unteren Funktionsbereich auf. Die Kurvenverläufe der Suspensionen in NaCl und Wasser unterscheiden sich außerdem nur geringfügig. Die in der Regression gefundenen Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die gefundenen Werte lassen jedoch keinen direkten Vergleich mit den

Tabelle 4.1. Parameter der Funktionsanpassung

Flüssigkeit	Re(m)	Im(m)
Ethanol	1.1305	-0.8717
Wasser	0.8880	-0.9159
NaCl-Lösung	1.1257	0.9136

akustischen Eigenschaften der Suspensionen zu, weil die hohe Anzahl der Freiheitsgrade (2 Parameter) in jedem Fall eine relativ gute Anpassung ermöglichen.

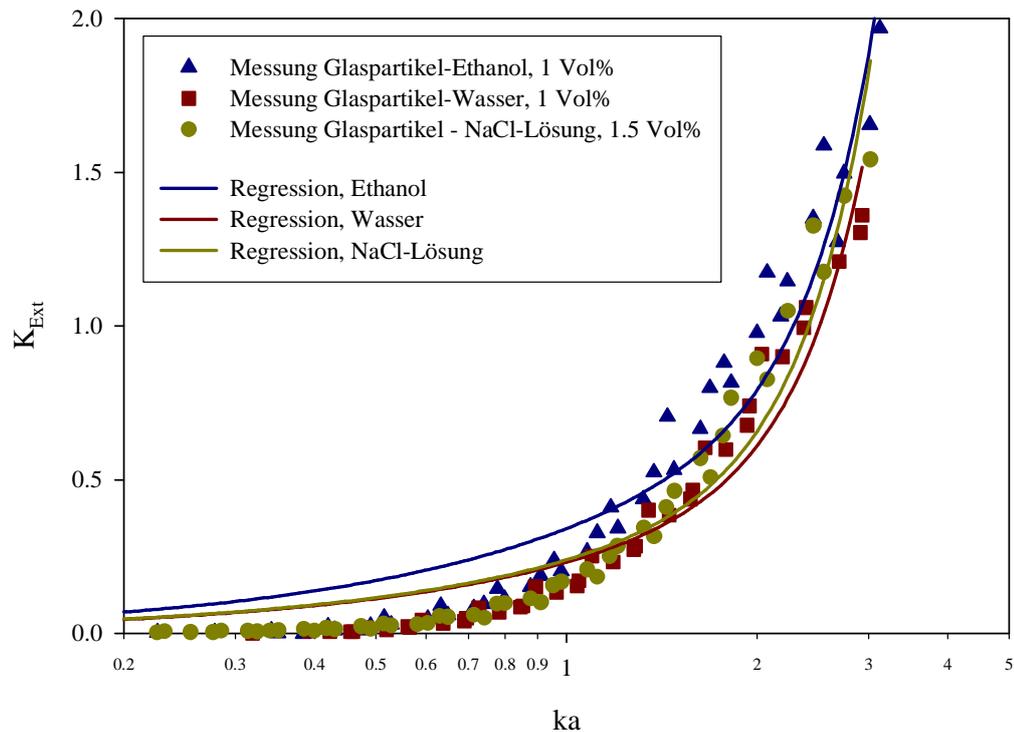


Abbildung 4.1. Anpassung der Näherungs-Funktion (Glg. 2.54) an die gemessenen Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen 1-4 in verschiedenen Fluiden, $\phi \sim 1$ Vol%

Aus der relativen Ähnlichkeit der Regressionsfunktion zu den Messwerten lässt sich jedoch ableiten, dass die Übertragung und Erweiterung einer empirischen Funktion aus der optischen Domäne möglich ist.

Die Auswahl relevanter Funktionen aus der optischen Domäne ist jedoch stark eingeschränkt: die größte praktische Relevanz der Mie-Theorie besteht in einem Bereich, der durch moderate refraktive Anteile des Brechungsindex $\text{Re}(m)$ (im Bereich von 0.5 bis 10) gekennzeichnet ist. Die absorptiven Anteile der Stoffe sind ebenfalls moderat bis gering. Die meisten empirischen Näherungsfunktionen der Mie-Theorie sind für diese Wertebereiche (moderate bis niedrige refraktive Eigenschaften, hohe bis moderate absorptive Eigenschaften) entwickelt worden.

Für die Streuung des Schalls gelten jedoch zumeist andere Relationen zwischen absorptiven und refraktiven Eigenschaften der beteiligten Phasen. Feststoffe weisen im Vergleich zum Streuvermögen eine sehr geringe Absorptivität gegenüber Ultraschall auf (vgl. Tabelle 3.3). Im Gegensatz zu der optischen Lichtstreuung existieren zudem Stoffkombinationen, bei denen die absorptive Wirkung der Partikel kleiner als die Dämpfungswirkung des umgebenden Fluids sein kann. Die Suche nach geeigneten Funktionsansätzen für die Schallstreuung sollte daher nicht nur auf die Übertragung von Modellen aus der Optik, sondern auch auf die Neuentwicklung ultraschallspezifischer Extinktionsfunktionen ausgedehnt werden.

KAPITEL 5

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, quantitative Zusammenhänge zwischen den Schalldämpfungseigenschaften grobdispenser Systeme und den Materialeigenschaften der beteiligten Phasen aufzuspüren. Zum Erreichen dieses Ziels wurde eine Reihe theoretischer Überlegungen angestellt und daraus experimentelle Untersuchungen abgeleitet.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde eine Darstellung der Modellvorstellungen der Schalldämpfung in Suspensionen unter besonderer Beachtung der Phänomene im Bereich grobdispenser Systeme gegeben. Im hier untersuchten grobdispersen Partikelbereich dominiert die Schallstreuung die Dämpfungswirkung der Suspension.

Die Streuung von Wellen an kugelförmigen Partikeln ist ein Phänomen, das besonders im Bereich der Optik intensiv untersucht wurde. Für die Streuung von Lichtwellen existiert mit der Mie-Lösung ein komplexes Werkzeug zur Berechnung der Extinktionswirkung von Partikeln. Näherungsfunktionen der Mie-Lösung existieren, die es ermöglichen, die optische Extinktionswirkung eines Partikels in Abhängigkeit von einigen wenigen Parametern - dem Größenparameter (Mie-Parameter) und den Stoffeigenschaften (Brechungsindex) darzustellen.

Der Ansatz zur Beschreibung der Schallstreuung besteht in der Ausnutzung von Analogiebeziehungen zwischen Schall- und optischer Wellenausbreitung. In der Arbeit wurde der Versuch der Übertragung von empirischen und halbempirischen Ansätzen aus der optischen Domäne auf die Schallstreuung unternommen. Mit der dimensionslosen Wellenzahl und dem relativen Wellenwiderstand existieren zwei dem Mie-Parameter und dem relativen Brechungsindex äquivalente Parameter. Diese ermöglichen eine Darstellung der Schalldämpfung durch Streuung in Form von Extinktionsfunktionen.

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Durchführung schallspektroskopischer Messungen zur Quantifizierung des Stoffeinflusses. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit möglichst idealen Partikelsystemen (kugelförmige Partikelfraktionen mit definierte Stoffeigenschaften und geringen Verteilungsbreiten) entwickelt und durchgeführt. Die Auswahl von Stoffsystemen erfolgte hinsichtlich ihrer akustischen Eigenschaften, die durch den relativen Wellenwiderstand vorgegeben wurde. Die Versuchsplanung konzentrierte sich besonders auf die Vermessung der Schalldämpfung von Glasparkeln in verschiedenen Fluiden und der Bestimmung des Dämpfungsspektrums mehrerer Stahlpartikelfraktionen in Wasser. Die Variation der Fluide anstelle der Partikel hat den Vorteil, dass zunächst die nur eingeschränkt kontrollierbaren Eigenschaften der Partikel und der Fraktion (Oberflächenbeschaffenheit, Verteilungsbreite, Partikelform) in verschiedenen Stoffkombinationen konstant bleiben und bei vorrangiger Untersuchung des Stoff- und Konzentrationseinflusses aus der Betrachtung ausgeschlossen werden können.

Die ausgewählten Stoffsysteme wurden fraktioniert und eingehend charakterisiert. Fraktionen im Partikelgrößenbereich von 10 bis 200 μm wurden durch Siebung und Sichtung gewonnen. Die Ermittlung der Eigenschaften dieser Fraktionen umfasst die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, der Dichte, des Dispersierfortschritts und eine qualitative Beurteilung am Rasterelektronen- und Lichtmikroskop. Zur Durchführung der Partikelgrößenbestimmung wurden Lösungen für Probleme der Sedimentation und der Partikelhaftung an Schläuchen des verwendeten Messgeräts entwickelt.

Eine Optimierung des Messaufbaus zur Durchführung schallspektroskopischer Messungen wurde in

Form einer Regelung der Suspensionstemperatur und damit dem Ausschluss des Einflusses der Temperatur auf Stoffeigenschaften und Schalldämpfung erreicht. Außerdem konnte eine Verbesserung der Homogenisierung innerhalb des verwendeten Ultraschallspektrometers durch Veränderung der Durchströmungsgeschwindigkeit und -richtung erreicht werden. Diese Maßnahme verbesserten besonders die Messbedingungen zur Schalldämpfungsmessung mit groben Glaspartikelfraktionen und Stahlpartikeln.

Schallspektroskopische Messungen wurden im Rahmen der Arbeit bei 4 Volumenkonzentrationen durchgeführt. Die Konzentrationen wurden vorrangig in dem Bereich linearer Konzentrationseinflüsse (bis 10Vol%) variiert. Parallel zu den Messungen der Schalldämpfungen wurden Kontrollen des Homogenisierungsgrades und der Konzentration durchgeführt. Während dieser Messung wurde eine Zunahme der Schwankungen in den Konzentrationswerten mit steigender Partikelgröße und größeren Konzentrationen beobachtet werden. Gleichzeitig wurde eine Zunahme der Schwankungen der Schalldämpfungsspektren mit Zunahme der Partikelgröße beobachtet. Beide Beobachtungen konnten auf die schlechtere Homogenisierung in der Ultraschallmesszelle zurückgeführt werden.

Aus sämtlichen gemessenen Dämpfungsspektren wurden Extinktionsfunktionen entwickelt. Die Analyse der Extinktionsfunktionen zeigen einen Einfluss der Stoffeigenschaften in den Merkmalen der Kurvenverläufe (Amplitude und Frequenz der Oszillationen, sowie Kurvenanstieg). Die Extinktionsfunktionen der Glaspartikel-Suspensionen sind aber auch vom Einfluss der Konzentration gekennzeichnet. Eine tendenzielle Abhängigkeit der Extinktionswirkung von der Konzentration konnte nicht festgestellt werden. Gründe hierfür können sowohl aus einem nichtlinearen Konzentrationseinfluss als auch aus Messfehlern und Auswerteproblemen durch fehlerbehaftete Konzentrations- und Dichtemesswerte erwachsen.

In den Ergebnissen der größeren Partikelfraktionen wurden Limitationen der Ultraschallspektroskopie in Suspensionen grober Partikel festgestellt. Aufgrund der Dominanz der intrinsische Absorption des Fluids werden Fehler der Messung groß im Vergleich zum nutzbaren Dämpfungssignal. Dies führt zu Problemen der Auswertbarkeit der Dämpfungsspektren.

Die Ergebnisse der Stahlpartikelfraktionen weichen von den übrigen Resultaten ab. Ultraschallextinktionen dieser Fraktionen steigen mit Zunahme der Partikelgröße. Das Vorhandensein von Hohlkugeln wird als Ursache der Beeinflussung vermutet, denn der Anteil der Hohlkugeln erhöht sich nach qualitativer Analyse der REM-Aufnahmen mit steigender Partikelgröße ebenso wie die Extinktion. Eine Auswertung der Schalldämpfungsspektren konnte deshalb nur eingeschränkt ausgeführt werden.

Eine im Abschluss der Untersuchung durchgeführte Modellierung des Stoffeinflusses zeigte die Unterscheidbarkeit der Extinktionsfunktionen im unteren Messbereich ($ka \approx 1$). Der gewählte Funktionsansatz ist eingeschränkt in der Lage, eine Abbildung der gemessenen Extinktionen in Form eines Modells vorzunehmen.

Empfehlungen für die Fortsetzung der Arbeit ergeben sich aus den Limitationen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Zum einen sollte eine weiterführende Untersuchung des Stoffeinflusses betrieben werden. Zusätzlich zu den hier untersuchten Glas- und Stahlpartikelfraktionen sollten weitere Stoffkombinationen schallspektroskopisch untersucht werden, um eine fundierte Datenbasis zur Parametrierung des Modells und eine Überprüfung hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf andere Stoffkombinationen zu gewinnen. Besonders die Untersuchung einer weiteren Stahlpartikel-Charge kann empfohlen werden, weil Stahl aufgrund seiner akustischen Eigenschaften für das Ziel der Untersuchungen interessant ist.

Des Weiteren sollte die Verbesserung gefundener Modellansätze vorangetrieben werden. Die Modellierung der Schalldämpfungseigenschaften ist bisher nur im Ansatz geschehen. Die Anpassung von empirischen oder halbempirischen Ansätzen aus der Optik wird jedoch aus dem Rückblick auf die gewonnenen Erfahrungen als komplex erachtet, weil bezüglich des Stoffparameters unterschiedliche Definitionsbereiche

gelten: in der Optik sind Modellansätze vorrangig für moderate bis geringe refraktive Anteile und moderate absorptive Anteile entwickelt worden. Die Ausbreitung des Schalls beherrschen jedoch in erster Linie große refraktive Anteile und sehr kleine absorptive Eigenschaften. Die Anpassung empirischer Funktionen sollte deshalb nicht nur auf die Auswahl relevanter Funktionen aus dem Bereich der Optik beschränkt sein, sondern sich auch mit der Entwicklung von Zusammenhängen für die Ultraschalldämpfungseigenschaften beschäftigen.

Im Rahmen der bereits durchgeführten Messungen wird eine systematische Untersuchung des Dispergierfortschritts empfohlen, denn auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse kann der Einfluss von Partikelagglomeraten nicht ausgeschlossen, allerdings auch nicht bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] HINZE, FRANK: *Beitrag zur Charakterisierung hochkonzentrierter Suspensionen mittels Ultraschallspektroskopie*. Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2000.
- [2] MILLNER, RUDOLF (Herausgeber): *Wissensspeicher Ultraschall*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 1. Auflage, 1987.
- [3] RIEBEL, U.: *Die Grundlagen der Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallspektrometrie*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1988.
- [4] LAMB, SIR H.: *Hydrodynamics*. 6. Auflage.
- [5] EPSTEIN, P. S. und R. R. CARHART: *The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions, I. Water Fog in Air*. J. Acous. Soc. Am., 25(3), 1953.
- [6] ALLEGRA, J. R. und S. A. HAWLEY: *Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments*. J. Acous. Soc. Am., 51(5), 1972.
- [7] MCCLEMENTS, D. J.: *Ultrasonic Characterisation of Emulsions and Suspensions*. Adv. Colloid Interfaces Sci., 37, 1991.
- [8] LIN, W.H. und A.C. RAPTIS: *Acoustic scattering by elastic solid cylinders and spheres in viscous fluids*. J. Acous. Soc. Am., 73, 1983.
- [9] LIN, W. H. und A. C. RAPTIS: *Thermoviscous Effects on Acoustic Scattering by Thermoelastic Solid Cylinders and Spheres*. J. Acous. Soc. Am., 74(5), 1983.
- [10] BABICK, FRANK: *Messen von Partikelgrößenverteilungen mittels der Schalldämpfungsspektrometrie*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1997.
- [11] HARKER, A. H. und J. A. G. TEMPLE: *Velocity and Attenuation of Ultrasound in Suspension of Particles in Fluids*. J. Phys. D. Appl: Phys., 21, 1988.
- [12] AMENT, W.S.: *Sound Propagation in Gross Mixtures*. J. Acous. Soc. Am., 25(4), 1953.
- [13] GIBSON, R.L. und M.N. TOKSÖZ: *Viscous attenuation of acoustic waves in suspensions*. J. Acous. Soc. Am., 85(5), 1989.
- [14] DUKHIN, A.S. und P.J. GOETZ: *Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*. Langmuir, 12, 1996.
- [15] DUKHIN, A.S. und P.J. GOETZ: *Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with High Density Contrast*. Langmuir, 12, 1996.
- [16] PENDSE, H.P. und WEI HAN: *Unified coupled-phase formulation for estimating complex wave-number spectra associated with US-propagation through concentrated colloidal dispersions*. J. Acous. Soc. Am., 97(5), 1995.

- [17] PENDSE, H. P. und A. SHARMA: *Particle Size Distribution Analysis of Industrial Colloidal Slurries Using Ultrasound Spectroscopy*. Part. Syst. Charact., 10, 1993.
- [18] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*, Band 1. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994/1995.
- [19] RIEBEL, U. und F. LÖFFLER: *The Fundamentals of Particle Size Analysis by Means of Ultrasonic Spectrometry*. Part. Part. Syst. Charact., 6, 1989.
- [20] RIEBEL, U. und U. KRÄUTER: *Extinction of Radiation in Sterically Interacting Systems of Monodisperse Spheres. Part 1: Theory*. Part. Part. Syst. Charact., 11:212, 1994.
- [21] KRÄUTER, U. und U. RIEBEL: *Extinction of Radiation in Sterically Interacting Systems of Monodisperse Spheres. Part 2: Experimental Results*. Part. Part. Syst. Charact., 12, 1995.
- [22] VAN DE HULST, H. C.: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, New York, 1981.
- [23] KUCHLING, HORST: *Taschenbuch der Physik*. Hanser, München, 2001.
- [24] HIPP, A.K., G. STORTI und M. MORBIDELLI: *Particle Sizing in Colloidal Dispersions by Ultrasound. Model Calibration and Sensitivity Analysis*. Langmuir, 1999.
- [25] HIPP, A.K., G. STORTI und M. MORBIDELLI: *Acoustic Characterization of Concentrated Suspensions and Emulsions. I. Model Analysis*. Langmuir, 18, 2002.
- [26] WATERMAN, P.C. und R. TRUPELL: *Multiple Scattering of Waves*. J. Math. Phys., 2(4), 1961.
- [27] MA, Y., V. K. VARADAN und V. V. VARADAN: *Comments on ultrasonic propagation in suspensions*. J. Acous. Soc. Am., 87(6), 1990.
- [28] MCCLEMENTS, D.J.: *Comparison of multiple-scattering theories with experimental measurements in emulsion*. J. Acous. Soc. Am., 91(2), 1992.
- [29] LLOYD, P und M. V. BERRY: *Wave propagation through an assembly of spheres*. Proc. Phys. Soc. London, 91:678, 1967.
- [30] KHATCHIKIAN, P., U. RIEBEL und U. KRÄUTER: *Phase velocity of Ultrasound in Suspensions of Large Particles*. ACUSTICA-acta acustica, 85:800, 1999.
- [31] *Speriglass Solid Glass Spheres: A Glass*. Online, Januar 2001. <http://www.pottersbeads.com/markets/PolySperiglassASpecs.asp>.
- [32] *Nanoval*. Online, November 2002. <http://www.nanoval.de>.
- [33] KAYE, G. W. und T. H. LABY: *Tables of physical and chemical constants*. Longmans, London, 16. Auflage, 1995.
- [34] VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE: *Qualitäts- und Edelmehle der DDR*, Band 1 - Eigenschaften-Behandlung-Verwendung. VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971.
- [35] BABICK, FRANK. persönliche Mitteilung, November 2002.
- [36] RIPPERGER, S.: *Skript zur Vorlesung „Grundlagen der Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik - Teil 2 - Verfahrenstechnik“*. TU Dresden, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, Mai 1999.

- [37] LESCHONSKI, KURT: *Manuskript zum 11. Clausthaler Kursus „Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmessstechnik“*. TU Clausthal, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik, September 1989.
- [38] DUKHIN, A.S. und P.J. GOETZ: *Characterization of Aggregation Phenomena by Means of Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*. *Colloids Surfaces A*, 144, 1998.
- [39] DUKHIN, A.S., V.N. SHILOV und Y. BORKOVSKAYA: *Dynamic Electrophoretic Mobility in Concentrated Dispersed Systems*. *Cell Modell*. *Langmuir*, 15, 1999.

ANHÄNGE

ANHÄNGE

A Modellierung der schallspektroskopischen Effekte direkter Wechselwirkungen in konzentrierten Suspensionen [20]

Direkte Wechselwirkungen entstehen aus den veränderten Interaktionen der Partikel aufgrund der Abweichung von einer zufälligen Verteilung der Partikel in der Suspension. Die relative Ordnung der Suspensionsstruktur (im Vergleich zur zufälligen Verteilung) entsteht durch Momentenaustausch und Kraftübertragung, zum Beispiel beim direkten Kontakt der Partikel. Direkte Wechselwirkungen haben zweierlei Effekte:

- Zum einen können durch die Anordnung der Partikel Abschirmungseffekte auftreten. Dies beinhaltet, dass gestreute Wellen auf benachbarte Partikel auftreffen können. Befindet sich die Suspension in einem höheren Grad der Ordnung, werden die Abschirmungseffekte benachbarter Partikel größer sein, da die Wahrscheinlichkeit, dass sich mindestens ein Partikel zwischen dem verwendeten Detektor und dem ausgestrahlten Schallfeld befindet, mit dem Grad der Ordnung der Suspension steigt.
- Interferenz-Effekte werden bei statistisch gleichmäßiger Verteilung ausgeglichen. Bei geordneter Suspensionsstruktur hingegen bestimmen winkelabhängige Verstärkungen und Auslöschungen die Überlagerung. Diese Effekte beeinflussen jedoch nicht die Gesamtmenge der gestreuten Energie.

Ausgangspunkt für die Modellierung der direkten Wechselwirkungen ist die Betrachtung einer monodispersen Suspension mit definierte Volumenkonzentration ϕ . Riebel entwickelt zwei Ausdrücke basierend auf einem Schichten-Modell der Suspensionsstruktur. Zunächst wird das betrachtete Suspensionsvolumen mit der Dicke Δz in N_L gleich große Segmente aufgeteilt, deren Dicke dem Durchmesser x eines Partikels entspricht. Im Anschluss wird die Extinktion jeder der Schichten separat betrachtet. Das für die Transmission der n -ten Schicht zugrundegelegte Modell ist abhängig von der Extinktionswirkung des Einzelpartikels: für $1 \leq K_{ext} \leq 2$ (Fraunhofer'sche Streuung) gilt

$$T_n = (1 - \beta)^{K_{ext}}. \quad (\text{A.1})$$

Für den Fall sehr großer Partikel im Vergleich zur Wellenlänge, teilweise durchlässige Partikel und Partikel mit einer relative Schallimpedanz nahe 1 kann die Beziehung

$$T_n = (1 - \beta K_{ext}) \quad (\text{A.2})$$

zugrunde gelegt werden. In beiden Fällen wird über

$$\beta = P \cdot \phi \quad (\text{A.3})$$

und

$$P = \frac{1}{1 - \varepsilon^*} \quad (\text{A.4})$$

die Suspensionsstruktur berücksichtigt. β ist der Anteil der von einer Monoschicht abgedeckten Projektionsfläche. ε^* bezeichnet die minimale Porosität, die bei hohen Konzentrationen auftreten kann, und P kann demzufolge als ein die Suspensionsstruktur beschreibender Parameter aufgefasst werden. Die Gesamt-

Extinktion ergibt sich durch die multiplikative Überlagerung der Schichten,

$$T = T_n^N. \quad (\text{A.5})$$

Über die genannten Beziehungen A.1, A.2 und A.5 ist es möglich, dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 2.35) ähnliche Transmissions- bzw. Extinktionsfunktionen zu formulieren:

$$E = \begin{cases} -\frac{\Delta z}{x} \frac{1.5}{P} K_{ext} \ln(1 - P\phi) & \text{falls } 1 \leq K_{ext} \leq 2 \\ -\frac{\Delta z}{x} \frac{1.5}{P} \ln(1 - K_{ext}P\phi) & \text{falls } K_{ext} \leq 1. \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Durch einen Vergleich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz können Korrekturfunktionen $F(\phi, K_{ext})$ gebildet werden, die den Konzentrationsbereich oberhalb von $\phi = 0.05$ beschreiben:

$$F(\phi, K_{ext}) = \frac{E}{E_{LB}}, \quad (\text{A.7})$$

$$F(\phi, K_{ext}) = \begin{cases} \frac{-\ln(1-P\phi)}{P\phi} & \text{wenn } 1 \leq K_{ext} \leq 2 \\ \frac{-\ln(1-K_{ext}\cdot P\phi)}{K_{ext}\cdot P\phi} & \text{wenn } K_{ext} \leq 1. \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

B Einige wichtige Formulationen der Wellenlehre

B.1 Partikuläre Lösung der Wellengleichung

$$p = \hat{p} \cdot e^{i(kl + \omega t)}$$

B.1.1 Ungedämpfte Schwingung

Für die ungedämpfte Schwingung kann mit $k = \omega/c$ geschrieben werden

$$\begin{aligned} p &= \hat{p} \cdot e^{i(kl + \omega t)} \\ &= \hat{p} \cdot e^{i\left(\frac{\omega}{c}l + \omega t\right)} \\ &= \hat{p} \cdot e^{i\omega\left(\frac{l}{c} + t\right)} \end{aligned}$$

B.1.2 Gedämpfte Schwingung

Im Falle der gedämpften Schwingung gilt

$$k = \frac{\omega}{c} + i\alpha$$

Herleitung mithilfe der Beziehung für die Amplitude:

$$\frac{d\hat{p}}{\hat{p}} = -\alpha dx, \quad \hat{p}(l=0) = \hat{p}_0$$

$$\hat{p} = \hat{p}_0 \cdot e^{-\alpha l}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} p &= \hat{p} \cdot e^{-i\left(\omega t - \frac{\omega}{c}l\right)} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{-i\left(\omega t - \frac{\omega}{c}l\right)} \cdot e^{-\alpha l} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{i\omega\frac{l}{c} - \alpha x - i\omega t} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{i\left(\frac{\omega}{c} - \frac{\alpha}{i}\right)l - i\omega t} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{i\left(\frac{\omega}{c} + i\alpha\right)l - i\omega t} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{i(lk - \omega t)} \\ &= \hat{p}_0 \cdot e^{-i(\omega t - lk)} \end{aligned}$$

und über die alternative Formulierung im Komplexen:

$$p(l, t) = \hat{p}_0 \cdot [\cos(\omega t - kl) + -i \cdot \sin(\omega t - kl)]$$

B.2 Extinktionsfunktion und Dämpfungsspektrum

Die Entwicklung dieser Überlegungen beruht auf der Annahme, dass Dämpfungsspektrum bzw. die Extinktionsfunktion einer Suspension aus der Addition der Dämpfungen der beteiligten Fraktionen (Anzahl n) ergeben.

Das gemessene Dämpfungsspektrum liegt in der Form

$$\alpha = \alpha(f, x) = \alpha(ka) \tag{B.1}$$

vor. Die Darstellung erfolgt durch die Reduzierung des Informationsgehalts der Verteilung auf den Lageparameter $x_{50,3}$

$$\alpha = \alpha(f, x_{50}) = \alpha(k \cdot a_{50}) \quad (\text{B.2})$$

und der Ermittlung des Extinktionskoeffizienten

$$K_{Ext}(ka_{50}) = \frac{4 \cdot \alpha(k \cdot a_{50}) \cdot x_{50}}{\phi}, \quad (\text{B.3})$$

für eine *mittlere* Partikelgröße $x_{50,3}$.

Das gesuchte Modell liegt jedoch in der folgenden Form vor:

$$K_{Ext} = K_{Ext}(ka), \quad (\text{B.4})$$

und damit für jeden Wert ka_n (für jede Fraktion n in der Suspension). Daraus folgt

$$K_{Ext_n} = K_{Ext}(ka_n). \quad (\text{B.5})$$

Die Gesamt-Extinktionsfunktion ergibt sich aus der Überlagerung der Extinktionsfunktionen aller Partikelgrößen

$$K_{Ext} = \sum_n q_{3n} \Delta x_n K_{Ext_n} = \sum_n q_{3n} \Delta x_n K_{Ext}(ka_n) \quad (\text{B.6})$$

Weil für das Dämpfungsspektrum weiterhin gilt

$$\alpha = \frac{K_{Ext}(ka) \cdot \phi}{4 \cdot x} \quad (\text{B.7})$$

und damit auch

$$\alpha_n = \frac{K_{Ext}(ka_n) \cdot \phi}{4 \cdot x_n} \quad (\text{B.8})$$

mit

$$\alpha = \sum_n \alpha_n \cdot q_{3n} \Delta x_n \quad (\text{B.9})$$

kann man schreiben

$$\alpha = \phi \sum_n \frac{K_{Ext}(ka_n) q_{3n} \Delta x_n}{4 \cdot x_n} \quad (\text{B.10})$$

Diese Formulierung entspricht dem gemessenen Dämpfungsspektrum besser als die berechneten Extinktionsfunktionen, da die gemessene Extinktionsfunktion mit einem mittleren Partikeldurchmesser gebildet wird.

B.3 Definition der Dämpfungsangaben mit ihren zugehörigen Einheiten

1. Definition mit der Lösung der Wellengleichung, bzw. dem Ansatz für die gedämpfte Schwingung (s. Abschnitt B.1.2)

$$\frac{d\hat{p}}{\hat{p}} = -\alpha dl, \hat{p}(l=0) = \hat{p}_0$$

$$\hat{p} = \hat{p}_0 \cdot e^{-\alpha \Delta l}$$

$$\ln\left(\frac{\hat{p}}{\hat{p}_0}\right) = -\alpha \Delta l$$

$$\alpha = \frac{1}{\Delta l} \ln\left(\frac{\hat{p}_0}{\hat{p}}\right)$$

und

$$k = \frac{\omega}{c} + i\alpha$$

Damit gilt:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta l} \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = \frac{1}{\Delta l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\Delta l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Einheit : [1/L]

2. Definition des Dezibels (dB):

$$\alpha_{dB}[dB] = \frac{10}{\Delta l} \cdot \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) [dB] = \frac{20}{\Delta l} \cdot \lg\left(\frac{p_0}{p}\right) [dB]$$

damit kann geschrieben werden

$$\alpha_{dB} = \frac{20}{\Delta l} \cdot \frac{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}{\ln(10)} [dB] = 20 \cdot \frac{\alpha}{\ln(10)} [dB] = 20 \cdot \lg e \cdot \alpha [dB]$$

und daraus folgt

$$\alpha = \frac{\alpha_{dB}/[dB]}{20 \cdot \lg e} = \ln(10) \frac{\alpha_{dB}/[dB]}{20} = \frac{\alpha_{dB}}{[dB]} \cdot 0.115129$$

3. Definition der Einheit Neper (Np):

$$\alpha_{Np} = \frac{1}{\Delta l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)^{\frac{1}{2}} [Np] = \frac{1}{2 \cdot \Delta l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) [Np] = \frac{1}{\Delta l} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) [Np]$$

damit gilt

$$\begin{aligned} \alpha_{Np} &= \alpha [Np] \\ a_{Np} &= \frac{\ln(10) \cdot \alpha_{dB}/[dB]}{20} [Np] = \frac{\alpha_{dB}/[dB]}{20 \cdot \lg e} [Np] = \frac{\alpha_{dB}}{[dB]} 0.115129 [Np] \\ \alpha_{dB} &= \frac{20 \cdot \alpha_{Np}/[Np]}{\ln(10)} [dB] = 20 \cdot \lg e \cdot \frac{\alpha_{Np}}{[Np]} [dB] = \frac{\alpha_{Np}}{[Np]} 8.68589 [dB] \end{aligned}$$

[Einheit] bedeutet: Multiplikation mit dieser Einheit. α_{Einheit} steht für: Größe angegeben in dieser Einheit (inkl. Einheiten-Zeichen - z.B. $a_{dB} = 10dB$)

C Größenverteilungen der verwendeten Partikelsysteme

C.1 Glaskugeln Potters-Ballotini

Tabelle C.1.: Partikelgrößenverteilungen Glaspartikel-Fraktion 1 (8 – 12 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		0.62	0.73	2.50	9.62	10.20	55.93
0.18	0.00	0.74	1.41	3.00	9.62	12.20	79.78
0.22	0.00	0.86	2.29	3.60	9.73	14.60	93.76
0.26	0.00	1.00	3.49	4.20	10.04	17.40	100.00
0.30	0.00	1.20	5.27	5.00	10.98	20.60	100.00
0.36	0.06	1.50	7.54	6.00	13.14	24.60	100.00
0.44	0.18	1.80	8.86	7.20	19.50	29.40	100.00
0.52	0.36	2.10	9.39	8.60	34.38	35.00	100.00
$x_{50,3} = 9.76 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 6.54 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 4.12 \mu\text{m}$			
$S_V = 1.13 \text{ m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 12.92 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 13.95 \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Suspensionszelle, Brennweite 20 mm, Ultraschall-Dauer 60 s,
Messzeit 30 s, Zykluszeit 1000 ms

Tabelle C.2.: Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 2 (32 – 40 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	3.32	12.50	3.89	51.00	93.73
0.90	1.31	3.70	3.40	15.00	4.13	61.00	98.22
1.10	1.77	4.30	3.40	18.00	4.55	73.00	99.61
1.30	2.13	5.00	3.40	21.00	5.57	87.00	100.00
1.50	2.42	6.00	3.40	25.00	9.60	103.00	100.00
1.80	2.74	7.50	3.48	30.00	23.24	123.00	100.00
2.20	3.02	9.00	3.60	36.00	49.17	147.00	100.00
2.60	3.19	10.50	3.72	43.00	78.39	175.00	100.00
$x_{50,3} = 36.20 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 27.35 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 25.15 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.365 \text{ m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 45.92 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 49.05 \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Suspensionszelle, Brennweite 100 mm, Ultraschall-Dauer 30 s,
Messzeit 30 s, Zykluszeit 1000 ms

Tabelle C.3.: Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 3 (40 – 50 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	2.51	12.50	2.87	51.00	62.05
0.90	1.01	3.70	2.51	15.00	3.11	61.00	90.22
1.10	1.35	4.30	2.51	18.00	3.43	73.00	97.06
1.30	1.61	5.00	2.51	21.00	3.76	87.00	100.00
1.50	1.83	6.00	2.51	25.00	4.26	103.00	100.00
1.80	2.06	7.50	2.51	30.00	5.47	123.00	100.00
2.20	2.28	9.00	2.60	36.00	10.79	147.00	100.00
2.60	2.41	10.50	2.71	43.00	29.99	175.00	100.00
$x_{50,3} = 47.99 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 37.90 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 35.11 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.277 \text{ m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 58.79 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 60.92 \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Suspensionszelle, Brennweite 100 mm , Ultraschall-Dauer 30 s,
Messzeit 30 s, Zykluszeit 1000 ms

Tabelle C.4.: Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 4 (50 – 63 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	2.07	12.50	2.29	51.00	24.57
0.90	0.81	3.70	2.07	15.00	2.48	61.00	54.96
1.10	1.09	4.30	2.07	18.00	2.75	73.00	87.02
1.30	1.31	5.00	2.07	21.00	3.06	87.00	97.21
1.50	1.49	6.00	2.07	25.00	3.46	103.00	100.00
1.80	1.69	7.50	2.07	30.00	3.97	123.00	100.00
2.20	1.87	9.00	2.07	36.00	5.05	147.00	100.00
2.60	1.99	10.50	2.16	43.00	9.40	175.00	100.00
$x_{50,3} = 59.37 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 46.48 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 43.31 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.227 \text{ m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 71.87 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 77.09 \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Suspensionszelle, Brennweite 100 mm , Ultraschall-Dauer 30 s,
Messzeit 30 s, Zykluszeit 1000 ms

Tabelle C.5.: Partikelgrößenverteilung Glaspartikel-Fraktion 5 (160 – 200 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		6.20	0.56	25.00	0.56	102.00	0.56
1.80	0.51	7.40	0.56	30.00	0.56	122.00	0.75
2.20	0.56	8.60	0.56	36.00	0.56	146.00	2.77
2.60	0.56	10.00	0.56	42.00	0.56	174.00	25.99
3.00	0.56	12.00	0.56	50.00	0.56	206.00	83.91
3.60	0.56	15.00	0.56	60.00	0.56	246.00	100.00
4.40	0.56	18.00	0.56	72.00	0.56	294.00	100.00
5.20	0.56	21.00	0.56	86.00	0.56	350.00	100.00
$x_{50,3} = 187.27 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 161.95 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 154.72 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.0611 \text{ m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 206.22 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 221.14 \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Schwerkraftdispergierung (GRADIS), Brennweite 200 mm, Fallhöhe 53 cm,
Messzeit 19 s, Zykluszeit 1000 ms

C.2 Stahlpartikel 42CrMo4

Tabelle C.6.: Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 1 ($< 20\mu\text{m}$)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	0.89	12.50	59.06	51.00	100.00
0.90	0.69	3.70	0.94	15.00	76.25	61.00	100.00
1.10	0.82	4.30	1.14	18.00	88.09	73.00	100.00
1.30	0.89	5.00	1.85	21.00	93.58	87.00	100.00
1.50	0.89	6.00	4.77	25.00	96.69	103.00	100.00
1.80	0.89	7.50	14.63	30.00	98.33	123.00	100.00
2.20	0.89	9.00	27.97	36.00	99.22	147.00	100.00
2.60	0.89	10.50	41.73	43.00	99.73	175.00	100.00
$x_{50,3} = 11.45\ \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 7.65\ \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 6.80\ \mu\text{m}$			
$S_V = 0.624\ \text{m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 16.96\ \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 19.05\ \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Standküvette, Brennweite 100 mm,
Messzeit 4 s, Zykluszeit 100 ms

Tabelle C.7.: Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 2 ($20 - 32\mu\text{m}$)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	0.26	12.50	1.34	51.00	100.00
0.90	0	3.70	0.26	15.00	3.34	61.00	100.00
1.10	0.06	4.30	0.26	18.00	11.12	73.00	100.00
1.30	0.06	5.00	0.26	21.00	26.21	87.00	100.00
1.50	0.06	6.00	0.32	25.00	49.87	103.00	100.00
1.80	0.16	7.50	0.47	30.00	76.79	123.00	100.00
2.20	0.16	9.00	0.64	36.00	94.17	147.00	100.00
2.60	0.26	10.50	0.85	43.00	98.63	175.00	100.00
$x_{50,3} = 25.02\ \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 18.97\ \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 17.57\ \mu\text{m}$			
$S_V = 0.261\ \text{m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 32.49\ \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 34.56\ \mu\text{m}$			

Messbedingungen: Standküvette, Brennweite 100 mm,
Messzeit 4 s, Zykluszeit 100 ms

Tabelle C.8.: Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 3 (32 – 40 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	0.39	12.50	0.83	51.00	97.82
0.90	0.0	3.70	0.5	15.00	1.06	61.00	100.0
1.10	0.08	4.30	0.59	18.00	1.38	73.00	100.00
1.30	0.08	5.00	0.59	21.00	1.77	87.00	100.00
1.50	0.08	6.00	0.59	25.00	2.64	103.00	100.00
1.80	0.18	7.50	0.59	30.00	7.13	123.00	100.00
2.20	0.18	9.00	0.59	36.00	32.23	147.00	100.00
2.60	0.28	10.50	0.68	43.00	80.03	175.00	100.00
$x_{50,3} = 38.60 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 32.12 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 30.69 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.177 \text{m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 44.79 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 47.48 \mu\text{m}$			
Messbedingungen: Standkuvette, Brennweite 100 mm, Messzeit 4 s, Zykluszeit 100 ms							

Tabelle C.9.: Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 4 (40 – 50 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	0.89	12.50	2.04	51.00	80.31
0.90	0.00	3.70	1.09	15.00	2.28	61.00	100.00
1.10	0.1	4.30	1.25	18.00	2.67	73.00	100.00
1.30	0.1	5.00	1.39	21.00	3.17	87.00	100.00
1.50	0.19	6.00	1.54	25.00	3.97	103.00	100.00
1.80	0.34	7.50	1.68	30.00	5.59	123.00	100.00
2.20	0.52	9.00	1.79	36.00	11.5	147.00	100.00
2.60	0.69	10.50	1.89	43.00	34.95	175.00	100.00
$x_{50,3} = 45.65 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 37.34 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 34.47 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.177 \text{m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 52.87 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 55.92 \mu\text{m}$			
Messbedingungen: Standkuvette, Brennweite 100 mm. Messzeit 4, Zykluszeit 50 ms							

Tabelle C.10.: Partikelgrößenverteilung Stahlpartikel-Fraktion 5 (50 – 63 μm)

x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %	x_o [μm]	Q_3 %
		3.10	0.09	12.50	1.73	51.00	21.05
0.90	0.00	3.70	0.20	15.00	2.17	61.00	64.92
1.10	0.00	4.30	0.31	18.00	2.66	73.00	96.71
1.30	0.00	5.00	0.43	21.00	3.09	87.00	100.00
1.50	0.00	6.00	0.60	25.00	3.53	103.00	100.00
1.80	0.00	7.50	0.85	30.00	3.86	123.00	100.00
2.20	0.00	9.00	1.11	36.00	4.22	147.00	100.00
2.60	0.00	10.50	1.37	43.00	6.23	175.00	100.00
$x_{50,3} = 57.60 \mu\text{m}$		$x_{16,3} = 48.27 \mu\text{m}$		$x_{10,3} = 45.03 \mu\text{m}$			
$S_V = 0.124 \text{m}^2/\text{cm}^3$		$x_{84,3} = 68.20 \mu\text{m}$		$x_{90,3} = 70.47 \mu\text{m}$			
Messbedingungen: Standkuvette, Brennweite 100 mm, Messzeit 4 s, Zykluszeit 50 ms							

D Konzentrationsergebnisse

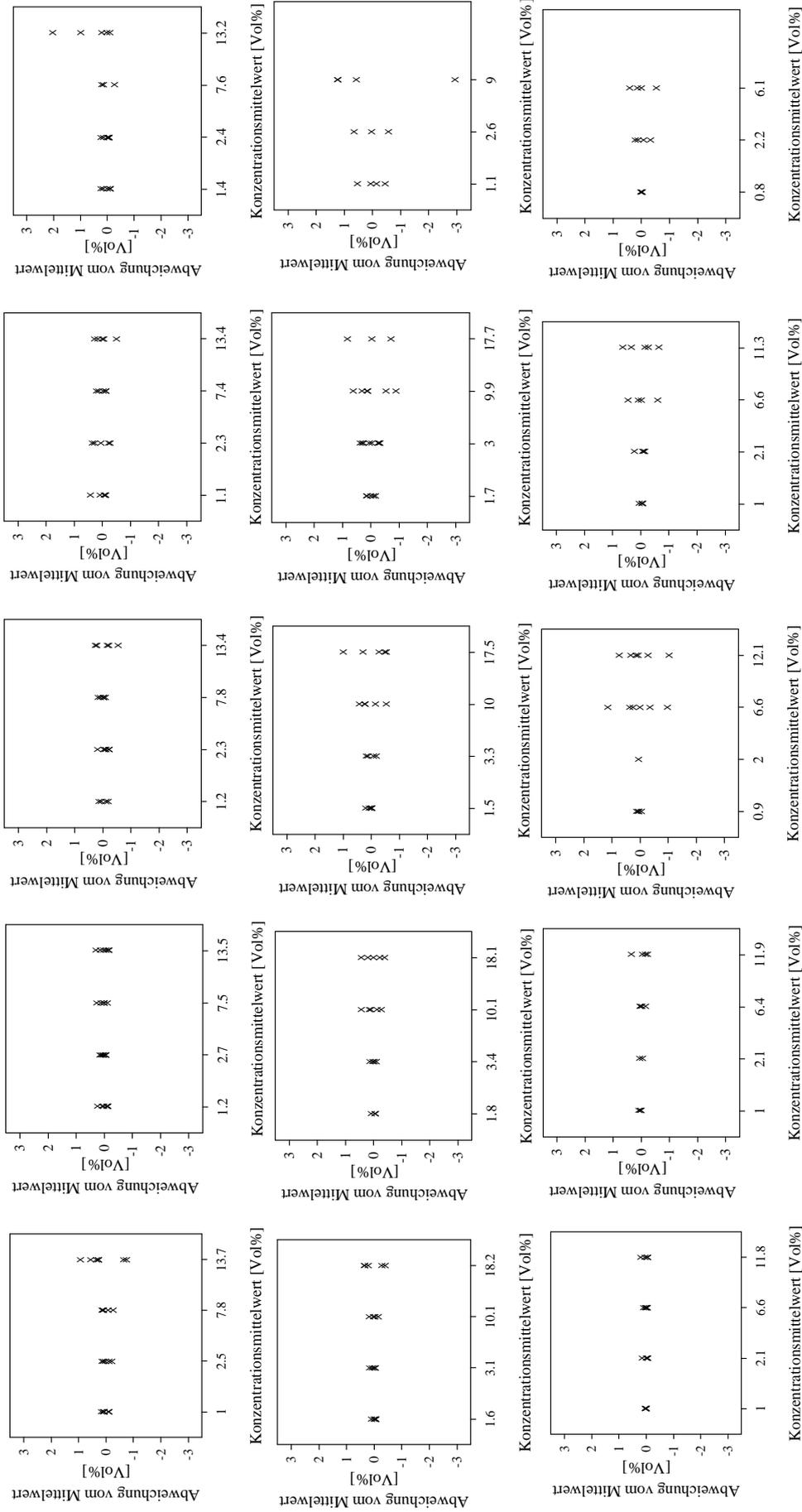


Abbildung D.1. Abhängigkeit der Konzentrationsmesswerte von Partikelgröße und Konzentration
 Erste Reihe: Glaspartikelfractionen 1 - 5 in Ethanol, Zweite Reihe: Glaspartikelfractionen 1 - 5 in NaCl-Lösung, Dritte Reihe: Stahlpartikelfractionen 1 - 5 in Wasser

E Dämpfungsspektren und Extinktionskoeffizienten

E.1 Glaspartikel in Ethanol

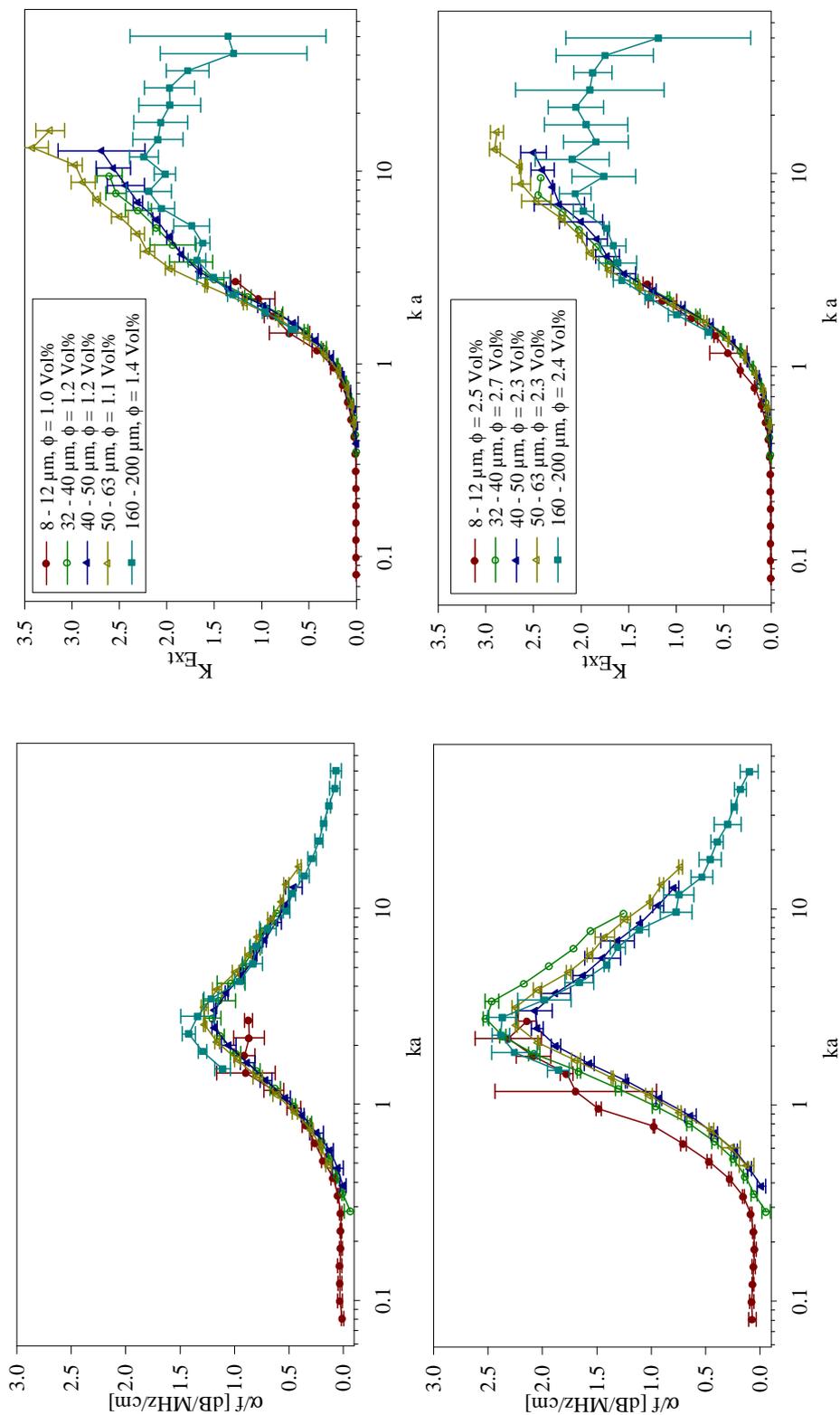


Abbildung E.1. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfraktionen in Ethanol bei $\phi \approx 1$ Vol% (oben) und 2 Vol% (unten)

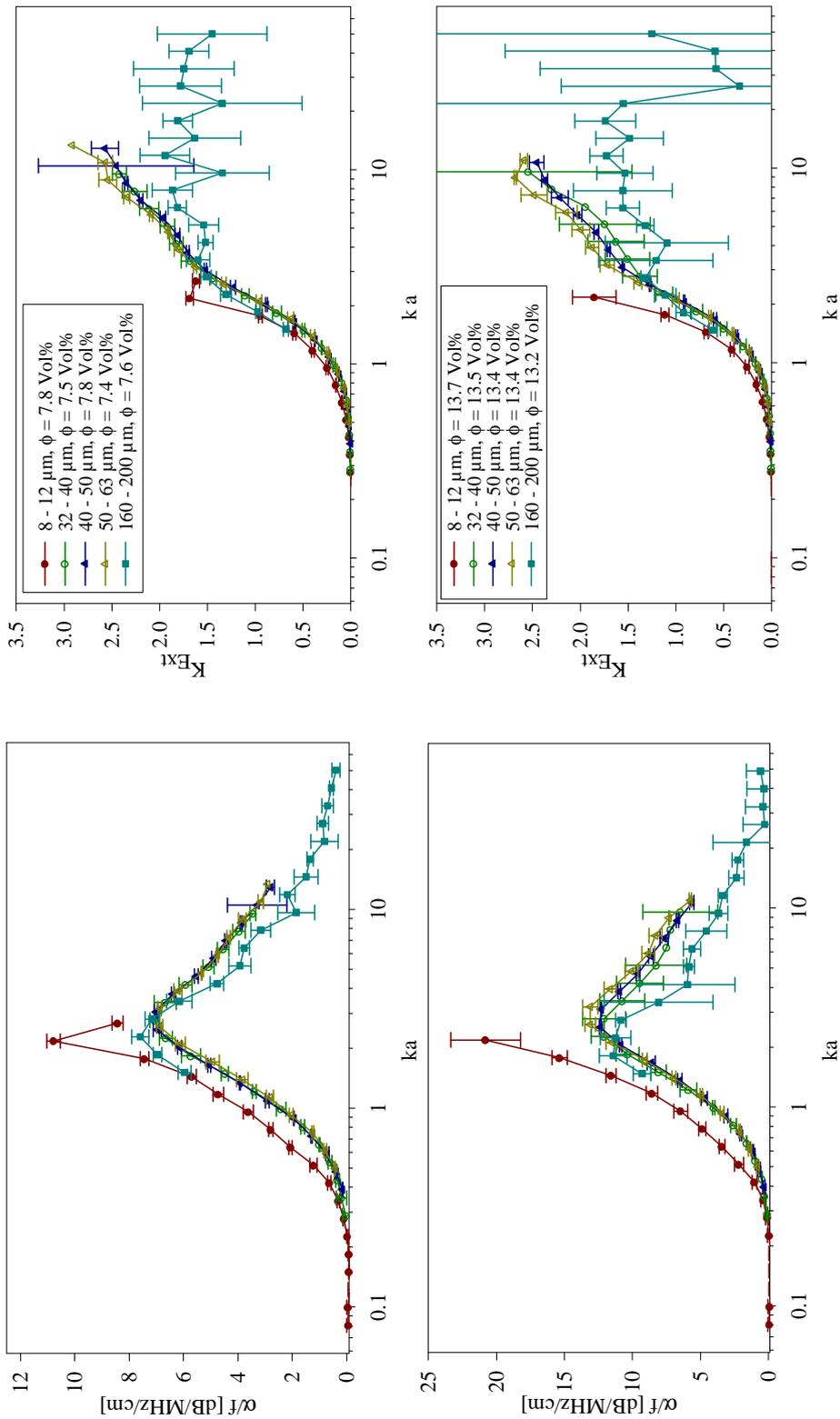


Abbildung E.2. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfraktionen in Ethanol bei $\phi \approx 6 \text{ Vol}\%$ (oben) und $11 \text{ Vol}\%$ (unten)

E.2 Glaspartikel in Wasser

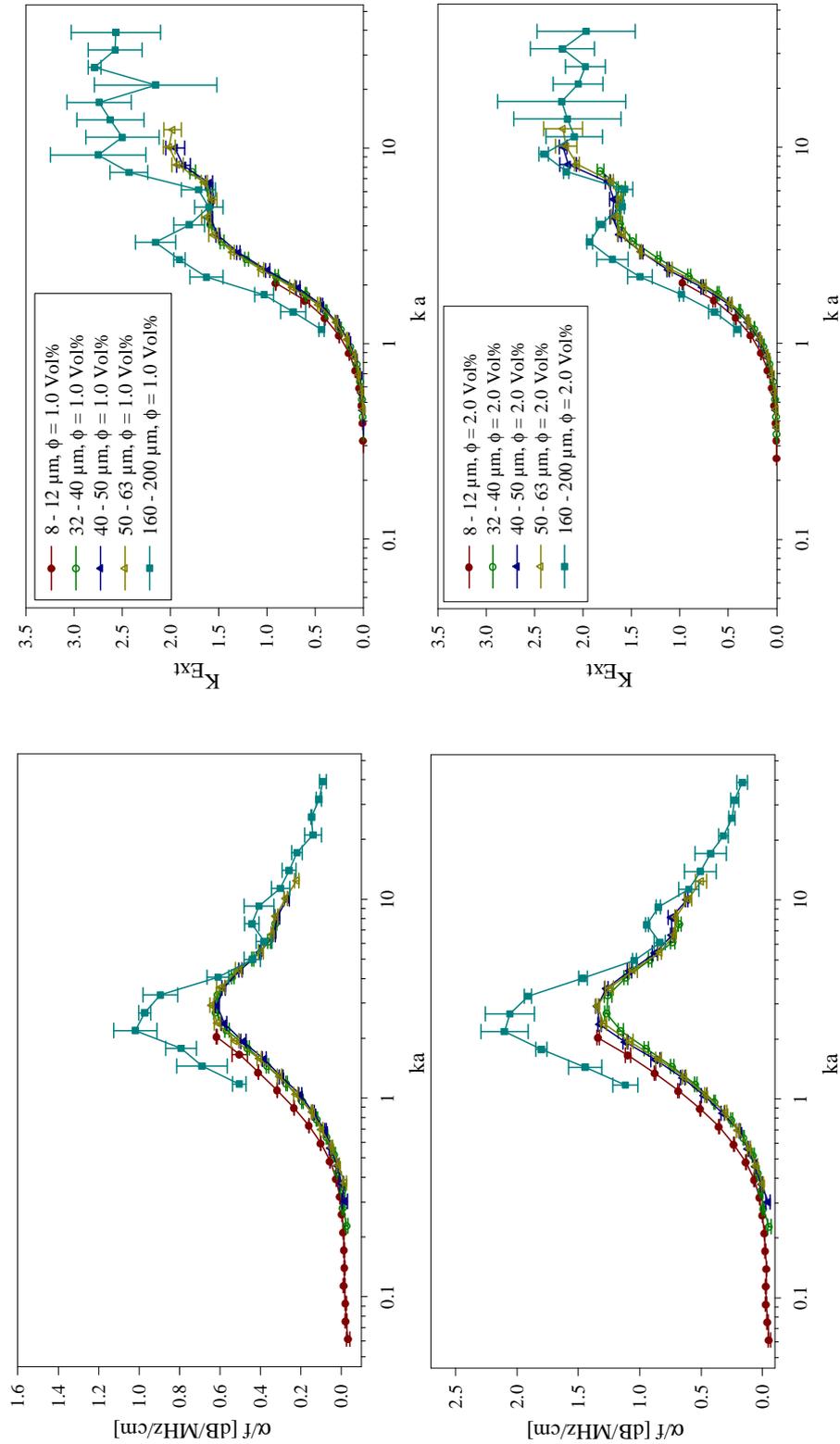


Abbildung E.3. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfraktionen in Wasser bei $\phi \approx 1$ Vol% (oben) und 2 Vol% (unten)

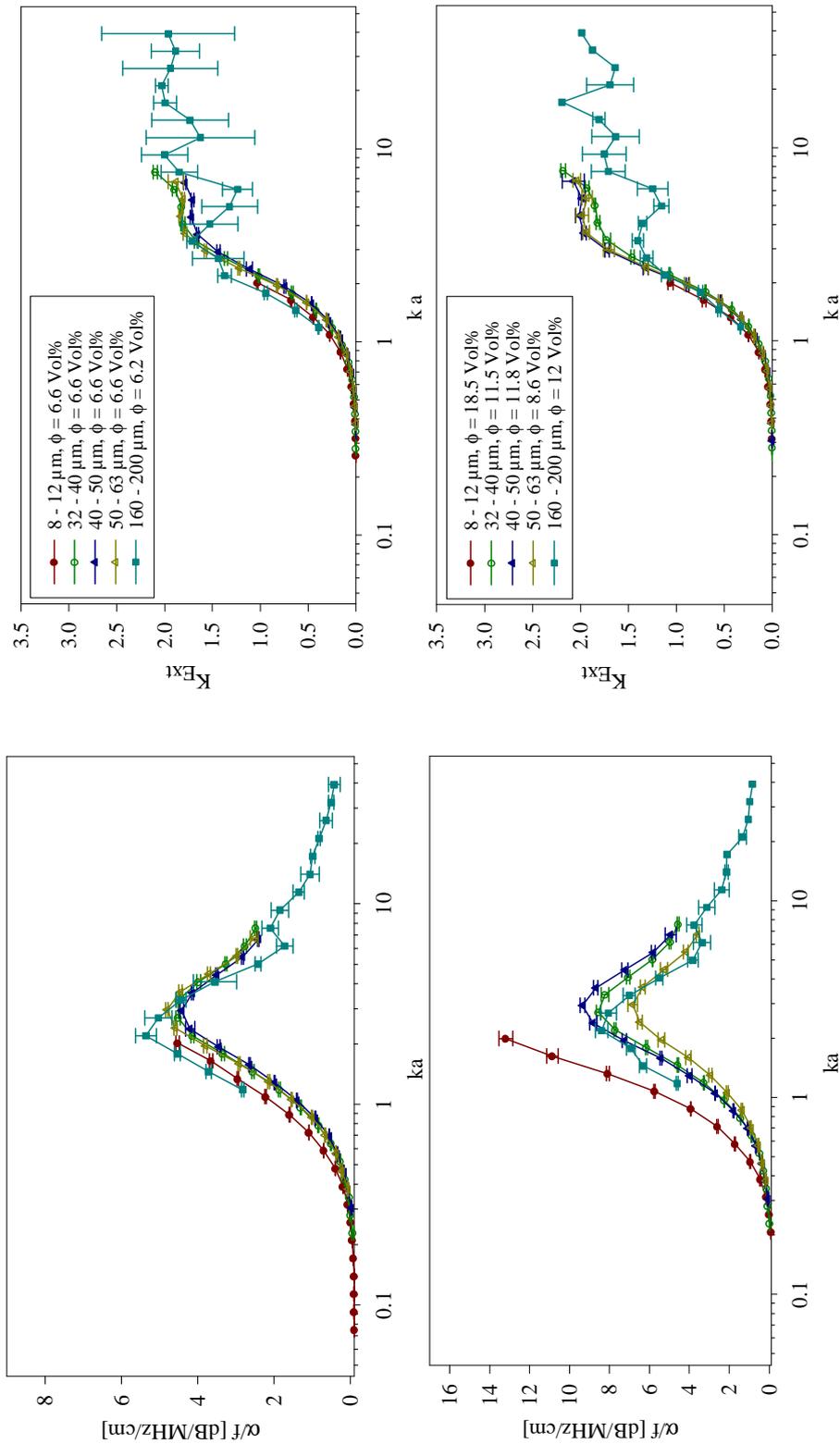


Abbildung E.4. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfractionen in Wasser bei $\phi \approx 6$ Vol% (oben) und 11 Vol% (unten)

E.3 Glaspartikel in NaCl-Lösung

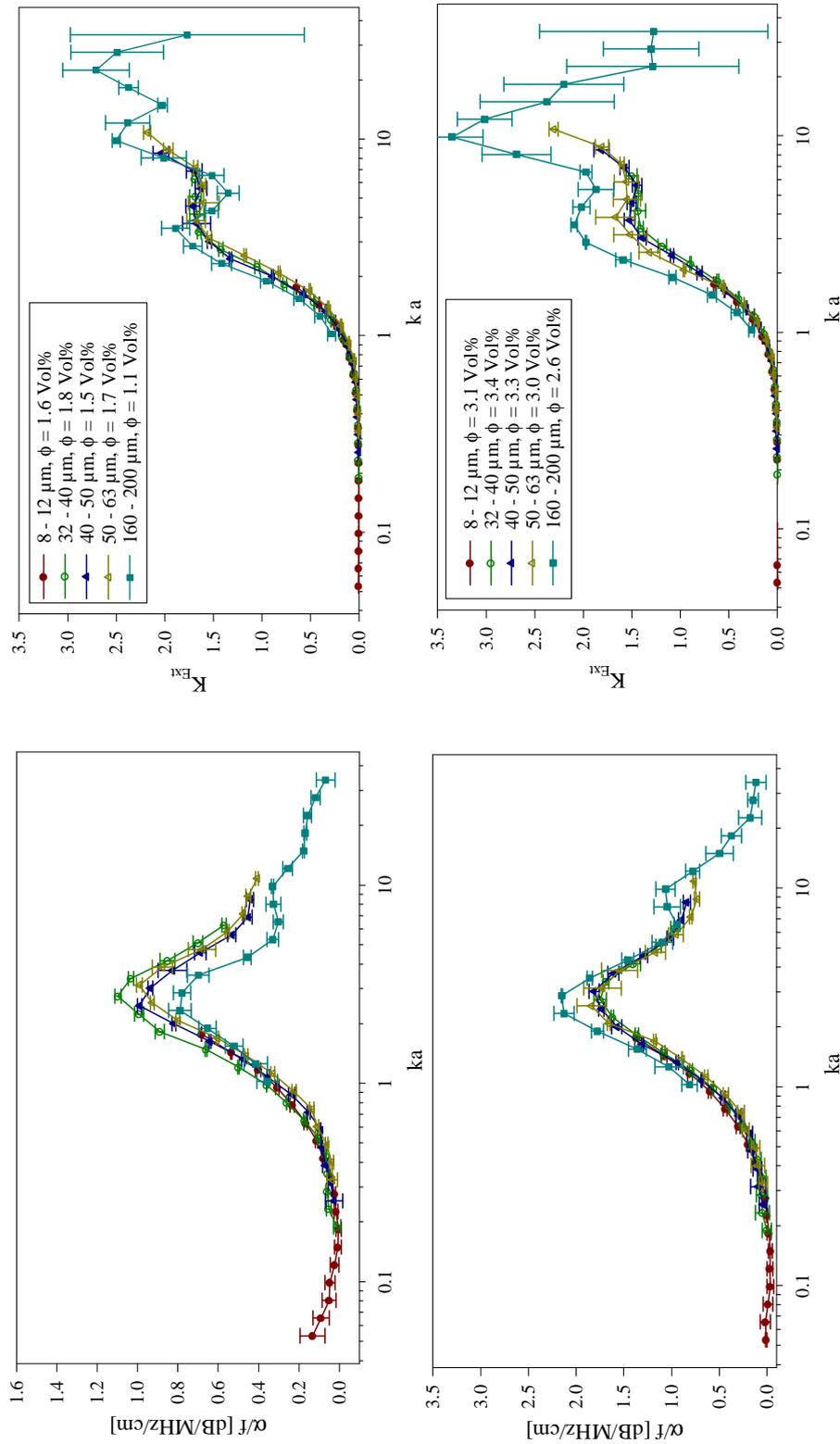


Abbildung E.5. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfrakturen in NaCl-Lösung $\phi \approx 1$ Vol% (oben) und 2 Vol% (unten)

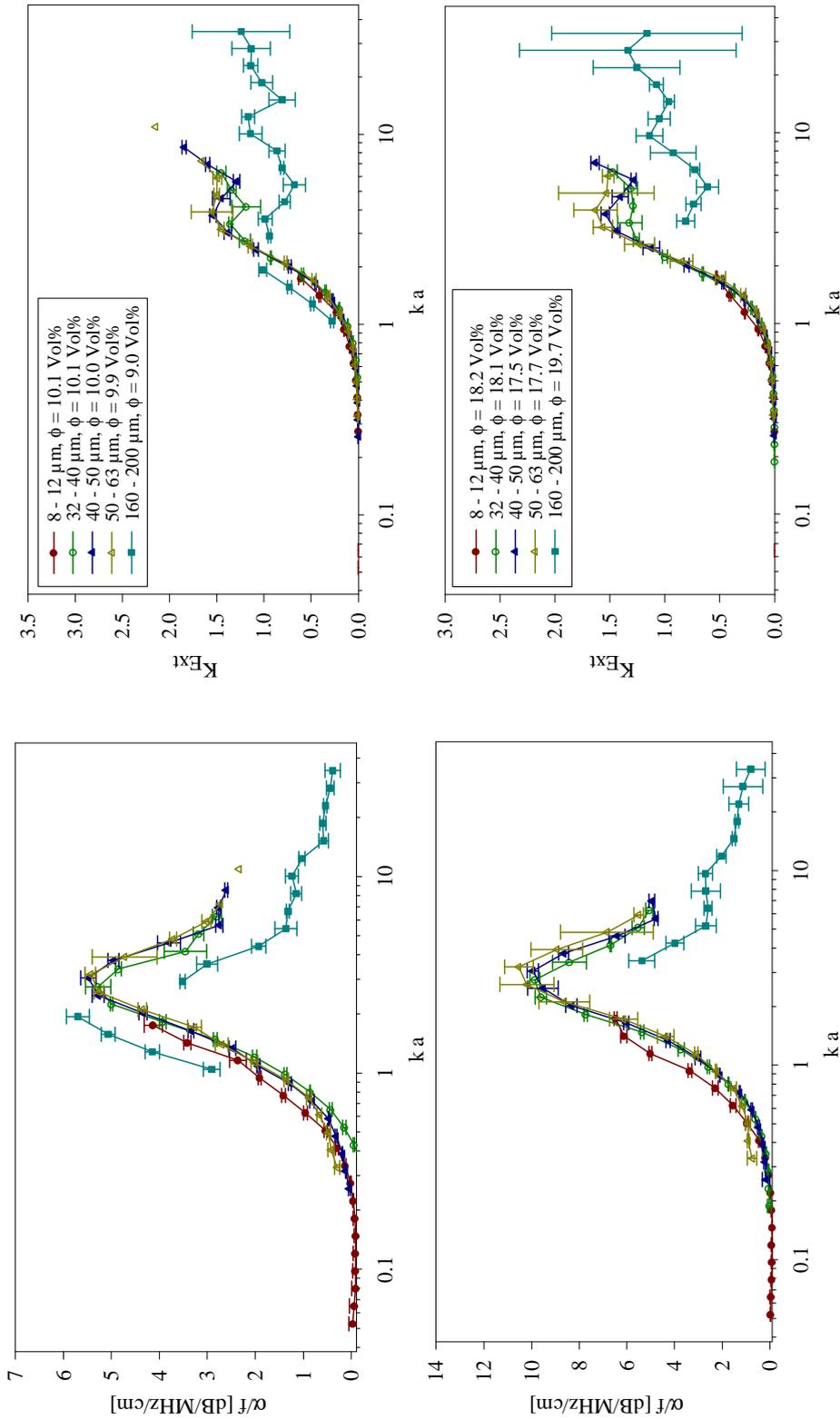


Abbildung E.6. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Glaspartikelfraktionen in NaCl-Lösungen bei $\phi \approx 6$ Vol% (oben) und 11 Vol% (unten)

E.4 Stahlpartikel in Wasser

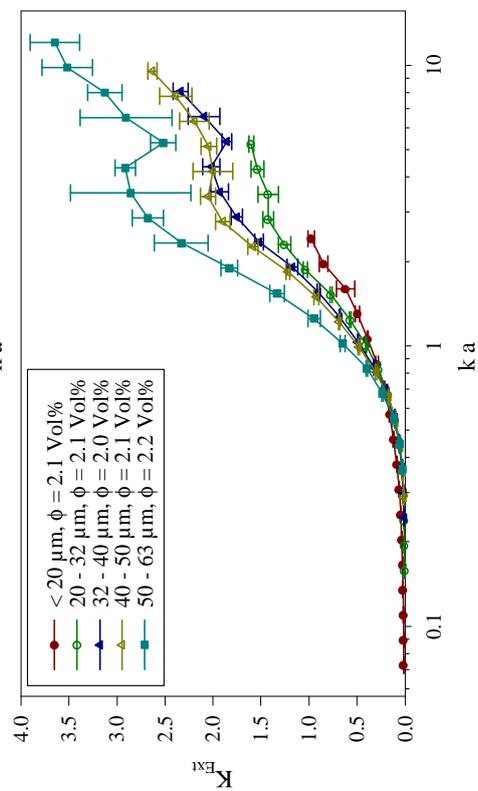
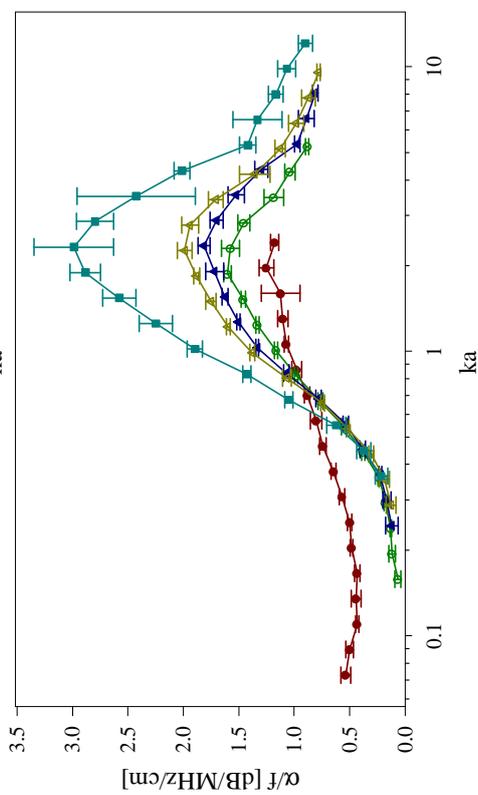
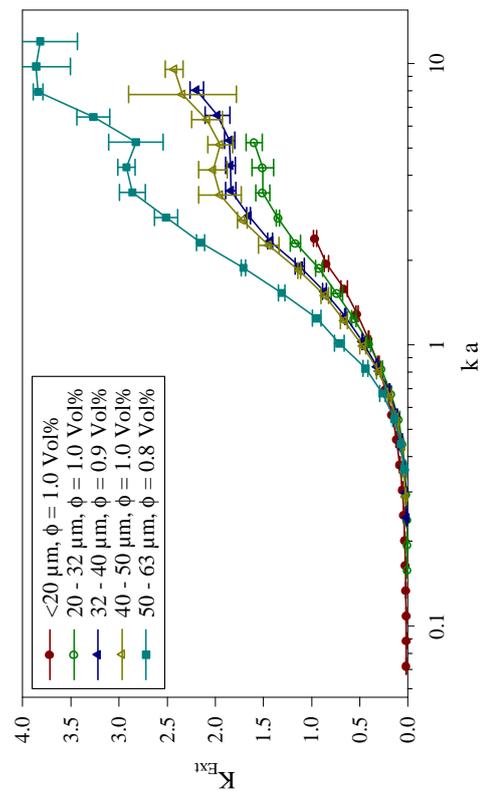
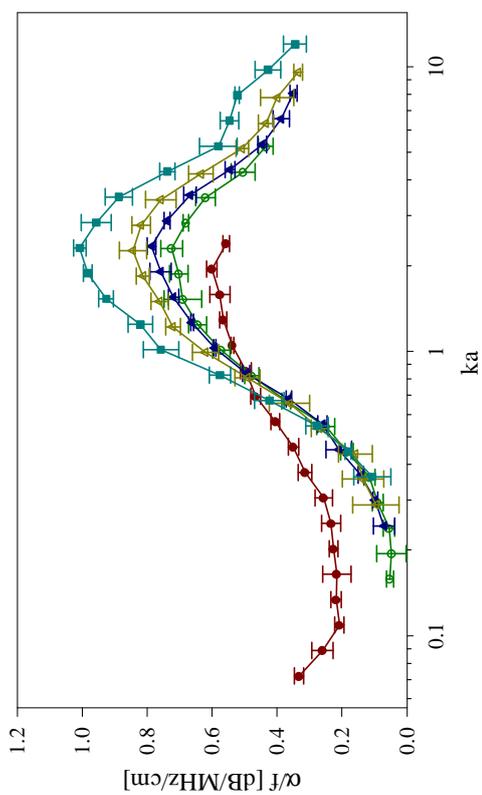


Abbildung E.7. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Stahlpartikelfraktionen in Wasser bei $\phi \approx 1 \text{ Vol}\%$ (oben) und $2 \text{ Vol}\%$ (unten)

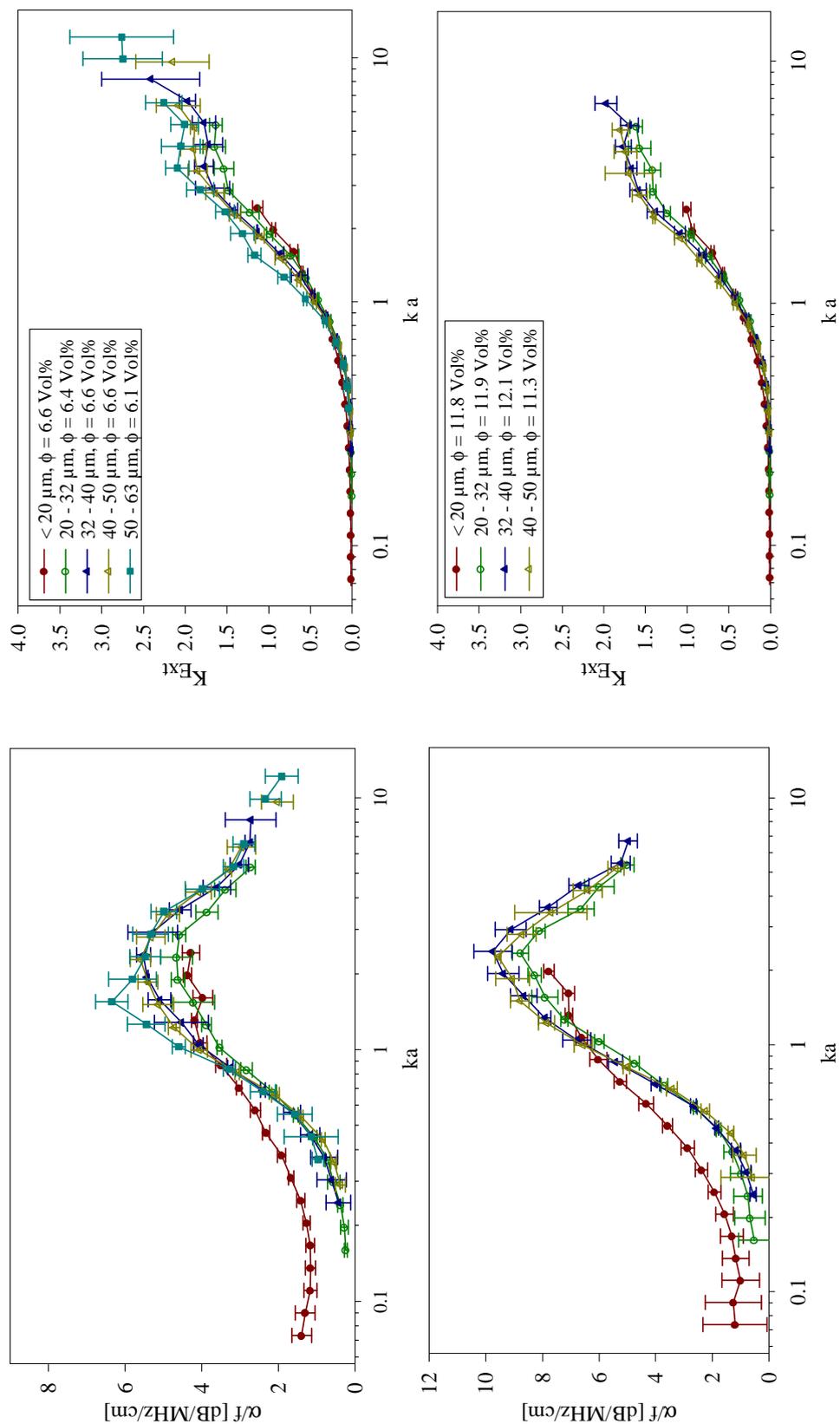


Abbildung E.8. Dämpfungsspektren und Extinktionsfunktionen der Stahlpartikelfraktionen in Wasser bei $\phi \approx 6$ Vol% (oben) und 11 Vol% (unten)

Thesen zur Diplomarbeit

1. Unter Ausnutzung von Analogiebeziehungen zwischen Schall- und optischer Wellenausbreitung ist es prinzipiell möglich, empirische und halbempirische Funktionen zur Beschreibung der Streuung des Schalls aus Näherungsfunktionen für die Streuung sichtbaren Lichts abzuleiten.
2. Die relevanten akustischen Parameter einer Suspension sind die Wellenzahl ka (Größenparameter) und relativer Wellenwiderstand m_z (Stoffparameter). Daneben besitzen auch Verteilungsbreite, Konzentration, Partikelform, und Oberflächenbeschaffenheit Einfluss auf die Schalldämpfungseigenschaften
3. Die Messung der Schalldämpfung idealer Partikelfraktionen (gekennzeichnet durch enge Partikelgrößenverteilungen, gut definierte Stoffeigenschaften und sphärische Partikel) in ausgewählten Fluiden kann zur Quantifizierung des Stoffeinflusses herangezogen werden. Die vorrangige Variation der fluiden Phase in den Stoffsystemen besitzt den Vorteil, dass die sekundären Einflüsse der Partikelform und der Oberflächenbeschaffenheit aus der Untersuchung des Schalldämpfungsverhaltens ausgeschlossen werden können.
4. Die aus gemessenen Dämpfungsspektren ermittelten Extinktionsfunktionen unterschiedlicher Stoffsysteme unterscheiden sich hinsichtlich des Merkmale des Kurvenverlaufs (Amplitude und Frequenz der Oszillationen, Lage der Maxima und Minima sowie Höhe des Anstieg).
5. Die Breite der Verteilung ist von großer Bedeutung für die Auswertbarkeit des zugehörigen Dämpfungsspektrums. Fraktionen mit großer Verteilungsbreite weisen im Vergleich zu Fraktionen mit geringer Verteilungsbreite eine geglättete Extinktionsfunktion auf.
6. Messwertschwankungen im Bereich der Messgenauigkeit der Ultraschallspektroskopie treten besonders bei der Vermessung grober Partikel auf. Zum einen nimmt die Güte der Homogenisierung der Suspension mit steigender Partikelgröße ab, zum anderen nimmt die Dämpfung aufgrund von Streueffekten an groben Partikeln im Vergleich zu der intrinsischen Absorption des Fluids in den Hintergrund.
7. Die Wahl des charakteristischen Verteilungsmittelwerts zur Umformung gemessener Dämpfungsspektren in Extinktionsfunktionen besitzt großen Einfluss auf die Interpretierbarkeit der Extinktionsfunktionen.
8. Anpassungen ausgewählter empirischer Ansätze an ermittelte Extinktionsfunktionen sind aufgrund der hohen refraktiven und geringen absorptiven akustischen Eigenschaften der Suspensionen nicht-trivial.

Andreas Richter

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die am heutigen Tage beim Prüfungsamt der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden eingereichte Diplomarbeit zum Thema

„Schallspektroskopische Charakterisierung grobdisperser Systeme“

vollkommen selbständig verfasst und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Dresden, 6.12.2002



Andreas Richter