

Andreas Richter

**Ultraschalldämpfungsspektroskopie
grobdispenser Systeme**

Dresden 2008

© Andreas Richter Selbstverlag

2008

Wilhelm-Raabe-Str. 12, D-01157 Dresden

Alle Rechte vorbehalten

Satz und Redaktion: Andreas Richter

Printed in Germany 2008

mail@andreasrichter.name

Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Systeme

von der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Andreas Richter

aus Dresden

Dresden 2007

Tag der Einreichung: 24.09.2007

Tag der Verteidigung: 16.05.2008

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger
Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Klöden
Prof. Dr.-Ing. Bernd Sachweh

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Norbert Mollekopf

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Symbolverzeichnis	v
Danksagung	ix
1 Einführung und Zielsetzung	1
1.1 Ultraschalldämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung	1
1.2 Motivation und Ziele dieser Arbeit	3
1.3 Vorgehen	6
2 Ultraschalldämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung: Stand der Technik	7
2.1 Grundlagen der Schallausbreitung	7
2.2 Modelle der Ultraschallausbreitung in dispersen Systemen	8
2.2.1 Modelle für nanoskalige disperse Systeme	9
2.2.2 Modelle für Systeme grobdisperser homogener Partikel	13
2.2.2.1 Streuansatz	13
2.2.2.2 Streuansatz nach Faran	17
2.2.3 Modelle für grobdisperse flüssige Partikel (Emulsionen)	19
2.2.4 Ein Modell für Suspensionen inhomogener Partikel	20
2.2.4.1 Schallausbreitung in inhomogenen Medien nach Biot	21
2.2.4.2 Elastische Koeffizienten des Gerüst	23
2.2.4.3 Berechnung der Dämpfung in Suspensionen inhomogener Partikel	25
2.2.5 Modelle zur Berücksichtigung der Partikelkonzentration	31
2.2.5.1 Mehrfachstreuung	32
2.2.5.2 Sterische Wechselwirkungen	37
2.2.6 Formeinfluss	38
2.2.7 Systematik existierender Modelle für den Übergangsbereich	39
2.2.8 Modelle für Suspensionen mit nanoskaligen Partikel und Partikeln im Mikrometermaßstab	42
2.2.9 Zusammenfassung	43
2.3 Bestimmung von Größenverteilungen aus gemessenen Dämpfungsspektren	45
2.3.1 Anpassung einer Funktion vorgegebenen Typs	46
2.3.2 Phillips-Twomey-Algorithmus mit modifizierter Glättungsmatrix	46
2.3.3 Weitere Methoden	48
2.4 Anwendungen und experimentelle Untersuchungen zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdisperser Systeme	49
2.4.1 Suspensionen grobdisperser homogener Partikel	49

2.4.2	Emulsionen mit grobdispersen Tropfen	50
2.4.3	Suspensionen grober poröser Partikel	51
2.5	Zusammenfassung des Forschungsbedarfs	51
3	Numerische Untersuchungen zur Ultraschalldämpfung in grobdispersen Systemen	53
3.1	Sensitivität gegenüber Einflussgrößen im Modell der elastischen Streuung	53
3.1.1	Dämpfungsspektren	54
3.1.2	Parameter der Größenverteilung	54
3.2	Sensitivität gegenüber Einflussgrößen im Modell der poroelastischen Streuung	57
3.2.1	Dämpfungsspektren	58
3.2.2	Parameter der Größenverteilung	61
3.3	Sensitivität des Modells der elastischen Streuung gegenüber der Partikelkonzentration	64
3.4	Anwendbarkeit des Modells der Mehrfachstreuung	66
3.5	Zusammenfassung	68
4	Untersuchung und Modellbewertung zur Ultraschalldämpfung in grobdispersen Systemen	69
4.1	Einleitung	69
4.2	Materialien und Methoden	69
4.2.1	Stoffsysteme	69
4.2.1.1	Auswahlkriterien	69
4.2.1.2	Suspensionen	70
4.2.1.3	Emulsionen	74
4.2.1.4	Poröse Partikel	75
4.2.2	Versuchsordnung zur Erzeugung von Emulsionen	79
4.2.3	Ultraschallspektrometer	80
4.2.4	Versuchsordnung zur Bestimmung der Ultraschallspektren	81
4.2.5	Durchführung schallspektroskopischer Untersuchungen	83
4.2.6	Weitere Geräte	83
4.2.6.1	Dichtemessgerät	83
4.2.6.2	Spritzenpumpe	84
4.2.6.3	Thermowaage	84
4.2.6.4	Laserbeugungsspektrometer	84
4.3	Messergebnisse und Modellvergleich	84
4.3.1	Suspensionen homogener fester Partikel mit monomodaler Verteilung	84
4.3.1.1	Dämpfungsspektren	84
4.3.1.2	Partikelgrößenverteilungen	93
4.3.2	Suspensionen homogener Partikel mit bimodaler Partikelgrößenverteilung	98
4.3.3	Diskussion geräteabhängiger Diskrepanzen zwischen Messung und Modell	103
4.3.3.1	Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -Empfänger	103
4.3.3.2	Apertur	110
4.3.4	Dämpfung in Suspensionen mit höherer Konzentration	114
4.3.4.1	Existierende Modelle	114
4.3.4.2	Ein Modell zur Berücksichtigung höherer Konzentrationen	118
4.3.5	Anbindung an Modelle für nanoskalige Partikel	123
4.3.5.1	Mischungen von Suspensionen mit unterschiedlichen Partikelmaterialien	123
4.3.5.2	Mischungen von Suspensionen mit vergleichbaren Stoffdaten	126

4.3.5.3	Zusammenfassung	131
4.3.6	Emulsionen	131
4.3.6.1	Dämpfungsspektren	131
4.3.6.2	Partikelgrößenverteilungen	136
4.3.6.3	Zusammenfassung	136
4.3.7	Suspensionen poröser Partikel	138
4.3.7.1	Dämpfungsspektren: Modell der elastischen Streuung	138
4.3.7.2	Dämpfungsspektren: Verwendung effektiver Stoffwerte	140
4.3.7.3	Gemessene Dämpfungsspektren: Modell der poroelastischen Streuung	141
4.3.7.4	Partikelgrößenverteilungen	144
4.4	Zusammenfassung	145
5	Anwendungsbeispiel zum Prozessmonitoring mit der Ultraschallspektroskopie	149
5.1	Hintergrund	149
5.2	Durchführung	149
5.3	Ergebnisse	150
5.4	Zusammenfassung	152
6	Ergebnisse und Ausblick	155
6.1	Ergebnisse	155
6.2	Diskussion	158
6.3	Ausblick	160
7	Zusammenfassung	163
	Literaturverzeichnis	165
	Abbildungsverzeichnis	175
	Tabellenverzeichnis	181
A	Stoffdaten	185
A.1	Feststoffe	186
A.2	Flüssigkeiten	187
B	Algorithmen und Numerik-Routinen	189
B.1	Parameterschätzalgorithmus für logarithmische Normalverteilungen	189
B.2	Phillips-Twomey-Algorithmus mit modifizierter Glättungsmatrix	190
C	Implementation	193
C.1	Modell der elastischen Streuung	194
C.2	Modell der Streuung an porösen Partikeln	197

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben		verwendete Einheiten
A	Streukoeffizient	
a	Partikelradius	m
A_n	Streukoeffizienten	
b	Verhältnis der akustischen Impedanzen	
c_p	spezifische Wärmekapazität	kJ/(kg· K)
C	Querschnitt, Fläche	m ²
c	Schallgeschwindigkeit	m/s
c_N	Partikelanzahlkonzentration	1/ml
d	Strukturfaktor bzw. fraktale Dimension	
d_q	(mittlerer) Porendurchmesser	nm
E	Elastizitätsmodul	Pa
F	Korrekturfunktion	
f	Schallfrequenz	Hz
F_∞	Form-Funktion	
h_n	sphärische Hankel-Funktion	
I	Intensität	W/m ²
j_n	sphärische Bessel-Funktion	
K	Kompressionsmodul	GPa
k	Wellenzahl	1/m
K	Koeffizient (Extinktion, Streuung)	
L	Durchströmungslänge	m
L	Streulänge	m
m	scheinbare Masse [1]	
n_n	sphärische Neumann-Funktion (sphärische Bessel-Funktion 2. Ordnung)	
N	Partikelzahl	-
\hat{p}	Schalldruckamplitude	Pa
p	Schalldruck	Pa
P_n	Legendre-Funktion	
q	spezifischer (flächenbezogener) Wärmestrom	W/m ²
q_{*3}	volumenbewertende transformierte Dichtefunktion der Partikelgrößenverteilung	
Q_0	anzahlbewertende Summenfunktion der Partikelgrößenverteilung	
q_0	anzahlbewertende Dichtefunktion der Partikelgrößenverteilung	1/mm
Q_3	volumenbewertende Summenfunktion der Partikelgrößenverteilung	
q_3	volumenbewertende Dichtefunktion der Partikelgrößenverteilung	1/mm
r	Abstand vom Partikelmittelpunkt, (Ortskoordinate)	m
s	Auslenkung (d. Fluids) außerhalb eines Partikels	m
s^2	Variationskoeffizient	
S_V	spezifische Oberfläche	1/m

\dot{U}	Geschwindigkeit des Fluids innerhalb eines porösen Partikels	m/s
\dot{u}	Geschwindigkeit des Partikels	m/s
v	Geschwindigkeit	m/s
\dot{w}	Filtrationsgeschwindigkeit, Relativgeschwindigkeit zwischen Feststoff und Fluid	m/s
x	Partikelgröße, Durchmesser	m
z	Abstand vom Partikel, (Ortskoordinate)	m

Griechische Buchstaben

α	Dämpfungskoeffizient, Dämpfung	Np/m, dB/m
β	isobarer Expansionskoeffizient	1/K
ε	Porosität	
ζ	Labyrinthfaktor	
η	dynamische Viskosität	Pa·s
γ	Aperturwinkel	
θ	(Streu-)Winkel	rad
κ_{ad}	adiabate Kompressibilität	1/Pa
κ	akustische Reynolds-Zahl	
λ	Wellenlänge	m
ν	Querkontraktions- (Poisson-) zahl	
ρ	Dichte	g/cm ³
σ	Scher-/Normal-Spannung	Pa
σ^2	Varianz	
τ	Wärmeleitkoeffizient	W/m/K
Φ	Wellenpotenzial, Wellenfunktion	m ² /s
ϕ	Partikelvolumenkonzentration	Vol.-%
Φ_b	Permeabilität	m ²
ω	Kreisfrequenz	1/s

Indizes

<i>Abs</i>	Absorption
<i>Ext</i>	Extinktion
<i>Exz</i>	Exzess, zusätzlich
<i>i</i>	einfallend
<i>Sca</i>	Streuung, gestreut
<i>tot</i>	total, gesamt, Streuung und Absorption
<i>b</i>	poröses Gerüst, Komposit
<i>D</i>	Tropfen, disperse Phase
<i>diss</i>	dissipativ, auf Kopplung der Phasen bezogen
<i>F</i>	Fluid, kontinuierliche Phase
<i>L</i>	longitudinal, Kompressions-
<i>P</i>	Partikel, disperse Phase
<i>PF</i>	im Partikel/porösen Material, langsam
<i>PS</i>	im Partikel/porösen Material, schnell
<i>q</i>	Pore
<i>Steric</i>	Sterisch, auf die Anordnung bezogen
<i>th</i>	thermisch, auf thermischen Kopplung bezogen
<i>T</i>	transversal, Scher-
<i>vis</i>	viskoinertial, auf viskose Kopplung bezogen
<i>WT</i>	Mehrfachstreuung nach Waterman und Truell[2]

Abkürzungen

ECAH Theorie zur akustischen Streuung an einzelnen kugelförmigen Partikeln, benannt nach den Anfangsbuchstaben der Entwicklernamen [3, 4]

LNVT logarithmische Normalverteilung

Vektoren und Matrizen sind **fett** dargestellt.

Danksagung

Bei allen, die auf das Zustandekommen dieser Arbeit durch ihre Unterstützung positiven Einfluss genommen haben, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Ich danke Herrn Petzold und Herrn Dr. Dietz (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU Dresden) für die Durchführung der Porosimetrie-Messungen im November und Dezember 2004. Mein Dank gilt Herrn Sören Höhn am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme Dresden (IKTS) für die Anfertigung von Ionenabtragungsschnitten und Elektronenmikroskopieaufnahmen poröser Partikel. Herrn Dr.-Ing. Frank Babick und Herrn Dr.-Ing. Frank Hinze danke ich für die Entwicklung der Forschungsprojekte, in deren Laufzeit diese Arbeit entstanden ist. Prof. Dr.-Ing. Ripperger und Dr.-Ing. Wessely bin ich für die Anregung dieser Forschungsprojekte dankbar. Bei den Fördereinrichtungen Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke e.V.“ (AIF) gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung während der Bearbeitung dieser Forschungsprojekte. Allen genannten Mitarbeitern und Betreuern sowie Kooperationspartnern danke ich für die kompetente Zusammenarbeit während der Bearbeitungszeit.

Ein herzlicher Dank gilt den Mitarbeitern am Lehrstuhl bzw. in der Arbeitsgruppe für Mechanische Verfahrenstechnik am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für das tolle Arbeitsklima. Ebenso danke ich sämtlichen Kollegen, vor allem aber Herrn Dr.-Ing. habil. Stintz und Herrn Dr.-Ing. Wessely, für die anregenden Diskussionen der Ergebnisse dieser Arbeit. Insbesondere Herrn Dr.-Ing. Frank Babick gebührt Dank für die kritische Dissemination.

Tino Voigt, Erik Pötzsch, Holger Staroste, Torsten Werner, Franz Schulze und Markus Weder danke ich für die wertvolle Arbeit und die gute Zusammenarbeit, die sie im Rahmen von Diplom- und Belegarbeiten sowie während ihrer Hilfsassistententätigkeit geleistet haben. Ilonka Tätzner danke ich für das kompetente Lektorat des Entwurfs der Arbeit.

Für ihre Geduld, ihr Verständnis und viele kleine und große Hilfeleistungen danke ich meinen Freunden, meinem Bruder Frank und meinen Eltern. Am meisten danke ich meiner Frau Karin Woldmann und unserer Tochter Selma, die beide auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die liebevolle Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Andreas Richter

Dresden, September 2007

1 Einführung und Zielsetzung

1.1 Ultraschalldämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung

Die Charakterisierung von Nanopartikeln erfordert eine Messung des Dispersitätszustandes bei allen Schritten der Herstellung - von der Synthese bis zum fertigen Produkt. Während bei der Synthese die Einhaltung der Prozessbedingungen überwacht werden muss, interessiert im fertigen Produkt die Qualität des ausgelieferten Materials. In allen Schritten werden Messungen im Zielstoffsystem bevorzugt, um eine Instabilität der Partikel zu vermeiden. Die Messung sollte dabei schnell erfolgen. Wenn möglich, sollte die innere Struktur bzw. der Aufbau von Partikelensembles in Aggregaten und Pellets bewertet werden. Dafür ist eine leistungsfähige Partikelmesstechnik notwendig, deren Methoden bei der Beschreibung des komplexen Materialverhaltens helfen können.

Nichtfraktionierende und kollektivbewertende Methoden der Partikelmesstechnik versprechen im Gegensatz zu einzelpartikelbewertenden bzw. fraktionierenden Methoden die Möglichkeit, dass Messungen mit unbehandelten Proben durchgeführt werden können [5]. Dies bietet Vorteile gegenüber fraktionierenden Methoden, da durch den Wegfall von Probenbehandlungsschritten eine online- oder *in-situ* Messung prinzipiell möglich wird. Die Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist eine Messmethode, die zur prozessbegleitenden Charakterisierung hochdispenser Pulver und Suspensionen geeignet ist.

Mehrere Eigenschaften unterstreichen die Möglichkeiten für nichtfraktionierende, prozessnahe Partikelgrößenanalysen. Zum einen werden auswertbare Messsignale selbst bei hohen Konzentrationen sicher bestimmt werden. Dies ist in der Tatsache begründet, dass die zur Messung verwendeten Schallwellen auch optisch opake Materialien nicht vollständig gedämpft durchlaufen können. In der Konsequenz entfallen aufwändige Probenahmen und Probenaufbereitungsschritte, die bei vielen auf der Optik basierenden Methoden vorgenommen werden müssen. Außerdem kann die Methode zur Messung in strömenden Medien eingesetzt werden, denn anders als bei Methoden wie der Photonenkorrelationsspektroskopie und der Sedimentationsanalyse besitzt die Strömungsgeschwindigkeit des Mediums einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Messgröße. Die Tatsache, dass mehrere physikalische Zusammenhänge für unterschiedliche Partikelgrößen bzw. Wellenregime zur Dämpfung von Schallwellen in Dispersionen beitragen, erlaubt prinzipiell die Anwendung der Messmethode innerhalb eines weiten Partikelgrößenbereichs.

Die mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bestimmte und ausgewertete Systemeigenschaft einer Dispersion ist die Dämpfung α von Schallwellen in einem Ultraschall-Frequenzspektrum. Der relevante Messwert, der Dämpfungskoeffizient α , beschreibt die beim Durchlaufen eines Mediums auftretende Abnahme der Amplituden oder Intensität der Schallwellen [6].

Unabhängig von der Form des Mediums wird ein exponentieller Zusammenhang zwischen Höhe der Schalldruckamplitude \hat{p} in einer Entfernung l vom Ausstrahlungsort ($l = 0$) der Welle, an dem die Amplitude $\hat{p}(0) = \hat{p}_0$ vorhanden ist, vorausgesetzt (vgl. Abbildung 1.1):

$$\hat{p}(l) = \hat{p}_0 \cdot e^{-\alpha l}. \quad (1.1)$$

Schalldämpfung tritt in allen homogenen Medien durch Umwandlung von Schallenergie in andere Energieformen auf [6, 7]. Die Höhe dieser absorptiven Dämpfung in homogenen Medien ist durch die Materialeigenschaften bedingt [8, 9].

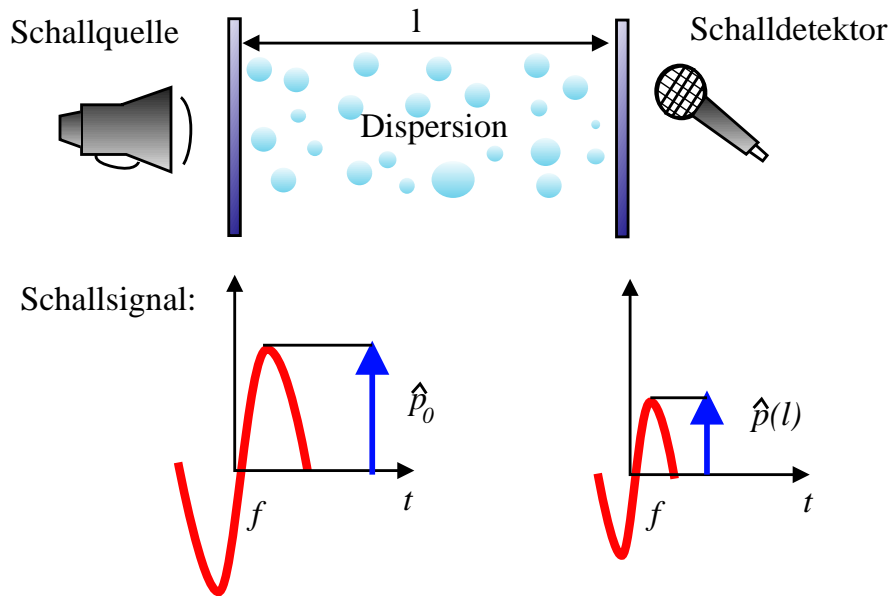


Abbildung 1.1: Prinzip der Ultraschalldämpfungsspektroskopie.

In inhomogenen Medien, d. h. Dispersionen mit Partikeln oder Tropfen mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern bis zu Millimetern wird Ultraschall mit Frequenzen im Kilo- bis Gigahertz-Bereich auch aufgrund des Vorhandenseins der Dispersphase gedämpft [10]. Dieser Dämpfungsanteil wird als Exzessdämpfung bezeichnet und ist konzentrations- sowie größenabhängig. Diese Abhängigkeit ermöglicht es, dass gemessene Exzessdämpfungswerte zur Größenbestimmung ausgewertet werden können. Für unterschiedliche Partikelgrößenbereiche werden unterschiedliche Ursachen für die Dämpfung von Schallwellen angenommen. Die Einteilung kann anhand der dimensionslosen Wellenzahl ka vorgenommen werden [11]

$$ka = \frac{\pi f}{c_F} x. \quad (1.2)$$

Die Wellenzahl ka wird durch die Schallfrequenz f , die Schallgeschwindigkeit c_F in der kontinuierlichen Phase und die Partikelgröße x gebildet.

Für Werte $ka \ll 1$, im so genannten Langwellenregime, wird Schallenergie vorrangig aufgrund thermischer und viskoinertialer Kopplung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase dissipiert. Dieser Bereich wird bei üblichen Ultraschallspektrometern mit Frequenzen im Megahertz-Bereich für nanoskalige Suspensionen und Emulsionen erreicht. Im Übergangsbereich ($ka \approx 1$) dominieren hingegen Effekte der Schallstreuung bzw. Interferenz, d. h. Beugung, Brechung und Reflexion. Werte mit $ka \approx 1$ treten bei Frequenzen im Megahertz-Bereich in mikronen Dispersionen auf.

Es existiert eine Zahl kommerziell angebotener Geräte, die eine Partikelgrößenbestimmung auf der Basis der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ermöglichen sollen [12–15]. Im Falle des von Dispersion Technology, USA gefertigten Gerät existieren vielfältige publizierte Anwendungen auf dem Gebiet nanoskaliger Partikel [16–20]. Die von der Sympatec GmbH angebotenen Geräte OPUS und NIMBUS [15] werden vielfach in Deutschland für Partikel im Mikrometermaßstab eingesetzt [21–23]. Das Gerät der Malvern Instruments Ltd. (Ultrasizer) wurde während seiner Marktpräsenz meist für Prozesse im Nanometermaßstab, z. B. zur Beobachtung von Kristallisationsprozessen eingesetzt [24, 25].

In der Vergangenheit wurde die Partikelgrößenbestimmung mit verschiedenen Ultraschall-Messgeräten ohne Berücksichtigung gerätespezifischer Eigenschaften publiziert. Dies erschwert die Vergleichbarkeit der Messwerte erheblich. Mit dem ISO-Standard 20998 [26] liegt mittlerweile ein Ansatz für die Arbeit mit

Ultraschallspektrometern zur Partikelgrößenbestimmung vor. Dieser Standard bildet eine Grundlage für die Vergleichbarkeit von Messergebnissen unterschiedlicher Hersteller und Anwender, denn er definiert Regeln für die erste Stufe der Messung, die Ermittlung von Dämpfungswerten.

Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Ultraschalldämpfungsspektroskopie. Eine detaillierte und umfangreiche Übersicht des gegenwärtigen Standes der Technik des gesamten Forschungsgebiets enthalten die Darstellungen von Challis et.al. [10] und Babick [11]. Diese Arbeit beschränkt sich auf den Bereich grober Dispersionen mit Partikelgrößen oberhalb von 10 μm .

1.2 Motivation und Ziele dieser Arbeit

Das Potenzial der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist trotz fortgeschrittener gerätetechnischer Applikationen nicht vollständig nutzbar, da die verifizierten Modelle, die zur Interpretation schallspektroskopischer Messergebnisse zur Verfügung stehen, für grobe Dispersionen mit Partikeln und Tropfen im Mikrometerbereich erheblichen Restriktionen unterworfen sind. Experimentell und theoretisch fundierte Anwendungen und Untersuchungen der Ultraschalldämpfungsspektroskopie sind zwar für den submikronen Größenbereich in großem Umfang vorhanden [10, 11, 24, 27–30]. Bei groben Partikeln im Mikrometerbereich wird jedoch bislang auf die Bestimmung einer Kennlinie bzw. für höhere Konzentrationen auf empirische Modelle zurückgegriffen [21–23, 28, 31–33]. Deren Anwendung bleibt aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit der Kennlinie auf ein Stoffsystem beschränkt.

Dispersionen grober Partikel im Mikrometermaßstab sind nach wie vor ein wichtiges Anwendungsgebiet der Partikelmesstechnik in den klassischen *unit operations* [34]. Grobe Partikel sind aber auch in Suspensionen feiner Partikel vorhanden. Im Prozess unerwünschte Grobpartikel sind z. B. in den Poliersuspensionen für CMP-Prozesse vorzufinden und zu behandeln [35]. Für Prozesse dieser Art wird eine Messtechnik notwendig, mit der Grobpartikel in Dispersionen nanoskaliger Partikel sicher detektiert werden können.

Da Schalldämpfungsmechanismen primär vom Wellenbereich definiert werden, wird der Übergangsbereich mit fortschreitender Gerätetechnik auch für Suspensionen mit ausschließlich nanoskaligen Partikeln interessant. Werden z. B. Ultraschallwandler im Gigahertz-Bereich eingesetzt, können Wellenzahlen $ka \approx 1$ auch für submikrone Partikel erreicht werden.

Während die Mechanismen im Langwellenregime ausgezeichnet experimentell untersucht und durch Modelle beschrieben sind [11, 28, 31, 36], ist für den Übergangsbereich eine fundierte Darstellung zur Schallausbreitung nicht etabliert, und Anwendungen in diesem Bereich sind zwangsläufig fehlerbehaftet. Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite verdeutlicht die Problematik: während für Frequenzen im Langwellenregime ($f < 10$ MHz) Messungen und Modellrechnung für eine Glaspartikelsuspension (Potters-Ballotini 5–13 μm) gut übereinstimmen, besteht für höhere Frequenzen eine Diskrepanz zwischen Messung und Modell, wenn bislang etablierte Modelle für das Langwellenregime verwendet werden [37, 38]. Diese Diskrepanz führt zu Größenverteilungen (vgl. Abb. 1.3 auf der nächsten Seite), die von den Ergebnissen anderer Methoden (beispielsweise der Laserbeugungsspektroskopie) abweicht.¹

Für niedrige Konzentrationen grobdispenser Suspensionen existieren zwar bereits publizierte Modellansätze für eine umfassende fundierte Beschreibung der Schalldämpfung in grobdispersen Systemen [39]. Messergebnisse aus dem Bereich der Partikelmesstechnik, mit denen die Modellrechnungen verglichen werden können, liegen allerdings nur für ausgewählte Stoffsysteme vor und weisen erhebliche Diskrepanzen mit den Modellrechnungen auf [31].

¹Laserbeugungsspektroskopieergebnisse werden in diesem Zusammenhang nicht als absolut „richtig“, sondern als Referenz angesehen. Dies gilt für sämtliche in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse. Die Betrachtung beruht auf der Tatsache, dass die Bestimmung der Größenparameter mit jeder verwendeten Methode indirekt, d. h. über die Messung einer Partikeleigenschaft erfolgt. Ergebnisse unterschiedlicher Methoden sind daher nicht zwangsläufig direkt vergleichbar.

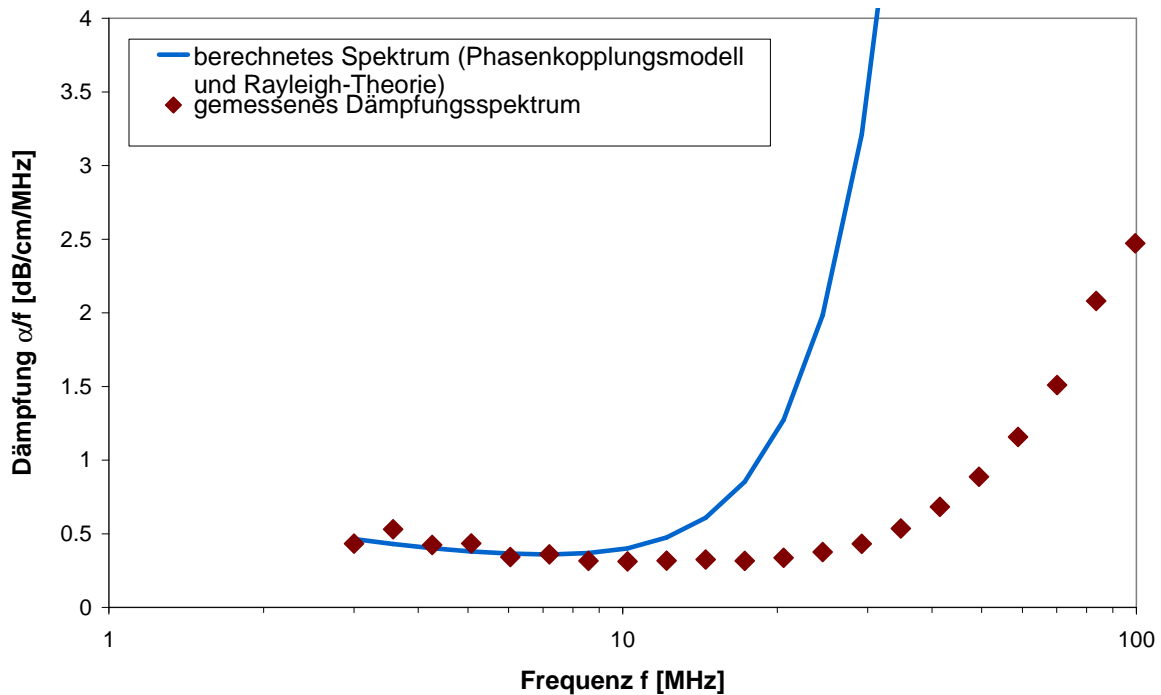


Abbildung 1.2: Experimentelles und numerisch bestimmtes Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%). Daten übernommen aus [37].

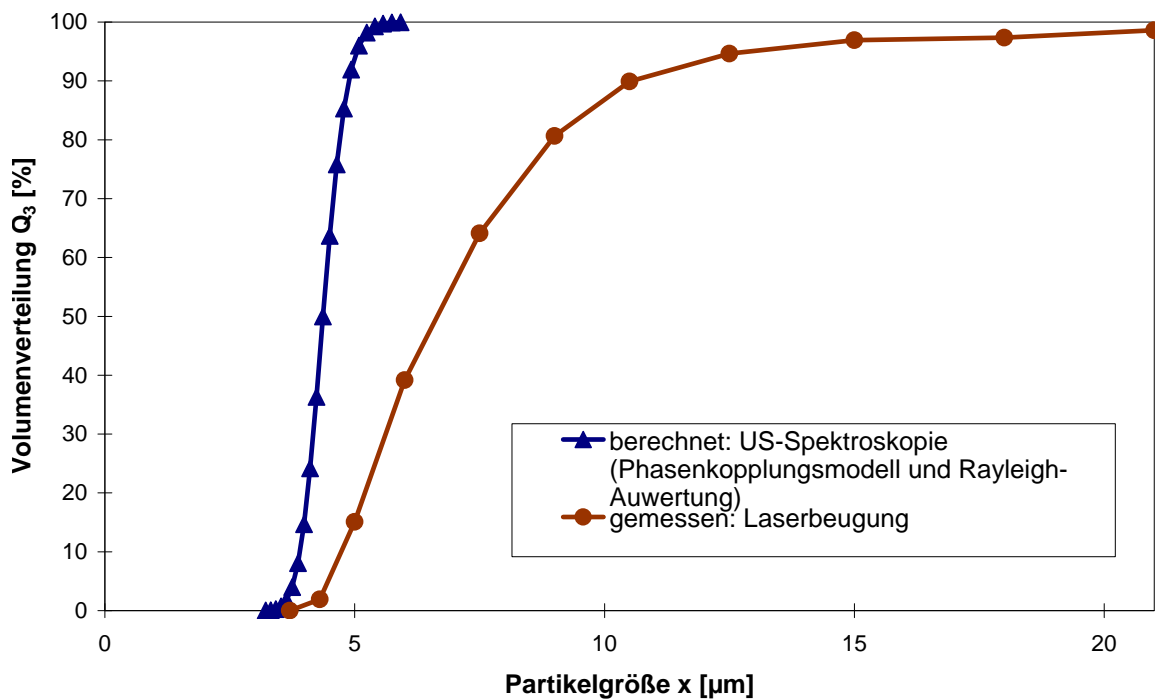


Abbildung 1.3: Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%) mit Ultraschall-dämpfungsspektroskopie bei Auswertung mit Modellen für das Langwellenregime, im Vergleich mit Referenzmessungen (Laserbeugungsspektroskopieergebnisse). Daten übernommen aus [37].

Zudem wurden die publizierten Messwerte mit Geräten in einem Laboraufbau gewonnen. Unabhängig von der Qualität dieser Anordnungen sind mittlerweile Messgeräte mehrerer Hersteller verfügbar und durch eine Vielzahl von Studien im Bereich nanoskaliger Dispersionen verifiziert [30, 36, 38]. Es liegt also eine Messtechnik vor, die gut vergleichbare Messergebnisse erwarten lassen. Mit der vorliegenden Qualität

der Messergebnisse kann die Modellierung von Dämpfungsspektren grobdispenser Systeme detailliert untersucht werden. Es ist bekannt, dass Messgerätehersteller trotz des Vorhandenseins erster Ansätze auf die Anwendung einer Kalibrierfunktion zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Dämpfung und Partikelgröße zurückgreifen [40].

Ein Ziel der Arbeit ist daher eine fundierte experimentelle Studie geeigneter Modelle im Übergangsbereich der Ultraschalldämpfungsspektroskopie sowie die Darstellung ihrer Eignung für die Partikelmesstechnik grobdispenser Systeme. Modelle für den Übergangsbereich sollten in diesem Zusammenhang nicht auf ein Stoffsystem bzw. eine Anwendung beschränkt sein. In diesem Zusammenhang sollte beachtet werden, dass grobdisperse Stoffsysteme sowohl Suspensionen als auch Emulsionen umfassen. Ein Modell der Ultraschalldämpfungsspektroskopie muss daher die unterschiedlichen Eigenschaften solcher Dispersionen ausreichend berücksichtigen. Die Eignung des Modells sollte durch den Vergleich der Modellrechnungen mit Messergebnissen herausgestellt werden.

Dispersionen in der Messtechnikanwendung bestehen allerdings nicht nur aus Dispersphasen mit homogenen Partikeln bzw. Emulsionstropfen. Ein Praxisfall ist die Dispergierung destabilisierter Dispersionen, bei denen Primärpartikel zu größeren Strukturen zusammen gelagert auftreten. Werden nicht nur Dispersionen mit homogenen Partikeln und Tropfen betrachtet, sondern auch mikrone Aggregate und Agglomerate nanoskaliger Partikel, sind Modelle der Ultraschalldämpfung für homogene Dispersphasen nicht zwangsläufig aussagekräftig. Hinze untersuchte auf experimentellem Weg den Einfluss der Dispergierenergie auf Dämpfungsspektren in nicht vollständig dispergierten Systemen [28] und stellte einen Zusammenhang zwischen der eingetragenen Energiemenge und gemessenen Dämpfungsspektren fest. Riebel [41] veröffentlichte hingegen Messergebnisse und die Interpretation, dass Extinktionsfunktionen bzw. Dämpfungen für homogene Partikel auch für Systeme mit inhomogenen Partikeln (Aggregate bzw. Agglomerate) angewendet werden können, wenn die elastischen Eigenschaften des Aggregats nur leicht von denen der homogenen Partikel abweichen. Priester und Thommes [42] stellen weiterhin Dämpfungsmessergebnisse mit porösen Titandioxid-Agglomeraten vor, in denen ein Zusammenhang zwischen Porengröße und Dämpfungsverhalten experimentell festgestellt wurde. Messungen wurden mit Aggregatgrößen im unteren Bereich des Übergangsbereiches ($ka \approx 0.1$) durchgeführt und sind daher nur bedingt für den Bereich grober Partikel anwendbar. Anhand gemessener Dämpfungsspektren in Suspensionen gleicher Aggregatgröße, aber mit unterschiedlicher Porengröße wurde jedoch beobachtet, dass die Dämpfung in diesen Systemen im Zusammenhang mit der Porengröße steht.

Es existieren damit Studien, die im Rahmen der Partikelmesstechnik die phänomenologische Erfassung der Dämpfung in Dispersionen poröser Partikel ermöglichen. Eine Untersuchung geeigneter Modelle vor dem Hintergrund einer Partikelcharakterisierung ist bislang nicht bekannt. Ein solches Modell ist jedoch die Voraussetzung für die Anwendung der Ultraschalltechnik zur Größenbestimmung in diesen dispersen Systemen. Ein Ziel der Arbeit ist daher die Modellbildung sowie die Untersuchung geeigneter Modelle für Aggregate mit Durchmessern im Übergangsbereich.

Werden Partikel im Übergangsbereich berücksichtigt, muss auch die Anbindung an Modelle für andere Wellenregime gewährleistet sein. Eine Motivation bei der Beschreibung von Modellen für grobdisperse Systeme ist demnach, den Anbindungsbereich zu untersuchen und Lösungsmöglichkeiten für die Beschreibung dieses Bereichs aufzuzeigen.

Zusammenfassend können die folgenden Fragen formuliert werden, deren Beantwortung Ziel dieser Arbeit ist:

1. Lassen sich die mit einem dem Stand der Technik entsprechendem Ultraschallspektrometer gewonnenen Dämpfungsspektren eng verteilter Dispersionen mit Wellenzahlen von $ka \approx 1$ mit definierten Stoffeigenschaften mit einem Modell erfassen? Wie ist das Modell beschaffen? Welche Anwendungsfälle und Grenzen existieren?

2. Welche Methoden der Gewinnung von Größenverteilungen aus gemessenen Dämpfungsspektren grober Dispersionen bzw. Dispersionen mit Wellenzahlen von $ka \approx 1$ sind anwendbar und praktikabel? Wie lauten die Ergebnisse dieser Methode in Relation zu den Ergebnissen anderer Größenverteilungsmethoden?
3. Ist die Anbindung der Modelle für grobe Dispersionen bzw. Dispersionen mit Wellenzahlen $ka \approx 1$ an etablierte Modelle der Ultraschalldämpfung möglich und wie ist sie beschaffen?
4. Welche Anforderungen müssen bezüglich des Einflusses der Partikel-Konzentration bzw. inhomogener Partikel getroffen werden? Wie lassen sich diese Effekte im Zusammenhang mit einer Partikelmesstechniklösung beschreiben?

1.3 Vorgehen

Den Ansatzpunkt zur Lösung der im vorangegangenen Abschnitt aufgestellten Fragen bildet zunächst eine Recherche zu existierenden Modellen sowie die Entwicklung eigener Modellansätze für diejenigen Bereiche, die mit bislang publizierten Ansätzen nicht erfasst werden können. Viele Probleme sind aus langjähriger Erfahrung und der Reife der Ultraschalltechnik bekannt. Lösungsansätze sind daher zum Teil publiziert, existieren allerdings auch in Wissensgebieten außerhalb des bislang in der Partikelmesstechnik bekannten Bereichs.

Die Modelle werden im Hinblick auf die Anwendung in der Partikelmesstechnik in eine für numerische Untersuchungen und Vergleichsrechnungen geeignete Form umgesetzt. Dies beinhaltet insbesondere die Formulierung des polydispersen Ansatzes und die Implementation von Methoden zur Auswertung gemessener Dämpfungsspektren im Rahmen einer Partikelgrößenbestimmung. Mithilfe numerischer Untersuchungen wird auf Modelleigenschaften eingegangen. Diese Ergebnisse werden auch dazu verwendet, um nachfolgend dargestellte Messungen zu interpretieren.

Der Bezug zu praxisrelevanten Dämpfungsmessungen wird über den Vergleich von Modellrechnungen zu Messungen hergestellt. Für den Vergleich kommen die implementierten Modelle zum Einsatz. Messungen werden hauptsächlich mit einem kommerziell erhältlichen Labor-Ultraschallspektrometer durchgeführt. Hierauf folgt die Herausarbeitung von Diskrepanzen sowie die Untersuchung ihrer Ursachen. Zu diesem Zweck wird auf das verwendete Messsystem und die auf der Messanordnung basierenden Probleme eingegangen. Dies umfasst die Berücksichtigung des Größen- und des Konzentrationseinflusses.

Zur Demonstration dieser Herangehensweise im Hinblick auf Anwendungen in der Partikelmesstechnik werden aus den gemessenen Dämpfungsspektren Größenverteilungen berechnet und mit den Ergebnissen einer Referenzmessmethode verglichen. Diese Diskussion wird im Rahmen der für die unterschiedlichen Methoden geltenden Annahmen und Vereinfachungen geführt.

2 Ultraschalldämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung: Stand der Technik

Dieser Abschnitt beinhaltet die Darstellung und Diskussion von publizierten Modellen zur Beschreibung der Ultraschalldämpfung in dispersen Systemen, soweit sie die Anwendung auf die Partikelmesstechnik betreffen. Zum einen sollen dabei vorhandene theoretische Arbeiten vorgestellt werden, zum anderen soll auf ihre bisher erfolgte Anwendung eingegangen werden. Für poröse Aggregate wird außerdem ein Modell vorgestellt, das aus einem vorhandenen Modell abgeleitet wird. Den Ausführungen zur Modellierung ist eine kurze Darstellung der Grundlagen zur Schallausbreitung vorangestellt.

2.1 Grundlagen der Schallausbreitung

Schallausbreitung im Raum wird durch die Wellengleichung beschrieben [6]:

$$\Delta\Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = 0. \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 ist Φ das Geschwindigkeitspotenzial und c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallausbreitung (Schallgeschwindigkeit). Die Lösung der Wellengleichung kann z. B. mithilfe des Schallwechseldrucks \hat{p} (der Abweichung des momentan herrschenden Drucks p vom statischen Zustand p_{stat})

$$\hat{p} = p - p_{stat} \quad (2.2)$$

und dem Zusammenhang zwischen Schallwechseldruck und Geschwindigkeitspotenzial

$$p = \rho \frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Eine partikuläre Lösung der Wellengleichung ist die ebene harmonische Welle (Abb. 2.1):

$$\hat{p}(t, z) = \hat{p}_0 \cdot \cos(\omega t - kz) \text{ mit } \hat{p}(0, 0) = \hat{p}_0 \quad (2.4)$$

$$= \hat{p}_0 \cdot e^{-i(\omega t - kz)} \quad (2.5)$$

Die Kreisfrequenz ω kann durch die Frequenz f der Schwingung über den Zusammenhang $\omega = 2\pi f$ ausgedrückt werden. Die komplexe Wellenzahl k mit

$$k = \frac{\omega}{c} + i\alpha \quad (2.6)$$

$$= \frac{2\pi f}{c} + i\alpha \quad (2.7)$$

beschreibt die Ausbreitung in jedem beliebigen Medium. Die Größe α , der Dämpfungskoeffizient, bezeichnet die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende Schwächung der Schallwelle, die Größe c ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit). Die Gleichung 2.5 lautet damit

$$\hat{p} = \hat{p}_0 e^{\alpha z} \cdot e^{-i\omega(t-z/c)}. \quad (2.8)$$

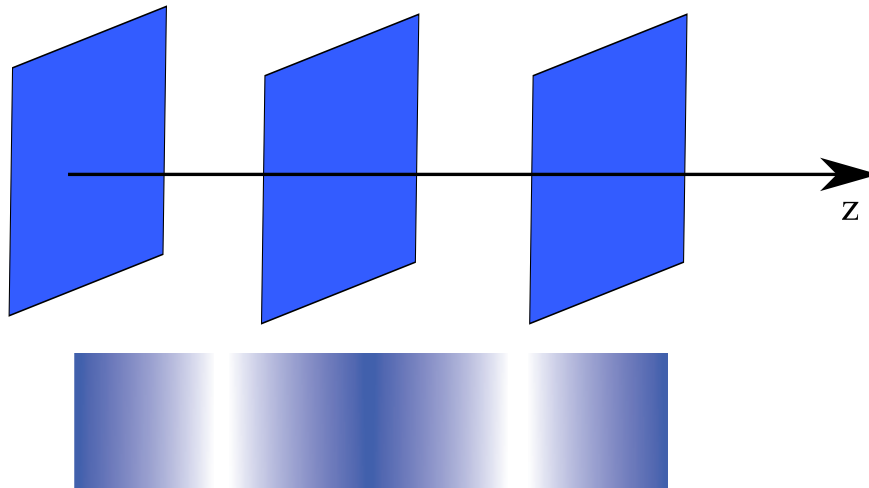


Abbildung 2.1: Symboldarstellung einer ebenen harmonischen Welle zu einem festen Zeitpunkt t , oben: Orte der Potenzial-Maxima, unten: Verlauf z. B. einer Druckschwankung \hat{p} .

2.2 Modelle der Ultraschallausbreitung in dispersen Systemen

In heterogenen Medien mit dispersen Phasen wird die Schallausbreitung zusätzlich durch die das Vorhandensein der Partikel beeinflusst, da die Schallwellen mit der Dispersphase interagieren. Ein Mechanismus ist die Streuung von Schallwellen, bei der durch Beugung, Brechung und Reflexion Schallwellen aus ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt werden. Des Weiteren treten Austauschvorgänge zwischen disperser und kontinuierlicher Phase auf, die auf der Zustandsstörung in den einzelnen Phasen basieren und in deren Verlauf Energie dissipiert wird. Beide Formen der Heterogenitätsbedingten Effekte - dissipative Wechselwirkungen und Schallstreuung - beeinflussen die Wellenfeldform im dispersen System und verändern sowohl die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle als auch die Dämpfung.

Mit Modellen für die Ultraschallausbreitung in dispersen Systemen werden die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Schallwelle erfasst und zu den relevanten Einflussgrößen in Bezug gesetzt. Mit diesem Modellen können dann Schallfeldeigenschaften wie die Dämpfung berechnet werden. Außerdem wird es mit den Modellen prinzipiell möglich, die den Anwender der Ultraschalldämpfungsspektroskopie interessierenden Dispersitätsgrößen unabhängig von Einflussgrößen (z. B. Stoffwerten) zu ermitteln.

Die Modellierung der Ultraschallausbreitung in dispersen Systemen geht von einer Unterteilung in unterschiedliche Wellenregime aus. Zur Bestimmung des Regimes wird die dimensionslose Wellenzahl ka mit

$$ka = \frac{\pi f}{c_F} x = \frac{2\pi f}{c_F} a \quad (2.9)$$

verwendet. Die Grenzen der Wellenregime werden anhand der unterschiedlichen Ursachen der Dämpfung von Schallwellen diesen Bereichen gezogen. Liegen Wellenzahlen $ka \ll 1$ vor, befindet sich das betrachtete Partikelsystem im so genannten Langwellenregime. Dieser Bereich wird für nanoskalige Partikel bzw. kleine Frequenzen erreicht. Im Langwellenregime herrscht vor allem Dämpfung aufgrund dissipativer Wechselwirkungen zwischen Welle und Partikel vor. Diese Wechselwirkungen beruhen auf der viskosen und thermischen Kopplung der beteiligten Phasen. Modelle zur Beschreibung dieser Mechanismen sind im nachfolgenden Abschnitt (Abschnitt 2.2.1) dargestellt. Dieser Bereich ist insbesondere für den Bereich der Nanopartikelsysteme relevant. Zu Ansätzen für diesen Wellenzahlbereich liegt eine große Zahl publizierter Arbeiten vor [3, 4, 9, 11, 29, 30, 36, 43–47]. Modelle für das Langwellenregime werden in dieser Arbeit nur im Zusammenhang mit der Anbindung der Modelle für andere Wellenregime an das Langwellenregime betrachtet, bzw. um Messergebnisse im Bereich nanoskaliger Partikelsysteme zu erläutern.

Für größere Wellenzahlen im Bereich $ka \approx 1$ verlieren Schallwelleninteraktionen aufgrund der Kopplung der beteiligten Phasen an Einfluss, und Mechanismen der Streuung (Beugung, Brechung und Reflexion) von Schallwellen gewinnen an Bedeutung. Diese Phänomene können ähnlich der Ausbreitung von Licht beschrieben werden. Die Streutheorie der Ultraschallwellen an homogenen Partikeln existiert spätestens seit den Arbeiten von Faran [48] und wurde in der Vergangenheit mehrfach untersucht [49–56], im Rahmen von Spezialfällen vereinfacht bzw. deren numerische Übereinstimmung mit der Streutheorie demonstriert [49, 57, 58]. Publierte Anwendungen beziehen sich allerdings auf Wissensgebiete außerhalb der Partikelmesstechnik, z. B. zur Sedimentcharakterisierung bzw. Ozeanografie [59]. Einige wenige Veröffentlichungen haben die konkrete Anwendung eines Streumodells in der Partikelmesstechnik [24, 31, 33, 39, 60, 61] zum Ziel. Arbeiten dieser Art wurden entweder mit Messsystemen im Labormaßstab vorgenommen oder beziehen sich auf ein einzelnes Stoffsystem oder einen einzelnen Prozess. Es ist bislang keine fundierte Darstellung der Eignung des Modells für die Partikelmesstechnik, seiner Limitationen, sowie für mehrere Stoffsysteme mit einem nachvollziehbaren Messaufbau bekannt. Beginnend mit Abschnitt 2.2.2.1 wird auf das Streuungsmodell eingegangen.

Werden nicht nur homogene Partikel berücksichtigt, sondern Aggregate nanoskaliger Partikel oder poröse Stoffe im Mikrometermaßstab, ist ein Modell der elastischen Streuung homogener Partikel nicht zwangsläufig geeignet für die Beschreibung des Streuverhaltens. Mit der Biot-Theorie [62–66] existiert ein Ansatz zur Beschreibung der Ausbreitung von Schallwellen in porösen Partikeln. Obwohl dieses Modell bereits in anderen Wissenszweigen (Ozeanografie, z. B. Sedimentcharakterisierung bzw. Geologie) dokumentiert und verifiziert ist [1, 66–68], findet es für die Ultraschalldämpfungsspektroskopie poröser Partikel mit dem Zweck der Größenbestimmung der Dispersphase bislang keine Berücksichtigung. Untersuchungen theoretischer Natur [69, 70] lassen vermuten, dass das Modell auch auf andere Bereiche übertragen werden kann. Dass diese Übertragung bislang unterblieben ist, war in der Vergangenheit sicherlich dem Fehlen von leistungsfähiger Messtechnik und Auswertenumernik geschuldet. Mittlerweile existieren jedoch kommerziell verfügbare Geräte zur Partikelgrößenbestimmung, sowie die numerischen Möglichkeiten zur einfacheren Anwendung der Theorie. Aus diesem Grund wird eine Anwendung der Wellenausbreitung in Systemen poröser Partikel möglich. Beginnend mit Abschnitt 2.2.4 wird auf die Modellierung der Wellenausbreitung in porösen Systemen eingegangen.

2.2.1 Modelle für nanoskalige disperse Systeme

Mit der ECAH-Theorie und dem Phasenkopplungsmodell existieren verschiedene Ansätze zur Modellierung der Schallausbreitung in dispersen Systemen mit nanoskaligen Partikeln bzw. im Langwellenregime.

Ein Ansatz, die Streuungstheorie, konzentriert sich auf die Betrachtung eines einzelnen Partikels und den von diesem Partikel ausgehenden Streuwellen bei Eintreffen einer Primärwelle. Dieser Ansatz der Einzelpartikelstreuung geht auf Lord Rayleigh [71] zurück. Für feine Partikel ($x \ll \lambda$) berücksichtigt Rayleigh ausschließlich longitudinale (Kompressions-) Schallwellen.

Nach Sewell [72] muss zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen auch die Viskosität der kontinuierlichen Phase berücksichtigt werden. In Sewells Modell wird allerdings die Oszillation der Partikel im Schallfeld vernachlässigt. Dies ist nur bei großen, bzw. im Vergleich zum Fluid sehr trägen Partikeln gerechtfertigt, da in diesen Fällen die Oszillationen der Partikel aufgrund ihrer Trägheit vernachlässigbar gering sind. Das entsprechende Modell bleibt auf Aerosole beschränkt.

Lamb [73] betrieb die Ausdehnung der Theorie auf den Grenzfall frei beweglicher Partikel. Epstein und Carhart [3] ergänzten die Streuungstheorie, indem thermische Wechselwirkungen zwischen Partikel und fluiden Umgebung über die Einbeziehung von Temperaturfeldern berücksichtigt wurden. Ursprünglich zur Beschreibung der Schalldämpfungswirkung von Nebeltröpfchen in Luft entwickelt, bleibt das Modell aufgrund der getroffenen Annahmen in Bezug auf die viskosen Eigenschaften der Partikel auf Fluid-Fluid-

Systeme beschränkt. Erst Allegra und Hawley [4] erweiterten diesen Ansatz auf elastische und hochviskose Partikel. Das im Ergebnis vorliegende Streuungsmodell wird nach den gemeinsamen Entwicklern ECAH-Theorie [3, 4] genannt.

Mit der ECAH-Theorie wird zunächst vom Vorhandensein von Kompressions-, thermischen und Scherungswellen ausgegangen. Es wird jeweils eine Wellengleichung aufgestellt und das Superpositionsprinzip auf die Wellenpotenziale der einfallende und gestreute Wellen angewendet. Für diese Wellengleichungen werden weiterhin Reihenansätze gebildet, in denen Koeffizientenfolgen der Streukoeffizienten auftreten. Deren Form bestimmt sich aus den an der Phasengrenzfläche geltenden Bedingungen für die Ausbreitung der Schallwellen. Dabei finden Bewegungs- und Erhaltungsgleichungen (Impuls, Energie) Anwendung. Nach der ECAH-Theorie [3, 4] besteht an der Grenze zwischen disperser und kontinuierlicher Phase Gleichheit von

- Geschwindigkeit der radialen Bewegung ($v_{P,r} = v_{F,r}$)
- Geschwindigkeit der tangentialen Bewegung ($v_{P,\theta} = v_{F,\theta}$)
- Temperatur ($T_P = T_F$)
- radialem Wärmestrom ($q_{P,r} = q_{F,r}$) (oder $r\partial T_P/\partial r = r\partial T_F/\partial r$)
- Normalspannung/Druck ($\sigma_{rr,P} = \sigma_{rr,F}$) (oder $p_{P,rr} = p_{F,rr}$)
- Scherspannung ($\sigma_{r\theta,P} = \sigma_{r\theta,F}$) (oder $p_{P,r\theta} = p_{F,r\theta}$).

Aus den Randbedingungen werden die Koeffizientenfolgen A_n der Reihenansätze bestimmt. Im Langwellenregime können die Koeffizienten höherer Ordnung vernachlässigt werden. Aus diesem Grund ist es möglich, für den Langwellenbereich explizite Lösungen der Dämpfung als Funktion der Stoffwerte und der Partikelgröße sowie der Frequenz anzugeben.

Der Dämpfungskoeffizient aufgrund thermischer Wechselwirkungen lautet

$$\alpha_{th} = \frac{3\phi}{4} \cdot \frac{\omega}{c_F} (\gamma_F - 1) \left(1 - \frac{\beta_P \rho_F c_{p,F}}{\beta_F \rho_P c_{p,P}} \right)^2 \sum_{j=1}^N \frac{Re H_j}{X_{F,j}^2} q_{3,j} \Delta x_j \quad (2.10)$$

mit den Parametern

$$X_F = a\sqrt{\omega} \cdot \rho_F \cdot \frac{c_{p,F}}{2\tau_F}, \quad (2.11)$$

$$H = \left(\frac{1}{1 - \beta \cdot z_{th,F}} - \frac{\tau_F}{\tau_P} \cdot \frac{\tan(z_{th,P})}{\tan(z_{th,P}) - z_{th,P}} \right)^{-1}, \quad (2.12)$$

$$z_{th,P} = X_P \cdot (1 + \beta), \quad X_P = a\sqrt{\omega} \cdot \rho_P \cdot \frac{c_{p,P}}{2\tau_P} \quad (2.13)$$

sowie dem adiabatischen Exponent der kontinuierlichen Phase,

$$\gamma_F = 1 + \frac{\beta_F^2 \cdot K_F \cdot 298 K}{c_{p,F} \cdot \rho_F}. \quad (2.14)$$

Die Dämpfung, die aufgrund viskoinertialer Kopplung der Phasen besteht, lautet [38]

$$\alpha_{vis} = \frac{\phi}{2} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{C_{d,k}^\infty}{c_F \rho_F} \frac{(\rho_P - \rho_F)^2}{\left(\rho_P + \rho_F C_{i,j}^\infty \right)^2 + \left(\frac{C_{d,j}^\infty}{\omega} \right)^2} q_{3,j} \Delta x_j \quad (2.15)$$

und beruht auf den Reibungskoeffizienten C_d^∞ und C_i^∞

$$C_d^\infty = \frac{9\eta_F}{2a^2} \cdot (1 + Y_F)$$

$$C_i^\infty = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{9}{2} Y_F^{-1}\right)$$

$$Y_F = \sqrt{\frac{a^2 \omega \rho_F}{2\eta_F}}$$

Zur Berechnung müssen die folgenden Stoffwerte herangezogen werden:

- Dichten ρ_F und ρ_P von kontinuierlicher und disperser Phase
- Kompressionsmodul K_F der kontinuierlichen Phase
- Spezifische Wärmekapazitäten $c_{p,F}$ und $c_{p,P}$ von kontinuierlicher Phase und Partikel
- Wärmeleitkoeffizienten τ_F und τ_P von kontinuierlicher Phase und Partikel
- Viskosität η_F der kontinuierlichen Phase
- isobare Expansionskoeffizienten β_F und β_P der kontinuierlichen und der dispersen Phase.

Basiert ein Modell auf einer hohen Zahl von Einflussgrößen, hat dies zur Folge, dass die Exaktheit von berechneten Modellwerte stark von der Kenntnis dieser Einflussgrößen abhängt. Auch die mit der ECAH-Theorie berechneten Größeneigenschaften und Dämpfungswerte der Dispersion sind demzufolge von der Qualität der Einflussgrößen (hier: Stoffeigenschaften) beeinflusst. Nachteilig für die Anwendung des Modells ist auch die Bestimmung der Streukoeffizienten aus einem Gleichungssystem mit Reihentermen. Diese Lösung wird erst in jüngster Zeit praktiziert [10]. Die ECAH-Theorie beschreibt zudem nur Einzelpartikelstreuungseffekte, da die Modellbildung für ein einzelnes Partikel ohne Berücksichtigung benachbarter Partikel vorgenommen wird. Wechselwirkungen der Wellenpotenziale um Partikel werden damit vernachlässigt. Mit dieser Eigenschaft ist das ECAH-Modell nur für verdünnte Systeme anwendbar.

Diese Probleme der Anwendung versucht der zweite etablierte Ansatz zur Beschreibung der Schallausbreitung in dispersen Systemen nanoskaliger Partikel zu umgehen. Dieser Ansatz wird nach dem zugrunde liegenden Prinzip „Phasenkopplungsmodell“ genannt. Ausgangspunkt zur Modellierung ist die Tatsache, dass im Langwellenregime dissipative Austauschprozesse aufgrund der viskoinertialen und thermischen Kopplung von Partikel und Fluid die Schallausbreitung und -dämpfung beeinflussen. Die Modelle nach dem Ansatz der Phasenkopplung versuchen, die Energiedissipation durch Beschreibung dieser Austauschprozesse unabhängig von der Form der Dispersphase zu modellieren.

Urlick [74] stellte erstmals ein Modell nach diesem Prinzip vor. In diesem Modell wird ein auf viskoinertialer Kopplung der Phasen basierender Dämpfungsanteil bei Impulsaustausch zwischen oszillierendem Partikel und kontinuierlicher Phase berechnet. Das Ergebnis ist mit der Lösung der Streuungstheorie für viskoinertiale Dämpfung (Gleichung 2.15) identisch. Ament [75] formulierte physikalische Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls von Partikeln, die als Punktmassen betrachtet werden. Die aufgestellten Erhaltungsgleichungen werden durch Schallfeldgrößen, die Materialgleichung und Kopplungsbeziehungen verknüpft. Den derzeit umfangreichsten Stand der Entwicklung stellt das von Babick [11] formulierte universelle Phasenkopplungsmodell dar. In dieser Betrachtung der Austauschprozesse werden zunächst die Masse-, Impuls- und Energieerhaltungsgleichungen der einzelnen Phasen aufgestellt. Dabei wird ein polydisperses System in Form des Superpositionsprinzips aus eigenständigen, d. h. nicht interagierenden Größenfraktionen zusammengesetzt dargestellt. Alle aufgestellten Ansätze gelten für das Langwellenregime. Außerdem werden alle Produkte aus Schallfeldgrößen (aufgrund der meist kleinen Werte dieser Produkte) vernachlässigt.

Die Grundgleichungen des Phasenkopplungsmodells nach Babick lauten [11]:

1. Kontinuitätsbeziehung:

$$\phi_j = \frac{\partial \delta \rho_j}{\partial t} = \phi_j \rho_j \cdot \nabla \bullet \mathbf{v}_j \quad (2.16)$$

2. Impulserhaltungssatz (Bewegungsgleichung):

$$\phi_j \rho_j \frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial t} = -\phi_j \nabla \delta p + \mathbf{f}_{W,j} \quad (2.17)$$

3. Energieerhaltungssatz (1. Hauptsatz der Thermodynamik):

$$\phi_j \rho_j \frac{\partial \delta h_j}{\partial t} = \dot{q}_{V,j} + \phi_j \frac{\partial \delta p}{\partial t}. \quad (2.18)$$

Die Größen ρ , $\delta \rho$, \mathbf{v} , δp und δh sind dabei die Gleichgewichtsdichte, Dichtestörung, Schallschnelle, der Schallwechseldruck, sowie die Störung der massenspezifischen Enthalpie. Der Index j wird zur Kennzeichnung der Phasen des dispersen Systems verwendet. $\mathbf{f}_{W,j}$ und $\dot{q}_{V,j}$ sind die volumenbezogenen Widerstandskraft und der volumenbezogenen Wärmestrom [11].

Die zur Ermittlung von $\mathbf{f}_{W,j}$ und $\dot{q}_{V,j}$ benötigten Reibungs- und Wärmedurchgangskoeffizienten werden mithilfe von Kopplungsbeziehungen beschrieben. Die Lösung des universellen Phasenkopplungsmodells nach Babick kann in Form der komplexen Wellenzahlen k_{diss} angegeben werden [11]:

$$k_{diss}^2 = \omega^2 \cdot \frac{1}{\langle \kappa_{ad} \rangle} \cdot \left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle \cdot \left(\frac{k_{vis}}{\omega} \right)^2 \cdot \left(\frac{k_{th}}{\omega} \right)^2. \quad (2.19)$$

Die Ausdrücke $\langle z \rangle$ bezeichnen eine volumenkonzentrations-gewichteten Mittelung der betreffenden Größe ($\langle z \rangle = \sum \phi_j \cdot z_j$). k_{th} ist die Wellenzahl der thermischen Welle, die sich aus

$$k_{th}^2 = \omega^2 \cdot \left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle^{-1} \cdot \left(\langle \kappa_T \rangle - T \cdot \left(\frac{B^2}{C} - i\omega \cdot \beta_p^2 \cdot \sum_j \frac{\phi_j}{E_j} \right) \right) \quad (2.20)$$

ergibt. Die Wellenzahl der viskosen Welle k_{vis} lautet

$$k_{vis}^2 = \omega^2 \cdot \langle \kappa_{ad} \rangle \cdot \left(\frac{F^2}{P} - i\omega \cdot \sum_j \frac{\phi_j}{D_j} \right)^{-1}, \quad (2.21)$$

mit

$$D_j = C_{R,j} - i\omega \cdot \rho_P \quad (2.22)$$

$$E_j = C_{W,j} - i\omega \cdot \rho_P C_{p,P} \quad (2.23)$$

$$B = (1 - \phi) \cdot \beta_F + \beta_P \cdot \sum_j \phi_j \frac{C_{W,j}}{E_j} \quad (2.24)$$

$$C = (1 - \phi) \cdot \rho_F C_{p,F} + \rho_P C_{p,P} \cdot \sum_j \phi_j \frac{C_{W,j}}{E_j} \quad (2.25)$$

$$F = (1 - \phi) + \sum_j \phi_j \frac{C_{R,j}}{D_j} \quad (2.26)$$

$$P = (1 - \phi) \cdot \rho_F + \rho_P \cdot \sum_j \phi_j \frac{C_{R,j}}{E_j}. \quad (2.27)$$

Über die Definition der komplexen Wellenzahl (Glg. 2.6) kann die Dämpfung aufgrund kombinierter thermischer und viskoinertialer Wechselwirkungen aus

$$\alpha_{diss}/f = \text{Im}(k_{diss})/f. \quad (2.28)$$

bestimmt werden.

Es existieren Anwendungen dieser und einfacherer Formen des Phasenkopplungsmodells, beispielsweise in der Auswertesoftware des Ultraschallspektrometers DT 1200 [13]. Challis et. al. meinen zwar, dass der Ansatz nach [13] keinen vertieften physikalischen Einblick in die Ultraschallspektroskopie disperser Systeme liefert [10], da Parameter angepasst werden. Mit Ergebnissen von Babick konnte jedoch gezeigt werden, dass die Ergebnisse des Phasenkopplungsmodells mit denen anderer Modelle (ECAH-Theorie) sowie mit Messergebnissen gut übereinstimmen [38] und daher für praktische Anwendungen sinnvoll sind.

2.2.2 Modelle für Systeme grobdisperser homogener Partikel

2.2.2.1 Streuansatz

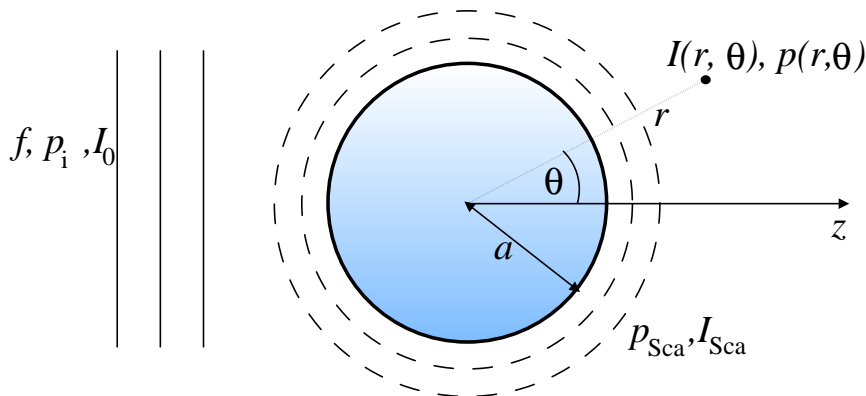


Abbildung 2.2: Prinzipskizze zur Modellierung der Schallausbreitung am Einzelpartikel mit dem Streuansatz.

Die Ableitung von Streuungsmodellen beruht auf Gleichungen für die Ausbreitung der einfallenden Welle (I_0, p_i), die mit einem kugelförmigen Partikel interagiert. Infolge des Vorhandenseins des Partikels bildet sich eine sich radial um das Partikel ausbreitende Kompressionswellen [7, 58, 61] (vgl. Abb. 2.2, p_{Sca}). Für beide Wellen (p_i und p_{Sca}) werden Gleichungen definiert, die auf einer Summierung von Reihentermen unter Verwendung der sphärischen Bessel- und Hankelfunktionen (j_n, h_n) basieren:

$$p_i(r, \theta) = \hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) j_n(kr) \quad (2.29)$$

$$p_{Sca}(r, \theta) = \hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot A_n h_n(kr). \quad (2.30)$$

Der Ausdruck der Welle p_{Sca} beinhaltet zudem die Streukoeffizienten A_n , welche die (stoffabhängige) Streuung quantifizieren. Die Streukoeffizienten sind in jedem Fall Funktionen der Wellenzahl ka und der relevanten Stoffeigenschaften. Diese Koeffizienten A_n werden durch Randbedingungen zur Wellenausbreitung an der Grenzfläche zwischen Partikel und kontinuierlicher Phase ($r = a$) definiert. Je nach Wahl der Annahmen bezüglich der Grenzfläche und der Partikeleigenschaften (z. B. starr oder elastisch, mit oder ohne visko-inertiale Kopplung) lassen sich unterschiedliche funktionelle Zusammenhänge zwischen gestreuter Welle und den Stoffeigenschaften ableiten. Alle nachfolgend genannten Modelle der Einzelpartikelstreuung unterscheiden sich in den Annahmen zur Schallausbreitung an dieser Grenzfläche und daraus resultierend in der Definition der Streukoeffizienten.

Die Potenziale der einfallenden Welle und der gestreuten Welle überlagern sich und definieren das gesamte resultierende Schallfeld $p(r, \theta)$ an jedem beliebigen Punkt (r, θ) um das Partikel (vgl. Abb. 2.2). Diese

Überlagerung lässt sich z. B. mithilfe der Schalldruckamplitude ausdrücken als

$$p(r, \theta) = p_i(r, \theta) + p_{Sca}(r, \theta). \quad (2.31)$$

Aus diesem Ansatz lässt sich ein funktioneller Zusammenhang für die Schalldämpfung α bzw. die Extinktion ableiten. Dieser Zusammenhang basiert auf der Bestimmung des Schalldruckfeldes p bzw. der Intensität $I = p^2/\rho_{FCF}$ in unendlich großem Abstand $z \rightarrow \infty$ zum streuenden Partikel. Diese Größe lässt sich durch die Vereinfachung von $p(r, \theta)$ für $r \rightarrow \infty$ finden. Damit gilt für Gleichung 2.30 [7]:

$$p_{Sca}(r, \theta) = \hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot A_n h_n(kr) \quad (2.32)$$

$$\rightarrow -\hat{p}_0 \frac{e^{ikr}}{kr} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i P_n(\cos \theta) \cdot A_n \text{ für } r \rightarrow \infty \quad (2.33)$$

$$\rightarrow \hat{p}_0 \frac{e^{ikr}}{r} L. \quad (2.34)$$

L ist die so genannte Streu-Amplitude [58] bzw. der Winkelverteilungsfaktor (*angle distribution factor* [7]), eine Größe zur Beschreibung der Amplitude in unendlich großem Abstand vom Partikel,

$$\begin{aligned} L(\theta) &= -\frac{i}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \theta) \cdot A_n \\ &= -\frac{1}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \theta) \cdot [-Im(A_n) + iRe(A_n)]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Die Funktion $P_n(\cos \theta)$ ist die Legendre-Funktion der Ordnung n . Die folgenden Zusammenhänge können zur Berechnung angewendet werden [7]:

$$P_0(\mu) = 1 \quad (2.36)$$

$$P_1(\mu) = \mu \quad (2.37)$$

$$P_{n+1}(\mu) = \frac{(2n+1)\mu P_n(\mu) - n \cdot P_{n-1}(\mu)}{n+1} \text{ für } n > 0. \quad (2.38)$$

Aus dem Ausdruck für das gesamten Schallfeld um das Partikel $p(r, \theta)$ lassen sich weitere Parameter zur integralen Beschreibung des Streuverhaltens ableiten. Feuillade [58] verwendet die so genannte Formfunktion (*form function*) F_∞ zum Vergleich der Ergebnisse verschiedener Modelle. Der Ausdruck für diesen Parameter lautet

$$F_\infty(ka, \theta) = \frac{|L(ka, \theta)|}{a/2}. \quad (2.39)$$

Die gestreute Intensität, bezogen auf die (flächenbezogene) Intensität der einfallenden Welle I_0 , definiert den Streuquerschnitt C_{Sca} . Dies ist eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Streuverhaltens. Für den Streuquerschnitt gilt [7]:

$$C_{Sca} = 2\pi \int_0^\pi |L(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (2.40)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) |A_n|^2. \quad (2.41)$$

Für nicht-absorbierende Partikel ist $C_{Ext} = C_{Sca}$, d. h. die von einem Partikel gestreute Energiemenge bildet die gesamte „ausgelöschte“ Schallenergie. Meist ist jedoch die Absorption des Schalls im Partikel (Dissipation) von Bedeutung. Damit muss aufgrund des Energieerhaltungssatzes gelten:

$$C_{Ext} = C_{Sca} + C_{Abs} \quad (2.42)$$

$$= -\frac{4\pi}{k^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(A_n) \quad (2.43)$$

$$= +\frac{4\pi}{k} \text{Im}[L(0)]. \quad (2.44)$$

Der Extinktionskoeffizient, ein weiterer häufig verwendeter Wert, ist der auf die Partikelprojektionsfläche C bezogene Extinktionsquerschnitt [60],

$$K_{Ext} = \frac{C_{Ext}}{C}. \quad (2.45)$$

Werte dieses Parameters schwanken um den Wert 1 - dies ermöglicht eine normierte Darstellung von Schall-dämpfungsspektren. In diesem Zusammenhang ist die Ähnlichkeit der genannten Lösung zur Definition des Extinktionsquerschnitts bzw. -koeffizienten in der Optik auf der Basis der Mie-Lösung [76] interessant. Beide Modelle liefern formal vergleichbare Ausdrücke des Extinktionskoeffizienten. Unterschiede werden durch unterschiedliche Streukoeffizienten erfasst und sind in der Art der Wellenausbreitung begründet: Während in der Optik zwei voneinander abhängige gestreute Wellen (elektromagnetische Wellen) berücksichtigt werden müssen, wird für die Ausbreitung des Schalls nur eine Wellenart (Druckwellen) berücksichtigt.

Der im Folgenden hauptsächlich verwendete integrale Parameter zur Beschreibung der Schallschwächung aufgrund der Anwesenheit von Streufeldern um Partikel ist der Schalldämpfungskoeffizient α . Der Ausdruck für den Dämpfungskoeffizienten aufgrund von Streuphänomenen lautet [51]

$$\alpha_{tot} = -\frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(A_n). \quad (2.46)$$

mit $k = \omega/c_F$ [51]. In diesem Ausdruck wird in dieser Arbeit sowohl Dämpfung aufgrund von Streuung als auch aufgrund von Absorption im Partikel zusammengefasst. Der Anteil aufgrund elastischer Streuung wird dabei als

$$\alpha_{sca} = \frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot |A_n|^2$$

definiert. Dies entspricht der Definition von Hay und Mercer zur gemeinsamen Modellierung von Dämpfung aufgrund viskoinertialer Kopplung sowie Streuung [51]. Denselben Zusammenhang stellen Morse und Ingard [7] vor. Aus diesem Grund, und zur Abgrenzung zur „reinen“ Streuung α_{sca} wird die Bezeichnung „ α_{tot} “ verwendet. α_{tot} schließt Dissipation in der kontinuierlichen Phase nicht ein. Zur Begründung kann folgende Vorstellung verwendet werden: wählt man die akustischen Eigenschaften der Dispersphase so, dass sie denen der kontinuierlichen Phase entsprechen, existiert keine Streuung (die Terme A_n werden 0), und damit existiert keine zusätzliche Dämpfung α_{tot} . Der Wert α_{tot} ist damit diejenige Dämpfung, die aufgrund des Vorhandenseins der Dispersphase (durch Streuung) zusätzlich besteht. α_{tot} existiert vor dem Hintergrund der Absorption in der kontinuierlichen Phase $\alpha_{i,F}$, denn die intrinsische Absorption existiert auch bei Abwesenheit der dispersen Phase.

Dissipative Mechanismen (Dämpfung aufgrund viskoinertialer bzw. thermischer Kopplung der Medien) können prinzipiell in α_{tot} berücksichtigt werden, wenn das entsprechende Modell der Streuung (zur Bildung der Streukoeffizienten A_n) diese berücksichtigt. Diese Definition folgt aus der Herleitung des Streuungsmodells durch Hay und Mercer [51], bei der die viskoinertiale Kopplung der Phasen gemeinsam mit elastischer Streuung bei der Herleitung der Streukoeffizienten berücksichtigt wird. Dass dieser Ansatz plausibel ist, weisen Hay und Schaafsma nach, indem der Ausdruck für α_{tot} auf den von Urick [74] entwickelten Ausdruck von α_{vis} zurückgeführt wird, wenn elastische Streuung im Streuungsmodell (Hay und Mercer [51]) vernachlässigt wird [77].

Damit ist die Definition zu α_{tot} dem Gedanken der Exzessdämpfung α_{Exz} ähnlich [78]. Oft wird α_{Exz} als Summe aus den zugrunde liegenden Dämpfungsmechanismen dargestellt (vgl. Gleichung 2-18 - 2-20 in [11]). Auch wenn diese Darstellung verbreitet ist, bedeutet sie nicht, dass α_{Exz} als Summe der Dämpfungsmechanismen berechnet werden kann, denn aufgrund der Interaktion der Mechanismen (vgl. [51]) sind nicht voneinander trennbar und daher nicht durch separate Modelle exakt berechenbar. Trennungen in unterschiedliche Mechanismen und Summenbildung zur Berechnung sind dann möglich, wenn einer oder mehrere Beiträge klein sind - dann nämlich ist auch die Interaktion vernachlässigbar. α_{Exz} wird in dieser Arbeit im engeren Sinne und damit nicht als Trennung der Mechanismen betrachtet [78].¹

Weil die dissipative Mechanismen (α_{vis} und α_{th}) in den in dieser Arbeit gewählten Modellen der Streukoeffizienten gering sind, wird in den durchgeführten praktischen Rechnungen eine Trennung der Mechanismen ($\alpha_{tot} + \alpha_{diss} + \alpha_I$) vorgenommen. Damit ist jedoch α_{tot} nicht mehr mit α_{Exz} gleichzusetzen, denn die Interaktionen beispielsweise zwischen α_{vis} und α_{Sca} werden vernachlässigt. Für diese Arbeit gilt somit, dass die gesamte Dämpfung einer Dispersion α aus

$$\alpha = \alpha_{tot} + \alpha_{diss} + \alpha_{I,P} + \alpha_{I,F} \quad (2.47)$$

gebildet wird und damit gilt

$$\alpha_{Exz} \approx \alpha_{tot} + \alpha_{diss} + \alpha_{I,P}. \quad (2.48)$$

Der Ansatz ist zur Berechnung der Dämpfung inklusive Streuung und Absorption praktikabel, wenn für Anwendungen die relevanten Stoffparameter (insbesondere der Imaginärteil der Wellenzahlen, die Wellendämpfungen) vollständig bestimmt werden können. Dies ist für viele praktisch relevante Systeme nicht immer der Fall. Beispielsweise sind publizierte Dämpfungswerte für die Ausbreitung von transversaler Wellen (Scherwellen) nahezu unbekannt. Die intrinsische Absorption von Longitudinalwellen im Feststoff bzw. in der dispersen Phase $\alpha_{I,P}$ ist in den meisten Fällen bekannt. In dieser Arbeit werden daher Werte für $\alpha_{I,P}$ zur Berechnung der Dämpfung α_{tot} verwendet.

Mit der Definition der Gesamtdämpfung (α_{tot}), des Streuquerschnitts, $\alpha_{tot} = NC_{Ext}/2$ ([51],) können Extinktionskoeffizienten gebildet werden. Es gilt damit im Übergangsbereich ($ka \approx 1$) bei Vernachlässigung von viskoinertialer und thermischer Kopplung sowie Absorption im Fluid

$$K_{Ext} = \frac{4x\alpha_{tot}}{3\phi} = \frac{8a\alpha_{tot}}{3\phi}. \quad (2.49)$$

Für diesen Ausdruck wird von der Beziehung zwischen Partikelanzahl und Volumenkonzentration für eine monodisperse Dispersion kugelförmiger Partikel, $\phi = 4/3 \cdot \pi a^3 N$ Gebrauch gemacht.

Obwohl Extinktionskoeffizienten und Dämpfungswerte prinzipiell dieselbe Eigenschaft einer Dispersion beschreiben, wird in dieser Arbeit die Angabe von Dämpfungswerten bevorzugt. Dies geschieht, da der aus der Optik entlehnte Begriff der Extinktion eine flächenbezogene Größe ist und dieser Bezug insbesondere für Dämpfungsmechanismen, die auf der Dissipation von Schallenergie beruhen (insbes. Absorption sowie thermische und viskoinertiale Kopplung) nicht adäquat ist. Mit dem Konzept des Extinktionskoeffizienten wird Dissipation durch viskoinertiale bzw. thermische Kopplung der Phasen nicht berücksichtigt, es wird von Schallstreuung (C_{Sca}) und Dissipation im Partikel (C_{abs} , vgl. Gleichung 2.42 sowie [31]) ausgegangen. Dies ist jedoch für viele Systeme im Nanometerbereich nicht adäquat, denn Phasenkopplungseffekte sind für nanoskalige System dominierend und partikelvolumenbezogen [11]. Eine Erweiterung des Extinktionskonzepts unter Berücksichtigung der Fläche ist daher problematisch.

¹Der Ansatz von Hay und Mercer zeigt einen Weg für eine allgemeine Lösung zur Schallausbreitung in dispersen Systemen auf - je nach Wahl der Randbedingungen können Mechanismen der Schalldämpfung berücksichtigt werden. Die weitestgehend komplette Lösung für α_{Exz} nach dieser Art ist das Gleichungssystem, dass mit der ECAH-Theorie gebildet wird [10]. Die Lösung des Gleichungssystems sollte jedoch nicht mit der expliziten Lösungen der ECAH-Theorie für α_{vis} , α_{th} und $\alpha_{I,P}$ (z. B. Gleichungen 2.10 und 2.15) verwechselt werden.

Mobley [61] verwendet für die Dämpfung eines polydispersen Systems unter Berücksichtigung einer (anzahlbezogenen) Partikelgrößenverteilung $\Delta Q_0(x)$ mit k Klassen und der Anzahlkonzentration c_N den folgenden Ausdruck:

$$\alpha_{tot} = -\frac{2c_N\pi c^2}{\omega^2} \sum_{i=0}^k \left[\Delta Q_{0i}(x) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} ((2n+1) \cdot \text{Re}(A_n)) \right] \quad (2.50)$$

$$= -\frac{c_N \cdot \pi}{2} \sum_{i=0}^k \left[\frac{\Delta Q_{0i}(x) \cdot x_i^2}{(ka_i)^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} ((2n+1) \cdot \text{Re}(A_n)) \right]. \quad (2.51)$$

Für diese Form des Dämpfungskoeffizienten wird implizit das Superpositionsprinzip zur Beschreibung der Dämpfung aufgrund der Dämpfungsbeiträge mehrere Partikelgrößenklassen angewendet. Unter Verwendung der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung Q_3 gilt damit auch

$$\alpha_{tot} = -\frac{3\phi}{2} \sum_{i=0}^K \left[\frac{\Delta Q_{3i}(x)}{(ka_i)^2 a_i} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} ((2n+1) \cdot \text{Re}(A_n)) \right]. \quad (2.52)$$

Dieser Ausdruck ermöglicht die Berechnung der Dämpfung aufgrund der Streuung von Schallenergie in einem polydispersen System.

2.2.2.2 Streuansatz nach Faran

Ausgangspunkt der Streuungsmodellentwicklung im Übergangsbereich des Wellenregimes ($ka \approx 1$) ist der Ausdruck für die Schalldruckamplitude um das betrachtete Partikel, abhängig von der Position, in unendlich großer Entfernung vom betrachteten Partikel ($r \rightarrow \infty$, vgl. Abbildung 2.2 und Gleichungen 2.32-2.34):

$$p_{Sca}(r, \theta) = +\hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot A_n h_n(kr) \quad (2.53)$$

$$\rightarrow -\hat{p}_0 \frac{e^{ikr}}{kr} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot A_n \text{ für } r \rightarrow \infty. \quad (2.54)$$

Für das Partikelinnere wird das Vorhandensein einer Kompressionwelle (p_r) und einer Scherwelle (p_θ) mit den entsprechenden Gleichungen angenommen:

$$p_r(r, \theta) = -\hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot D_n j_n(kr) \quad (2.55)$$

$$p_\theta(r, \theta) = -\hat{p}_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) \cdot E_n j_n(kr). \quad (2.56)$$

Die Streukoeffizienten A_n sind durch die (komplexe) Phasenlage und die Eigenschaften der Grenze zwischen Partikel und kontinuierlicher Phase bestimmt. Der Modellentwicklung von Faran folgend, gilt für Partikel im Übergangsbereich an der Grenzfläche von Partikel und Fluid Gleichheit von

- Normaldruck im Fluid und Normalspannung im Partikel:

$$p_{i,r,F} + p_{sca,r,F} = \sigma_{rr,P} \quad (2.57)$$

- der radialen Komponente der Bewegung der kontinuierlichen Phase und des Partikels:

$$v_{i,r,F} + v_{sca,r,F} = v_{r,P}. \quad (2.58)$$

Gleichzeitig wird die Scherspannung im Fluid an der Grenzfläche vernachlässigt, d. h. es wird ein ideales, reibungsfreies Fluid angenommen:

$$\sigma_{r\theta,P} = \sigma_{r\theta,F} = 0. \quad (2.59)$$

Die letzte Annahme (Glg. 2.59) ist ein Unterschied im Vergleich zur Modellierung bzw. Bildung von expliziten Ausdrücken der Dämpfung im Langwellenregime (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Bezüglich des Wärmeübergangs werden im Streuansatz nach Faran keine Annahmen getätigt. Dies bedeutet, dass die thermische Kopplung unberücksichtigt bleibt. Damit ist das Modell für diejenigen Fälle relevant, in denen temperaturbedingte Effekte vernachlässigbar gering gegenüber anderen Effekten sind.

Aus den Randbedingungen und den Gleichungen für die Wellen innerhalb und außerhalb des Partikels werden die Streukoeffizientenfolgen A_n abgeleitet. Der entsprechende Ausdruck lautet nach Faran [51]

$$A_n = -\sin \eta_n \cdot e^{-i\eta_n} = \frac{-i \cdot \tan(\eta_n)}{1 + i \cdot \tan(\eta_n)} \quad (2.60)$$

mit

$$\tan \eta_n = \tan \delta_n(ka) \frac{\tan \alpha_n(ka) - \frac{\rho_F}{\rho_P} \tan \zeta_n(k_L a, k_T a)}{\tan \beta_n(ka) - \frac{\rho_F}{\rho_P} \tan \zeta_n(k_L a, k_T a)} \quad (2.61)$$

$$\tan \delta_n(ka) = -\frac{j_n(ka)}{n_n(ka)} \quad (2.62)$$

$$\tan \alpha_n(ka) = -\frac{ka \cdot j'_n(ka)}{j_n(ka)} \quad (2.63)$$

$$\tan \beta_n(ka) = -\frac{ka \cdot n'_n(ka)}{n_n(ka)} \quad (2.64)$$

$$\tan \zeta_n(k_L a, k_T a) = \frac{-\frac{(k_T a)^2}{2} \left[\frac{\tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha_n(k_L a)} - \frac{n^2 + n}{n^2 + n - 1 - \frac{(k_T a)^2}{2} + \tan \alpha_n(k_T a)} \right]}{\frac{n^2 + n - \frac{(k_T a)^2}{2} + 2 \tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha_n(k_L a)} - \frac{(n^2 + n)(1 + \tan \alpha_n(k_T a))}{n^2 + n - 1 - \frac{(k_T a)^2}{2} + \tan \alpha_n(k_T a)}}. \quad (2.65)$$

Die Wellenzahlen $k_L a$ und $k_T a$ sind

$$k_L a = \frac{\pi x f}{c_{P,L}} \quad (2.66)$$

$$k_T a = \frac{\pi x f}{c_{P,T}} \quad (2.67)$$

und beruhen auf den Geschwindigkeiten der Kompressions- und der Scherwelle im Partikelmaterial. Oft sind die Größen $c_{P,L}$ und $c_{P,T}$ tabelliert. Die Werte lassen sich auch z. B. mit Dichte, Kompressions- und Schubmodul (K und μ), oder mit dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktions-(Poisson-)Zahl ν ermitteln:

$$c_{P,L} = \sqrt{\frac{K_P + \frac{4}{3}\mu_P}{8\rho_P}} \quad (2.68)$$

$$= \sqrt{\frac{E_P(1-\nu)}{\rho_P(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2.69)$$

$$c_{P,T} = \sqrt{\frac{\mu_P}{\rho_P}} \quad (2.70)$$

$$= \sqrt{\frac{E_P}{2\rho_P(1+\nu)}}. \quad (2.71)$$

Prinzipiell lässt das Modell der elastischen Streuung komplexe Werte der Wellenzahlen $ka = \left(\frac{2\pi f}{c_F} + i \cdot \alpha_F \right) \frac{x}{2}$ sowie $k_{LA} = \left(\frac{2\pi f}{c_{PL}} + i \cdot \alpha_L \right) \frac{x}{2}$ und $k_{TA} = \left(\frac{2\pi f}{c_{PT}} + i \cdot \alpha_T \right) \frac{x}{2}$ zu, um den absorptiven Teil der Wellenausbreitung (α_F , $\alpha_{P,L}$ und $\alpha_{P,T}$) in den homogenen Medien zu berücksichtigen. Eine solche Betrachtung kann ein Ansatz sein, um die Dämpfung in der Dispersphase und ihre Interaktion mit der Streuung des Schalls zu berücksichtigen. Zu diesem Zusammenhang liegen allerdings keine publizierten numerischen bzw. experimentellen Untersuchungen vor.

Mobley et. al. konnten auf experimentellem Wege nachweisen, dass Farans Modell im Bereich niedriger Konzentrationen in ausgewählten Modellsystemen kugelförmiger Partikel mit enger Größenverteilung Gültigkeit besitzt [61]. Gemessene Dämpfungsspektren von nahezu monodispersen Polystyrenpartikeln in wässrigen Suspensionen stimmen mit berechneten Spektren gut überein, die auf dem Modell der elastischen Streuung beruhen. Allerdings beziehen sich die Ergebnisse nur auf ein einziges Stoffsystem, eine Verallgemeinerung bzw. eine stoffsystemunabhängige Aussage zur Gültigkeit des Streuungsmodells für Partikelmesstechnikanwendungen erlauben diese Ergebnisse ebenso wenig wie die von Riebel und Kräuter [31–33, 39] berechneten Extinktionsfunktionen für Glaspartikel. Beide Studien greifen auf Messergebnisse zurück, die mit Laboranordnungen gewonnen wurden. An dieser Stelle wird das Fehlen einer fundierten experimentellen Studie zur Modelleignung deutlich, die vergleichbare Ergebnisse erwarten lässt.

2.2.3 Modelle für grobdisperse flüssige Partikel (Emulsionen)

Morse und Ingard [7] geben die im Folgenden dargelegte, ursprünglich von Anderson [57] entwickelte Lösung für die Streuung von Schall an kugelförmigen Partikeln an. Die Entwicklung des Modells wird unter Annahme eines starren, unbeweglichen Einzelpartikels vorgenommen. Innerhalb des Partikels und in dem umgebenden Fluid werden ausschließlich Kompressionswellen betrachtet. Damit ist die Anwendbarkeit des Modells auf fluide Partikel (z. B. Emulsionstropfen) begrenzt.

Die Bedingungen für die Phasengrenzfläche lauten in diesem Zusammenhang:

- Gleichheit von Normaldruck im Fluid und Normalspannung im Partikel:

$$p_{i,r,F} + p_{sca,r,F} = \sigma_{rr,P} \quad (2.72)$$

- Gleichheit der radialen Komponente der Bewegung der kontinuierlichen Phase und der Bewegung des Partikels:

$$v_{i,r,F} + v_{sca,r,F} = v_{r,P} \quad (2.73)$$

Diese Bedingungen sind identisch mit den Randbedingungen für das Modell der elastischen Streuung nach Faran (Gleichungen 2.57 und 2.58). Im Unterschied zum Modell nach Faran bleibt die Ausbreitung einer Scherwelle im homogenen Partikel (Glg. 2.56, p_θ) unberücksichtigt, und damit ist die dritte Randbedingung des Modells nach Faran bedeutungslos (Gleichung 2.59).

Aus den Randbedingungen lässt sich der Ausdruck für die Streukoeffizienten A_n ableiten. Diese besitzen die Form

$$A_n = \frac{j'_n(ka) + i \cdot \beta_n j_n(ka)}{h'_n(ka) + i \cdot \beta_n \cdot h_n(ka)} \quad (2.74)$$

Morse und Ingard [7] definieren β_n als die spezifische Durchlässigkeit (*specific admittance*) der Partikeloberfläche. Dieser Wert beruht auf den akustischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe (Dichte und Schallgeschwindigkeit):

$$\beta_n = i \frac{\rho_{FCF}}{\rho_{PCP}} \cdot \frac{j'_n(kpa)}{j_n(kpa)} \quad (2.75)$$

$$= i \cdot b' \cdot \frac{j'_n(kpa)}{j_n(kpa)} \quad (2.76)$$

A_n lässt sich als Funktion der sphärischen Bessel-Funktionen schreiben [56].

$$A_n = \frac{j_n(k_{PA}) \cdot j'_n(ka) - b' \cdot j'_n(k_{PA}) \cdot j_n(ka)}{j_n(k_{PA}) \cdot h'_n(ka) - b' \cdot j'_n(k_{PA}) \cdot h_n(ka)} \quad (2.77)$$

$$= \frac{j'_n(k_{PA}) \cdot j_n(ka) - b \cdot j_n(k_{PA}) \cdot j'_n(ka)}{j'_n(k_{PA}) \cdot h_n(ka) - b \cdot j_n(k_{PA}) \cdot h'_n(ka)}. \quad (2.78)$$

Hierin ist b das Verhältnis der akustischen Impedanzen [6]:

$$b = \frac{\rho_{PCP}}{\rho_{FCF}} = 1/b'. \quad (2.79)$$

Außerdem gilt

$$k_P = k/(c_P/c_F). \quad (2.80)$$

Auch dieses Modell wird in Anwendungen der Ultraschalldämpfungsspektroskopie erwähnt. Geers [40] führt aus, dass ein solches Modell für die Anwendung in der Ultraschalldämpfungsspektroskopie insbesondere für Emulsionen geeignet ist und diskutiert experimentelle Hinweise auf seine Gültigkeit. Ebenso wie für das Modell der elastischen Streuung in Suspensionen homogener fester Partikel ist jedoch keine Studie zur Eignung des Modellansatzes zur Größenbestimmung in dispersen Systemen bekannt.

2.2.4 Ein Modell für Suspensionen inhomogener Partikel

Alle bisherigen Darstellungen beruhen auf der Annahme, dass die Partikel bzw. Tropfen der dispersen Phase homogen sind. Dies ist für Dispersphasen, die aus einem einzigen Material oder aus homogen mischbaren Stoffen bestehen, gerechtfertigt. Bilden nanoskalige Partikel jedoch Aggregate oder setzen sich grobe Partikel aus mehr als einer Phase zusammen, kann die Annahme nicht mehr uneingeschränkt gelten. Die bislang dargestellte Modellierung der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist auf Systeme ideal sphärischer homogener Partikel beschränkt. Für Flocken (lose Aggregate) im submikronen Bereich kann so z. B. nur ein Aggregatdurchmesser berechnet werden, der mit den Partikelgrößen, die über andere Methoden bestimmt wurden, nicht zwangsläufig übereinstimmt [79]. Somit können sowohl die Durchmesser fester gesinteter Partikel als auch die von Flocken (Agglomerate und Aggregate) mit Modellen homogener Partikel nur unzureichend berücksichtigt werden. Im Folgenden sollen existierende Modellansätze vorgestellt und erweitert werden, mit denen im Ergebnis die Schallausbreitung in inhomogenen Partikeln (Aggregaten bzw. Agglomeraten) mit Durchmessern im Mikrometerbereich berücksichtigt werden kann.

Mit dem Ansatz nach Biot [62, 63] existiert ein Modell, dass in der Ozeanografie und Sedimenterkundung Anwendung gefunden hat [1, 64, 67–70, 80–82]. Mit diesem Modell wurde sowohl die Schallausbreitung in Gesteinen (d. h. in Systemen mit starken Bindungen der Primärpartikel) sowie in Sedimenten (in suspendierter Form bzw. mit geringen Bindungen) analysiert. Das Modell nach Biot beschreibt Schallausbreitung in diesen inhomogenen Medien gut. Es gilt allerdings nicht, wenn die inhomogene Phase selbst in einem homogenen Medium suspendiert ist, denn es wird keine Berücksichtigung der Form des inhomogenen Mediums, bzw. zu Form und Eigenschaften der Grenzfläche vorgenommen. Es ist damit in der existierenden Form nicht zur Modellierung der Schallausbreitung in *Suspensionen* inhomogener Partikeln geeignet, auch wenn die Ausbreitung *in* den Partikeln gut beschrieben werden kann.

Um die Modellierung der Schallausbreitung in Suspensionen inhomogener Partikel durchführen zu können, muss die Schallausbreitung *im* inhomogenen Partikel mit einer Beschreibung der Schallausbreitung *um* einem solchen Partikel verbunden werden. Die Kopplung muss durch die Wahl geeigneter Randbedingungen beschrieben werden [83].

Mit den Ergebnissen von Hasheminejad [84, 85] existiert ein solcher Ansatz. In dieser Modellentwicklung wird von der Gültigkeit der Biot-Theorie ausgegangen und diese zur Beschreibung der Schallausbreitung

im Inneren der porösen Struktur verwendet. Gleichzeitig wird angenommen, dass ein Aggregat schallstreuende Eigenschaften besitzt, d. h. Beugung, Brechung und Reflexion die Schallausbreitung definieren. Damit gleicht der Ansatz wiederum der Streuungstheorie in Suspensionen homogener Partikel. Im Ergebnis wird ein Streuungsmodell unter Verwendung der Biot-Theorie für das Partikelinnere aufgestellt. Auf der Basis der Relativbewegungen zwischen porösem Aggregat und Umgebung bzw. Porenflüssigkeit werden geeignete Randbedingungen zur Kopplung dieser beiden Ansätze festgelegt.

Anwendungen dieser Ansätze auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik sind bislang nicht publiziert. Dies kann in der Vielzahl benötigter Parameter und der Struktur des Modells begründet sein, die eine Untersuchung für Partikelmesstechnik-Anwendungen bislang als vergleichsweise aufwändig erscheinen lassen. Es stellt sich jedoch durchaus die Frage, ob dieser Ansatz, der zum Teil in Form der Biot-Theorie in anderen Wissensgebieten breite Anwendung findet, auch auf die Ultraschalldämpfungsspektroskopie zur Partikelgrößenbestimmung übertragen werden kann. Die folgende Darstellung fasst die Modellentwicklung zusammen und hat die Aufbereitung der publizierten Ansätze im Sinne einer Partikelmesstechnik-Anwendung zum Ziel. Zunächst wird dazu die Biot-Theorie zur Beschreibung der Schallausbreitung *im* Aggregat vorgestellt (Abschnitt 2.2.4.1), darauf folgen Ausführungen zur geeigneten Kopplung von Primärpartikeln und Fluid im Aggregat (Abschnitt 2.2.4.2). Zuletzt wird auf ein mögliches Modell zur Berechnung der Dämpfung an porösen Aggregaten eingegangen (Abschnitt 2.2.4.3).

2.2.4.1 Schallausbreitung in inhomogenen Medien nach Biot

Der Interpretation von Ogushwitz folgend [69], basiert das Biot-Modell auf der Betrachtung eines Kollektivs von gekoppelten Einzelementen (Primärpartikel), die ein poröses Gerüst bilden, welches mit einem (Poren-)Fluid gefüllt ist. Durch die Berücksichtigung der Interaktionen sowohl der Einzelpartikel und Poren als auch der gekoppelten Elemente mit der eintreffenden Welle kann die resultierende Energiedissipation, d.h. die Schalldämpfung, berechnet werden. Die Dämpfungswirkung beruht dabei auf der Elastizität der Primärpartikelbindungen im fluidgefüllten Aggregat und der Viskosität des sich relativ zum Feststoff bewegendes Fluids [69].

Das Biot-Modell ähnelt in seiner Form dem Phasenkopplungsmodell. Es basiert auf der Berechnung der Wellenzahlen für das inhomogene Partikel (k_L und k_T), als würde dieses aus einem homogenen effektiven Medium bestehen. Das Partikel wird dabei als ein mehr oder weniger starres Gerüst eines Stoffes P betrachtet, das mit der kontinuierlichen Phase F interagiert. Zur Entwicklung des Modells werden die Bewegungsgleichung für die Interaktion zwischen Partikel und Fluid und die Gleichung der Durchströmung poröser Medien [69] herangezogen. Die Mechanismen werden durch die Schallfrequenz f der eintreffenden Welle, die elastischen Eigenschaften der Primärpartikel und des Fluids, die Primärpartikelgröße und die Permeabilität Φ_b definiert. Die Wellenzahlen der Kompressionswelle k_L und der Scherwelle k_T im Partikel P werden als die Lösungen des Gleichungssystems [86]

$$\begin{vmatrix} Hk_L^2 - \rho\omega^2 & \rho_F\omega^2 - Ck_L^2 \\ Ck_L^2 - \rho_F\omega^2 & m\omega^2 - Mk_L^2 - \frac{i\omega F\eta}{\Phi} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.81)$$

$$\begin{vmatrix} \rho^2\omega - \mu k_{P,T}^2 & \rho_F\omega^2 \\ \rho_F\omega^2 & m\omega^2 - \frac{i\omega F\eta}{\Phi} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.82)$$

ermittelt. Jede Lösung k_L der Gleichungen 2.81 und 2.82 besteht aus einem Real- und einem Imaginärteil, die nach Gleichung 2.6 die Bestimmung der Geschwindigkeit bzw. Dämpfung der Welle zulassen. Der Realteil bezeichnet die Wellengeschwindigkeit ($\omega/Re(k_L) = c$) mit $\omega = 2\pi f$, während der Imaginärteil $Im(k_L)$ der Wellendämpfung α entspricht.

Die Lösung der Gleichung der Scherwelle (Glg. 2.82) ist genau eine Wellenzahl k_T . Die Lösung für Gleichung 2.81 hingegen besteht aus zwei Wellenzahlen k_{PF} und k_{PS} . Diese werden als schnelle und langsame

Kompressionswellen, oder als Kompressionswellen der ersten und der zweiten Art bezeichnet [69]. Die eine Welle zeichnet sich durch ihre hohe (einer Kompressionswelle in homogenen Medien ähnlichen) Geschwindigkeit aus. Die zweite Kompressionswelle besitzt eine sehr viel geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit und wird stärker gedämpft [64].

Einen experimenteller Nachweis der zweiten Kompressionswellen führte Berryman [64] über den Vergleich von Experiment und Rechnung mit dem Biot-Modell für gesinterte Glaspartikel an. Die Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung ist ausgezeichnet. Zumindest in der Sedimentcharakterisierung bzw. Ozeanografie findet die Biot-Theorie seither Anwendung. Die Existenz zweier Kompressionswellen kann daher bei der Berücksichtigung der Schallausbreitung in Suspensionen inhomogener Partikel ebenfalls vorausgesetzt werden.

Im Gleichungssystem (Gleichungen 2.81 und 2.82) sind H , C und M Funktionen der Kompressions- und Schubmodule der beteiligten Phasen (K_P und μ_P sowie K_F und μ_F) sowie des Gerüst (K_b und μ_b):

$$H = \frac{(K_P - K_b)^2}{D - K_b} + K_b + \frac{4}{3}\mu_b \quad (2.83)$$

$$C = K_P \frac{K_P - K_b}{D - K_b} \quad (2.84)$$

$$M = \frac{K_P^2}{D - K_b} \quad (2.85)$$

$$D = K_P [1 + \varepsilon(K_P/K_F - 1)]. \quad (2.86)$$

Die Dichte des Komposit wird auf der Basis der Porosität ε aus den Dichten der Komponenten ermittelt,

$$\rho = (1 - \varepsilon)\rho_P + \varepsilon\rho_F, \quad (2.87)$$

d. h., es wird eine effektive Dichte ermittelt.

Berryman interpretiert F als einen Faktor, der auf der dynamischen Viskosität beruht [64]:

$$F(\kappa) = \frac{\kappa T(\kappa)}{4[1 + 2iT(\kappa)/\kappa]} \quad (2.88)$$

mit

$$T(\kappa) = \frac{\text{ber}'(\kappa) + i\text{bei}'(\kappa)}{\text{ber}(\kappa) + i\text{bei}(\kappa)}. \quad (2.89)$$

$\text{ber}(\kappa)$ und $\text{bei}(\kappa)$ sind die realen und komplexen Anteile der Kelvin-Funktion

$$\text{ber}_\nu(x) + i\text{bei}_\nu(x) = J_\nu \left(x e^{\frac{3\pi i}{4}} \right) \quad (2.90)$$

der Ordnung $\nu = 0$, $\text{ber}'(\kappa)$ und $\text{bei}'(\kappa)$ deren Ableitungen ([87], Abschnitt 9.9). Der Parameter κ ist die Reynoldszahl der Durchströmung poröser Medien

$$\kappa = d_q \sqrt{\omega \rho_F / \eta_F} \quad (2.91)$$

mit a als dem hydraulischen Radius der Poren und η_F , der dynamischen Viskosität des Porenfluid und $\omega = 2\pi f$. Der Wert κ ist ebenfalls die Wellenlänge einer viskosen Welle, die von einer schwingenden Wand erzeugt wird.

m wird als scheinbare Masse (des Fluids) bezeichnet [1], und ist definiert durch

$$m = d(\rho_F / \varepsilon). \quad (2.92)$$

Der Strukturparameter d ist ein Maß für die Trägheitserhöhung des Fluids durch die „Gewundenheit“ (Tortuosität) der Poren. Stoll [1] empfiehlt einen Wert $d = 1$ für Poren mit gleichförmig achsenparallel zur eintreffenden Welle angeordneten Poren. Zufällig angeordnete Poren wird der Wert $d = 3$ zugeordnet.

Ein Großteil der Parameter ist durch Stoffwerte des Fluids und der Primärpartikel vorgegeben. Einige Parameter bedürfen jedoch der Kenntnis der Bindungsstruktur zwischen Primärpartikeln oder müssen separat berechnet werden. Dies betrifft insbesondere das Kompressions- und Schubmodul (K_b und μ_b) sowie den Strukturparameter d und den hydraulischen Radius der Poren d_q . Über Möglichkeiten zur Bestimmung der Größen K_b und μ_b wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Die Permeabilität Φ_b kann aus der Porosität ε und der spezifischen Oberfläche S_V im porösen Material ermittelt werden:

$$\Phi_b = \frac{\varepsilon^3}{2\zeta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_V^2} \tag{2.93}$$

Diese Beziehung ist die Carman-Kozeny-Gleichung und entstammt der Theorie der Durchströmung poröser Medien [88]. Der Parameter ζ bezeichnet den Labyrinthfaktor .

Hinze stellte eine Klassifizierung unterschiedlicher Partikelstrukturen im Ultraschallfeld auf [28]. Dafür wurden Überlegungen zu verschiedenen Grenzfällen der Partikelstrukturen mit ihren qualitativen Eigenschaften vorgestellt. Mit dem Biot-Modell wird es möglich, diese unterschiedlichen Strukturen und ihre Eigenschaften quantitativ über Stoffparameter mit dem Dämpfungsverhalten zu verknüpfen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine solche Zuordnung vorgenommen. Diese ist in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Möglichkeiten der Modellierung von Dämpfungseigenschaften unterschiedlicher Partikelstrukturen im Ultraschallfeld mit dem Modell der poroelastischen Streuung. Klassifizierung übernommen von Hinze [28].

Zustand	Eigenschaft	Werte der Parameter
Flocke	Wirkung wie Einzelpartikel	$d_q \rightarrow 0, K_b \approx K_P, \mu_b \approx \mu_P$
	Wirkung wie makroskopische Inhomogenität	$\mu_b \rightarrow 0, K_b \rightarrow 0$
Agglomerate	Partikel mit zusätzlichem Dämpfungsmechanismus	$\mu_b < \mu_P, K_b < K_P$
	Grobe poröse Partikel	s. Abschnitt 2.2.4.2
Aggregate	Partikel mit modifizierter Dichte	$\rho_b \approx \rho_F,$
	(Feststoff + Fluid o. Luft)	$K_b \approx K_F,$
		$\mu_b \approx \mu_F$
	Grobe Partikel	$d_q = 0, K_b = K_P, \mu_b = \mu_P$

2.2.4.2 Elastische Koeffizienten des Gerüst

Das Hauptproblem bei der Modellierung der Ultraschallausbreitung in einem porösen Medium ist die Berücksichtigung der elastischen Eigenschaften der Bindungen zwischen den Primärpartikeln im Aggregat. Sind die elastischen Eigenschaften nicht über Messungen o. ä. bestimmbar, kann die so genannte Selbst-Konsistenz-Theorie (*Self-consistent theory*) herangezogen werden, die von Berryman [86] entwickelt wurde. Diese Theorie wird mit der Lösung des Biot-Modells diskutiert und verwendet. Weil diese Theorie eine Lösung für die in der Praxis meist unbekanntesten Bindungseigenschaften des Aggregats anbietet, werden an dieser Stelle die Annahmen und die Lösung der Theorie wiedergegeben und diskutiert.

Ausgangspunkt ist die Betrachtung des porösen Materials in Form von drei Phasen [86]. Die erste Phase ist die Gesamtheit der Bindungen zwischen Primärpartikeln in Form eines Gerüsts b . Die anderen Phasen entsprechen Primärpartikeln P und Fluid F und werden als in das Gerüst eingebettete Einschlüsse angesehen. Die Kenntnis der elastischen Eigenschaften des Fluids und der Partikel (jeweils μ und K) vorausgesetzt, können die elastischen Eigenschaften des Gerüst K_b und μ_b ermittelt werden.

Zur numerischen Bestimmung der Eigenschaften K_b und μ_b wird das Aggregat als eingebettet in eine Matrix betrachtet, die aus demselben Material wie das Gerüst besteht und in der Folge mit diesem verbunden ist. Abbildung 2.3 verdeutlicht diese Betrachtungsweise. In der rechten Teilabbildung, der Modellvorstellung

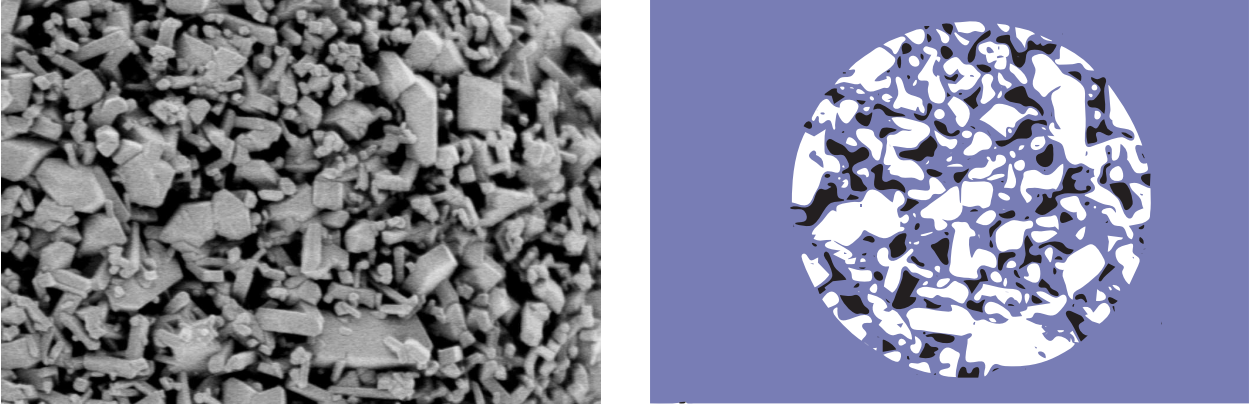


Abbildung 2.3: Prinzip der Modellierung der elastischen Eigenschaften eines porösen Materials. links: reale Aggregatstruktur, rechts: symbolisierte Modellvorstellung der Selbst-Konsistenz-Theorie desselben Mediums. Blau: Gerüst mit Einschlüssen derselben Materialien wie im porösen Partikel (schwarz: Poren, weiß: Primärpartikel).

des (realen) porösen Materials (linke Darstellung) sind die Primärpartikel weiß, das Fluid schwarz, und das Gerüst bzw. die einbettende Matrix blau symbolisiert. Die Volumenkonzentrationen ϕ_i der Primärpartikel und des Fluid entsprechen in der Modellvorstellung denen im realen Partikel. (Damit wird implizit die Annahme getroffen, dass das poröse Gerüst eine verschwindend geringe Volumenkonzentration besitzt. Dies ist mit der Praxis dann vereinbar, wenn sich die Volumenkonzentration der Bindungen sehr klein ist, oder die Bindungen keine neue Phase ausbilden.)

Die Bestimmung der Eigenschaften des Gerüst besteht darin, die Eigenschaften der einbettenden Matrix (die ebenfalls K_b und μ_b sind) so lange iterativ zu verändern, bis die Streuung in gedachten Schallexperimenten aufgrund des Vorhandenseins der aus Gerüst, Primärpartikel und Fluid bestehenden eingebetteten Kugel vernachlässigbar gering ist. Der Ansatz basiert damit auf der Annahme, dass die Streuung im selbstkonsistenten Medium aufgrund korrespondierender Impedanzen verschwindend gering wird. Die im Falle des Verschwindens der Streuung geltenden Parameter des einbettenden Mediums sind mit den gesuchten Eigenschaften des Komposit (K_b, μ_b) identisch [89].

Zur Umsetzung dieser Annahme wird die Matrix gebildet, die sich aus dem einbettenden Material und ellipsoiden Einschlüssen der beteiligten Phasen (hier: Primärpartikel und Fluid) in der jeweiligen Volumenkonzentration ϕ_j zusammensetzt (vgl. Abbildung 2.3).

Es gilt [89]:

$$\sum_j \phi_j (K_j - K_b) \cdot P^{*j} = 0 \quad (2.94)$$

$$\sum_j \phi_j (\mu_j - \mu_b) \cdot Q^{*j} = 0. \quad (2.95)$$

Die Faktoren P^{*j} und Q^{*j} sind abhängig von der Form der Einschlüsse und lauten für den Fall von Kugeln

$$P^{*j} = \frac{K_b + \frac{4}{3}\mu_b}{K_j + \frac{4}{3}\mu_b} \quad (2.96)$$

$$Q^{*j} = \frac{\mu_b + F_b}{\mu_j + F_b} \quad (2.97)$$

mit $F_b = (\mu_b/6) [(9K_b + 8\mu_b)/(K_b + 2\mu_b)]$ [89]. Die iterative Lösung der Gleichungen 2.94 und 2.95 konvergiert gut [89].

2.2.4.3 Berechnung der Dämpfung in Suspensionen inhomogener Partikel

Wie bereits dargelegt, ist die Biot-Theorie eine Möglichkeit, um die Schallausbreitung in porösen Strukturen zu modellieren. Die Lösung der Biot-Theorie liefert dabei die bestimmenden Wellenzahlen der Ausbreitung. Ein Nachweis der Gültigkeit dieses Modells für die Schallausbreitung wurde durch Berryman publiziert [64].

Mit der Theorie wird allerdings keine Aussage zur Schallausbreitung in Suspensionen poröser Partikel getroffen, da zur Form des porösen Materials keine Annahmen getätigt werden, denn der Modellansatz betrachtet die Phasen des Systems ähnlich wie das Phasenkopplungsmodell [11] zunächst als unabhängig von ihrer Geometrie. Streuende Systeme sind aber prinzipiell von der Form der dispersen Phase beeinflusst, denn die Form bedingt die Überlagerung und die Resonanzphänomene von gestreuter und eintreffender ebener Welle. Modellannahmen gehen dabei meist von der Kugelform des Aggregats/Partikels aus. Für die Ultraschallspektroskopie zur Partikelmesstechnik und den dabei einbezogenen Frequenzbereichen bedeutet dies, dass im Fall des Auftretens von Aggregaten im Mikrometermaßstab diese der Größendefinition streuender Partikel genügen.

Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems wird von Hasheminejad et.al. [84, 85] diskutiert. Hasheminejad liefert dazu allerdings keine explizite Lösungen für den betrachteten Fall der Streuung an einem einzelnen porösen Partikel oder einer Suspension poröser Partikel. Vielmehr widmen sich Hasheminejad et.al. in publizierten Studien zum einen der numerischen Lösung des Problems der elastischen Streuung an einem Paar poröser Partikel [84]. Zum anderen wird die elastische Schallstreuung in einer Partikel-Wand-Kombination berechnet [85]. Unabhängig von der jeweils betrachteten Geometrie wird in beiden veröffentlichten Arbeiten jeweils ein Gleichungssystem gelöst, das sich aus dem Ausdruck der gestreuten Welle um ein Partikel und der Beschreibung der Wellen im Partikelinnern mit dem Biot-Modell zusammensetzt. Für die Betrachtung eines Paares poröser Partikel wird dieser Ansatz für beide Partikel ausgeführt. Über die Addition der Wellenpotenziale und eine Koordinatentransformation wird ein Lösungsausdruck gebildet. Auch auf die Betrachtung einer porösen Kugel nahe einer Wand wird das Superpositionsprinzip angewendet, hier in Form der Spiegelung des Wellenpotenzials.

Die Arbeiten liefern den Ansatzpunkt für die Betrachtung eines Einzelpartikels mit inhomogener Struktur, denn bei Eliminierung der Terme für das zweite Partikel aus den durch Superposition bestimmten Wellenausdrücken lassen sich die Ausdrücke für ein Einzelpartikel ableiten. Dieser Weg wird für die vorliegende Arbeit besprochen und im Folgenden dargestellt.

Die Ansätze für das Partikelinnere und die gestreute Welle werden zunächst über die Wahl geeigneter Randbedingungen zwischen porösem Partikel und fluider Umgebung gekoppelt. Das Modell ist damit mit dem Streuungsmodell (der ECAH-Theorie) und dem Modell der elastischen Streuung nach Faran vergleichbar (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Unterschiede bestehen bezüglich der gewählten Randbedingungen. Abbildung 2.4 verdeutlicht die Annahmen bei der Betrachtung der Streuung an porösen Partikeln.

Der gesamte Schalldruck in der kontinuierlichen Phase F bei Vorhandensein eines streuenden Elements kann allgemein als Funktion des gesamten Wellenpotenzials dargestellt werden:

$$p = i\omega\rho_F\Phi. \quad (2.98)$$

Aufgrund der Überlagerung der Potenziale kann das Wellenpotenzial in seine Bestandteile gegliedert werden. Dies betrifft die ebene einfallende und die gestreute Welle [84]:

$$p = p_i + p_{Sca} \quad (2.99)$$

$$= i\omega\rho_F(\Phi_i + \Phi_{Sca}). \quad (2.100)$$

Für die einfallende ebene harmonische Welle Φ_i wird unter Verwendung von Kugelkoordinaten allgemein

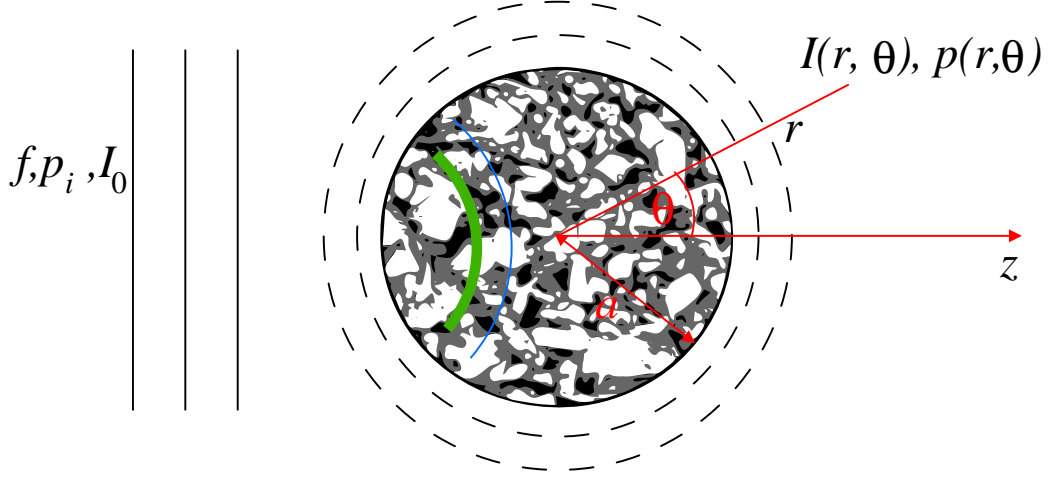


Abbildung 2.4: Prinzip der Modellierung von elastischer Streuung an porösen Partikeln. Die Wellen im Innern des Partikels verdeutlichen die langsame und die schnelle Kompressionswelle. p_o und I_0 bezeichnen die einfallende ebene Welle, $I(r, \theta)$ und $p(r, \theta)$ symbolisieren die Intensität bzw. den Druck am Punkt r, θ .

angenommen (vgl. Gleichung 2.29):

$$\Phi_i = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) j_n(kr). \quad (2.101)$$

Die Gleichung der gestreuten Welle (vgl. Gleichung 2.34) unter Verwendung der Annahme einer sich kugelförmig ausbreitenden Welle lautet

$$\Phi_{Sca} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) A_n(kr) h_n(kr). \quad (2.102)$$

Innerhalb des Partikels werden analog die Wellenpotenziale [85]

$$\Phi_{PF} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) D_n(k_{PF}r) j_n(k_{PF}r) \quad (\text{schnelle Kompressionswelle}), \quad (2.103)$$

$$\Phi_{PS} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) E_n(k_{PS}r) j_n(k_{PS}r) \quad (\text{langsame Kompressionswelle}), \quad (2.104)$$

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos \theta) F_n(k_T r) j_n(k_T r) \quad (\text{Scher-/Transversal-Welle}) \quad (2.105)$$

angenommen. A_n , D_n , E_n und F_n sind Streukoeffizienten dieser Wellen.

Unter Verwendung der Randbedingungen für die Grenzfläche zwischen Fluid und Partikel ($r = a$) lassen sich Ausdrücke für die Streukoeffizienten ableiten [85]. Die Randbedingungen lauten:

1. Gleichsetzung von Normalspannung im Partikel ($\sigma_{rr,p}$) und dem Schallwechseldruck im umgebenden Fluid

$$\sigma_{rr,p} = -p. \quad (2.106)$$

2. Scherspannung im Partikel ($\sigma_{r\theta,p}$) wird nicht in das Fluid übertragen. Damit wird viskose Reibung vernachlässigt.

$$\sigma_{r\theta,p} = 0. \quad (2.107)$$

3. Die Normal-Komponente w_r der „Filtrationsgeschwindigkeit“, d. h. derjenigen Geschwindigkeit, die aus der Durchströmung des porösen Partikel aufgrund des Vorhandenseins einer Schallwelle resultiert, lautet

$$\dot{w}_r = \varepsilon(\dot{U}_r - \dot{u}_r) = \dot{s}_r - \dot{u}_r. \quad (2.108)$$

s_r ist dabei der Weg, den das Fluid außerhalb des porösen Partikels aufgrund der Wellenbewegung durchführt ($s_r = -\Phi/(-i\omega)$). \dot{U}_r und \dot{u}_r sind die Geschwindigkeit der Flüssigkeit im porösen Aggregat sowie die Geschwindigkeit des Feststoffes. ε bezeichnet die Porosität. Dies ist die Kontinuitätsbeziehung für die Filtrationsgeschwindigkeit im Material (relative Bewegung zwischen porösem Gerüst und Porenfluid).

4. Gleichsetzung von Druckverlust und „Filtrationsgeschwindigkeit“ (Schallschnelle) in normaler Richtung (Darcy-Gleichung)

$$\dot{w}_r = -\kappa_S(p - p_p) \quad (2.109)$$

$$= \frac{\Phi_b}{\eta L}(p_p - p). \quad (2.110)$$

κ_S beschreibt die Permeabilität der Grenzfläche zwischen Partikel und Fluid und besitzt die Einheit [m/s/Pa], p_p ist der Flüssigkeitsdruck in den Poren. L bezeichnet die Durchströmungslänge, ein Maß für die Dicke der durchströmten Schicht.

Die Gleichsetzung von Normalspannung im Partikel und Druck im umgebenden Fluid ($p_{i,r,F} + p_{sca,r,F} = \sigma_{rr,P}$) und die Vernachlässigung der tangentialen Reibung bzw. Scherspannung an der Grenzfläche ($\sigma_{r\theta,P} = 0$, vgl. Abschnitt 2.2.2.2) gelten in Analogie zum Ansatz nach Faran. Für die Eigenschaften des porösen Materials werden Bedingungen aufgestellt (3. und 4.), die von den Randbedingungen für das Modell nach Faran abweichen.

Weiterhin gilt für den Flüssigkeitsdruck in den Poren, die Normalspannung bzw. den Druck und die Scherspannung (den Ausführungen und der Nomenklatur in [85] folgend)

$$p_p = Mb_f k_{PF}^2 \Phi_{PF} + Mb_s k_{PS}^2 \Phi_{PS} \quad (2.111)$$

$$\sigma_{rr} = a_f k_{PF}^2 \Phi_{PF} + a_s k_{PS}^2 \Phi_{PS} + 2\mu_b (\partial u_r / \partial r) \quad (2.112)$$

$$\sigma_{r\theta} = \frac{\mu_b}{r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial \theta} + r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - u_\theta \right) \quad (2.113)$$

mit den Parametern

$$a_f = -\lambda_F + \varepsilon \beta M (1 - \mu_F) \quad (2.114)$$

$$a_s = -\lambda_S + \varepsilon \beta M (1 - \mu_S) \quad (2.115)$$

$$b_f = \beta + \varepsilon (\mu_F - 1) \quad (2.116)$$

$$b_s = \beta + \varepsilon (\mu_S - 1). \quad (2.117)$$

Diese Werte lassen sich aus der Biot-Theorie ableiten und sind hier aus [85] übernommen. Ebenfalls der Biot-Theorie entnommen sind die folgenden Ausdrücke. Diese werden zur Beschreibung des Aggregatinnern verwendet.

$$\mu_F = \frac{\omega^2 (\rho_{11}R - \rho_{12}Q) - k_{PF}^2 [(\lambda + 2\mu_b)R - Q^2] + i\omega\rho(Q+R)}{\omega^2 (\rho_{22}Q - \rho_{12}R) + i\omega b(Q+R)} \quad (2.118)$$

$$\mu_S = \frac{\omega^2 (\rho_{11}R - \rho_{12}Q) - k_{PS}^2 [(\lambda + 2\mu_b)R - Q^2] + i\omega\rho(Q+R)}{\omega^2 (\rho_{22}Q - \rho_{12}R) + i\omega b(Q+R)} \quad (2.119)$$

$$\lambda = \lambda_F + \varepsilon M(\varepsilon - 2\beta) \quad (2.120)$$

$$Q = \varepsilon M(\beta - \varepsilon) \quad (2.121)$$

$$R = \varepsilon^2 M \quad (2.122)$$

$$\rho = (1 - \varepsilon)\rho_P + \varepsilon\rho_F \quad (2.123)$$

$$\rho_{11} = \rho + \varepsilon\rho_F(\alpha_\infty - 2) \quad (2.124)$$

$$\rho_{12} = \varepsilon\rho_F(1 - \alpha_\infty) \quad (2.125)$$

$$\rho_{22} = \rho - \rho_{11} - 2\rho_{12} = \alpha_\infty\varepsilon\rho_F \quad (2.126)$$

$$M = 1/((\beta - \varepsilon)/K_P + \varepsilon/K_{Frame}) \quad (2.127)$$

$$\beta = 1 - K_b/K_P \quad (2.128)$$

$$\lambda_{Frame} = K_{Frame} - 2\mu_b/3 \quad (2.129)$$

$$K_{Frame} = \frac{\varepsilon(1/K_P - 1/K_F) + 1/K_P - 1/K_b}{\varepsilon/K_b(1/K_P - 1/K_F) + 1/K_P(1/K_P - 1/K_b)}. \quad (2.130)$$

b ist ein viskoser Kopplungsfaktor, der viskose Reibungskräfte des Fluids in den Poren und die Trägheit des porösen Rahmens berücksichtigt. Hierfür wird angenommen:

$$b = \frac{\varepsilon^2 \eta_F}{\kappa} F(\omega). \quad (2.131)$$

Die Größe $F(\omega)$ ist ein Korrekturfaktor für die Viskosität. Hasheminejad [85] setzt hierfür

$$F(\omega) = \left\{ 1 - \frac{4\alpha_\infty^2 \kappa^2 \rho_F \omega}{\eta_F \Lambda^2 \varepsilon^2} \right\}^{1/2} \quad (2.132)$$

mit $\Lambda \approx \sqrt{8\alpha_\infty \kappa / \varepsilon}$ an. Die Wellenzahlen für die Ausbreitung von langsamer und schneller Kompressionswelle sowie Scherwelle im Aggregat lauten

$$k_{PF}^2 = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2.133)$$

$$k_{PS}^2 = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (2.134)$$

$$k_T^2 = \frac{C}{\mu(\rho_{22}\omega^2 + i\omega b)} \quad (2.135)$$

mit

$$A = (\lambda + 2\mu)R - Q^2 \quad (2.136)$$

$$B = \omega^2 [\rho_{11}R + \rho_{22}(\lambda + 2\mu_b) - 2\rho_{12}Q] + i\omega b(\lambda + 2\mu_b + 2Q + R) \quad (2.137)$$

$$C = \omega^2 [\omega^2(\rho_{11}\rho_{22} - \rho_{12}^2) + i\omega\rho b]. \quad (2.138)$$

Auch diese Ausdrücke entstammen der Biot-Theorie. Sie ermöglichen die Berechnung von Schallgeschwindigkeit und Dämpfung im Innern des porösen Aggregats. α_∞ ist ein Strukturfaktor, der die Gewundenheit der Poren berücksichtigt und über

$$\alpha_\infty = 1 - \frac{1 - 1/\varepsilon}{2} \quad (2.139)$$

Tabelle 2.2: Parameter zur Berechnung der Schallausbreitung mit dem Modell der poroelastischen Streuung an kugelförmigen Aggregaten.

Parameter	Einheit	Bedeutung
f	MHz	Frequenz, $\omega = 2\pi f$
x	μm	Aggregatdurchmesser
ϕ	-	Volumenkonzentration der Aggregate
c_F	m/s	Schallgeschwindigkeit im Fluid
ρ_F	g/cm^3	Dichte der kontinuierlichen Phase
ρ_P	g/cm^3	Dichte des Primärpartikels
K_F	GPa	Kompressionsmodul der kontinuierlichen Phase
K_P	GPa	Kompressionsmodul der Primärpartikel im Gerüst
K_b	GPa	Kompressionsmodul des aus Primärpartikeln gebildeten porösen Gerüst
μ_b	GPa	Schermodul des porösen Gerüst
η	Pa·s	Viskosität der kontinuierlichen Phase
ε	-	Porosität des Aggregats
S_V	1/m	volumenspezifische Oberfläche im porösen Partikel bzw. des Primärpartikelsystems
d_q	nm	mittlerer Porendurchmesser im porösen Partikel bzw. des Primärpartikelsystems

ermittelt wird [86].

Damit lässt sich die Schallausbreitung in und um ein poröses Partikel mit den in Tabelle 2.2 zusammengefassten Größen beschreiben.

Außerdem werden zwei Parameter des porösen Materials benötigt, für die Messwerte herangezogen werden können. Alternativ können diese mit bekannten Beziehungen aus den in Tabelle 2.2 angegebenen Größen abgeschätzt werden. Dies betrifft die folgenden Parameter:

- Φ_b : [m²] Permeabilität des porösen Mediums. Dieser Wert wird in dieser Arbeit aus der Carman-Kozeny-Gleichung mithilfe der Porosität ε und der spezifischen Oberfläche im Innern des porösen Partikels bzw. des Primärpartikelsystems S_V ermittelt [88]

$$\Phi_b = \frac{\varepsilon^3}{2\zeta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_V^2} \quad (2.140)$$

$$\text{mit } \zeta = 1.8 \dots 2.75 \quad (2.141)$$

- κ_S : Permeabilität des porösen Materials an der Grenzfläche zwischen porösem Partikel und Fluid, in m/s/Pa. In dieser Arbeit wird der Wert für κ_S ebenfalls aus der Carman-Kozeny-Gleichung [90] abgeleitet

$$\kappa_S = \frac{w}{\Delta p} = \frac{1}{k(\varepsilon)} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{1}{S_V^2} \cdot \frac{1}{\eta_F} \cdot \frac{1}{L} \quad (2.142)$$

In dieser Beziehung ist w die Durchströmungs-/Filtrationsgeschwindigkeit, $k(\varepsilon) \approx 4$ die Kozeny-Konstante und L die Durchströmungslänge. Für die vorliegende Anwendung wird $L = x/2$, d. h. die halbe Aggregatgröße als mittlere Durchströmungslänge angenommen. Dies geschieht, da ein rundes Partikel vorliegt, und in erster Näherung im Mittel der halbe Aggregatpartikeldurchmesser durchströmt wird.

Aus den Wellengleichungen und Randbedingungen lässt sich ein Gleichungssystem bilden, das auf den Randbedingungen und den aufgeführten Bilanzgleichungen basiert, sowie die (unbekannten) Streukoeffizi-

enten A_n , D_n , E_n und F_n enthält:

$$\begin{aligned} & \frac{2\mu_b}{a^2} \left\{ \left[n^2 - n - (k_{PFA})^2 + \frac{a_f}{2\mu_b} (k_{PFA})^2 \right] j_n(k_{PFA}) + 2k_{PFA} j_{n+1}(k_{PFA}) \right\} D_n \\ & + \frac{2\mu_b}{a^2} \left\{ \left[n^2 - n - (k_{PSA})^2 + \frac{a_f}{2\mu_b} (k_{PSA})^2 \right] j_n(k_{PSA}) + 2k_{PSA} j_{n+1}(k_{PSA}) \right\} E_n \\ & + \frac{2\mu_b}{a^2} n(n+1) \{ (n-1) j_n(k_{TA}) - k_{TA} j_{n+1}(k_{TA}) \} F_n \\ & + \{ i\omega \rho_F h_n(ka) \} A_n = -i\omega \rho_F j_n(ka) \end{aligned} \quad (2.143)$$

$$\begin{aligned} & \{ (1-n) j_n(k_{PFA}) + k_{PFA} j_{n+1}(k_{PFA}) \} D_n \\ & + \{ (1-n) j_n(k_{PSA}) + k_{PSA} j_{n+1}(k_{PSA}) \} E_n \\ & \{ [1 - n^2 + (k_{TA})^2 / 2] j_n(k_{TA}) - k_{TA} j_{n+1}(k_{TA}) \} F_n = 0 \end{aligned} \quad (2.144)$$

$$\begin{aligned} & \frac{i\omega}{a} \{ [\varepsilon(1 - \mu_F) - 1] [n j_n(k_{PFA}) - k_{PFA} j_{n+1}(k_{PFA})] \} D_n \\ & + \frac{i\omega}{a} \{ [\varepsilon(1 - \mu_S) - 1] [n j_n(k_{PSA}) - k_{PSA} j_{n+1}(k_{PSA})] \} E_n \\ & + \frac{i\omega}{a} \{ n(n+1) [\varepsilon(1 - \alpha_0) - 1] j_n(k_{TA}) \} F_n \end{aligned} \quad (2.145)$$

$$+ \frac{1}{a} \{ ka \cdot h_{n+1}(ka) - h_n(ka) \} A_n = -a^{-1} [ka \cdot j_{n+1}(ka) - j_n(ka)]$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{i\omega\varepsilon}{a} (\mu_F - 1) [n j_n(k_{PFA}) - k_{PFA} j_{n+1}(k_{PFA})] + \kappa_S M b_f k_{PF}^2 j_n(k_{PFA}) \right\} D_n \\ & + \left\{ \frac{i\omega\varepsilon}{a} (\mu_S - 1) [n j_n(k_{PSA}) - k_{PSA} j_{n+1}(k_{PSA})] + \kappa_S M b_s k_{PS}^2 j_n(k_{PSA}) \right\} E_n \\ & + \left\{ \frac{i\omega\varepsilon}{a} (\alpha_0 - 1) n(n+1) j_n(k_{TA}) \right\} F_n \\ & - \kappa_S i\omega \rho_F h_n(ka) A_n = i\omega \rho_F \kappa_S j_n(ka). \end{aligned} \quad (2.146)$$

In dieser Lösung bleiben im Vergleich zu der in [85] angegebenen Variante die Terme zur Beschreibung der Reflexion an einer der schallharten Grenzfläche sowie die Streuterme, die der reflektierten Kugel zugeordnet sind, unberücksichtigt. Damit ist die hier angegebene Lösung für ein einzelnes streuendes poröses Partikel in einem unendlich ausgebreiteten homogenen Fluid ein Spezialfall der Lösung nach Hasheminejad [85].

Es lässt sich eine geschlossene explizite Lösung für die Koeffizienten A_n angeben, da das Gleichungssystem einfach bestimmt ist und lineare Verknüpfungen der Streukoeffizienten A_n , D_n , E_n und F_n enthält. Auch eine numerische Lösung des Gleichungssystems erscheint sinnvoll. Für die vorliegende Arbeit wurde die explizite Lösung gewählt. Diese lautet

$$\begin{aligned} A_n = & [AHMO - AGMP - AHJR + AGKR + HJNS - GKNS + FKOS - FJPS - HOST + GPST \\ & + C \cdot (GMN - FMO + FJR - GRT) + B \cdot (-HMN + FMP - FKR + HRT)] \\ & / [-BHLN + AHLO + BFLP - AGLP - AHJQ - BFKQ + AGKQ + BHQT \\ & + D \cdot (HJN - GKN + FKO - FJP - HOT + GPT) + C \cdot (GLN - FLO + FJQ - GQT)] \end{aligned} \quad (2.147)$$

mit

$$A = \frac{2\mu}{a^2} \left\{ \left[n^2 - n - (k_{PF}a)^2 + \frac{a_f}{2\mu} (k_{PF}a)^2 \right] j_n(k_{PF}a) + 2k_{PF}a j_{n+1}(k_{PF}a) \right\} \quad (2.148)$$

$$B = \frac{2\mu}{a^2} \left\{ \left[n^2 - n - (k_{PS}a)^2 + \frac{a_f}{2\mu} (k_{PS}a)^2 \right] j_n(k_{PS}a) + 2k_{PS}a j_{n+1}(k_{PS}a) \right\} \quad (2.149)$$

$$C = \frac{2\mu}{a^2} n(n+1) \{ (n-1) j_n(k_T a) - k_T a j_{n+1}(k_T a) \} \quad (2.150)$$

$$D = \{ i\omega \rho_F h_n(ka) \} \quad (2.151)$$

$$S = -i\omega \rho_F j_n(ka) \quad (2.152)$$

$$F = \{ (1-n) j_n(k_{PF}a) + k_{PF}a j_{n+1}(k_{PF}a) \} \quad (2.153)$$

$$G = \{ (1-n) j_n(k_{PS}a) + k_{PS}a j_{n+1}(k_{PS}a) \} \quad (2.154)$$

$$H = \{ [1 - n^2 + (k_T a)^2 / 2] j_n(k_T a) - k_T a j_{n+1}(k_T a) \} \quad (2.155)$$

$$T = \frac{i\omega}{a} \{ [\varepsilon(1 - \mu_F) - 1] [n j_n(k_{PF}a) - k_{PF}a j_{n+1}(k_{PF}a)] \} \quad (2.156)$$

$$J = \frac{i\omega}{a} \{ [\varepsilon(1 - \mu_S) - 1] [n j_n(k_{PS}a) - k_{PS}a j_{n+1}(k_{PS}a)] \} \quad (2.157)$$

$$K = \frac{i\omega}{a} \{ n(n+1) [\varepsilon(1 - \alpha_0) - 1] j_n(k_T a) \} \quad (2.158)$$

$$L = \frac{1}{a} \{ ka \cdot h_{n+1}(ka) - h_n(ka) \} \quad (2.159)$$

$$M = -a^{-1} [ka \cdot j_{n+1}(ka) - j_n(ka)] \quad (2.160)$$

$$N = \left\{ \frac{i\omega \varepsilon}{a} (\mu_F - 1) [n j_n(k_{PF}a) - k_{PF}a j_{n+1}(k_{PF}a)] + \kappa_S M b_f k_{PF}^2 j_n(k_{PF}a) \right\} \quad (2.161)$$

$$O = \left\{ \frac{i\omega \varepsilon}{a} (\mu_S - 1) [n j_n(k_{PS}a) - k_{PS}a j_{n+1}(k_{PS}a)] + \kappa_S M b_S k_{PS}^2 j_n(k_{PS}a) \right\} \quad (2.162)$$

$$P = \left\{ \frac{i\omega \varepsilon}{a} (\alpha_0 - 1) n(n+1) j_n(k_T a) \right\} \quad (2.163)$$

$$Q = -\kappa_S i\omega \rho_F h_n(ka) \quad (2.164)$$

$$R = i\omega \rho_F \kappa_S j_n(ka). \quad (2.165)$$

Mit Hilfe der Streukoeffizienten A_n lassen sich die Form-Funktion F_∞ sowie die Dämpfungskoeffizienten α berechnen (Gleichungen 2.39 und 2.46). Hasheminejad führt mit den Beispielrechnungen von Form-Funktionen aus, dass das Modell einer poroelastischen Kugel in das Modell der elastischen Streuung übergeht, wenn die Randbedingungen entsprechend gewählt werden ($\varepsilon \approx 0$, $K_b = K_P$, $\alpha_{infly} \rightarrow \infty$).

Es kann auch für dieses Modell ein Dämpfungskoeffizient angegeben werden. Dieser lautet entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.2.2.1:

$$\alpha_{tot} = -\frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(A_n). \quad (2.166)$$

Aus Sicht der Anwendung bestehen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Modellen in der Berechnung der Streukoeffizienten A_n . Die polydisperse Form des Modells der poroelastischen Streuung kann mit Gleichung 2.52 beschrieben werden.

2.2.5 Modelle zur Berücksichtigung der Partikelkonzentration

Ist eine Dispersion nicht mehr nur stark verdünnt, kann bei der Modellierung des Dämpfungsverhaltens nicht zwangsläufig von der Gültigkeit der Einzelpartikelstreuung ausgegangen werden, denn Einzelpartikel

weisen geringe Abständen zueinander auf. Die dabei auftretenden Effekte sowie die daraus resultierenden Ansätze zur Berücksichtigung höherer Partikelkonzentrationen im Zusammenhang mit der Dämpfungsmodellierung sind kontrovers diskutiert worden. Riebel und Kräuter [32, 39] nehmen eine Unterteilung der Effekte anhand der Konzentration und der freien Weglänge zwischen Partikeln vor. Es wird zwischen den Mechanismen der sterischen und ferner der so genannten abhängigen Streuung (*dependent scattering*) auf der einen Seite sowie die Mehrfachstreuung von Wellen andererseits unterschieden. Für diese Mechanismen wird angegeben, dass ihr Einfluss ab einer Konzentration von ca. 5 Vol.-% eine Abweichung von der Einzelpartikelstreuung erwarten lässt [32, 39].

Babick argumentiert, dass die Mehrfachstreuungstheorie den Effekt der sterischen Wechselwirkungen beinhaltet [11]. Die Ausführungen zur Modellierung der Mehrpartikeleffekte beziehen sich aufgrund der Fokussierung der Arbeit auf nanoskalige Emulsionen im Langwellenregime und berücksichtigen dabei das Phasenkopplungsmodell, das als einziges Modell Mehrpartikeleffekte bereits im Ansatz berücksichtigt.

Andere Arbeiten theoretischer Natur existieren z. B. mit einem phänomenologischen Modell nach Temkin [91], für das Modellrechnungen allerdings nur im Langwellenregime existieren.

Es wird das Fehlen einer Untersuchung zur Eignung unterschiedlicher Modelle für die Berücksichtigung von Mehrpartikeleffekten im Übergangsbereich deutlich. Insbesondere zur Anwendung des Modells der Mehrfachstreuung im Rahmen einer Partikelmesstechnik grober Dispersionen liegen bislang keine Arbeiten vor. Kräuter untersucht lediglich das Modell sterischer Wechselwirkungen für Glaspartikelsuspensionen [39], eine Berücksichtigung anderer Stoffsysteme findet bislang nicht statt.

2.2.5.1 Mehrfachstreuung

Mehrfachstreuung wird als diejenige Streuung bezeichnet, die auftritt, wenn eine von einem Partikel einfach gestreute Welle von benachbarten Partikeln wiederum gestreut wird, und im Ergebnis mehrmals mit Partikeln interagiert. Grundsätzlich gilt dann, dass diese mehrfach mit den Partikeln interagierende Welle anders gedämpft würde, als wenn nur einfache Interaktion vorliegt².

Aufgrund dieser Vorstellung existiert eine Vielzahl von Ansätzen zur Betrachtung von mehrfach gestreuten Wellen in Partikelkollektiven (vgl. Ausführungen in [10]). Die auf Waterman und Truell zurückgehende Theorie der Ausbreitung gestreuter Wellen in einem Partikelkollektiv [2] kann als weit verbreitet und generell akzeptiert gelten. Zum einen wird sie häufig verwendet [44, 54, 61, 92, 93], zum anderen wurde gezeigt, dass das Modell in das Modell der Einzelpartikelstreuung übergeht und damit ein Ansatz zur Verbindung beider Bereiche besteht.

Zum einen berücksichtigt das Modell, dass neben der ungestreuten (einfallenden) Welle p_i auch die von benachbarten Partikeln eintreffenden gestreuten Wellen zu der auf ein betrachtetes Partikel einfallenden Welle zu zählen und bei der Berechnung der Streuwirkung des Partikels einzubeziehen sind. Der Ansatz beruht zum anderen auf der Betrachtung der so genannten mittleren zu erwartenden Anordnung (*configurational average*) der Partikel, um die zufällige Verteilung der Partikel in der Suspension zu berücksichtigen. Eine weitere Annahme ermöglicht die Formulierung einer expliziten Lösung: das von einem betrachteten Partikel gestreute Feld, das wiederum von benachbarten Partikeln „zurück“ gestreut wird, sei nicht zum eintreffenden Feld des betrachteten Partikels zu zählen. Dieser im Modell der Mehrfachstreuung vernachlässigte Effekt wird im Folgenden als Eigenstreuung bezeichnet. Das auf ein Partikel eintreffende Feld ist somit das Feld, das bei Abwesenheit desselben Partikels und seiner Streuwirkung existieren würde. Abbildung 2.5 verdeutlicht die von Waterman und Truell getroffene Annahme der Vernachlässigung der Eigenstreuung sowie die berücksichtigten Anteile der Mehrfachstreuung.

²Die Streuung ist dabei zwar prinzipiell unabhängig von der Vorgeschichte der Wellenausbreitung, jedoch wird die Dämpfung in Ausbreitungsrichtung durch mehrfache Streuvorgänge verändert. Entscheidend ist der Abstand der Partikel (absolut, d. h. als Suspensionsstruktur und relativ, d. h. in Bezug auf die Wellenlänge), sowie die Stärke der gestreuten Wellen.

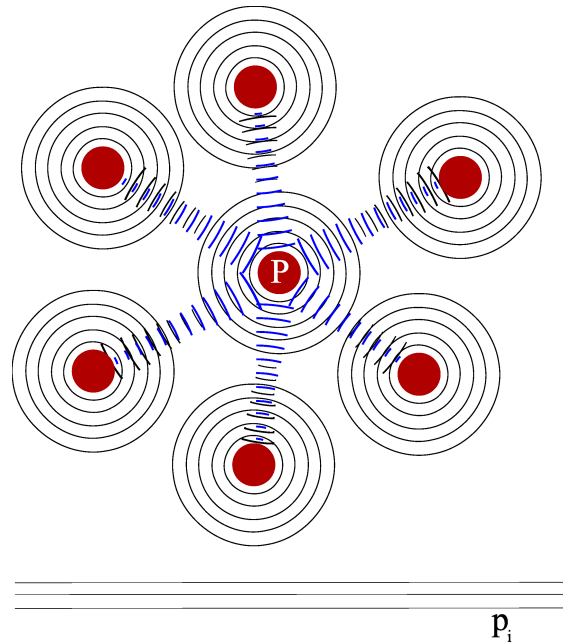


Abbildung 2.5: Illustration der Modellannahme nach Waterman und Truell [2] des mit einem Partikel P wechselwirkenden Schallfelds. Nach dieser Annahme setzt sich die auf das betrachtete Partikel P eintreffende Schallenergie aus dem eintreffenden Schallfeld (p_i) sowie dem an anderen, zufällig angeordneten Partikeln gestreuten Feld (konzentrische Kreise) zusammen. Vernachlässigt wird jedoch die Welle, die von P einfach gestreut wird, anschließend an benachbarten Partikeln reflektiert wird und auf P zurückfällt (Eigenstreuung, blau dargestellte Wellen).

Waterman und Truell definieren ein Kriterium für die Gültigkeit dieser Annahme (und damit auch für die Gültigkeit ihres Modells). Solange

$$\frac{C_{Sca} \cdot c_N}{k} \ll 1 \quad (2.167)$$

$$\frac{4\pi c_N}{k} |L(0)|^2 \ll 1 \quad (2.168)$$

bzw.

$$\frac{3\phi}{4\pi a^3 k} C_{Sca} \ll 1 \quad (2.169)$$

$$\frac{3\phi}{(ka) \cdot a^2} |L(0)|^2 \ll 1 \quad (2.170)$$

gilt, kann die Eigenstreuung vernachlässigt werden [2]. Waterman und Truell diskutieren, dass dieses Kriterium für den Langwellenbereich und das Rayleigh-Regime ($ka < 1$) immer erfüllt ist. Außerdem wird dargestellt, dass das Kriterium im Bereich kleiner Wellenlängen, d. h. für grobe Partikel, ebenfalls Gültigkeit besitzen dürfte. Für den Übergangsbereich sind keine Überlegungen dieser Art bekannt.

Kriterium 2.170 kann auch für den polydispersen Fall durch Summierung der verteilungsgewichteten partikelgrößenabhängigen Terme bestimmt werden:

$$\frac{3\phi}{k} \sum_j \frac{\Delta Q_{3j}}{a_j^3} |L(ka_j, 0)|^2 \ll 1. \quad (2.171)$$

Im Ergebnis ihrer Modellentwicklung zeigen Waterman und Truell, dass die Wellenzahl der Dispersion (κ) aus der Streuamplitude der vorwärts und rückwärts gestreuten Welle $L(0)$ und $L(\pi)$ gebildet werden können [2]:

$$\left(\frac{k_{WT}}{k}\right)^2 = \left[1 + \frac{2\pi c_N L(0)}{k^2}\right]^2 - \left[\frac{2\pi c_N L(\pi)}{k^2}\right]^2. \quad (2.172)$$

Aus der Wellenzahl k_{WT} kann über den Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Dämpfung (vgl. Gleichung 2.6) die Dämpfung aufgrund von Mehrfachstreuung

$$\alpha_{WT} = \text{Im}(k_{WT}) \quad (2.173)$$

berechnet werden. $L(\theta)$, die akustische Streuamplitude

$$L(\theta) = -\frac{ia}{ka} \sum_0^{\infty} (2n+1) A_n P_n(\cos \theta) \quad (2.174)$$

beinhaltet den Einfluss der Materialeigenschaften (vergleiche Gleichung 2.35) und kann je nach Anwendungsbereich die expliziten Ausdrücke des Streukoeffizienten A_n der ECAH-Theorie oder der Modelle der elastischen Streuung enthalten. Damit wird ein weiterer Vorteil der Theorie offenkundig: sie trifft keine expliziten Annahmen zur Art der Einzelpartikelstreuung und lässt eine der Problemstellung entsprechende Wahl von A_n zu. Dies lässt z. B. für numerische Anwendungen einen modularen Aufbau der Algorithmen zu.

McClements [93] vergleicht Messergebnisse in Emulsionen mit Tropfendurchmessern und Frequenzen im Langwellenregime mit den Modellrechnungen der Mehrfachstreuungstheorie. Die Übereinstimmung ist für niedrige Konzentrationen gut, bei höheren Konzentrationen werden die Abweichungen größer. Für gröbere Partikel werden keine Angaben zur Gültigkeit der Mehrfachstreuungstheorien gemacht.

Der Vergleich zwischen der Waterman-Truell-Mehrfachstreuungstheorie und Messungen im Bereich grober Partikel ist z. B. durch Peters und Petit [94] mit guter Übereinstimmung zwischen Messung und Modell dokumentiert. Der in dieser Studie [94] verwendete Messaufbau basiert auf einem verschiebbaren Detektor mit max. 20 cm Abstand, der in Schrittweiten <1 mm bewegt werden kann. Polystyrol-Partikel mit einer Größe von 145 μm in Konzentrationen von 5 bis 30 Vol.-% werden zur Messung der Dämpfung verwendet. Die berechneten Dämpfungswerte sind geringfügig größer als die Messwerte.

Eine weitere erfolgreiche Anwendung der Mehrfachstreuungstheorie ist die Studie von Cents et.al. [92]. Mit Mehrphasensystemen (Glas, Luft; Hexadekan, Wasser) in Konzentrationen bis zu 10 Vol.-% sowie Partikelgrößen um 160 μm (Glas), und 2.24 mm (Luft) wurden im Labormaßstab und mit einem eigenen Sensor-Messaufbau Dämpfungswerte und Schallgeschwindigkeiten bestimmt. Aus diesen Werten wurde durch Anpassung der Parameter einer logarithmischen Normalverteilung (LNVT) die Größenverteilung der Glaspartikel erfolgreich berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Laserbeugungsspektroskopie gut überein, die Ultraschallspektroskopie liefert geringfügig feinere Partikelgrößen. Allerdings treten in den Ergebnissen Diskrepanzen zwischen gemessener und nomineller Volumenkonzentration der Partikel auf. Die nominelle Konzentration ist um ca. 10 % geringer als der durch Ultraschalldämpfungsspektroskopie festgestellte Wert. Cents et.al. [92] erklären diese Abweichungen mit lokalen Schwankungen der Konzentration im Messraum.

Van der Meulen [95] vergleicht Messergebnisse für Polyacryl-Glykol-Suspensionen im Übergangsregime mit Modellrechnungen der Mehrfachstreuungstheorie nach Waterman und Truell und einer weiteren Theorie und findet, dass die Verteilungsbreite die Dämpfung stark beeinflusst. Messungen und Modellrechnungen stimmen nur bedingt überein, was jedoch der nur groben Abschätzung der Größenverteilung in den Messungen geschuldet ist. Die räumliche Anordnung, und die daraus resultierende Vorstellung sterischer wird ebenfalls als bedeutsam für das untersuchte Wellenregime angesehen.

Hipp et.al. [29] erwähnen, dass Mehrfachstreueffekte im Falle der Dominanz thermischer Wechselwirkungen, d. h. für das Langwellenregime, abwesend sind. Dies basiert laut den Autoren der Studie allerdings auf der Tatsache, dass eine Überlagerung der thermischen Grenzschichten nur bei hohen Konzentrationen auftritt. Hipp [29] führt ebenfalls aus, dass so genannte sterische für submikronen Partikelsysteme bedeutsam sein können.

Auch Ye [96] führt eine Analyse existierender Mehrfachstreuungstheorien durch und verwendet zur Beschreibung der Einzelpartikelstreuung das Modell nach Faran für elastische Partikel. Numerische Simulationen der Streuquerschnitte dienen zum Nachweis, dass die Präsenz vieler streuender Partikel einen größeren Einfluss auf die Dämpfung als auf die Phasengeschwindigkeit einer Schallwelle besitzen. Es wird außerdem numerisch nachgewiesen, dass die existierenden Mehrfachstreuungsmodelle der übergeordneten Kramers-Kronig-Beziehung genügen [96]. Die Darstellung bleibt auf numerische Ergebnisse beschränkt. Wenn Partikelgrößenverteilungen zu berücksichtigen sind, kann der Ausdruck der Mehrfachstreuungstheorie durch Überlagerung der Anteile einzelner Fraktionen erweitert werden. Zum einen kann die Konzentration als partikelklassenabhängig betrachtet werden:

$$c_N = \sum_j c_{N_j} \quad (2.175)$$

Unter Berücksichtigung des Größenverteilungsvektors ΔQ_3 mit $Q_3 = \sum_j \Delta Q_3 = 1$ gilt

$$c_{N_j} = \frac{\phi \Delta Q_{3_j}}{V_{p_j}} = \frac{3\phi}{4\pi} \cdot \frac{\Delta Q_{3_j}}{a_j^3}. \quad (2.176)$$

Anschließend kann durch Zusammenfassen der partikelgrößenabhängigen Parameter und Summierung über der Größenverteilung geschrieben werden:

$$k_{WT} = k \sqrt{\left(1 + \frac{3\phi}{2k^2} \sum_j \frac{\Delta Q_{3_j}}{a_j^3} L_j(0)\right)^2 - \left(\frac{3\phi}{2k^2} \sum_j \frac{\Delta Q_{3_j}}{a_j^3} L_j(\pi)\right)^2} \quad (2.177)$$

bzw.

$$k_{WT} = k \sqrt{\left(1 + \frac{3\phi}{2} \sum_j \frac{\Delta Q_{3_j}}{(ka_j)^3} \sum_n (2n+1) \cdot A_{n_j} \cdot P_n(1)\right)^2 - \left(\frac{3\phi}{2} \sum_j \frac{\Delta Q_{3_j}}{(ka_j)^3} \sum_n (2n+1) \cdot A_{n_j} \cdot P_n(-1)\right)^2}. \quad (2.178)$$

Für den monodispersen Fall gilt:

$$k_{WT} = k \sqrt{\left(1 + \frac{3\phi}{2k^2} \frac{1}{a^3} L(0)\right)^2 - \left(\frac{3\phi}{2k^2} \frac{1}{a^3} L(\pi)\right)^2} \quad (2.179)$$

$$= k \sqrt{\left(1 + \frac{3\phi}{2(ka)^2} \frac{1}{a} L(0)\right)^2 - \left(\frac{3\phi}{2(ka)^2} \frac{1}{a} L(\pi)\right)^2} \quad (2.180)$$

Mobley et.al. [61] zeigen, dass sich dieser Ausdruck auf den Ausdruck der Einzelpartikelstreuungstheorie zurückführen lässt. Durch Ersetzen der Wurzel im Modell (Glg. 2.172) mit einer Potenzreihe lässt sich schreiben

$$k_{WT} = k \sqrt{\left(1 + \frac{2\pi c_N}{k^2} L(0)\right)^2 - \left(\frac{2\pi c_N}{k^2} L(\pi)\right)^2} \quad (2.181)$$

$$= \sqrt{1 + 2 \frac{2\pi c_N}{k^2} L(0) + \left(\frac{2\pi c_N}{k^2}\right)^2 (L(0)^2 - L(\pi)^2)} \quad (2.182)$$

$$= k \left[1 + \frac{2\pi c_N}{k^2} L(0) - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi c_N}{k^2}\right)^2 L(\pi)^2 \right. \quad (2.183)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi c_N}{k^2}\right)^3 L(0)L(\pi)^2 \right.$$

$$\left. - \frac{1}{8} \left(\frac{2\pi c_N}{k^2}\right)^4 (L(\pi)^4 + 4L(0)^2 L(\pi)^2) + \dots \right].$$

Sofern gilt, dass

$$\frac{2\pi c_N}{k^2} \cdot |L(\theta)| \ll 1 \quad \text{für } \theta = 0, \pi \quad (2.184)$$

$$\text{bzw. } \frac{3\phi}{2(ka)^2 a} |L(\theta)| \ll 1 \quad \text{für } \theta = 0, \pi \quad (2.185)$$

kann die Potenzreihe in Gleichung 2.183 nach den ersten Termen abgebrochen werden. Damit kann geschrieben werden

$$k_{WT} \approx k \cdot \left(1 + \frac{2\pi c_N}{k^2} L(0) \right) \quad (2.186)$$

$$\approx k + \frac{2\pi}{k} c_N L(0) \quad (2.187)$$

$$\approx k + \frac{3\phi}{2ka^3} L(0). \quad (2.188)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich der Gleichungen 2.188 und der Definition der Wellenzahl ($k = 2\pi f / c_F$) folgt der Dämpfungskoeffizient der Dispersion [61]:

$$k_{WT} \approx k + \frac{3\phi}{2ka^3} L(0) \quad (2.189)$$

$$\frac{2\pi f}{c_{tot}} + i \cdot \alpha_{tot} = k + \frac{3\phi}{2ka^3} L(0) \quad (2.190)$$

$$\frac{2\pi f}{c_{tot}} + i \cdot \alpha_{tot} = \frac{2\pi f}{c_F} - i \frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \sum_0^{\infty} (2n+1) A_n \quad (2.191)$$

$$\alpha_{tot} = -\frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \sum_0^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(A_n). \quad (2.192)$$

Die physikalische Interpretation dieses Ergebnisses ist, dass Mehrfachstreuung in Einzelpartikelstreuung übergeht, wenn mindestens eine der aus der Relation 2.185 folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- sehr geringe Streuamplitude $L(\theta)$ aufgrund eines geringen akustischen Kontrasts
- sehr geringe Partikelvolumenkonzentrationen ϕ
- sehr große Wellenzahlen ka (hohe Frequenz bzw. große Partikelgrößen)

Mobley et. al. [61] versuchen auf diesem Wege nachzuweisen, dass das Modell der Einzelpartikelstreuung für den Vergleich ihrer mit einem Labormessaufbau erzielten Messergebnisse verwendet werden kann, und Modelle der Mehrfachstreuung nur für höhere Konzentrationen angewendet werden müssen. Mobley et. al. führen aus, dass Bedingung (2.185) für mehrere Polystyrol-Suspensionen ($x_{50,3} = 40$ bis $100 \mu\text{m}$, Standardabweichung der Gauss-Verteilung $\sigma \approx 5\%$) in niedriger Konzentration (1 Vol.-%) in jedem Fall erfüllt ist.

Die Erfüllung von Relation (2.185) ist zwar notwendig, aber nicht hinreichend, damit der Übergang von Mehrfachstreuung auf Einzelpartikelstreuung ermöglicht wird, denn das Mehrfachstreuungsmodell selbst ist in seiner Gültigkeit eingeschränkt (vgl. Bedingung 2.170). Diesen Umstand vernachlässigen Mobley et. al. Bedingung (2.185) muss demnach nach Überprüfung des Kriteriums zur Gültigkeit des Mehrfachstreuungsmodells (Bedingung 2.170) betrachtet werden. Sollte z. B. Kriterium (2.185) zwar erfüllt sein, (2.170) hingegen nicht, kann nicht von der Gültigkeit der Einzelpartikelstreuungstheorie ausgegangen werden. Auch das Mehrfachstreuungsmodell nach Waterman und Truell ist dann nicht anwendbar - die Eigenstreuung der Partikel muss in diesem Fall berücksichtigt werden. Damit ist allerdings noch keine Aussage zur Größenordnung der Dämpfung aufgrund von Eigenstreuung getätigt. Bisher sind keine Untersuchungen zu diesem Umstand bekannt.

2.2.5.2 Sterische Wechselwirkungen

Sterische Wechselwirkungen werden durch Riebel und Kräuter [32, 33, 39] als diejenigen Effekte bezeichnet, die auf der bei höheren Konzentrationen auftretenden räumlichen Anordnung der Partikel beruhen. Diese Wechselwirkungen [32, 33, 39] beinhalten Abschirmungseffekte sowie Impulsübertragung zwischen benachbarten Partikeln. Dies sind Effekte, die bei höheren Konzentrationen durch die Ortsabhängigkeit der Partikel hervorgerufen werden. Auch für diesen Mechanismus wird die Grenze von $\phi = 5$ Vol.-% als untere Gültigkeitsschwelle des Modells angesehen [33].

Für polydisperse Systeme entwickelte Kräuter [39] das folgende Modell zur Beschreibung der sterischen Interaktionen

$$\frac{\alpha_{tot, Steric}(ka)}{\alpha_{tot}(ka)} = F(\phi, ka) = \frac{-\ln(1 - (4/3 \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x - W) P^* \phi)}{(4/3 \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x - W) P^* \phi} \quad (2.193)$$

aus einer Betrachtung eines Schichtenmodells der Dispersion. Der Parameter P^* wird als stoffsystemspezifischer Strukturparameter behandelt, W ist ein Schwellenwert zwischen 0 und 1 und ebenfalls abhängig vom betrachteten Stoffsystem. Beide Werte müssen durch Vergleich des Modells mit Messwerten gefunden werden. Aufgrund der Verwendung dieser empirisch definierten und stoffsystemabhängigen Parameter hat das Modell ebenfalls empirischen Charakter. Für polydisperse Systeme wird über einen Vergleich der relativen Fehler unterschiedlicher Modelle demonstriert, dass das Schichtenmodell gut für die Modellierung des Konzentrationseinflusses geeignet ist.

Es bleibt aufgrund des empirischen Charakters des Modells und der Verwendung von zwei durch Vergleich mit Messungen zu bestimmenden Parameter die Unsicherheit, ob mit dem Modell statt physikalisch begründeter Konzentrationseffekte vielmehr die Eigenschaften des Messsystems kompensiert werden. Für praktische Anwendungen in Messsystemen erscheint das Modell gut geeignet, allerdings bleibt die Anwendung durch stoffspezifische Parameter auf ein Stoffsystem beschränkt.

Riebel und Kräuter bezeichnen die Mehrfachstreuung als weitgehend unbedeutend gegenüber sterischen Wechselwirkungen für praktische Anwendungen und erklären dies mit der niedrigen Sensitivität von Ultraschalltransducern gegenüber inkohärentem Schall. In Messungen dieser Autoren wird der eventuell vorhandene Anteil an Mehrfachstreuung zudem über den Vergleich zweier Messung mit unterschiedlicher Transduceranordnung eliminiert. Weil jedoch die Interaktion von Welle und Partikeln vor allem im hohen Wellenzahlbereich (Übergangs- bis Kurzwellenregime) signifikant ist, kann die Beobachtung der Dominanz sterischer Wechselwirkungen nur für die von diesen Autoren untersuchten groben Partikel gelten. Für kleinere (nanoskalige) Partikel ist vor allem die Dämpfung aufgrund der Interaktion benachbarter thermischer und viskoser Felder der Partikel wichtig - hier sind sterische Effekte wie Abschirmung nebensächlich, da die Partikelgröße klein gegenüber der Wellenlänge ist und in der Folge dissipative Dämpfungsmechanismen dominieren. Zu Untersuchungen dieser Art sind die Ausführungen von Babick [11] relevant.

Es ist ebenfalls möglich, dass für die untersuchten groben Partikel die Abstände zwischen einzelnen Partikeln klein sind und daher die Näherung der Streuamplitude (Gleichung 2.34 auf Seite 14 für $r \rightarrow \infty$) nicht gilt. Im Nahfeld könnte dann der „Schattenfeld“-Ansatz nach Riebel und Kräuter günstig sein.

Kräuter konnte weiterhin zeigen, dass Modellrechnungen für monodisperse Systeme (mit der Annahme $W = 0$) und einem durch Anpassung gefundenen Strukturparameter mit Messungen übereinstimmen. Für diese Vereinfachung gegenüber dem Ansatz (2.193) gilt folgender Ausdruck

$$F(\phi, ka) = \frac{K_{Ext, Steric}}{K_{Ext}} = \frac{-\ln(1 - P \cdot \phi \cdot K_{Ext})}{P \cdot \phi \cdot K_{Ext}}. \quad (2.194)$$

Mit der Definition des Extinktionskoeffizienten und der Dämpfung [51]

$$K_{Ext} = \frac{4x\alpha_{tot}}{3\phi} \quad (2.195)$$

ist dies gleichbedeutend mit

$$F(\phi, ka) = \frac{\alpha_{tot, Steric}(ka)}{\alpha_{tot}(ka)} = \frac{-\ln(1 - 4/3 \cdot P \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x)}{4/3 \cdot P \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x} \quad (2.196)$$

$$= \frac{-\ln(1 - R \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x)}{R \cdot \alpha_{tot}(ka, \phi) \cdot x}. \quad (2.197)$$

Die Partikelvolumenkonzentration ϕ ist zusammen mit dem Dämpfungskoeffizienten (für den die Annahme der linearen Abhängigkeit von der Konzentration gilt) berücksichtigt. In diesem Modell findet nur noch ein stoffsystemspezifischer Parameter R (bzw. P) Eingang. Für Stoffsysteme mit geringer Verteilungsbreite bzw. monodisperse Stoffsysteme eröffnet sich damit ein einfaches empirisches Modell zur Beschreibung der Konzentrationswirkung. Kräuter untersucht diesen Sachverhalt eingehend [39]. Messwerte werden mit Modellrechnungen verglichen und die dabei bestimmten Parameter R angegeben sowie ein Versuch unternommen, diese Werte mit Systemeigenschaften zu korrelieren.

Es ist bislang ungeklärt, ob sterische Wechselwirkungen als ein separater Mechanismus unabhängig von der Mehrfachstreuung oder als Teil der Mehrfachstreuung betrachtet werden können.

2.2.6 Formeinfluss

Eine von der Kugel abweichende Partikelform wird in der Modellierung für die Partikelmesstechnik häufig über einen Äquivalentdurchmesser erfasst. Dies beinhaltet, dass für die irregulär geformten Partikel ein Kugeldurchmesser zur Beschreibung und Modellierung angegeben wird. Dieser Durchmesser wird so gewählt, dass diese Kugel dieselbe messtechnisch relevante Eigenschaft (z. B. Oberfläche, Volumen) des Partikels besitzt. Die Problematik dieses Ansatzes besteht meist in der Definition des jeweils adäquaten Partikelmerkmals. Es existieren mehrere Untersuchungen zu diesem Sachverhalt.

Riebel [31] erklärt den projektionsflächenäquivalenten Durchmesser zum methodenspezifischen Größenmerkmal der Ultraschalldämpfungsspektroskopie. Die Angabe dieses Zusammenhangs basiert auf der Betrachtung der Schallausbreitung in Analogie zur geometrischen Optik, die durch Abschattungseffekte dominiert wird. Riebel diskutiert sämtliche Messergebnisse im Rahmen dieser Annahme, deren Nachweis nicht erfolgt. Babick [11] führt eine Herleitung des Äquivalentdurchmessers aus den gültigen Modellen vor und nennt im Ergebnis den volumenäquivalenten Durchmesser als entscheidendes Merkmal im Bereich nanoskaliger Suspensionen. In [97] zeigt Babick für den Bereich viskoser Verluste im Langwellenregime anhand der in diesem Bereich gültigen Modelle, dass die spezifische Oberfläche das charakteristische Merkmal für Oblaten und nicht allzu stark gestreckte Prolaten ist. Mougín et. al. [24] führt die Darstellung von Ergebnissen der Kristallisation von Harnstoff und Glutaminsäure, die nichtsphärische Eigenschaften besitzen, ohne explizite Berücksichtigung der Form durch. Es wird ein mittlerer Durchmesser ohne weitere Spezifikation der Natur dieses Durchmessers angegeben. In neueren Veröffentlichungen wird angegeben, dass sich Darstellung auf den volumenäquivalenten Durchmesser bezieht.

Schaafsma und Hay [98] führen einen Formfaktor $b = x_A/x_V$ mit x_A und x_V als dem projektionsflächenäquivalenten bzw. dem volumenäquivalenten Durchmesser ein und unterstützen diese Wahl mit dem Nachweis einer guten Übereinstimmung zwischen Messungen und Modellrechnung.

Thorne [99] gibt in einer Studie der Schallrückstreuung in Sedimenten unregelmäßig geformter Sandpartikel und Glaskugeln an, dass im Rayleigh-Regime (für $ka < 1$) die Schallstreuung nahezu unabhängig von der Partikelform ist. Für das als geometrische Region ($ka \gg 1$) bezeichnete Wellenregime wurde experimentell bestimmt, dass die geometrische Querschnittsfläche eines konvexen Partikels bei Bildung des Mittelwerts über alle möglichen Orientierungen genau einem Viertel der Oberfläche des Partikels entspricht [76, 99]:

$$A_P = \frac{A_0}{4}. \quad (2.198)$$

Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die spezifische Oberfläche das charakteristische Merkmal der Dämpfung in der geometrischen Region ist. In einer Untersuchung von sandigen Meeressedimenten mit nichtsphärischer Form liefert Thorne [99] experimentelle Daten und Modellrechnungen für die Region $ka \approx 1$. Das Modell der elastischen Streuung dient wiederum zum Vergleich und wird mit einer empirischen Glättungsfunktion modifiziert, um die normalerweise beobachteten Oszillationen auszugleichen. Für höhere Wellenzahlen (beim Übergang in den geometrischen Bereich) treten Abweichungen zwischen Modell und Messung auf. Modellrechnungen liefern geringere Dämpfungswerte als die Messung, und dies wird mit der unterschiedlichen Partikeloberfläche begründet. Thorne [99] führt eine empirische Korrekturfunktion ein, um diesen Unterschied auszugleichen. Diese wellenzahlabhängige Funktion ermöglicht eine gute Korrektur der Dämpfungsfunktionen für die meisten untersuchten Anwendungen. Somit werden sowohl die Theoreme für das Rayleigh-Regime und die geometrische Region bestätigt, als auch eine Anpassung für den gesamten Bereich definiert. Es bleibt jedoch unberücksichtigt, dass andere Einflussgrößen (insbesondere Stoffwerte, Konzentration) die Dämpfung beeinflussen können. Eine speziell für den Übergangsbereich gültige Lösung, die nicht auf Empirie beruht, ist bislang nicht publiziert.

Damit existieren zum einen verschiedene Überlegungen zur Natur des mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bestimmten Äquivalentdurchmessers, aber mit der Veröffentlichung von Thorne nur eine Studie, die sich explizit über den Vergleich von Modellrechnung und Messung mit dem Formeinfluss im Übergangsbereich befasst. Hier besteht Potenzial für Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik mithilfe von Ultraschall.

2.2.7 Systematik existierender Modelle für den Übergangsbereich

Mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie existiert eine Messmethode, welche die Online-Charakterisierung von Dispersionen mit hoher Konzentration ermöglicht. Dieses Potenzial wird trotz verfügbarer Geräte-lösungen derzeit hauptsächlich für Anwendungen mit nanoskaligen Dispersionen genutzt, denn die Modelle, die zur Inversion gemessener Schalldämpfungsspektren benötigt werden, stehen im Bereich von Wellenzahlen im Übergangsbereich nur unzureichend zur Verfügung.

Die Streuungstheorie ermöglicht zwar die Beschreibung des gesamten Partikelgrößenbereichs, allerdings gelten ihre expliziten Lösungen nur für sphärische und homogene Partikel mit vernachlässigbarer Rauigkeit. Die in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Modelle zur Beschreibung von Schallstreuung an kugelförmigen Partikeln im Bereich von $ka \approx 1$ beschreiben ähnliche Sachverhalte für unterschiedliche Annahmen und Spezialfälle. Das von Anderson entwickelte Modell, der erste publizierte Versuch der mathematischen Beschreibung, gilt grundsätzlich nur für flexible, ortsfeste Partikel, und ist daher auf fluide Partikel in Emulsionen anwendbar. Scherwellen, die von Anderson vernachlässigt werden, sind in fluiden Partikeln nicht vorhanden. Morse steuerte zu der Entwicklung dieses Modells eine Vereinfachung bei, welche die Formulierung eines expliziten Ausdrucks für die Dämpfung bzw. Extinktion ermöglicht.

Demgegenüber existiert ein anderer Extremfall für die Annahmen bezüglich des Partikels mit der Entwicklung des Modells von Hickling und Wang. Dieses Modell betrachtet Partikel als ideal starre Festkörper, die sich aufgrund der Interaktion von Welle und Partikel nicht ortsgebunden verhalten. Das Modell berücksichtigt Scherwellen, die in den Partikeln auftreten, und die auf der Bewegung beruhende Rücksprung-Reaktion (*rebound response*).

Die Äquivalenz der Ergebnisse verschiedener Modelle wurde von Feuillade demonstriert [58]. Feuillade stellte mithilfe von berechneten Schallausbreitungsprofilen (Form-Funktionen) heraus, dass das Modell nach Anderson [57] ein Spezialfall des Modells von Faran [48] ist. Das andere Extrem, die Annahme einer starren Kugel, wie er von dem Modell nach Hickling und Wang erfasst wird, kann ebenfalls durch das Modell von Faran erfasst werden. Die Äquivalenz der Modelle in den jeweiligen Definitionsbereichen konnte anhand der Berechnungsergebnisse durch die Manipulation der Lamé-Konstanten gezeigt werden.

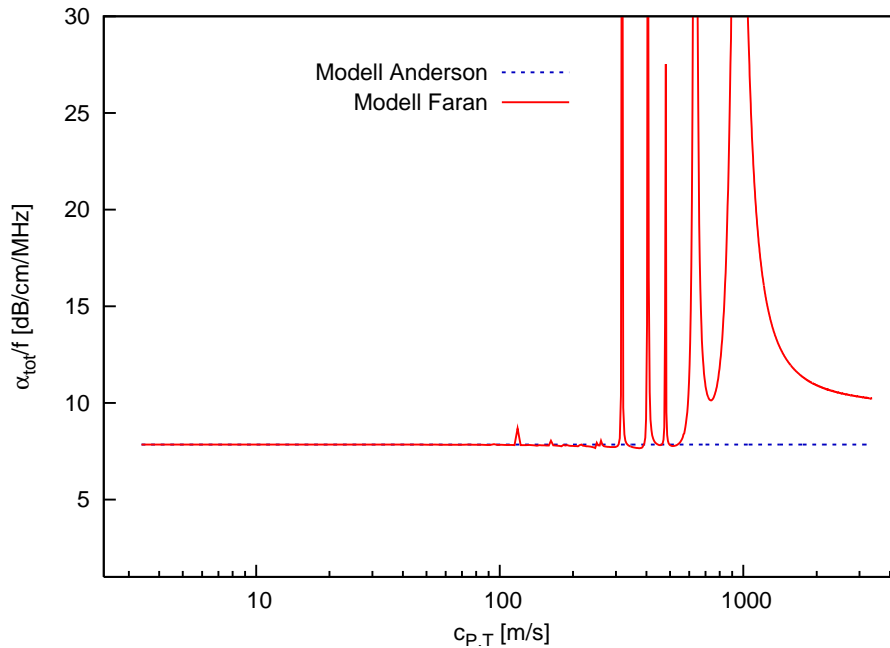


Abbildung 2.6: Vergleich der Dämpfungsberechnung mit den Modellen von Faran und Anderson für Schallstreuung an grobdispersen Partikeln als Funktion der Scherwellengeschwindigkeit $c_{P,T}$ im Partikel. Andere Stoffwerte in der Berechnung: Siliziumdioxid (Partikel), Silikonöl (kontinuierliche Phase) bei 25 °C. Annahmen zur Berechnung: monodisperse Suspension mit $\phi = 1$ Vol.-%, Partikeldurchmesser $x = 70 \mu\text{m}$, Frequenz $f = 10$ MHz.

Abb. 2.6 enthält einen numerischen Vergleich der Modelle zur Dämpfungsberechnung nach Faran und Anderson für das Stoffsystem Siliziumdioxid-Öl. In dieser Darstellung wird der Parameter $c_{P,T}$, dessen Bedeutung für diese Modelle unterschiedlich ist, in einem Bereich von 0 bis 3500 m/s variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass für kleine Werte der Scherwellengeschwindigkeit $c_{P,T}$ die Lösungen mit beiden Modellen gleich sind. Abweichungen bestehen bei hohen Scherwellengeschwindigkeiten. Kann die Scherwelle vernachlässigt werden, liefert die Lösung nach Faran dasselbe Ergebnis wie das Anderson-Modell für fluide Kugeln. Dies ist im Fall von Emulsionen praxisrelevant. Die Modellierung der Schallstreuung mit dem Modell der elastischen Streuung nach Faran entspricht damit der allgemeinen Lösung zur Beschreibung der Wellenausbreitung in Dispersionen grober Partikel bei niedrigen Konzentrationen, denn mit diesem Modell und der geeigneten Wahl der Stoffparameter lassen sich somit sowohl starre Partikel in Suspensionen als auch Fluid-Sphären in Emulsionen abbilden.

Die Darstellung in Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite basiert auf dem Ergebnis, dass das Modell nach Faran als allgemeingültig für die Beschreibung der Dämpfung elastisch streuender Systeme ist. Über die Wahl geeigneter Stoffparameter lässt sich weiter demonstrieren, dass das Modell nach Anderson und das Modell nach Hickling und Wang Spezialfälle des Modells der elastischen Streuung sind. Dabei ist das Modell nach Anderson für den Fall von Emulsionen relevant, das Modell nach Hickling und Wang ist in der Praxis kaum von Bedeutung. Mit der Mehrfachstreuungstheorie oder dem Schichtenmodell nach Riebel und Kräuter werden bislang die Mehrpartikeleinflüsse in Dispersionen berücksichtigt. Für beide Modelle wird eine Einzelpartikelstreuungslösung vorausgesetzt. Hierfür wird auf das Modell der elastischen Streuung zurückgegriffen. Für die Beschreibung des Formeinflusses wird ebenfalls eine Einzelpartikelstreuungstheorie notwendig. Aufbauend auf dem Modell der elastischen Streuung sind mit dem Modell von Thorne und der Definition von Äquivalentdurchmessern zwei Methoden entwickelt worden, welche die Beschreibung des Formeinflusses zum Ziel haben. Für die Modellierung des Konzentrationseinflusses und die Beschreibung der Form existieren nur wenige Arbeiten auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik.

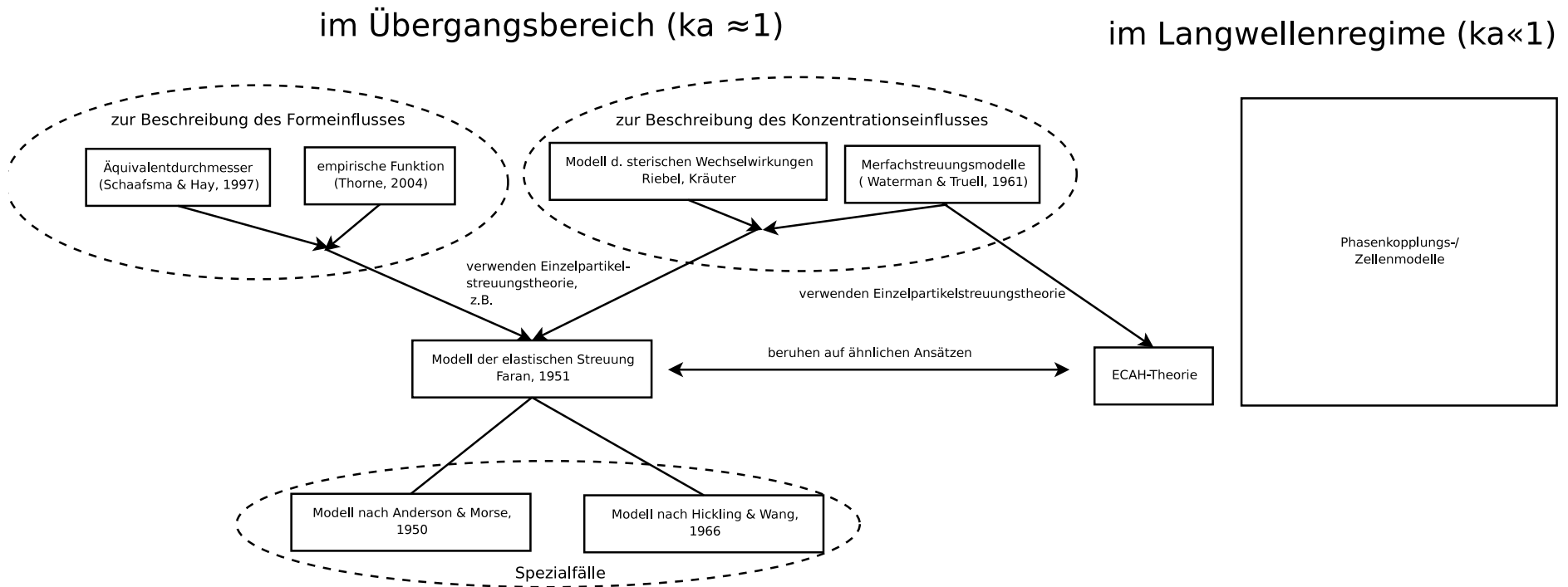


Abbildung 2.7: Zusammenhänge der Modelle für die Ultraschalldämpfung in grobdispersen Stoffsystemen.

2.2.8 Modelle für Suspensionen mit nanoskaligen Partikel und Partikeln im Mikrometermaßstab

Die Aufstellung eines universalen Modells, d. h. eines Modells für alle Interaktionseffekte von Partikeln und Schallwellen stellt eines der zentralen Themen der Untersuchungen auf dem Gebiet der Ultraschalldämpfungsspektroskopie dar.

Anwendungen, in denen sowohl nanoskalige als auch grobe Partikel enthalten sind, lassen Messergebnisse erwarten, bei denen sowohl dissipative Dämpfung als auch Streueffekte auftreten können. In diesen Fällen wird ein Modell notwendig, welches alle relevanten Effekte gleichzeitig berücksichtigt. Ein zweiter Anwendungsfall für ein solches Modell ist dann gegeben, wenn statt der bislang verwendeten Frequenzen im Megahertz-Bereich sehr hohe Frequenzen (oberhalb 1 GHz) eingesetzt werden. Dann würden auch für nanoskalige Dispersionen Wellenzahlen erreicht, bei denen mit dem Auftreten von elastischer Schallstreuung ausgegangen werden kann. Die Modelle zur Auswertung in diesem Bereich müssten dissipative Mechanismen und Streuung gleichermaßen in Betracht ziehen.

In vielen Darstellungen der Ultraschalldämpfungsspektroskopie [9, 28, 31, 36, 39] wird ein einfaches Modell der Summierung von Effekten der verschiedenen Mechanismen verwendet, um das Vorhandensein von mehr als einem Mechanismus zu berücksichtigen:

$$\alpha = \alpha_{diss} + \alpha_{tot} + \alpha_{I,P} + \alpha_{I,F}. \quad (2.199)$$

Challis et.al. hingegen favorisieren für die gemeinsame Berechnung der Dämpfung von Dissipation und Streuung die numerische Lösung der ECAH-Theorie. Prinzipiell enthält die ECAH-Theorie sämtliche Mechanismen von Bedeutung. Bislang existierende Lösungen sind explizite Ausdrücke, die durch Vernachlässigung einzelner Effekte (z. B. elastischer Streuung) und von Interaktionen der Mechanismen bestimmt wurden. Eine numerische Lösung der ECAH-Theorie würde die Einschränkungen der expliziten Lösungen für die ECAH-Theorie umgehen. Allerdings hat sich die numerische Stabilität der Lösung in der Vergangenheit als problematisch erwiesen. Diese Lösungsform wird zudem vom verwendeten Algorithmus bedingt [10].

Hay und Mercer [51] stellen eine zweite Möglichkeit vor: Ausgehend von den Grundgleichungen und Annahmen der Streu-Theorie werden explizite Ausdrücke der Dämpfung entwickelt, die neben der elastischen Streuung auch die viskose Kopplung der Phasen einbeziehen. Die angegebene Ausdrücke erfasst den Einfluss der Mechanismen im Zusammenhang (d. h., nicht durch Addition der einzelnen Beiträge und damit Wechselwirkungen zulassend). Die Lösungen sind (im Sinne einer Anwendung) komplexer als separate Streutheorie-Ergebnisse oder die Lösung der Phasenkopplungsmodelle. Damit ist ein solches Modell für Anwendungen bislang nicht praktikabel.

Mit der expliziten Lösungen der ECAH-Theorie oder des Phasenkopplungsmodells sowie dem Modell nach Faran existieren allerdings Lösungen zur Bestimmung von Partikelgrößen aus gemessenen Dämpfungsspektren in allen relevanten Größenbereichen. Aus diesem Grund ist für die vorliegende Arbeit die Kopplung existierender expliziter Lösungen ein praktikabler Weg, um die Einflüsse unterschiedlicher Dämpfungsmechanismen für die Partikelgrößenanalyse zusammenzufassen. Ein solcherart modularer Aufbau der Modelle besitzt außerdem Vorteile für die Anwendung, da nicht relevante Bestandteile partikelsystemabhängig vernachlässigt werden (vgl. Abb. 2.199). Ein solches Modell resultiert allerdings unter Umständen in der Vernachlässigung von Interaktionen zwischen Partikeln unterschiedlicher Größe bzw. den in unterschiedlichen Wellenregimen geltenden Annahmen. Zu diesen Grenzen bzw. Anwendungen dieser Art existieren bislang keine Untersuchungen.

2.2.9 Zusammenfassung

Mit dem Modell nach Faran, der Theorie nach Anderson und dem Modell der poroelastischen Streuung existieren Modelle zur Beschreibung von Schallausbreitung im Übergangsbereich. Sie bilden unterschiedliche Dämpfungsmechanismen und Anwendungsgebiete ab.

Tabelle 2.3 auf dieser Seite enthält eine Darstellung existierender Modelle sowie ihre Anwendungsbereiche. Tabelle 2.4 auf der nächsten Seite ist eine Zusammenstellung aller Stoffeigenschaften in allen technisch relevanten Wellenzahlbereichen, die gemessene Dämpfungsspektren eines Stoffsystems bestimmen und damit erforderlich zur Bestimmung einer Größenverteilung aus Messwerten der Schalldämpfung sind.

Tabelle 2.3: Übersicht der Modelle zur Beschreibung der Dämpfung in dispersen Systemen.

Modell	Quelle	Dämpfung durch				gültig für	
		Ab- sorption	ther- mische Kopp- lung	visko- inertiale Kopp- lung	elas- tische Streu- ung	Einzel- partikel	Partikel- kollektive
Phasenkopplungs- /Zellenmodelle	[11]	✓	✓	✓		✓	✓
ECAH-Theorie	[3, 4]	✓	✓	✓	(✓)	✓	
Elastische Streuung nach Faran	[48]	✓			✓	✓	
Mehrfach- streuungstheorie	[2]	je nach kombinierter Einzelpartikeltheorie (z. B. ECAH, oder Faran)				(✓)	✓
Schichtenmodell d. sterischen Wechselwirkungen	[39]	✓	?	?	✓		✓

Tabelle 2.4: Liste benötigter Stoffeigenschaften zur Berechnung der Dämpfung α_{tot} eines Partikelsystems bzw. zur Berechnung von Partikelgrößen aus gemessenen Dämpfungswerten. Die Darstellung berücksichtigt das universelle Phasenkopplungsmodell und das Modell der elastischen Streuung.

	Partikel	Fluid	Einheit	benötigt zur Berechnung von	
spezif. Wärmekapazität	$c_{p,P}$	$c_{p,F}$	kJ/kg/K	} thermische Interaktion - α_{therm}	} viskoinertiale Interaktion - α_{vis}
Wärmeübergangskoeffizient	τ_P	τ_F	W/m/K		
isobarer Expansionskoeffizient	β_P	β_F	1/K		
dynamische Viskosität	η_P	η_F	Pa s		
Kompressionsmodul	K_P	K_F	Pa		
Dichte	ρ_P	ρ_F	g/cm ³		} elastische Streuung - α_{Str}
Geschwindigkeit der Longitudinal- bzw. Kompressionswelle	$c_{L,P}$	$c_{L,F}$	m/s		
Geschwindigkeit der Transversal- bzw. Scherwelle	$c_{T,P}$	$c_{T,F}$	m/s		
Intrinsische Absorption	α_P	α_F	dB/m	Intrinsische Absorption	

2.3 Bestimmung von Größenverteilungen aus gemessenen Dämpfungsspektren

Das den Anwender primär interessierende Ergebnis einer Partikelgrößenmessmethode ist die Konzentration und die Verteilung der Dispersphase. Sämtliche nichtfraktionierende Partikelgrößenmessmethoden messen aber zunächst nur eine Partikeleigenschaft, aus der dann die Partikelgröße unter Zuhilfenahme des physikalischen Zusammenhangs zwischen Eigenschaft und Größe bestimmt wird. Dies erfordert neben der Kenntnis des physikalischen Zusammenhangs eine Methode zur Berechnung der Größenverteilung und der Dispersphasenkonzentration. Oft ist diese Berechnung jedoch problematisch, da die resultierenden Gleichungssysteme schlecht konditioniert sind. Eine wenig fehleranfällige Methode, die ein plausibles Ergebnis liefert ist allerdings Voraussetzung für die praktische Bestimmung von Größenparametern.

Im folgenden sollen zwei verbreitete Methoden der Gewinnung von Größenverteilungen aus Werten einer spektralen Messgröße dargestellt werden. Diese Darstellung erfolgt, damit Größenverteilungen in dieser Arbeit nachvollziehbar werden und eine Diskussion der Ergebnisse für die Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Systeme vorgenommen werden kann. Für eine Methode wird ferner eine Erweiterung beschrieben, welche die gleichzeitige Bestimmung von Größenverteilung und Dispersphasenkonzentration in einem Schritt unter Aufstellung einer praxisrelevanten Annahme zum Ziel hat.

Das Modell zur Berechnung der Dämpfung (Gleichung 2.46) beschreibt die Abhängigkeit der Ultraschalldämpfung von der Frequenz f , der Partikelvolumenkonzentration ϕ , den Stoffeigenschaften in Form des Streukoeffizienten A_n und der Partikelgröße x . Wenn eine Verteilung von Partikelgrößen q berücksichtigt werden kann, dann gilt für die Dämpfung der Dispersion mit dieser Größenverteilung [11]

$$\alpha_{tot}(f) = \int_{x_{min}}^{x_{max}} \tilde{\alpha}(f, x) q_3(x) dx. \quad (2.200)$$

Für den Fall v diskreter Größenklassen j mit Breite Δx_j und der Dichteverteilung $q_3(x_j)$ mit

$$\Delta Q_3(x_j) = q_3(x_j) \cdot \Delta x_j \quad (2.201)$$

und

$$\sum_j \Delta Q_3 = 1 \quad (2.202)$$

kann das Integral durch Zerlegung in Intervalle (in Form einer Treppenfunktion) und Summierung über die Elemente diskretisiert werden:

$$\alpha_{tot}(f) \approx \sum_j \alpha(f, x_j) \Delta Q_{3j}. \quad (2.203)$$

Bei Einbeziehung eines Frequenzspektrums mit u Frequenzen f_i folgt

$$\alpha_{tot}(f_i) \approx \sum_j \alpha(f_i, x_j) \Delta Q_{3j}. \quad (2.204)$$

In Matrix-Notation lässt sich schreiben

$$\boldsymbol{\alpha}_{tot} = \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{Q}_3, \quad (2.205)$$

bzw. falls die Volumenkonzentration unabhängig von der Partikelgröße betrachtet werden kann

$$\boldsymbol{\alpha}_{tot} = \phi \cdot \mathbf{K} \cdot \Delta \mathbf{Q}_3 \quad (2.206)$$

wobei \mathbf{K} eine Kern-Matrix mit den Elementen $K_{i,j}$ ist:

$$K_{i,j} = \frac{3}{2(k a_{i,j})^2 a_j} \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} (2n+1) \cdot Re(A_{n,i,j}). \quad (2.207)$$

Die Matrix \mathbf{K} wird von den Elementen der Wellenzahlmatrix \mathbf{ka} , dem Vektor der Partikelradien $\mathbf{a} = \mathbf{x}/2$ und der Matrix der Streukoeffizienten \mathbf{A}_n bestimmt. Die Matrix \mathbf{ka} kann durch \mathbf{x} und \mathbf{f} mit

$$\begin{aligned} \mathbf{ka} &= \mathbf{f} \cdot \mathbf{d}^T \frac{\pi}{c_F} \\ &= \begin{bmatrix} f_1 d_1 & \cdots & f_1 d_v \\ \vdots & & \vdots \\ f_u d_1 & \cdots & f_u d_v \end{bmatrix} \frac{\pi}{c_F} \end{aligned} \quad (2.208)$$

gebildet werden. Analog lautet die Streukoeffizientenmatrix \mathbf{A}_n

$$\mathbf{A}_n = \begin{bmatrix} A_{n_{1,1}} & \cdots & A_{n_{1,v}} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{n_{u,1}} & \cdots & A_{n_{u,v}} \end{bmatrix}. \quad (2.209)$$

Jeder der Werte $A_{n,i,j} = A_n(ka_{i,j})$ kann mit Hilfe des jeweils angewendeten Modells (vgl. vorangegangenen Abschnitt) gebildet werden.

Die Konditionszahl r_{cond} der Matrix 2.209 kann als ein Maß für die Güte der zu erwartende Lösung bzw. die Zahl ähnlich adäquater Lösungen herangezogen werden. Hohe Konditionszahlen r_{cond} deuten auf schlecht konditionierte Matrizen hin. Ist die Inverse der Konditionszahl r_{cond}^{-1} geringer als die numerische Präzision der verwendeten Lösung, dann ist die Lösung nicht ausreichend aussagekräftig [100].

2.3.1 Anpassung einer Funktion vorgegebenen Typs

Mit Gleichung 2.206 kann ein Partikelgrößenvektor $\Delta\mathbf{Q}_3$ bestimmt werden. Eine mögliche Strategie, um einen solchen Lösungsvektor zu ermitteln, ist eine Zielwertsuche unter der Annahme, dass $\Delta\mathbf{Q}_3^{fit} \approx \Delta\mathbf{Q}_3$ einem festgelegtem Funktionstyp entspricht. Der gewählte Funktionstyp bestimmt in Abhängigkeit vom vorliegenden Stoffsystem die Qualität der Anpassung. Für den Fall von Dispersionen mit monomodaler Verteilung wird häufig auf eine logarithmische Normalverteilung (LNVT) zurückgegriffen [9, 24, 30]. Die Dichtefunktion $q_3 = dQ_3/dx$ dieses Funktionstyps lautet

$$q_3(x_j) = \frac{1}{\sigma_{ln} \sqrt{2\pi} x_{50,3}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x_i/x_{50,3})}{\sigma_{ln}} \right)^2 \right], \quad (2.210)$$

Bei Verwendung dieser Funktion reduziert sich die Bestimmung des Größenvektors auf die Ermittlung der Größenklassen x_j und der Parameter der Verteilung $x_{50,3}$ und σ_{ln} .

Die Parameter können durch Minimierung der Zielfunktion

$$S(\phi \cdot \Delta\mathbf{Q}_3(x_{50,3}, \sigma_{ln})) = \sum_i e_i^2 = \left(\alpha_{meas}(f_i) - \sum_j \alpha(f_i, x_j) \cdot \phi \cdot \Delta\mathbf{Q}_3(x_{50,3}, \sigma_{ln}) \right)^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (2.211)$$

bestimmt werden. Für die Suche nach dem Minimum der Zielfunktion, bzw. den dieses Minimum bestimmenden Parametern $x_{50,3}$, σ_{ln} und ϕ , können verschiedene Algorithmen verwendet werden. In dieser Arbeit wurde auf den Levenberg-Marquardt-Algorithmus zurückgegriffen, für den eine fertige Implementation vorlag [101]. Diese Implementation folgt den Ausführungen in [100].

2.3.2 Phillips-Twomey-Algorithmus mit modifizierter Glättungsmatrix

Gleichung 2.206 kann auch durch Inversion der Matrix \mathbf{K} nach $\Delta\mathbf{Q}_3$ aufgelöst werden. Der von Riebel [31] und Kräuter [39] verwendete Algorithmus basiert auf dem von Phillips [102] und Twomey [103] entwickelten Schema. Der Algorithmus ermöglicht eine Schätzung der Lösung mithilfe einer Glättungsmatrix

und einem Glättungsparameter. Aufgrund der Tatsache, dass die bestimmbare Verteilung bezüglich Zahl und Folge der Modi frei ist, kann der Algorithmus dann angewendet werden, wenn mehrmodale Systeme vorliegen, bzw. wenn die Vorgabe eines Verteilungstyps mit fester Form nicht problemadäquat ist.

Gegeben sei ein Vektor gemessener Dämpfungswerte

$$\boldsymbol{\alpha} = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_u]^T. \quad (2.212)$$

Jedem Element dieses Vektors ist einer Frequenz zugeordnet

$$\boldsymbol{f} = [f_1, f_2, \dots, f_u]^T. \quad (2.213)$$

Wurde $\boldsymbol{\alpha}$ als Dämpfungsspektrum eines polydispersen Stoffsystems bestimmt, so kann für jedes Element $\alpha(f_i)$ der folgende Zusammenhang angenommen werden:

$$\alpha_i = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \tilde{\alpha}(f_i, x) \cdot q_3(x) dx \quad (2.214)$$

$$\approx \sum_j \alpha(f_i, x_j) \cdot \Delta Q_{3j}. \quad (2.215)$$

Dies beinhaltet die Überlagerung der Anteile einzelner Partikelfraktionen bei derselben Frequenz. Die Größen ΔQ_{3j} sind Elemente eines gesuchten Partikelgrößenvektors $\Delta \boldsymbol{Q}_3 = [\Delta Q_{31}, \Delta Q_{32}, \dots, \Delta Q_{3v}]^T$, dessen Elemente den Partikelgrößen x_j $\boldsymbol{x} = [x_1, x_2, \dots, x_v]^T$ zugeordnet sind. Für den Vektor $\boldsymbol{\alpha}$ kann geschrieben werden

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{K} \Delta \boldsymbol{Q}_3 \quad (2.216)$$

mit der Kernmatrix \boldsymbol{K} , deren Elemente aus $K_{i,j} = \alpha(f_i, x_j)$ gebildet werden. Hierfür muss ein Modell der Ultraschalldämpfung verwendet werden (vgl. vorangegangener Abschnitt). Dann lässt sich für $u = v$ der Vektor $\Delta \boldsymbol{Q}_3$ aus

$$\Delta \boldsymbol{Q}_3 = \boldsymbol{K}^{-1} \boldsymbol{\alpha}, \quad (2.217)$$

d. h. aus der Invertierung von \boldsymbol{K} bilden. Dieses Problem führt aufgrund der schlecht konditionierten Matrix \boldsymbol{K} für den Fall gemessener Dämpfungsspektren nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen [31].

Der Ansatzpunkt des Phillips-Twomey-Algorithmus ist die Tatsache, dass die schlecht konditionierte Kernmatrix \boldsymbol{K} des Inversionsproblems eine Glättung der Lösung erfordert. Der Algorithmus behandelt das Problem der schlechten Konditionierung mithilfe einer Glättungsmatrix \boldsymbol{H} und einem Glättungsparameters γ und ermöglicht im Ergebnis die Berechnung der Größenverteilung über

$$\Delta \boldsymbol{Q}_3 = (\boldsymbol{K}^T \boldsymbol{K} + \gamma \boldsymbol{H} \boldsymbol{H}^T)^{-1} \boldsymbol{K}^T \boldsymbol{\alpha}. \quad (2.218)$$

Für die Partikelgrößenanalyse kann für $u = v$ eine optimierte Glättungsmatrix \boldsymbol{H} gefunden werden [31, 39]:

$$\boldsymbol{H} = (\boldsymbol{K}^T \boldsymbol{K})^{-1} \boldsymbol{K}^T. \quad (2.219)$$

Der Einsatz einer Glättungsoperation führt zwangsläufig zu Informationsverlust falls die Glättung zu stark ist. Im konkreten Fall der Größenbestimmung bedeutet dies, dass die Modi der Größenverteilung q_3 unzureichend aufgelöst bzw. Verteilungen zu breit berechnet werden, wenn der Glättungsparameter γ zu groß gewählt wird. Bei zu kleinen Werten für γ bzw. für $\gamma \rightarrow 0$ liefert der Algorithmus jedoch eine hohe Zahl alternierender Maxima und Minima für q_3 , welche zwar Gleichung 2.216 ausreichend gut erfüllt, aber aufgrund der Vielzahl der Modi Größenverteilung liefert, die nicht dem Problem entsprechen.

Gegenstand der praktischen Anwendung des Phillips-Twomey-Algorithmus ist somit die Bestimmung eines optimalen Glättungsparameters, mit dem die Inversion dem Messproblem entsprechend durchgeführt

werden kann. In der hier vorgestellten Version des Phillips-Twomey-Algorithmus wird der optimale Glättungsfaktor aufgrund einer a-priori-Informationen über die Größenverteilung iterativ ermittelt. Die hierfür benötigte Information ist die Anzahl der Modi der Größenverteilung q_3 . Dies ist eine Information, die durch den Anwender in der Praxis gut bestimmt werden kann.

Der Glättungsparameter wird dabei ausgehend von sehr kleinen Werten solange erhöht, bis die Zahl der Modi der resultierenden Dichte-Größenverteilung mit der vorgegebenen Zahl übereinstimmt, oder der Glättungsparameter Werte jenseits einer Abbruchschwelle einnimmt. Tritt der letztere Fall ein, dann kann mit hoher Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass die untersuchten Dämpfungs-Messwerte keine eindeutige Aussage zur zugrunde liegenden Größenverteilung aufweisen. Im ersten Fall lässt sich jedoch eine Lösung für q_3 angeben, welche maximal die Zahl der vorgegebenen Modi aufweist und einen möglichst geringen Glättungsparameter besitzt.

Die Partikelkonzentration wird mit dem vorliegenden Algorithmus ebenfalls als Zielgröße betrachtet und einer Parametersuche unterworfen. Die Suche nach der optimalen Partikelvolumenkonzentration schließt die Suche nach dem optimalen Glättungsparameter ein. Zunächst wird im Schritt l mit einem vorgegebenen Wert für die Partikelkonzentration ϕ_l ein optimaler Wert für γ und die dazugehörige Lösung ΔQ_3 bzw. q_3 bestimmt. Mit diesen Werten für die Konzentration ϕ_l und die Größenverteilung wird ein Dämpfungsvektor α_{res_l} berechnet. Der im nächsten Iterationsschritt ($l + 1$) zu verwendende Konzentrationswert ϕ_{l+1} wird aus ϕ_l mithilfe des Quotienten aus Messwertmaximum ($\max(\alpha)$) und Maximum des berechneten Dämpfungsvektors ($\max(\alpha_{res})$) gebildet:

$$\phi_{l+1} = \phi_l \cdot \frac{\max(\alpha)}{\max(\alpha_{res})}. \quad (2.220)$$

Danach wird die Suche nach dem optimalen Wert für γ und der zugehörigen Lösung ϕ solange wiederholt, bis sich die in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ermittelten Werte ϕ_{l+1} und ϕ_l nur noch geringfügig voneinander unterscheiden ($\phi_{l+1} - \phi_l < \varepsilon$), oder die Lösung im Schritt l eine größere Fehlerquadratsumme (zwischen α und α_{res}) als im vorangegangenen Schritt aufweist. Die zu erreichende Genauigkeitsschwelle ε muss dem Algorithmus vorgegeben werden.

Anhang B.2 enthält einen Phillips-Twomey-Algorithmus, der auf der vorgestellten Schätzung der Konzentration und des Glättungsparameters beruht.

2.3.3 Weitere Methoden

Babick [104] schlägt zwei weitere Methoden zur Ermittlung von Größenverteilungen und Konzentrationen vor. In einer Darstellung wird dabei die meist parallel gemessene Schallgeschwindigkeit einbezogen, um unter Verwendung eines analytischen Modells für Dämpfung und Schallgeschwindigkeit Parameter der Verteilungen sowie die Konzentration zu ermitteln. Dies erhöht zum einen den Informationsgehalt, sofern die Schallgeschwindigkeit signifikant vom dispersen System beeinflusst wird, d. h. partikelgrößen- und konzentrationsabhängig ist. Die zu minimierende Zielfunktion enthält neben der Fehlerquadratsumme zwischen berechnetem und gemessenen Dämpfungsspektren auch die Fehlerquadratsumme der Schallgeschwindigkeit. Ein Wichtungsfaktor sorgt für die gleichberechtigte Berücksichtigung beider Anteile in der Zielfunktion. Dieser Faktor kann vom Anwender so gewählt werden, dass die Minimierung der Zielfunktion gleichermaßen auf der Basis von Schalldämpfung und Schallgeschwindigkeit geschieht, und kann auf Erfahrungswerten beruhen. Für ein Beispiel kolloidaler Emulsionen niedriger Konzentrationen liefert die Methode allerdings Ergebnisse, die nicht plausibel sind. Babick legt dar, dass die Anwendbarkeit der Methode an den Typ des dispersen Systems sowie das akustische Regime (definiert über die Wellenzahl) gekoppelt ist. Aufgrund der Verwendung eines analytischen Modells ist allerdings auch die Kenntnis einer großen Zahl von Stoffparametern erforderlich. Mit der Methode wird in jedem Fall das Optimierungsverfahren erweitert, unabhängig davon, welche Methode zur Bestimmung einer Größenverteilung verwendet wird.

Babick nutzt eine weitere Methode zur Bestimmung von Größenverteilungen, mit der vor allem Größeninformationen bei geringen Kenntnissen der Stoffparameter ermittelt werden können. Diese Strategie basiert auf der Bildung eines empirischen Modells, das auf den Hauptkomponenten des Spektrums aufgebaut ist. Die Hauptkomponenten werden durch Dekomposition des gemessenen Spektrums in einen Satz orthogonaler Basis-Spektren gefunden. Zumindest die mittlere Tropfengröße eines Emulgierprozesses kann mit dieser Methode sicher bestimmt werden, ohne dass die Kenntnis der Stoffdaten erforderlich ist. Allerdings wird bei dieser Strategie ein Satz genauer Trainingsdaten benötigt. Die Anwendbarkeit bleibt auf ein bestimmtes Produkt oder einen Prozess beschränkt. Beide Methoden werden jedoch als robust bezeichnet und ermöglichen eine prozessnahe Charakterisierung, da Stoffdaten nur begrenzt erforderlich sind.

Riebel [31] propagiert einen modifizierten Schätzalgorithmus, d. h. eine Kombination des Algorithmus mit einem Relaxationsverfahren, und erwähnt, dass die resultierenden Lösungen genauer als die lineare Glättung (Phillips-Twomey-Algorithmus) ist.

Spelt et. al. [105] nutzt eine Tikhonov-Regularisierung im Zusammenhang mit der numerischen Lösung der ECAH-Theorie, um die Partikelgrößenverteilung für nahezu monodisperse Polystyrolpartikel und Glaspartikel im Übergangsregime ($ka \approx 1$) zu glätten. Lösungen werden für mehrere Messprobleme bestimmt. Allerdings erwähnen die Autoren auch, dass die Ergebnisse sehr stark vom Frequenzbereich, den Materialeigenschaften und der Art der Verteilung (monomodal und bimodal) abhängig sind. Dies wird ursächlich nicht mit dem Lösungsalgorithmus verknüpft, sondern mit dem komplexen Resonanzverhalten im Übergangsbereich. Spelt et. al. folgern, dass die Anwendung der Methode in der on-line-Bestimmung von Größenverteilungen limitiert sein wird, sofern keine zusätzliche Information zur Verteilung vorliegt.

Wenn diese Aussage zutrifft, dann sind vor allem Lösungsalgorithmen, die eine möglichst geringe Anzahl an Informationen aus dem Spektrum extrahiert (z. B. mittlere Partikelgröße, Verteilungsbreite) und gleichzeitig eine hohe Zahl an Annahmen über die Verteilung festlegt, zur Anwendung geeignet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit vor allem die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung (vgl. Abschnitt 2.3.1) favorisiert, denn hier werden maximal drei Parameter einer festgelegten Funktion bestimmt.

2.4 Anwendungen und experimentelle Untersuchungen zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdisperser Systeme

2.4.1 Suspensionen grobdisperser homogener Partikel

Zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit liegt eine Reihe von Veröffentlichungen zu erfolgreichen Anwendungen der Ultraschalldämpfungsspektroskopie vor. In diesem Abschnitt werden einige neuere Ergebnisse zur gemeinsamen Anwendung von Theorie und Praxis der Ultraschalldämpfungsspektroskopie zusammengefasst.

Untersuchungen dieser Art wurden wiederholt durchgeführt und sind an den Stand der verfügbaren Messtechnik gekoppelt. Riebel [31] zeigt die Ähnlichkeit der Dämpfungsspektren zwischen Modellrechnung und Messung mit einem Laboraufbau. In der Arbeit wird ausgeführt, dass diese Ähnlichkeit zwar für Kugeln vorliegt, für aspherische Partikel allerdings nicht gegeben ist. Es werden Algorithmen zur Partikelgrößenberechnung und Erfahrungen bei der Anwendung für Glaspartikel und Polyamidfasern angegeben. Der Fokus liegt dabei auf der Etablierung der Grundlagen. Messungen werden mit einem Laboreigenbau durchgeführt. Theoretische Untersuchungen stehen im Mittelpunkt. Kräuter [39] knüpft an die Arbeiten von Riebel an und stellt u. a. ein Modell zur Berücksichtigung der Konzentration vor. Ferner beschäftigt sich die Arbeit mit der Schallgeschwindigkeitsmessung zur Partikelgrößenanalyse und verwendet das Modell, welches auf Faran zurückgeführt wird. Die Firma Sympatec hat basierend auf den Arbeiten von Riebel und Kräuter Geräte für Prozess und Labor entwickelt. Es werden mehrere Anwendungen demonstriert, bei denen die Partikelgröße aus gemessenen Dämpfungsspektren ermittelt wurden. Allerdings sind die Werte stets aus einer Kalibrier-

messung errechnet. Begründet wird diese Vorgehensweise mit der starken Abweichung zwischen Modell und Messung besonders für nicht kugelförmige Partikel [40].

Mobley et. al. und Hall et. al. [54, 61] zeigen die Ähnlichkeit der Dämpfungsspektren aus Modellrechnung und Messung für sphärischen Polystyrolpartikel in geringen Konzentrationen mit einem Laboraufbau auch für den polydispersen Fall. Es findet keine Größenberechnung statt. Spelt et. al. [105, 106] hingegen veröffentlicht Ergebnisse mit einem Laboraufbau, die für nahezu monodisperse Glas- und Polystyrolpartikel im Übergangsbereich ($ka \approx 1$) durchgeführt wurden. Größenverteilungen werden mit einem Regularisierungsverfahren bestimmt und deren Abhängigkeit von Einflussgrößen und Frequenzbereich untersucht. Spelt et. al. vermuten, dass die Anwendung der Ultraschalldämpfungsspektroskopie im Übergangsbereich aufgrund der komplizierten Resonanzphänomene problematisch ist.

Mougin et. al. [24] publizieren Ergebnisse aus einem Kristallisationsprozess, die mit einem von Malvern [107] entwickelten Ultraschallspektrometer bestimmt wurden. Größenverteilungen werden unter Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung bestimmt. Das von Malvern entwickelte Gerät ist inzwischen nicht mehr am Markt erhältlich.

Cents [92] untersucht mehrphasige Systeme (gasförmig-gasförmig-flüssig und gasförmig-flüssig-fest) unter Auswertung der Ultraschalldämpfungsspektren und Schallgeschwindigkeiten mithilfe des für Emulsionen bzw. Gasblasen vereinfachten Streuungsmodells ([57, 108]), sowie mit der Mehrfachstreuungstheorie nach Waterman und Truell. Zur Bestimmung von Größenverteilungen werden die Parameter der logarithmischen Normalverteilung bestimmt, indem Dämpfung und Schallgeschwindigkeit in die Zielwertsuche einfließen. Größenverteilungen werden mit Laserbeugungsspektrometer-Ergebnissen verglichen und weisen kleinere Größen als die mit dem Laserbeugungsspektrometer bestimmten Werte auf. Für alle Messungen wurde ein eigens entwickelter Transducer-Aufbau verwendet. Auch Messdatenauswertung und -verarbeitung sind Eigenentwicklungen.

Mehrphasige Systeme (gasförmig-flüssig und gasförmig-flüssig-fest) werden auch von Shukla und Prakash [109] mit einem eigenen Aufbau untersucht. Glaspartikel im Übergangsbereich werden bezüglich ihrer mittleren Größe und Konzentration durch Auswertung der Schallgeschwindigkeit untersucht. Es wird das Modell der elastischen Streuung zur Berechnung von Schallgeschwindigkeitswerten herangezogen.

Sämtliche mit Laboraufbauten dargestellten Ergebnisse können allerdings nicht direkt verglichen werden, da jeweils unterschiedliche Anordnungen zur Bestimmung der Messwerte verwendet wurden, und diese sich teilweise stark unterscheiden. Es liegen keine Ergebnisse mit mehreren Stoffsystemen vor, die sich aufgrund der Verwendung des selben Messaufbaus vergleichen lassen. Auch vergleichbare Ergebnisse mit Stoffen aus einem Prozess liegen bislang nicht vor.

2.4.2 Emulsionen mit grobdispersen Tropfen

Wie bereits dargestellt, untersucht Cents [92] mehrphasige Systeme. Im Falle von Emulsionen werden nur Rechenergebnisse für ein Beispiel (Hexadekan in Wasser) dargestellt. Es werden jedoch Ergebnisse für das System Luft-Wasser präsentiert, die ähnlich wie Tropfen in Emulsionen keine Scherwellen übertragen. Für Gasblasen musste die Volumenkonzentration der Blasen bei der Bestimmung von Größenverteilungen vorgegeben werden, anderenfalls wurde nur für monodisperse Größenverteilungen ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt. Dies deutet darauf hin, dass der Informationsgehalt der bestimmten Dämpfungsspektren nicht in allen Fällen ausreichend groß ist, um die Parameter der dispersen Phase zu bestimmen. Geers [40] erwähnt Messungen in Emulsionen mit einem Gerät der Firma Sympatec in einem Vortrag. Publierte Daten fehlen jedoch in der zugehörigen Veröffentlichung.

Die Modellrechnung von Feuillade [58] legt die Vermutung nahe, dass das Modell nach Faran [48] sowie der Ansatz nach Anderson [57] für Emulsionen vergleichbare Rechenergebnisse liefern. Studien zur gemeinsamen Untersuchung von Modellrechnung und Messung auch mit einem prozessnahen Gerät sind zum

Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht bekannt.

2.4.3 Suspensionen grober poröser Partikel

Riebel veröffentlichte für eine Reihe poröser Strukturen gemessene Dämpfungsspektren und eine Interpretation für die auftretenden Phänomene [41]. Ergebnisse wurden dabei mit einem Laboraufbau bestimmt. Eine von Riebel untersuchte Struktur sind Aggregate, deren nanoskalige Primärpartikel durch sehr rigide Feststoffbrücken verbunden sind. In diesem Fall treten Dämpfungsspektren auf, die sich von den Dämpfungsspektren der Primärpartikel unterscheiden.

Ein weiterer durch Riebel untersuchter Fall sind Agglomerate mit leicht verformbaren bzw. flexiblen Bindungen zwischen den nanoskaligen Primärpartikeln. Hier wurden Dämpfungsspektren gemessen, die denen eines Tropfens der Suspension entsprechen, der mit den Primärpartikeln gefüllt ist, d. h. es wird prinzipiell das Dämpfungsverhalten der Primärpartikel bestimmt. Für Ergebnisse mit Aggregaten aus sehr groben Primärpartikeln (Partikelgröße größer als die Wellenlänge) mit rigiden Feststoffbrücken wurde ein Dämpfungsspektrum bestimmt, das denen massiver homogener Partikel mit dem Durchmesser des Aggregats entspricht. d. h., in diesem Fall ist die poröse Struktur zu vernachlässigen.

Riebel folgert, dass bei der Partikelgrößenbestimmung deformierbarer Agglomerate Durchmesser bestimmt werden, die ähnlich, jedoch nicht identisch mit der Primärpartikelgröße sind. Gleichzeitig werden Feststoffkonzentrationen bestimmt, die von der Primärpartikelkonzentration abweichen.

Abweichungen der Messungen zur Modellierung in Form homogener Partikel oder als Primärpartikelensemble müssen jedoch nur in Kauf genommen werden, wenn keine Untersuchungen zur Erfassung der Dämpfungswirkung poröser Strukturen mit einem Modell durchgeführt werden. Zu den Einflüssen dieser porösen Struktur auf die Dämpfungswirkung existieren keine gemeinsamen experimentellen und theoretischen Untersuchungen.

Hinze protokolliert die Dämpfungsspektren für Suspensionen nanoskaliger Partikel in unterschiedlichen Dispergierzuständen mit einem Laborultraschallspektrometer DT 1200 [28]. Es werden Unterschiede in Abhängigkeit von der eingebrachten Dispergierenergie festgestellt. Weiterhin werden Überlegungen zur Einteilung der porösen Strukturen dargestellt und ein gegenüber der Auswertesoftware im Spektrometer empirisch modifiziertes Modell präsentiert.

Im Rahmen der Ozeanografie sind viele Veröffentlichungen zur Betrachtung der Ultraschallausbreitung in porösen Strukturen bekannt. Biot [62, 63], Berryman [64] und Stoll [1] beschreiben Ergebnisse aus der Meeresedimentforschung sowie Gesteinsuntersuchung, die mit dem Modell der poroelastischen Streuung nach Biot gute Übereinstimmung von Messungen in größeren porösen Strukturen (Gesteine) bzw. der Betrachtung als Suspensionen feiner Partikel mit geringen Feststoffbindungen (Sedimenten) liefern. Es werden jedoch keine Ergebnisse für poröse Aggregate feiner Primärpartikel angegeben. Hasheminejad [84, 85] liefert in diesem Zusammenhang ausschließlich Modellrechnungen für poröse Aggregate.

Es wird das Fehlen einer Studie deutlich, die sowohl Modellrechnung als auch experimentelle Untersuchungen zur Dämpfungswirkung poröser Aggregate beinhaltet, deutlich. Stoffsysteme dieser Art sind praktisch relevant, denn nur selten liegen diese durch die starken Bindungskräfte in gut dispergiertem Zustand vor. Auch Trocknungsaggregate werden häufig in technisch relevanten Prozessen beobachtet [35].

2.5 Zusammenfassung des Forschungsbedarfs

Mit dem Modell nach Faran, der Theorie nach Anderson und dem Modell der poroelastischen Streuung existieren Modelle zur Beschreibung von Schallausbreitung im Übergangsbereich. Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt, besteht Bedarf für eine fundierte experimentelle Studie zur Eignung der Modelle der elastischen und poroelastischen Streuung zur Charakterisierung grobdisperser Partikelsysteme. Dies umfasst

die Anwendung in unterschiedlichen Dispersionen, d. h. sowohl für die Größenbestimmung in Suspensionen als auch Emulsionen.

Studien zur gemeinsamen Untersuchung von Modellrechnung und Messung mit dem Ziel der Größenbestimmung für mehrere Dispersionen homogener Partikel mit unterschiedlichen Eigenschaften sind zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht bekannt. Hier kann mit Messungen praktisch relevanter Stoffsysteme und Modellrechnungen nachgewiesen werden, welches Modell unter welchen Bedingungen zur Größenbestimmung geeignet ist.

Eine solche Studie sollte auf Messergebnissen beruhen, die reproduzierbar sind. Ergebnisse mit mehreren Stoffsystemen, die sich aufgrund der Verwendung des selben Messaufbaus vergleichen lassen, liegen bislang nicht vor. Seitdem jedoch Ultraschallspektrometer für die Anwendung im Prozess kommerziell erhältlich sind, besteht Bedarf für eine Studie mit guter Vergleichbarkeit.

Auch eine Anwendung des Modells der Streuung an porösen kugelförmigen Partikeln im Zusammenhang mit Messergebnissen ist bislang auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik nicht bekannt. Es existieren allenfalls numerische Untersuchungen zu den Dämpfungsspektren bzw. Form-Funktionen in Suspensionen poröser Partikel, sowie eine experimentelle Bestätigung der Wellenausbreitung in porösen Medien. Es wird das Fehlen einer systematischen Studie mit Dispersionen definierter poröser Partikel deutlich, die diese Ergebnisse zusammenführt. Eine solche Studie sollte sowohl Modellrechnungen als auch experimentelle Untersuchungen zur Dämpfungswirkung der Aggregate beinhalten.

Jede Anwendung der relevanten Modelle ist an die Charakterisierung der Eigenschaften der Modelle gebunden, um Einfluss- und Fehlerquellen zu identifizieren. Dies betrifft insbesondere den Einfluss von Stoffeigenschaften. Aber auch die Gültigkeit der Modelle, die beispielsweise in anderen Wellenzahlbereichen zur Berücksichtigung der Konzentration herangezogen werden, ist im Rahmen einer Untersuchung zur Dämpfung im Bereich grobdisperser Systeme von Bedeutung. Zu diesem Punkt sind Untersuchungen auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik nicht bekannt.

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Modellanwendung muss die Bestimmung von Größenparametern aus gemessenen Dämpfungsspektren durchgeführt werden. Hier sind in der Vergangenheit unterschiedliche Verfahren propagiert worden. Aus Sicht der Anwendung ist eine Darstellung der Eigenschaften der bestimmten Größenverteilungen, die Positionierung der Ergebnisse zu anderen Partikelgrößenmessmethoden sowie der Grenzen der Größenbestimmung interessant.

3 Numerische Untersuchungen zur Ultraschalldämpfung in grobdispersen Systemen

Numerische Untersuchungen können helfen, die Eigenschaften eines Modells bzw. seiner Anwendung zu diskutieren. Damit lassen sich noch vor dem praktischen Einsatz eines Modells im Zusammenhang mit Messungen Aussagen zu Problemen und Einflussgrößen tätigen. Numerische Untersuchungen können auch dabei helfen, die Anwendungsgrenzen eines Modells (und damit der Messmethode) zu definieren.

Für eine Anwendung der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Modelle der Ultraschalldämpfung ist in diesem Zusammenhang die Sensitivität gegenüber Einflussgrößen relevant. Aussagen zur Sensitivität sind insbesondere für praktische Anwendungen des Modells notwendig, denn eine Sensitivitätsanalyse kann Parameter identifizieren, deren Wert von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Anwendung ist. Auf diesem Weg können auch Parameter identifiziert werden, deren Wert nicht zwangsläufig bekannt sein muss. Dies liefert Ansatzpunkte für eine Vereinfachung der Modelle. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel das Modell der elastischen Streuung nach Faran und das Modell der Streuung an inhomogenen Partikel in Bezug auf die Sensitivität gegenüber den verwendeten Stoffparametern untersucht.

Gemessene Dämpfungsspektren werden durch die Partikelgröße (die primär interessierende Auswertegröße), aber auch durch die Partikelvolumengröße bestimmt. Ist die Konzentration in praktischen Anwendungen Schwankungen unterworfen, kann dies zu Fehlbestimmungen der Partikelgröße führen, wenn der Konzentrationseinfluss nicht bei der Auswertung kompensiert wird. In diesem Kapitel wird daher rechnerisch untersucht, wie stark sich die Abweichung der Konzentration von einem vorgegebenen Wert auf die Auswertung der Partikelgröße im Bereich grober Dispersionen auswirkt.

Das Kapitel enthält ebenfalls eine Untersuchung der Anwendungsgrenzen des Modells der Mehrfachstreuung, denn dieses Modell ist eine Möglichkeit zur Größenbestimmung in höher konzentrierten Dispersionen. Allerdings werden in diesem Modell Annahmen zur Vernachlässigung von Schallfeldeigenschaften getroffen. Werden diese Annahmen verletzt, ist das Modell nicht uneingeschränkt anwendbar. Dieser Umstand muss bei der Durchführung von Berechnungen mit dem Modell der Mehrfachstreuungstheorie berücksichtigt werden.

3.1 Sensitivität gegenüber Einflussgrößen im Modell der elastischen Streuung

Zu dem Problemkreis der Sensitivität gegenüber Stoffparametern bei der Ultraschalldämpfungsspektroskopie existieren wenige Veröffentlichungen. Mougine et. al. [25] führt eine einfache Sensitivitätsanalyse für das ECAH-Modells im Zusammenhang mit der Beobachtung eines Kristallisationsprozesses durch. In der Arbeit wurde gezeigt, dass thermische Einflussgrößen bei der Kristallisation eine sehr geringe Rolle spielen. Eine detaillierte Sensitivitätsanalyse des Universellen Phasenkopplungsmodells für den Fall von Emulsionen wird von Babick [11] durchgeführt. Für diesen Fall besitzen die Dichten der beteiligten Phasen, die spezifische Wärmekapazität der Emulsionstropfen sowie ihr isobarer Expansionskoeffizient den größten Einfluss. Ermittelt wurden diese Ergebnisse sowohl aus der Berechnung der Veränderung der Partikelgrößenverteilung

lung (insbes. der mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$) bei Änderung jeweils eines Stoffparameters um 5 %, als auch aus einer Abschätzung der Fehlerfortpflanzung. Für das Modell der elastischen Streuung nach Faran bzw. den Übergangsbereich der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist eine solche Untersuchung bislang unbekannt.

Das gewählte Vorgehen folgt der von Babick [11] für das Universelle Phasenkopplungsmodell entwickelten Methode. Diese umfasst die Berechnung der Änderung des Dämpfungsspektrums bzw. der Partikelgrößenverteilung bei Änderung der Stoffwerte. Die Berechnung für das Modell der elastischen Streuung nach Faran wird mithilfe eines praktisch relevanten Stoffsystems mit Größenverteilungen, wie sie ebenfalls in der Praxis auftreten, durchgeführt.

3.1.1 Dämpfungsspektren

Unter Vorgabe einer Partikelgrößenverteilung für eine Glaspartikelsuspension mit einer Konzentration von 1 Vol.-% und den Stoffwerten der beteiligten Phasen wurden Dämpfungsspektren im Übergangsbereich mithilfe der polydispersen Formulierung des Modells der elastischen Streuung nach Faran (Gleichung 2.52) berechnet. Die verwendete Größenverteilung entspricht der in Abbildung 4.2 a) auf Seite 73 dargestellten Verteilung (Glaspartikel-Siebfraktion 40 - 50 μm). Anschließend wurden die Stoffwerte (ρ_P , $c_{P,L}$, $c_{P,T}$, ρ_F , c_F) einzeln auf jeweils den doppelten bzw. den halben Wert verändert, und erneut Dämpfungsspektren berechnet. Die Ausgangswerte der Stoffdaten sind in Tabellen A.1 und A.3 zusammengefasst.

Die resultierenden Dämpfungsspektren in einem Bereich von 3 - 100 MHz sind in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedlichen Stoffwerte unterschiedlich stark Einfluss auf das Dämpfungsspektrum nehmen. Auch die Art des Einflusses ist unterschiedlich. Die größte Änderung des Dämpfungsspektrums wird durch die Schallgeschwindigkeit im Fluid c_F hervorgerufen. Kleinere Werte verschieben das Maximum des Dämpfungsspektrums zu kleineren Frequenzen. Gleichzeitig wird der Absolutwert des ersten Maximums größer. Die Dichte des Fluids ρ_F bewirkt einen ähnlichen Effekt. Neben einem höheren Absolutwert hat eine höhere Dichte zur Folge, dass die Zahl der Maxima und Minima größer wird. Die Abfolge von Maxima und Minima werden auch durch die Partikeldichte ρ_P und die Geschwindigkeit der Scherwelle im Partikel $c_{P,T}$ hervorgerufen (jeweils bei Erhöhung des Stoffwerts). Die Effekte sind jedoch geringer als der Einfluss der Fluid-Eigenschaften. Nahezu unverändert bleibt das Dämpfungsspektrum bei Veränderung der Geschwindigkeit der Kompressionswelle im Partikel $c_{P,L}$. Tabelle 3.1 fasst die Änderung der Dämpfungsspektren durch die Stoffeigenschaften zusammen.

Die von anderen Autoren beobachtete Abweichung eines gemessenen Dämpfungsspektrums von der Modellrechnung im Bereich großer Frequenzen (bzw. Wellenzahlen) [99] kann jedoch nicht eindeutig durch einen der vorgestellten Parameter korrigiert werden. Allenfalls die Dichte des Partikels ρ_P und die Geschwindigkeit der Scherwelle $c_{P,T}$ im Partikel besitzen einen Einfluss auf diesen Effekt.

Tabelle 3.1: Änderung der Eigenschaften von Dämpfungsspektren durch Einflussgrößen für Partikelsysteme mit streuendem Charakter.

Veränderung von	durch
Lage des Maximums	c_F , ρ_F
Höhe des Maximums	ρ_P , $c_{P,T}$, c_F , ρ_F
Zahl des Maxima/Minima	$c_{P,T}$, ρ_F , ρ_P

3.1.2 Parameter der Größenverteilung

Für die Anwendung jeder Partikelgrößenmessmethode ist es zweckmäßig, die Wirkung von Einflussgrößen auf die Größenverteilung und die Konzentration zu ermitteln. Eine Sensitivitätsanalyse von Modellen mit

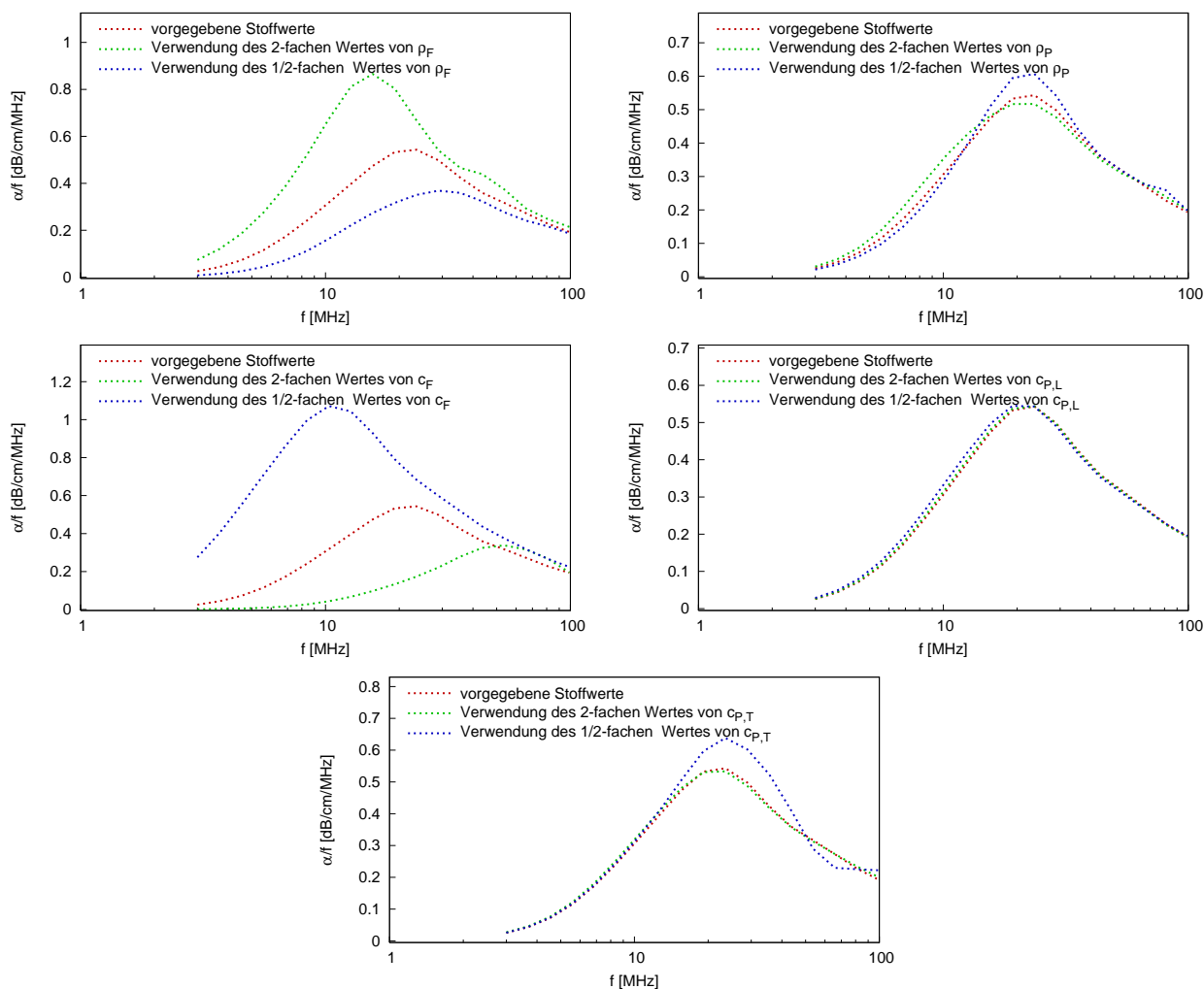


Abbildung 3.1: Änderung des Dämpfungsspektrums einer Glaspartikelsuspension (Siebfraktion 40-50 μm , 1 Vol.-%) bei Änderung der Einflussgrößen (Stoffparameter).

Hinblick auf die Dispersitätsgrößen kann eine Fehlersuche und -korrektur unterstützen. Wenn gemessene Dämpfungsspektren nicht mit berechneten Werten übereinstimmen bzw. gemessene Größenverteilungen von den Ergebnissen, die mit anderen Methoden bestimmt wurden, abweichen kann eine Sensitivitätsanalyse die Fehlersuche unterstützen.

In Analogie zur Methode von Babick [11] wurde deshalb eine Studie des Einflusses der Stoffparameter durchgeführt. Dazu wurde mit einem gemessenen Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension (Siebfraktion 40-50 μm) die Abweichung der mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$, der Standardabweichung σ_{ln} sowie der Partikelvolumenkonzentration ϕ bei Änderung jeder Einflussgröße um jeweils 5 % bestimmt. Die Größen ($x_{50,3}$, σ_{ln} und ϕ) wurden als Parameter einer logarithmischen Normalverteilung bestimmt. Zunächst wurde eine Berechnung der logarithmischen Normalverteilung mit den vorgegebenen Stoffparametern (vgl. Tabellen A.1 und A.3) vorgenommen. Dabei wurde das in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Prinzip und der in Anhang B.1 dargestellt Levenberg-Marquardt-Algorithmus angewendet. Anschließend wurden die Berechnung der Größenverteilung wiederholt, nachdem jeweils eine Stoffeigenschaft um +5 % bzw. -5 % verändert wurden. Für die nachfolgend zusammengefassten Ergebnisse wurde die Abweichung der Größenparameter aufgrund der Änderung der Stoffeigenschaft zur Größenverteilung ohne Änderung der Eigenschaft zusammengefasst (Abb. 3.2 bis 3.4).

Die Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.1.1, dass insbesondere die

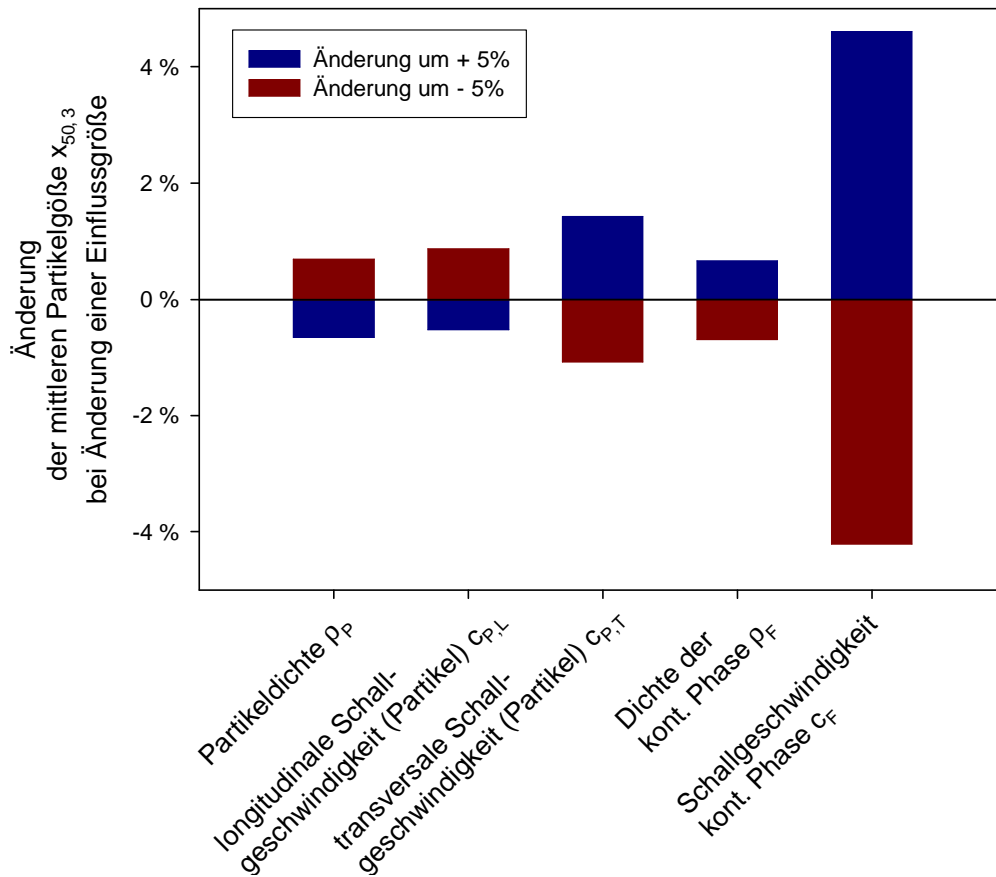


Abbildung 3.2: Änderung der berechneten mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$ einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

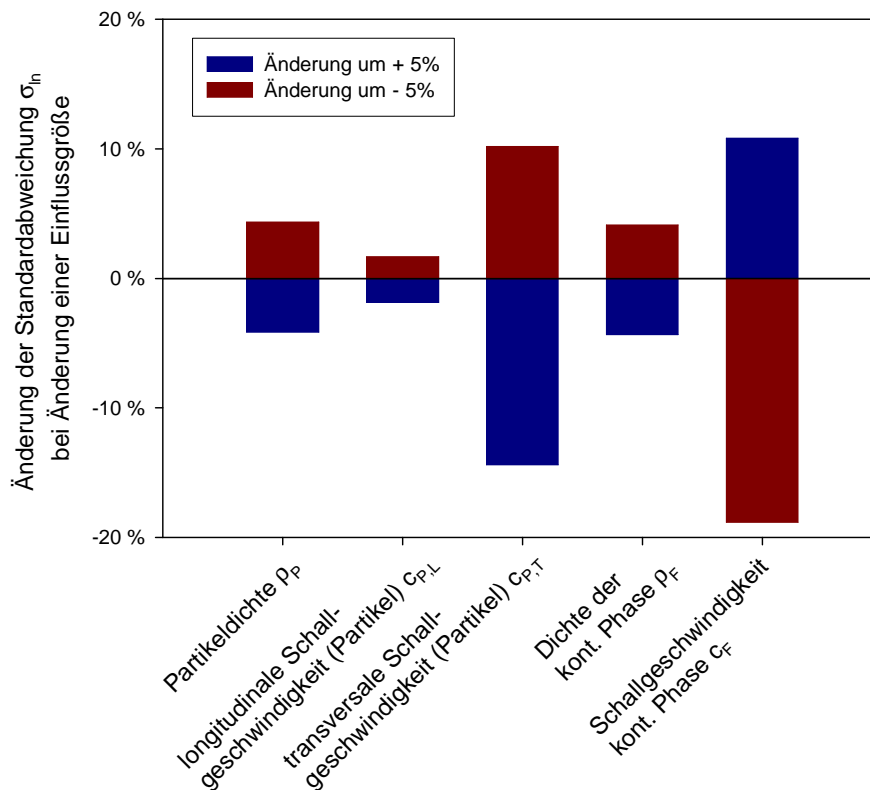


Abbildung 3.3: Änderung der berechneten Standardabweichung einer logarithmischen Normalverteilung (σ_{ln}) einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

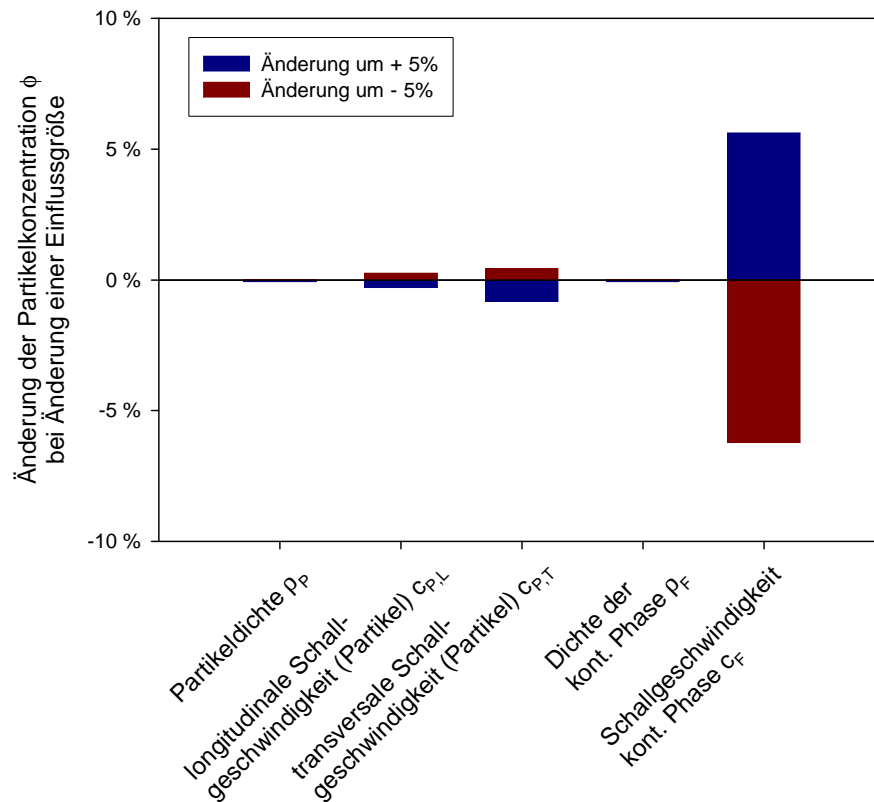


Abbildung 3.4: Änderung der berechneten Partikelvolumenkonzentration ϕ einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase zumindest für das gewählte Stoffsystem den größten Einfluss besitzt. Eine Änderung der mittleren Partikelgröße um bis 4.5 % wird durch Änderung dieser Größe hervorgerufen (vgl. Abb. 3.2), gleichzeitig bewirkt die Änderung dieses Parameters eine Änderung der Standardabweichung um bis zu 19 % (vgl. Abb. 3.3 auf der vorherigen Seite). Auch die aus der Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung bestimmte Partikelvolumenkonzentration ändert sich um bis zu 5 % ab, wenn die Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase c_F vom richtigen Wert abweicht. Von geringerer Bedeutung ist die Geschwindigkeit der Transversalwelle $c_{p,T}$, deren Änderung um 5 % eine Änderung der mittleren Partikelgröße um 1.7 %, der Standardabweichung um bis zu 15 % sowie der Konzentration ϕ um ca. 1 % bewirkt (Abb. 3.4).

Die beiden Geschwindigkeiten c_F und $c_{p,T}$ müssen demnach gut definiert sein, damit eine möglichst exakte Bestimmung der Dämpfung und der Partikelgrößenverteilung erfolgen kann.

3.2 Sensitivität gegenüber Einflussgrößen im Modell der poroelastischen Streuung

Das Modell der Dämpfung in Suspensionen mit porösen Aggregaten (Abschnitt 2.2.4, insbes. 2.2.4.3) besitzt eine vergleichsweise hohe Zahl von Einflussgrößen (vgl. Tabelle 2.2). Mit dieser hohen Zahl ist ein hoher Konfidenzbereich für das Ergebnis verbunden. Auch für dieses Modell ist es daher sinnvoll, die Wirkung dieser Größen auf Dämpfung und mittlere Partikelgröße abzuschätzen, damit Fehlerquellen bei der Anwendung bzw. Ansatzpunkte zur Vereinfachung des Modells identifiziert werden können. Die Vorgehensweise entspricht der im vorangegangenen Abschnitt 3.1 dargestellten Methode.

Zur Bestimmung der Sensitivität gegenüber den Materialeigenschaften der beteiligten Phasen werden die im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Titandioxid-Aggregate (vgl. Abschnitt 4.2.1.2 auf Sei-

te 70) und ihre Eigenschaften verwendet. Dies erleichtert die Übertragung der Ergebnisse auf andere Fälle, denn diese Partikel ähneln den in der Praxis untersuchten Stoffsystemen.

3.2.1 Dämpfungsspektren

Die Berechnung wurde mithilfe der Größenverteilung einer Titandioxid-Fraktion mit einem mittleren Durchmesser von $x_{50,3} = 40\mu\text{m}$ und einer Porengröße von $d_q = 200\text{ nm}$ durchgeführt. Die entsprechende Größenverteilung ist in Abbildung 4.4b) auf Seite 76 dargestellt. Die Berechnung der Dämpfung erfolgte mit dem Modell der poroelastischen Streuung (vgl. Abschnitt 2.2.4.3). Dabei wurde die polydisperse Form des Stoffsystems berücksichtigt, d. h. Gleichungen 2.147 und 2.166 sowie die polydisperse Form, Gleichung 2.52 wurden zur Berechnung verwendet.

Die Stoffdaten der Titandioxid-Aggregate sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Parameter der porösen Struktur bzw. der Kopplung zwischen Primärpartikeln und Fluid im Aggregat (vgl. Tabelle 2.2) wurden mit den in den Abschnitten 2.2.4 und 2.2.4.3 zusammengefassten Beziehungen ermittelt.

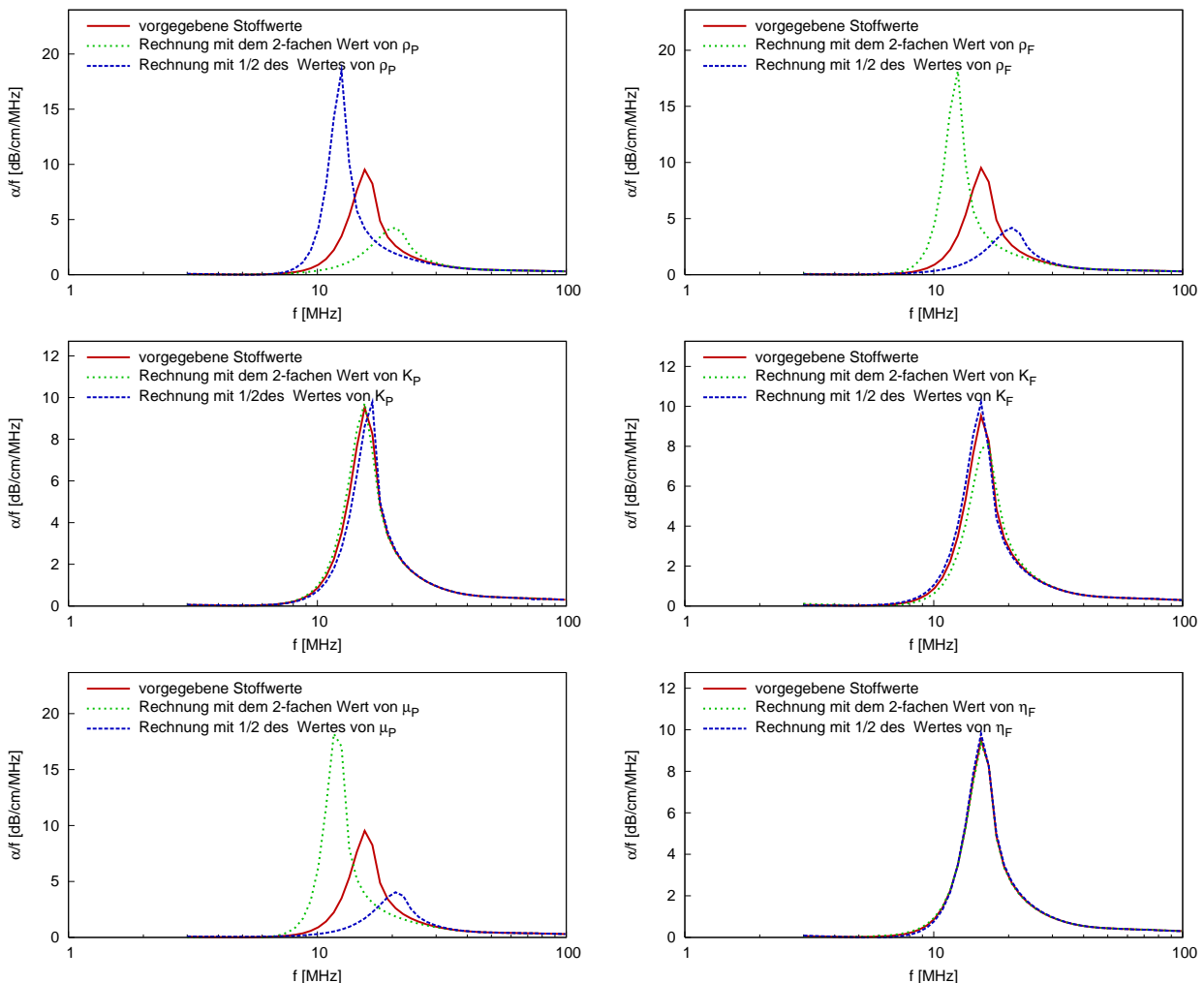


Abbildung 3.5: Änderung des Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40\mu\text{m}$, $d_q = 30\text{ nm}$, $\phi = 1\text{ Vol.-%}$) bei Änderung der Stoffdaten der Komponenten.

In den Darstellungen ist nur der berechnete Anteil der Dämpfung aufgrund poroelastischer Streuung an Aggregaten enthalten, d. h. intrinsische Absorption im homogenen Medium wird genauso vernachlässigt wie viskoinertiale Dämpfung des gesamten Aggregats. Unter Berücksichtigung dieser Annahme gelten die im Folgenden dargestellten Ergebnisse.

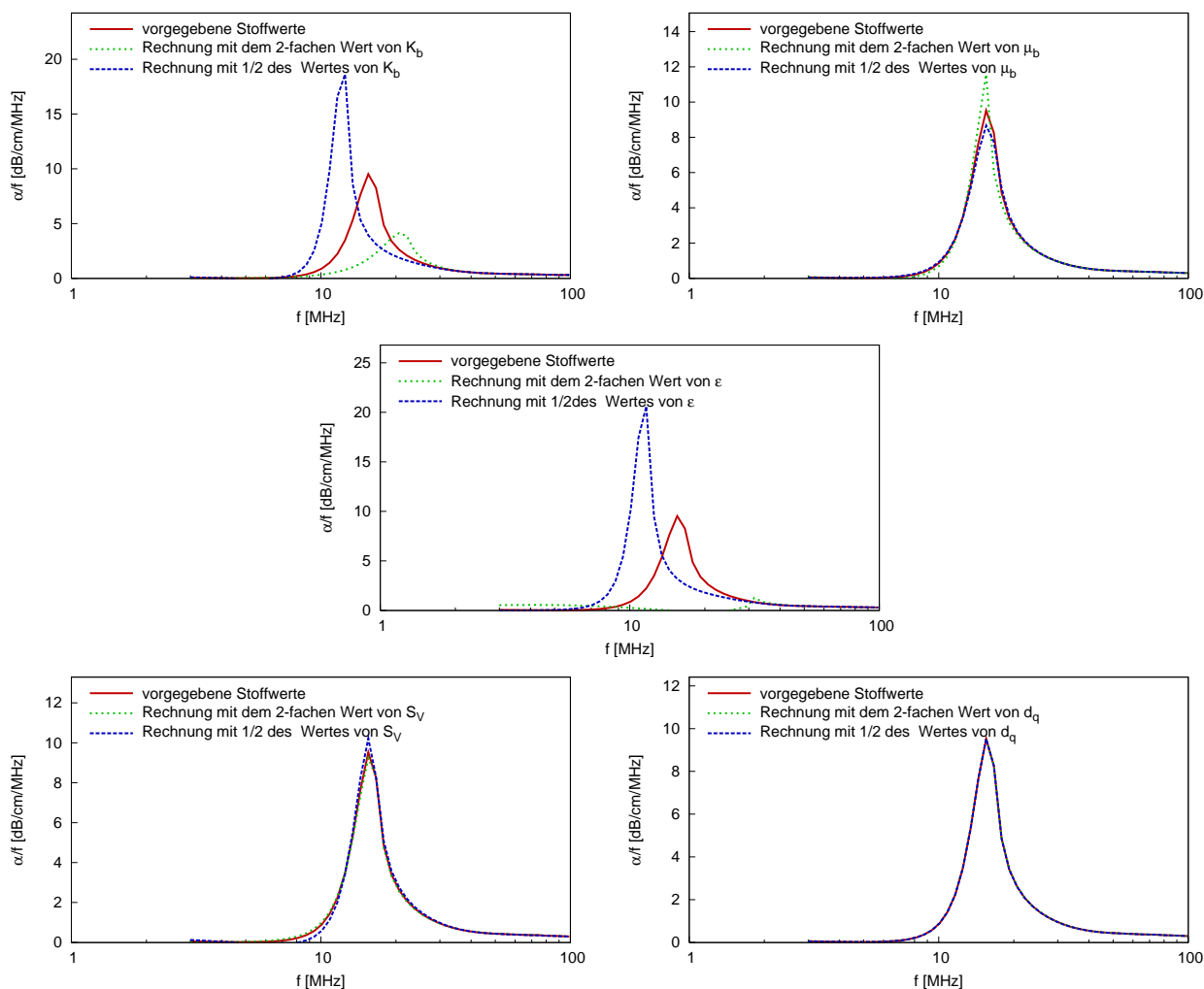


Abbildung 3.6: Änderung des Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40 \mu\text{m}$, $d_q = 200 \text{ nm}$, $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$) bei Änderung der Eigenschaften des porösen Gerüst.

Bei Änderung der Stoffparameter ändert sich meist sowohl Lage als auch Höhe des Maximums des Dämpfungsspektrums. Von den (meist gut definierten) Stoffdaten der Ausgangsmaterialien üben die Dichten der Primärpartikel und die Dichte des Porenfluids generell einen großen Einfluss aus (vgl. Abb. 3.5 auf der vorherigen Seite). Auch das Schermodul des Partikels ändert das Dämpfungsspektrum in hohem Maße. Dies ist vergleichbar mit dem Einfluss der Dichten im Modell der elastischen Streuung. Die Eigenschaften der Kompressionsmodule des Feststoffs und des Fluids besitzen hingegen nur geringen Einfluss auf die Dämpfung. Nahezu unabhängig ist das Modell von der Viskosität des Porenfluids.

Die Porosität besitzt den vergleichsweise größten Einfluss, denn eine Veränderung dieses Wertes bedingt die größte Änderung im Dämpfungsspektrum (Abb. 3.6 c)). Auch die elastischen Konstanten des porösen Gerüst K_b und μ_b besitzen einen starken Einfluss. Dies steht im Kontrast zum geringen Einfluss der Eigenschaften der Primärpartikel und deutet darauf hin, dass die Modellierung der Kopplung einen entscheidenden Einfluss auf die Berechnung der Schalldämpfung besitzt.

Interessant ist der Einfluss der spezifischen Oberfläche. Unterhalb eines bestimmten Wertes ist dieser stark, bei größeren Werten ($>10^8 \text{ 1/m}$) hingegen gering (vgl. Abbildung 3.7 (a) und (c)). Oberhalb von $S_V \approx 10^8 \text{ 1/m}$ wird die Dämpfung nur noch bei Änderung von S_V um mehrere Größenordnungen beeinflusst.

Ähnlich wirkt sich der Einfluss der Porengröße auf Dämpfungswerte aus: Für Werte mit $d_q > 1 \mu\text{m}$ werden sehr hohe Dämpfungswerte sowie starke Oszillationen der Dämpfungsspektren festgestellt. Für Werte \approx

1 μm werden die Änderungen geringer (vgl. Abb. 3.7 (b) und (d)). Unterhalb dieses Wertes zeigen die Dämpfungsspektren nur bei Änderung des Porendurchmessers um Größenordnungen eine Änderung (vgl. Abb. 3.7 (b) und (f)). Damit muss auf die Werte dieser Eigenschaften besonderer Wert gelegt werden, wenn ein Einfluss der Porenstruktur in Dämpfungsrechnungen berücksichtigt werden. Idealerweise sind die Werte für S_V und d_q z. B. durch Messungen gut definiert. Der nichtlineare Einfluss der Werte bei unterschiedlichen Größenordnungen deutet aber auch darauf hin, dass in Fällen geringer Porengröße bzw. hoher spezifischer Oberfläche der Einfluss der Porenstruktur gering ist. Dies kann bedeuten, dass ein solches Aggregat sich im Schallfeld ähnlich wie ein homogenes Partikel (ohne poröse Struktur) verhält. Diese Umstand wurde von Riebel in Messungen ähnlich beobachtet [41].

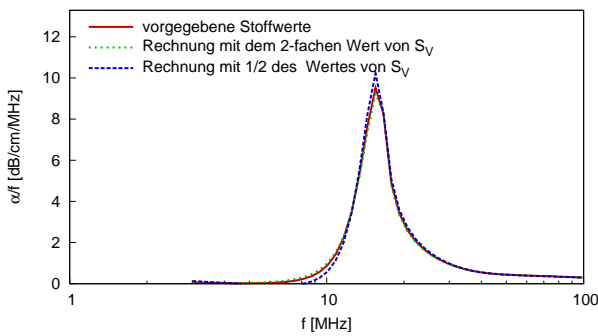
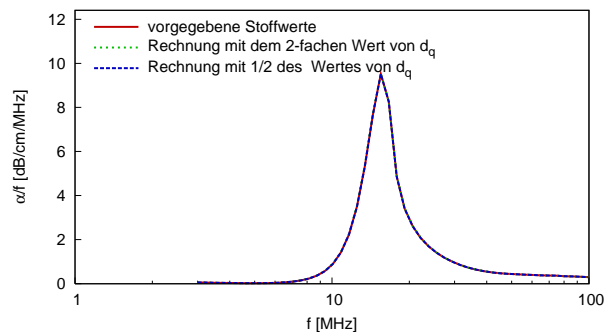
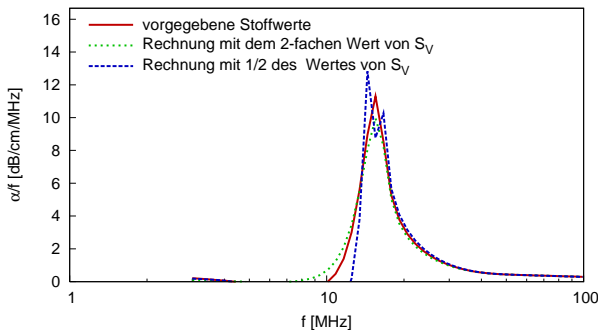
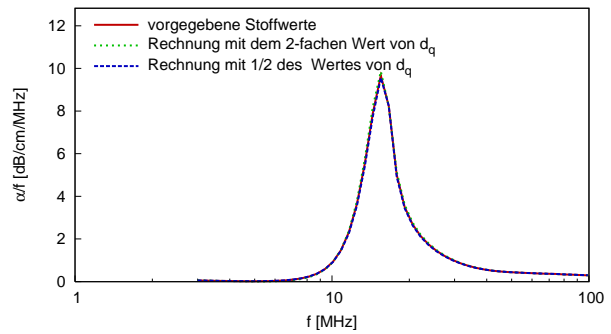
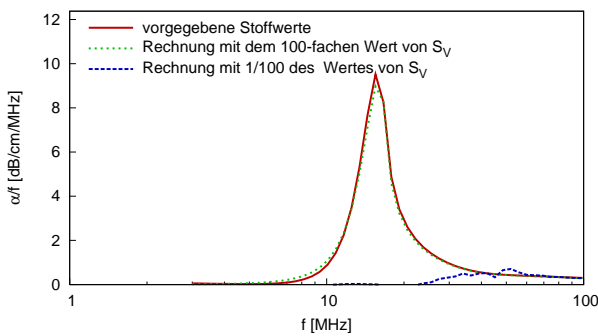
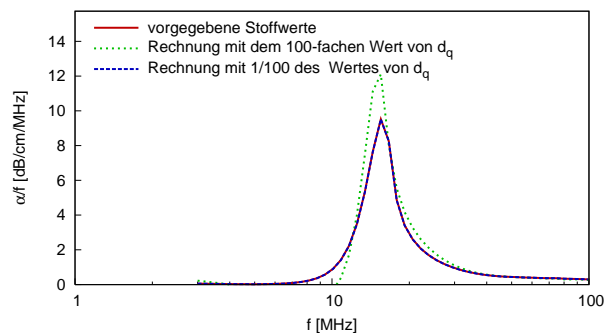
(a) Vorgabe: $S_V = 1 \cdot 10^8$ 1/m(b) Vorgabe: $d_q = 200$ nm(c) Vorgabe: $S_V = 3 \cdot 10^7$ 1/m(d) Vorgabe: $d_q = 1000$ nm(e) Vorgabe: $S_V = 1 \cdot 10^8$ 1/m(f) Vorgabe: $d_q = 200$ nm

Abbildung 3.7: Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40 \mu\text{m}$, $\phi = 1$ Vol.-%) für verschiedene Größenordnungen der spezifischen Oberfläche S_V ((a), (c) und (e)) und des Porendurchmessers d_q ((b), (d) und (f)).

3.2.2 Parameter der Größenverteilung

Für ein gemessenes Dämpfungsspektrum (poröse Titandioxid-Aggregate, 40 μm Aggregatgröße, 300 nm Porendurchmesser, vgl. Abb. 4.50 auf Seite 139) wurden die Parameter einer logarithmischen Normalverteilung (mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$, die Standardabweichung σ_{ln} und die Partikelvolumenkonzentration ϕ) unter Variation der Einflussgrößen bestimmt. Die mit den tabellierten Ausgangswerten (Tab. A.1 und A.3) ermittelten Werte wurden als Referenz betrachtet. Anschließend wurden die Einflussgrößen (Stoffparameter) um jeweils +5 % und -5 % verändert, und die Bestimmung der Parameter der logarithmischen Normalverteilung mit denselben Startwerten für die Parameterschätzung erneut vorgenommen. Die Abweichung der mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$, der Standardabweichung σ_{ln} und der Konzentration ϕ gegenüber den Referenzwerten wurde in Analogie zur Vorgehensweise für das Modell der elastischen Streuung für die Änderung jedes Stoffparameters bestimmt. Wie im vorangegangenen Abschnitt festgestellt, besitzt die Modellierung der Kopplung zwischen den Primärpartikeln über die Parameter K_b und μ_b für die Übertragung von Kompressions- und Scherwellen großen Einfluss. Für den Wert des Schermoduls des porösen Gerüsts μ_b wurde in allen Berechnungen 0 angenommen und damit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3.7.3 zu Abbildungen 4.52 und 4.53 Rechnung getragen.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in den Abbildungen 3.8 bis 3.10 auf der nächsten Seite bis 63 dargestellt. Die Rechnungen zeigen wiederum, dass die Geschwindigkeit der Schallwelle in der kontinuierlichen Phase einen großen Einfluss besitzt. Die mittlere Partikelgröße wird um bis zu 5 % abweichend bestimmt (vgl. Abb. 3.8). Auch die Partikelkonzentration weicht um bis zu 5 % ab, wenn c_F verändert wird (Abb. 3.10). Auf die Konzentration hat neben c_F auch das Kompressionsmodul K_b sowie die Porosität ε starken Einfluss. Die Werte c_F und ε besitzen ebenfalls Einfluss auf die Verteilungsbreite (Abb. 3.9), allerdings ist dieser mit Abweichungen unterhalb von 1 % gering.

Die Sensitivität gegenüber allen anderen Stoffgrößen ist aufgrund der geringen Unterschiede in den Werten für $x_{50,3}$, σ_{ln} und ϕ klein. Ihr Einfluss ist für die Bestimmung der mittleren Partikelgröße jedoch nicht absolut ausgeschlossen, wenn auch vernachlässigbar gering: Für ρ_P , ρ_F , K_F , η_F und ε liegt die Abweichung in der Größenordnung von $< 10^{-12}$ %. Für alle anderen Werte ist der Einfluss nicht darstellbar (0). Dieser Umstand ist allerdings auch der starken Dominanz des Schermoduls μ_b geschuldet, denn durch die Wahl dieses Parameters zu 0 wird der Wert anderer Parameter beliebig, wenn diese direkt oder in Form von Termen mit μ_b multipliziert werden.

Das Ergebnis zeigt, dass insbesondere die Schallgeschwindigkeit c_F der kontinuierlichen Phase von Bedeutung ist und für praktische Anwendungen gut definiert sein muss. Für eine Anwendung zur Ultraschallspektroskopie poröser Partikel ist ebenfalls von Vorteil, dass der Einfluss der Porosität in den Ergebnissen vorzufinden ist. Hier kann dieser anhand der Änderungen von σ_{ln} und ϕ beobachtet werden. Wie im vorangegangenen Abschnitt festgestellt, ist der Einfluss der spezifischen Oberfläche sowie des Porendurchmessers nur bei der Änderung um mehrere Größenordnungen relevant. Die hier dargestellten Ergebnisse unterstützen diese Aussage.

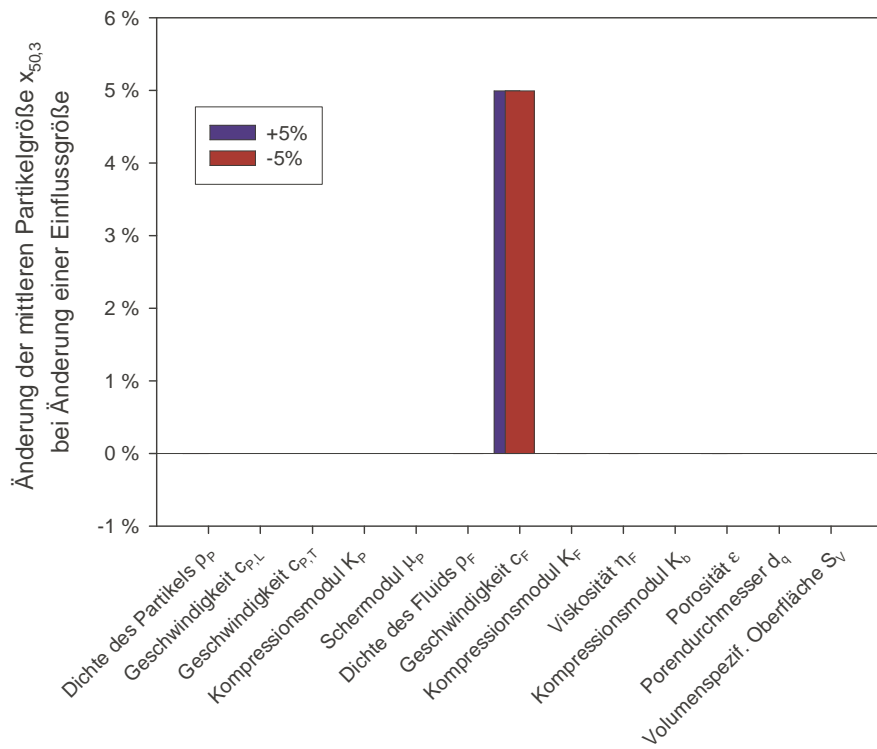


Abbildung 3.8: Änderung der berechneten mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$ einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

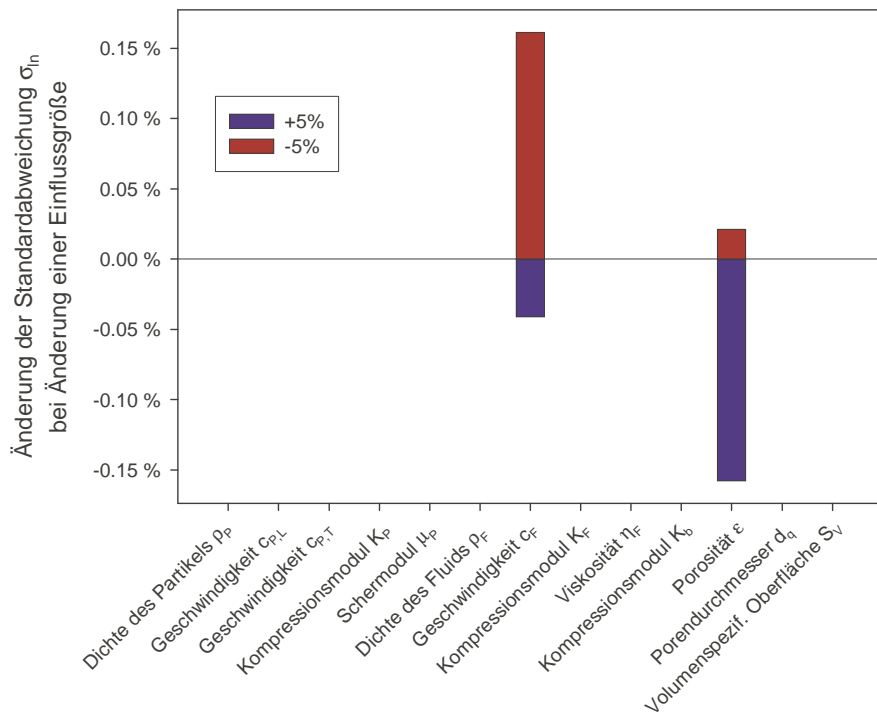


Abbildung 3.9: Änderung der berechneten Standardabweichung einer LNVT (σ_{ln}) einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

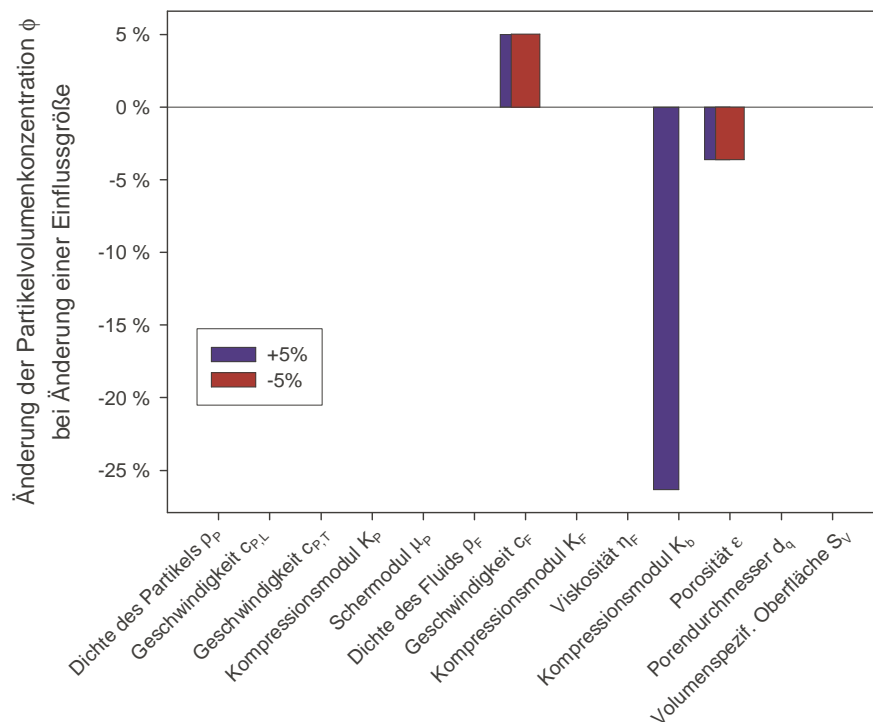


Abbildung 3.10: Änderung der berechneten Partikelvolumenkonzentration ϕ einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.

3.3 Sensitivität des Modells der elastischen Streuung gegenüber der Partikelkonzentration

Um den Einfluss einer Fehlbestimmung der Konzentration auf die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit dem Modell der elastischen Streuung einzuschätzen, wurde eine Rechnung mit diesem Modell und den in vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Inversionsverfahren durchgeführt. Ein Ergebnis dieser Art kann ebenso wie die Sensitivitätsanalyse für die Stoffeigenschaften dazu beitragen, Fehlerquellen einschätzen und eine (empirische) Modellkorrektur vornehmen zu können.

Mithilfe des Modells der elastischen Streuung (Glg. 2.206) wurde zunächst mit vorgegebenen Parametern einer logarithmischen Normalverteilung (LNVT, $x_{50,3}$, σ_{ln}) ein Dämpfungsspektrum für eine konstante Partikelvolumenkonzentration ($\phi = 10$ Vol.-%) einer Glaspartikel-Wasser-Suspension berechnet. Anschließend wurde die Konzentration auf 95 % bzw. 105 % des vorgegebenen Wertes geändert, und mit dieser Konzentration eine Parameterschätzung derjenigen logarithmischen Normalverteilung, welche das berechnete Dämpfungsspektrum im Sinne einer Optimierungsrechnung am besten erfüllt, vorgenommen. Tabellen A.1 und A.3 enthalten die relevanten Stoffwerte von disperser und kontinuierlicher Phase. Anschließend wurden die LNVT-Parameter der Hinrechnung mit denen der Parameterschätzung verglichen. Anhand der Abweichungen erfolgte eine Bewertung des Konzentrationseinflusses auf die Größenberechnung.

Der Vergleich der berechneten mit den vorgegebenen Parametern hat zur Folge, dass auch diejenigen Abweichungen, die aus dem verwendeten Inversionsalgorithmus resultieren, im Ergebnis enthalten sind. Dies bedeutet, dass nicht nur die durch das Modell bedingten Differenzen berücksichtigt werden. Die Ursache der Diskrepanzen ist damit nicht eindeutig zuzuordnen. Dies erscheint zunächst problematisch für die Bewertung der folgenden Ergebnisse, denn mit anderen Inversionsmethoden sind andere Ergebnisse zu erwarten. Allerdings handelt es sich bei dem beschriebenen Algorithmus um eine in der Praxis verbreitete Methode zur Größenbestimmung. Ähnliche Ergebnisse können deshalb auch in Anwendungen der Methode vorgefunden werden.

Tabelle 3.2: Parameter einer LNVT bei Hinrechnung mit vorgegebenen Parametern, und durch Inversion ermittelte Parameter bei Änderung der Konzentrationsvorgabe um -5 %. Berechnung für Glaspartikel in Wasser.

Vorgabe		Rückrechnung		Rest- streuung s^2 [dB/cm/M- Hz]	rel. Differenz	
mittlere Partikel- größe $x_{50,3}$ [μm]	Standard- ab- wei- chung σ_{ln}	mittlere Partikel- größe $x_{50,3}$ [μm]	Standard- ab- wei- chung σ_{ln}		$x_{50,3}$ [%]	σ_{ln} [%]
55	0.1	44.7	0.12	1.528	-18.7	+20
170	0.1	178.2	0.051	2.314	+4.8	-49
20	0.1	17.6	0.083	0.014	-12	+17
55	0.2	45.5	0.307	0.151	-17.2	+53.5
55	0.5	44.8	0.690	0.108	-18.5	+38

Zur Bestimmung der Parameter wurde wiederum der Levenberg-Marquardt-Algorithmus eingesetzt. Das Abbruchkriterium der Parameterschätzung, die maximale Änderung der normalisierten Fehlerquadratsumme - (χ^2 -Wert, [100, 101]) wurde hier wie in anderen Fällen zu $5 \cdot 10^{-4}$ gesetzt. Falls der χ^2 -Wert des Parameterschätzalgorithmus diesen Wert unterschritt, wurde der Algorithmus abgebrochen. Die im letzten Schritt bestimmten Parameter bilden die gesuchte Lösung. Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse wurden mit dem System Glas-Wasser und einer logarithmischen Normalverteilung q_3 der Partikelgröße gefunden.

Tabelle 3.3: Parameter einer LNVT bei Hinrechnung vorgegebenen Parametern, und durch Inversion ermittelte Parameter bei Änderung der Konzentrationsvorgabe um +5 %. Berechnung für Glaspartikel in Wasser.

Vorgabe		Rückrechnung		Reststreuung s^2 [dB/cm/M-Hz]	rel. Differenz	
mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$ [μm]	Standardabweichung σ_{In}	mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$ [μm]	Standardabweichung σ_{In}		$x_{50,3}$ [%]	σ_{In} [%]
55	0.1	45.6	0.135	0.741	-17.1	+35
170	0.1	171.4	0.061	2.302	+0.1	-39
20	0.1	19.3	0.040	0.029	-3.5	-60
55	0.2	44.8	0.476	0.477	-18.5	+138
55	0.5	41.7	0.927	0.288	-24.2	+85

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Änderung bzw. Fehlbestimmung der Konzentration um -5 % eine Fehlbestimmung der mittleren Partikelgröße um mindestens 4.8 % und maximal 18.7 % bewirkt (vgl. Tabelle 3.2). Gleichzeitig wird die Standardabweichung um mindestens 17 % und bis zu 49 % fehlerhaft bestimmt. Die Reststreuung lässt erkennen, dass für niedrige Partikelgrößen der Einfluss einer fehlerhaften Konzentration gute Anpassungen der vorgegebenen Dämpfungsspektren liefert. Für große Partikelgrößen liegen hingegen deutlich höhere Abweichungen der durch Parametersuche bestimmbareren Dämpfungsspektren vor. Für breitere Verteilungen wird der Fehler bei der Bestimmung der Verteilung aufgrund einer Konzentrationsfehlbestimmung groß.

Für eine Änderung bzw. Fehlbestimmung der Konzentration um +5 % sind vergleichbare Ergebnisse feststellbar (Tabelle 3.3). In diesem Fall weicht die durch Parameterschätzung bestimmte mittlere Partikelgröße um 0.1 % bis 24.2 % vom vorgegebenen Wert ab. Für kleine und große Partikelgrößen sind die Abweichungen gering, bei einer Größe von 55 μm sind die Abweichungen am größten. Für sehr große Partikel ist eine nur geringe Übereinstimmung zwischen dem vorgegebenen und dem durch die Parameterschätzung berechenbaren Dämpfungsspektrums erzielbar (vgl. Werte der Reststreuung in Tabelle 3.3). Die Breite der vorgegebenen Verteilung hat in den beobachteten Messergebnissen keinen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der mittleren Partikelgröße, eine geringfügig größere Abweichung besteht für sehr breite Verteilungen. Die Verteilungsbreite wird im Bereich von 35 % bis 138 % deutlich von der Vorgabe abweichend bestimmt. Am deutlichsten ist die Abweichung für sehr große Vorgabewerte der Verteilungsbreite.

Anhand der hohen Zahlen der Abweichung bleibt festzuhalten, dass die Fehlbestimmung der Konzentration bei einer Größenbestimmung nicht zu vernachlässigen ist. Besonders für Suspensionen grober Partikel oder für Suspensionen mit breiter Verteilung besitzt die Bestimmung eines korrekten Konzentrationswertes einen großen Einfluss auf die Richtigkeit der Anpassung. Ein Vergleich der Ergebnisse offenbart zudem, dass eine Änderung der Konzentration um bis zu 5 % einen höheren Einfluss als die Änderung der Stoffdaten um 5 % besitzt (vgl. Tabellen 3.2, 3.3 und Abbildung 3.2).

3.4 Anwendbarkeit des Modells der Mehrfachstreuung

In Abschnitt 2.2.5.1 wurde das Modell nach Waterman und Truell [2] vorgestellt. Dabei wurde kurz auf das Kriterium zur Gültigkeit der Modellannahmen eingegangen. Dieses Kriterium lautet (vgl. Gleichung 2.170)

$$\frac{3\phi}{4\pi a^3 k} C_{Sca} \ll 1 \quad (3.1)$$

$$\frac{3\phi}{(ka) \cdot a^2} |L(0)|^2 \ll 1 \quad (3.2)$$

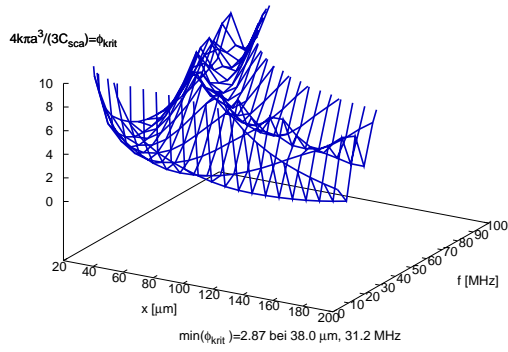
bzw.

$$\phi \ll \phi_{krit} = \frac{4\pi a^3 k}{3C_{Sca}}. \quad (3.3)$$

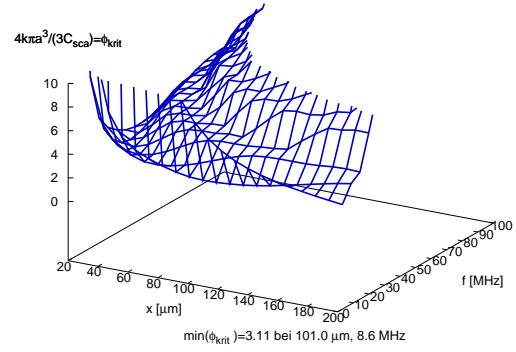
Sofern eine Konzentration ϕ sehr viel kleiner als ϕ_{krit} ist, kann das Mehrfachstreuungsmodell nach Waterman und Truell als gültig betrachtet werden. Dies bedeutet, dass dann Eigenstreuung vernachlässigt werden kann. Im Umkehrschluss muss gelten, dass im Falle $\phi \approx \phi_{krit}$ oder $\phi > \phi_{krit}$ die Eigenstreuung im Zusammenhang mit der Mehrfachstreuung nicht vernachlässigt werden kann. Im zweiten Fall müssen andere Ausdrücke zur Beschreibung der Partikel verwendet werden. Außerdem ist dann eine Vereinfachung der Mehrfachstreuungstheorie auf die Einzelpartikelstreuung, wie von [61] praktiziert (vgl. Glg. 2.188) problematisch. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit existieren keine Untersuchungen zur Einbeziehung der Eigenstreuung in die Mehrfachstreuungstheorie.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Partikelgrößen x , Frequenzen f im Übergangsbereich und mehrere praktisch relevante Stoffkombinationen wurde das Kriterium nach Waterman und Truell berechnet. Abbildung 3.11 enthält eine Darstellung von ϕ_{krit} als Funktion von x und f für ausgewählte Stoffsysteme. Ziel dieser Darstellung ist die Identifizierung von Funktionsminima für Messungen, die im Übergangsbereich relevant sind. Für sehr geringe kritische Konzentrationen ist das Kriterium 2.170 nicht erfüllt, und das Modell nach Waterman und Truell nicht anwendbar.

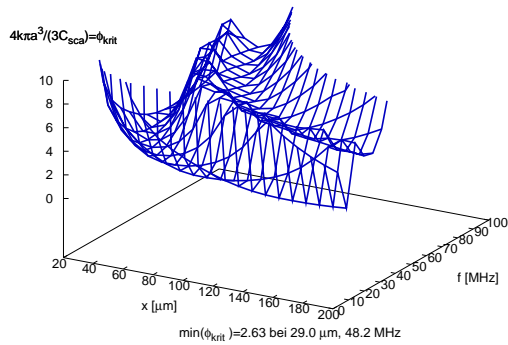
Abbildung 3.11 zeigt, dass ϕ_{krit} Werte von minimal 0.23 (Polystyrol in Wasser) bis maximal 3.11 (Aluminium-Ethanol, Glas-Ethanol) annimmt. Interessant sind dabei die niedrigen Werte, denn diese bilden eine Grenze für den Anwendungsbereich des Modells der Mehrfachstreuung. Werte für $\phi_{krit} > 1$ sind meist unproblematisch, da diese Werte um eine Größenordnung größer als praktisch relevante Konzentrationen sind. Die Abbildung 3.11 zeigt außerdem, dass an den Rändern des untersuchten Frequenz- und Partikelgrößenraums Werte der kritischen Konzentration ansteigen. Im interessanten Wertebereich (dem Übergangsbereich des Wellenregimes) befindet sich in jedem Fall das Minimum der kritischen Konzentration und damit der problematische Wellenzahlbereich.



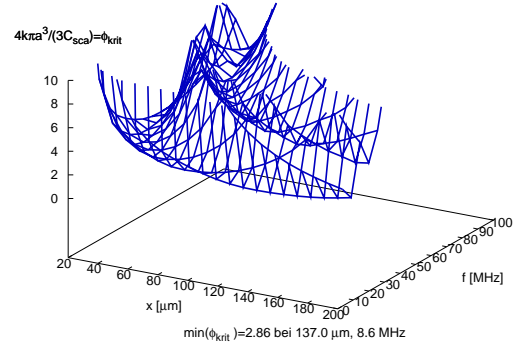
(a) Glas - Wasser



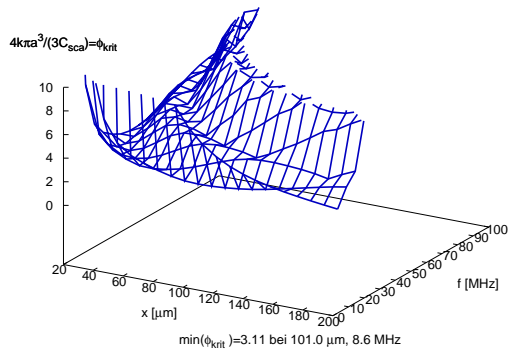
(b) Glas - Ethanol



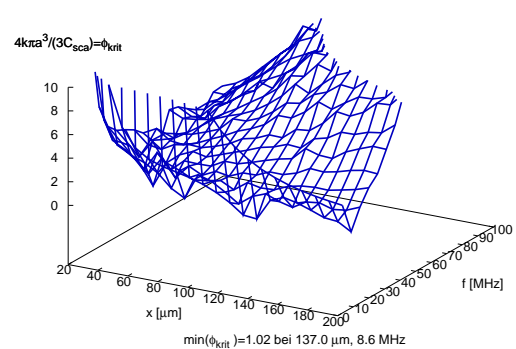
(c) Glas - NaCl-Lösung



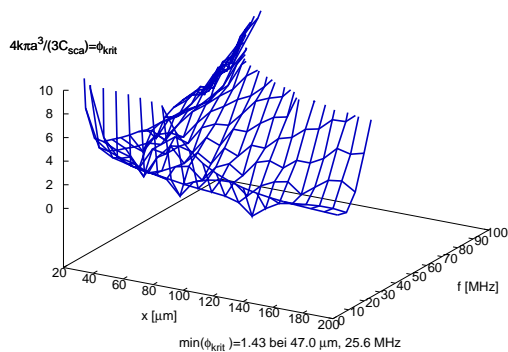
(d) Aluminium - Wasser



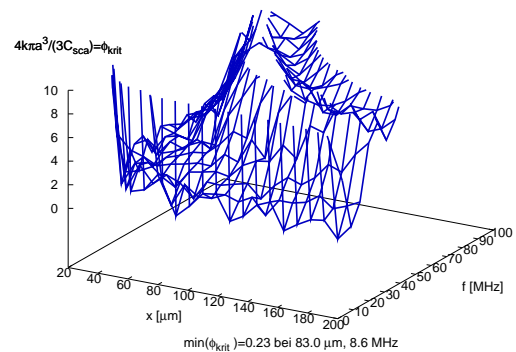
(e) Aluminium - Ethanol



(f) Zinn - Wasser



(g) Zinn - Ethanol



(h) Polystrol - Wasser

Abbildung 3.11: Waterman-Truell-Kriterium für die Anwendbarkeit des Modells der Mehrfachstreuung, dargestellt für verschiedene Stoffkombinationen und Wellenzahlen im Übergangsbereich. Für einen sinnvollen Vergleich mit den angegebenen Werten für ϕ_{krit} (über Gleichung) müssen reale Werte ϕ im Bereich von 0 bis 1 vorliegen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass für den untersuchten Wellenzahlbereich sehr geringe kritische Konzentrationen auftreten. Da Konzentrationen in der Suspension kleiner als die kritischen Werte sein müssen, damit das Modell nach Waterman und Truell Gültigkeit behält und Eigenstreuung vernachlässigbar bleibt, ist eine Anwendung des Modells im Übergangsbereich problematisch. Im Einzelfall sollte das Mehrfachstreuungsmodell nur nach Prüfung des hier dargestellten Kriteriums durchgeführt werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass dieses Kriterium nicht zwangsläufig für jedes Stoffsysteme erfüllt ist. Bis zu Konzentrationen von ca. 2 Vol.-% kann das Modell unbedenklich angewendet werden, da dieser Wert in jedem Falle eine Größenordnung geringer als die kleinste kritische Konzentration ist (23 Vol.-%, Polystyrol). Allerdings sind bei Konzentrationen in dieser Größenordnung Mehrpartikeleffekte insgesamt sehr gering, so dass die Anwendung in diesem Bereich praktisch irrelevant ist. Für die interessanten Größenbereiche höherer Volumenkonzentration sollte jedoch das Kriterium der Theorie (Glg. 2.171) vor Anwendung des Modells im Einzelfall überprüft werden.

3.5 Zusammenfassung

Die Sensitivitätsanalysen der Modelle zeigen, dass die Stoffeigenschaften der beteiligten Phasen die Dämpfungsspektren signifikant verändern können. Den größten Einfluss besitzt die Schallgeschwindigkeit c_F . Eine Änderung dieses Wertes um 50 % bewirkt für homogene Partikel eine Änderung des Dämpfungsmaximums in derselben Größenordnung. Für andere Werte ist das Modell der elastischen Streuung homogener Partikel wenig sensitiv (z. B. die Dichte des Partikels ρ_P und die Schallgeschwindigkeit der Longitudinalwelle $c_{P,L}$ im Partikel). Die Schallgeschwindigkeit der Scherwelle im Partikel besitzt neben der Schallgeschwindigkeit im Fluid den größten Einfluss. Die Parameter müssen beim Vergleich von Modellrechnung und Messung und bei der Auswertung zur Größenbestimmung die Partikelvolumenkonzentration berücksichtigt werden und für eine erfolgreiche Anwendung des Modells der elastischen Streuung genau bekannt sein. Die Ergebnisse können auch bei einer Vereinfachung des Modells in Form einer Kurvenanpassung bzw. eines empirischen Modells helfen, denn es lassen sich Parameter wie die Dichte des Partikels identifizieren, deren Werte im Modell bei Betrachtung weniger Stoffsysteme vernachlässigt werden können. Allerdings schränkt eine solche Vereinfachung die Anwendungsfälle des Modells ein, denn kein Parameter ist ohne Einfluss auf das Dämpfungsspektrum.

Auch für das Modell der Streuung an Partikeln mit poröser Struktur sind Parameter identifiziert worden, die in Gruppen mit großem und mit weniger starkem Einfluss auf die Dämpfungsberechnung und damit auf die Größenbestimmung unterschieden werden können. Großen Einfluss besitzt wiederum die Schallgeschwindigkeit im Fluid c_F . Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die Parameter der porösen Struktur bei exponentieller Änderung signifikant das Dämpfungsspektrum beeinflussen. Hier besteht ebenfalls Potential zur Vereinfachung des Modells in Form einer empirischen Lösung.

Es wurde ebenfalls demonstriert, dass das Modell der Mehrfachstreuung, das im Langwellenregime zur Beschreibung der Mehrpartikeleffekte weite Akzeptanz findet, im Übergangsbereich der Schallstreuung nur bei Einhaltung der Annahmen zur Vernachlässigung der Eigenstreuung gültige Ergebnisse liefert. Die Vernachlässigung der Eigenstreuung ist für die untersuchten Stoffsysteme nicht immer adäquat. Während das Modell meist für Stoffe wie Aluminium und Glas angewendet werden kann, muss für z. B. Polystyrol eine Abschätzung der Kriterien nach Waterman und Truell vorgenommen werden, wenn das Modell angewendet werden soll.

4 Untersuchung und Modellbewertung zur Ultraschalldämpfung in grobdispersen Systemen

4.1 Einleitung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden existierende Modelle und einige ihrer Eigenschaften vorgestellt. Methoden zur Bestimmung einer Partikelgröße und einige numerische Aspekte der Modellrechnung wurden diskutiert. Für eine erfolgreiche Anwendung der Modelle der Ultraschallspektroskopie in Suspensionen und Emulsionen grobdispersen Systemen ist jedoch eine Untersuchung erforderlich, ob und wie Modellrechnungen mit Messergebnissen übereinstimmen, bzw. in welchem Bereich Diskrepanzen vorliegen. Zu diesem Punkt existieren nur wenige Untersuchungen, da entweder Ergebnisse mit Laboraufbauten und Modellstoffsystemen erzielt wurden, oder experimentelle Ergebnisse an Prozessen gewonnen wurden, bei denen das Endergebnis (die Partikelgröße) im Vordergrund steht.

In diesem Kapitel werden daher experimentelle Untersuchungen und ein Vergleich gemessener Dämpfungsspektren mit Modellrechnungen dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Kontext von Partikelmesstechnikapplikationen diskutiert. In diesem Zusammenhang wird ein Vergleich von Partikelgrößenverteilungen mit den Ergebnissen einer Referenzmethode (Laserbeugungsspektroskopie) vorgenommen. Die Größenverteilungen werden aus gemessenen Dämpfungsspektren ermittelt. Da diese Ergebnisse an die verwendeten Methoden und Materialien gekoppelt sind, steht der Ergebnisdarstellung und Diskussion die Beschreibung von Partikelsysteme, der Messsysteme und der Eigenschaften der Partikelfractionen voran.

4.2 Materialien und Methoden

4.2.1 Stoffsysteme

4.2.1.1 Auswahlkriterien

Zur Durchführung schallspektroskopischer Messungen sind Dispersionen notwendig, deren Eigenschaften eine Auswertung gemessener Dämpfungsspektren ermöglichen. Aus diesem Grund wurden Stoffsysteme ausgewählt, die zum einen gut in einem Ultraschallspektrometer untersucht werden können, und zum anderen einen weiten Größenbereich abdecken. Außerdem sollen die untersuchten Stoffsysteme praktische Relevanz besitzen.

Für die hier untersuchten Stoffsysteme gelten Wellenzahlen im Übergangsbereich, d. h. $ka = \pi fx/c_F \approx 1$. Durch das verwendete Ultraschallspektrometer ist der Frequenzbereich ($f = 3 - 99$ MHz) fest vorgegeben. Wellenzahlen können daher mit der Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase c_F sowie dem Partikeldurchmesser x eingestellt werden. Um den Einfluss der Partikelgröße untersuchen zu können, werden monodisperse Fraktionen bzw. Fraktionen mit geringer monomodaler Verteilung untersucht werden, da hier die Überlagerung der Effekte verteilter Partikelgrößen minimal wird.

Ein weiteres Auswahlkriterium ist die Absorption von Schallenergie in der dispersen und der kontinuierlichen Phase. Diese Werte müssen für verschiedene Stoffsysteme unterschiedlich sein, allerdings sollte die

resultierende Dämpfung klein genug sein, damit ein auswertbares Signal detektiert werden kann.

Weiterhin müssen die untersuchten Stoffsysteme praktischen Gesichtspunkten genügen. Dies betrifft insbesondere die Relevanz für praktische Anwendungen, und ferner die Sinkgeschwindigkeit sowie die Dispergierbarkeit der dispersen Phase.

4.2.1.2 Suspensionen

Anhand dieser Merkmale wurden für die nachfolgenden Untersuchungen neben einer mineralischen Glaskugelfraktion (Potters-Ballotini SPHERIGLASS, [110]) zwei Metalle (Aluminium und Zinn) ausgewählt. Aluminium und Zinn besitzt im Vergleich zu Glas einen signifikant höheren Realanteil der Schallimpedanz ($\rho \cdot c$), der auf eine stärkere Streuwirkung hindeutet. Die sphärischen Aluminium- und Zinnpartikel wurden von der Fa. Nanoval GmbH & Co. KG bezogen. Diese Partikel werden durch Verdüsung der Metall-Schmelze unter Zuhilfenahme eines Inertgases hergestellt [111]. Des Weiteren wurde mit Polystyrol ein Polymer ausgewählt. Diese Material besitzt im Vergleich zu den anderen Stoffsystemen eine geringe Dichte.

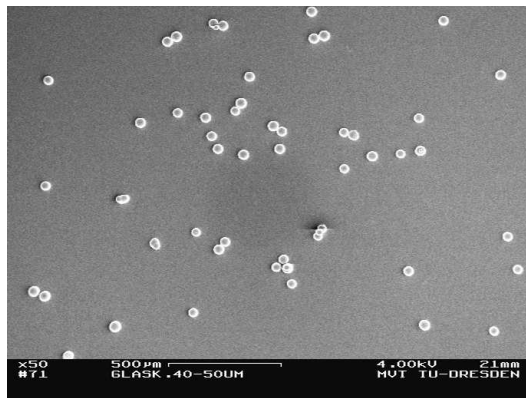
Partikelfractionen wurde aus den zur Verfügung stehenden Chargen der ausgewählten Stoffsysteme mithilfe einer Kombination aus Zick-Zack-Sichter (Alpine MultiPlex-Kanalrad-Sichter 100 MZR) und Siebkaskade (Siebe: Retsch Stahlgewebe-Analysesiebe nach DIN ISO 3310/1, Siebmaschine: HAVER EML 200 Digital)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

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 Proben 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 der Aluminiumfraktionen nur Trennteilchengrößen zuließ, die kleiner als die gewünschte Partikelgröße waren (max. $10 \mu\text{m}$).

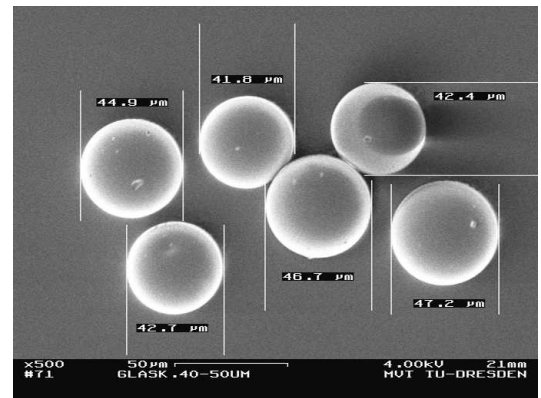
Die Charge Potters-Ballotini Glaskugeln 2000 CP deckt den unteren Größenbereich bis ca. $100 \mu\text{m}$ ab, die Charge 1922 CP ermöglichte die Messung einer Fraktion mit $x_{50,3} \approx 190 \mu\text{m}$. Aus der Charge 2000 CP wurde zunächst eine Abtrennung des vorhandenen Feinanteils durch Sichtung 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 $32 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ 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 des Feinanteils.

Die entstandenen Fraktionen wurden mit Prüfsieben und mit der Laserbeugungsspektroskopie untersucht. In diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass jede der Glaskugelfractionen einen Anteil an feinen Partikeln im Bereich von $x_{50,3} = 2 \mu\text{m}$ (unterhalb der Trenngrenze von Sichter und Siebkaskade) 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 und am Rasterelektronenmikroskop (Abb. 4.1 auf der nächsten Seite) lassen darauf schließen, dass der Anteil aus Partikelbruchstücken bzw. Abrieb zusammengesetzt ist, der im trockenen Material an der Oberfläche der größeren Partikel haftet.

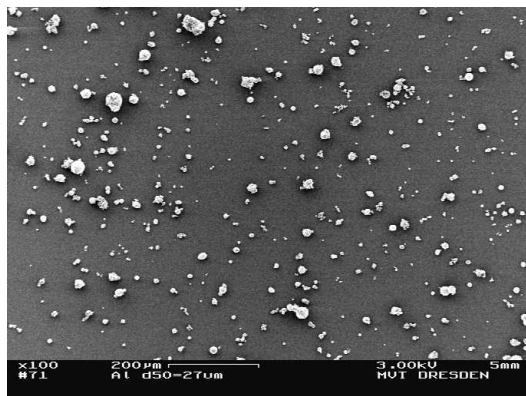
Die mit dem Laserbeugungsspektrometer Sympatec HELOS bestimmten Größenverteilungen der Fraktionen sind in Abbildung 4.2 auf Seite 73 dargestellt. Sie zeigen Verteilungen mit geringer Verteilungsbreite und gut definierten Modalwerten. Damit sind die Systeme gut für zur Untersuchung des Einflusses der Stoffeigenschaften und der Größenverteilung auf die Ultraschalldämpfungsspektren im Übergangsbereich



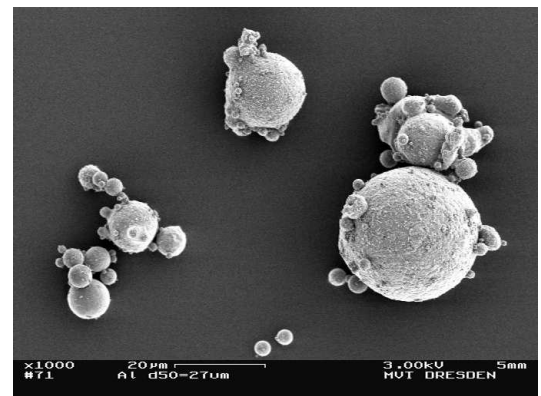
(a) Glas (Potters Ballotini), 40-50 µm



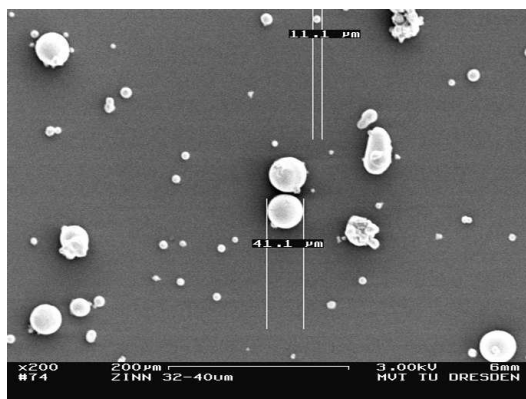
(b) Glas (Potters Ballotini), 40-50 µm



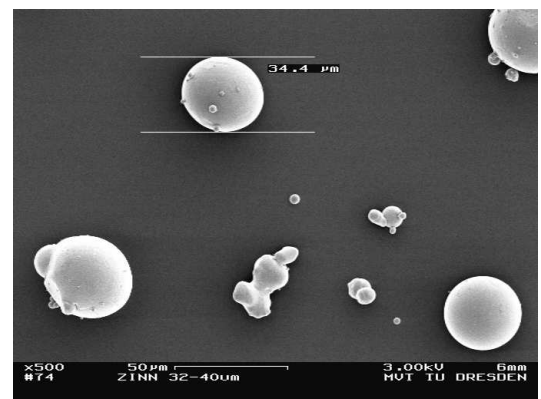
(c) Aluminium, 32-40 µm



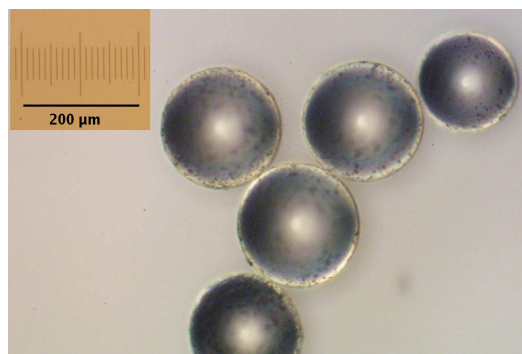
(d) Aluminium, 32-40 µm



(e) Zinn, <40µm



(f) Zinn, <40µm



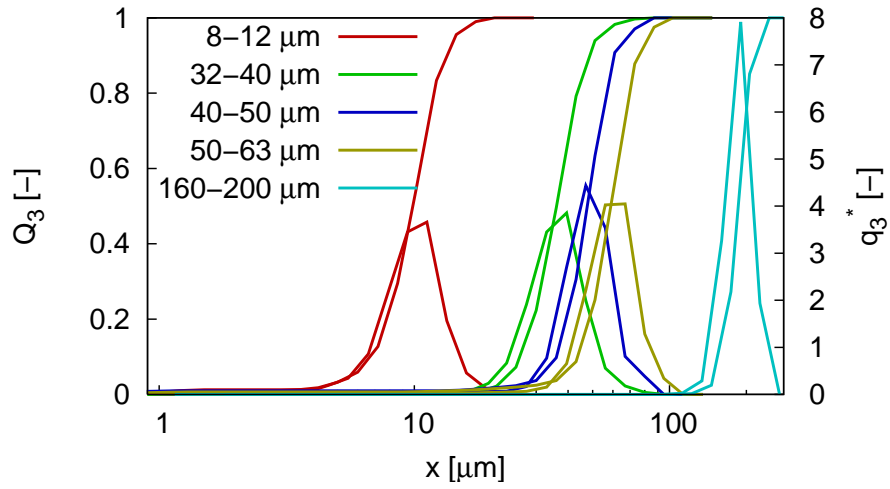
(g) Polystyrol 160-200 µm, Lichtmikroskop

Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskop (REM)- und Lichtmikroskop-Aufnahmen von repräsentativen Fraktionen der verwendeten Partikel in verschiedenen Vergrößerungen.

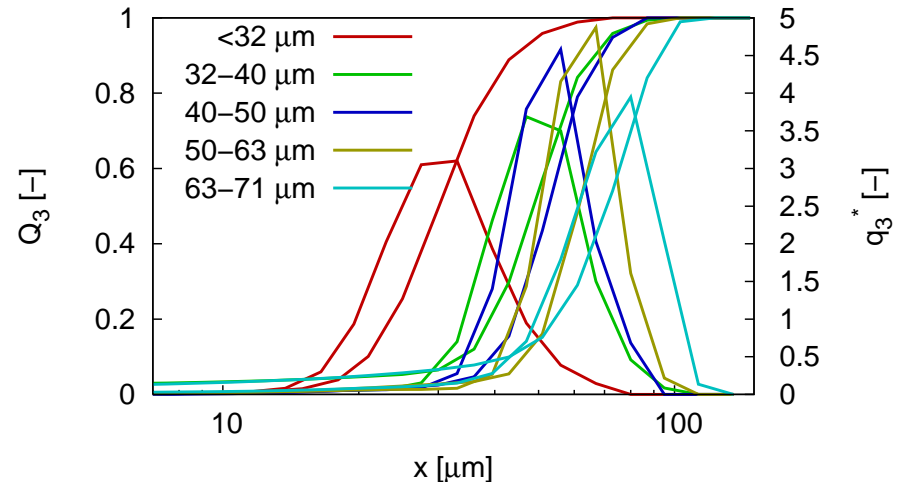
geeignet.

Bei der Auswahl der kontinuierlichen Phase stand im Vordergrund, dass die gewählten Stoffe eine möglichst niedrige intrinsische Dämpfung $\alpha_{I,F}$ aufweisen, damit auch bei niedrigen Konzentrationen eine klare Abgrenzung der Schalldämpfung durch die Partikel gewährleistet ist. Die ausgewählten Stoffe sollen sich wiederum hinsichtlich ihres Wellenwiderstandes unterscheiden, um den Einfluss der akustischen Eigenschaften untersuchen zu können. In den Auswerterroutinen des akustischen Spektrometers DT 1200 wird eine quadratische Abhängigkeit der intrinsischen Dämpfung der kontinuierlichen Phase von der Messfrequenz vorausgesetzt. Daher sollten auch die gewählten Stoffe näherungsweise dieses Verhalten aufweisen. Im Zuge dieser Überlegungen wurden Ethanol, Wasser und eine wässrige Salzlösung zur Untersuchung ausgewählt. Stoffdaten der gewählten Materialien sind in Tabelle A.3 gelistet.

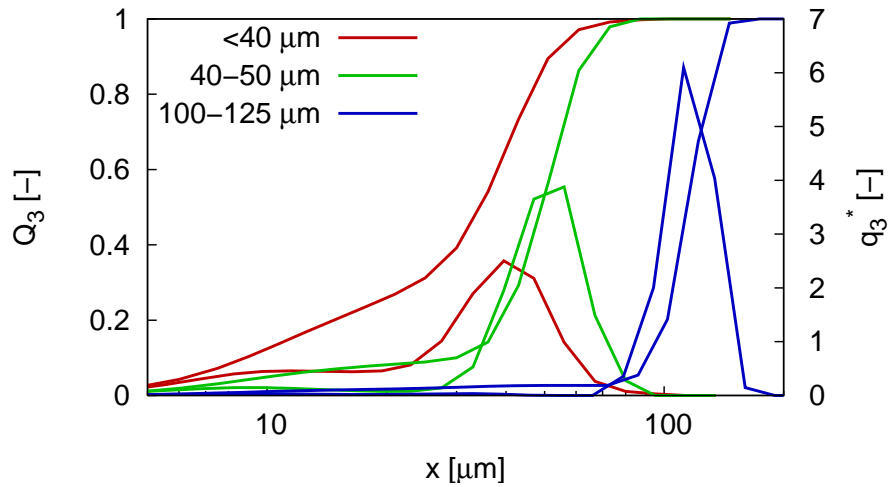
Das zur Messung verwendete Wasser wurde aus der Destillieranlage des Zentrums für Partikeltechnik/Granulometrie an der TU Dresden gewonnen. Die Salzlösung wurde mit destilliertem Wasser aus derselben Quelle und NaCl (Hersteller: Fluka, NaCl p.A.) eingewogen und mithilfe einer Thermowaage (s. Abschnitt 4.2.6) 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-Charge, insbesondere die Dichte, stark von tabellierten Werten abweichen, wurden diese Werte mit dem Dichtemessgerät und mit dem Ultraschallspektrometer in eigenen Messungen bestimmt.



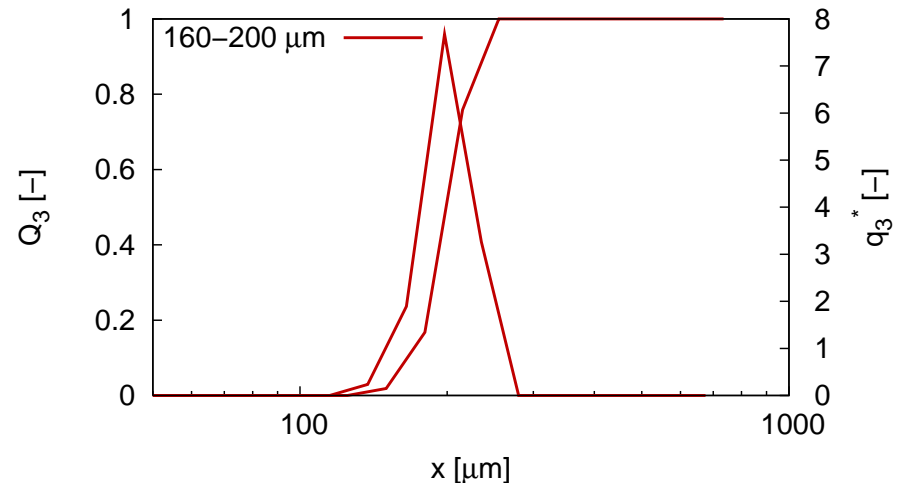
(a) Glas (Potters-Ballotini)



(b) Aluminium



(c) Zinn



(d) Polystyrol

Abbildung 4.2: Partikelgrößenverteilungen der Fraktionen homogener Partikel. Messgerät: Laserbeugungsspektrometer Sympatec HELOS.

4.2.1.3 Emulsionen

Für die Untersuchung von Partikelmesstechnikmethoden besitzen Emulsionen Vorteile gegenüber Suspensionen, da die Emulsionstropfen in der Regel kugelförmig sind und damit der in Modellvorstellungen für Partikelgrößenbestimmungsmethoden verwendeten Idealisierung der Partikel in Form einer Kugel gut entsprechen. Demgegenüber stehen Probleme bei Probenbehandlung und -stabilität, die durch Aufrahmeffekte, Ostwald-Reifung und Koaleszenz [11, 112] negativ beeinflusst werden können.

Silikonöl (Wacker AK 50), Sonnenblumenöl und Olivenöl (Einzelhandelsqualität) wurden zur Untersuchung des Einflusses der disperse Phase in den Emulsionen verwendet. Ein Emulgator wurde eingesetzt, um das Emulgieren zu erleichtern. In allen Fällen wurde dafür Tween 80 (Polyoxyethylensorbitanmonooleat) verwendet. Der Stabilisierer Xanthan war in allen Emulgierexperimenten anwesend, um die Stabilität der Emulsionstropfen während der Messungen aufrecht zu erhalten und Koaleszenz, Ostwald-Reifung und Aufrahmeffekte zu minimieren. Entionisiertes Wasser wurde zur Präparation aller Lösungen herangezogen. Die in den Tabellen A.2 und A.3 zusammengestellten Stoffwerte gelten für die verwendeten Öle und die Xanthan-Wasser-Mischung.

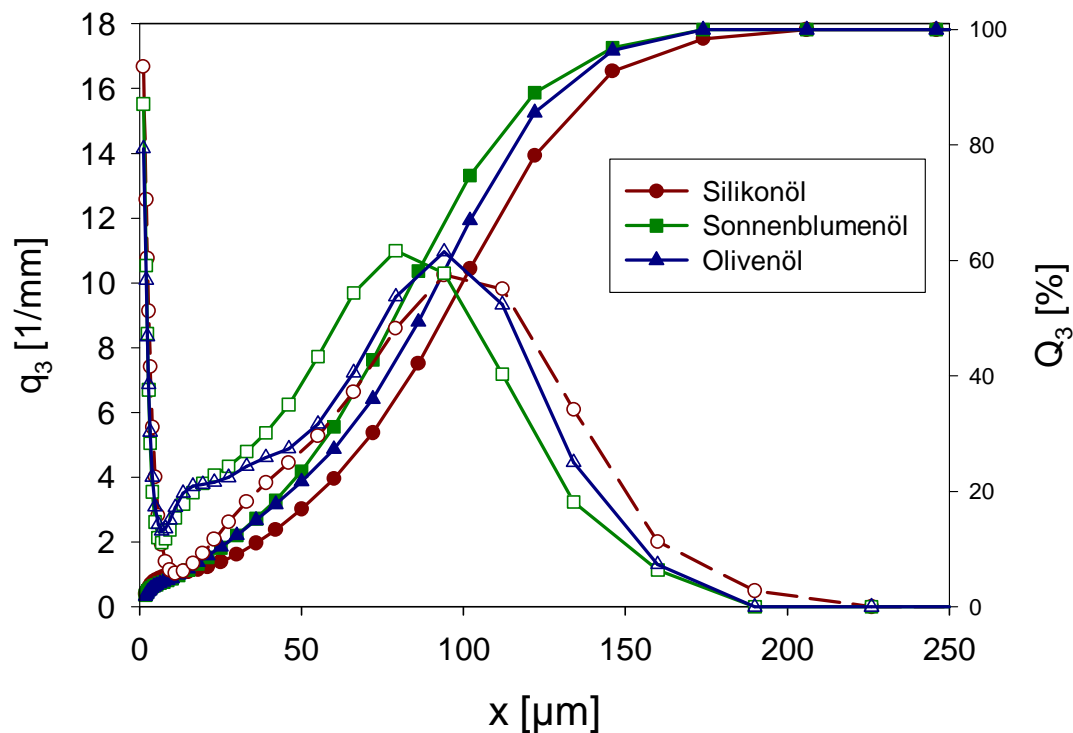


Abbildung 4.3: Typische Partikelgrößenverteilungen der Emulgierung mit dem Emulgierapparat (vgl. 4.7) für verschiedene Öle, jeweils emulgiert und gemessen in Xanthan-Wasser-Lösung.

Größenverteilungen der erzeugten Emulsionen wurden mit der Laserbeugungsspektroskopie (Sympatec HE-LOS) bestimmt. Die resultierenden Größenverteilungen typischer Ergebnisse des Emulgierprozesses sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Modi der Größenverteilungen sind in einem Bereich von 80 bis 100 μm . Dieser Größenbereich stimmt mit den verwendeten dispersen Phasen und mit den im Ultraschallspektrometer DT 1200 eingesetzten Frequenzen mit dem Übergangsbereich des Ultraschall-Wellenregimes (vgl. Gleichung 1.2) überein. Zur Erzeugung der Emulsionen wurde der in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Aufbau verwendet.

4.2.1.4 Poröse Partikel

Zur Untersuchung des Dämpfungsverhaltens poröser Partikel wurden mehrere Fraktionen der bereits von Priester und Thommes [42] verwendeten porösen Titandioxidaggregate (Sachtopore, Sachtleben GmbH) ausgewählt. Primärpartikel dieser Aggregate sind vielflächig kristallin. Die Aggregate werden für Chromatografie-Anwendungen hergestellt und vertrieben. Da bei der Chromatografie primär die Porenweite und weiterhin die zur Verfügung stehende innere Oberfläche von Bedeutung ist, können die Werte dieser Parameter als gut definiert betrachtet werden. Dies erleichtert Vergleiche der Modellrechnungen für diese Systeme. Neun Fraktionen wurden für die Bestimmung der Dämpfungsspektren ausgewählt. Sie besitzen drei verschiedene mittlere Aggregatdurchmesser (20 μm , 40 μm und 80 μm) mit jeweils drei Porendurchmessern ($d_q = 6$ nm, 30 nm und 200 nm).

Von allen Materialien wurden Suspensionen mit Volumenanteilen von $\phi = 1$ Vol.-% in entionisiertem Wasser hergestellt.

Für Referenzmessungen der Größenverteilung wurde ein Laserbeugungsspektrometer (Sympatec HELOS) verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Größenverteilungen für dieselbe nominelle Aggregatgröße stimmen für die jeweiligen Porendurchmesser überein. Die größte Abweichung wird mit der Fraktion mit $d_q = 200$ nm gemessen. Für diese Fraktionen werden jeweils geringfügig kleinere Aggregatdurchmesser bestimmt. Es ist möglich, dass diese Aggregate mit der größten Porengröße eine vergleichsweise hohe Rauigkeit aufweisen und dieser Umstand für eine stärkere Streuung des Laserlichts verantwortlich ist, der im Auswertalgorithmus des verwendeten Laserbeugungsspektrometers als Feinanteil interpretiert wird.

Die Aggregate wurden bezüglich ihrer porösen Struktur untersucht. Die vom Hersteller der Pulver angefertigten Messungen wurden mit einem Stickstoff-Pososimeter (Quantachrome Autosorb) durchgeführt. Für einige Proben wurden Porosität und spezifische Oberfläche per Quecksilber- und Stickstoffporosimetrie (DIN 66 133 [113] für Quecksilberporosimetrie, DIN ISO 9277 [114], Geräte von Carlo Erba) in Form einer Auftragsmessung (am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Dresden) bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Nominelle und gemessene Parameter der verwendeten Titandioxid-Aggregate.

Fraktion	x [μm]	d_q [nm]	ϵ	S_V [m^2/m^3] (N_2 / BET)	Methode für ϵ
20 μm / 60 \AA	20	6	0.50	$5.30 \cdot 10^8$	N_2 / BET
40 μm / 60 \AA	40	30	0.47	$4.60 \cdot 10^8$	N_2 / BET
80 μm / 60 \AA	80	200	0.47	$4.10 \cdot 10^8$	N_2 / BET
20 μm / 300 \AA	20	6	0.42	$1.17 \cdot 10^8$	Hg
40 μm / 300 \AA	40	30	0.42	$1.02 \cdot 10^8$	Hg
80 μm / 300 \AA	80	200	0.44	$1.18 \cdot 10^8$	Hg
20 μm / 2000 \AA	20	6	0.40	$3.68 \cdot 10^7$	Hg
40 μm / 2000 \AA	40	30	0.42	$3.46 \cdot 10^7$	Hg
80 μm / 2000 \AA	80	200	0.39	$2.97 \cdot 10^7$	Hg

Zur optimalen Untersuchung des Einflusses der porösen Eigenschaften auf Dämpfungswert sind diese Eigenschaften idealerweise unabhängig von der Aggregatgröße. Natürlich können einige Eigenschaften nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Beispielsweise bedingt der Porendurchmesser d_q die Größe der spezifischen Oberfläche S_V - bei gleichem Porenvolumen besitzen größere Poren kleinere spezifische Oberflächen. Diesem Umstand muss in der Auswertung Rechnung getragen werden.

Abbildung 4.5 auf Seite 77 verdeutlicht die konkreten Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Aggregate. Es zeigt sich, dass Porendurchmesser d_q und Porosität ϵ nahezu unabhängig voneinander vorliegen. Mehr noch, die Porosität ϵ ist für alle untersuchten Fraktionen ähnlich groß (Abb. 4.5 a) u. c)). Für eine

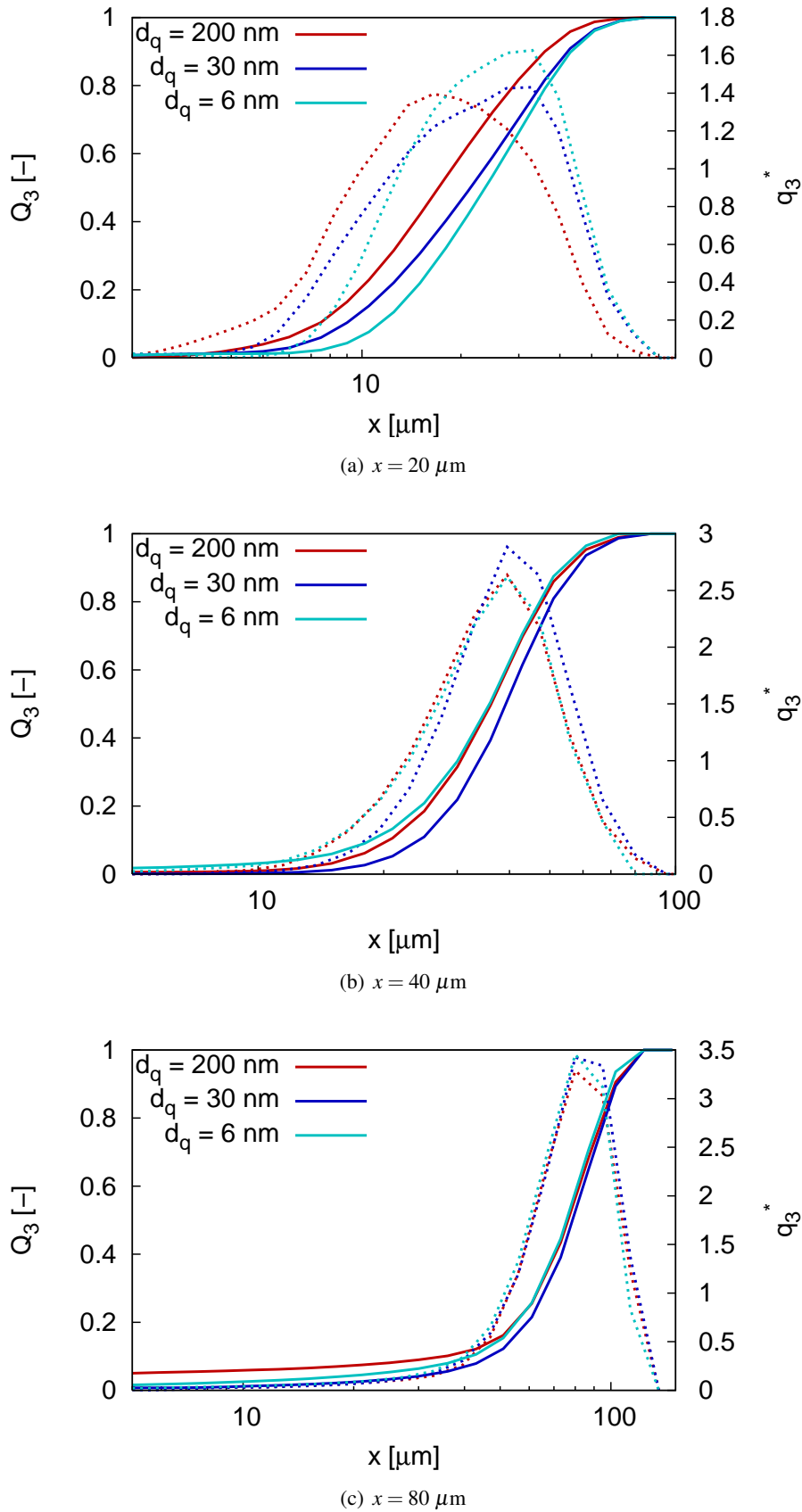


Abbildung 4.4: Partikelgrößenverteilung (Laserbeugungsspektroskopie) der Fraktionen poröser Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) mit unterschiedlichen Aggregatgrößen x und unterschiedlichen Porendurchmessern d_q .

ähnliche Porosität ε ist dann eine Abhängigkeit zwischen spezifischer Oberfläche und Porendurchmesser zu erwarten, und dies wird mit den Messungen bestätigt (Abb. 4.5 b). Auch der Zusammenhang zwischen Aggregatdiameter und spezifischer Oberfläche S_V ist gering. Damit sind die Größen S_V und d_q unabhängig von Porosität und Aggregatgröße x . Mit den Partikelfractionen kann deshalb der Einfluss der Porenstruktur auf Schalldämpfungsspektren neben dem Einfluss der Aggregatgröße x untersucht werden. Weil alle Fractionen eine ähnliche Porosität haben, kann der Zusammenhang zwischen Porosität und Schalldämpfung mit dem Stoffsystem nicht untersucht werden.

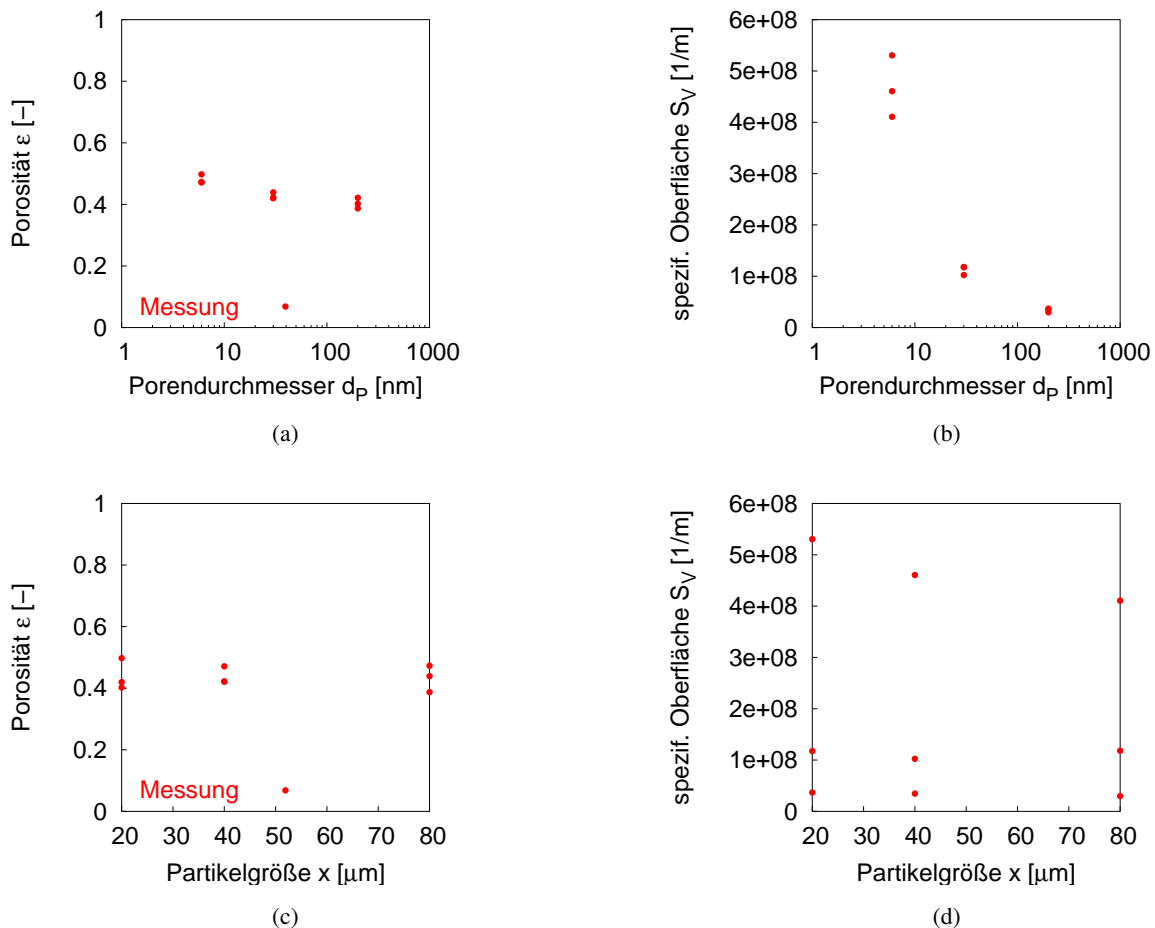
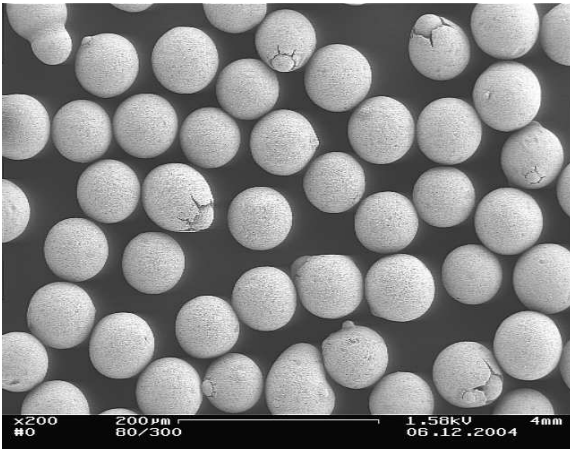


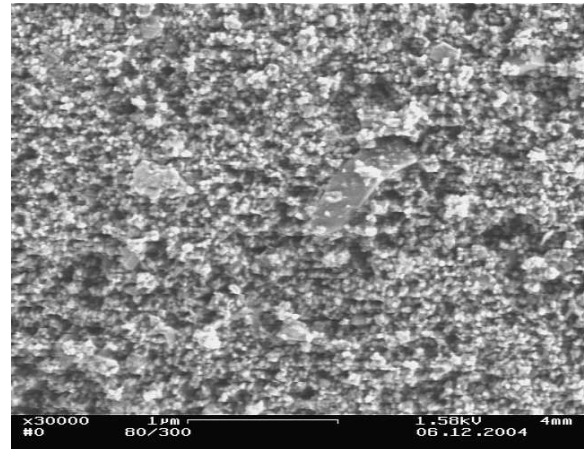
Abbildung 4.5: Porosität und spezifische Oberfläche der verwendeten porösen Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) als Funktion von Porendurchmesser d_q und Aggregatdiameter (Partikelgröße) x .

Im Rahmen einer Auftragsmessung wurden Schnitte einer der Partikel einer Aggregatfraction (Fraction $x_{50,3} = 80 \mu\text{m}$ und $d_q = 30 \text{nm}$) mit einer Ionenstrahlpräparationstechnik [115] angefertigt, um die Porenstruktur einschätzen zu können. Diese Methode wurde gewählt, weil mit herkömmlichen Elektronenmikroskopaufnahmen nur die Oberflächen von Partikeln beurteilt werden können und die innere Struktur von Aggregaten nicht zwangsläufig aus der Oberflächenstruktur abgeleitet werden kann.

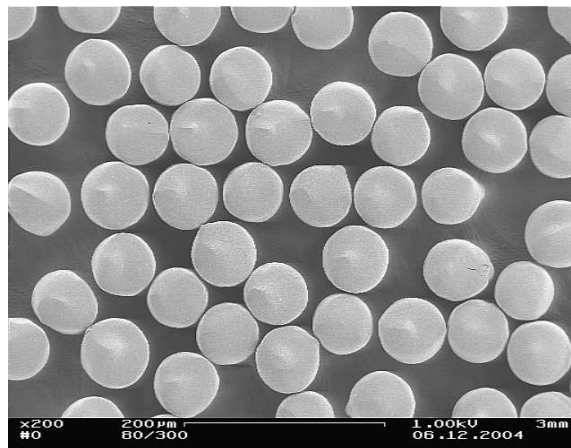
Abbildung 4.6 auf der nächsten Seite zeigt die aus der Ionenstrahlpräparation resultierenden Schnittflächen. Die Abbildungen lassen eine offenporige Struktur mit nichtsphärischen (kantigen bzw. kristallinen) Primärpartikeln erkennen. Die Schnittflächen zeigen die gleichmäßige Verteilung von Primärpartikeln im Aggregat. Nur an einigen Stellen sind Einschlüsse aus einem zweiten Material oder unzerkleinertem Ausgangsstoff zu erkennen. Die Aggregate selbst sind nahezu ideal kugelförmig, ein geringer Prozentsatz (ca. 7 %) weicht von dieser Form ab. Die Aufnahmen zeigen zum Teil Einschlüsse kleinerer Aggregate in größeren Partikeln.



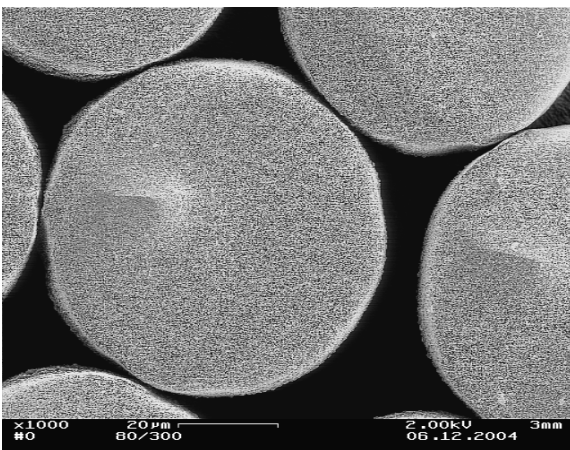
(a) 200-fache Vergrößerung



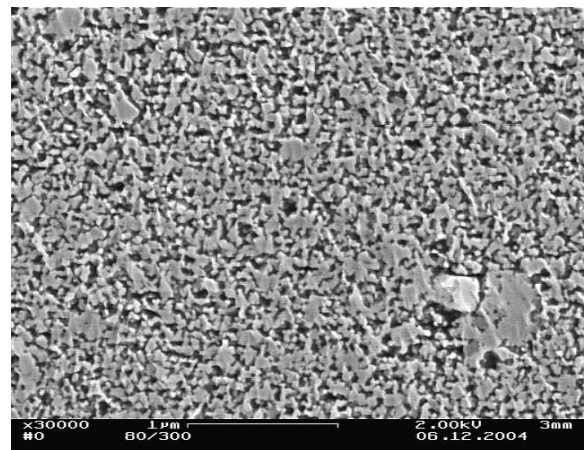
(b) 30000-fache Vergrößerung, Oberfläche



(c) 200-fache Vergrößerung, Schnitt



(d) 1000-fache Vergrößerung, Schnitt



(e) 30 000-fache Vergrößerung, Schnitt

Abbildung 4.6: Elektronenmikroskopieaufnahmen der Oberfläche und der Schnitte von Titandioxid-Aggregaten (Sachtopore, $x_{50,3} = 80 \mu\text{m}$, $d_q = 30 \text{ nm}$) in verschiedenen Vergrößerungen.

4.2.2 Versuchsanordnung zur Erzeugung von Emulsionen

Zur Erzeugung grobdisperser Emulsionen wurde ein Versuchsstand entwickelt (Abb. 4.7), der auf der Basis von Öleinspritzung und Dispergierung durch Rühren arbeitet. Durch die definierte Vorschubgeschwindigkeit einer Spritzenpumpe wird die disperse Phase (Öl) durch eine Kanüle in die kontinuierliche Phase eingespritzt. Bedingt durch den Nadelinnendurchmesser von 150 μm entstehen Tropfen in der Größenordnung von ca. 200 μm (Abb. 4.8), die durch turbulente Strömung im Rührgefäß von der Nadel abgelöst werden. Das Rühren der Emulsion bewirkt anschließend ein Zerschneiden der Emulsionstropfen. Über die gewählte Rührdauer lässt sich die Tropfengrößenverteilung beeinflussen (vgl. Abb. 4.9 auf der nächsten Seite). Mit dem entwickelten Versuchsstand können Emulsionen mit mittleren Partikelgrößen $x_{50,3}$ von 80 bis 120 μm erzeugt werden [116].

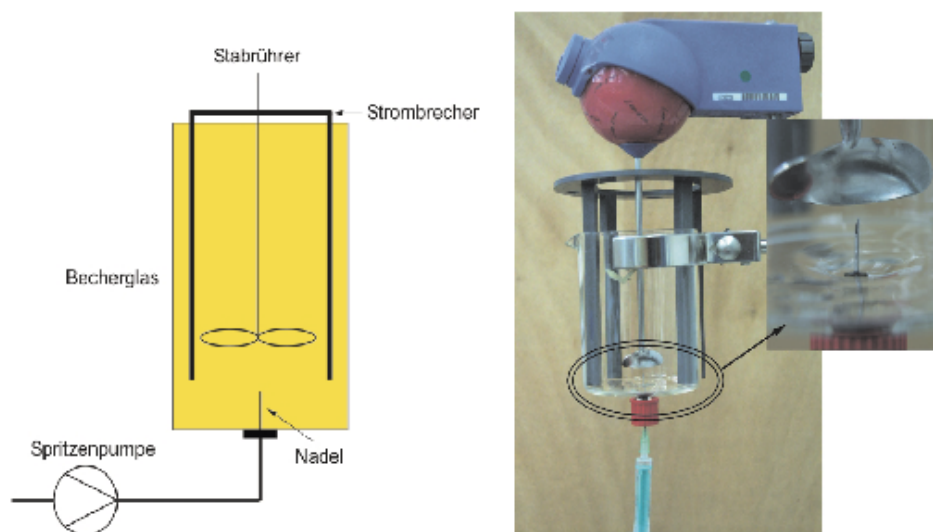


Abbildung 4.7: Versuchsaufbau zur Herstellung von Emulsionen. links: schematisch, rechts: Ausführung im Labormaßstab.

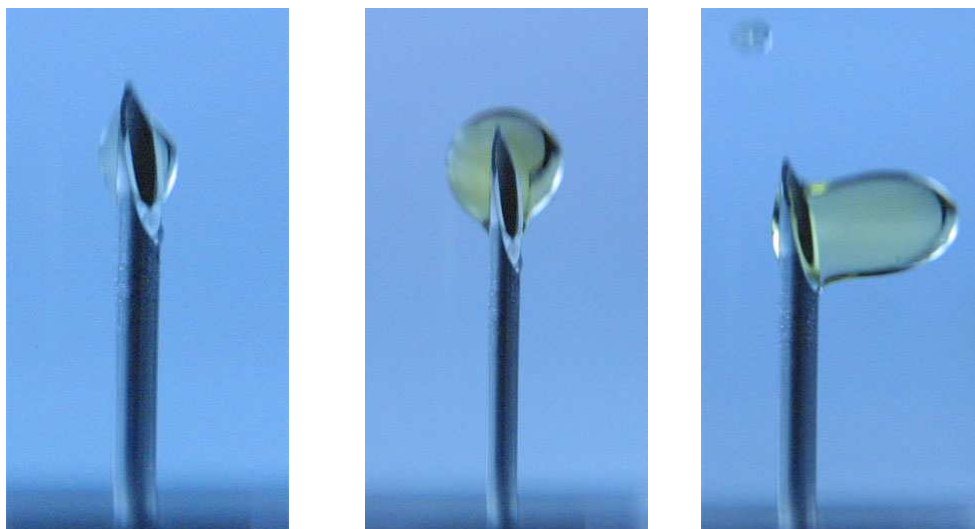


Abbildung 4.8: Tropfenabriss an der Kanüle des Emulgierapparats.

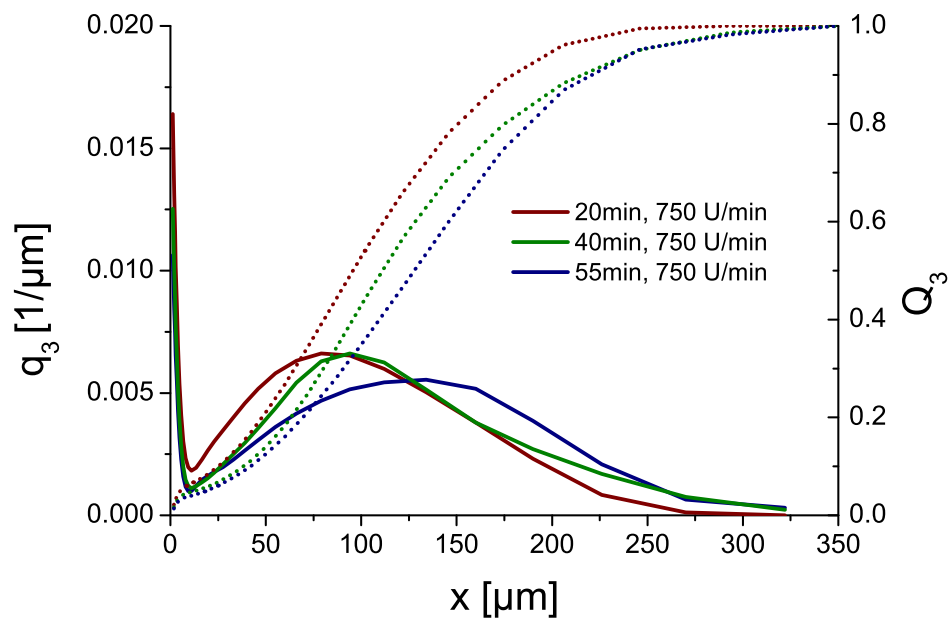


Abbildung 4.9: Zusammenhang zwischen Größenverteilung einer Silikonölemulsion und aufgewendeter Rührerenergie (Rührdauer) im Versuchsstand zur Erzeugung von mikronen Emulsionen.

4.2.3 Ultraschallspektrometer

Zur experimentellen Bestimmung von Ultraschalldämpfungsspektren wurde das Modell DT-1200 des Herstellers Dispersion Technology [13] eingesetzt. Dieses Gerät ermöglicht die Messung der Dämpfung für bis zu 18 diskrete Frequenzen im Bereich von 3 bis 99 MHz. Sowohl die Frequenz-Anzahl als auch deren Verteilung (gleiche Abstände oder logarithmische Unterteilung) kann durch den Nutzer angegeben werden. Kernstück des Geräts ist die Messkammer aus PTFE, auf deren Boden ein Magnetrührer angebracht ist. In dieser Messkammer ermöglichen ein fest installierter und ein schrittmotor-bewegter Transducer die Einstellung unterschiedlicher Abstände bzw. Spaltweiten Δl (0-20 mm). Ein Transducer fungiert als Schallgeber, der andere als Schalldetektor. Unterschiedliche Spaltweiten sind erforderlich, um in unterschiedlich hochkonzentrierten Suspensionen sinnvoll auswertbare Schallamplituden detektieren zu können. Durch die Gerätesoftware ist eine Einschränkung des gewünschten Spaltweitenbereichs möglich.

Während jeder Messung wird eine vorgegebene Messmatrix durchlaufen. Jeder Punkt der Matrix ist eine Kombination aus einer Spaltweite und einer Frequenz der ausgewählten Bereich. Die Spaltweiten werden nacheinander eingestellt, und für jede Spaltweite alle gewünschten Frequenzen selektiert. An jedem Messpunkt (Spaltweite, Frequenz) wird ein Ultraschallimpuls erzeugt. Zur Generierung dieses Pulses erstellt ein Frequenzgenerator zunächst ein kontinuierliches Wellensignal. Ein vom Messrechner gesteuerter FPGA (*field-programmable gate array* - frei programmierbarer Logik-Schaltkreis) bildet dann ein Übertragungsfenster (*transmit gate*), welches von einem Verstärker zur Bildung eines pulsierten Hochfrequenz-Signals (*RF signal*) aus dem Wellensignal verwendet wird. Ein Leistungsverstärker erhöht die Peak-Leistung und das resultierende Signal wird in den Transducer gekoppelt [13].

Die Signaldetektion wird durch die Bestimmung der Wellenintensität während eines im Bereich der Schalllaufzeit geöffneten Zeitfensters vorgenommen. Das detektierte Hochfrequenzsignal wird zu einem Breitbandverstärker geleitet, der eine programmierbare Verstärkung durch den FPGA bereitstellt. Dies bewirkt, dass nur die relevanten Schallwellenpulse, die während eines voreingestellten Zeitraums detektiert werden, an die Signalauswertung weitergeleitet werden. Das resultierende Signal wird durch einen Mixer ge-

führt, welches das empfangene Signal demoduliert. Im Anschluss an einen Filter und eine Analog-Digital-Wandlung werden die digitalisierten druckproportionalen Spannungswerte in einem Signalprozessor akkumuliert und für eine hohe Messwertzahl (mind. 800 Pulse) bezüglich ihrer Streuung um den Mittelwert analysiert. Streuung und Mittelwert werden dann an den Messrechner weitergeleitet [13].

Das Zwischenresultat dieses Vorgangs ist eine Matrix von Signal-Intensitäten bzw. -Amplituden und ihren Streuungen für die voreingestellten Frequenzen und Spaltweiten. Die Analyse der Signalfuktuation an jedem Messpunkt und eine Mittelwertbildung über die Werte bei derselben Spaltweite werden zur Extraktion der Signaldämpfung herangezogen. Diese Werte bilden den mit den Frequenzwerten korrespondierenden Dämpfungsvektor. Die Dämpfungswerte werden durch die Frequenz geteilt in einer Datenbank gespeichert (α_{meas}/f mit Einheiten von dB/cm/MHz). Nur diese Datenbankwerte wurden in den für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen verwendet. Der werksseitig vorgegebene Aufbau der Messanordnung des Ultraschallspektrometers DT 1200 wurden während der Messungen nicht verändert. Weder Signalkonditionierung noch eigene Verarbeitung der Schallsignale wurde angewendet.

Das verwendete Ultraschallspektrometer wurde für die Bestimmung von Partikelgröße, Konzentration sowie Zetapotential (basierend auf elektroakustischen Phänomenen) entwickelt. Sein Einsatz ist in der Praxis auf Messungen im Nanometer-Bereich beschränkt. Dazu wird herstellerseitig das Phasenkopplungsmodell nach Dukhin und Goetz [36] verwendet werden. Optional können die Daten auch mit der Erweiterung des Phasenkopplungsmodell nach Babick [11] ausgewertet werden.

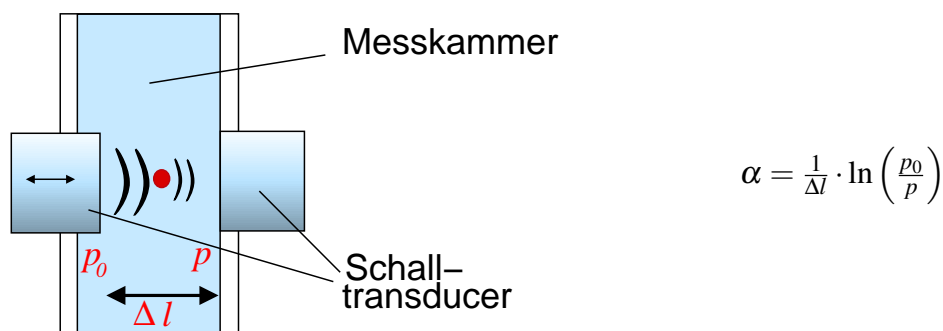


Abbildung 4.10: Messprinzip und schematische Darstellung des Aufbaus des Ultraschallspektrometers DT 1200.

Für einige Versuche wurde ein Laboraufbau verwendet, der mit einem schmalbandigen Transducer arbeitet. Dieser Messaufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet, um geräteabhängige Faktoren zu analysieren. Dies erfolgt über den Vergleich der Ergebnisse für dieselbe Probe mit beiden Messgeräten. Der Messaufbau des Laborgeräts arbeitet zwar ebenfalls mit dem Extinktionsprinzip beim Durchlaufen der Dispersion, allerdings werden andere Laufwege und Transduceranordnungen verwendet. Materialien und Abmaße des Gehäuses sowie der Aufbauten unterscheiden sich. Es wird nur ein schmalbandiger Transducer verwendet. Dieser Aufbau liefert im Gegensatz zu der im DT 1200 verwendeten Sensorhardware nur für wenige diskrete Frequenzen Ergebnisse [117].

4.2.4 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Ultraschallspektren

Die für die Untersuchung der Ultraschalldämpfung relevanten Stoffeigenschaften (insbesondere Dichte und Schallgeschwindigkeiten) sind temperaturabhängig. Der Temperatureinfluss sollte zunächst jedoch eliminiert werden, um den Einfluss von Partikelgröße und Stoffdaten zu untersuchen. Deshalb wird die Temperatur im Messsystem geregelt. Zur Umsetzung dieser Überlegung wurde ein einfacher Doppelrohr-Wärmeübertrager in den Messkreislauf eingefügt, der die Suspensionstemperatur durch ein Thermostat auf 25 °C regelt

In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass Suspensionen mit groben Partikeln mit Dichten größer als



Abbildung 4.11: Das Ultraschallspektrometer DT 1200 mit zusätzlichen Aufbauten (Pumpe, Wärmeübertrager).
Vergleiche Abb. 4.12 für eine schematische Darstellung des abgebildeten Aufbaus.

2 g/cm³ schnell sedimentieren. Um konstante Bedingungen zu gewährleisten und Sedimentation in der Messzelle vorzubeugen, wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, bei der die Suspensionen durch zusätzlichen Energieeintrag und entsprechende Messanordnungen homogenisiert wird. Suspensionen wurden dazu mit der Schlauchpumpe von unten nach oben durch die Messkammer geführt. Bei der Arbeit mit Emulsionen wurde festgestellt, dass die Verwendung der Schlauchpumpe eine Tropfenzerkleinerung hervorruft und diese Pumpe somit ungeeignet für den Einsatz bei der Untersuchung der Dämpfungsspektren von Emulsionen ist. In diesem Fall wurde die notwendige Zirkulation der Emulsion durch zwei Rührer bewirkt.

Der auf der Basis beider Überlegungen (Temperatureinfluss und Verhinderung von Sedimentation bzw. Homogenisierung) entwickelte Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

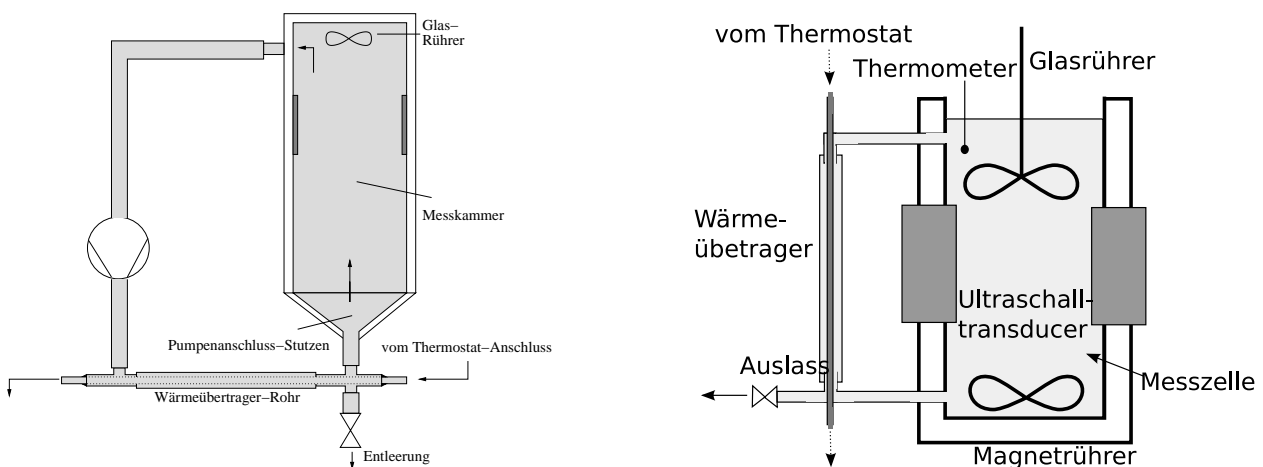


Abbildung 4.12: Versuchsaufbau mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200. Links Aufbau für Suspensionen, rechts Aufbau für Emulsionen.

4.2.5 Durchführung schallspektroskopischer Untersuchungen

Mit dem verwendeten Ultraschallspektrometer muss vor jeder Messkampagne eine Kalibrierung mit Wasser durchgeführt werden. Dazu soll das Dämpfungsspektrum bei bekannter Temperatur gemessen werden. Die Gerätesoftware enthält den gut bekannten funktionellen Zusammenhang zwischen Dämpfung von Wasser und Frequenz und führt zur Kalibrierung des Geräts eine Anpassung der Messwerte an diese Funktion durch. Auch für die Messung in Suspensionen, deren kontinuierliche Phase eine NaCl-Lösung, Ethanol, oder eine Xanthan-Lösung bildete, wurde zunächst eine Kalibrierung mit Wasser durchgeführt. Im Anschluss wurde jeweils eine Messung des Dämpfungsspektrums der reinen kontinuierlichen Phasen vorgenommen.

Im Fall von Suspensionen wurde nach der Dämpfungsmessung in der kontinuierlichen Phase die zur Bestimmung des Volumenanteils benötigte Menge des Feststoffes in die Messkammer zugegeben und mittels Rührer und Pumpe dispergiert. Der Feststoffgehalt einer Suspensionsprobe wurde anschließend mit der Thermowaage bestimmt. Durch wiederholte abwechselnde Dosierung und Messung der resultierenden Konzentration mithilfe der Thermowaage wurde die Konzentration mit einer Genauigkeit von ± 0.1 Ma.-% eingestellt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass Probenbehandlungs-Fehler bei der Herstellung von Suspensionen vermieden werden können, denn die Herstellung der Suspension erfolgte direkt im Gerät. Dies erleichterte die Einstellung der gewünschten Konzentration, denn Fehlerquellen durch Probenhandhabung (Umfüllen) werden ausgeschlossen. Allein die Probenahme zur Bestimmung der Konzentration ist fehlerbehaftet, denn nur hier kann Partikelmaterial während der Entnahme des Suspensionsvolumens aus der Pipette durch Sedimentation entweichen. Die Homogenisierung der Probe wurde durch die Pumpe und die Rührer sichergestellt (vgl. Abb. 4.12).

Waren die Versuchsbedingungen bezüglich Konzentration und Temperatur eingestellt, wurde die Messung der Schalldämpfungsspektren ausgelöst. In jeder Messung wurden eine logarithmische Unterteilung der Abstände zwischen den diskreten Frequenzwerten vorgenommen ($f = (3, 3.69, 4.53, \dots, 99)^T$ MHz, mit $\ln(f_{i+1}/f_i) = 0.2057$). Es wurde mit derselben Kombination der Spaltweiten zwischen Empfänger und Schallgeber (21 Stufen von 0.1 bis 20 mm) gearbeitet. Jede Fraktion wurde in jeder Konzentration mindestens dreimal vermessen.

Im Falle von Suspensionen wurde parallel zu den Ultraschalldämpfungsmessungen die Konzentration in der Messzelle überwacht. Zweck dieser Untersuchungen war die Überprüfung der Sedimentationsneigung der Partikel und der Konstanz der Messbedingungen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich bei jeder der mindestens drei Messreihen Proben entnommen und mit der Thermowaage untersucht. Es konnte keine Tendenz in der Abfolge der Messwerte festgestellt werden. Der Mittelwert aus allen Messpunkten bildet den in den nachfolgenden Darstellungen verwendeten Konzentrationswert. Auch für die Dämpfungswerte wurden Mittelwert und Standardabweichung bestimmt und in den weiteren Untersuchungen verwendet.

Bei der Messung mit Emulsionen wurde die Dispersion außerhalb der Messzelle hergestellt, weil hier konstante Bedingungen gewährleistet werden konnten. Eine Kontrolle der Konzentration während der Messungen erfolgte nicht. Es wurde daher Wert auf sorgfältige Einstellung der Dispersphasenvolumenkonzentration und schnelle Verarbeitung bzw. Messung der Dämpfungsspektren gelegt, um die Änderung der Emulsionen während der Messungen gering zu halten. Schalldämpfungsmessungen wurden nach demselben Prinzip wie die Messung mit Suspensionen vorgenommen. Es wurden dieselbe Zahl an Wiederholungsmessungen sowie dieselben Geräteeinstellungen verwendet.

4.2.6 Weitere Geräte

4.2.6.1 Dichtemessgerät

Mit dem Dichtemessgerät (Mettler Toledo DE 40) wurden Dichtewerte von Flüssigkeiten und Suspensionen nanoskaliger Partikel auf der Basis der Schwingkörpermethode ermittelt. Bei dieser Methode wird die Ände-

rung der Schwingungsdauer einer mit der zu vermessenden Probe gefüllten U-Rohr-Kapillare im Vergleich zur Schwingungsdauer des mit einer Referenzflüssigkeit (Wasser) gefüllten Kapillare in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Schwingungsdauerdifferenz erlaubt einen Rückschluss auf die Dichte.

4.2.6.2 Spritzenpumpe

Die verwendete Spritzenpumpe kann verschiedene Spritzentypen aufnehmen. Einmalspritzen mit 5 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml oder 50 ml Fassungsvermögen können eingespannt werden und mit verschiedenen Infusionsraten betrieben werden.

Die Infusionsraten lauten:

- 5-ml-Spritze - 0.1 bis 150 ml/h
- 10-ml-Spritze - 0.1 bis 200 ml/h
- 20-ml-Spritze - 0.1 bis 200 ml/h

4.2.6.3 Thermowaage

In Suspensionen wurde die Feststoffmassenkonzentration mithilfe einer Thermowaage (Mettler Toledo HG53 Halogen Moisture Analyzer) gemessen. Die Waage basiert auf der kontinuierlichen Bestimmung des Gewichts einer Suspensionsprobe bei Verdunstung der flüchtigen Bestandteile. Die Erwärmung und Eindampfung der Probe erfolgt mithilfe der in dem Gerät eingebauten Halogenlampe. Zur Konzentrationsbestimmung wurde jeweils 1 ml der Probe aus der zu untersuchenden Suspension extrahiert, d. h. direkt dem Messgerät (Ultraschallspektrometer) entnommen. Die auf diese Weise bestimmten Konzentrationswerte schwankten aufgrund der Probenmenge und der Auflösungsgenauigkeit der Waage um bis zu 0.1 Ma.-% (ca. 0.2 Vol.-%).

4.2.6.4 Laserbeugungsspektrometer

Zur Referenzmessung der Partikelgrößenverteilungen aller Partikelfractionen wurde ein Laserbeugungsspektrometer (Sympatec HELOS) eingesetzt. Die Auswertung der Laserbeugungsspektren wurde in allen Messungen auf der Basis der Mie-Theorie durchgeführt. Alle Partikelsysteme bis zu einer Größe von $x = 80 \mu\text{m}$ wurden mit einer Linsenbrennweite von 100 mm vermessen. Die gröberen Partikelfractionen (insbes. Potters-Ballotini 1922 CP) wurde bei einer Brennweite von 200 mm untersucht. Nanoskalige Systeme wurden bei der kleinsten Brennweite von 20 mm bestimmt. Sofern möglich, wurde während der Messungen auf das Dispergiersystem Suspensionszelle (CLCELL) zurückgegriffen. In diesem System wird die zu vermessende Suspension aus einem Ultraschallgefäß mit Rührereinsatz nach dem Einfüllen einer Probe durch das Gerät gepumpt. Bei schneller sedimentierenden Dispersionen (Zinn, Aluminium, Glas) wurde auf die Dispergierung und Messung in einer Standküvette zurückgegriffen. In diesen Fällen wurde mit einem Magnetrührer am Boden der Küvette oder mit einem Glasrührer Dispergierenergie eingetragen.

4.3 Messergebnisse und Modellvergleich

4.3.1 Suspensionen homogener fester Partikel mit monomodaler Verteilung

4.3.1.1 Dämpfungsspektren

Für den Vergleich zwischen Messung und Modell wurden die aus den Wiederholungsmessungen bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen der Dämpfung (α_{mess}/f) verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.5).

Berechnungsergebnisse mit dem Modell der elastischen Streuung nach Faran (Abschnitt 2.2.2.2) wurden in Form von α/f (Gleichung 2.199) zusammengestellt. Der Anteil der Dämpfung durch elastische Streuung (α_{tot}) wurde nach Gleichung 2.206 unter Zuhilfenahme der mit dem Laserbeugungsspektrometer HELOS bestimmten Partikelgrößenverteilungen ΔQ_3 berechnet. Die verwendeten Stoffwerte sind in Tabellen A.1 und A.3 aufgeführt.

In allen Berechnungen wurde die Streukoeffizientenfolge A_n nach dem 40. Glied ($n = 40, A_1$ bis A_{40}) abgebrochen. Die Verbesserung des Ergebnisses bei Verwendung von Koeffizienten höherer Ordnung waren kleiner als die numerische Rundungsgenauigkeit (ca. 10^{-15}).

Ein Beispiel zum Vergleich berechneter und gemessener Dämpfungsspektren ist das Stoffsystem Glas-Wasser (Abb. 4.13) bei einer Volumenkonzentration von $\phi = 1\%$. Die in Abbildung 4.13 dargestellten

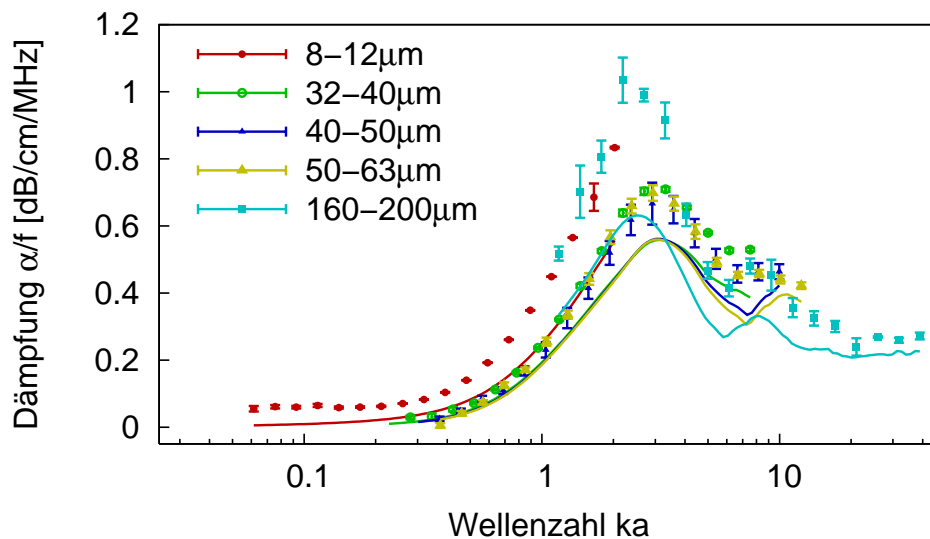


Abbildung 4.13: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren von Glaspartikel-Wasser-Suspensionen (1 Vol.-%).

gemessenen Spektren unterschiedlicher Partikelfraktionen (Punkte) wurden mithilfe der Wellenzahl ka normiert. Für die Normierungsdarstellung wurde jeweils der Medianwert der Laserbeugungsspektrometer-Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ verwendet. Anhand der ähnlichen Lage der Maxima und Minima der Dämpfungsspektren unterschiedlicher Partikelgrößen in Abbildung 4.13 bei Darstellung als Funktion der Wellenzahl wird deutlich, dass die Wellenzahl ka der geeignete Parameter zur Erfassung des Dämpfungsmechanismus auch im Bereich grober Suspensionen ist. Abweichungen sind auf unterschiedliche Breiten der Größenverteilungen zurückzuführen: Für Partikelgrößenverteilungen (vgl. Abb. 4.2) mit einer größeren Klassenanzahl sind die zugehörigen Dämpfungsspektren stärker geglättet.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Dämpfungsspektren von Rechnungen mit dem Modell der elastischen Streuung (Linien) mit den Messergebnissen (Punkten) wird deutlich, dass dieser Streuungsansatz der geeignete Mechanismus zur Berechnung von Dämpfungsspektren ist. Für alle Glaspartikelfraktionen wird die Abfolge der Maxima und Minima in den Messergebnissen durch die Berechnung nachvollzogen.

Abbildung 4.14 auf der nächsten Seite zeigt die Messergebnisse mit der Glaspartikelfraktion 40–50 μm in Wasser im Vergleich zur Modellrechnung α_{diss} bei Unterteilung des Rechenergebnisses in die den einzelnen Dämpfungsmechanismen zugeordneten Anteile des Spektrums (vgl. Gleichung 2.199). Die Darstellung zeigt, dass die Dämpfung aufgrund der Kopplung der beteiligten Phasen (α_{diss}) und die Dämpfung im Innern des Partikelmaterials $\alpha_{I,P}$ im untersuchten Wellenzahlbereich vernachlässigbar gering sind. Von Bedeutung ist hingegen die Schallabsorption in der kontinuierlichen Phase $\alpha_{I,F}$ sowie die elastische Streuung α_{tot} . Für die untersuchten Partikelfraktionen im Mikrometerbereich ist dieser Einfluss elastischer Streuung ver-

gleichsweise groß. Der Modellansatz der elastischen Streuung ist damit in diesem Bereich gültig.

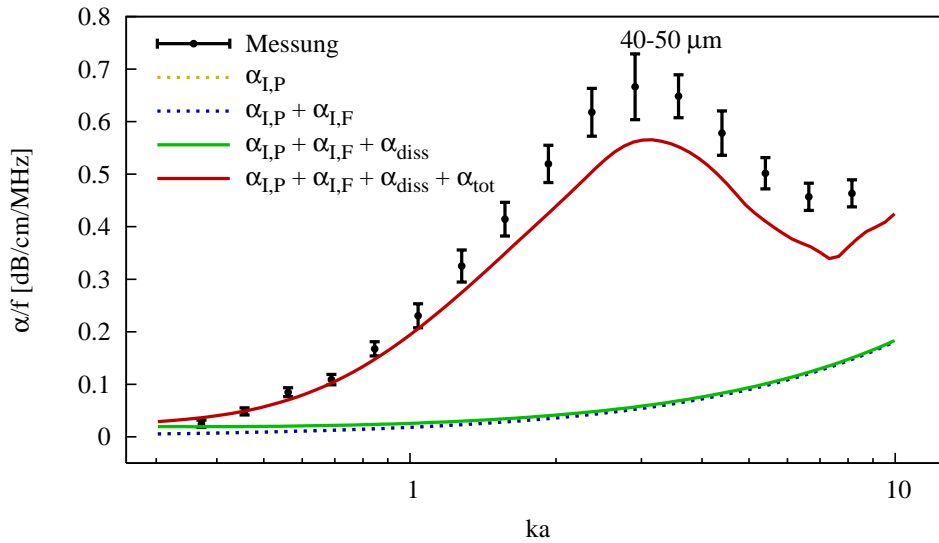


Abbildung 4.14: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren einer Glaspartikel-Wasser-Suspension (40-50 µm, 1 Vol.-%) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dämpfungmechanismen. Dämpfung aufgrund thermischer und viskoinertialer Kopplung der Phasen (α_{th} u. α_{vis}) ist mit α_{diss} zusammengefasst.

Darstellungen der gemessenen und berechneten Dämpfungsspektren für weitere Stoffsysteme sind in Abbildung 4.15 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die Normierung mithilfe der Wellenzahl ka ist auch für diese Stoffe sinnvoll, denn unabhängig von der Materialzusammensetzung stimmen Form und Größenordnung der Dämpfungsfunktionen für verschiedene Größenfraktionen überein. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit des Modells der elastischen Streuung im untersuchten Größenbereich.

Trotz der insgesamt guten Übereinstimmung haben Größenfraktionen mit kleineren Medianwerten größere Abweichungen im Bereich kleiner Wellenzahlen bzw. kleiner Frequenzen (z. B. Glas 13-20 µm in Abb. 4.13 sowie 4.15 a). Dies ist der Tatsache begründet, dass Dämpfung aufgrund viskoinertialer Kopplung an dieser Stelle nicht in die Berechnung einbezogen wurde (vgl. Abb. 4.15 a) und b), Glaspartikel in Ethanol und NaCl-Lösung). Die betreffenden Fraktionen weisen Partikel kleiner als 5 µm aus (vgl. Größenverteilungen in Abb. 4.2). In diesem Größenbereich ist die Bedeutung von Dämpfung durch viskoinertiale Kopplung der Phasen größer als im Bereich größerer Partikel [11].

Die Ergebnisse der Polystyrol-Wasser-Suspensionen weisen auf einen Problemkreis der Messung hin, obwohl der generelle Verlauf der gemessenen Dämpfungsspektren mit den Berechnungsergebnissen übereinstimmt. In diesen Suspensionen weisen Messung und Rechnung der Dämpfung dieselbe Größenordnung auf. Bei höheren Wellenzahlen sind sie zwar nahezu deckungsgleich, allerdings wird die Anzahl der berechneten Oszillationen (Abfolgen von Extremwerten) im Bereich niedriger Wellenzahlen im Experiment nicht bestätigt. Drei mögliche Gründe können für dieses Ergebnis angeführt werden. Erstens zeigen die Rechenergebnisse, dass die gewählten Frequenzabstände keine feinere Auflösung der Oszillationen für die Messungen ermöglichen - Dämpfungswerte werden nur für diskrete Frequenzen berechnet. Zweitens ist es möglich, dass die mit dem Laserbeugungsspektrometer bestimmten Partikelgrößenverteilungen zu breit bestimmt worden sind. In einem Vergleich der durch die Siebung vorgegebenen Intervallgrenzen der Partikelfraktionen mit den Partikelgrößenverteilungen des Laserbeugungsspektrometers kann dieser Einfluss nachvollzogen werden: die Laserbeugungsspektren zeigen Partikelgrößenbereiche, die viel größer als die Siebmaschenweiten (Fraktionierungsschritte) sind (s. hierfür Tabelle 4.2 auf Seite 90, Spalte „Partikelfraktion“ mit den Größenverteilungen auf der Basis der Laserbeugungsspektroskopie - Abb. 4.2). Drittens ist

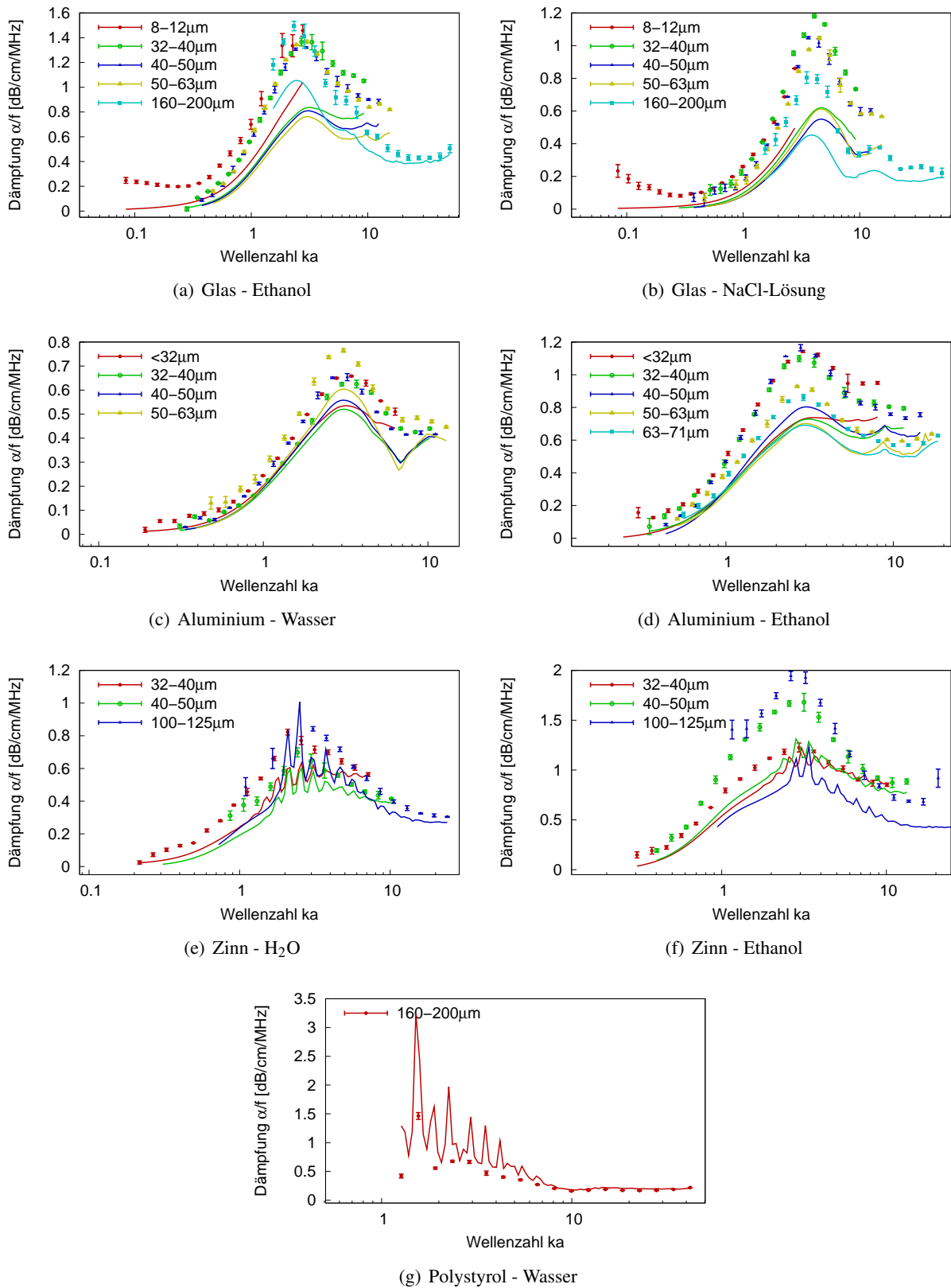


Abbildung 4.15: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren verschiedener Feststoff-Fluid-Kombinationen (1 Vol.-%).

es möglich, dass die Pulsbreite des Messsignals (als Funktion der Zeit) zu groß für eine genaue Auflösung der Oszillationen im Dämpfungsspektrum ist. Wenn die Frequenzbandbreite des ausgesandten Pulses mindestens so breit wie die Frequenz eines Extremwerts ist, kann ein solcher Wert nicht ausreichend aufgelöst werden. Die Amplitude bei einer betrachteten Frequenz würde von den Amplituden anderer Frequenzen überlagert. In den Messungen kann dieser Effekte die Messung von Zinn in Wasser beeinflusst haben (vgl. Abb. 4.15 e)). Eine geräteseitige Verkleinerung der Pulsbreite könnte in diesem Fall eine Verbesserung der Auflösung erzielen.

Wie erwähnt ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Modellrechnung für alle untersuchten Materialkombinationen adäquat. Die berechneten Dämpfungswerte sind jedoch generell niedriger als die Messungen. Die Ergebnisse der Abbildung 4.15 legen allerdings nahe, dass eine Skalierung der Dämpfungswerte eines Spektrums mit einem konstanten Faktor diese Diskrepanz reduzieren könnte. Dies würde mit der Vorgehensweise von Thorne [99] übereinstimmen. In diesem Fall wurde über einen Ansatz zur Skalierung des Streuungsmodells eine Korrektur bezüglich der Partikelform in gemessenen Dämpfungsspektren vorgenommen. Wird das Streuungsmodell (Glg. 2.52) zunächst unter dem Gesichtspunkt einer einfachen Skalierung betrachtet, ist dafür ein Skalierungsparameter bzw. eine entsprechende Funktion notwendig. Beispielsweise kann ein konstanter Skalierungs-Faktor in Form eines modifizierten Feststoffvolumenanteils $\phi_{fit} \approx \phi$ ausgedrückt werden, denn im Modell der elastischen Streuung nach Faran ist die Dämpfung proportional zur Konzentration.

Um die Möglichkeit einer Skalierungskorrektur zu untersuchen, wurde mit dem Modell (Gleichungen 2.52 und 2.60) eine Parameterschätzung vorgenommen. Während dieser Untersuchung wurden für die Stoffwerte, Frequenzen und Partikelgrößen die bei der vorangegangenen Berechnung verwendeten Werte eingesetzt. Nur der Feststoffvolumenanteil ϕ wurde als Unbekannte betrachtet. Die Parameterschätzung für $\phi_{fit} \approx \phi$ wurde mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [100] durchgeführt.

Abbildung 4.16 auf der nächsten Seite zeigt, dass die mit ϕ_{fit} berechneten Dämpfungsspektren besser mit den Messwerten übereinstimmen. Tabelle 4.2 auf Seite 90 zeigt die Ergebnisse für ϕ_{fit} für alle untersuchten Stoffkombinationen.

Um die Übereinstimmung zwischen Messung und Modellrechnung unter Verwendung der Parameterschätzung ϕ_{fit} zu bewerten, wurden die Reststreuung s^2 ermittelt:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_{tot_i} - \alpha_{meas_i})^2}{n - 1 - p}. \quad (4.1)$$

p ist die Zahl der Parameter des Modells. Im Falle einer logarithmischen Normalverteilung ist dieser Wert 3 ($x_{50,3}$, σ_{ln} , ϕ). Die Reststreuung für s^2 wurden anschließend mit der Varianz der Messung σ^2 verglichen:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2. \quad (4.2)$$

Jeder Wert σ_i entspricht der Varianz aus m_i Wiederholungsmessungen bei derselben Frequenz f_i :

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{k=1}^{m_i} (\alpha_{meas_{i,k}} - \bar{\alpha}_{meas_i})^2}{m_i - 1}. \quad (4.3)$$

In Tabelle 4.2 sind Werte für σ^2 und s^2 zusammen mit der nominalen und der berechneten Volumenkonzentration für die untersuchten Materialkombinationen aus Abbildung 4.16 zusammengestellt. Für alle beschriebenen Fälle weisen σ^2 und s^2 eine vergleichbare Größenordnung auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Abweichung der Messungen zur berechneten Dämpfung (unter Verwendung der berechneten Volumenkonzentration ϕ_{fit}) nicht signifikant von der Wiederholpräzision der Messungen unterscheidbar sind. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Modellrechnung ist damit optimal.

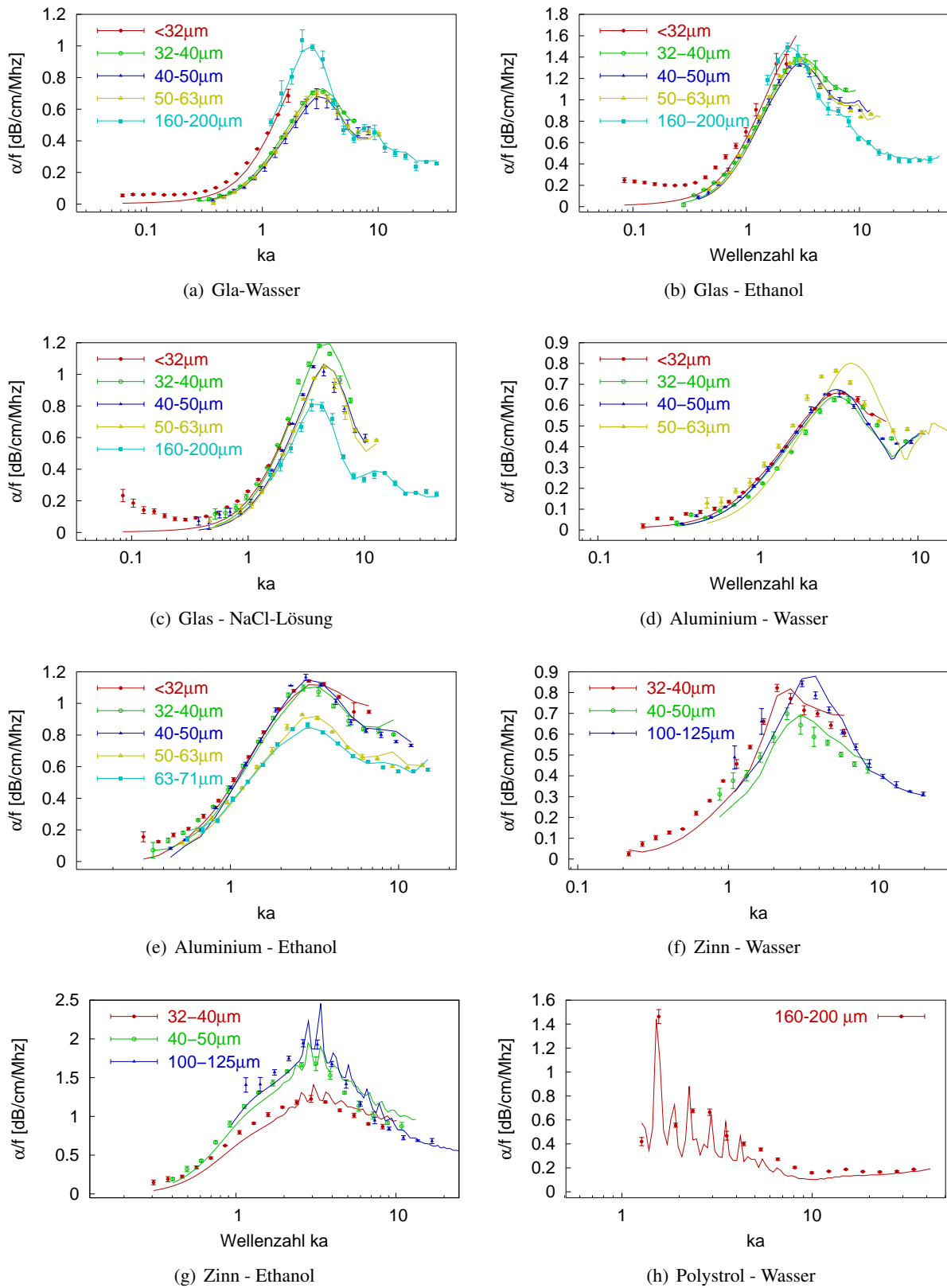


Abbildung 4.16: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren verschiedener Feststoff-Fluid-Kombinationen (1 Vol.-%) unter Verwendung der Anpassungsergebnisse für die Volumenkonzentration.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Parameterschätzung der Partikelvolumenkonzentration im Modell der elastischen Streuung (Glg. 2.52 und 2.60) für gemessene Dämpfungsspektren in Suspensionen verschiedenerer Materialkombinationen. σ^2 : Varianz der Messung, s^2 : Variationskoeffizient zwischen Messung und Anpassung.

Stoffsystem	Partikel- fraktion [μm]	ϕ_{nom} [Vol-%]*	ϕ_{fit} [Vol-%]	σ^2 [dB/cm/MHz] ²	s^2 [dB/cm/MHz] ²
Glas-Wasser	8-12	1.01	1.78	$1.017 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$
	32-40	1.01	1.36	$3.876 \cdot 10^{-5}$	$4.267 \cdot 10^{-4}$
	40-50	1.01	1.26	$9.628 \cdot 10^{-4}$	$3.278 \cdot 10^{-4}$
	50-63	1.01	1.32	$2.132 \cdot 10^{-4}$	$5.075 \cdot 10^{-4}$
	160- 200	1.00	1.58	$1.336 \cdot 10^{-3}$	$8.528 \cdot 10^{-4}$
Glas-Ethanol	8-12	1.02	1.39	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-2}$
	32-40	1.23	1.72	$7.05 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$
	40-50	1.2	1.69	$4.72 \cdot 10^{-4}$	$6.95 \cdot 10^{-3}$
	50-63	1.12	1.77	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$8.17 \cdot 10^{-3}$
	160- 200	1.42	1.96	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$6.65 \cdot 10^{-4}$
Glass- NaCl-Lösung	8-12	1.09	1.48	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$9.21 \cdot 10^{-3}$
	32-40	1.23	1.95	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$
	40-50	1.06	1.7	$3.76 \cdot 10^{-4}$	$6.96 \cdot 10^{-3}$
	50-63	1.16	1.68	$3.21 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$
	160- 200	0.75	1.34	$5.43 \cdot 10^{-4}$	$8.66 \cdot 10^{-4}$
Aluminium- Wasser	<32	0.98	1.25	$4.61 \cdot 10^{-5}$	$5.36 \cdot 10^{-3}$
	32-40	0.94	1.19	$5.35 \cdot 10^{-5}$	$9.44 \cdot 10^{-3}$
	40-50	1.01	1.24	$4.75 \cdot 10^{-5}$	$4.07 \cdot 10^{-3}$
	50-63	1.01	1.40	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$8.59 \cdot 10^{-3}$
	63-71	2.04	4.15	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^{-2}$
Aluminium- Ethanol	<32	1.03	1.73	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-3}$
	32-40	1.03	1.66	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$3.84 \cdot 10^{-3}$
	40-50	1.22	1.79	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$5.81 \cdot 10^{-3}$
	50-63	0.93	1.28	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$3.85 \cdot 10^{-3}$
	63-71	1.01	1.30	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$5.02 \cdot 10^{-3}$
Zinn-Wasser	32-40	0.69	0.83	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$9.18 \cdot 10^{-3}$
	40-50	0.55	0.71	$7.67 \cdot 10^{-4}$	$4.12 \cdot 10^{-2}$
	100- 125	0.71	0.9	$6.63 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-2}$
Zinn-Ethanol	32-40	1.19	1.35	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$7.25 \cdot 10^{-3}$
	40-50	1.3	1.75	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-2}$
	100- 125	1.06	1.83	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$
Polystyrol-Wasser	160- 200	0.74	0.29	$4.46 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-2}$

*nominelle Konzentrationen schwanken jeweils um ca. 0.2 Vol.-%

Die Parameterschätzungen des Feststoffvolumenanteils übersteigen die nominalen Werte um einen Faktor von 1 bis 2 mit einem durchschnittlichen Wert von ca. 1.4. Bei einer von systematischen Fehlern freien Messung besteht die Erwartung, dass unterschiedliche Skalierungen (teilweise zu größeren und teilweise zu kleineren Werten) beobachten werden, d. h., dass eine Streuung der Messergebnisse um die Modellrechnung vorzufinden ist. Da aber die Mehrzahl der Messergebnisse unabhängig von der Art der Partikel eine Skalierung zu größeren Werten erfordern (siehe Abb. 4.13 und 4.15) müssen systematische Abweichungen vorliegen.

Die Abweichungen treten insbesondere bei großen (Glas, 160-200 μm , Aluminium 63-671 μm) und vergleichsweise dichten Partikeln (Zinn) auf. Dies deutet auf einen Zusammenhang mit der Sedimentationsneigung hin. Partikel können z. B. im Messraum trotz turbulenter Strömung sedimentieren. Es ist allerdings auch möglich, dass Probenahmefehler sowie zu kleine Probemengen zu diesem Ergebnis geführt haben: Die Sedimentation der Partikel kann vor allem bei der Probenahme eine Klassierung bewirkt haben. In der Probenmenge könnte dann eine geringere Partikelvolumenkonzentration als im Rest der Messkammer vorgelegen haben. Systematische Fehler diesen Typs können nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Die mittels Thermowaage bestimmten Konzentrationswerte schwanken ebenfalls bei Wiederholungsmessungen um einen Wert von ca. 0.2 Vol.-%, obwohl sichergestellt wurde, dass der Feststoffvolumenanteil in der Messkammer des Ultraschallspektrometers konstant gehalten wurde.

Eine zweite Interpretation der Diskrepanz zwischen Messung und Modell bezieht sich auf die Beobachtung, dass für die Mehrzahl der untersuchten Stoffkombinationen mit Partikelfractionen höhere Dämpfungswerte als durch das Streuungsmodell vorhergesagt, gemessen werden. Wie ein Vergleich der Dämpfungswerte für reine Flüssigkeiten in Tabelle 4.3 zeigt, ist die Diskrepanz im Falle reiner homogener Phasen geringer als in den Messungen für Suspensionen. Damit sind die Abweichungen zwischen Messung und Modellrechnung vorrangig auf die Präsenz einer Dispersphase zurückzuführen, anderenfalls würden auch die Messungen in reinen Flüssigkeiten stark abweichen. Andererseits sind die im Übergangsbereich gemessenen Dämpfungswerte sehr viel größer als die Dämpfungswerte der kontinuierlichen Phasen.

Tabelle 4.3: Gemessene Dämpfungswerte sowie Referenzwerte α/f^2 für reine Flüssigkeiten mit Einheiten von $10^{-3} \text{ dB}/(\text{MHz}^2 \cdot \text{cm})$, bei 25 °C. Messwerte wurden bei einer Frequenz von 99 MHz bestimmt und nennen Mittelwerte und Standardabweichung in mind. 3 Wiederholungsmessungen.

Substanz	Referenzwert [118]	Gemessener Wert
Destilliertes Wasser	1.87	1.82±0.05
Ethanol	4.43	4.43±0.04
Methanol	2.78	2.50±0.12

Das verwendete Messgerät wurde speziell für die Partikelgrößenbestimmung in Suspensionen entwickelt. Die Eigenschaften des Geräts zur korrekten Bestimmung von Dämpfungswerten in Dispersionen wurden wiederholt nachgewiesen [16, 20, 38, 119], allerdings nur für nanoskalige Systeme. Da die Abweichungen im Bereich grober Partikel auftreten, kann es sich daher um einen Effekt handeln, der mit der Streuung von Schall an Partikeln und der Gerätekonfiguration in Zusammenhang steht. Eine weiterführende Diskussion dieser Möglichkeit wird in Abschnitt 4.3.3 vorgenommen.

Eine dritte Interpretation der Diskrepanz kann anhand auf der Betrachtung der Stoffdaten, die zur Modellrechnung verwendet wurden, abgeleitet werden. Wie die Rechnungen in Abschnitt 3.1 gezeigt haben, bewirken insbesondere die Dichte des Partikels sowie die Geschwindigkeit der Transversalwelle $c_{P,T}$ eine Änderung der Höhe des Maximums der Dämpfungsfunktionen (vgl. Abb. 3.1). Es wurde daher untersucht, ob eine Änderung des Parameters $c_{P,T}$ eine ebenso starke Veränderung der Messwerte bewirkt wie die Skalierung mithilfe einer veränderten Partikelvolumenkonzentration ϕ . Es wurde zu diesem Zweck eine Modellrechnung für Glaspartikel in Wasser mit $c_{P,T} = 2700 \text{ m/s}$ (statt des tabellierten Wertes von 3382 m/s)

durchgeführt. Die Berechnungsergebnisse sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Unterschiede zwischen Messung und Modellrechnung sind zwar geringer, allerdings treten größere Abweichungen im Bereich höherer Frequenzen (Wellenzahlen $ka > 4$) auf. Die Übereinstimmung ist insbesondere für die Fraktion 160-200 μm schlechter als für die Skalierung mithilfe der Partikelvolumenkonzentration. Für diese groben Partikel stimmen weder Höhe noch Lage der Dämpfungsmaxima wie in Abbildung 4.16 überein.

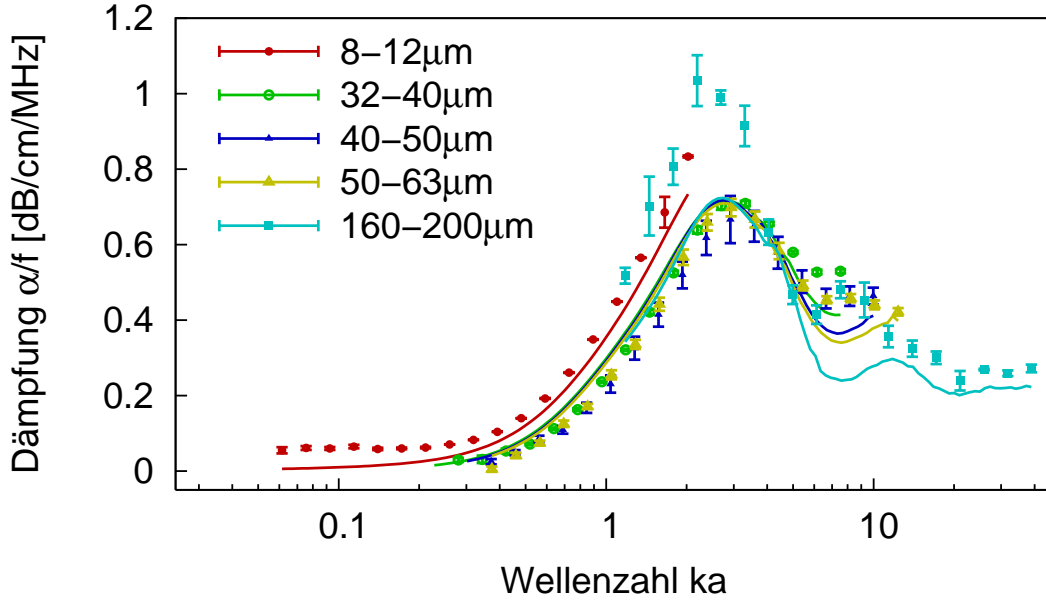


Abbildung 4.17: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren von Glaspartikel-Wasser-Suspensionen (1 Vol.-%). Berechnung mit modifizierter Geschwindigkeit der Transversalwelle ($c_{P,T} = 2700$ m/s).

Das in den bisherigen Dämpfungsrechnungen angewendete Modell ist das Modell der elastischen Streuung nach Faran. Dieses Modell ist eine Einzelpartikelstreuungstheorie, d. h. der Einfluss von Wechselwirkungen zwischen Partikeln der Suspensionen auf die Dämpfung der Suspension wird vernachlässigt. Diese Annahme gilt hier als begründet, da die verwendeten Konzentrationen ($\phi \approx 1$ Vol.-%) geringer als die von vielen Autoren angegebene Konzentrationsschwelle von 5 Vol.-% ist, bei deren Überschreitung von Mehrpartikeleffekten ausgegangen werden muss [32, 39].

Hall et. al. [54] und Mobley et. al. [61] geben außerdem an, dass Streueffekte im Bereich niedriger Konzentration (in ihren Untersuchungen: 1 Vol.-%) vorrangig auf die Einzelpartikelstreuung zurückzuführen sind, wenn die Bedingung

$$c_{HM} = \frac{\phi \cdot 12}{k^2 x^3} |L(\theta)| \quad (4.4)$$

$$= \frac{3\phi}{2(ka)^2 a} |L(\theta)| \ll 1, \quad (\theta = 0 \text{ oder } \pi) \quad (4.5)$$

mit

$$L(\theta) = -\frac{i}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n P_n(\cos\theta). \quad (4.6)$$

erfüllt ist. In diesem Fall nimmt die Bedeutung mehrfach gestreuter Wellen benachbarter Partikel gegenüber der einfallenden Welle ab. Für die vorliegenden Messungen bei 1 Vol.-% (vgl. Abschnitt 4.3.1.1) sind Werte des Mobley-Hall-Kriteriums in jedem untersuchten Fall kleiner als $c_{MH} = 10^{-5}$ und damit sehr viel kleiner als 1. Die Bedingung 4.5 ist damit unabhängig von den Kombinationen des Stoffsystems erfüllt und

die Verwendung der Einzelpartikelstreuungstheorie erscheint zunächst korrekt. Es gelten jedoch die Einschränkungen zur Anwendbarkeit bzw. zu der Gültigkeit der Annahmen der Mehrfachstreuungstheorie (vgl. Überlegungen in Abschnitt 3.4). Wenn die Annahmen der Mehrfachstreuungstheorie verletzt werden, ist der Nachweis der Bedingung (Gleichung 4.4) zwar notwendig, aber nicht hinreichend, um sicher von der Einzelpartikelstreuungstheorie ausgehen zu können. Es ist denkbar, dass Eigenstreuung und damit Resonanzeffekte die Messung beeinflusst haben, und Mehrpartikeleffekte vorgelegen haben, die mit dem Modell der Mehrfachstreuungstheorie bislang nicht erfasst werden. Es bleibt demnach offen, ob Resonanzeffekte und Eigenstreuung für die Ergebnisse bedeutsam sind, es fehlt bislang jedoch an geeigneten Modellen zur Untersuchung dieser Effekte

Die im Rahmen der Messungen dieser Arbeit beobachteten Diskrepanzen und insbesondere ihre Korrektur können daher auch als das Vorliegen von Mehrpartikeleffekten interpretiert werden. In diesem Fall sollte auf der Basis vorliegender Studien mit existierenden Modellen der Mehrfachstreuung oder Modellen sterischer Wechselwirkungen (vgl. Abschnitt 2.2.5) eine Kompensation der beobachteten Diskrepanzen möglich sein. Eine Untersuchung dieses Einflusses in den Messergebnissen auch bei höheren Konzentrationen wird in Abschnitt 4.3.4 vorgenommen.

Unabhängig von der Ursache der Unterschiede zwischen Messung und Modell bestätigt das Messergebnis den Ansatz auf der Basis der elastischen Streuung nach Faran. Trotz der Diskrepanz ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell durch ähnliche Kurvenverläufe und Größenordnungen gut. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch die Problematik der Messung von Dämpfungsspektren im Übergangsbereich. Trotz sorgfältiger Arbeit, der Sicherstellung der Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Dämpfungsmessungen sowie der Temperierung und der Konzentrationskontrolle treten Abweichungen zwischen Messung und Modell auf, die eine Auswertung zur Bestimmung von Größenverteilungen erschweren.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen zur Dämpfung im Übergangsbereich treffen:

- Die Normierung von Dämpfungsspektren mithilfe der Wellenzahl ka ist auch im Bereich grobdisperser Suspensionen adäquat.
- Das Modell der elastischen Streuung nach Faran ermöglicht die korrekte Modellierung der Dämpfungen in grobdispersen Suspensionen niedriger Konzentration.
- Abweichungen zwischen Messungen und Modell bei niedrigen Konzentrationen (1 Vol.-%) sind hauptsächlich auf methodenabhängige Einflüsse (Sedimentation in der Messzelle bzw. bei der Konzentrationsmessung, Verwendung abweichender Stoffwerte), messgeräteabhängige Faktoren, sowie die unvollständige Berücksichtigung von Mehrpartikeleinflüssen bei der Modellrechnung zurückzuführen. Eine eindeutige Zuordnung der Abweichungen zu Fehlerquellen ist jedoch nicht möglich. Einige Aspekte zu Konzentrationseffekten und geräteabhängigen Einflüssen werden in den Abschnitten 4.3.3 und 4.3.4 vertieft.
- Die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell kann durch eine Skalierung der Dämpfungswerte verbessert werden. Diese Skalierung mithilfe einer angepassten Feststoffkonzentration ist eine praktische und nachvollziehbare Möglichkeit zur Korrektur von Dämpfungsfunktionen. Die Übereinstimmung der Dämpfungsspektren wird mit der berechneten Feststoffkonzentration optimal.

4.3.1.2 Partikelgrößenverteilungen

Mit dem Modell der elastischen Streuung nach Faran wurden Partikelgrößenverteilungen aus den gemessenen Dämpfungsspektren ermittelt. Zu diesem Zweck wurde eine Parameterschätzung für eine logarithmische Normalverteilung (LNVT) vorgenommen. Im Ergebnis wird dabei diejenige Verteilung bestimmt,

die ein gemessenes Dämpfungsspektrum mit minimalem Fehler (im Sinne einer Optimierungsrechnung) erklären. Die in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Gauß'sche Fehlerquadratmethode wurde angewendet. Für die Parameterschätzung kam der Levenberg-Marquardt-Algorithmus zum Einsatz. Kern-Matrizen wurden über Gleichung 2.207 ermittelt.

Bei der Parameterschätzung für die LNVT wurden auch der Feststoffvolumenanteil (ϕ) als variabler, bei einer Partikelgrößenberechnung zu bestimmender Parameter betrachtet. Damit wurde die Annahme getätigt, dass der Feststoffvolumenanteil nicht hinreichend genau bekannt ist bzw. im Rahmen der Partikelgrößenverteilungsrechnung ermittelt werden kann.

In Abbildung 4.18 auf der nächsten Seite sind die mittels Laserbeugungsspektroskopie und die aus der LNVT-Rechnung resultierenden Partikelgrößenverteilungen für ausgewählte Kombinationen aller Partikelmaterialien dargestellt. Jeder Graph enthält die Summenfunktion Q_3 und die Dichteverteilung q_3 als Funktion des Partikeldurchmessers x . Eine Zusammenstellung aller Berechnungsergebnisse der LNVT-Parameter ($x_{50,3}$, σ_{ln} , ϕ) enthält Tabelle 4.4 auf Seite 96. Zur Bewertung der Anpassungsgüte wurde die Varianz zwischen gemessenem und optimalem berechneten Dämpfungsspektrum ermittelt. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.4 dargestellt.

Partikelgrößenverteilungen auf der Basis der Laserbeugungsspektroskopie und der Anpassungsergebnisse zeigen gute Übereinstimmung. In jedem untersuchten Fall ist die Größenordnung der Verteilungen durch die Größenberechnung sinnvoll wiedergegeben, da die Medianwerte $x_{50,3}$ den Fraktionsgrenzen (Tabelle 4.4, Spalte Partikelfraktion) vergleichbar sind. Verteilungsbreiten aus der Anpassung der logarithmischen Normalverteilung sind ebenfalls mit den Laserbeugungsspektroskopieergebnissen vergleichbar (vgl. Abb. 4.18, Glas - Wasser 32-40 μm , 40-50 μm , 50-63 μm , Aluminium-Ethanol <32 μm , 32-40 μm , 40-50 μm , 50-63 μm).

In einigen Fällen sind die Medianwerte des Anpassungsergebnisses kleiner als die der Referenzmessung, obwohl sie dieselbe Größenordnung aufweisen. In einer weiteren Zahl von Fällen stimmen die Breiten der berechneten Verteilungen nicht mit den gemessenen Werten überein. (Glas-Wasser 160-200 μm , Aluminium-Ethanol 63-71 μm , Zinn-Ethanol 100-125 μm , Polystyrol-Wasser). In den meisten dieser Beispiele bewirkt der ermittelte σ_{ln} -Wert geringere Verteilungsbreiten. Dieses Ergebnis kann auch in der Interpretation der Laserbeugungsspektroskopie begründet sein, da die Abstände zwischen den Stützstellen durch die in der Auswertesoftware definierten Klassengrenzen und -breiten und die gewählte Linsenfokallänge sowie Detektorflächenabstufung vorgegeben sind. Bei großen Abständen zwischen den Stützstellen werden Größenverteilungen (auch durch den verwendeten Algorithmus) stärker geglättet.

In allen untersuchten Fällen war die Bestimmung der Parameter $x_{50,3}$ und σ_{ln} zusammen mit der Ermittlung der Konzentration erfolgreich, d. h. es wurde eine den Laserbeugungsergebnissen vergleichbare Größenverteilung und eine den nominellen Werten entsprechende Konzentration berechnet. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich Partikelgrößenverteilungen und -konzentration für eng verteilte Dispersionen mit Partikeln im Mikrometermaßstab erfolgreich aus Dämpfungsspektren ermitteln lassen. Das hierfür relevante Modell der Schalldämpfung ist das Modell der elastischen Streuung nach Faran.

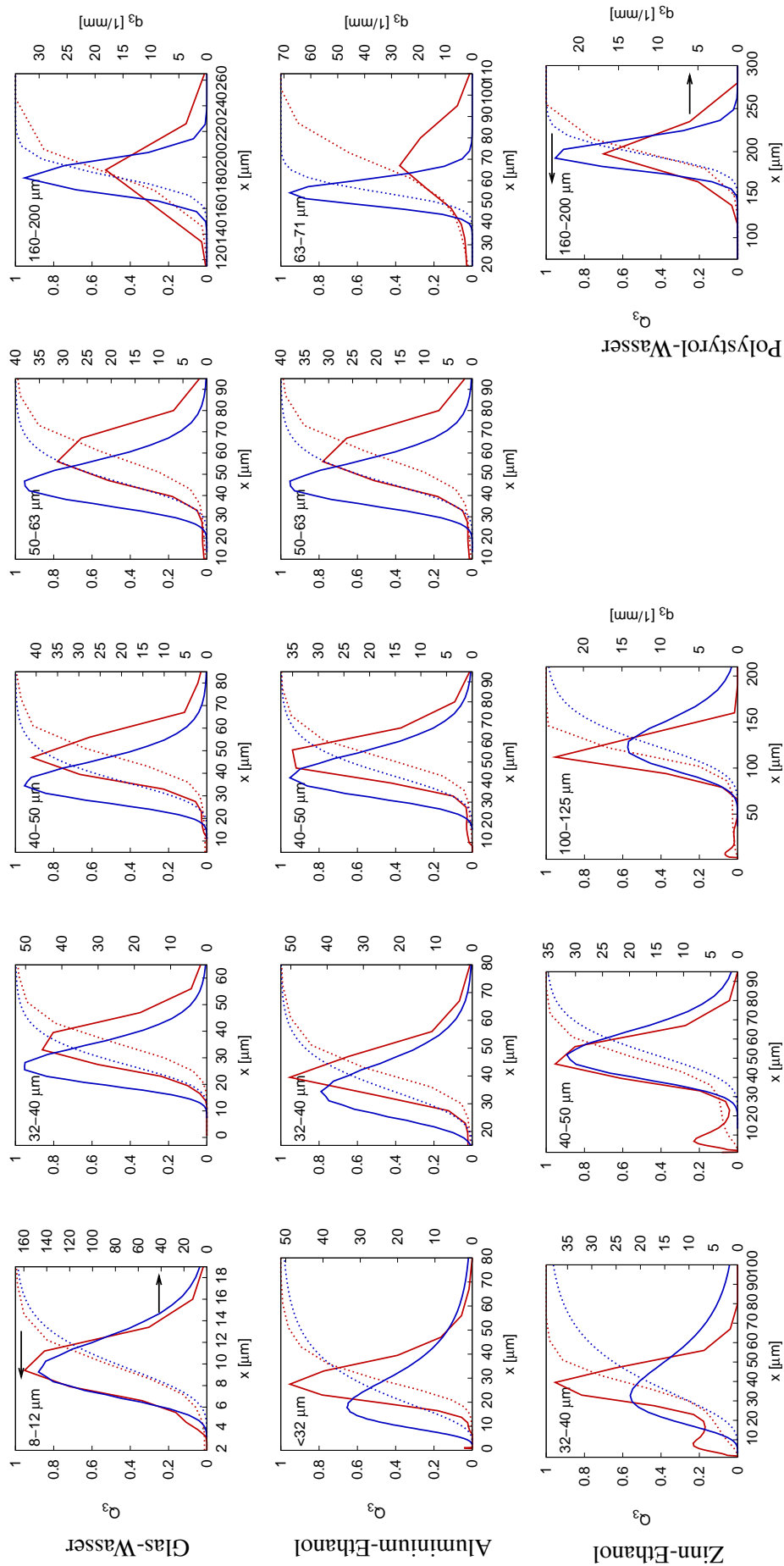


Abbildung 4.18: Partikelgrößenverteilungen für Suspensionen homogener Partikel verschiedener Materialien, bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) und aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren (blaue Linien), $\phi = 1$ Vol.-%.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Partikelgrößenberechnung auf der Basis einer logarithmischer Normalverteilungen ($x_{50,3}$, σ_{ln} , ϕ) unter Verwendung des Streuungsmodell nach Faran für Partikelsuspensionen unterschiedlicher Materialkombinationen und Größenklassen. σ^2 : Varianz der Messung, s^2 : Variationskoeffizient zwischen Messung und Rechnung.

Stoffsystem	Partikelfraktion [μm]	berechnete Größenverteilung			σ^2 [(dB/cm/MHz) ²]	s^2 [(dB/cm/MHz) ²]
		$x_{50,3}$ [μm]	σ_{ln}	ϕ [Vol-%]		
Glas-Ethanol	8-12	-	-	-	$1.57 \cdot 10^{-3}$	
	32-40	29.3	0.35	1.8	$7.05 \cdot 10^{-4}$	$6.05 \cdot 10^{-4}$
	40-50	40.5	0.26	1.7	$4.72 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$
	50-63	50.1	0.25	1.8	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$3.15 \cdot 10^{-4}$
	160-200	188.4	0.13	2.0	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$
Glas - Wasser	8-12	10.4	0.28	1.1	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$
	32-40	29.7	0.28	1.1	$3.87 \cdot 10^{-5}$	$8.53 \cdot 10^{-5}$
	40-50	38.8	0.25	1.1	$9.63 \cdot 10^{-4}$	$9.04 \cdot 10^{-5}$
	50-63	48.6	0.22	1.1	$2.13 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$
	160-200	189.9	0.065	1.6	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$
Glas - NaCl-Lösung	8-12	9.9	0.67	1.6	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$8.91 \cdot 10^{-3}$
	32-40	30.9	0.32	2.1	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
	40-50	41.3	0.29	1.8	$3.76 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$
	50-63	48.8	0.26	1.8	$3.21 \cdot 10^{-4}$	$5.60 \cdot 10^{-4}$
	160-200	184.7	0.16	1.3	$5.43 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Aluminium - Wasser	<32	24.5	0.42	1.0	$4.61 \cdot 10^{-5}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$
	32-40	36.8	0.34	1.0	$5.35 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$
	40-50	44.0	0.28	1.0	$4.75 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$
	50-63	50.9	0.36	1.3	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$6.96 \cdot 10^{-4}$
	63-71	59.3	0.32	3.5	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
Aluminium - Ethanol	<32	26.4	0.51	1.4	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$3.64 \cdot 10^{-4}$
	32-40	37.6	0.27	1.4	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$5.01 \cdot 10^{-4}$
	40-50	46.8	0.26	1.5	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$7.26 \cdot 10^{-4}$
	50-63	54.5	0.20	1.1	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-4}$
	63-71	56.2	0.11	1.1	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$5.72 \cdot 10^{-4}$
Zinn - Wasser	32-40	41.8	0.39	0.8	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$7.02 \cdot 10^{-4}$
	40-50	57.6	0.44	0.7	$7.67 \cdot 10^{-4}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$
	100-125	134.0	0.50	1.0	$6.63 \cdot 10^{-4}$	$3.55 \cdot 10^{-4}$
Zinn - Ethanol	32-40	43.1	0.49	1.3	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$6.24 \cdot 10^{-4}$
	40-50	55.3	0.24	1.8	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
	100-125	132.5	0.22	2.2	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
Polystyrol - Wasser	160-200	202.3	0.87	0.4	$4.46 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$

Es wurde auch geprüft, ob eine Änderung der Mengengart zu einer besseren Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laserbeugungsspektroskopieergebnissen führt. Wie in Abschnitt 2.2.6 dargestellt, existieren Untersuchungen experimenteller Natur, die den projektionsflächenäquivalenten Durchmesser des Partikels als die messmethodenspezifische Partikelgröße im Bereich größerer Wellenzahlen $ka > 1$ einführen [120]. Bei Gültigkeit dieser Beobachtung für die vorliegenden Ergebnisse ist die mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bestimmte Größenverteilung eine flächenbezogene Verteilung (Q_2). Diese muss dann in eine volumenbezogene Verteilung (Q_3) umgerechnet werden, damit Ergebnisse der Ultraschalldämpfungsspek-

troskopie sinnvoll mit den Laserbeugungsspektroskopieergebnissen (Q_3 -Verteilung) verglichen werden können.

Babick legt zwar dar, dass das Volumen als die „angemessene“ Mengengröße auch für den Bereich der Streuung gelten kann ([11], S. 163). Die Entwicklung basiert jedoch auf einem idealisierten vollständigen Frequenzspektrum (Integrationsgrenzen von 0 bis ∞) und ist für die hier dargestellten Ergebnisse (unvollständiges Frequenzspektrum) nicht anwendbar.

Zur Untersuchung der Hypothese, dass eine flächenbezogene Verteilung der volumenbasierten Verteilung vorzuziehen ist, wurden die in Abbildung 4.18 dargestellten Größenverteilungen als q_2 - bzw. Q_2 -Verteilungen betrachtet und über

$$q_3 = \frac{x \cdot q_2(x)}{M_{1,2}} \quad (4.7)$$

in die Verteilung q_3 und Q_3 umgerechnet [121]. Das Moment $M_{1,2}$ der Verteilung kann über

$$M_{1,2} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x \cdot q_2(x) dx \quad (4.8)$$

$$\approx \sum_i x_i \cdot q_2(x_i) \Delta x_i \quad (4.9)$$

ermittelt werden.

Abbildung 4.19 auf der nächsten Seite enthält eine exemplarische Darstellung der Größenverteilungen für die Dämpfungsmessungen der Glaspartikelfractionen in Wasser, welche durch die Umrechnung der Größenverteilungen bestimmt wurden. Die Umrechnung der Größenverteilungen bewirkt eine bessere Übereinstimmung zwischen Laserbeugungsspektroskopie-Messung und Ultraschallspektroskopie-Ergebnis. Allerdings ist die Verbesserung gegenüber dem Ergebnis ohne Korrektur (Abb. 4.18) sehr gering.

Dies bestätigt die Annahme des projektionsflächenäquivalenten Durchmessers als messmethodenspezifischem Durchmesser im Übergangsbereich, auch wenn die Diskrepanzen zur Laserbeugungsspektroskopie-Messung nicht vollständig erklärt werden. Für die kleinste untersuchte Partikelfraktion (8-12 μm), deren Dämpfungsverhalten vor allem durch das Rayleigh-Regime und viskoinertiale Kopplung der Phasen bestimmt ist (vgl. Abb. 4.16 auf Seite 89), führte die Änderung der Mengengröße zu keiner Verbesserung. Auch dieses Ergebnis ist ein Indiz für die Gültigkeit der Annahme des projektionsflächenäquivalenten Durchmessers als methodenspezifischen Größenparameter im Übergangsbereich, denn für das Rayleigh- und das Langwellenregime wird allgemein nicht von der Annahme eines projektionsflächenäquivalenten Partikeldurchmessers als bestimmendes Merkmal ausgegangen [11].

Weitere Untersuchungen, beispielsweise mit nichtsphärischen Partikeln können diesen Umstand vertiefen, denn die betrachteten Partikel in den Suspensionen lassen die Analyse zum Flächeneinfluss nicht zu. Im Falle Kugelform sind projektionsflächenäquivalenter Durchmesser und Kugeldurchmesser nahezu identisch. Mit definierten nichtsphärischen Partikeln lassen sich unterschiedliche Äquivalentdurchmesser eingehend untersuchen.

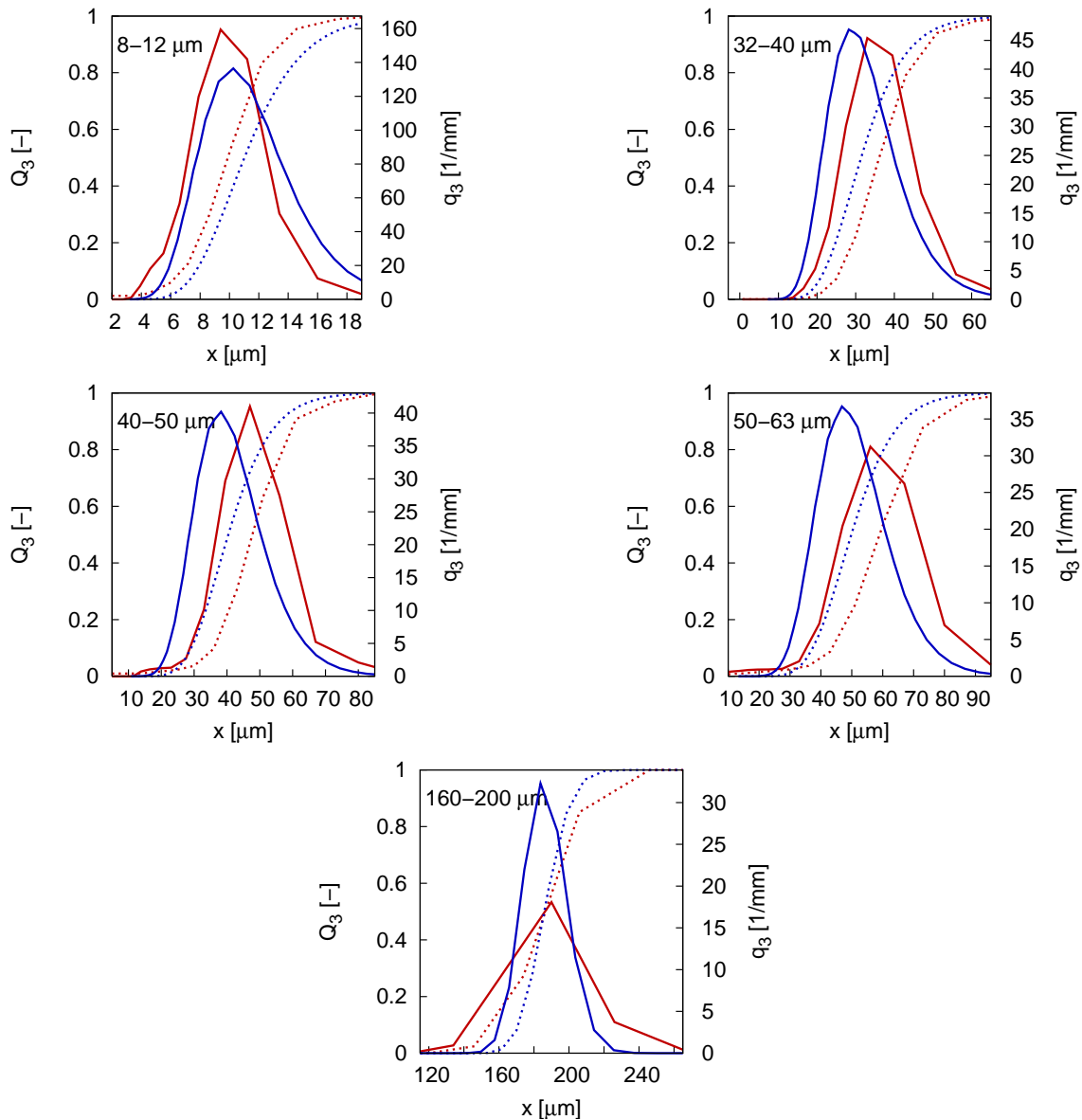


Abbildung 4.19: Partikelgrößenverteilungen für Glaspartikelsuspensionen in Wasser, bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) und mit Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren, unter Verwendung der Annahme, dass mit der Methode primär eine Q_2 -Verteilung bestimmt wird (blaue Linien), $\phi = 1$ Vol.-%.

4.3.2 Suspensionen homogener Partikel mit bimodaler Partikelgrößenverteilung

Der vorangegangenen Abschnitt hat die Diskussion der Ultraschalldämpfung zur Partikelgrößenbestimmung in Suspensionen grobdisperser, homogener Partikelgrößenfraktionen zum Zweck. Die Auswertung der Dämpfungsspektren wurde unter der Annahme vorgenommen, dass die Dämpfungsbeiträge einzelner Partikelfraktionen additiv überlagert werden können, d. h. dass der Beitrag jeder Fraktion unabhängig von anderen Fraktionen existiert. In diesem Abschnitt steht die Untersuchung dieser bislang implizit angewendeten Annahme zur Summierung der Dämpfungsanteile verschiedener Partikelfraktionen im Mittelpunkt. Dies ist relevant, um wechselseitige Beeinflussung der Dämpfungsbeiträge unterschiedlicher Fraktionen in praktischen Anwendungen auszuschließen bzw. bei Vorhandensein zu quantifizieren. Zu diesem Zweck wurden Dämpfungsspektren unterschiedlicher Fraktionen grober Glaspartikel zunächst einzeln betrachtet, und danach gemeinsam in der (bimodalen) Mischung experimentell untersucht. Lassen sich die in der Mischung

der Fraktionen bestimmten Spektren aus den Spektren der Fraktionen entsprechend der Mischungsanteile bilden, kann von der Annahme der additiven Überlagerung der Dämpfungsmechanismen ausgegangen werden.

Das gemessene Dämpfungsspektrum einer bimodale verteilten Glaspartikelsuspension mit Partikeln im Mikrometermaßstab ist in Abbildung 4.20 auf der nächsten Seite dargestellt. Für die Darstellung wurde das Konfidenzintervall (Irrtumswahrscheinlichkeit 95%) zur Beurteilung der Wiederholpräzision der Messungen verwendet. Die Darstellung enthält neben den Dämpfungsspektrum der Primärfractionen und der vermessenen bimodal verteilten Suspension auch eine Darstellung des berechneten Dämpfungsspektrums des bimodalen Systems. Diese Berechnung der Dämpfung α erfolgte durch Addition der Dämpfungsspektren der Primärfraction (Feingut α_f , Grobgut α_g) nach der Gewichtung entsprechend ihrer Anteile am Feststoffvolumen,

$$\alpha = \alpha_f \cdot p_S + \alpha_g \cdot (1 - p_S). \quad (4.10)$$

p_S ist das Volumen der feinen Partikelfraction im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Feststoffs:

$$p_S = \frac{V_f}{V_f + V_g}. \quad (4.11)$$

Gleichung 4.10 setzt voraus, dass die Dämpfungsspektren der Primärfractionen bei derselben Partikelvolumenkonzentration wie das Spektrum der bimodale Suspension bestimmt wurden.

Abbildung 4.20 auf der nächsten Seite a) zeigt die gemessenen Dämpfungsspektren der Glaspartikelfractionen 32-40 μm und 160-200 μm bei der separaten Messung (jeweils mit $\phi = 1$ Vol.-%) und das Ergebnis der gemeinsamen Messung (bimodale Suspension) bei derselben Konzentration (rote Kurve). Außerdem enthält Abbildung 4.20 a) das aus den Einzelmessungen der Fractionen 32-40 μm und 160-200 μm berechnete Dämpfungsspektrum der bimodalen Suspension bei $\phi = 1$ Vol.-% (blauer Kurvenzug). Der Berechnung wird die Zusammensetzung der bimodalen Fraction aus den Primärfractionen zugrunde gelegt ($p_S = 0.62$). Dieser Wert wurde mit der Laserbeugungsspektroskopie aus fünf Messung der Größenverteilung der Mischung bestimmt. Messung und Berechnung stimmen in diesem Fall in den Minima der Dämpfungsspektren überein. Der Anteil der groben Fraction ist geringfügig unterbewertet. Der Kurvenverlauf bestätigt jedoch die Addition der Dämpfungsspektren der Ausgangsfractionen zur Bestimmung der Dämpfung einer aus mehreren Partikelgrößen zusammengesetzten Suspension.

Abbildung 4.20 b) enthält die Darstellung desselben Sachverhalts ($p_S = 0.62$) für eine höhere Konzentration ($\phi = 2$ Vol.-%). Alle gemessenen Schalldämpfungsspektren (Fraction 32-40 μm , Fraction 160-200 μm sowie deren Überlagerung in der bimodal verteilten Fraction) wurden bei dieser Konzentration bestimmt. Die Anpassung (blaue Kurve) ist wiederum die Addition der Dämpfungsspektren der Primärfractionen entsprechend der Anteile an der Feststoffkonzentration. Auch in dieser Darstellung bildet das berechnete Dämpfungsspektrum die gemessenen Werte gut ab. Der Einfluss des Feinanteils auf die Dämpfung ist wiederum überbewertet.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde der Phillips-Twomey-Algorithmus mit modifizierter Glättungsmatrix verwendet (vgl. Abschnitt 2.3.2). Unter Vorgaben einer Modalwertanzahl von 2 und einer Abbruchschwelle von $\varepsilon = 0.0001$ wurde die in Abbildung 4.21 auf Seite 101 dargestellte Größenverteilung bestimmt. Der zugehörige Glättungsparameter beträgt $\gamma = 0.001$. Die Inverse der Konditionszahl für die zugehörige Kernmatrix beträgt ohne Glättung $r_{cond}^{-1} = 4.88 \cdot 10^{-21}$ und ist damit sehr klein. Damit bewirken Fehler in der Bestimmung der Dämpfung große Fehler bei der Bestimmung von ΔQ_3 . Die Lage und Zahl der Verteilungsmode stimmt mit den durch Laserbeugungsspektroskopie bestimmten Größenverteilungen grundsätzlich überein. Es gelten wiederum die zur Betrachtung der monomodalen Fractionen getätigten Beobachtungen und Schlussfolgerung bezüglich Vergleichbarkeit der Größenverteilung (vgl. Abschnitt 4.3.1.2).

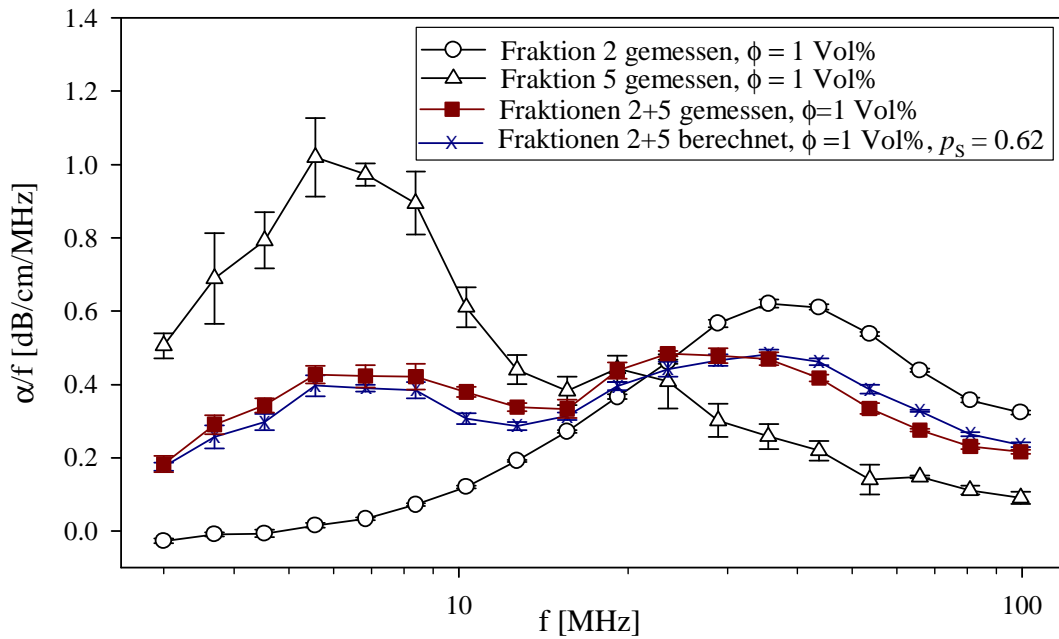
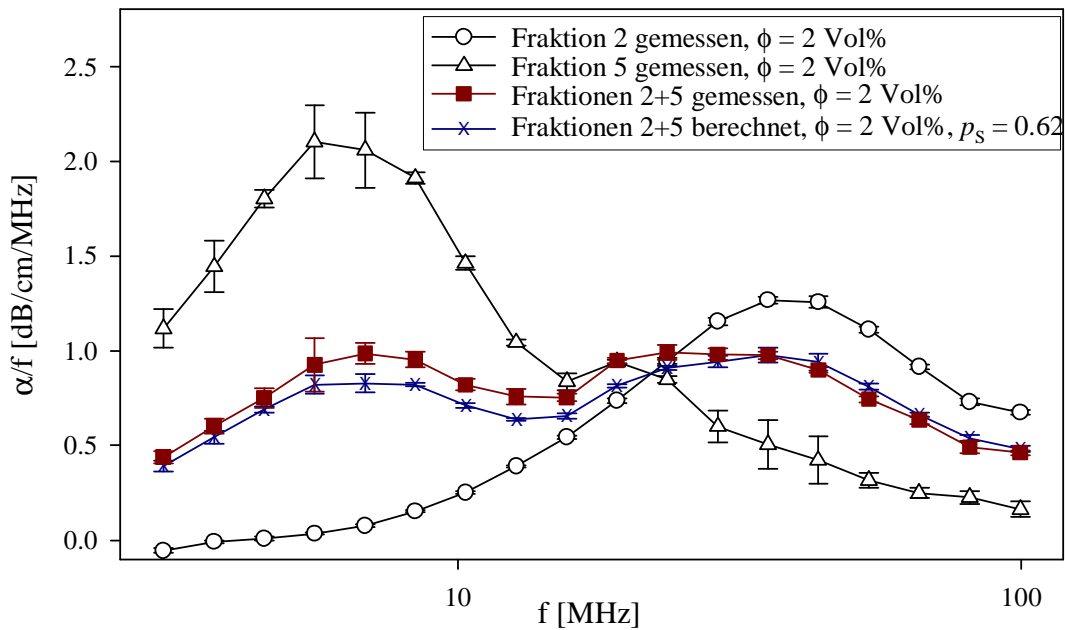
(a) $\phi = 1\text{Vol}\%$, $p_s = 0.62$ (b) $\phi = 2\text{Vol}\%$, $p_s = 0.62$

Abbildung 4.20: Gemessene Schalldämpfungsspektren von bimodalen Glaspartikelsuspension der Glaspartikelfraktion 32-40 μm und 160-200 μm , im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für verschiedene Volumenanteile ϕ .

Eine weitere Mischung von zwei Glaspartikelsuspensionen mit unterschiedlicher Partikelgröße wurden ebenfalls untersucht. Hier lag eine der Fraktionen mit kleineren Partikelgrößen vor (8-12 μm). Die Überlagerung der Dämpfungsspektren ist wiederum gut durch die Rechnung reproduzierbar und die Gültigkeit der Annahme bezüglich der additiven Überlagerung der Dämpfungsmechanismen bestätigt. Es ist jedoch auffällig, dass die in den Dämpfungsmessungen der Einzelpartikelfraktionen bestimmten Maxima und Minima in der Messung der Mischung stark geglättet werden (vgl. Abb. 4.22 auf Seite 102). Dieser Umstand kann zu dem unzureichenden Ergebnis bei der Ermittlung der Größenverteilung über den Phillips-Twomey-

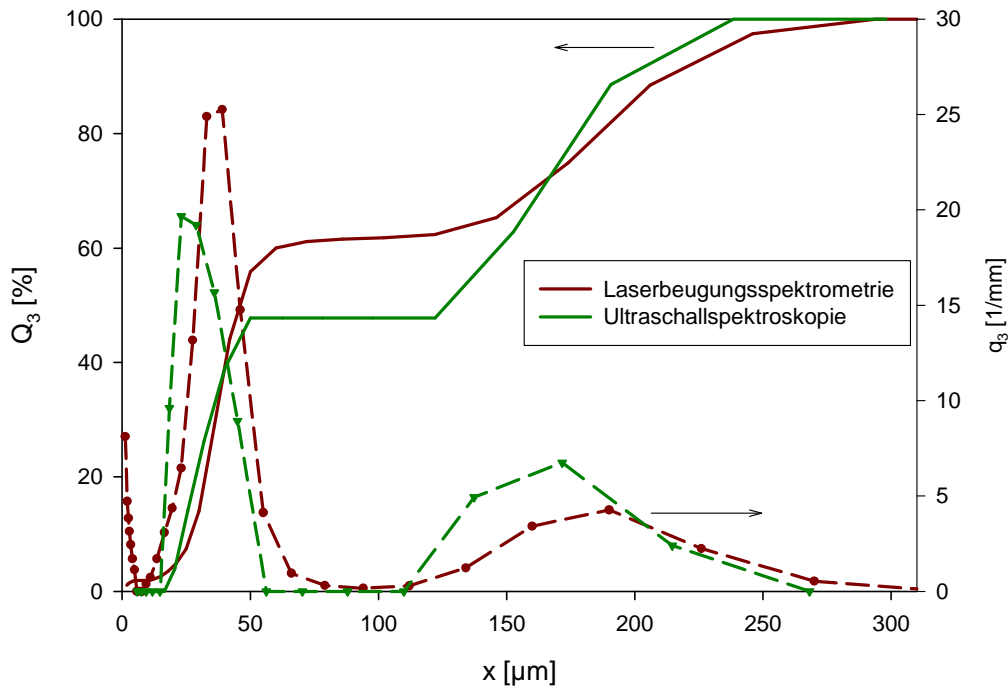


Abbildung 4.21: Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion 32-40 μm und 160-200 μm aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie ($\phi = 1$ Vol.-%). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).

Algorithmus geführt haben (Abb. 4.23 auf der nächsten Seite). Die Inverse der Konditionszahl ist wiederum sehr klein ($r_{cond}^{-1} = 4.88 \cdot 10^{-21}$). Zwar kann der Algorithmus mit Glättung den Anteil der groben Fraktion identifizieren, für eine Auflösung des Feianteils ist der Informationsgehalt des Dämpfungsspektrums allerdings zu gering: selbst mit einem hohen Glättungsparameter ($\gamma = 13107.2$) wurde für das selbe Genauigkeitskriterium wie für die Mischung 32-40 und 160-200 μm ($\varepsilon = 0.0001$) die vorgegebene Anzahl der Modi nicht erreicht. Besonders in den kleinen Partikelgrößenklassen treten starke Oszillationen auf. In diesem Fall ist der Kompromiss zwischen Glättung und Verlust von Auflösung nicht erreichbar. Dies dürfte durch die geglätteten Dämpfungsspektrum mit geringer Ausprägung von Oszillationen bedingt sein. Außerdem liegen die Modi der Partikelgrößenverteilung auch in den Laserbeugungsspektroskopie-Ergebnissen in geringem Abstand vor, so dass eine Unterscheidung bei geringem Informationsgehalt des Spektrums problematisch ist.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass mehrmodale Größenverteilungen gut bestimmt werden können, wenn die Modi der Verteilung in größerem Abstand voneinander vorliegen und die Dämpfungsspektren genügend Informationen für beide Modi zulassen. Dies hat Auswirkung auf eine Anwendung in der Prozessmesstechnik, denn es weist darauf hin, dass Mischprozesse von Suspensionen messbar sind, wenn die Modi der Mischkomponenten weit genug voneinander entfernt liegen.

Die Ergebnisse bestätigen in jedem Fall die bislang implizit getätigte Annahme, dass Dämpfungsspektren unterschiedlicher Partikelfraktionen im Übergangsbereich additiv überlagert werden können. Es kann davon ausgegangen werden, dass für Dispersionen grober Partikel

$$\begin{aligned} \alpha_{poly}(f) &= \int_{x_{min}}^{x_{max}} \alpha(f, x) q_3(x) dx \\ &\approx \sum_i \alpha(f, x_i) \Delta Q_{3_i} \end{aligned}$$

gültig ist. Signifikante Wechselwirkungen (z. B. aufgrund von Abschattungseffekten) konnten nicht festgestellt werden. Die vorliegenden Ergebnisse sind ein experimenteller Nachweis zur Gültigkeit der Annahme

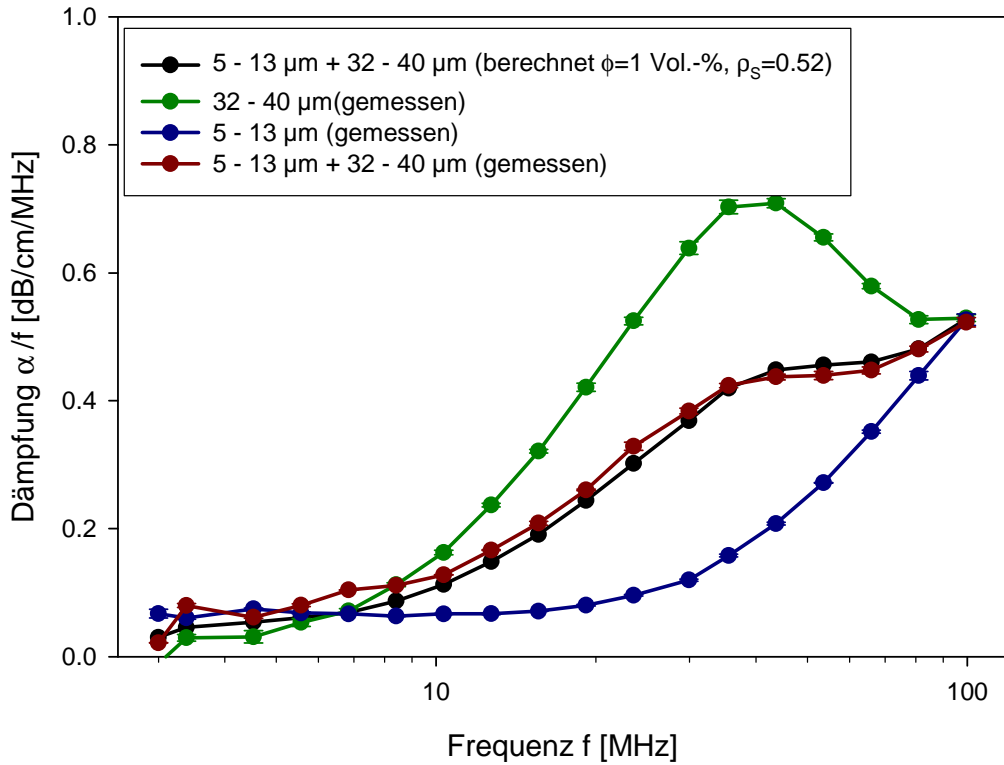
(a) $\phi = 1 \text{ Vol.}\%$, $p_s = 0.62$

Abbildung 4.22: Gemessene Schalldämpfungsspektren von bimodal verteilter Glaspartikelsuspension (5-13 μm und 32-40 μm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraction und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 1 \text{ Vol.}\%$.

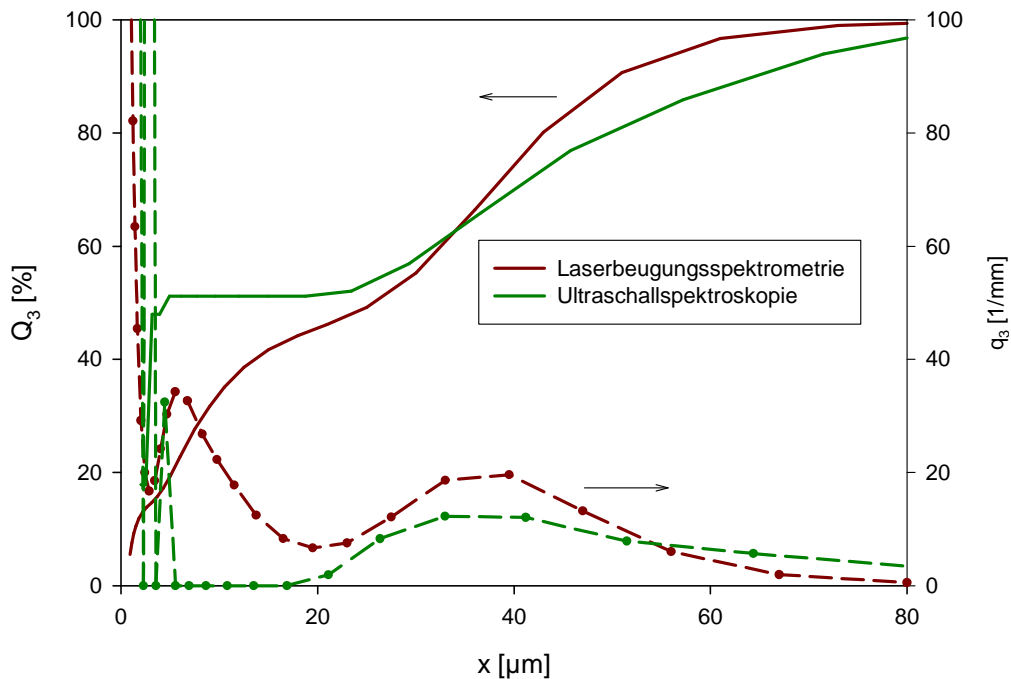


Abbildung 4.23: Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion 5-13 μm und 32-40 μm aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie. Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).

für praktische Anwendungen, dass Dämpfungswerte aufgrund unterschiedlicher Mechanismen additiv überlagert werden können.

Diese Aussagen können jedoch nur für die bislang untersuchten niedrige Konzentrationen getätigt werden. Für höhere Konzentrationen müssen vergleichbare Messungen durchgeführt werden. Gegenstand einer solchen Untersuchung kann die Fragestellung sein, bei welchen kritischen Konzentrationen Abweichungen von den durch Addition der Dämpfungsmechanismen bestimmten Spektren auftreten. Die dabei auftretenden hohen Dämpfungswerte können jedoch bislang nicht ausreichend genau bestimmt werden (vgl. dazu auch die Untersuchungen höher konzentrierter Systeme in Abschnitt 4.3.4).

Die dargestellten Ergebnisse gelten für Fraktionen grober Partikel. Eine Diskussion der Anbindung an das Langwellenregime kann mit den hier dargestellten Untersuchungen nicht durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten (vgl. Abschnitt 4.3.5) wird daher auf diesen Aspekt näher eingegangen.

4.3.3 Diskussion geräteabhängiger Diskrepanzen zwischen Messung und Modell

4.3.3.1 Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -Empfänger

Als Teil der Untersuchung zu den Ursachen der Abweichungen zwischen Messung und Modellrechnung wurde auch der Messaufbau in Betracht gezogen. Insbesondere die Schalldämpfungsmessung im Ultraschallspektrometer DT 1200 wurde analysiert.

Die Messung im Gerät erfolgt über die Bestimmung des Signals eines Ultraschallpulses mit eng begrenzter Frequenz. Im Frequenzspektrum werden die diskreten Frequenzen nacheinander eingestellt und jeweils Schalldämpfungswerte gemessen. Weil Schallwellen unterschiedlicher Frequenzen eines Spektrums durch ein- und dasselbe Stoffsystem unterschiedlich stark gedämpft werden können, wird die Messung gleichzeitig über mehrere Spaltweiten durchgeführt. Über Bildung der Mittelwerte der Messungen bei gleicher Frequenz f und unterschiedlicher Spaltweite l ($\alpha(f, l)$) werden dann die von der Software des Geräts bestimmten und den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Dämpfungsspektren ($\alpha/f = fkt(f)$) gebildet.

Die Messsoftware ermöglicht die manuelle Eingrenzung des vom Gerät in die Messung einbezogenen Spaltweitenbereiche. Mithilfe dieser Eingrenzung wurde der Spaltweiteneinfluss auf die Messung untersucht. Eine manuelle Abgrenzung ist in der Praxis meist nicht erforderlich, da die Auswertesoftware einen Algorithmus enthält, um anhand des Signal-Rausch-Abstands sowie der Größe des Dämpfungsbeitrags der dispersen Phase (im Vergleich zur gesamten Dämpfung der Suspension) eine Filterung der Messwerte vorzunehmen. Die manuelle Abgrenzung kann jedoch interessant sein, um die Diskrepanzen zwischen Modellrechnung und Messung (vgl. vorangegangene Abschnitte) näher zu untersuchen. Im Idealfall besitzen die Mittelwerte aus verschiedenen Spaltweitenbereichen gleiche Werte. Ist dies nicht der Fall, liegt ein spaltweitenabhängiger Einfluss vor. Bislang bleibt dieser Fall durch das Gerät unberücksichtigt. Ein solcher Einfluss wäre für Dämpfungsmessungen im Übergangsbereich problematisch.

Es wurden daher Bereiche niedriger (0.15-8 mm), mittlerer (5-10 mm) und hoher Spaltweiten (10-20 mm) identifiziert und Dämpfungsmessungen mit denselben Stoffsystemen in allen Bereichen durchgeführt. Titandioxid-Partikel (Selectipur) wurden als Beispiel einer nanoskaligen Suspension ausgewählt. Für den Übergangsbereich wurde die Glaspartikel-Fraktionen 32-40 μm sowie 160-200 μm zur Untersuchung ausgewählt. Neben den Dämpfungsspektren wurde auch die Signalqualität in der vom Messgerät dargestellten Form analysiert. Das Gerät liefert hierfür eine Matrix der Signalqualität für jede untersuchte Kombination aus Frequenz und Spaltweite ($f, \Delta l$).

Abbildung 4.24 auf der nächsten Seite zeigt, dass der gewählte Spaltweitenbereich in den Messergebnissen der nanoskaligen Titandioxid-Suspension keinen Einfluss hat, denn die Dämpfungsspektren für alle untersuchten Bereiche stimmen im Rahmen der Messwertschwankungen überein. Die zugehörige Matrix der vom Messgerät zur Auswertung verwendeten Messpunkte $\alpha(f, \Delta l)$ (Abb. 4.25 auf Seite 105) zeigt, dass zur Bestimmung des Dämpfungsspektrums die Messpunkte bei großen Spaltweiten herangezogen werden

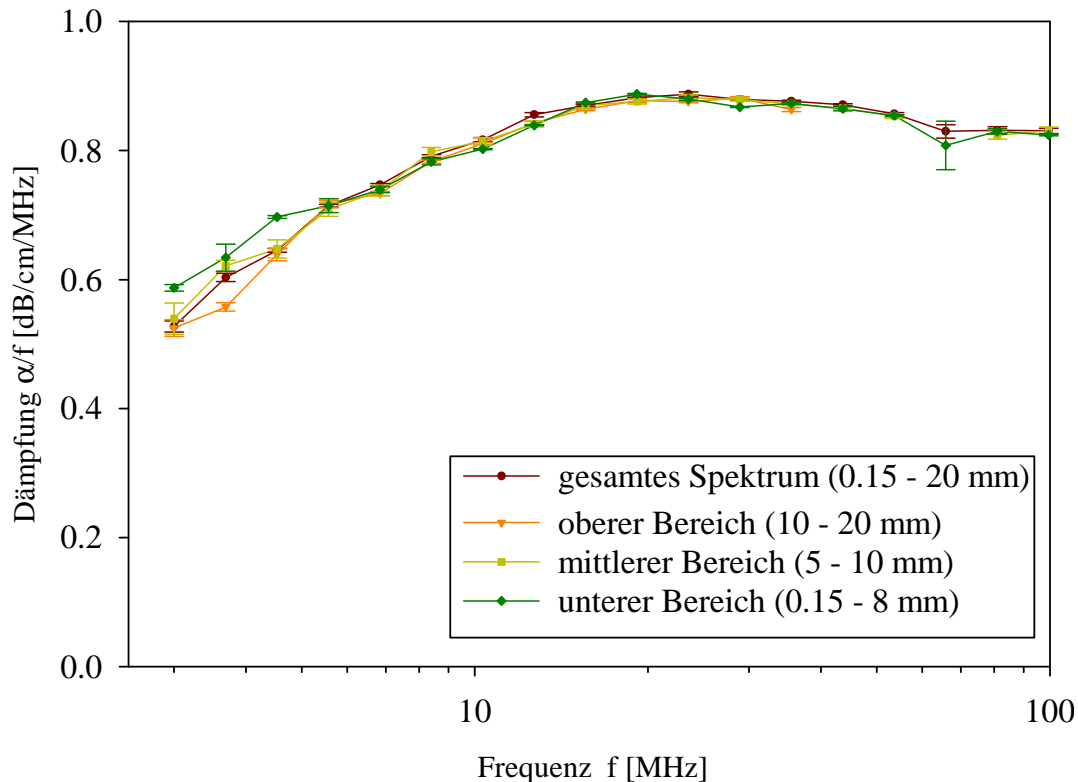


Abbildung 4.24: Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Titandioxid-Suspension in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200.

(vgl. grün markierte Felder in der Matrix). Bei geringen Spaltweiten wird die Dämpfung durch das Vorhandensein der Partikel gering eingeschätzt und daher diese Messwerte zur Auswertung nicht verwendet („Lo Colloid Loss“, braune Felder). Für einige (hohe) Frequenzen ist die Dämpfung bei großen Spaltweiten so groß, dass das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig wird. Diese Werte erlauben ebenfalls keine Auswertung zur Dämpfungsmessung (violette Punkte). Insgesamt stehen jedoch für dieses Stoffsystem in jeder Konfiguration unterschiedlicher Spaltweiten genügend Messpunkte zur Verfügung.

In den Messungen mit Glaspartikelsuspensionen (Potters-Ballotini 32-40 μm und 160-200 μm , Abb. 4.26 und 4.27 auf Seite 106) werden andere Ergebnisse bestimmt. Für diese Fraktionen unterscheiden sich Dämpfungsspektren je nach gewähltem Spaltweitenbereich. Dämpfungsspektren bei größeren Spaltweiten weisen höhere Werte auf. Dieses Ergebnis wird insbesondere bei größeren Partikeln (160-200 μm) bestimmt. Auffällig in den Messungen dieses Stoffsystems ist die Tatsache, dass die Abweichung besonders im selben Wellenzahlbereich (bei 32-40 μm für große Frequenzen, bei 160-200 μm für kleinere Frequenzen) groß ist. Bei sehr hohen Wellenzahlen (160-200 μm , hohe Frequenzen), in dem Bereich, in dem Schalldämpfung durch Beugung und Absorption die gemessenen Dämpfungsspektren dominieren, ist dieser Effekt weniger deutlich. Auch für kleine Wellenzahlen (32-40 μm , niedrige Frequenzen) ist der beobachtete Spaltweinfluss gering. Die Tatsache, dass für unterschiedliche Spaltweitenbereiche unterschiedliche Dämpfungsspektren bestimmt werden, ist problematisch für die Auswertung gemessener Dämpfungsspektren. Diese Beobachtung ist auch insofern bedeutend, denn sie ist ein Hinweis darauf, dass der Einfluss der Spaltweite im Zusammenhang mit den beobachteten Abweichungen zwischen Messung und Modell (vgl. Abschnitt 4.3.1.1) steht.

Ebenfalls mit der Partikelgröße steigt der durch Wiederholungsmessungen bestimmte Fehler (abnehmende Wiederholpräzision). Dieser Umstand erschwert die Bestimmung präziser Dämpfungsspektren grober Dispersionen erheblich.

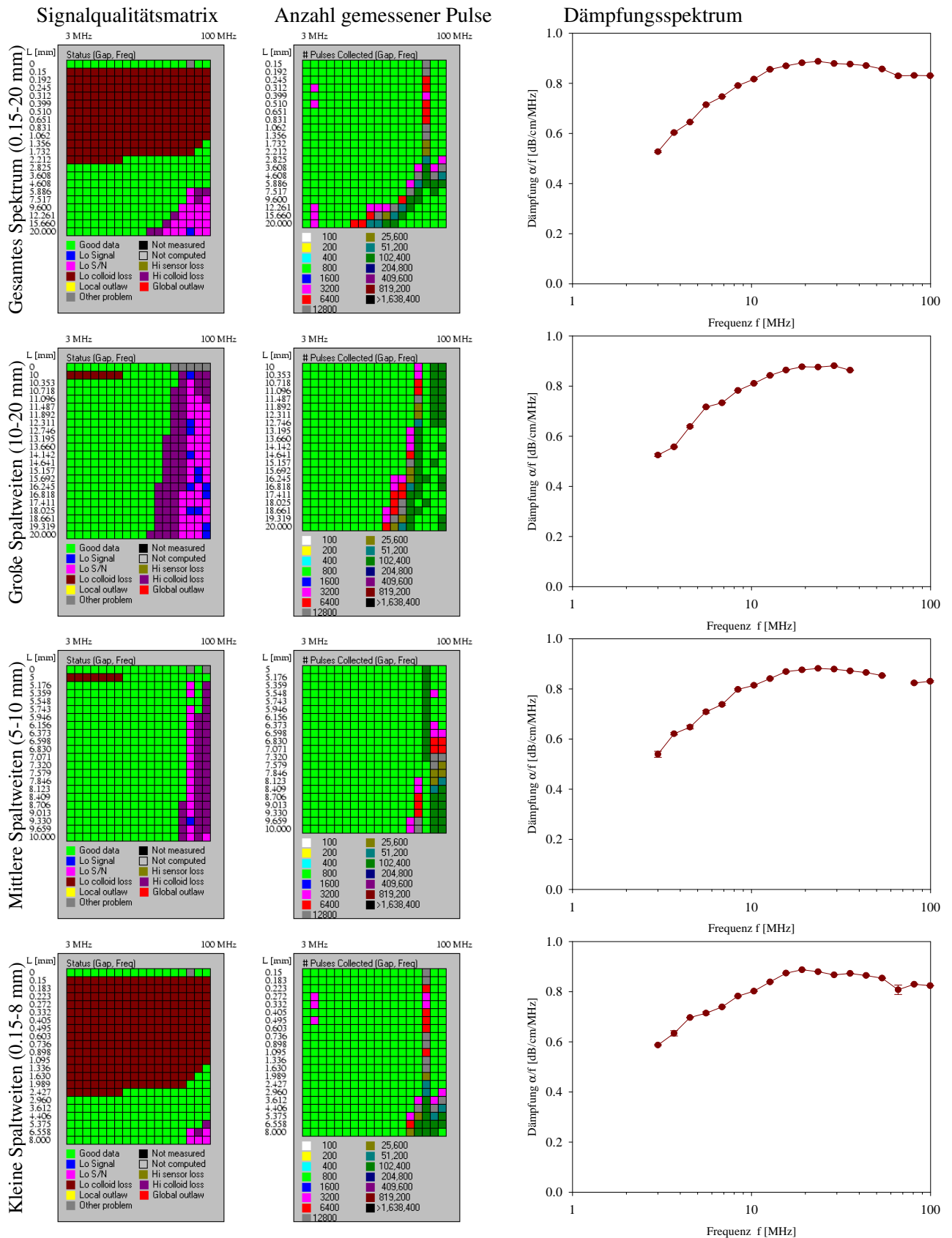


Abbildung 4.25: Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren feindisperser Suspensionen (Titan(IV)Oxid Selectipur ($x < 1.6 \mu\text{m}$) in Wasser, 1 Vol.-%). Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten \equiv Frequenz und Zeilen \equiv Spaltweiten), Mitte: Anzahl benötigter Signulpulse zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum.

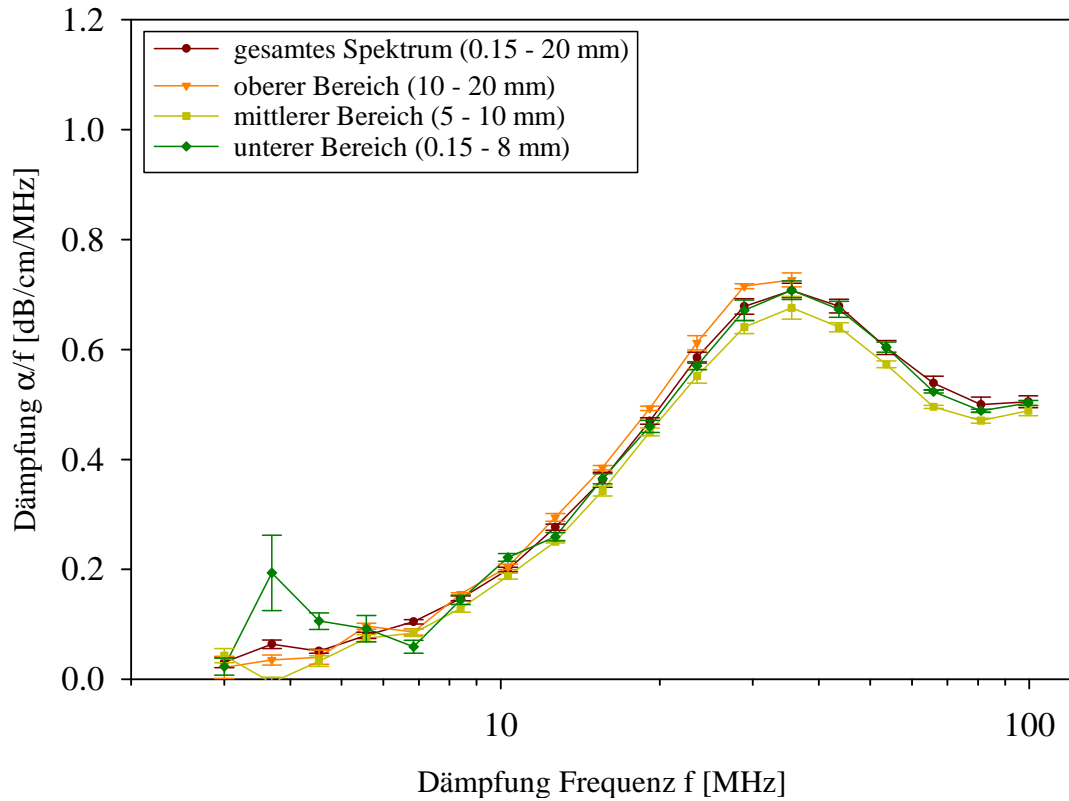


Abbildung 4.26: Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Glaspartikelsuspension (32-40 μm , $\phi = 1$ Vol.-%) in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200.

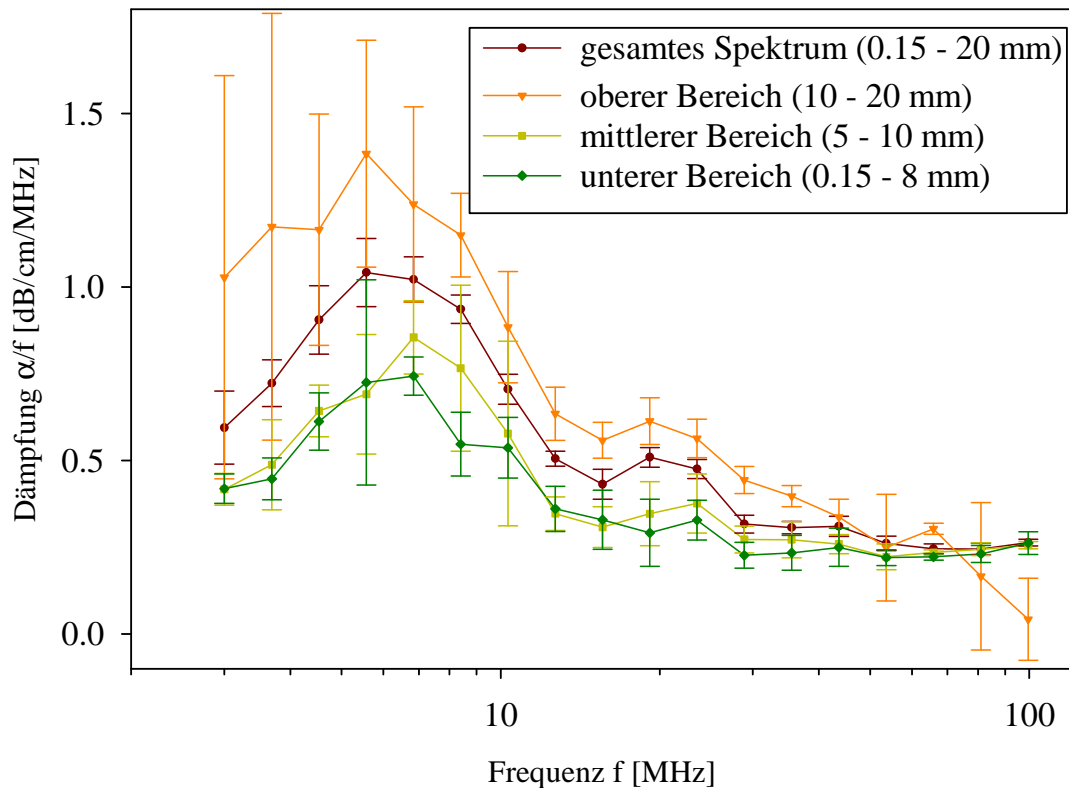


Abbildung 4.27: Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Glaspartikel-Suspension (Potters-Ballotini 160-200 μm , 1Vol.-% in Wasser) in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200.

Auch hier gilt, dass Messwerte bei größeren Spaltweiten das resultierende Dämpfungsspektrum bilden, denn bei kleinen Spaltweiten ist die Dämpfung durch die Dispersphase gering (vgl. Abb. 4.28 und 4.29 auf den Seiten 108 und 109, Signalqualitätsmatrix, „Lo Colloid Loss“). Für große Spaltweiten und große Frequenzen ist wiederum die Dämpfung so hoch, dass eine sinnvolle Messung teilweise nicht möglich ist. Die Signalqualitätsmatrizen sind jedoch den Matrizen für Titandioxid ähnlich, d. h. es werden vergleichbare Matrix-Werte zur Auswertung herangezogen. Es lässt sich daher mit den vorliegenden Messungen nicht entscheiden, welche Spaltweitenwahl genauere Werte liefert.

Die Ergebnisse zeigen, dass für gröbere Partikel die Messung von genauen und reproduzierbaren Dämpfungsspektren mit dem verwendeten Messgerät problematisch ist. Es wurde ein Einfluss der gewählten Spaltweite festgestellt. Die Dämpfungswerte sind für grobe, schnell sedimentierende Partikel fehlerbehaftet. Dabei dürfte jedoch eine manuelle Beschränkung des Spaltweitenbereichs keine Verbesserung der Ergebnisse liefern, den die Wahl des relevanten Spaltweitenbereichs ist problemabhängig. Dies ist in der Methode begründet, mit der die Auswertesoftware eine Messwertauswahl vornimmt. Hohe Dämpfungen werden bei geringen Spaltweiten genauer detektiert, da hier das Signal-Rausch-Verhältnis der gedämpften Amplitude günstiger als bei hohen Spaltweiten ist. Der andere Extremfall - geringe Dämpfungen durch das Stoffsystem - werden bei hohen Spaltweiten genauer bestimmt, denn nur für große Spaltweiten ist die Dämpfung der Schallwelle größer als die Messwertschwankung. Die optimale Konfiguration wird somit in der Software anhand des Stoffsystems und der Wiederholpräzision gebildet. Dabei wird der durch Messungen beobachtete Einfluss der Spaltweite bislang ignoriert.

Es ist möglich, dass diese Ergebnis auf eine nichtideale Homogenisierung zurückgeführt werden kann. Größere Dispersionen besitzen im Vergleich zu feinen Dispersionen bei derselben Volumenkonzentration geringere Partikelanzahlkonzentrationen - dies erschwert die Homogenisierung in kleinen Messräumen. Gleichzeitig ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der größeren Partikel größer. Diese Einflüsse dürften auch in der Anwendung der Messmethode in der Praxis vorzufinden sein.

Eine weitere Ursache für den Spaltweiteneinfluss ist die Apertur des Schalldetektors. Dies betrifft den Umstand, dass Schallenergie in einem Winkelbereich außerhalb des vorwärtsgestreuten Schalls detektiert wird. Im folgenden Abschnitt wird auf diese Möglichkeit durch Beispielrechnungen eingegangen, denn dieser Aspekt wäre geräteseitig kompensierbar.

Die Ergebnisse verdeutlichen die Probleme bei der Messung von Schalldämpfungswerten im Übergangsbereich. Sie sind ein Hinweis, dass die beobachteten Abweichungen zwischen Messungen und Modellrechnungen für die Ultraschallspektren grober Partikel (vgl. Abschnitt 4.3.1.1) nicht ausschließlich mit Konzentrationseinflüssen erklärt werden, denn im Vergleich zur Messung für nanoskalige Partikel werden fehlerbehaftete Messergebnisse auch bei Einhaltung der notwendigen Sorgfalt (durch Homogenisierung mit turbulenter Strömung, Temperaturkontrolle, sowie Einstellung der Konzentration in der Messzelle und die Analyse der Messwerte) bestimmt.

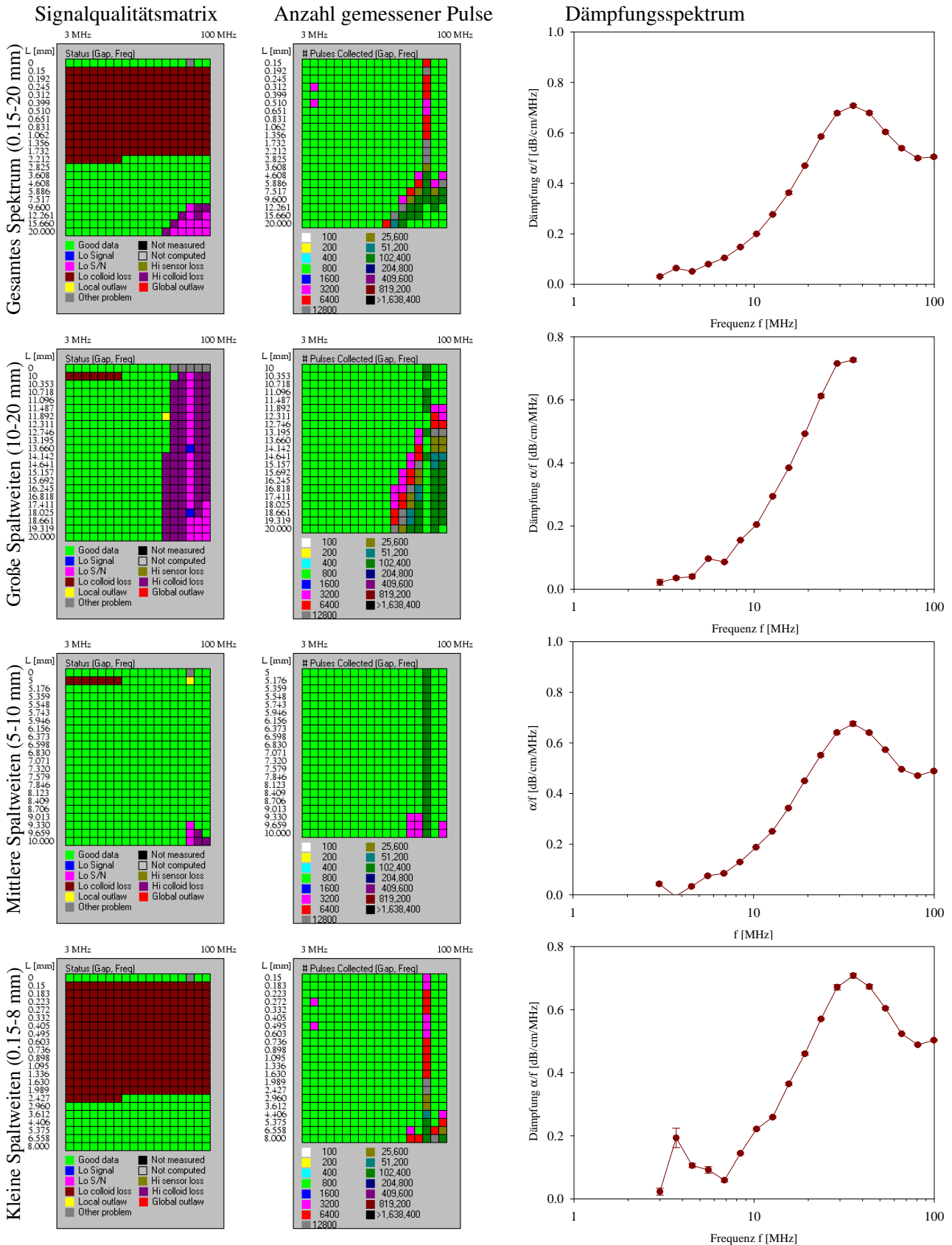


Abbildung 4.28: Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren einer Glaspartikelsuspension (32-40 μm in Wasser, 1 Vol.-%). Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten=Frequenzen und Zeilen=Spaltweite), Mitte: Anzahl benötigter Signalpulse zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum.

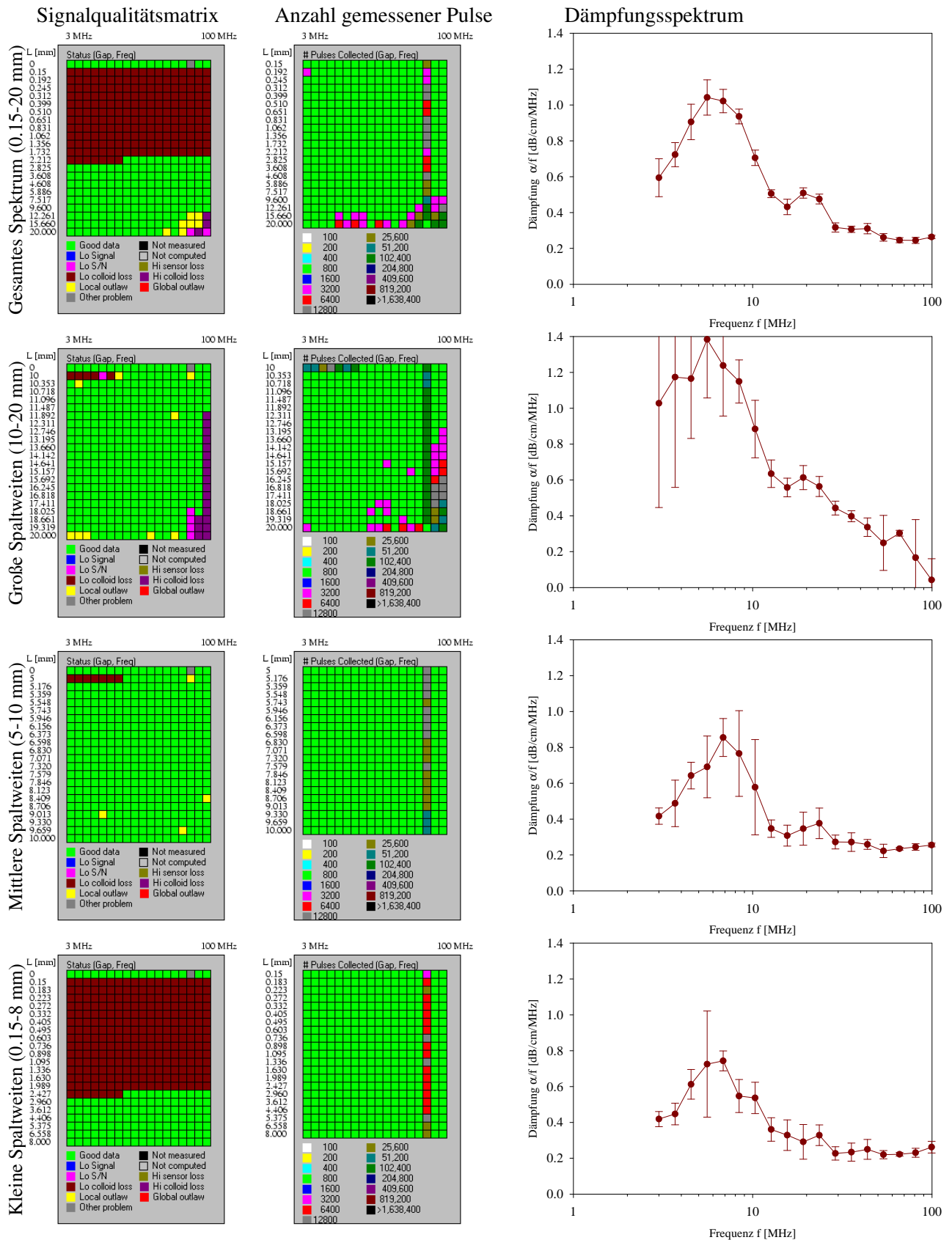


Abbildung 4.29: Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren grobdisperser Suspensionen (Potters-Ballotini 160-200 μm in Wasser, 1 Vol.-%). Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten = Frequenzen und Zeilen = Spaltweiten), Mitte: Anzahl benötigter Signalpulse zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum.

4.3.3.2 Apertur

Der Einfluss des im vorangegangenen Abschnitt dokumentierten Spaltweitenabstands im Messaufbau könnte mit dem Problem der Apertur von Transducern verbunden sein. Als Apertur wird derjenige Winkel γ bezeichnet, in dem ein Transducer empfindlich für auftreffende gestreute Wellen ist. Bei Dämpfungsberechnungen und Auswertungen der Spektren wird der vorwärts gestreute Anteil ($\theta = 0$) des Schalls berücksichtigt, während die in andere Richtungen gestreuten Wellen nicht erfasst werden (vgl. Abb. 2.2). Dies folgt aus der Annahme der Modellvorstellung für elastische Streuung (vgl. Herleitung des Ausdrucks der Dämpfung - Gleichungen 2.39 und 2.46).

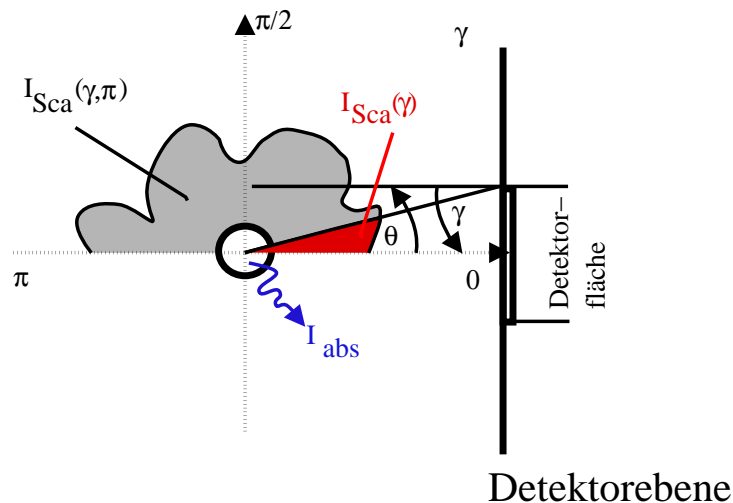


Abbildung 4.30: Skizze zur Modellierung der Schallausbreitung an einem Einzelpartikel unter Berücksichtigung der Detektorapertur γ .

Mehrere Möglichkeiten existieren, um dieser Modellannahme in der Praxis zu entsprechen. Zum einen können Transducer so aufgebaut sein, dass sie nur in einem geringen Winkelbereich Schall detektieren, d. h., dass geräteseitig ein Winkel $\gamma = 0$ festgelegt wird. Die Annahme $\gamma \approx 0$ wird zweitens auch dann erfüllt, wenn ein vergleichsweise großer Abstand zwischen Detektorfläche und Partikel vorliegt ($r \gg a$). Die Annahme wird aber auch dann erfüllt, wenn der detektierende Transducer nicht nur gegenüber dem vorwärts gestreuten Anteil sensitiv ist ($\gamma > 0$, bzw. $r \approx a$), gleichzeitig Partikel Schall signifikant nur im Bereich kleiner Winkel ($\theta \rightarrow 0$) streuen.

Zum ersten Umstand, dem Aufbau der Transducer, können an dieser Stelle keine Untersuchungen durchgeführt werden, da der Messaufbau und die Transducer durch das Gerät fest vorgegeben sind. Es ist möglich, dass der verwendete Transduceraufbau in einem Bereich mit $\gamma > 0$ sensitiv ist. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, ist eine Vergrößerung des Abstands, d. h. die Einhaltung der Bedingung $r \gg a$ (zweite Möglichkeit) in der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht immer möglich, denn der Messbereich ist durch das Messgerät vorgegeben, oft werden kleine Abstände im Gerät gewählt, denn bei großen Abständen r werden Dämpfungswerte gemessen, die einen ungünstigen Signal-Rausch-Abstand zur Folge haben. Dies bedeutet, dass die Annahme $\gamma \approx 0$ aufgrund von großen Abständen $r \gg a$ nicht zwangsläufig erfüllt ist. Für kleine r kann dann nur von der Detektion von Schall in einem Bereich $\theta \approx 0$ ausgegangen werden, wenn in dem Bereich $\theta > 0$ keine signifikanten Streuamplituden vorhanden sind.

Ist also $\gamma > 0$, muss eine Kompensation des Apertureinflusses vorgenommen werden, wenn die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme in einem großen Winkelbereich θ signifikant streuen. Diese Signifikanz wird an dieser Stelle untersucht. Außerdem wird dargestellt, welchen Einfluss die Berücksichtigung eines größeren Streuwinkelbereichs hätte.

Nach Gleichung 2.46 besitzt die Amplitude der gestreuten Welle eines Einzelpartikels folgende funktionale Abhängigkeit vom Streuwinkel θ

$$p_{Sca}(\theta) = \hat{p}_0 \frac{e^{ikr}}{r} L(\theta) \quad (4.12)$$

mit

$$L(\theta) = -\frac{i}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \theta) \cdot A_n. \quad (4.13)$$

Zur grafischen Darstellung der Winkelabhängigkeit der gestreuten Welle (Streubilder) wird die dimensionslose Form-Funktion $F_{\infty}(ka, \theta)$ verwendet [58]:

$$F_{\infty}(ka, \theta) = \frac{|L(ka, \theta)|}{a/2}. \quad (4.14)$$

Für das System Glas-Wasser sind Streubilder für unterschiedliche Wellenzahlen ka (bzw. Partikelgrößen x bei konstanter Frequenz f , vgl. Gleichung 1.2) dargestellt (Abb. 4.31 auf der nächsten Seite). Es wird deutlich, dass besonders für grobe Partikel ($x > 160 \mu\text{m}$) die Streubilder eine komplexe, winkelabhängige Form annehmen und Schallenergie auch im Bereich größerer Winkel (bis zu 5°) signifikant gestreut wird. Während für kleine Wellenzahlen (Partikelgrößen bis $60 \mu\text{m}$) die Abhängigkeit der Streulänge $\text{Im}(L(\theta))/a$ vom Winkel θ gering ist, wird dieser Einfluss für große Partikel aufgrund der komplexen Form der Streubilder stärker (vgl. Abb. 4.31). Bei größeren Partikeln muss aufgrund der über den Streuwinkel stark unterschiedlichen Amplituden mit größeren Einflüssen auf die Dämpfung gerechnet werden, wenn Schall in einem größeren Winkelbereich ($\gamma > 0$) detektiert wird.

Damit stellt sich die Frage, wie sich die beobachtete Winkelabhängigkeit der gestreuten Schallenergie auf Dämpfungswerte auswirkt. Die zu klärenden Fragen sind, ob Dämpfungswerte bei Einbeziehung eines größeren Streuwinkels größer oder kleiner werden und wie stark diese Änderungen sind.

Zur Durchführung entsprechender Berechnungen muss zunächst die Winkelabhängigkeit in die Berechnung der Schalldämpfung integriert werden. Im zweiten Schritt können mit der dabei ermittelten Beziehung Rechnungen zum Vergleich mit Ergebnissen der einfachen Beziehung zur Berechnung der Schalldämpfung (Gleichung 2.46) bzw. Messergebnissen durchgeführt werden.

Die Herleitung des Dämpfungskoeffizienten bei Berücksichtigung der Detektorapertur für grobe Partikel kann anhand der Angaben zum Modell der elastischen Streuung nach Faran vorgenommen werden (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Die Energiemenge I_{Ext} , die aufgrund des Vorhandenseins eines Einzelpartikels und das Wirken elastischer Streuung gedämpft wird (d. h. aus dem auftreffenden Schallfeld eliminiert und nicht an einem Detektor aufgenommen wird), setzt sich aus einem gestreuten (I_{Sca}) und einem absorbierten Teil (I_{abs}) zusammen. Alternativ kann dieser Formulierung auch für die so genannten Querschnitte und Dämpfungsausdrücke gelten:

$$I_{Ext} = I_{Sca} + I_{abs} \quad (4.15)$$

$$C_{Ext} = C_{Sca} + C_{abs} \quad (4.16)$$

$$\alpha_{tot} = \alpha_{Sca} + \alpha_{abs}. \quad (4.17)$$

Die gesamte gestreute Energiemenge (inklusive der Anteile, die nicht auf den Detektor eintreffen) erhält man dann durch Integration der Amplitudenfunktion über die gesamte Oberfläche des Partikels. Für den Fall kugelförmiger Partikel gilt [7]:

$$C_{Sca} = 2\pi \int_0^\pi |L(\theta)|^2 \cdot \sin \theta d\theta. \quad (4.18)$$

Für den Fall idealer Detektoren, die nur für in Ausbreitungsrichtung des auftreffenden Schalls empfindlich sind, wird sämtliche gestreute Energie als Teil der Energiemenge I_{Ext} betrachtet. Für Transducer, die jedoch

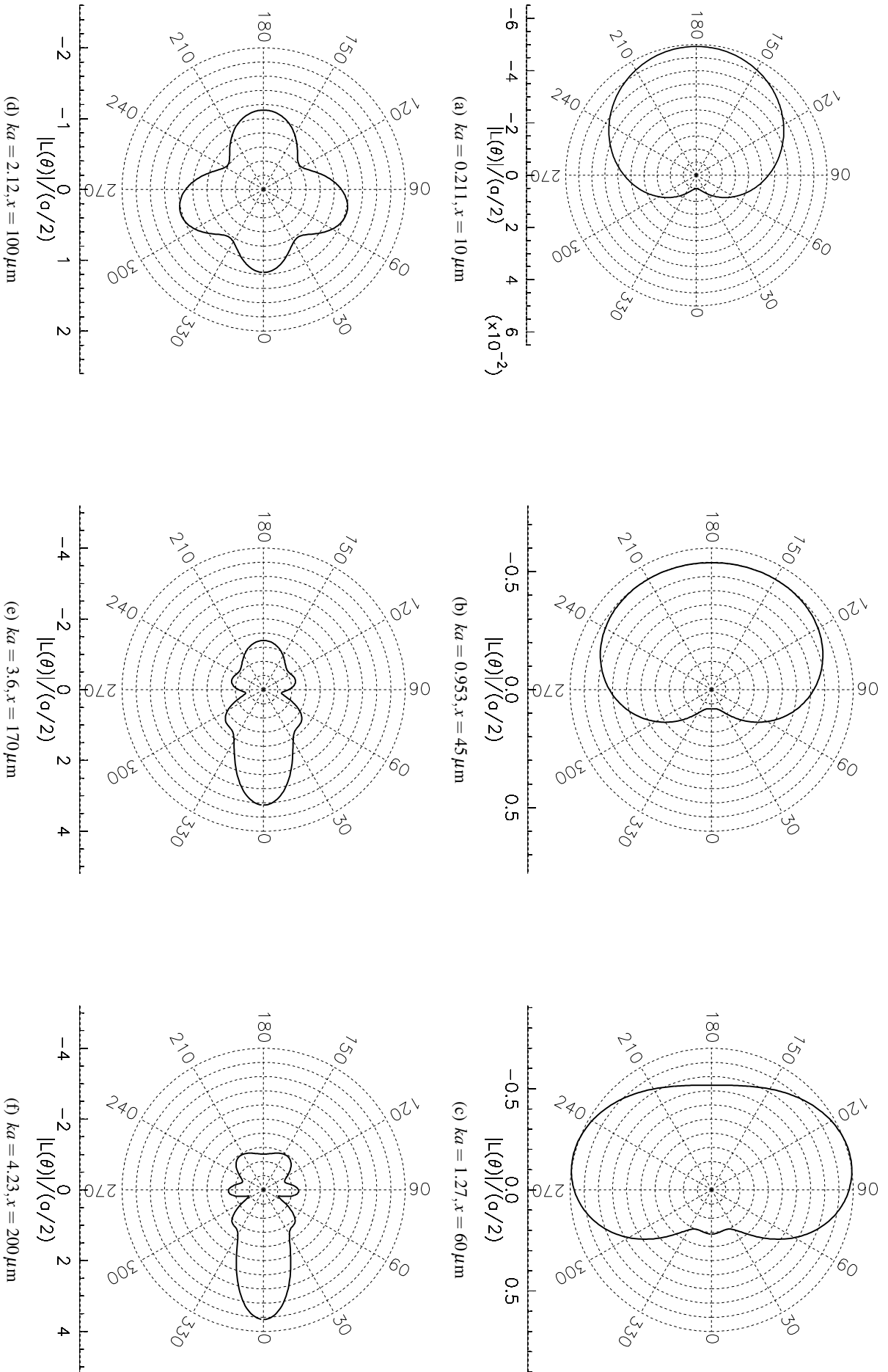


Abbildung 4.31: Streubilder ($F_\infty(k\alpha, \theta)$) für Glaspartikel mit unterschiedlichen Durchmessern in Wasser bei einer Frequenz von $f = 10$ MHz. Achsenentlangung ist linear.

für einen Teil des gestreuten Schalls empfindlich sind, kann diese Annahme nicht mehr gelten. Diese Energiemenge lässt sich in denjenigen Teil aufteilen, der auf den Detektor trifft (Winkelbereich 0 bis γ) und den Teil, der den Detektor nicht erreicht (Winkelbereich γ bis π).

$$C_{Sca} = 2\pi \int_0^\gamma |L(\delta)|^2 \cdot \sin \delta d\delta + 2\pi \int_\gamma^\pi |L(\delta)|^2 \cdot \sin \delta d\delta \quad (4.19)$$

$$= C_{Sca}(0, \gamma) + C_{Sca}(\gamma, \pi) = C_{Sca}(\gamma) + C_{Sca}(\gamma, \pi) \quad (4.20)$$

oder

$$C_{Sca}(\gamma) = 2\pi \int_0^\gamma |L(\delta)|^2 \cdot \sin \delta d\delta. \quad (4.21)$$

Dieser Anteil der den Transducer erreichenden gestreuten Schallenergie ($C_{Sca}(\delta)$) muss von der gesamten gestreuten Energie subtrahiert werden. Die resultierende Größe ist ein Maß für die detektierte Schalldämpfung aufgrund der Berücksichtigung der Apertur γ . Mit Gleichung 4.16 gilt:

$$C_{Ext} = C_{Sca}(\gamma) + C_{Sca}(\gamma, \pi) + C_{Abs} \quad (4.22)$$

$$C_{red}(\gamma) = C_{Ext} - C_{Sca}(\gamma) \quad (4.23)$$

$$= C_{Sca}(\gamma, \pi) + C_{Abs}. \quad (4.24)$$

Der reduzierte Extinktionsquerschnitt $C_{red}(\gamma)$ als Funktion des Aperturwinkels γ kann in Dämpfungswerte umgerechnet werden: (über $K = C/A_P = C/\pi a^2$ und $K = \alpha \cdot 8 \cdot a/3\phi$):

$$\alpha_{red}(\gamma) = \alpha_{tot} - \alpha_{Sca}(\gamma) \quad (4.25)$$

$$= -\frac{3\phi}{2(ka)^2 a} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) Re(A)_n - \frac{3\phi}{4a^3} \cdot \int_0^\gamma |L(\delta)|^2 \cdot \sin \delta d\delta. \quad (4.26)$$

Der letzte Ausdruck beinhaltet, dass die Dämpfung $\alpha_{red}(\gamma_1)$ aufgrund eines gegebenen Aperturwinkels des Detektors γ_1 kleiner als die an einem Detektor mit geringerer Apertur $\gamma_2 < \gamma_1$ bestimmte Dämpfung $\alpha_{red}(\gamma_2)$ ist. Dies folgt daraus, dass der subtrahierte Beitrag $\alpha_{Sca}(\gamma_2)$ in jedem der untersuchten Fälle größer ist.

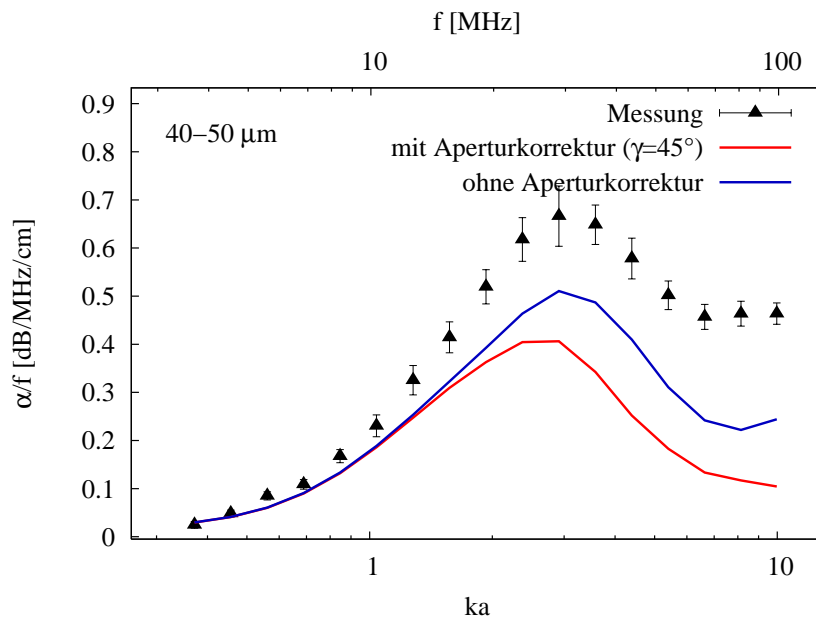


Abbildung 4.32: Einfluss der Detektorapertur auf das berechnete Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension ($\phi = 1$ Vol.-%) im Vergleich zu Messergebnissen und der Rechnung ohne Aperturkorrektur.

Abbildung 4.32 auf der vorherigen Seite verdeutlicht diesen Zusammenhang exemplarisch für Messergebnisse einer Glas-Partikelfraktion (40-50 μm) in Wasser und zugehörige Rechnungen mit dem Modell nach Faran. Die Rechnung unter Einbeziehung eines größeren Streu- bzw. Aperturwinkels resultiert für die in dieser Arbeit relevanten Partikelgrößen in kleineren Dämpfungswerten als die Rechnung unter Annahme von $\theta = 0$ bzw. $\gamma = 0$, und beide Dämpfungsrechnungen weichen von der Messung ab.

Daher kann eine Korrektur des Dämpfungsmodells auf Basis des Aperturwinkels keine Erklärung der Diskrepanzen zwischen Messung und Modellrechnung sein.

4.3.4 Dämpfung in Suspensionen mit höherer Konzentration

Die Mehrzahl der praktischen Anwendungsfälle der Ultraschalldämpfungsspektroskopie ist bei höheren Konzentrationen zu finden, da hier die Messmethode Vorteile gegenüber anderen Verfahren bietet. Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, weichen gemessene und berechnete Dämpfungswerte voneinander ab. Diese Effekte könnten auch auf eine unzureichende Berücksichtigung des Konzentrationseinflusses in der Modellrechnung (Einzelpartikelstreuung) zurückzuführen sein. Die in Abschnitt 2.2.5 vorgestellten Modelle zur Berücksichtigung höherer Konzentrationen werden in diesem Zusammenhang mit den in dieser Arbeit bestimmten Messergebnissen für Suspensionen grober Partikel diskutiert. Wenn Konzentrationseffekte auftreten, stellt sich die Frage, ob und wie diese Effekte mit existierenden Modellen zur Berücksichtigung von Partikel-, bzw. Mehrpartikeleffekten nachgebildet werden können. Geeignete Modelle sollten nicht nur die bei niedrigen Konzentrationen auftretenden Diskrepanzen zwischen Messung und Modellrechnung kompensieren sondern auch für höhere Konzentrationen angewendet werden können. Sofern für höhere Konzentrationen eine Abweichung von der Einzelpartikelstreuungstheorie auftritt, muss diese mit vorhandenen Modellen für Partikel abgebildet werden. Aus diesem Grunde findet eine Analyse von Messergebnissen mit vorhandenen Modellen statt, des Weiteren wird ein einfacher Modellansatz entwickelt, der zur Beschreibung der Messdaten verwendet werden kann.

Dämpfungsspektren der bereits untersuchten Suspensionen (vgl. Abschnitt 4.3.1.1) wurden mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200 auch für höhere Konzentrationen ($\phi \approx 2, 6$ und 12 Vol.-%) gemessen. Die Probenvorbereitung und Messung erfolgte mit denselben Methoden wie zur Bestimmung der Dämpfungsspektren bei niedrigen Konzentrationen, d. h., die Suspensionen wurden durch Dosierung des Partikelmaterials in den Suspension niedriger Konzentration in der Messzelle des DT 1200 aufkonzentriert. Die Konzentration wurde durch Probenahme und anschließender Messung mit der Thermowaage (vgl. Abschnitt 4.2.6) überprüft. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um Klassiereffekte durch die Probenhandhabung außerhalb der Messzelle des Ultraschallspektrometers zu vermeiden. Innerhalb des Geräts wurde die Homogenisierung durch die Strömungsführung vorgenommen (vgl. Abschnitt 4.2.4).

In vielen der auf diese Weise untersuchten Messreihen ist bereits bei Konzentrationen von 12 Vol.-% die Grenze des mit dem Messgerät abgedeckten Messbereichs erreicht, denn bei höheren Konzentrationen wird der Signal-Rausch-Abstand klein (vgl. Abschnitt 4.3.3).

4.3.4.1 Existierende Modelle

Modelle, die für die Beschreibung von Schallausbreitung in Suspensionen höherer Konzentration abgeleitet wurden, sind in Abschnitt 2.2.5 zusammengefasst. Mit der Mehrfachstreuungstheorie und dem Modell der sterischen Wechselwirkungen existieren zwei Ansätze, die in der Vergangenheit zur Beschreibung von Konzentrationseffekten angewendet wurden.

Abbildung 4.33 enthält eine Darstellung der Messergebnisse einer Glaspartikelfraktion (40-50 μm) für verschiedene Feststoffvolumenanteile im Vergleich zur Modellrechnung mit beiden Modellen. Teilabbildung 4.33 a) zeigt zum einen die gemessenen Dämpfungswerte für drei ausgewählte Frequenzen bei mehreren

Konzentrationen (Punkte, $f = 3, 10.3$ bzw. 65.9 MHz, die gewählten Frequenzwerte decken das Dämpfungsspektrum im Messbereich vereinfacht ab).

Neben den Messergebnissen enthält diese Abbildung die Berechnungsergebnisse der Dämpfung mit dem Modell der elastischen Streuung nach Faran (Einzelpartikelstreuung), sowie mit der Mehrfachstreuungstheorie nach Waterman und Truell (Gleichung 2.173 und 2.177). Allen Berechnungen liegen die Größenverteilung der Fraktion (vgl. Abb. 4.2) sowie die entsprechenden Stoffdaten (Tabelle A.1 und A.3) zugrunde. Die Rechnungen enthalten neben der Dämpfung mit den Modellen zur Streuung (α_{WT} und α_{tot}) auch die Rechnungen mit dem Phasenkopplungsmodell sowie die Dämpfung in der kontinuierlichen Phase. Diese Rechnung erfolgt, um gemessene Dämpfungswerte mit Rechnungen vergleichen zu können. Wird Mehrfachstreuung berücksichtigt, dann lautet die verwendete Summe

$$\alpha = \alpha_{diss} + \alpha_{I,F} + \alpha_{I,P} + \alpha_{WT}. \quad (4.27)$$

Für die Berechnung mit der Einzelpartikelstreuung (α_{tot} , vgl. Gleichung 2.199) lautet der Zusammenhang

$$\alpha = \alpha_{diss} + \alpha_{I,F} + \alpha_{I,P} + \alpha_{tot} \quad (4.28)$$

um gemessene Dämpfungswerte α_{meas} mit den Berechnungen vergleichen zu können.

Teilabbildung 4.33 b) enthält eine Darstellung derselben Messergebnisse α_{meas} in Form der Korrekturfunktion $F_{meas}(\phi) = \alpha_{meas,korr}(ka, \phi) / \alpha_{tot}(ka, \phi)$ nach dem Ansatz des Schichtenmodells (vgl. Gleichung 2.196). Der Zusammenhang für diese Darstellungsform lautet:

$$\alpha_{meas,korr}(ka, \phi) = \alpha_{meas}(ka, \phi) - \alpha_{diss}(ka, \phi) - \alpha_{I,F}(ka, \phi) + \alpha_{I,P}(ka, \phi) \quad (4.29)$$

α_{vis} wurde mit dem Phasenkopplungsmodell (vgl. Abschnitt 2.2.1) berechnet. Diese Werte sind zwar gering, aber nicht vernachlässigbar. Für $\alpha_{I,F}$ wurden gemessene Dämpfungswerte in den reinen kontinuierlichen Phasen verwendet. $\alpha_{I,P}$ wurde aus Stoffeigenschaften ermittelt. Die Werte für α_{tot} entsprechen der Einzelpartikelstreuung. Die Werte wurden mithilfe der Materialeigenschaften (Tab. A.1 und A.3) und der Partikelgrößenverteilung (vgl. 4.2) mit dem Modell der elastischen Streuung bestimmt. In Abbildung 4.33 b) sind Berechnungsergebnisse des Schichtenmodells (vgl. Abb. 4.14) für sterische Wechselwirkungen für verschiedene Strukturparameter R zusammengestellt.

Gemessene Dämpfungswerte (Abbildung 4.33 a)) steigen mit der Konzentration und erreichen vergleichsweise große Dämpfungswerte. Die Rechnung zeigt, dass Mehrfachstreuungstheorie und Einzelpartikelstreuungsmodell im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 12 Vol.-%) kaum voneinander abweichen. Dies bestätigt zunächst die Annahme, dass keine Mehrfachstreuung vorliegt.

Mit der Mehrfachstreuungstheorie werden allerdings kleinere Werte als mit dem Modell der elastischen (Einzelpartikel-)streuung nach Faran berechnet. Dies steht im Gegensatz zu den in dieser Arbeit bestimmten Messergebnissen, bei denen mit steigender Konzentration größere Dämpfungswerte bestimmt werden. Gemessene Dämpfungswerte sind in jedem Fall größer als bei Modellrechnungen mit der Einzelpartikelstreuung. Dies gilt sowohl für die niedrigsten Konzentrationen, bei denen eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell zu erwarten ist, als auch für höhere Konzentrationen. Das Modell der Mehrfachstreuung ist demnach im untersuchten Messbereich nicht relevant.

Im Vergleich zum Einzelpartikelstreuungsmodell werden mit dem Modell für sterische Wechselwirkungen nach Riebel und Kräuter größere Werte berechnet (vgl. Abbildung 4.33 b)): für verschiedene Strukturparameter R werden stets größere Werte als durch die Einzelpartikelstreuung ermittelt, d. h. $F(\phi, ka) > 1$ bzw. $\alpha_{steric} > \alpha_{tot}$. Dies entspricht zunächst den Messungen ($\alpha_{meas,korr} > \alpha_{tot}$). Das Modell nach Riebel und Kräuter stimmt mit den Messwerten allerdings nur unzureichend überein. Für kleine Strukturparameter R ist die Korrekturfunktion $F(\phi, ka)$ insbesondere bei niedrigen Konzentrationen kleiner als die Messwertfunktion $F_{meas}(\phi, ka)$. Für große Strukturparameter R ist der Definitionsbereich auf niedrige Konzentrationen

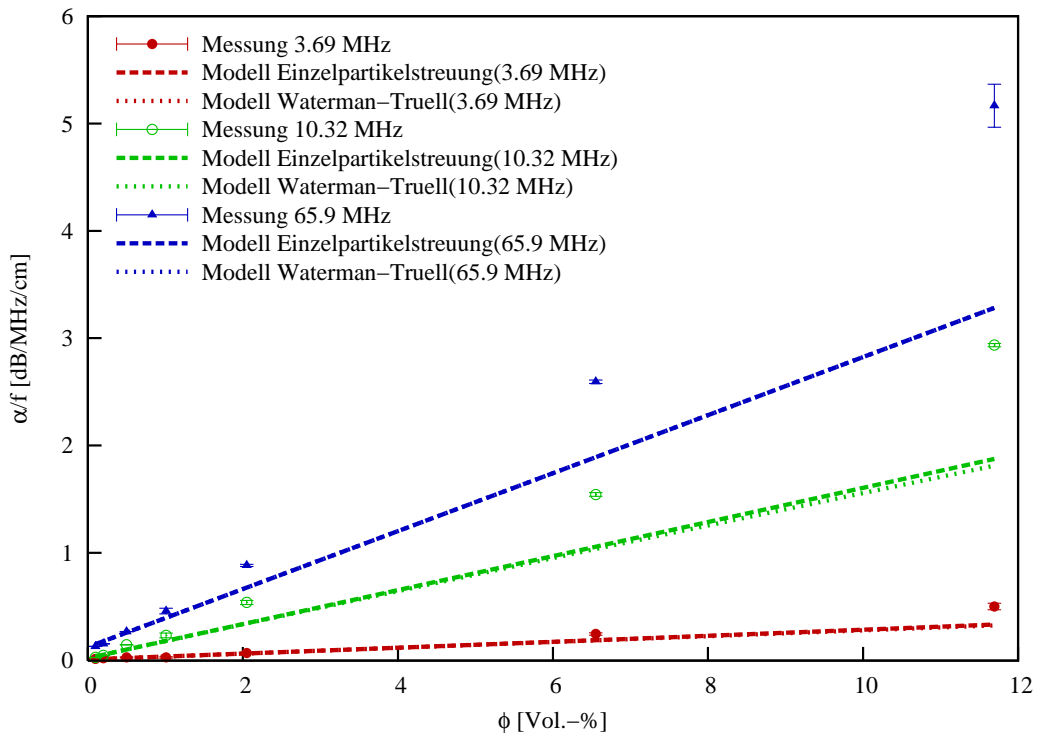
begrenzt. Der letztere Fall tritt ein, weil die Voraussetzung $1 - R\phi\alpha_{tot}x_{1,3} > 0$ bei hohen Werten R in den vorliegenden Messdaten bereits für niedrige Konzentrationen (ca. 12 Vol.-%) nicht erfüllt ist.

Die Messergebnisse (in Form der Korrekturfunktion $F_{meas}(\phi, ka)$, Abbildung 4.33 b)) weisen für niedrige Konzentrationen streuende Werte auf. Diese Streuung tritt auf, weil die Werte von $\alpha_{meas,korr}$ im Vergleich zu α_F und α_{vis} groß werden und damit Fehler bei der Bestimmung von α_{meas} oder α_F infolge der Subtraktion dieser Werte die Ergebnisse von $\alpha_{meas,korr}$ überlagern.

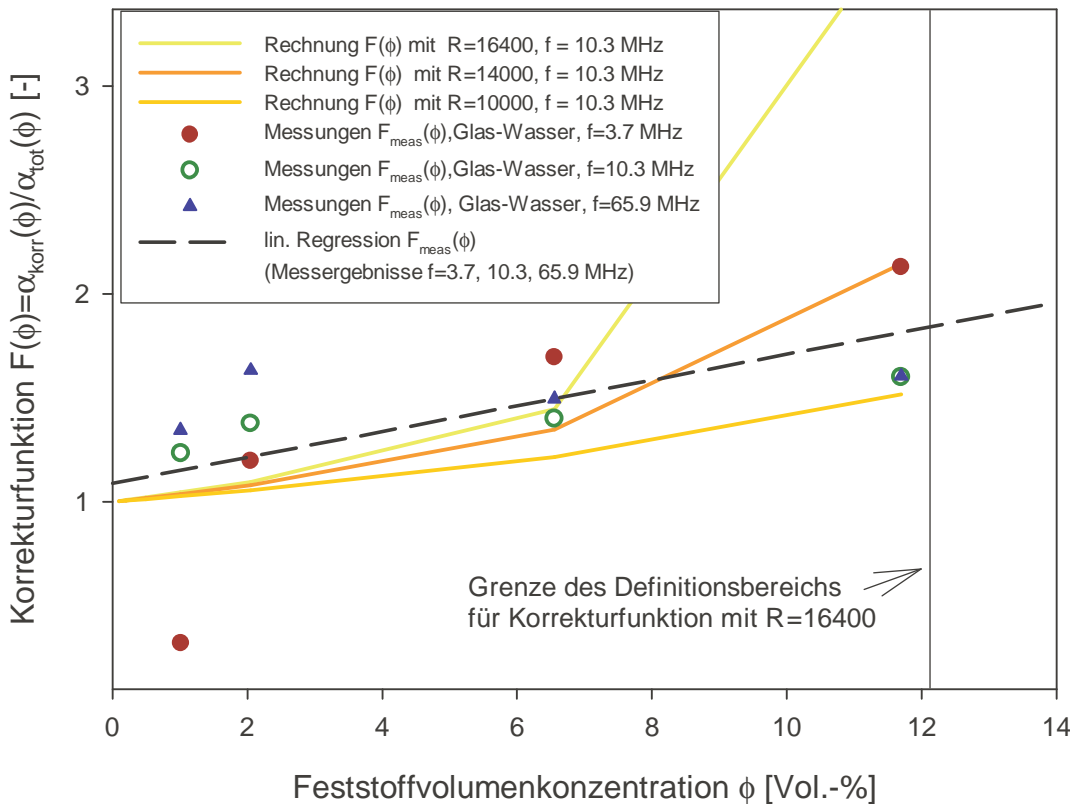
Eine lineare Regression der Messergebnisse (unterbrochene Linie in Abbildung 4.33 b)), entspricht den Messwerten im Vergleich zum Schichtenmodell der sterischen Wechselwirkungen gut und ist ausreichend zur Beschreibung des Einflusses der Konzentration. Diese Vorgehensweise ist der Skalierung mithilfe eines konstanten Faktors wie in Abschnitt 4.3.1.1 dargestellt, gleichzusetzen.

Messfehler infolge von Konzentrationsänderungen durch Sedimentation, z. B. ein Klassiereffekt für grobe Partikel, können vorgelegen haben. Ebenfalls kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die verwendeten Dichtewerte der Partikel nicht mit der Realität übereinstimmen und somit die Umrechnung der gemessenen Massenkonzentrationen in Volumenkonzentrationen fehlerbehaftet ist. Diese Einflüsse sind zwar nicht ausgeschlossen, ihr Auftreten jedoch unwahrscheinlich, da die ähnliche Ergebnisse in verschiedenen Fraktionen unterschiedlicher Größe sowie unterschiedlichen Stoffkombinationen auftreten.

Der Einfluss von Stoffwerten auf die Dämpfungsmessung und die (scheinbare) Veränderung dieser Werte durch Partikel wurde in der Literatur beobachtet. Das Phänomen des *dependent scattering*, d. h. die Veränderung der Stoffwerte durch Interaktion von Welle und Partikel, die in der Mehrfachstreuungstheorie unberücksichtigt bleibt, kann für eine Erklärung der Differenz zwischen Messung und Modell infrage kommen. Dass geringe Abweichungen der Stoffdaten einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Dämpfung besitzen, wurde durch Modellrechnungen gezeigt (Abschnitt 3.1). Es existiert jedoch bislang kein Modellansatz zur Beschreibung dieses Einflusses im Zusammenhang mit der Modellierung der elastischen Streuung. Es ist ebenfalls denkbar, dass die Konzentrationseffekte Mehrfachstreuung und sterische Wechselwirkungen in der Praxis gleichzeitig auftreten, sich gegenseitig beeinflussen und ihre Trennung (im Sinne einer Modellvorstellung) fehlerbehaftet ist. Diese Annahme würde z. B. auch mit der von Van der Meulen [95] aufgestellte Vermutung, dass sterischer Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden können, übereinstimmen. Wie die Modellrechnungen zeigen, bewirken beide Modelle gegensätzliche Änderungen des Dämpfungsspektrums, eine Identifizierung der Effekte ist daher problematisch. Eine verallgemeinerte Modellvorstellung ist im Rahmen der Messungen mit den dargestellten Stoffsysteme nicht möglich.



(a) Messung (Punkte), Einzelpartikelstreuung (Farne, Linien) und Mehrfachstreuungsmodell (gepunktete Linien)



(b) Korrekturfunktion d. sterischen Wechselwirkungen nach Kräuter

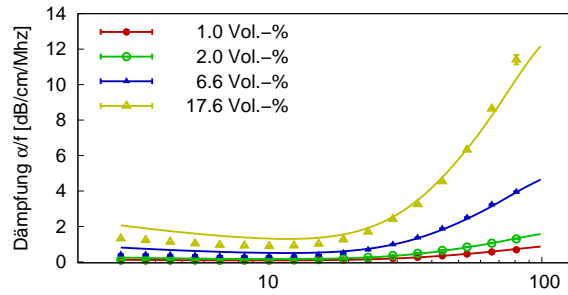
Abbildung 4.33: Einfluss der Feststoffvolumenkonzentration in Dämpfungsmessungen bei diskreten Frequenzen für Glaspartikel (40-50 μm) in Wasser im Vergleich mit Modellrechnungen.

4.3.4.2 Ein Modell zur Berücksichtigung höherer Konzentrationen

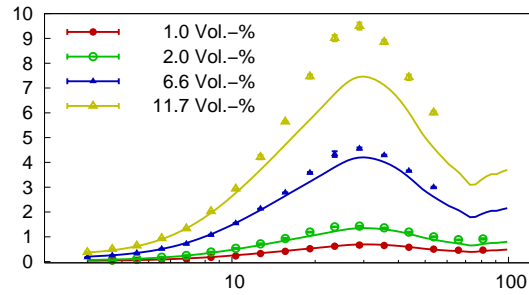
Basierend auf den vorliegenden Messergebnissen und Rechnungen ist für praktische Anwendungen die Verwendung einer linearen Kalibrierfunktion ausreichend. In diesem Zusammenhang wurde eine Skalierung der Werte wie in Abschnitt 4.3.1.1 dargestellt, untersucht. Die Diskrepanz zwischen Messung und Modell kann bei höheren Partikelvolumenkonzentrationen mit der durch Anpassung (Abschnitt 4.3.1.1) bestimmten Konzentration ϕ_{fit} (bei $\phi_{nom} \approx 1$ Vol.-%) kompensiert werden:

$$\alpha_{korr}(\phi) = \alpha_{tot} \left(\phi \cdot \frac{\phi_{fit}}{\phi_{nom}} \right). \quad (4.30)$$

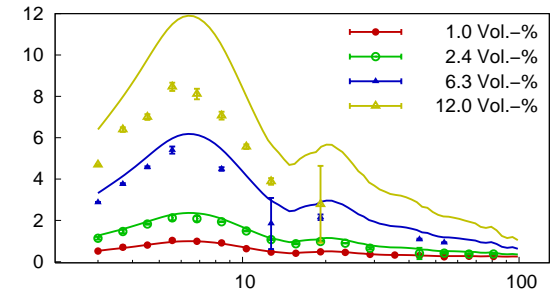
Dieser Lösung liegt die Annahme zugrunde, dass bei einer Volumenkonzentration von $\phi_{nom} \approx 1$ Vol.-% näherungsweise Einzelpartikelstreuung vorliegt. Mithilfe dieses Ansatzes und den in Tabelle 4.2 aufgeführten Werten für ϕ_{nom} und ϕ_{fit} in der Größenordnung von 1 Vol.-% wurden korrigierte Modellrechnungen α_{korr} für höhere Konzentrationen ϕ durchgeführt. In Abbildungen 4.34 auf der nächsten Seite bis 4.36 auf Seite 121 ist ein Vergleich dieser Rechnungen mit den Messwerten α_{meas} für die untersuchten Stoffkombinationen und Konzentrationen dargestellt. Die Rechnungen für α_{tot} basieren auf dem Modell der elastischen Streuung nach Faran und berücksichtigen die Partikelgrößenverteilungen, die mit dem Laserbeugungsspektrometer gemessen wurden. Die zugehörigen Korrekturfaktoren (ϕ_{fit}/ϕ_{nom}) sind in Tabelle 4.5 auf Seite 122 zusammengefasst. Zumindest im untersuchten Konzentrationsbereich (bis $\phi \approx 12$ Vol.-%) kann für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren eine lineare Skalierung der Dämpfungswerte als adäquat gelten. Die Messwerte stimmen mit dem durch Gleichung 4.30 beschriebenen Verlauf überein. Ein linearer Verlauf ist angesichts der vorliegenden Messergebnisse und der problematischen Messwertbestimmung für höhere Konzentrationen sinnvoll. Dämpfungswerte sind mit dem verwendeten Ultraschalldämpfungsspektrometer bis ca. 12 Vol.-% sicher bestimmbar, bei höheren Konzentrationen ist die Messung durch hohe Signaldämpfungen auch bei kleinen Spaltweiten nicht mehr sicher detektierbar. Die prozessnahe Bestimmung von Messwerten im Größenbereich $> 10 \mu\text{m}$ ist problematisch, da die Sinkgeschwindigkeit groß wird.



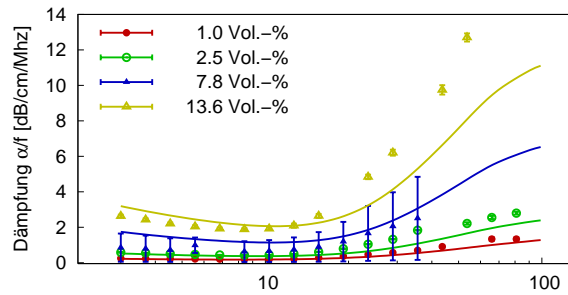
(a) Glas (8-12 μm) - Wasser



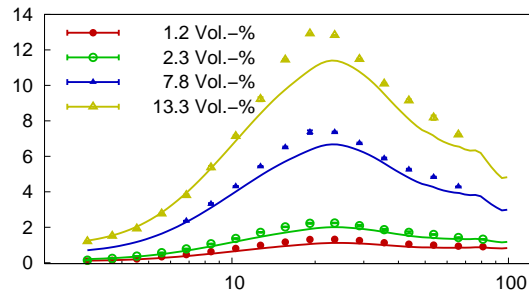
(b) Glas (40-50 μm) - Wasser



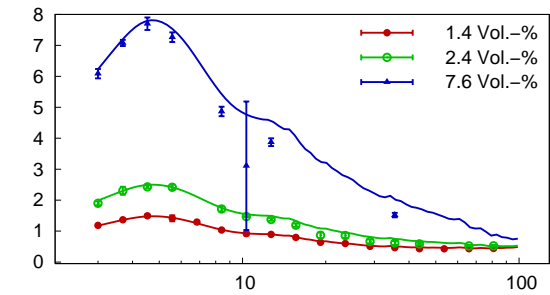
(c) Glas (160-200 μm) - Wasser



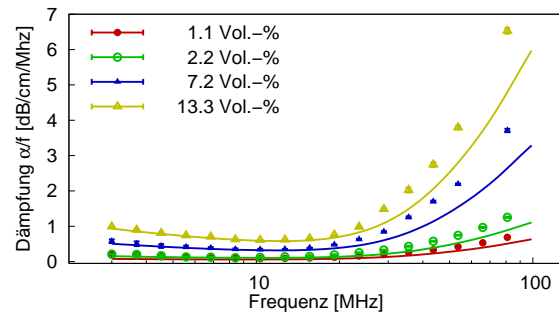
(d) Glas (8-12 μm) - Ethanol



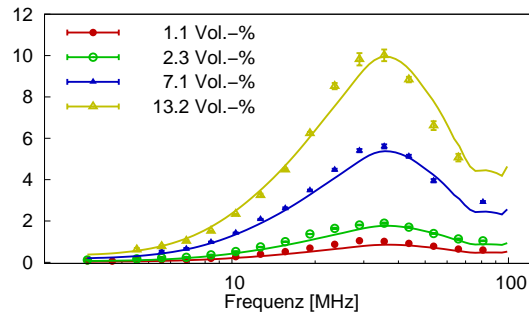
(e) Glas (40-50 μm) - Ethanol



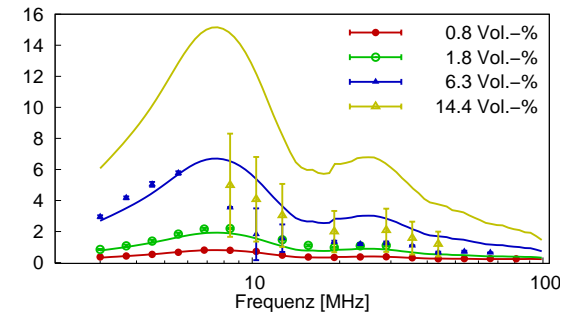
(f) Glas (160-200 μm) - Ethanol



(g) Glas (8-12 μm) - NaCl-Lösung

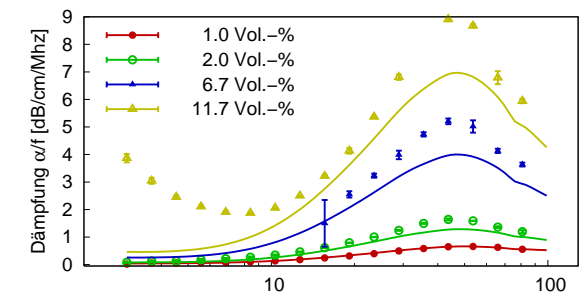


(h) Glas (40-50 μm) - NaCl-Lösung

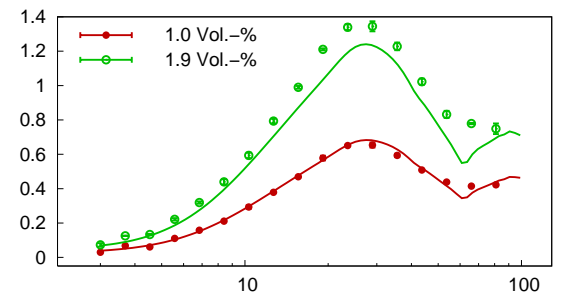


(i) Glas (160-200 μm) - NaCl-Lösung

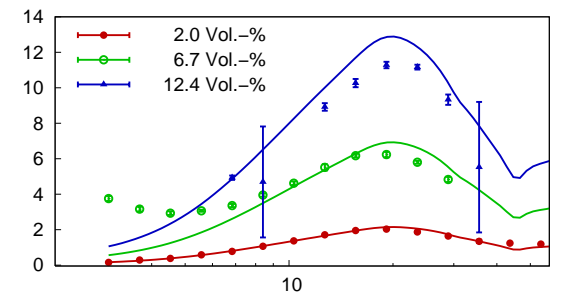
Abbildung 4.34: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für verschiedene Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Faran ermittelt.



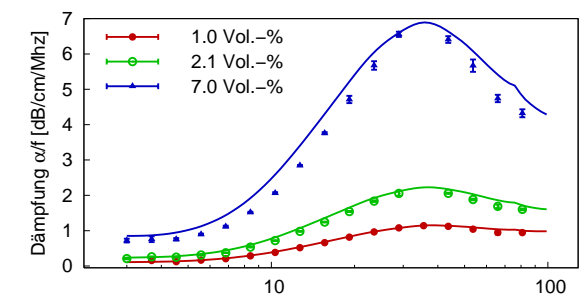
(a) Aluminium (<32 μm) - Wasser



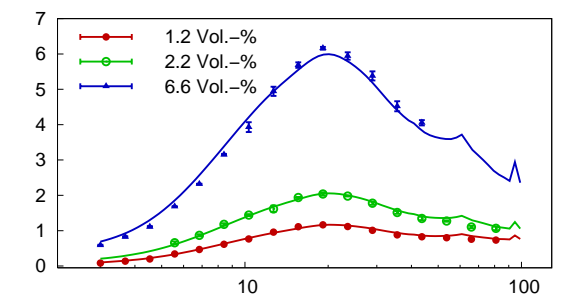
(b) Aluminium (40-50 μm) - Wasser



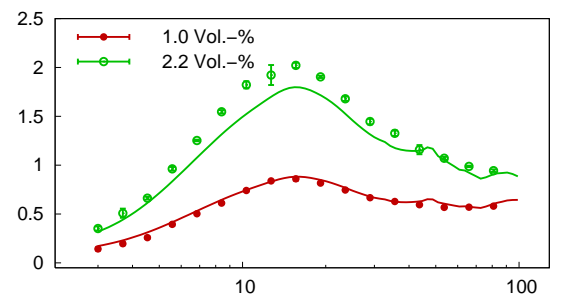
(c) Aluminium (63-71 μm) - Wasser



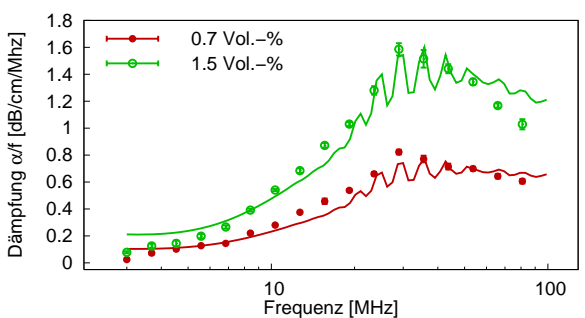
(d) Aluminium (<32 μm) - Ethanol



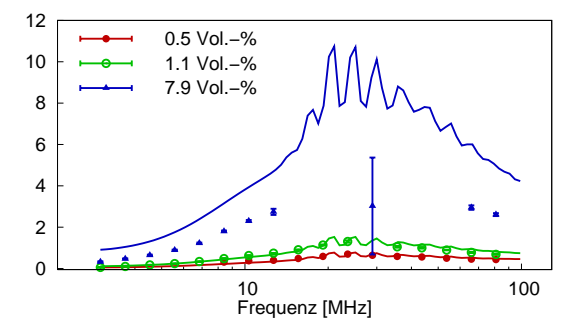
(e) Aluminium (40-50 μm) - Ethanol



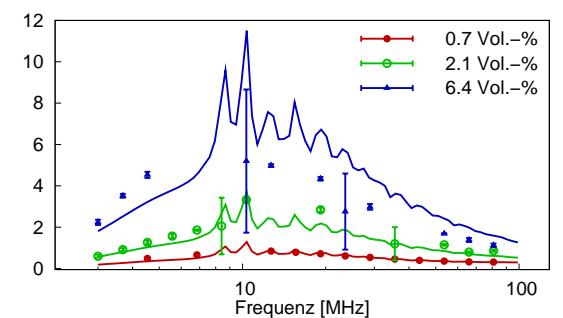
(f) Aluminium (63-71 μm) - Ethanol



(g) Zinn (32-40 μm) - Wasser

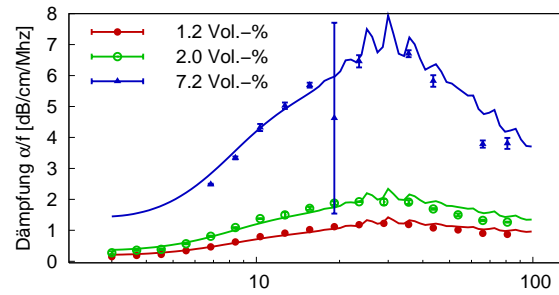


(h) Zinn (40-50 μm) - Wasser

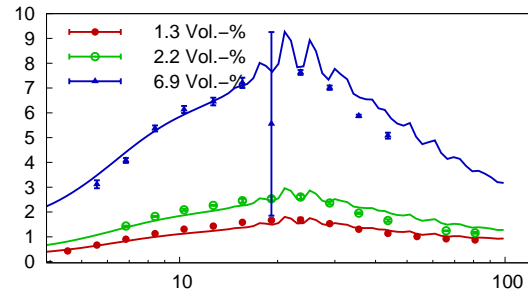


(i) Zinn (100-125 μm) - Wasser

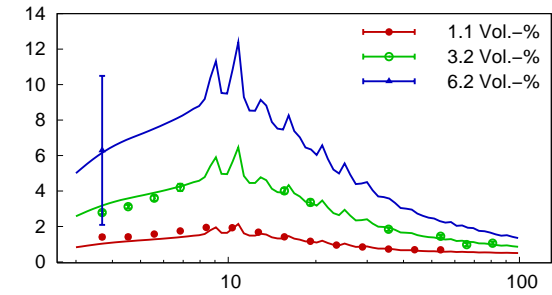
Abbildung 4.35: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für weitere Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Faran ermittelt.



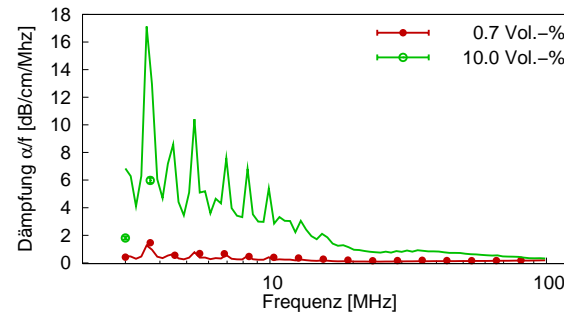
(a) Zinn (32-40 μm) - Ethanol



(b) Zinn (40-50 μm) - Ethanol



(c) Zinn (100-125 μm) - Ethanol



(d) Polystyrol (160-200 μm) - Wasser

Abbildung 4.36: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für weitere Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Farn ermittelt.

Tabelle 4.5: Korrekturfaktoren zur Kompensation der Konzentrationsabhängigkeit (vgl. Gleichung 4.30).

Stoffsystem	Partikelfraktion[μm]	Korrekturfaktor ϕ_{fit}/ϕ_{nom}
Glas-Wasser	8-12	1.76
	32-40	1.34
	40-50	1.25
	50-63	1.31
	160-200	1.58
Glas-Ethanol	8-12	1.36
	32-40	1.34
	40-50	1.41
	50-63	1.58
	160-200	1.38
Glas-NaCl-Lösung	8-12	1.36
	32-40	1.59
	40-50	1.60
	50-63	1.45
	160-200	1.79
Aluminium-Wasser	<32	1.27
	32-40	1.27
	40-50	1.23
	50-63	1.39
	63-71	2.03
Aluminium-Ethanol	<32	1.68
	32-40	1.61
	40-50	1.47
	50-63	1.38
	63-71	1.29
Zinn-Wasser	32-40	1.20
	40-50	1.29
	100-125	1.27
Zinn-Ethanol	32-40	1.13
	40-50	1.35
	100-125	1.73
Polystyrol-Wasser	160-200	0.39

Es wird somit möglich, die aus den Messungen für kleine Konzentrationen gewonnenen Korrekturen auf den Konzentrationsbereich bis ca. 12 Vol.-% zu extrapolieren. Für die Praxis kann folgende Vorgehensweise empfohlen werden:

- Messung des Dämpfungsspektrums der Suspension bei bekannter niedriger Konzentration $\phi_{nom} \approx$

- 1 Vol.-%, gleichzeitige Messung der Größenverteilung mit einer Referenzmethode (z. B. Laserbeugungsspektroskopie)
- Durchführung einer Modellrechnung des Dämpfungsspektrums unter Verwendung der Konzentration ϕ_{nom} und der Referenz-Partikelgrößenverteilung sowie der relevanten Stoffwerte
 - Bestimmung der Konzentration ϕ_{fit} als diejenige Konzentration, bei der die Abweichung zwischen Modellrechnung und Messung des Dämpfungsspektrums minimal wird.
 - Verwendung des Verhältnisses ϕ_{fit}/ϕ_{nom} als Korrekturparameter nach Gleichung 4.34 für die Korrektur des Modells bei höheren Konzentrationen ϕ
 - Eine Verwendung des Mehrfachstreuungsmodells ist im untersuchten Konzentrationsbereich und für die dargestellten Stoffsysteme nicht zur Beschreibung der Dämpfung geeignet, da zum einen die Annahmen des Modells der Mehrfachstreuung verletzt werden und außerdem mit diesem Modell Dämpfungswerte berechnet werden, die dem Trend der Messungen entgegen laufen
 - Das Schichtenmodell der sterischen Wechselwirkungen ist ebenfalls nicht adäquat, da die Verwendung dieses Modells keine Verbesserung gegenüber einer linearen Skalierung der Messwerte bewirkt.

4.3.5 Anbindung an Modelle für nanoskalige Partikel

Wie in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2.2 gezeigt, existieren separate Modelle für nanoskalige Partikel [3, 4, 11, 36] und für Systeme grober Partikel [48, 57, 58]. Mit der ECAH-Theorie existiert zwar ein Ansatz, der zumindest zulässt, dass der gesamte Wellenbereich abgedeckt wird, jedoch fehlen explizite Lösungen für die Dämpfungsberechnung bzw. genaue Lösungsmethoden für die Lösung des zugrunde liegenden Gleichungssystems. Eine solche Lösung ist nicht in jedem Fall praktikabel, da diese numerisch sehr komplex ist und die Kenntnis vieler Stoffparameter erfordert.

Eine einfache praktische Lösung existiert mit der Überlagerung vorhandener expliziter Lösungen, sofern diese Vorgehensweise anhand des Vergleichs von Rechnungen mit Messergebnissen gerechtfertigt ist. Es stellt sich damit die Frage, wie Dämpfungsspektren in Dispersionen mit Partikeln bzw. Emulsionstropfen in beiden Wellenzahlbereichen beschaffen sind, und welche Rückschlüsse sich auf Anwendung der Überlagerung zur Anbindung des Modells für den Übergangsbereich an Modelle für nanoskalige Partikel ziehen lassen.

Auf der Basis vorangegangener Ergebnisse (vgl. Abschnitt 4.3.2) ist es zumindest für niedrige Konzentrationen grober Partikel sinnvoll, von einer additiver Überlagerung der Dämpfung unterschiedlicher Partikelfraktionen auszugehen. In diesem Abschnitt wird die Überlagerung von Dämpfungswerten für Fraktionen mit Mischungen aus nanoskaligen und groben Partikeln diskutiert und damit untersucht, ob vorhandene Ausdrücke für Schalldämpfungskoeffizienten in den einzelnen Wellenzahlbereichen zur Bildung einer gemeinsamen Lösung summiert werden können.

4.3.5.1 Mischungen von Suspensionen mit unterschiedlichen Partikelmaterialien

Für niedrige Konzentrationen, d. h. im Bereich der Einzelpartikelstreuung, wurden Untersuchungen mit Titandioxid (nanoskalig, Merck Selectipur, vgl. Abb. 4.37) und Glaspartikeln (Potters-Ballotini 2000CP, Fraktion 40-50 μm) durchgeführt. Der Median-Wert der Verteilung wurde im Laserbeugungsspektrometer zu $x_{50,3} = 0.5 \mu\text{m}$ und die Standardabweichung zu $\sigma_{In} = x_{84,3}/x_{50,3} = 0.56 \mu\text{m}$ ermittelt. Anschließend wurden Dämpfungsspektren in Suspensionen aus Mischungen beider Anteile bestimmt. Die Mischungsvolumenanteile betragen 25 % - 75 %, 50 % - 50 %, 75 % - 25 %

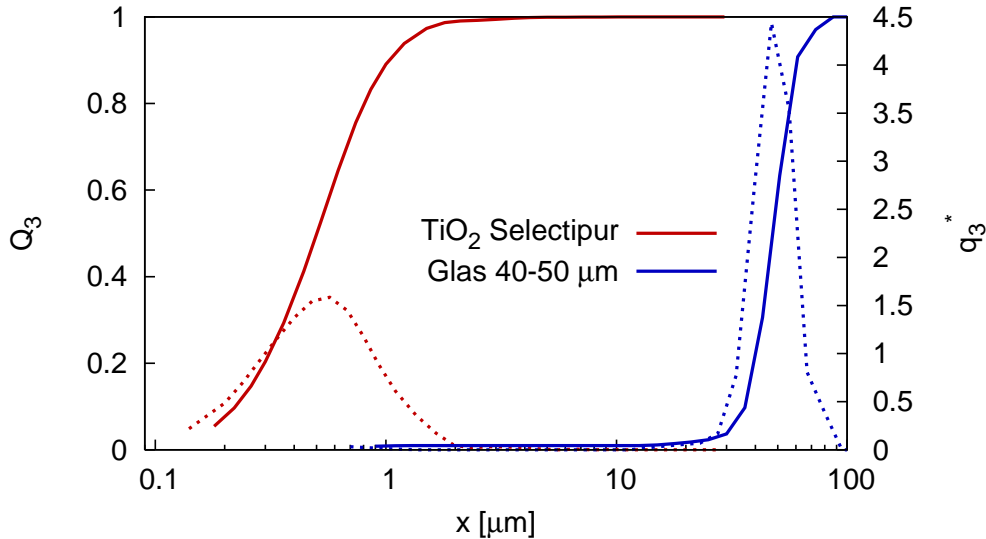


Abbildung 4.37: Partikelgrößenverteilung der Mischung einer Titandioxid-Suspension und der Glaspartikelfraktion 40-50 μm (Laserbeugungsspektrometer-Ergebnisse). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).

Es wurden jeweils die Dämpfungsspektren der Ausgangsfraktionen bei einer Volumenkonzentration von 1 Vol.-%, sowie die Dämpfung in den Mischungen dieser Suspensionen gemessen. Mit den Dämpfungsspektren der Ausgangsfraktionen und der nominellen Mischungsanteile der Suspensionen wurde anschließend die Überlagerung der Dämpfungsspektren rechnerisch untersucht. Dabei wurde die Gewichtung der Anteile wie in Abschnitt 4.3.2 mithilfe des in den Mischungen eingestellten Volumenanteils der Fraktion vorgenommen:

$$p_s = \frac{V_f}{V_f + V_g}. \quad (4.31)$$

Mithilfe des Wertes von p_s wurde aus den gemessenen Spektren der Einzelfraktionen (Titandioxid und Glas) das Dämpfungsspektrum der Mischung rechnerisch bestimmt und mit den Messwerten der Mischung verglichen.

Die Ergebnisse der Messung und der Berechnung sind in Abbildung 4.38 zusammengestellt. Die gute Übereinstimmung der rechnerisch überlagerten und der gemessenen Dämpfungsspektren der Mischfraktionen unterstützen die Annahme der additiven Überlagerung der Dämpfungsbeiträge unterschiedlicher Größenfraktionen zumindest für die hier untersuchte niedrige Konzentrationen. Geringfügige Abweichung zwischen Rechnung und Messung bei hohen Dämpfungswerten können Hinweise auf eine Destabilisierung der Suspensionen feiner Partikel bei Vorhandensein grober Partikel oder auf die Unterbewertung der größeren Dämpfung durch das Messgerät (hier: Anteil viskoinertialer Dämpfung) in der Messung der Mischungen sein.

Für das Beispiel Titandioxid (75 %)-Glas (25 %) wurde eine Modellrechnung mithilfe des Phasenkopplungsmodells und des Modells der elastischen Streuung durchgeführt (vgl. Abb. 4.39). Die Modellrechnung der elastischen Streuung berücksichtigt die Skalierung der Konzentration. Für die Rechnung der Titandioxid-Suspensionen wurde eine geringfügig kleinere Partikelgröße als die bei der Messung im Laserbeugungsspektrometer bestimmte Größe verwendet. Die Verteilungsbreite ist gegenüber der Messung verändert ($x_{50,3} = 340 \text{ nm}$, $\sigma_{ln} = 0.62$ statt der in Abbildung 4.37 dargestellten Werte). Diese Werte sind im Rahmen der für unterschiedliche Dispergierenergien festgestellten Schwankungen (vgl. [28] zu Messwerten mit demselben Stoffsystem). Es ist möglich, dass die während der Messung im Laserbeugungsspektrometer bestimmten Verteilungen auf destabilisierten Proben beruhen, oder dass am Rand des zulässigen Messbereichs des Laserbeugungsspektrometers HELOS gemessen wurde.

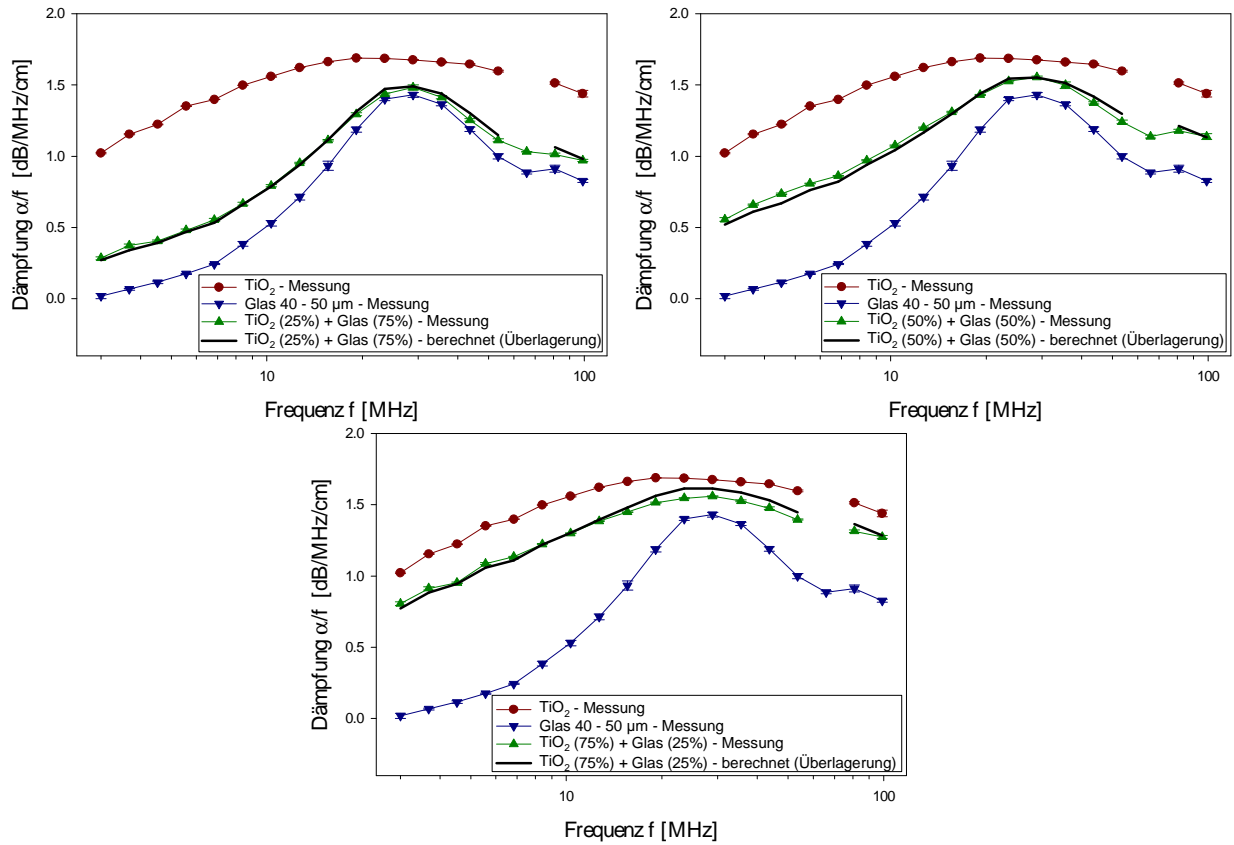


Abbildung 4.38: Gemessene Schalldämpfungsspektren von Suspensionen nanoskaliger Partikel (Titandioxid Selectipur) und Partikeln im Mikrometerbereich (Glas 2000 CP 40-50 μm) für verschiedene Fraktionsvolumenanteile. Einzelmessungen der Fraktionen (rot, blau), gemeinsame Messung (grün), und durch Addition der Einzelmessungen berechnetes Spektrum (schwarz).

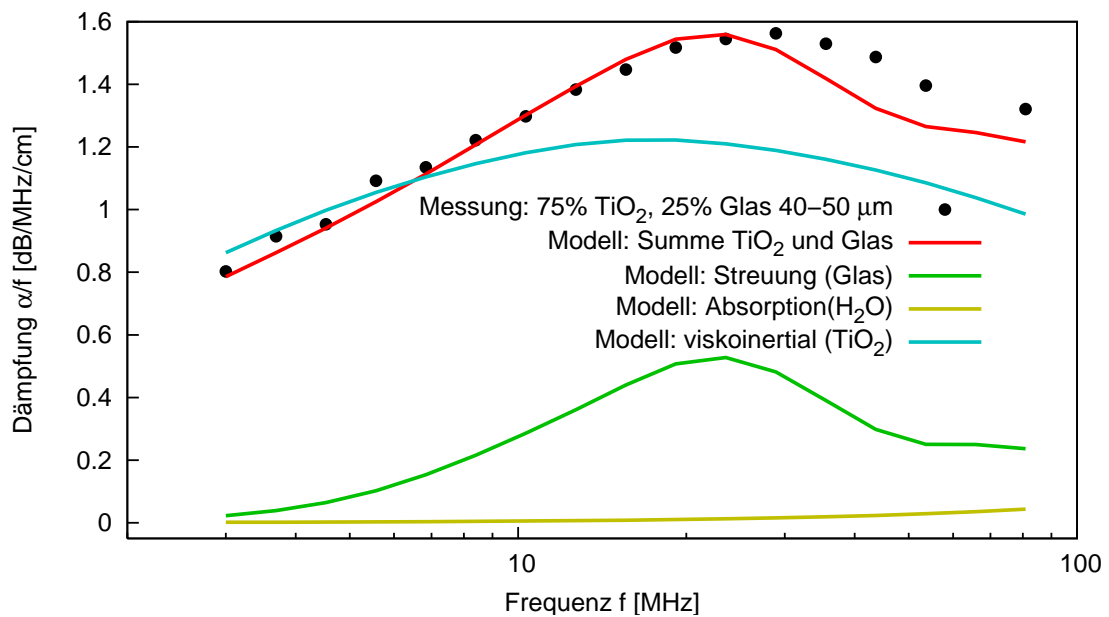


Abbildung 4.39: Modellrechnung und Messung des Dämpfungsspektrums der Mischung aus einer Titandioxid-Fraktion (Selectipur) und einer Glaspartikelfraktion 2000 CP 40-50 μm sowie Modellrechnung der Dämpfung ihrer Bestandteile.

Insgesamt bestätigt die Modellrechnung den Verlauf der gemessenen Dämpfungsspektren. Abweichungen bestehen bei sehr großen Frequenzen, die mit den für die einzelnen groben Fraktionen dargestellten Phänomenen erklärt werden können (vgl. Abschnitte 4.3.1.1 und 4.3.3). Die Modellrechnung zeigt unabhängig von der Ursache der Diskrepanz die Dämpfungsbeiträge der beiden Teilfraktionen.

Die Bestimmung von Größenverteilungen aus den Dämpfungs-Messwerten für die Mischung aus Titanoxid und Glas-Partikeln ist in diesem Fall jedoch nicht möglich, da unterschiedliche Stoffsysteme mit unterschiedlichen Stoffgrößen vorhanden sind.

4.3.5.2 Mischungen von Suspensionen mit vergleichbaren Stoffdaten

Um auch den Schritt der Größenbestimmung im Zusammenhang mit der Überlagerung von Fraktionen zweier Größenbereich zu untersuchen, wurde für eine bimodale Glaspartikelmischung mit nanoskaligen Partikeln die Bestimmung der Dämpfungsspektren der bimodalen Suspension und der Einzelfraktionen wiederholt. Zur Untersuchung wurde neben der bereits charakterisierten Glaspartikelfraktion Potters-Ballotini 2000 CP 40-50 μm eine Probe des Herstellers Schott mit der Bezeichnung „M1“ verwendet. Der Wert $x_{99,3}$ der feinen Fraktion ist kleiner als 10 μm , der Median-Wert beträgt 2.4 μm . Um die Sedimentationsneigung der groben Partikel zu minimieren, wurden beide Fraktionen in einer Xanthan-Lösung (0.5 Ma.-%) anstatt in Wasser suspendiert. Mit dieser Vorgehensweise ist es allerdings nicht möglich, den Feststoffgehalt mit einer Thermowaage zu bestimmen, da die eingedampften Proben einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Xanthan enthalten und damit die Konzentrationsangaben für den Feststoffanteil (selbst bei Abzug der bekannten Xanthan-Masse) fehlerbehaftet sind. Der in den Diagrammen angegebene Feststoffgehalt wurde aus den Konzentrationen der Einzelfraktionen gebildet und ist nicht durch separate Messung überprüft.

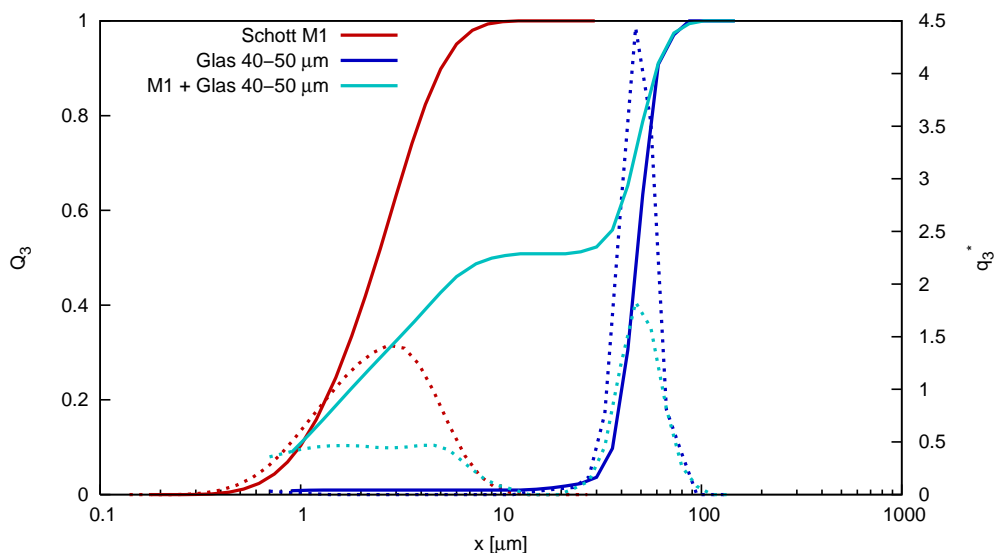


Abbildung 4.40: Partikelgrößenverteilung der Mischung der Glaspartikelfraktionen Schott M1 und 40-50 μm sowie ihrer Einzelfraktionen (Laserbeugungsspektrometer-Ergebnisse). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).

Die in Abbildung 4.40 dargestellten Größenverteilungen der Einzelfraktionen sowie der Mischung (Laserbeugungsspektroskopie) zeigen, dass die Modi der Verteilungen (Schott M1 u. Glas Potters-Ballotini 2000 CP 40-50 μm) unterscheidbar sind.

In Abbildung 4.41 sind die gemessenen Dämpfungsspektren der Einzelfraktionen sowie der Mischung aufgeführt. Ebenfalls in Abbildung 4.41 enthalten ist das durch rechnerische Überlagerung der Einzelfraktionsspektren ermittelte Spektrum der Mischung. Die Dämpfungsspektren aus der rechnerischen Überlagerung der Einzelfraktionen (Abb. 4.41, schwarze Linie) stimmen mit der Messung in der bimodalen Suspension (Abb.

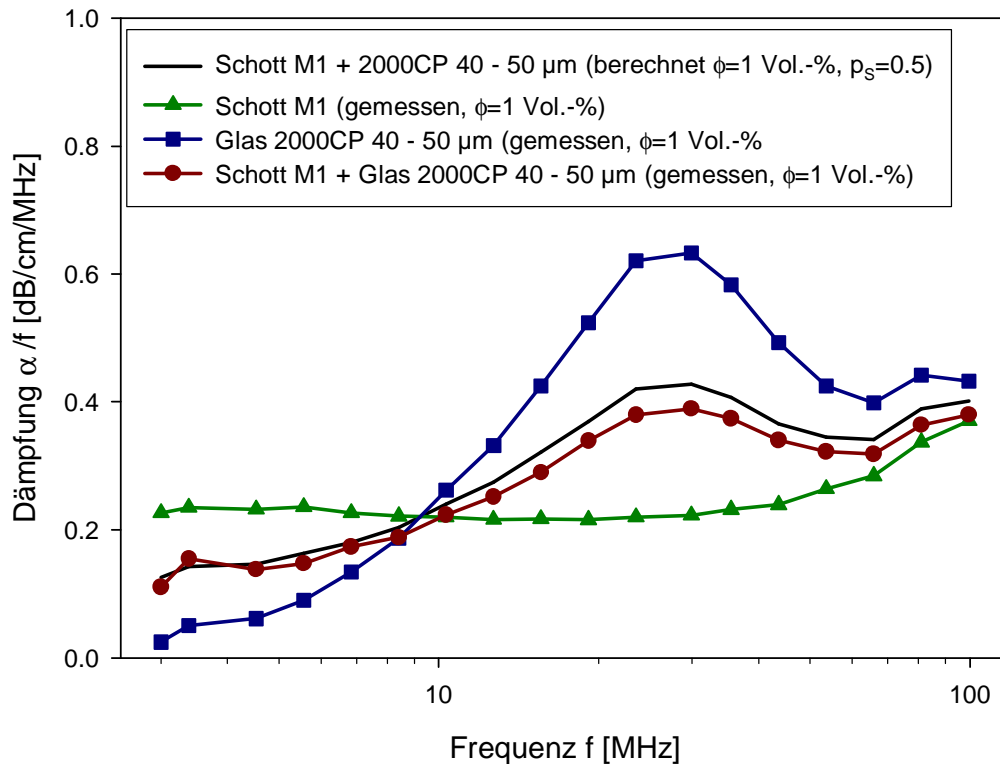


Abbildung 4.41: Gemessenes Schalldämpfungsspektrum einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Schott M1, $x_{50,3} = 2.4 \mu\text{m}$ und Glas 2000CP 40-50 μm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 1$ Vol.-%.

4.41, rote Linie) in Größenordnung und Lage überein. Allerdings wird auch hier der Anteil der größeren Dämpfung gegenüber dem kleineren Anteil in den Messungen unterbewertet. In diesem Fall handelt es sich um die Dämpfung aufgrund elastischer Streuung, die im Bereich höherer Frequenzen kleiner ist. Messfehler sind jedoch auch hier nicht auszuschließen, obwohl mit der Verwendung von Xanthan-stabilisierten Suspensionen ein erfolgreicher Versuch unternommen wurde, die Sedimentation der Partikel zu verringern. Die Modellrechnung für das untersuchte Stoffsystem (Abb. 4.42 auf der nächsten Seite) berücksichtigt eine mögliche Sedimentation und bestimmt das Dämpfungsspektrum der Mischung für eine angenommene Konzentration von 0,9 Vol.-%. In diesem Fall wird eine optimale Übereinstimmung zwischen Messung und Modell in allen Bereichen des Dämpfungsspektrums beobachtet. Weil der Feststoffgehalt in diesem Fall aufgrund der Suspendierung in einer Xanthan-Lösung nicht durch Messungen überprüft werden konnte, kann eine geringfügige Klassierung während der Mischung nicht ausgeschlossen werden.

Mithilfe des Phillips-Twomey-Algorithmus wurde anschließend der Versuch unternommen, eine Größenverteilung aus dem gemessenen Dämpfungsspektrum zu bestimmen. Unter Vorgabe einer Anzahl von 2 Verteilungsmodi und Verwendung des in Abschnitt 2.3.2 sowie in Anhang B.2 dargestellten Algorithmus wurde die in Abbildung 4.43 auf der nächsten Seite dargestellte Größenverteilung bestimmt. Im Vergleich zum Ergebnis der Laserbeugungsspektroskopie weist die Verteilung auf der Basis des Ultraschalldämpfungsspektrums eine große Verteilungsbreite auf. Außerdem konnte mit der vorgegebenen Zahl der Modi keine eindeutige Lösung erzielt werden. Die in Abbildung 4.43 dargestellte Lösung ist stark geglättet. Die Grenze zwischen den Primärfractionen ist geringer als die mit der Laserbeugungsspektroskopie ermittelten Werte, außerdem wird die grobe Fraktion zu fein berechnet. Die Ursache dürfte im geringen Informationsgehalt des gemessenen Dämpfungsspektrums und damit dem Vorliegen einer schlecht konditionierten Kernmatrix begründet sein. Die Inverse der Konditionszahl ist wiederum sehr klein ($r_{cond}^{-1} = 4.88 \cdot 10^{-21}$). Die geglättete Form und die geringen Anstiege des Dämpfungsspektrums (vgl. Abb. 4.42) lassen mehrere

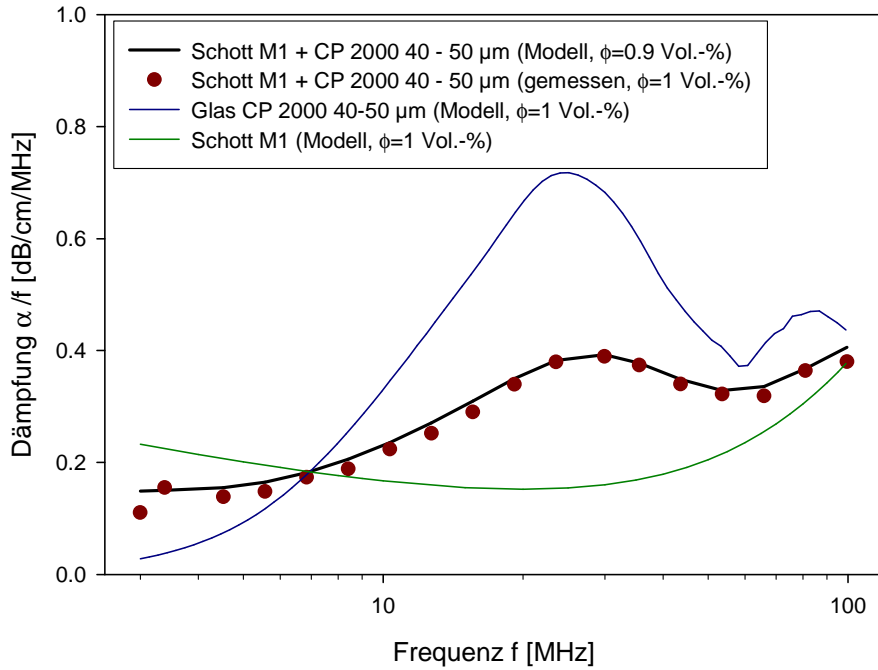
(a) $\phi = 1 \text{ Vol.}\%$, $p_s = 0.62$

Abbildung 4.42: Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Punkte - Schott M1, $1.4 \mu\text{m}$ und Glas CP 2000 $40\text{-}50 \mu\text{m}$), im Vergleich zur Modellrechnung für diese Suspension und für die (monomodalen) Einzelfraktionen und , für $\phi = 1$ (Einzelfraktionen) und $0.9 \text{ Vol.}\%$ (Mischung).

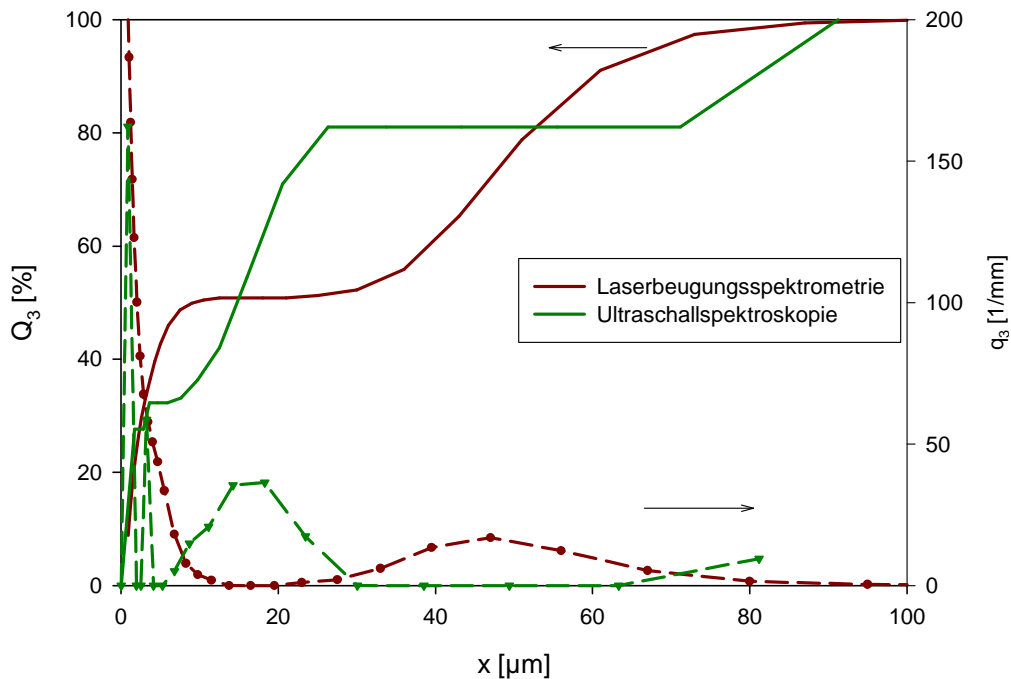


Abbildung 4.43: Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion Schott M1, $1.4 \mu\text{m}$ und Glas CP 2000 $40\text{-}50 \mu\text{m}$ (1 Vol.-%) aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie. Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).

Lösungen mit ähnlicher Qualität zu.

Geringere Anstiege sind gleichzusetzen mit einem geringeren Einfluss der Wellenzahl (d. h. der Frequenz und der Partikelgröße) auf die Dämpfung, da geringere Einflüsse der Zielgröße auf die Messgröße einem geringeren Informationsgehalt der Messgröße gleichzusetzen sind.

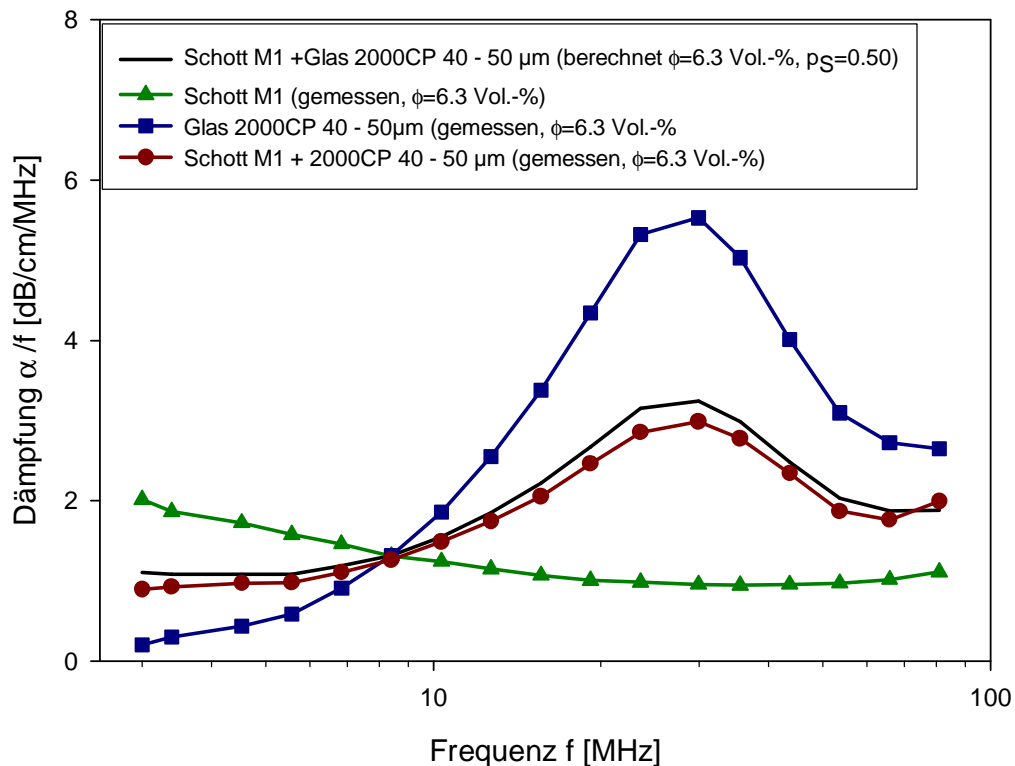


Abbildung 4.44: Gemessenes Schalldämpfungsspektrum einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Schott M1, 1,4 µm und Glas 2000CP 40-50 µm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 6.3$ Vol.-%.

Die Mischung der beiden Fraktionen wurde ebenfalls bei einer höheren Konzentration ($\phi = 6.3$ Vol.-%) untersucht. Das in Abbildung 4.44 dargestellte gemessene Dämpfungsspektrum der Mischung bei dieser Konzentration hat wiederum geringfügig kleinere Werte als das aus der Überlagerung der Einzelfraktionspektren gebildete Spektrum.

Die Feststoffkonzentration war nach dieser Rechnung kleiner als der nominelle Wert im Experiment. Eine Reduzierung der Feststoffanteile können z. B. bei Herstellung der Mischung aus teilweise sedimentierten Fraktionen aufgetreten sein. Dass das Messergebnis nicht durch das Messgerät bedingt ist, zeigt der Vergleich der Messungen derselben Suspension mit den Ergebnissen eines weiteren Ultraschalldämpfungsmessgeräts (Abb. 4.45 auf der nächsten Seite, „Dämpfung Versuchsmuster“). Hier sind die Dämpfungswerte derselben Probe für eine Frequenz von 5 MHz mit zwei Messgeräten bestimmt worden. Das neben dem DT 1200 verwendete Gerät ist ein Labor-Versuchsaufbau (vgl. Abschnitt 4.2.3). Obwohl mit dem diesem Aufbau aufgrund anderer Messanordnungen und Auswertemethoden andere Absolutwerte im Vergleich zu den Messwerten des DT 1200 bestimmt werden, sind die Relationen zwischen den Messwerten gleich. Dies wird anhand der Lage der Messpunkte auf einer Geraden deutlich. Auch für den Laborversuchsaufbau wird eine Diskrepanz zwischen dem aus Überlagerung der Einzelwerte gebildeten Dämpfungswert und dem Messwert der Suspensionsmischung festgestellt, der zudem in derselben Größenordnung liegt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Diskrepanz zwischen Messung und rechnerischer Überlagerung der Dämpfungsspektren hier nicht auf hauptsächlich geräteabhängige Faktoren zurückgeführt werden kann. Die Probenpräparation bzw. die Bedingungen während der Messungen können für die Erklärung der Diskrepanz

zen herangezogen werden.

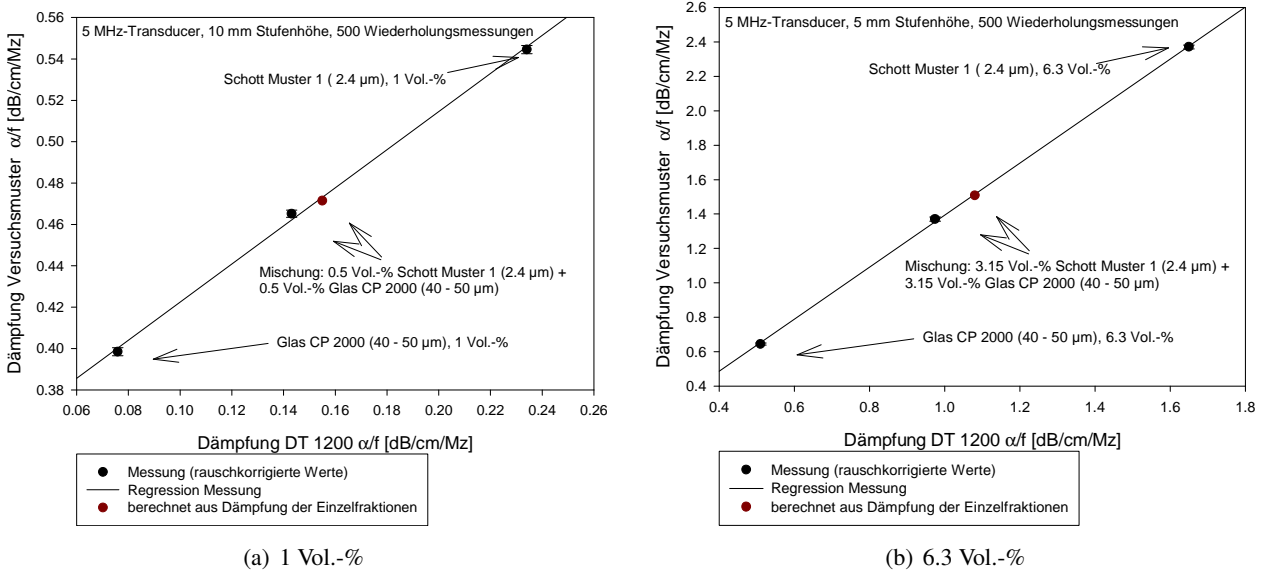


Abbildung 4.45: Vergleich der Dämpfungsmessergebnisse einer Glaspartikelsuspension bei unterschiedlichen Konzentrationen mit zwei verschiedenen Ultraschalldämpfungsmessgeräten.

Der Vergleich zwischen Modellrechnung und Messergebnis (Abb. 4.46) zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung. Dies unterstützt das Ergebnis, dass in den Messungen geringere Konzentrationen als die nominalen Werte vorgelegen haben, anderenfalls würde eine Diskrepanz zwischen Messung und Modell wie in den Untersuchungen der Fraktionen grober Partikel feststellbar sein.

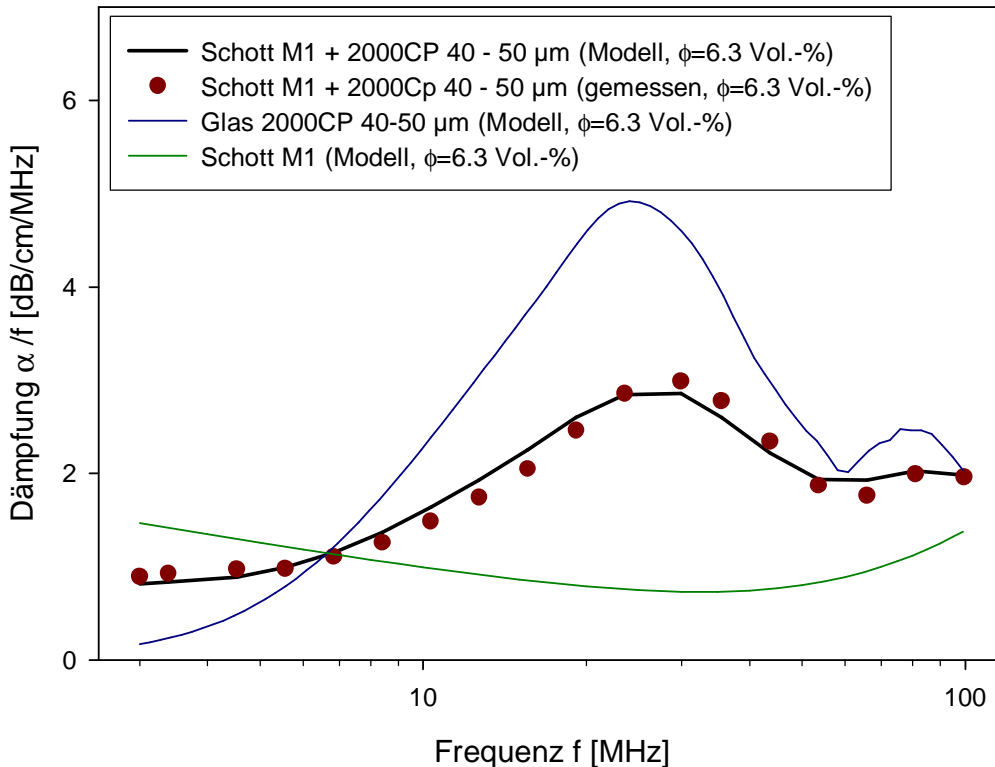


Abbildung 4.46: Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Punkte - Schott M1, 1.4 μm und Glas CP 2000 40-50 μm), im Vergleich zur Modellrechnung für diese Suspension und für die Modellrechnung der (monomodalen) Einzelfractionen, $c_M = 6.3$ Vol.-%.

Für den vorliegenden Fall war die Inversionsrechnung erfolglos, da Ergebnisse bestimmt wurden, die mehrdeutig bzw. stark abhängig von den Parametern des Inversionsalgorithmus waren.

4.3.5.3 Zusammenfassung

Für die Anbindung des Modells der elastischen Streuung an das Phasenkopplungsmodell wurde festgestellt, dass die Annahme zur Addition der Dämpfungsmechanismen zumindest im Bereich niedriger Konzentrationen für die Berechnung der Dämpfung aufgrund unterschiedlicher Partikelfractionen ausreichend ist. Dies zeigen sowohl Messergebnisse als auch der Vergleich mit der Modellrechnung (Abb. 4.41 und 4.42 sowie 4.44 und 4.46).

Eine Inversionsrechnung bimodaler Suspensionen liefert nicht in jedem Fall ein eindeutiges Ergebnis. Dies ist in der stärkeren Glättung für die Dämpfungsspektrum der bimodalen Suspension im Vergleich zu den Spektren der Einzelfractionen ersichtlich. Die Überlagerung der Einzelfractionsspektren führt zu Informationsverlust bzw. mehrdeutigen Dämpfungsspektren. Der oszillierende Verlauf der Dämpfungsfunktionen im Übergangsbereich ($ka \approx 1$) wird durch das Vorhandensein einer feinen Fraction geglättet. In der Folge sind beide Anteile nicht eindeutig identifizierbar. Wie diese Glättung im Einzelfall auftritt, hängt von dem Stoffsystem, den Partikelgrößen der Fractionen sowie dem Mischungsverhältnis ab. Kleinere Anteile der feinen Fraction z. B. glätten das Dämpfungsspektrum weniger stark, ihre Dämpfungsbeiträge sind dabei aber oft nicht von der Messwertschwankung und dem Einfluss des Probenhandhabung unterscheidbar. Sind die Modi der Verteilung nur sehr gering voneinander entfernt, dann lässt das resultierende Dämpfungsspektrum meist keine eindeutige Lösung zu, oder der Anteil einer Fraction wird bezüglich Breite und Konzentration nicht korrekt identifiziert.

Diese Probleme erschweren die Auswertung und eine allgemein gültige Aussage zum Informationsgehalt und zur Anwendbarkeit der Methode, so dass für die Mehrzahl der Proben und Stoffsysteme im Praxiseinsatz Voruntersuchungen im Labor unumgänglich sind.

Geräteseitig kann hier ein breiteres Frequenzspektrum Verbesserungen liefern, denn damit würde ein größerer Wellenzahlbereich abgedeckt und in der Konsequenz der Informationsgehalt erhöht werden.

4.3.6 Emulsionen

4.3.6.1 Dämpfungsspektren

Experimentelle Ergebnisse und Modellrechnungen zur Ultraschalldämpfung in grobdispersen Emulsionen sind in Abbildung 4.48 auf Seite 133 dargestellt. Experimentell gewonnene Dämpfungsspektren spiegeln neben der Dämpfung aufgrund von Schallstreuung weitere Dämpfungsmechanismen wider. Deshalb wurden in den Rechnungen die Beiträge zur Schalldämpfung aufgrund von thermischer und viskoinertialer Interaktion, sowie Dämpfung durch intrinsische Absorption summiert:

$$\alpha = \alpha_{tot} + \alpha_{I,F} + \alpha_{I,D} + \alpha_{diss}. \quad (4.32)$$

Zur Bestimmung des Dämpfungsanteils α_{diss} wurde nur der Anteil α_{vis} berechnet. Der Dämpfungsbeitrag aufgrund thermischer Kopplung der Phasen (α_{th}) nahm Werte unterhalb der Auflösungsschwelle des Messgeräts ($\alpha_{th} < 10^{-4}$ dB/cm/MHz) ein und wurde daher vernachlässigt. Dämpfungsbeiträge α_{vis} sind zwar ebenfalls klein, besitzen aber im Vergleich zu anderen Dämpfungsmechanismen einen signifikanten Anteil (vgl. Abb. 4.48 auf Seite 133).

Aufgrund der Erfahrung zum Konzentrationseinfluss in Suspensionen homogener Partikel (vgl. Abschnitt 4.3.1.1) wurde der Parameter ϕ auch in Rechnungen für Emulsionen als Anpassungsparameter behandelt. Darstellungen von berechneten Dämpfungsspektren unter Verwendung der nominellen Dispersphasenvolumenkonzentrationen sind in [116] aufgeführt und ausführlich diskutiert.

Für die Berechnung wurden die während der Ultraschallmessungen parallel mit der Laserbeugungsspektroskopie bestimmten Werte der Größenverteilungen verwendet. Die Größenverteilungen aus 4 Messungen zeigten eine Änderung des $x_{50,3}$ -Wertes um maximal 20 μm vom Beginn bis zum Ende der Messungen (Dauer insgesamt ca. 50 min, vgl. Abb. 4.47). Diese geringe Änderung der Größenverteilung kann eine Unsicherheit beim Vergleich von Messung und Modellrechnung bewirkt haben.

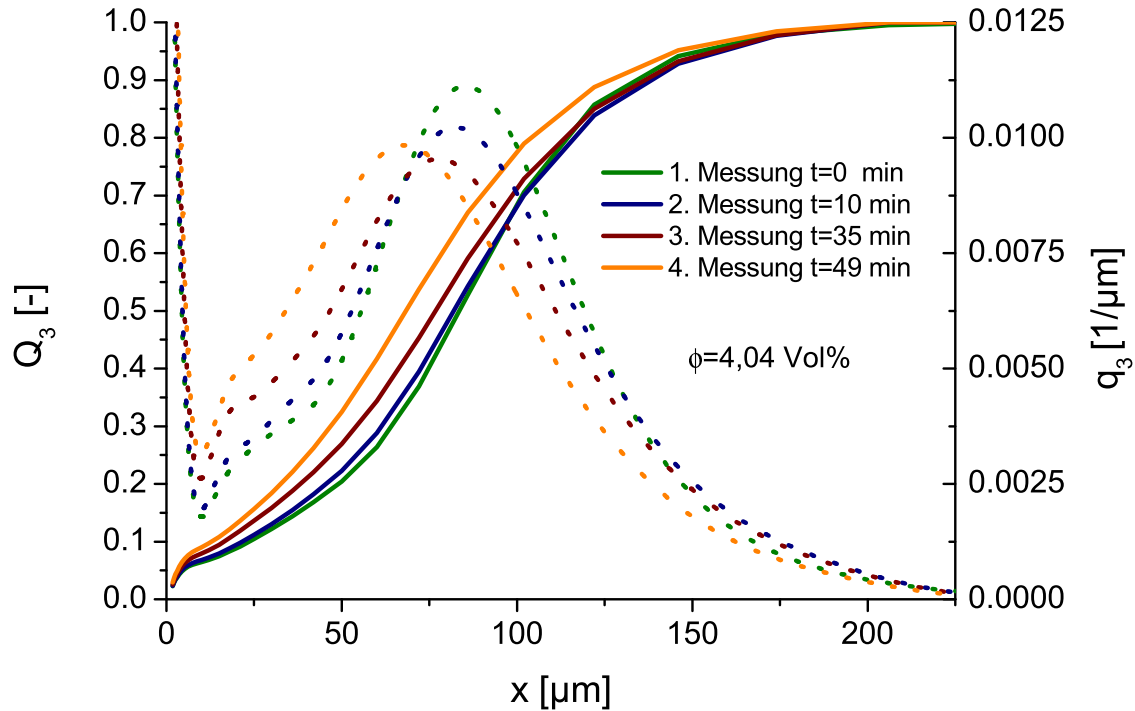


Abbildung 4.47: Verlauf der Tropfengrößenverteilung einer Silikonölemulsion (4 Vol.-%) während der Messungen im Ultraschallspektrometer.

Im Fall der Silikonölemulsionen weichen die durch Parametersuche bestimmten Konzentrationswerte nur geringfügig von den nominellen Werten ab (vgl. Tab. 4.6 auf Seite 134). Bei Verwendung dieser berechneten Werte wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten der Dämpfung vorgefunden (vgl. Abb. 4.48 auf der nächsten Seite). Die maximale Abweichung von 4 % zwischen nomineller und berechneter Konzentration tritt bei der Emulsion mit dem höchsten untersuchten Volumenanteil der dispersen Phase auf. Die Ergebnisse der Parameterschätzung sind größtenteils kleiner als die nominellen Volumenkonzentrationen. Ein anderes Verhalten wird bei den Emulsionen aus den pflanzlichen Ölen festgestellt. Durch die Parameterschätzung mit der Fehlerquadratmethode konnte im Allgemeinen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Dämpfungsspektrum hinsichtlich des Kurvenverlaufes erreicht werden. Im Bereich der kleinen Volumenkonzentrationen ($\phi_{nom} = 1$ Vol.-%) werden Abweichungen von bis zu 21 % (Olivenöl, $\phi_{nom} = 0.98$ Vol.-%) vom nominellen Wert ermittelt. Dies entspricht jedoch maximal einem Volumenunterschied der dispersen Phase von $V_p = 0.51$ ml. Dieses Volumen ist geringer als die Genauigkeit der verwendeten Spritze zur Dosierung des Öls (Fassungsvolumen 10 ml), daher kann dieser Unterschied auf die Dosierung des Öls zurückgeführt werden.

Ab der Volumenkonzentration von 4 Vol.-% sind die Unterschiede zwischen nominellen und den durch Anpassung gefundenen Konzentrationswerten größer. So wurde zum Beispiel für die Sonnenblumenölemulsion mit $\phi_{nom} = 6.06$ Vol.-% eine Konzentration von $\phi_{fit} = 11.28$ Vol.-% bestimmt. Dieser Unterschied kann nicht ausschließlich mit systematischen Fehlern bei der Herstellung der Emulsion begründet werden. Die gemessenen Dämpfungsspektren der Emulsionen mit Silikonöl zeigen einen prinzipiell anderen Verlauf als die Spektren der Pflanzenöl-Emulsionen. In den gemessenen Spektren für Silikonölemulsionen ist ein

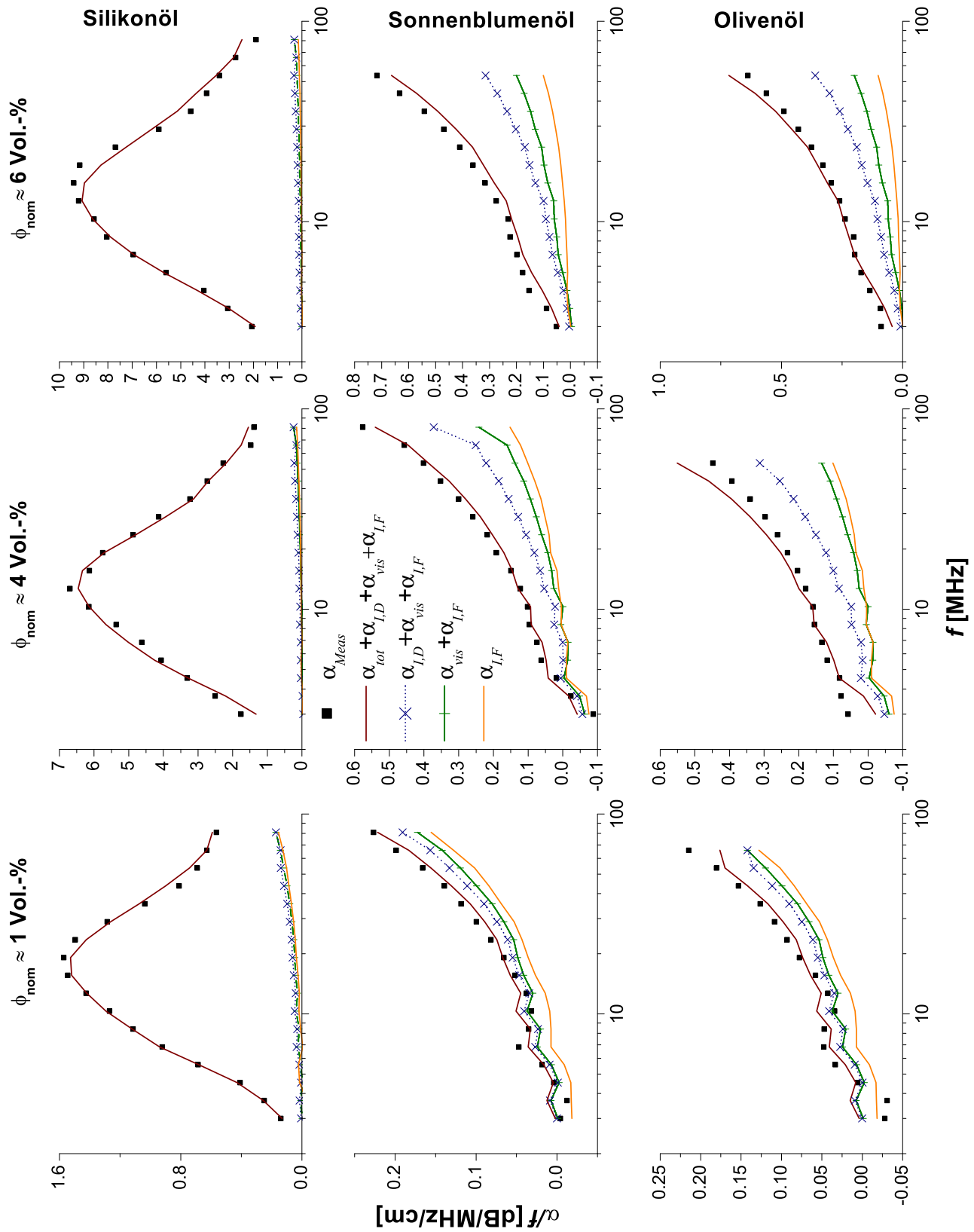


Abbildung 4.48: Gemessene und berechnete Dämpfungsspektren von Emulsionen mit verschiedenen Ölen in Wasser bei verschiedenen Dispersionsvolumenkonzentrationen. Rechnung aufgeschlüsselt nach Ursache der Dämpfungswirkung.

Tabelle 4.6: Nominelle Volumenkonzentration ϕ_{nom} und durch Parameterschätzung bestimmte Konzentration mit optimaler Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ϕ_{fit} [116].

disperse Phase	nominelle Konzentration on ϕ_{nom} [Vol.-%]	Konzentration ϕ_{fit} [Vol.-%]	Differenz [Vol.-%]	Differenz [%]
Silikonöl	1.02	0.98	-0.04	-3.92
	4.04	4.1	0.06	1.49
	5.99	5.75	-0.24	-4.00
Sonnenblumenöl	0.98	1.14	0.16	16.33
	4.20	5.36	1.16	27.62
	6.06	11.28	5.22	86.14
Olivenöl	0.98	1.19	0.21	21.43
	4.04	7.4	3.36	83.17
	5.98	10.9	4.92	82.27

einzelnes Maximum feststellbar. Eine vergleichbare Beobachtung ist jedoch nicht in Spektren der Pflanzenölemulsionen vorzufinden. Die Dämpfung dieser Systeme steigt mit steigender Frequenz. Außerdem sind die absoluten Dämpfungsmesswerte für Emulsionen mit Silikonöl deutlich größer.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass für die untersuchten Silikonölemulsionen der Anteil der elastischen Streuung am größten ist (vgl. Berechnungsergebnisse in Abb. 4.48). Alle anderen Mechanismen, die zur Dämpfung beitragen (vgl. Glg. 4.32) sind ebenfalls in Abbildung 4.48 aufgeführt, um ihren Einfluss zu verdeutlichen. Für die vorliegenden Ergebnisse beträgt der Anteil der viskoinertialen Dämpfung weniger als 1 %. Auch in den Berechnungsergebnissen zeigt sich, dass die absoluten Dämpfungswerte für Silikonölemulsionen im Vergleich zu Pflanzenölemulsionen deutlich größer sind.

Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist gut für Silikonölemulsionen, bei denen die elastische Streuung den größten Anteil an der Dämpfung stellt. Der Beitrag anderer Dämpfungsmechanismen (α_{vis} , $\alpha_{I,D}$, $\alpha_{I,F}$) besonders bei höheren Volumenanteilen ist vernachlässigbar gering. Abweichungen von den nominellen Volumenanteilen können vor allem auf Dosierung und mögliche Separationseffekte zurückgeführt werden [116]. Andererseits gelten die für Suspensionen getätigten Untersuchungen zum Einfluss des Sensoraufbaus bzw. des Aperturwinkels sowie der Stoffdaten auch bei der Betrachtung von Emulsionstropfen in Rechnungen (vgl. Abschnitte 4.3.1.1 und 4.3.3).

Im Gegensatz zu den Silikonölemulsionsergebnisse stehen die Berechnungsergebnisse für Pflanzenölemulsionen. Für beide Stoffe dieser Gruppe (Olivenöl und Sonnenblumenöl) steigt die Dämpfung mit der Frequenz im untersuchten Frequenzbereich. Bei den untersuchten Pflanzenölemulsionen ist keiner der Dämpfungsmechanismen dominant. Die Beiträge von viskoinertialer Dämpfung α_{vis} und die Dämpfung in der kontinuierlichen und partikulären Phase ($\alpha_{I,D}$, $\alpha_{I,F}$) befinden sich in der selben Größenordnung wie die Dämpfung aufgrund elastischer Streuung.

Wie bereits erwähnt, zeigt ein Vergleich zwischen nominellen und durch Anpassung gefundenen Volumenkonzentrationen ϕ_{nom} und ϕ_{fit} (Tabelle 4.6) für Pflanzenölemulsionen größere Unterschiede als für Silikonölemulsionen. Diese Abweichungen sind nicht ausschließlich auf Dosierung, Skalierung oder Separationseffekte zurückzuführen, da der Versuchsablauf für alle Stoffsysteme identisch ist. Dieses Ergebnis kann auch auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass Pflanzenöle keine reinen Substanzen sondern Mischungen mehrerer Komponenten sind, und Dämpfung daher in diesen Emulsionen unter Umständen nicht mit der vereinfachten Annahme einer homogenen Dispersphase modelliert werden können. Für die Berechnungen wurden mittlere Werte der Dichten, Kompressibilitäten und Schallgeschwindigkeiten verwendet, d.

h., es wurde von einem homogenen Medium ausgegangen. Das Vorhandensein von mehr als einer (möglicherweise nicht-fluiden) Komponente kann zusätzliche dissipative bzw. Streueffekte, und damit andere Dämpfungsergebnisse, zur Folge haben, die mit dem Modell der elastischen Streuung sowie dem Phasenkopplungsmodell nicht erfasst werden. Auch die Kenntnis der Stoffdaten ist eine nicht zu vernachlässigende Möglichkeit. Die entsprechenden Werte wurden durch eigene Messungen der Schallgeschwindigkeit, Dichte, Viskosität und Dämpfung bestimmt.

Weil aber für Pflanzenölemulsionen Dämpfung aufgrund viskoinertialer Kopplung der Phasen in derselben Größenordnung wie Dämpfung durch elastische Streuung auftritt, lassen die Ergebnisse andererseits auch auf das Vorhandensein von gegenseitiger Beeinflussung der Dämpfungsmechanismen schließen, die mit dem verwendeten Modell nicht adäquat berücksichtigt werden.

Weiterhin können auch Fehlerquellen experimenteller Natur, wie die Änderungen der Volumenkonzentration ϕ z. B. durch Flokkulation, Aufrahmen sowie Ostwald-Reifung vorgelegen haben. Probenahmefehler sind ebenfalls nicht auszuschließen. Schlechte Durchmischung (z. B. durch Stau an den Einbauten wie den Transducern) kann z. B. die Tropfenkonzentration beeinflusst haben. Es wurden allerdings nur geringe Änderungen der Größenverteilungen im Verlauf der Messungen beobachtet, auch die Schwankung der Dämpfungswerte aus Wiederholungsmessungen lassen nur geringe Abweichungen der Größenverteilungen im Verlauf der Dämpfungsmessungen vermuten.

Die Diskrepanz zwischen Messung und Modell entspricht dem Ergebnis für Suspensionen (vgl. Abschnitt 4.3.1.1). Dies deutet wiederum darauf hin, dass der Konzentrationseinfluss nicht adäquat durch das Modell erfasst wird oder die Messung durch das Messgerät selbst beeinflusst wird. Bei der Ergebnisdiskussion für die Ultraschalldämpfungsspektren der Suspensionen wurde diese Möglichkeiten bereits in Betracht gezogen. Die Ergebnisse mit Emulsionen unterstreichen dies, weil hier die Herstellung der Dispersion und die Kontrolle der Konzentration anders erfolgt (vgl. Ausführungen zur Herstellung der Dispersionen und Emulsionen in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.5). Wenn das über zwei unterschiedliche Methoden bestimmte Ergebnis übereinstimmt, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Art der Durchführung der Versuche keinen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Es ist daher auch möglich, dass die Berechnung der intrinsischen Absorption der partikulären Phase in direkter Proportionalität zur Partikelvolumenkonzentration und Addition mit dem Ergebnis aufgrund von Streuung fehlerbehaftet ist. Beide Mechanismen (elastische Streuung und Absorption) sind jedoch gekoppelt, denn höchstens kann der Teil der Schallenergie, der in die Tropfen gestreut wird, absorbiert werden, nicht jedoch sämtliche auf die Tropfen auftreffende Energiemenge. Dies wird mit der bislang praktizierten Addition der Dämpfungsmechanismen nicht berücksichtigt. Für Suspensionen, d. h. feste Partikel, ist die intrinsische Dämpfung im Partikel häufig vernachlässigbar gering [11], und damit die Art der Berücksichtigung der Dissipation im Partikel meist praktisch nicht relevant. Die dispersen Phasen in Emulsionen weisen jedoch signifikante intrinsische Absorptionen auf. Dies zeigt auch die Unterteilung des Spektrum hinsichtlich der verschiedenen Dämpfungsmechanismen in Abbildung 4.48.

Bei höheren Konzentrationen gewinnen Partikelwechselwirkungen an Bedeutung [32, 61, 122]. Liegen Tropfenensemble vor, dann können Interaktionen der gestreuten Wellen benachbarter Emulsionstropfen stattfinden. In den vorliegenden Berechnungen bleiben Wechselwirkungen außer acht - dies kann eine weitere Quelle für die Diskrepanz zwischen Messung und Modell sein.

Die absoluten Dämpfungswerte in Emulsionen mit Oliven- und Sonnenblumenöl sind jedoch um den Faktor 10 geringer als in den Silikonölemulsionen, d. h. die Messung der Dämpfungswerte ist unterschiedlich problematisch. Kleinere Dämpfungen werden unter Umständen ungenauer bestimmt, da der Signal-Rausch-Abstand der Dämpfungsmessung gering ist. In dem Falle sind die Diskrepanzen zwischen Messung und Modell auch vom Absolutwert der Dämpfung abhängig, denn bei kleineren Dämpfungswerten gewinnen geringe Unterschiede an Bedeutung, wie dies bei den natürlichen Ölen beobachtet werden kann, während für Silikonöl dieselben absoluten Diskrepanzen im Vergleich zu den Absolutwerten der Dämpfung klein sind.

Dieser Umstand kann aber mit den vorliegenden Methoden nicht geklärt werden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass geräteabhängige fehlerbehaftete Dämpfungswerte vorliegen (vgl. Abschnitt 4.3.3).

4.3.6.2 Partikelgrößenverteilungen

Die mittels Laserbeugungsspektroskopie und über Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung bestimmten kumulativen Verteilungen $Q_3(x)$ und die Dichteverteilungsfunktionen $q_3(x)$ der Tropfengröße in den untersuchten Emulsionen sind in Abbildung 4.49 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Es wurde wiederum eine Berechnung der Parameter einer logarithmischen Normalverteilung bei gleichzeitiger Bestimmung der Konzentration (d. h. Ermittlung von $x_{50,3}$, σ_{ln} und ϕ) durchgeführt. Dies entspricht der Vorgehensweise in Abschnitt 4.3.1.2 für Suspensionen.

Es wird deutlich, dass für Silikonölemulsionen eine gute Übereinstimmung zwischen Laserbeugungs- und Ultraschalldämpfungsspektroskopie-Tropfengrößenverteilungen erzielt werden kann. Allerdings weisen die Verteilungen aus den Ultraschalldämpfungsmessungen generell geringfügig kleinere Tropfengrößen ($<10\ \mu\text{m}$) auf, ähnlich wie dies in den Ergebnissen für feste Partikel (Abschnitt 4.3.1.2) zu beobachten ist. Aggregate kleiner Partikel ($<10\ \mu\text{m}$), die z. B. aus nicht vollständig aufgelösten Xanthan-Resten bestehen, können für die beobachtete Feinpartikelfraktion verantwortlich sein (vgl. Maximum in den Dichtefunktionen der Laserbeugungsspektroskopieergebnissen). Im Falle der Pflanzenölemulsionen (Sonnenblumenöl, Olivenöl) waren die Ergebnisse der Tropfengrößenverteilungen mehrdeutig, und variierten je nach Wahl der Startparameter des Anpassungsalgorithmus. Dies kann z. B. in dem monotonen Charakter der Zielfunktion (gemessene Dämpfung) begründet sein. Der Informationsgehalt des gemessenen Spektrums ist dennoch klein (vgl. Dämpfungsspektren für Silikonöl in Abbildung 4.48 mit Kurvenverläufen für Olivenöl und Sonnenblumenöl). Aufgrund der Zahl der Anpassparameter (ϕ , $x_{50,3}$, σ_{ln}) bestehen im Fall der Pflanzenölemulsionen mehrere Kombinationen, die ein gegebenes Spektrum erklären. Trotzdem ähneln die erzielten Ergebnisse den Ergebnissen der Laserbeugungsspektroskopie in den meisten Fällen gut.

Abweichungen zwischen den Methoden müssen auch im Hinblick auf die Tatsache, dass beide Methoden auf der Auswertung unterschiedlicher Partikelmerkmale bzw. -eigenschaften beruhen, diskutiert werden. Während mit der Laserbeugungsspektroskopie streuquerschnittsäquivalente Partikelgrößen bestimmt werden, die von den (Licht-)Brechungseigenschaften beeinflusst sind, ermittelt die Ultraschalldämpfungsspektroskopie einen von den akustischen Eigenschaften bestimmten Äquivalentdurchmesser.

4.3.6.3 Zusammenfassung

Durch den Vergleich mit Messungen konnte gezeigt werden, dass mit dem Modell der elastischen Streuung den Messergebnissen vergleichbare Werte für den Fall von Emulsionen mit Tropfengrößen von ca. $100\ \mu\text{m}$ berechnet werden können. Die relevanten Modellparameter neben Größenverteilung und Frequenz sind die Geschwindigkeiten der Kompressionswellen in der dispersen und der kontinuierlichen Phase sowie die Dichten beider Phasen. Die Modellrechnungen berücksichtigen die polydisperse Form des Streuungsmodells.

Ergebnisse mit Silikonölemulsionen zeigen gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell, und unterstützen die Anwendung des Streuansatzes. Obwohl für pflanzliche Öle (Oliven und Sonnenblumenöl) konzentrationsbezogene Abweichungen auftreten, ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ein Indiz dafür, dass der Ansatz der elastischen Streuung zur Bestimmung von Größenverteilungen aus gemessenen Dämpfungsspektren gut geeignet ist. Wie über die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung gezeigt wurde, erlaubt der Ansatz die Bestimmung von Größenverteilungen in Emulsionen mit Tropfengrößen größer als $10\ \mu\text{m}$.

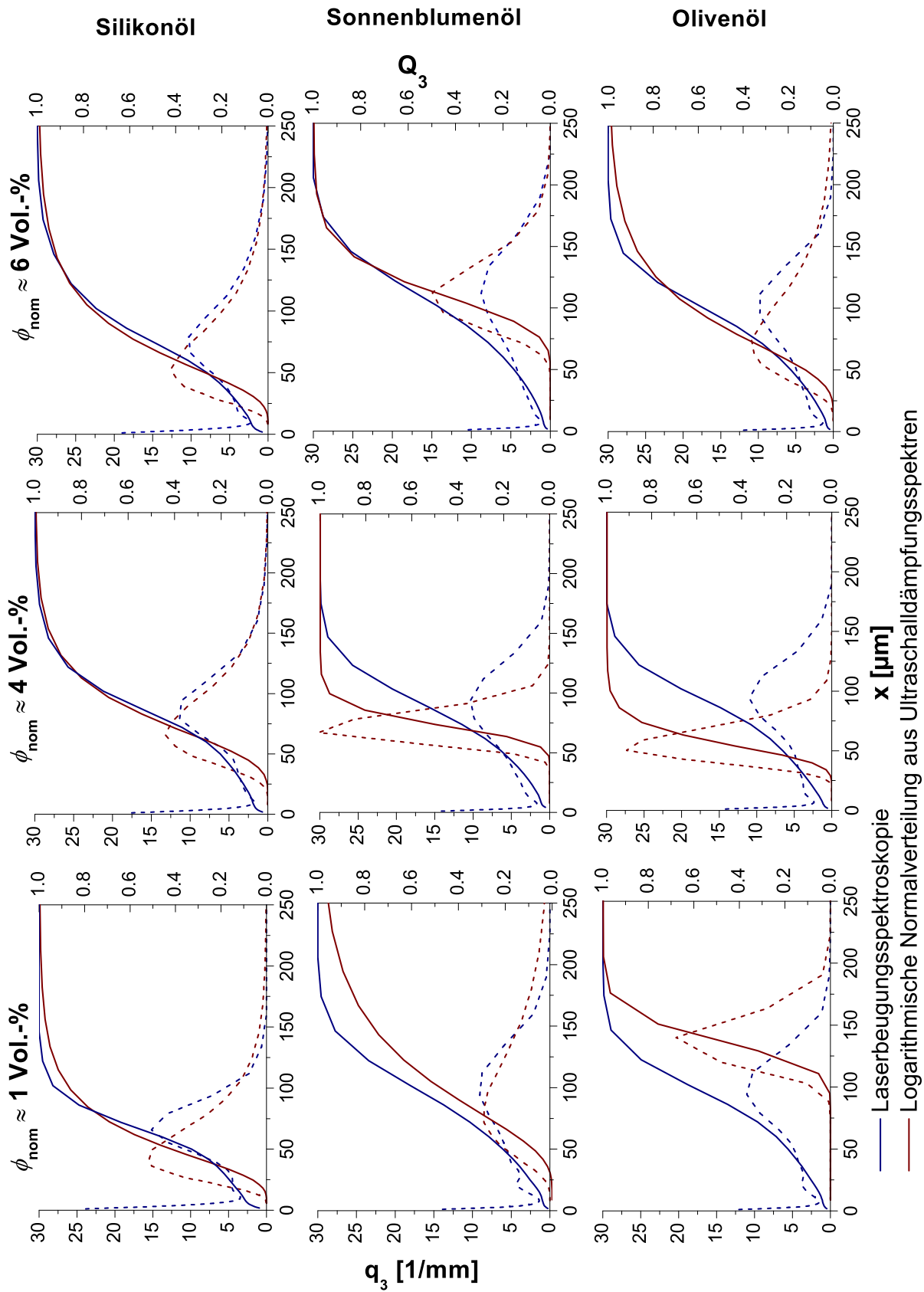


Abbildung 4.49: Partikelgrößenverteilungen aus Laserbeugungsspektroskopie und aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren in Emulsionen verschiedener Materialien.

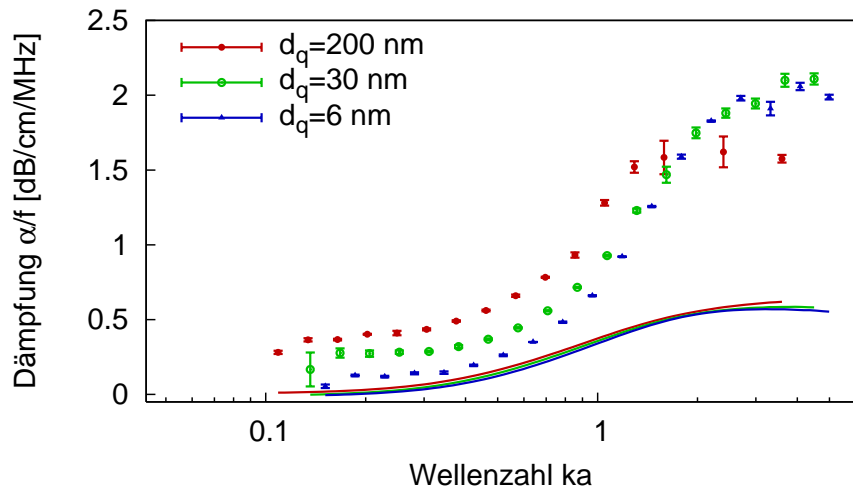
4.3.7 Suspensionen poröser Partikel

4.3.7.1 Dämpfungsspektren: Modell der elastischen Streuung

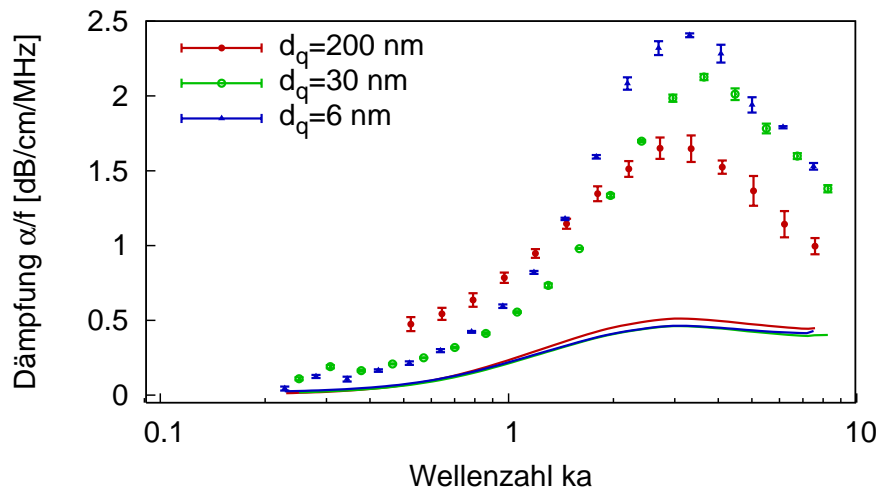
In diesem Abschnitt wird untersucht, ob das Modell der elastischen Streuung homogener Partikel für die Modellierung des Dämpfungsverhalten der untersuchten Titandioxid-Aggregate gültig ist. Falls diese Modellierung plausible Ergebnisse liefert, wird auch eine vereinfachte Modellierung des Dämpfungsverhaltens möglich. Die poröse Struktur könnte vernachlässigt werden. Diese Sichtweise entspricht der Schlussfolgerung von Riebel, dass Aggregate mit niedriger Porosität und starken Bindungen zwischen den Primärpartikeln als homogene Partikel betrachtet werden können ([41], vgl. Abschnitt 2.4.3).

Für die vorliegende Rechnung wurden daher die Aggregate als homogene Titandioxid-Partikel mit der Volumenkonzentration der Aggregate betrachtet. Die zur Berechnung verwendeten Stoffdaten entsprechen den in Tabellen A.1 und A.3 aufgeführten Werten für Titandioxid und Wasser. Die Berechnungen basieren außerdem auf den in Abbildung 4.4 dargestellten Größenverteilungen der Titandioxidaggregate, die mit der Laserbeugungsspektroskopie bestimmt wurden. Hier wie auch in allen folgenden Berechnungen mit porösen Partikeln wurde die polydisperse Form des Modells (Gleichung 2.52) und die Streukoeffizienten aus Gleichung 2.60 verwendet.

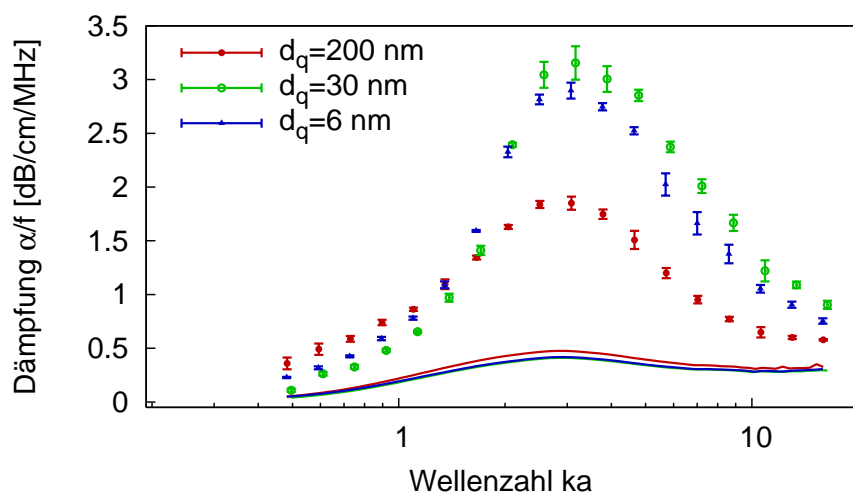
In Abbildung 4.50 auf der nächsten Seite sind die gemessenen Dämpfungsspektren aller untersuchten Fraktionen im Vergleich zur Rechnung mit dem Modell der elastischen Streuung dargestellt. Die große Abweichung zwischen Messung und Modell zeigt, dass das Modell der elastischen Streuung an homogenen Partikeln in diesem Fall nicht adäquat ist. Die Unterschiede in den gemessenen Dämpfungsspektren zeigen außerdem, dass die Porenstruktur durchaus einen Einfluss besitzt. Dies wird außerdem dadurch unterstrichen, dass bei gleicher Aggregatgrößenverteilung signifikante Unterschiede des Porendurchmessers auftreten. (vgl. Abb. 4.4).



(a) $x = 20 \mu\text{m}$



(b) $x = 40 \mu\text{m}$



(c) $x = 80 \mu\text{m}$

Abbildung 4.50: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlichen nominellen Porendurchmessern d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung ohne Berücksichtigung der Porengröße.

4.3.7.2 Dämpfungsspektren: Verwendung effektiver Stoffwerte

Auch ein Ansatz, der auf der Betrachtung des Aggregats in Form eines effektiven homogenen Mediums beruht, kann verworfen werden, um Dämpfungsspektren dieser porösen Aggregate darzustellen. Dies wird mit dem Vergleich der Spektren in Abbildung 4.51 deutlich. Für die Modellrechnung mit dem Modell der elastischen Streuung in dieser Abbildung wurden die mit der Porosität gewichteten effektiven Stoffwerte der Dichte, des Kompressionsmoduls und daraus die Schallgeschwindigkeiten berechnet:

$$K_{Eff} = [(1 - \varepsilon)K_P + \varepsilon \cdot K_F]^{-1} \quad (4.33)$$

$$\rho_{Eff} = \rho_P \cdot (1 - \varepsilon) + \rho_F \cdot \varepsilon \quad (4.34)$$

$$v_{Eff} = v_P \quad (4.35)$$

$$c_{P,Eff} = \sqrt{\frac{3K_{Eff}(1 - v)}{\rho_{Eff}(1 + v)}} \quad (4.36)$$

$$c_{T,Eff} = \sqrt{\frac{3K_{Eff}(1 - 2v)}{2\rho_{Eff}(1 + v)}} \quad (4.37)$$

Die Stoffwerte der beteiligten Phasen sind in Tabelle A.1 und A.3 dargestellt. Es wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte der Porosität verwendet. Mit den resultierenden effektiven Werten wurde die vorliegende Berechnung der Schalldämpfung mit dem Modell der elastischen Streuung homogener Partikel (Abschnitt 2.2.2.2, Gleichung 2.52 und 2.60) in polydispenser Form vorgenommen.

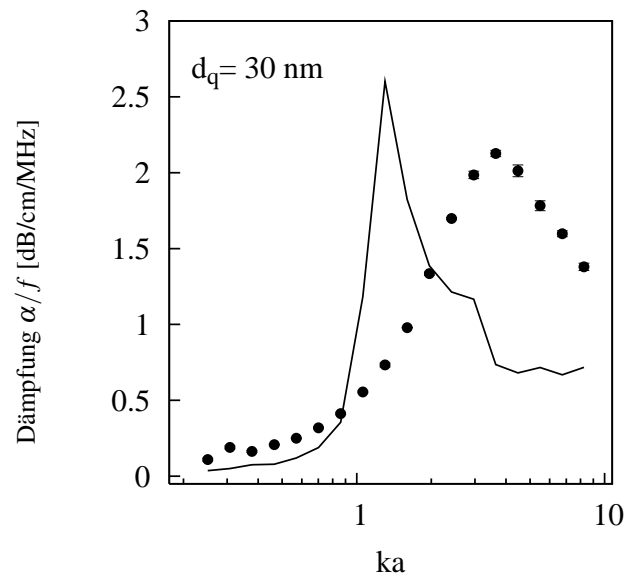


Abbildung 4.51: Gemessene und berechnete Schalldämpfungsspektren für Titandioxid-Partikel in Wasser (1 Vol.-%). Modellrechnung mit dem Modell der elastischen Streuung an einem Aggregat, dessen Poren mit Wasser gefüllt sind, mit entsprechend der Porosität gewichteten effektiven Stoffeigenschaften. $x = 40 \mu\text{m}$, $d_q = 30 \text{ nm}$. Linie: Modell, Punkte: Messung.

Es ist denkbar, dass die hohen gemessenen Dämpfungswerte auf die Präsenz von Luft in den Poren der Partikel hindeuten, da Luft stark schallabsorbierend wirkt. Damit könnte die Dämpfungsberechnung auf der Bildung des effektiven Mediums Titandioxid-Luft beruhen.

In einer Überschlagsrechnung wurde untersucht, ob die Betrachtungsweise in Form eines luftgefüllten Aggregats für die Messungen relevant ist. Dazu wurde bestimmt, ob Aggregate bei der Suspendierung durch Kapillarkräfte mit Wasser gefüllt werden, oder ob die Porengröße zu klein ist, damit Luft verdrängt wird.

Die kapillare Steighöhe h_K , die sich in den Titandioxid-Aggregaten bei Benetzung einstellt, wurde herangezogen, um die Hypothese zu untersuchen, ob die Aggregate in der Suspension während der Messungen mit Luft gefüllt gewesen waren. Die Poren des Aggregats können hierfür aufgrund der offenen Struktur (vgl. Schnittbilder in Abb. 4.6 auf Seite 78) als Kapillaren betrachtet werden. Der Wert der Steighöhe h_K wurde mit den Angaben aus [90] zu

$$h_K = \frac{4\gamma \cos \delta}{\rho_F \cdot g \cdot d_q} \quad (4.38)$$

$$\approx 74 \text{ m} \quad (4.39)$$

ermittelt, wobei von einer Oberflächenspannung von $\gamma = 72.75 \text{ mN/m}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, [123]) und einem mittleren Kontaktwinkel von $\delta = 60^\circ$ für die Grenzfläche Titandioxid-Wasser [124] für den Fall der größten Poren ($d_q = 200 \text{ nm}$) ausgegangen wurde. Weil dieser Wert deutlich größer als die Aggregatgröße ist, kann von einer guten Benetzbarkeit des Aggregat-Innern ausgegangen werden, sofern bei der Probenaufbereitung genügend Sorgfalt auf die Suspendierung aufgewendet wird. Damit kann die Hypothese, dass luftgefüllte Poren während der Messungen vorgelegen haben, mit hoher Wahrscheinlichkeit abgelehnt werden.

4.3.7.3 Gemessene Dämpfungsspektren: Modell der poroelastischen Streuung

Die vorangegangenen Betrachtungen haben gezeigt, dass eine vereinfachte Betrachtung der Dämpfung in Suspensionen homogener Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) nicht adäquat ist. Mit dem Biot-Modell und der Theorie von Hasheminejad existiert jedoch ein Ansatz, mit dem die poröse Struktur berücksichtigt werden kann. Unter Verwendung der Stoffwerte für Titandioxid und Wasser, mit dem Biot-Modell, der Selbst-Konsistenz-Theorie und dem Modell der Streuung an porösen Aggregaten wurden die in Abbildung 4.52 auf der nächsten Seite dargestellten Modellrechnungen durchgeführt. Die Rechnungen basieren außerdem auf den unabhängigen Messungen für spezifische Oberfläche und Porendurchmesser der Titandioxid-Aggregate (Tabelle 4.1) sowie den Stoffdaten für Titandioxid und Wasser (Tabelle A.1).

Obwohl die Modellrechnungen (Abb. 4.52, Linien) den Verlauf der Dämpfungsspektren insbesondere für hohe Wellenzahlen nicht optimal wiedergeben, ist eine bessere Unterscheidung der Einflüsse der Porenstruktur erkennbar (vgl. dazu Abbildung 4.50 mit den Rechnungen des Modells der elastischen Streuung). Insbesondere bei niedrigen Wellenzahlen werden die Messwerte durch das Modell nachvollzogen. Allerdings ist die Lage der Dämpfungsmaxima gegenüber der Messung verschoben.

Für größere Wellenzahlen werden im Vergleich zu den Rechenergebnissen meist geringere Dämpfungen gemessen. Aufgrund der Vielzahl von Stoffparametern sind die Berechnungsergebnisse mit einem großen Konfidenzbereich behaftet, da Einflussgrößen nur näherungsweise bekannt sind (vgl. dazu Abschnitt 3.2). Dies kann ein Grund für die Diskrepanz zwischen Messung und Modell sein.

Um einzelne Modellparameter mit großem Einfluss zu identifizieren, wurden Rechnungen mit veränderten Parametern des Modells durchgeführt. Bei veränderten Werten dieser Parameter lässt sich unter Umständen eine bessere Übereinstimmung mit der Messung erreichen. Mit den Rechenergebnissen aus Abschnitt 3.2 ist bekannt, dass verschiedene Parameter ein Dämpfungsspektrum unterschiedlich stark und in unterschiedlicher Art beeinflussen. Dazu gehören insbesondere die Parameter des porösen Gerüsts, K_b und μ_b . Für diese Parameter sind keine Messwerte bekannt. Sie müssen durch Annahmen (mit z. B. der Selbst-Konsistenz-Theorie) aus anderen Parametern bestimmt werden. Es wurde daher untersucht, ob bei Veränderung vor allem des Wertes μ_b eine besser Übereinstimmung zwischen Messung und Modell erreicht werden kann.

In Abbildung 4.53 auf Seite 143 sind nochmals die Messergebnisse für die Titandioxid-Aggregate aus Abb. 4.52 sowie Modellrechnungen für $\mu_b = 0$ dargestellt. Der Fall $\mu_b = 0$ ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass im Gerüst des Aggregats bzw. zwischen den Bindungen der Primärpartikel keine Scherwellen übertragen werden. In der Rechnung wurde für alle anderen Stoffgrößen die aus der Literatur und eigenen Messungen bekannten Werte (Tabelle 4.1 und A.1) verwendet.

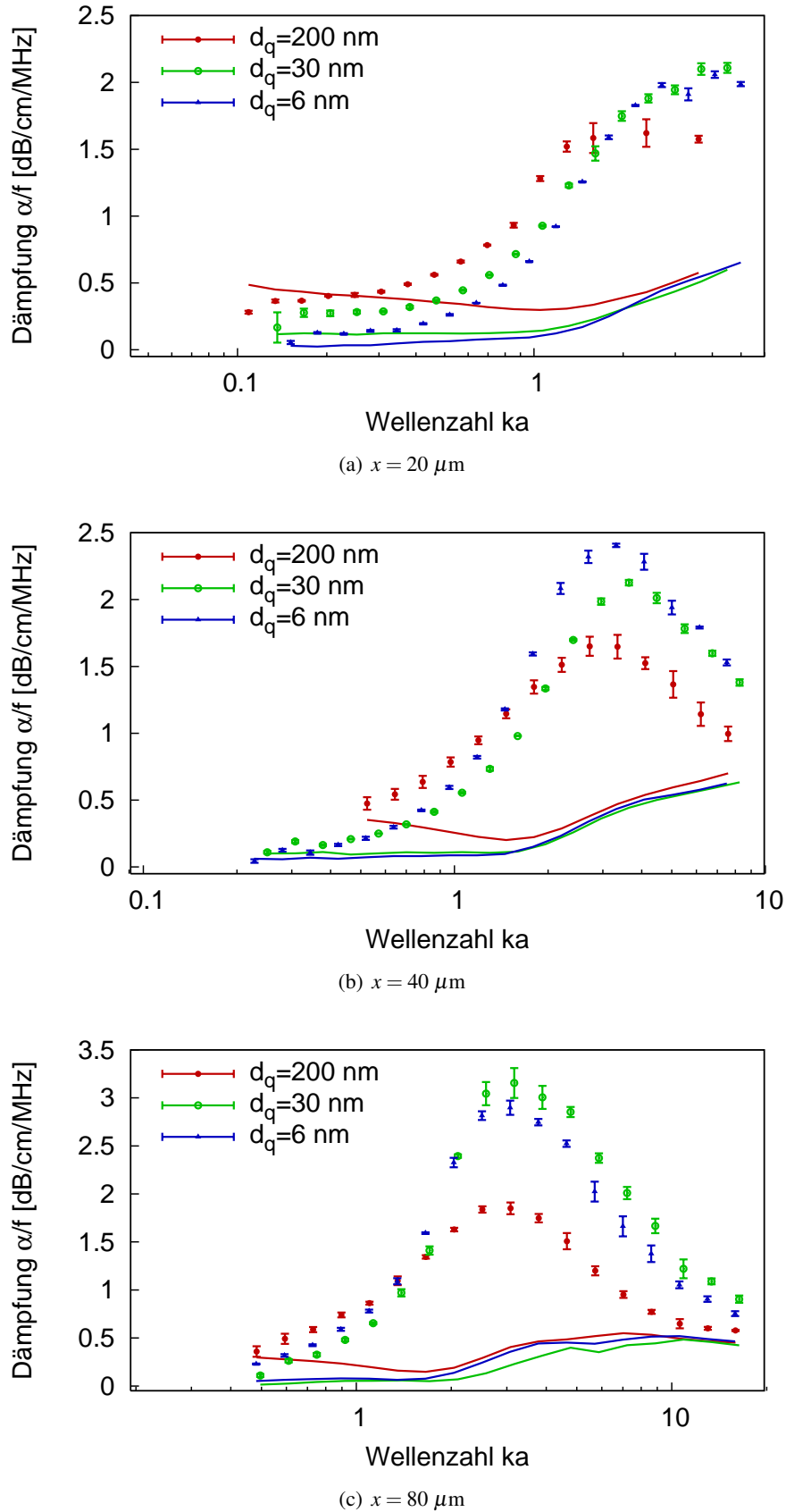


Abbildung 4.52: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlicher Porenweite d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung an porösen Aggregaten nach Biot und Hasheminejad.

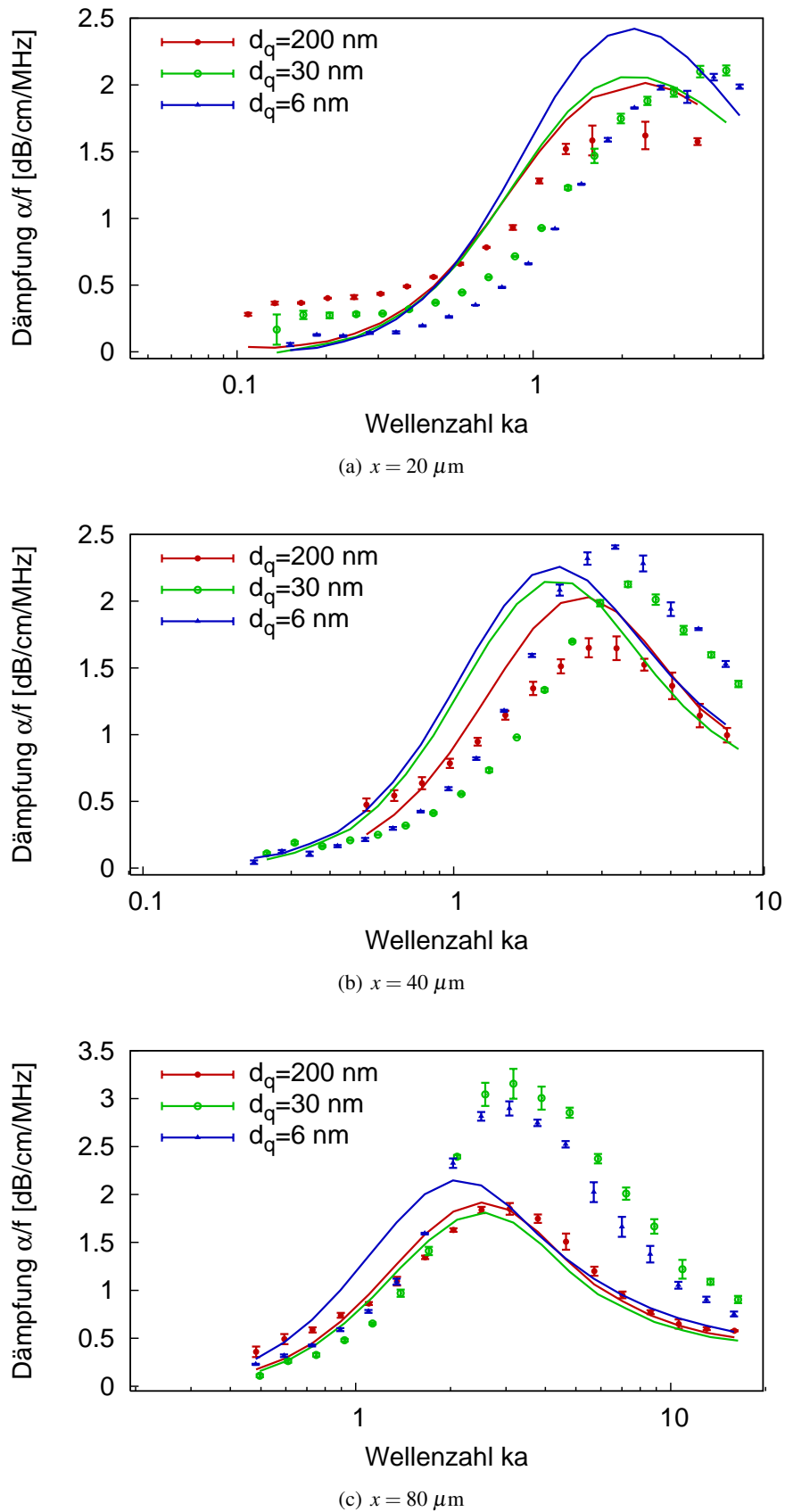


Abbildung 4.53: Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlicher Porenweite d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung an porösen Aggregaten nach Biot und Hasheminejad unter Verwendung von $\mu_b = 0$.

In dem betrachteten Fall $\mu_b = 0$ weisen die Modellrechnungen dieselbe Größenordnung und einen ähnlichen Trend wie die Messergebnisse auf. Für kleinere Wellenzahlen werden niedrige Dämpfungswerte bestimmt, bei höheren Wellenzahlen steigt die Dämpfung an. Bei großen Wellenzahlen ist ein Absinken der Dämpfung feststellbar. Bei großen Wellenzahlen dominiert elastische Streuung, bei niedrigen Wellenzahlen ist jedoch Dämpfung aufgrund viskoinertialer Kopplung der Phasen ebenfalls bedeutend. Im Falle eines hohen Anteils von Dämpfung aufgrund viskoinertialer Kopplung ist die Übertragbarkeit von Scherwellen und damit der Wert μ_b nebensächlich. Wie die Abbildungen 4.53 allerdings auch zeigen, ist der Einfluss der Porengröße in diesem Fall weniger deutlich in den Modellrechnungen abgebildet, denn die Rechenergebnisse sind für verschiedene Porengrößen und spezifische Oberflächen nahezu gleich. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Porenstruktur insbesondere bei großen Porendurchmessern nicht nur die innere Struktur, sondern auch die Obefläche des Aggregats definiert. Mit größeren Poren ist eine größere Rauigkeit verbunden, und bei großer Rauigkeit wird die Annahme eines kugelförmigen Aggregats verletzt.

Die verbesserte Übereinstimmung der Modellrechnung mit der Messung (im Vergleich zur Rechnung mit $\mu_b > 0$) bei großen Wellenzahlen ist ein indirekter Hinweis darauf, dass das Modell der poroelastischen Streuung eine mögliche Beschreibung des Dämpfungsverhaltens dieser Titandioxid-Dispersionen ist.

Während der Rechnung mit dem Modell wurde in diesem Zusammenhang auch festgestellt, dass mit den vorliegenden Ergebnissen ($\mu_b = 0$) das Modell Rechenergebnisse unabhängig von der Höhe einiger anderer Größen, z. B. des Kompressionsmoduls K_b liefert. Rechnungen mit stark unterschiedlichen Werten für K_b bewirkten keine weitere Änderung der Dämpfungswerte. Dies kann auf ein Problem der Genauigkeit der Rechenoperationen (z. B. bei Division großer und kleiner Zahlen oder bei Subtraktionen) und durch den Algorithmus bedingte Rundungsschritte hindeuten, kann aber auch ein Ansatzpunkt für eine Vereinfachung des Modells sein. Hierzu sind nähere Untersuchungen der Algorithmen, der Berechnungsschritte und der Modellbildung notwendig. Insgesamt ist mit den dargestellten Berechnungen und der Tatsache, dass mit μ_b nur ein einziger Parameter verändert wurde um eine bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Modell zu erreichen, ein Hinweis auf die Anwendbarkeit des Modells zur Beschreibung der Schallausbreitung an porösen Materialien gegeben.

4.3.7.4 Partikelgrößenverteilungen

Auch Partikelgrößenverteilungen wurden aus den gemessenen Dämpfungsspektren der Titandioxidaggregat-Suspensionen mit dem Modell der poroelastischen Streuung unter der Annahme $\mu_b = 0$ erzeugt. Zur Bestimmung der Größenverteilung wurde die Parameterschätzung für eine logarithmische Normalverteilung wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt und zur Vorgehensweise für homogene Partikel in Abschnitt 4.3.1.2 eingesetzt, verwendet. Allerdings erfolgte in diesem Fall keine Berechnung der Feststoffvolumenkonzentration. Die Berechnung der Größenverteilung wurde mithilfe der nominellen Konzentration durchgeführt. Bei Rechnungen ohne Vorgabe der Konzentration konvergierte die Parametersuche sehr schlecht.

Die mit der Parametersuche berechneten Größenverteilungen stimmen in ihrer Größenordnung mit den Ergebnissen der Laserbeugungsspektroskopie überein. Es treten jedoch systematische Abweichungen gegenüber den mit der Laserbeugungsspektroskopie ermittelten Verteilungen auf. Der Modalwert beträgt durchgängig für alle Fraktionen die Hälfte des Wertes aus der Laserbeugungsspektroskopie. Auch der $x_{50,3}$ -Wert ist um ca. die Hälfte kleiner berechnet. Gleichzeitig ist die Verteilungsbreite geringer als bei Bestimmung mit der Laserbeugungsspektroskopie. Beide Ergebnisse wurden insbesondere bei Vorgabe von Startwerten für $x_{50,3}$ und σ_{ln} erzielt, die kleiner als die bestimmte Lösung waren. Bei größeren Startwerten konvergierte der Algorithmus schlecht. Die mittlere Partikelgröße nahm startwertabhängige Werte ein und die Standardabweichung der Verteilung wies sehr große Werte auf. Gleichzeitig unterschied sich die Anpassungsgüte einzelner Lösungen nur geringfügig. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein mehrdeutiger Lösungen.

Um die Startwertabhängigkeit und Lösungsmöglichkeiten für eine Verbesserung des Anpassungsprozesses

zu finden, wurde eine Begrenzung der möglichen Werte auf einen Minimalwert ($30 \mu\text{m}$) vorgenommen. Bei dieser Begrenzung des Wertebereichs für die mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$ treten Lösungen an der festgelegten Grenze auf. Die Lösung ist in diesem Fall nur gering startwertabhängig. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Parameterbestimmung vom verwendeten Modell bzw. dessen Implementation und den verwendeten Stoffwerten und nicht ausschließlich von der verwendeten Parameterschätzmethode beeinflusst ist.

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Größenberechnung für geringe Aggregatgröße ($x = 20 \mu\text{m}$) von der Porengröße abhängig ist. Für alle anderen Aggregatsuspensionen wurden für sämtliche untersuchte Porengrößen vergleichbare Größenverteilungen berechnet. Es ist möglich, dass das Vorhandensein viskoinertiale Dämpfung des gesamten Aggregats für den Fall der kleinsten Aggregatgröße ($20 \mu\text{m}$) unterbewertet wird.

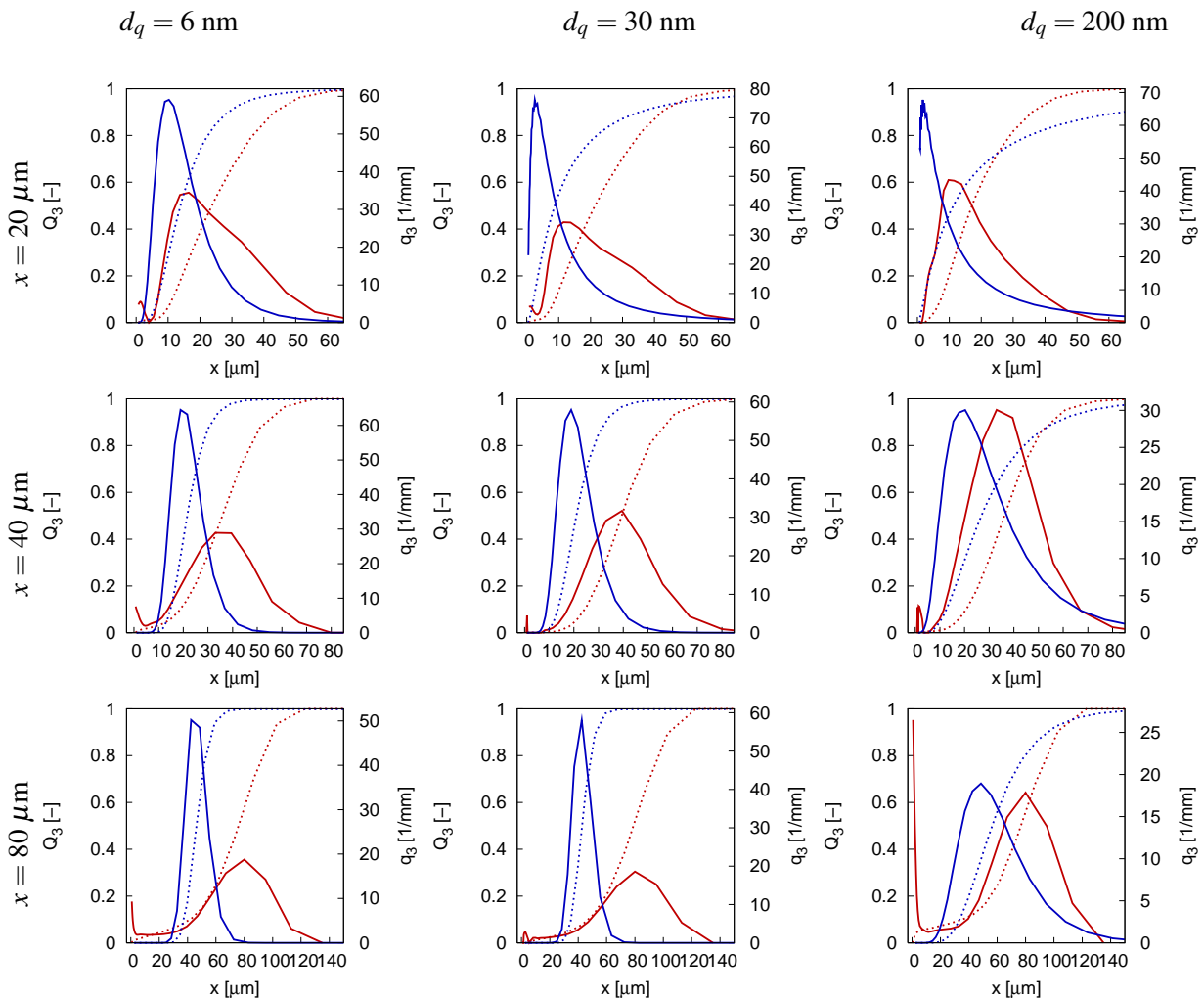


Abbildung 4.54: Partikelgrößenverteilung von Suspensionen poröser Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) mit unterschiedlicher Aggregatgröße und unterschiedlichen Porendurchmessern d_q , bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) bzw. aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung (LNVT, blaue Linien).

4.4 Zusammenfassung

Die vorangegangenen Darstellungen haben die Beurteilung von Messergebnissen, die mit einem kommerziell erhältlichen Ultraschallspektrometer bestimmt wurden, und Rechnungen mit publizierten und weiterentwickelten Modellen für Dispersionen grober Partikel und Emulsionstropfen zum Gegenstand. Es konnte über den Vergleich von Modellrechnung und Messung gezeigt werden, dass das Modell der elastischen

Streuung für Suspensionen und Emulsionen mit Partikeln $x > 10 \mu\text{m}$ gültig ist. Messungen stimmen aber nur dann mit Modellrechnungen gut überein, wenn die Konzentration der dispersen Phase als Skalierungsparameter angesehen wird. Eine Abweichung zwischen Messung und Modell lässt sich durch diesen Konzentrationsparameter auf Werte im Rahmen der Messwertschwankung reduzieren.

Die Methode ist den in der Literatur gewählten Wegen zur Eliminierung von Diskrepanzen zwischen Messung und Modellrechnung aufgrund nichtsphärischer Partikelform ähnlich. Auch für die vorliegenden Messergebnisse lassen die Rechnungen auf die Partikelform als eine Ursache der Diskrepanz schließen. Beide Methoden sind einfach und nachvollziehbar und können daher gut auf die Praxis der Ultraschallpartikelmesstechnik übertragen werden.

Die Addition des Streuungsmodells mit existierenden Modellen im Langwellenregime ist eine praktikable Lösung für Anwendungen in Suspensionen mit groben und nanoskaligen Partikeln, denn die Kombination kann je nach Anwendungsfall vorgenommen werden. Eine Inversionsrechnung mit Suspensionen nanoskaliger und mikroner Partikeln liefert jedoch häufig keine eindeutigen Lösungen, denn der Informationsgehalt der Dämpfungsspektren ist zur vollständigen Beschreibung mehrmodaler Lösungen nicht ausreichend.

Der Einfluss der Konzentration kann zumindest im Bereich bis 12 Vol.-% durch eine lineare Skalierung der Messwerte erfasst werden. Ein Modell, das nichtlineare Einflüsse der Wechselwirkungen berücksichtigt, ist angesichts der Wiederholpräzision und der systematischen Fehler bei der praxisnahen Bestimmung von Dämpfungsspektren im Übergangsbereich nicht adäquat. Es wurde gezeigt, dass die weithin genutzte Mehrfachstreuungstheorie einen den Messungen entgegenlaufenden Trend für den Einfluss der Konzentration berechnet und im Übergangsbereich nicht anwendbar ist, da die Annahmen der Theorie verletzt werden. Das Schichtenmodell der sterischen Wechselwirkungen nach Riebel und Kräuter ist stoffsystemabhängig und aufgrund des Definitionsbereichs und systematischer Abweichungen ebenfalls nicht anwendbar. Die Messung mit groben Suspensionen in höheren Konzentrationen ist mit dem verwendeten Ultraschallspektrometer problematisch, denn die zu dabei bestimmbaren Dämpfungen übersteigen vielfach den Messbereich, in dem Messwerte mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Für Suspensionen mit porösen Partikeln ist das Modell der poroelastischen Streuung zur Berücksichtigung des Einflusses poröser Strukturen adäquat. Mit den verwendeten Fraktionen poröser Titandioxid-Aggregate wurde der Einfluss der Porengröße und der Aggregatgröße untersucht. In den Messungen sind die Einflüsse dieser Parameter unterscheidbar und durch das Modell wiedergegeben. Die Messung der Dämpfung in den untersuchten Suspensionen poröser Aggregate liefert Werte, die stark vom Modell der Einzelpartikelstreuung grober homogener Partikel abweichen. Die für die Modellrechnung getroffene Annahme $\mu_b = 0$ deutet auf geringe Übertragung von Scherwellen im porösen Gerüst und damit auf schwache Feststoffbindungen zwischen den Primärpartikeln hin. Mit dem Modell steht ein Ansatz zur Berechnung von Schallausbreitung in groben Aggregaten nanoskaliger Primärpartikel zur Verfügung. Das Modell ist jedoch durch eine hohe Zahl von Einflussparametern problematisch für praktische Anwendungen. Seine Implementation ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anfällig für Fehler sowie durch die hohe Zahl an Einflussgrößen mehrdeutig und durch deren Genauigkeit limitiert.

Messungen der Dämpfung sind zumindest für streuende Partikel teilweise abhängig von der Messanordnung. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem verwendeten Gerät bei Einstellung unterschiedlicher Spaltweitenabstände unterschiedliche Dämpfungswerte in Suspensionen ermittelt werden. Für unterschiedlich streuende Partikel unterscheiden sich diese Ergebnisse. Mit einer Diskussion der Ursachen durch Modellrechnungen und die Analyse von Messungen wurde gezeigt, dass der Einfluss unterschiedlicher Detektoraperturen nicht als alleinige Ursache dieses Phänomens benannt werden kann. Eine genaue Identifikation der Ursachen des beobachteten Einflusses der Spaltweitenabstände steht aus, der Vergleich mit publizierten Ergebnissen lässt jedoch den Schluss zu, dass insbesondere die Partikelform dafür in Frage kommt.

Größenverteilungen von Suspensionen und Emulsionen lassen sich insbesondere über die Parameterschätzung einer logarithmischen Normalverteilung für jedes untersuchte Stoffsystem finden. Die Ergebnisse be-

sitzen dieselbe Größenordnung wie in Referenzmessungen, weichen allerdings modell- und stoffsystemabhängig von den über die Referenzmethode Laserbeugungsspektroskopie bestimmten Verteilungen ab. Die aus den Dämpfungsspektren ermittelten Verteilungen tendieren zu kleineren Werten. Für manche Fälle wurden aufgrund der schlechten Konditionierung des zu lösenden Gleichungssystems und der Zielfunktion mit gering ausgeprägten Extremwerten startwertabhängige Lösungen bestimmt.

5 Anwendungsbeispiel zum Prozessmonitoring mit der Ultraschallspektroskopie

5.1 Hintergrund

Für viele Prozesse ist die Qualitätssicherung von Suspensionen Hauptaugenmerk der prozessnahen Partikelmesstechnik. Eine solche Messtechnik wird z. B. beim Chemisch-Mechanische Planarisieren (CMP-Prozesse) in der Halbleiterherstellung notwendig, bei dem verwendete Poliersuspensionen on-line auf ihre Qualität untersucht werden sollte. Besonders das Vorhandensein seltener grober Partikel in Suspensionen soll dabei angezeigt und anschließend durch geeignete Qualitätssicherungsmaßnahmen behandelt werden [35]. Zur Eignung der Ultraschalldämpfungsspektroskopie für die Grobpartikeldetektion sind experimentelle Untersuchungen durchgeführt worden [125]. Es wurde dabei festgestellt, dass Grobpartikelanteile bei Konzentrationen größer als 0.3 Ma.-% detektiert werden können.

Untersuchungen dieser Art können bei Vorhandensein geeigneter Modelle auch rechnerisch durchgeführt werden und ermöglichen unter Umständen eine einfachere Abschätzung der Eignung der Methode. Dazu ist jedoch zunächst der Nachweis erforderlich, dass eine Modellrechnung den Messungen vergleichbare Ergebnisse liefern kann. Mithilfe einer Modellrechnung und dem Vergleich mit Messergebnissen wurde in dieser Arbeit untersucht, ob die Ultraschallspektroskopie aus Sicht der physikalischen Grundlagen und der abbildenden Modell in der Lage ist, grobe Partikel zu detektieren und Modellrechnungen geeignet sind, diesen Umstand darzustellen. Stimmen die auf diese Weise ermittelten Ergebnisse mit Messergebnissen überein, kann die Modellierung der elastischen Streuung an Partikeln als ein Werkzeug zur Abschätzung der Dämpfungswirkung und der Eignung der Messmethode für Anwendungen dienen.

5.2 Durchführung

Zu diesem Zweck wurde eine Berechnung des Dämpfungsbeitrags seltener grober Partikel in Dämpfungsspektren nanoskaliger Suspensionen durchgeführt. Die Änderung des Dämpfungsspektrums bei Vorhandensein grober Partikel wurde mit der zu erwartenden Messwertgenauigkeit verglichen.

Eine typische CMP-Suspension besitzt Partikel im Nanometerbereich. Die Parameter der verwendeten Suspensionsverteilung ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$) und die Konzentration (30 Ma.-%, entspricht $\phi = 14.1$ Vol.-%) wurden Messungen an Siliziumdioxid-CMP-Suspensionen entnommen [35]. Für diese Suspension gibt Babick an [125], dass in Messungen der Dämpfungsspektren einer vergleichbaren Poliersuspension ein Grobanteil von 0.3 Ma.-% Feststoffmassenanteil mit einem Durchmesser von 5 μ m noch detektierbar ist.

Das Dämpfungsspektrum $\alpha_{diss}(f, \phi)/f$ der Suspension wurde über das universelle Phasenkopplungsmodell ([11], s. 2.2.1) berechnet. Sowohl thermische als auch viskoinertiale Kopplung der Phasen wurden berücksichtigt. Das gesamte Spektrum der Suspension,

$$\alpha_{ges}/f = (\alpha_{diss}(f, \phi) + (1 - \phi) \cdot \alpha_F(f))/f \quad (5.1)$$

beinhaltet neben der Dämpfung durch den Dispersphasenanteil auch die Absorption α_F in der kontinuierlichen Phase. Für verschiedenen Konzentrationsstufen (0.1, 0.3 und 5 Ma.-%, entspricht $\phi_G = 0.04, 0.12$

und 1.98 Vol.-%) grober Partikel mit Durchmessern von 5, 10 und 20 μm wurde ebenfalls das resultierende Dämpfungsspektrum $\alpha_G(f, \phi_G)/f$ berechnet und zu dem Spektrum der Poliersuspension addiert:

$$\alpha_{ges,G}/f = (\alpha_{diss}(f, \phi) + \alpha_G(f, \phi_G) + (1 - \phi - \phi_G) \cdot \alpha_F(f)) / f. \quad (5.2)$$

Die Differenz zwischen dem Dämpfungsspektrum der Poliersuspension mit Grobpartikelanteil und der reinen Poliersuspension lassen eine Aussage zur Detektierbarkeit der groben Fraktion zu. Sind die Unterschiede signifikant, dann kann eine Fraktion grober Partikel theoretisch mit dem Gerät detektiert werden. Als Kriterium der Signifikanz wurde der Variationskoeffizient zwischen den Dämpfungsspektren mit und ohne Grobanteil

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_{ges_i}/f_i - \alpha_{ges,G_i}/f_i)^2}{n - 1 - p} \quad (5.3)$$

verwendet. Diese Werte wurden mit der Varianz der Messung (dem Maß für die Wiederholpräzision der Messung einer Suspension, vgl. Gleichung 4.2) verglichen. Anhand der Messergebnisse für grobe homogene Partikel (s. Abschnitt 4.2) wurde eine mittlere Varianz der Messungen von $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ (dB/cm/MHz)}^2$ bestimmt. Ist der Variationskoeffizient größer als diese (durch zufällige Einflüsse bedingte) Varianz der Messungen, dann kann von einem signifikanten Unterschied der Spektren ausgegangen werden. In diesem Fall sind die Abweichungen aufgrund des Vorhandenseins der groben Fraktion größer als die zufällige Schwankung der Messung. Umgekehrt gilt: fall die Abweichung kleiner als die zufällige Schwankung der Messung (repräsentiert durch die Varianz) ist, kann nicht von einer Detektierbarkeit des Grobpartikelanteils ausgegangen werden.

Außerdem wurde die maximale absolute und prozentuale Abweichung der Spektren, sowie die Frequenz, bei der diese auftritt, ermittelt. Dieser zweite Parameter erlaubt eine Aussage, ob die Abweichung an einer einzelnen Frequenz ausreichend zur Detektion einer Änderung des Dämpfungsspektrums ist.

Für alle Partikel wurden die in Tabelle A.1 aufgeführten Stoffwerte für Glaspartikel bzw. Siliziumdioxid verwendet.

5.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.1 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Tabelle 5.1 zeigt, dass für größere grobe Partikel sind, größere Unterschiede zwischen den Dämpfungsspektren mit und ohne Grobanteil bestimmt werden. Außerdem lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass Grobpartikelanteile von mindestens 0.3 Ma.-% detektierbar sind, da hier der Beitrag der groben Partikel größer als die Wiederholpräzision ist. Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite zeigt die Dämpfungsspektren dieses Mischungsverhältnisses im Vergleich zu den Spektren der Ausgangsfraktionen. Die Spektren mit und ohne Grobanteil sind zumindest für hohe Frequenzen gut unterscheidbar. Für grobe Partikel sind unter Umständen geringere Konzentrationen detektierbar (vgl. Variationskoeffizient für 20 μm bei 0.1 Ma.-%).

Eine Erweiterung des Frequenzspektrums kann eine weitere Verbesserung der Unterscheidbarkeit der Dämpfungsspektren auch für kleine Partikel zur Folge haben, da die Resonanzphänomene aufgrund des Vorhandenseins des Grobpartikelanteils erst bei höheren Frequenzen stärkere Dämpfungen bewirken (vgl. Abb. 5.2).

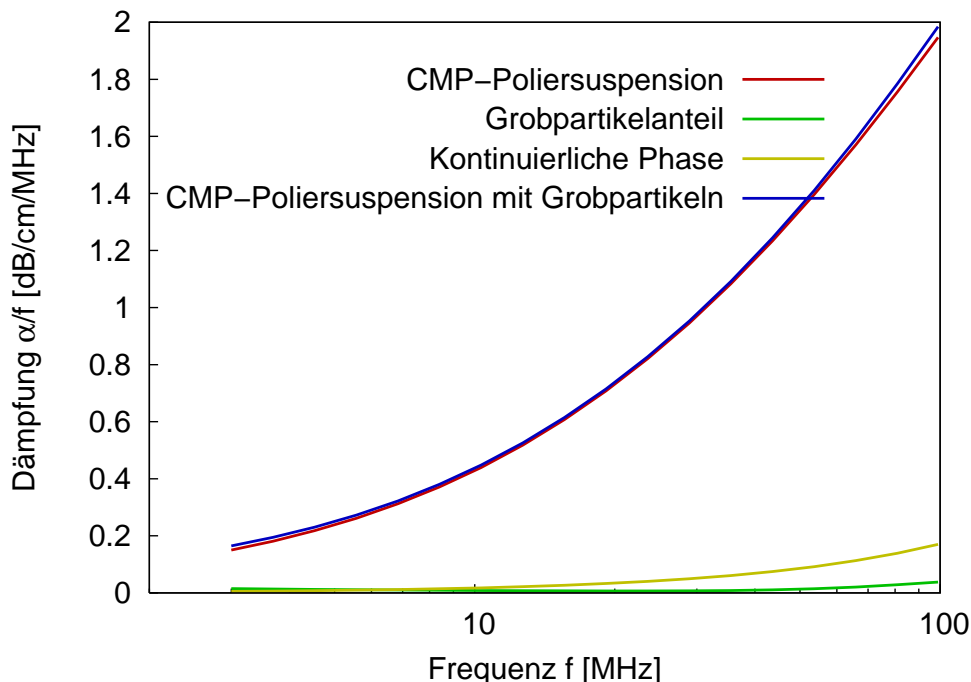
Dieses Ergebnisse bestätigen die von Babick [125] auf experimentellem Wege bestimmten Aussagen zur Detektierbarkeit und lassen den Schluss zu, dass Untersuchungen dieser Art zur Eignungsabschätzung der Ultraschall-dämpfungsspektroskopie für eine bestimmte Messaufgabe verwendet werden können.

Eine Größenverteilungsberechnung verlief jedoch ergebnislos, da der Phillips-Twomey-Algorithmus selbst mit sehr hohen Glättungsfaktoren keine plausiblen Ergebnisse, sondern wenig plausible Größenverteilungen mit vielen Modi berechnete (vgl. Abb. 5.3). Die Inverse der Konditionszahl für die zugehörige Kernmatrix

Tabelle 5.1: Parameter und Ergebnisse zur Abschätzung der Detektierbarkeit von groben Partikeln in einer CMP-Poliersuspension ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%).

Partikelgröße Grobanteil [μm]	Konzentration Grobanteil [Ma.-%]	Anzahl-Konzentration Grobanteil [1/ml]	Variationskoeffizient der Dämpfungsspektren [dB/cm/MHz^2]	größte Differenz der Spektren [dB/cm/MHz] (%)	Differenz bei Frequenz [MHz]
5	0.1	612	$2.75 \cdot 10^{-5}$	0.0125 (0.638)	99
	0.3	1834	$2.48 \cdot 10^{-4}$	0.0376 (1.90)	99
	5	30252	$6.78 \cdot 10^{-2}$	0.621(24.2)	99
10	0.1	77	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.025 (1.26)	99
	0.3	230	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$ (3.70)	99
	5	3782	0.25	1.23 (38.8)	99
20	0.1	10	$2.01 \cdot 10^{-4}$	0.026 (1.33)	65.9
	0.3	29	$1.81 \cdot 10^{-3}$	0.078 (3.93)	65.9
	5	473	0.492	1.29 (46.8)	65.9

beträgt $4.92 \cdot 10^{-17}$ und ist damit kleiner als die Präzisionsschwelle gebräuchlicher Numeriksoftware (15 signifikante Stellen). Dieses Ergebnis hängt mit dem geringen Informationsgehalt des Spektrums aufgrund seiner monotonen Form bei feinen Partikeln zusammen, wenn gleichzeitig mit der Partikelgröße die Konzentration als Variable betrachtet wird.

**Abbildung 5.1:** Berechnete Dämpfungsspektren einer CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit und ohne Grobpartikelanteil (5 μm , 0.3 Ma.-%), sowie Spektrum des Grobpartikelanteils, und der kontinuierlichen Phase.

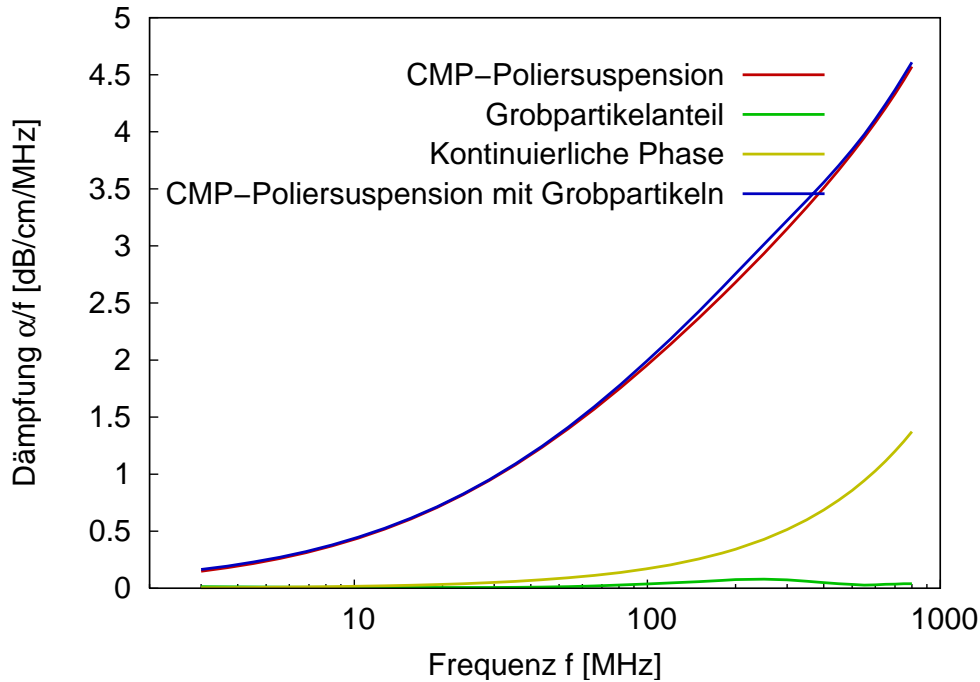


Abbildung 5.2: Berechnete Dämpfungsspektren bis 1 GHz einer CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit und ohne Grobpartikelanteil (5 μ m, 0.3 Ma.-%), sowie Spektrum des Grobpartikelanteils, und der kontinuierlichen Phase.

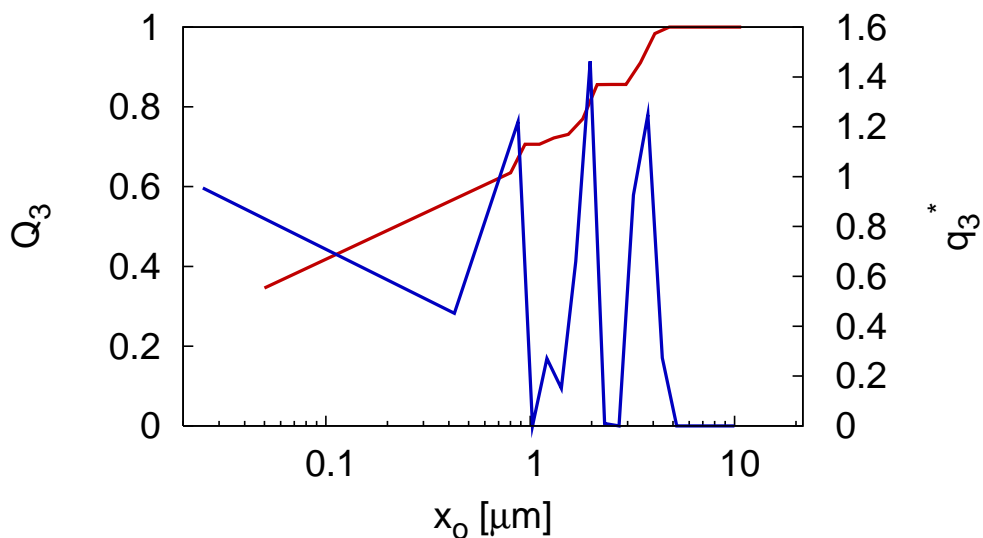


Abbildung 5.3: Größenverteilung für eine CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit Grobpartikelanteil (5 μ m, 0.3 Ma.-%). Berechnung mit dem Phillips-Twomey-Algorithmus.

5.4 Zusammenfassung

Die dargestellte Modellrechnung zur Detektion seltener grober Partikel demonstriert die Anwendung des Modells der elastischen Streuung und bestätigt rechnerisch, dass Grobpartikelanteile von mindestens 0.3 Ma.-% in Suspensionen nanoskaliger Partikel detektiert werden können. Dieses Ergebnis wird von der Partikelgröße des Grobanteils sowie den Stoffeigenschaften des Partikelmaterials beeinflusst. Es werden jedoch

maximal Aussagen im Rahmen eines Prozessmonitoring möglich, da die Berechnung einer Größenverteilung aus den Dämpfungsspektren zu stark fehlerbehaftet ist. Es zeigt sich, dass das Modell der elastischen Streuung geeignet ist, um Abschätzungen der Dämpfung grobdispenser Suspensionen in nanoskaligen Dispersionen durchzuführen. Es wurde mit dem Vergleich der vom Messgerät zu erwartenden Genauigkeit zur Größe der Dämpfung aufgrund elastischer Streuung gezeigt, wie eine Abschätzung der Detektierbarkeit grober Partikel vorgenommen werden kann.

6 Ergebnisse und Ausblick

6.1 Ergebnisse

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine experimentelle und theoretische Studie zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Partikelsysteme. Zu diesem Zweck wurden

- Modelle zur Beschreibung der Dämpfung und zur Auswertung der Partikelgrößenverteilung vorgestellt bzw. abgeleitet
- Messungen mit einem dem Stand der Technik entsprechendem Ultraschallspektrometer durchgeführt und ausgewertet
- Mehrere Kombinationen aus disperser und kontinuierlicher Phase mit unterschiedlichen Partikelgrößen untersucht, um relevante Stoffeigenschaften für das Modell zu identifizieren, und ihren Einfluss im Sinne der Partikelgrößenbestimmung mit einer Sensitivitätsanalyse zu ermitteln.

Die Arbeit umfasst des Weiteren die Identifizierung und Lösung von Problemen bei der Anwendung von Modellen der Ultraschalldämpfungsspektroskopie im Übergangsbereich, insbesondere

- die Diskrepanz zwischen Messung und Modell im Bereich der elastischen Streuung homogener Partikel, sowohl in Bezug auf den Konzentrationseinfluss als auch hinsichtlich der Abweichung der Partikelgröße im Vergleich zu einer Referenzmethode
- eine Diskussion der Eignung mehrerer Modelle der Mehrfachstreuung bzw. Partikelwechselwirkung und Entwicklung eines einfachen Ansatzes zur Konzentrationskompensation
- die Feststellung messtechnischer Schwierigkeiten bei der Dämpfungsmessung im Übergangsbereich aufgrund hoher Dämpfungen im Falle elastisch streuender Partikel und die Beobachtung unterschiedlicher Ergebnisse bei unterschiedlichen Spaltweiten.

Für diese Probleme werden Lösungsmöglichkeiten diskutiert. Diese beinhalten

- eine einfache Skalierung des Modells mit einer Äquivalent-Konzentration
- die Bestätigung der Annahme additiver Überlagerung der Lösungen bei der Anbindung des Langwellenregimes an das Regime der elastischen Streuung (Übergangsregime)
- die Demonstration des Einflusses der Stoffeigenschaften auf Dämpfungsspektren und deren Auswertung für die Partikelgrößenbestimmung
- die Demonstration der Verwendung des Modells der elastischen Streuung zur Grobpartikeldetektion.

Die Arbeit ist damit eine fundierte Studie zur Eignung von Modellen zur Beschreibung der elastischen Schallstreuung im Rahmen ihrer Anwendungsmöglichkeiten zur Charakterisierung von Dispersionen mit

Partikeln im Mikrometermaßstab. In der Untersuchung wird eine Vielzahl an praxisbezogenen Stoffsystemen berücksichtigt. Dies beinhaltet sowohl Suspensionen als auch Emulsionen mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften. Im Falle von Partikeln wird zwischen den praktisch relevanten Anwendungsfällen homogener Partikel und denen poröser Aggregate unterschieden. Zur Bestimmung der Messergebnisse wurde ein marktübliches Ultraschallspektrometer ohne jegliche Modifikation verwendet. Dies hat zur Folge, dass die bestimmten Ergebnisse vergleichbar und durch unabhängige Untersuchungen nachvollziehbar sind. Die verwendeten Modelle der Ultraschalldämpfungsspektroskopie wurden zusammen mit den ihnen zugrunde liegenden Annahmen vorgestellt bzw. weiterentwickelt. Vorhandene Studien zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie wurden insbesondere zur Diskussion von Messergebnissen und Modellrechnungen herangezogen. Es konnte über den Vergleich von Messung und Modellrechnung gezeigt werden, dass das Modell der elastischen Streuung für Suspensionen und Emulsionen angewendet werden kann. Messungen, die mit dem Ultraschallspektrometer (Dispersion Technology DT 1200) erzielt wurden, stimmen mit Modellrechnungen gut überein. Das Modell berücksichtigt Schallgeschwindigkeiten und Dichten der beteiligten Phasen. Eine Abweichung zwischen Messung und Modell lässt sich durch eine Skalierung mithilfe der Partikelvolumenkonzentration eliminieren. Im Rahmen der Arbeit werden problematische Aspekte des verwendeten Messgeräts sowie der Messung mit grobdispersen Systemen allgemein dargestellt und diskutiert.

Für monomodale disperse Systeme konnten Größenverteilungen aus gemessenen Dämpfungsspektren über die Parameterschätzung für eine logarithmische Normalverteilung bestimmt werden. Diese Verteilungen besitzen der Referenzmethode Laserbeugungsspektroskopie vergleichbare Größenordnungen.

Das in der Einführung zu dieser Arbeit aufgeführte Beispiel von Messergebnissen einer Suspension mit Partikeln im Langwellenregime und im Übergangsbereich kann mit dem dargestellten Modell korrekt beschrieben werden, wie Abbildungen 6.1 und 6.2 auf der nächsten Seite zeigen. Die in Abbildung 1.2 festgestellte Diskrepanz zwischen Dämpfungsmessung und -rechnung wird mit dem Modell der elastischen Streuung nahezu ideal aufgelöst (Abb. 6.1). Die Diskrepanz zur Größenverteilung der Referenzmethode (Laserbeugungsspektroskopie) ist damit ebenfalls sehr gut erklärbar (vgl. Abb. 1.3 und 6.2).

Im Allgemeinen lassen die dargestellten Ergebnisse darauf schließen, dass auch multimodale Größenverteilungen in Suspensionen grober Partikel gut bestimmt werden können, wenn die Modi der Verteilung gut unterscheidbar sind. Diese Aussagen können jedoch nur für niedrige Konzentrationen uneingeschränkt getätigt werden; für höher Konzentrationen stehen Untersuchungen aus.

Werden disperse Phasen betrachtet, die sowohl Partikel bzw. Tropfen im Mikrometer- als auch im Nanometermaßstab aufweisen, dann ist die Addition der Modelle für die zugrunde liegenden Dämpfungsmechanismen (elastische Streuung und Dämpfung aufgrund viskoinertialer/thermischer Kopplung der Phasen) für niedrige Konzentrationen ausreichend, um die resultierenden Dämpfungsspektren rechnerisch zu ermitteln. Es wurde für Konzentrationen bis ca. 6 Vol.-% gezeigt, dass diese Vorgehensweise für praktische Anwendungen geeignet ist.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Konzentrationseffekten wurde ermittelt, dass die oft verwendete Mehrfachstreuungstheorie im Übergangsbereich des Wellenregimes, nur bedingt anwendbar ist. Dies wurde zum einen durch Modellrechnungen zu den Annahmen des Modells und zum anderen durch den Vergleich von Messergebnissen mit Berechnungen gezeigt. Auch das Schichtenmodell der sterischen Wechselwirkungen ist auf der Basis der Messergebnisse nicht geeignet, Mehrpartikeleffekte in eigenen Messungen für den Übergangsbereich nachzuvollziehen.

Ein Modell mit linearer Abhängigkeit zwischen Konzentration und Dämpfung wurde für die vorgestellten Messungen unterschiedlicher Partikelsysteme aufgestellt und zeigt zufriedenstellende Ergebnisse bis zu einem Konzentrationsbereich von ca. 12 Vol.-%. Oberhalb dieser Konzentration können Aussagen für grobdisperse Systeme im Übergangsbereich nur unzureichend getroffen werden, da Dämpfungswerte vergleichsweise hoch sind und oft den Bereich, in dem genau und reproduzierbar gemessen werden kann, übersteigen.

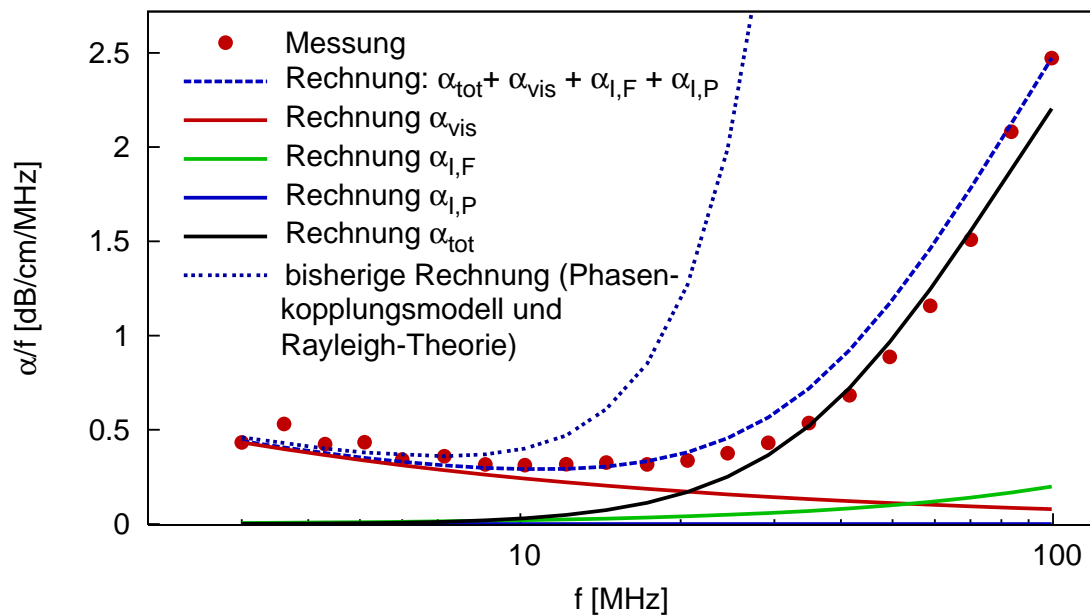


Abbildung 6.1: Experimentelles und numerisch bestimmtes Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%). Messdaten übernommen aus [37]. Rechnung mit dem Modell der elastischen Streuung und dem Phasenkopplungsmodell unter Verwendung der Stoffdaten aus Tabelle A.1 und A.3.

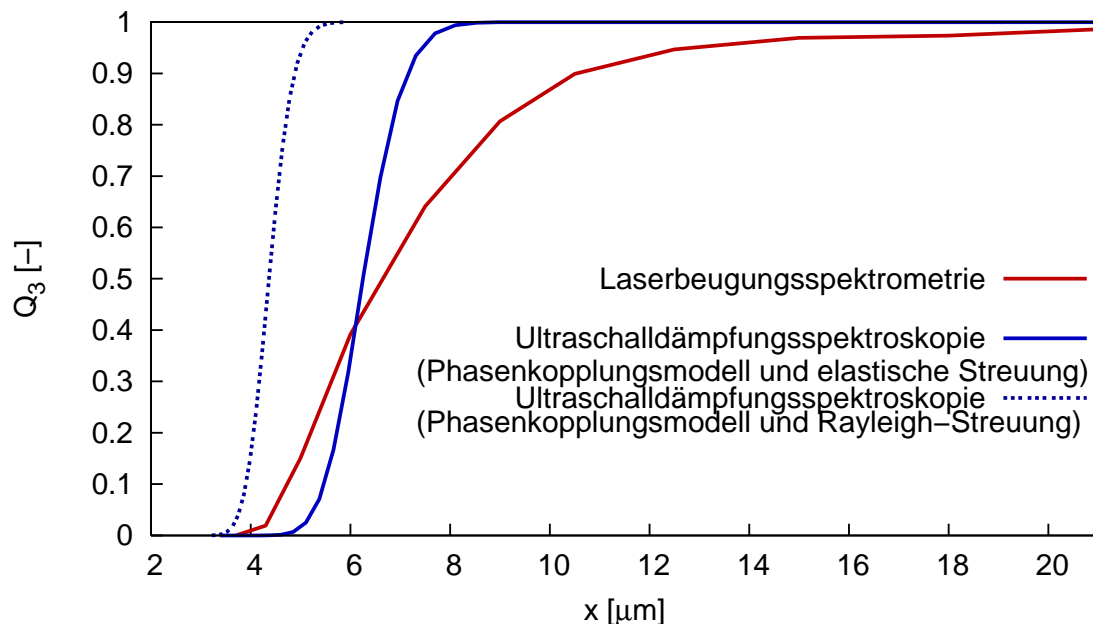


Abbildung 6.2: Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%) bestimmt mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bei Auswertung mit dem Phasenkopplungsmodell und dem Modell der elastischen Streuung, im Vergleich mit Laserbeugungsspektroskopieergebnissen. Messdaten übernommen aus [37]. Rechnung: Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung unter Verwendung der Stoffdaten aus Tabelle A.1 und A.3. $\phi_{fit} = 5.5$ Vol.-%.

Zur Diskussion der Messergebnisse wurde weiterhin die Ursachen der Diskrepanz zwischen Messung und Modellrechnung untersucht. Dazu wurde insbesondere der Messaufbau analysiert. Bei der Auswertung zum Einfluss des Messvolumens im verwendeten Messgerät wurde gezeigt, dass Dämpfungswerte abhängig von der Partikelgröße und dem gewählten Abstand der Transducer gemessen werden. Für größere Partikel wurde eine stärkere Abhängigkeit vom Transducerabstand festgestellt, für nanoskalige Partikel tritt der Effekt nicht auf. Es wurde gezeigt, dass dieses Problem nicht mit dem Apertur- bzw. Streuwinkel begründet werden kann. Es ist möglich, dass die Art der Probenführung im Sensor, z. B. durch Strahlenbildung oder Rückhalt von Partikelmaterial für die beobachteten Messwerte verantwortlich sind. Dies würde jedoch eine allgemeine Anwendung der Methode im Übergangsbereich in Frage stellen, denn Probleme dieser Art sind auch bei Messung mit einem Prozessmessgerät zu erwarten, wenn sie selbst mit einem Labormessgerät beobachtet werden können. Ergebnisse dieser Art können jedoch auch Motivation zur Verbesserung vorhandener Gerätetechnik sein.

Die Sensitivitätsanalyse der Modelle zeigt, dass die Einflussgrößen (d. h. die Stoffeigenschaften der beteiligten Phasen) die Dämpfungsspektren signifikant verändern können. Den größten Einfluss besitzt die Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase c_F . Von großer Bedeutung ist auch die Dichte der Partikel ρ_P .

Der Vergleich von Messungen und Modellrechnungen der elastischen Streuung in Suspensionen poröser Partikel bzw. Aggregaten nanoskaliger Partikel zeigt, dass das Modell der elastischen Streuung in diesem Fall nicht relevant ist. Zur Beschreibung der Ultraschalldämpfung in Systemen poröser Partikel wurde ein auf der Physik der porösen Medien und der elastischen Streuung basierendes Modell der poroelastischen Streuung herausgearbeitet und ein Vergleich von Rechenergebnissen mit Messungen vorgenommen. Dazu wurde ein bezüglich der Eigenschaften der porösen Struktur gut definiertes Stoffsystem verwendet. Die unterschiedlichen Proben des Stoffsystems unterscheiden sich in Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche. Der Einfluss dieser beiden Größen wurde in Messungen und Modellrechnungen nachvollzogen. Der Vergleich von Modellrechnung und Messung der Ultraschalldämpfung lässt darauf schließen, dass die untersuchten Aggregate schwache Bindungen zwischen den Primärpartikeln aufweisen, die eine geringfügige Übertragung von Scherwellen im porösen Gerüst der Aggregate zulassen.

6.2 Diskussion

Liegen Dispersionen mit groben homogenen Partikeln (Durchmesser $>10 \mu\text{m}$) vor, kann in jedem Fall das Modell der elastischen Streuung verwendet werden, um das Dämpfungsverhalten zu modellieren bzw. Größenverteilungen zu berechnen. Dies gilt für Suspensionen und Emulsionen. Zur Anwendung werden die Dichten der beteiligten Phasen (ρ_P , ρ_F) und die Schallgeschwindigkeiten der Kompressionswelle ($c_{P,L}$ und c_F) sowie für Partikel die Geschwindigkeit der Scherwelle ($c_{P,T}$) benötigt. Diese sind meist gut definiert und tabelliert bzw. können aus den elastischen Stoffeigenschaften (Kompressionsmodul K und Querkontraktionszahl ν) abgeleitet werden. Die Anwendung von Modellen für das Langwellenregime wird durch das Modell der elastischen Streuung ergänzt. Diskrepanzen zwischen Messungen der Dämpfung und der Rechnung mit dem Modell der elastischen Streuung können durch eine Kalibrierung (beispielsweise mit der vorgestellten Skalierung des Dämpfungsspektrums mit einem konstanten Faktor) ausgeglichen werden.

Sind hingegen grobe inhomogene Partikel in Dispersionen vorhanden, wird die Verwendung des Modells der poroelastischen Streuung unter Zuhilfenahme aller bekannter Stoffwerte empfohlen. Da das Modell sehr sensitiv gegenüber den Eigenschaften der Kopplungen zwischen Primärpartikeln und Fluid ist, müssen diese Werte mit einem separaten Ansatz bestimmt werden. Dies kann die gezeigte Selbstkonsistenztheorie sein. Stoffwerte können allerdings auch durch eine Zielwertsuche nach geeigneten Werten bei bekannter Aggregat- und Primärpartikelgröße gefunden werden.

Anwendungsbeispiele bzw. Empfehlungen zur Anwendung sind

- seltene grobe Partikel z. B. in CMP-Slurries, bei der eine Modellierung des Anteils grober Partikel mit dem Modell der elastischen Streuung vorgenommen werden kann. Dies gilt für Konzentrationen des Grobpartikelanteils von mehr als 0.3 Ma.-% in Form von festen Aggregaten. Falls in nanoskaligen Suspensionen Aggregate mit hoher Porosität (z. B. $\varepsilon \approx 0.4$) o. mit geringen Bindungskräften zwischen Primärpartikeln vorliegen, kann das Modell der poroelastischen Streuung herangezogen werden.
- Anwendung z. B. zur Katalysatorcharakterisierung mit dem Modell der poroelastischen Streuung. Dies ist mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Ergebnissen möglich, wenn sich unterschiedliche poröse Partikel (Katalysatorpartikel) zunächst ausschließlich durch Porengröße und spezifische innere Oberfläche, oder (bei gleicher Porenstruktur in ihrer Partikelgröße (Aggregatgröße) unterscheiden. Für die Partikel müssen elastische Stoffwerte bekannt sein. Mit dem Modell lassen sich bei Kenntnis der Stoffdaten Aussagen zur porösen Struktur oder zur Aggregatgröße ableiten.
- zur Charakterisierung von Mahlprozessen, bei denen zumindest zu Beginn des Prozesses grobe homogene Partikel vorliegen. Hier sollte das Dämpfungsspektrum mithilfe des Modells der elastischen Streuung analysiert werden.

Diese Anwendungen sind nicht ohne Einschränkungen möglich. Es sollte zumindest über ein Frequenzspektrum gemessen werden, anderenfalls ist aus der praktischen Erfahrung eine Unterscheidung unterschiedlicher Prozesszustände aufgrund von mehrdeutiger Interpretation von Dämpfungswerten problematisch. Es ist außerdem erforderlich, dass die Änderung der Partikelgröße groß genug ist, um diese detektieren zu können. Es gilt ein Richtwert von mindestens $2 \mu\text{m}$ als sinnvolle Untergrenze für eine detektierbare Änderung von Partikelgrößen im Bereich grober Dispersionen ($x > 10 \mu\text{m}$). Die Auswertung bezüglich der Partikelgröße ist ebenfalls an eine Auflösungsgrenze gekoppelt und selbst bei Einhaltung dieser Grenze aufgrund mehrdeutiger Interpretation nicht in jedem Falle möglich.

Im Rahmen der Arbeit wurde festgestellt, dass die mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bestimmten Größenverteilungen und Konzentrationen von denen anderer Methoden abweichen. Dies ist zum einen der Tatsache geschuldet, dass mit jeder Methode unterschiedliche Eigenschaften gemessen werden und aufgrund der unterschiedlichen Annahmen der zugrunde liegenden Modelle sowie der Inversionsmethoden unterschiedliche Ergebnisse berechnet werden. Zum anderen liegen systematische Abweichungen vor, die jedoch aufgrund der Kenntnis ihrer Ursache kompensiert werden können.

- Der Wert der mittleren Partikelgröße weicht bis ca. $20 \mu\text{m}$ ab. Eine vorhandene Diskrepanz kann anwendungsbezogen, meist durch eine Kalibrierung, oder eine Mengenartumrechnung, verringert werden.
- Konzentrationen: Es treten starke Abweichungen (bis ca. 200 %) bei niedrigen Konzentrationen bei Anwendung der physikalisch basierten Modelle auf. Diese Abweichung wird bei größeren Konzentrationen geringer, da der Anteil derjenigen Dämpfung, der auf der Präsenz der Dispersphase beruht (Exzessdämpfung) größer und somit der Signal-Rausch-Abstand im gemessenen Signal geringer wird.

Zur Sicherstellung einer optimalen Anwendung der Methode sollten folgende Messbedingungen gelten: Die Anwendung sollte für Dispersionen unbedingt in blasenfreier Umgebung stattfinden, da Blasen durch den hohen akustischen Kontrast und die starke Dämpfung von Gasphasen stark streuen. Gleichzeitig muss für Suspensionen eine ausreichende Homogenisierung sichergestellt werden, da Partikel insbesondere bei großem Dichtekontrast eine hohe Sedimentationsgeschwindigkeit aufweisen. Die Dispergierung der Suspension ist in diesem Zusammenhang zwar ebenfalls notwendig, allerdings gegenüber der Homogenisierung zweitrangig, da Bindungskräfte sowie Agglomerationsneigung in grobdispersen Systemen gering sind.

Die Durchführung schallspektroskopischer Messungen sollte allgemein bei Temperierung der Messkammer auf konstante Werte stattfinden, da die Dämpfung und die zur Auswertung mit den verwendeten Modell notwendigen Stoffwerte stark temperaturabhängig sind. Anderenfalls muss eine anwendungsspezifische Korrektur des Temperatureinflusses stattfinden. Dies ist mit erheblichem Mehraufwand bei der Messgeräte-Implementierung verbunden.

Anhand der Messungen mit Mischungen bimodaler Systeme wurde gezeigt, dass die Annahme additiver Überlagerungen der Dämpfung unterschiedlicher Fraktionen sinnvoll ist. In breit verteilten Suspensionen vorrangig nanoskaliger Dispersionen können somit grobe Partikel detektiert werden. Liegen Messungen in mehrmodalen Dispersionen mit Grobpartikelanteil vor, wird zumindest die Auswertung bezüglich der Partikelgröße problematisch, denn der Informationsgehalt der resultierenden Spektren erlaubt meist keine ausreichende Auflösung mehrmodaler Dispersionen. Änderungen dieser Größenverteilungen in Prozessen können jedoch oft anhand des Dämpfungsspektrums bestimmt werden.

Eine pauschale Aussage zur Eignung der Ultraschallspektroskopie für grobdisperse Systeme ist nicht möglich. Es muss anhand von Laboruntersuchungen geklärt werden, ob ein konkretes Partikelgrößen-Messproblem in einem Prozess mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie gelöst werden kann. Angesichts der Vielzahl an Problemen bei der Anwendung der Schallstreuungstheorie, der Messtechnik und der Sicherstellung der Messbedingungen und des Informationsgehalts der gemessenen Ultraschallspektren kann beim derzeitigen Stand der Technik eine Anwendung für grobe Partikel mit Durchmesser oberhalb von 50 μm in hohen Konzentrationen nur für Einzelfälle, und bei vorheriger Untersuchung der Stoffsysteme im Labor empfohlen werden. Eine Korrektur des Messbereichs in Messungen nanoskaliger Partikel bei Vorhandensein grober Partikel ist jedoch derzeit durchaus mit dem Modell der elastischen Streuung bzw. dem Modell der poroelastischen Streuung umsetzbar. Der bislang in der Praxis begrenzte Messbereich (Langwellenregime) kann damit als erweitert gelten.

Bei Verbesserung der Messtechnik ist allerdings eine bessere Eignung der dargestellten Methoden für praktische Anwendungen möglich. Das für diese Arbeit verwendete Ultraschallspektrometer liefert Ergebnisse an der Grenze der Einsatzfähigkeit, wie die verschiedenen Untersuchungen zur Ursache der Diskrepanz zwischen Messung und Modell gezeigt haben. Weil die Ultraschallausbreitung im Übergangsbereich vor allem durch (streuwinkelabhängige) elastische Streuung dominiert wird, sollte die ausgesandte Schallwelle möglichst einer ebenen Welle entsprechen und die Apertur der Transducer gering sein, da anderenfalls die Winkelabhängigkeit der Schallstreuung berücksichtigt werden muss. Aufgrund der hohen auftretenden Dämpfungen (im Vergleich zu Dämpfungswerten im Langwellenregime) muss ein Aufbau mit verhältnismäßig hohen Schallintensitäten bei großer Sensitivität gegenüber Dämpfungen gewählt werden.

6.3 Ausblick

Auf der Basis der Ergebnisse und Überlegungen können Vorschläge zur weiteren ingenieurwissenschaftlichen Arbeit der Ultraschallspektroskopie grobdispenser Systeme abgeleitet werden.

Kurzfristig steht dabei die Implementierung der Ergebnisse dieser Arbeit in der Auswertesoftware einer Gerätelösung im Vordergrund. Dies ist eine Voraussetzung bei der Anwendung zur Charakterisierung grobdispenser Suspensionen in praktisch relevanten Prozessen, da bisherige Gerätelösungen bzw. die Auswertesoftware den Bereich der elastischen Streuung unberücksichtigt lassen. Zu diesem Zweck muss die Software die entsprechenden Matrix-Operationen und Stoffdaten beinhalten. Die Entwicklung einer portablen und quelloffenen Software-Bibliothek sollte angestrebt werden, um die komplexen Berechnungsvorgänge zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Systeme aus unterschiedlichen Quellen zusammenzufassen, um so zukünftig den Konzentrations- und Formeinfluss mit der Einzelpartikelstreuung zu berücksichtigen.

Anhand der Untersuchung in Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik kann anschließend untersucht

werden, in wie weit Ultraschalldämpfungsmessungen zur Prozessüberwachung geeignet sind. Hier stellt sich insbesondere die Frage, ob sich gemessene Dämpfungswerte der einzelnen Prozesszustände signifikant unterscheiden, um mit der Messmethode eine Aussage zum Prozess tätigen zu können. Modellrechnungen mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden sind dazu geeignet, vorab abzuschätzen, ob eine Anwendung sinnvoll ist. Untersuchungen im Labor lassen darauf schließen, dass die Abhängigkeit der Dämpfung von der Partikelgröße in realen Prozessen aufgrund der Breite von Größenverteilungen und den geringen Wertebereich bei der Änderung der Partikelgröße zu klein ist, um diesen durch eine Dämpfungsmessung genau genug auflösen zu können.

Mittelfristig sollte eine Optimierung der Berechnungsvorgänge für das Modell der poroelastischen Streuung untersucht werden. Mit der vorgestellten expliziten Lösung lassen sich Dämpfungen zwar einfach und schnell berechnen, allerdings ist dieses Verfahren hinsichtlich der numerischen Genauigkeit eingeschränkt. Unter Umständen birgt die numerische Lösung des zugrunde liegenden Gleichungssystems eine Verbesserung der Genauigkeit.

Im Zuge der Anwendung der Methode wurde herausgestellt, dass eine Verbesserung der Frequenzauflösung und der Erweiterung des Frequenzspektrums für die sichere Auswertung von Größenverteilungen von Vorteil ist, da bei anderen Frequenzbereichen die Dämpfungsbestandteile z. B. nanoskaliger und mikroner Bestandteile besser unterscheidbar werden. In diesem Falle empfiehlt sich die Einbeziehung größerer Frequenzen: sollen z. B. für nanoskalige Partikel mit $x = 500$ nm Wellenzahlen im Bereich der elastischen Streuung erzielt werden ($ka > 1$, vgl. Abb. 4.13), so muss der zugehörige Frequenzbereich nach $ka = \frac{\pi f}{c} x$ in Wasser mindestens eine Frequenz von $f > 5$ GHz aufweisen. (In diesem Frequenzbereich ist allerdings auch die Absorption des Schalls im homogenen Medium so stark, dass höhere Intensitäten erforderlich sind. Höhere Intensitäten verbessern unter Umständen auch die Genauigkeit der Sensoren, um Signale auch in stark dämpfenden Suspensionen detektieren zu können). Wie die starken Oszillationen im Übergangsbereich auch gezeigt haben, ist eine Verbesserung der Frequenzauflösung ebenfalls sinnvoll, um den Informationsgehalt bei bislang problematischen Stoffsystemen (z. B. Polystyrol in Wasser) zu erhöhen. Eine entsprechende Ultraschalltechnik existiert noch nicht in Serienreife.

Auf der Seite der Modellentwicklung lässt der gegenwärtige Wissensstand eine Untersuchung einer kombinierten Theorie der Schallausbreitung zu. Ergebnisse existieren bislang meist separat im Langwellenregime und mit dieser Arbeit auch im Übergangsregime. Basierend auf den Erfahrungen mit dem Streuungsmodell in dieser Arbeit und in Übereinstimmung mit der Empfehlung von Challis et. al. [10] ist mittelfristig die Untersuchung der numerischen Lösung der ECAH-Theorie sinnvoll, wie diese von manchen Autoren propagiert wird [92, 105].

In dieser Arbeit wurden Suspensionen homogener und poröser Partikel untersucht. Unberücksichtigt bleibt allerdings der Einfluss der Form sowie der Oberfläche. Für beide Fälle wurde bislang von der Kugelform ausgegangen, dies kann jedoch nicht in jedem Fall ein korrektes Abbild der Realität praktischer Anwendungen sein. Daher sind langfristig Untersuchungen zur Ultraschalldämpfungsspektroskopie in diesen von der Idealvorstellung abweichenden Systemen sinnvoll. Insbesondere ist die Ultraschallspektroskopie fraktaler Aggregate im Zusammenhang mit Modellen sinnvoll, da hier Anwendungen, z. B. bei der Prozessmesstechnik in Prozessen zur Herstellung und Verarbeitung pyrogener Kieselsäuren [126], möglich sind.

Es erscheint ebenfalls sinnvoll, die Eignung des Modells der poroelastischen Streuung durch weitere Untersuchungen, d. h. den Vergleich von Messung und Modellrechnung für Suspensionen mit definiert unterschiedlichen Eigenschaften der porösen dispersen Phase (Porosität und Festigkeit der Primärpartikelbindungen) zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit enthält eine Untersuchung zum Einfluss der Porengröße und zeigt die Möglichkeit der Nutzung des Modells der poroelastischen Streuung auf. Poröse Systeme umfassen jedoch eine Vielzahl an unterschiedlichen Aggregatstrukturen, die bislang im Zusammenhang mit der Ultraschallspektroskopie nicht untersucht wurden.

Für die Übertragbarkeit der Ergebnisse ist es ebenfalls sinnvoll, eine Vergleichsmessung mit anderen Gerä-

ten durchzuführen. In diesem Zusammenhang kann die Frage beantwortet werden, inwieweit die in dieser Arbeit beobachteten Diskrepanzen zwischen Messung und Modell durch die Konstruktion des Geräts bzw. den Messaufbau erklärt werden können. Dies wäre ebenfalls im Sinne der ISO-Norm 20998-1 zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse [26].

Für praktische Anwendungen wird die Untersuchung der in dieser Arbeit festgestellten startwertabhängigen Ergebnisse bei der Zielwertsuche zur Bestimmung einer logarithmischen Normalverteilung empfohlen. Hier birgt die Verbesserung des Suchalgorithmus ein Optimierungspotenzial. Beispielsweise kann eine Suche mit unterschiedlichen Startwerten, wie sie von Hillemann [127] beschrieben wird, eingesetzt werden. Im Rahmen der dargestellten Modelle ist dieses Verfahren jedoch mit moderner Hardware und für Matrix-Berechnungen optimierter Software rechenintensiv. Eine anderer Lösungsansatz besteht in der Begrenzung der Konzentration in den Rechnungen. In diesem Fall muss die Partikelvolumenkonzentration bereits vor der Inversionsrechnung bekannt sein, d. h. mit einer anderen unabhängigen Messmethode bestimmt werden. Arbeiten auf diesem Gebiet existieren auch im Zusammenhang mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie [128, 129].

Bislang sind nur wenige Untersuchungen an konkreten Prozessen zur Partikelerzeugung und -Handhabung bekannt. Eine Empfehlung für zukünftige Arbeiten ist daher die Prüfung der Anwendbarkeit der Methode in konkreten Prozessen. Die Voraussetzung für eine solche Anwendung - die theoretischen Hintergründe der Messmethode - können als ausreichend erforscht gelten.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist eine experimentelle und theoretische Studie zur Ultraschallspektroskopie grobdispenser Systeme. Dabei wird die Applikationseignung der Messmethode im Größenbereich $>10\ \mu\text{m}$ aus der Sicht des physikalischen Hintergrunds der Methode betrachtet. Damit wird die Messung an den Grenzen der Ultraschallspektroskopie nutzbar gemacht. Die Arbeit enthält zu diesem Zweck

- Hintergründe zur Physik der Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Systeme
- Lösungen zur Numerik von Modellanwendungen
- Vergleiche von Modellrechnungen und Messungen mit einem handelsüblichen Ultraschallspektrometer
- Diskussionen von Fehlerquellen und Lösungen zur Kompensation dieser Fehler
- Ideen für eine Gerätereentwicklung sowie
- Anwendungshinweise.

Mit Vergleichen von Messungen und Modellrechnungen wurde festgestellt, dass für die Dämpfungsmodellierung in Dispersionen homogener Partikel ein auf dem Phänomen der elastischen Streuung basierendes Modell praktisch relevant ist. Dies betrifft sowohl die Anwendung zur Messung in Suspensionen als auch in Emulsionen homogener Partikel. Bei Vorhandensein grober Partikel in Suspensionen nanoskaliger Systeme ist somit eine korrekte Auswertung der Partikelgröße möglich; der bislang übliche Messbereich wurde erweitert. Das Modell kann damit für die Partikelmesstechnik in grobdispersen Suspensionen und Emulsionen (Partikelgröße $x > 10\ \mu\text{m}$ empfohlen werden. Insbesondere für Suspensionen, in denen neben nanoskaligen auch grobdisperse Anteile vorhanden sind, wird eine Erweiterung des Messbereichs erzielt.

Bei einem Vergleich von Modellrechnungen und Messungen für ein System poröser Partikel bzw. Aggregate wurde das Modell der Streuung an poroelastischen Kugeln als geeignet zur Beschreibung der Dämpfung disperser Systeme identifiziert. Das Modell erlaubt die Betrachtung unterschiedlicher poröser Strukturen und Bindungen zwischen den Primärpartikeln, ist jedoch aufgrund der zugrunde liegenden Physik komplex. Es bedarf weiterer Untersuchungen zu Möglichkeiten der Vereinfachung des Modells sowie zur Anwendung. Sekundärer Schwerpunkt der Arbeit ist die Diskussion der numerischen Modellanwendung. Anhand von Sensitivitätsanalysen wurde festgestellt, dass die Anwendung der Modelle stark durch die komplexe Numerik zur Lösung der Modelle und die hohe Zahl der benötigten Stoffparameter beeinflusst wird. Die Probleme der Anwendung sind zum Teil der komplexen, partikelformabhängigen Physik der elastischen Schallstreuung begründet. Es werden Stoffeigenschaften mit besonders hohem Einfluss identifiziert. Dies erleichtert die Fehlersuche bei Anwendungen der Messmethode, beispielsweise für Dispersionen mit stark schwankenden oder unbekanntem Eigenschaften, es erleichtert allerdings auch die Vereinfachung der Modelle durch empirische Ansätze. Es werden weiterhin Lösungsmöglichkeiten zur Dämpfungsberechnung und zur Berechnung der Größenverteilungen beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass mehrdeutige Lösungen erwartet werden können, und daher Ergebnisse nicht ohne Vergleichsmessungen mit anderen Methoden übernommen werden können.

Die Arbeit enthält außerdem Anleitungen und Hinweise für die Handhabung von Proben im Zusammenhang mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie. Dieser Problembereich ist neben der Modellierung von Bedeutung für die Anwendung in konkreten Prozessen der Partikelerzeugung und Dispersionshandhabung. Anhand der Diskrepanzen zwischen Messung und Modellrechnung wird gezeigt, dass die Probenpräparation und die Durchführung der Ultraschalldämpfungs-Messungen im Bereich grober Dispersion stark fehleranfällig ist. Insbesondere ausreichende Homogenisierung und Temperierung sind erforderlich. Ein großer Messraum ist zur Gewährleistung dieser Konditionen von Vorteil. Allerdings wird der Messraum durch die hohen Dämpfungswerte limitiert. Einzeluntersuchungen im Labor sowie Rechnungen mit den vorgestellten Modellen können dabei helfen, eine geeignete Messstrategie und Messraumgeometrie auszuwählen.

Des Weiteren wurden Anregungen für Entwickler von Ultraschallspektrometern abgeleitet. Mit Messungen in einem handelsüblichen Ultraschallspektrometer wurde festgestellt, dass die Dämpfungsmessung in grobdispersen Systemen vom Geräteaufbau beeinflusst werden kann. Das auftretende Phänomen spaltweitenabhängiger Dämpfungen ist an die Partikelgröße gekoppelt, beruht jedoch nicht auf der Apertur des Transducers.

Ebenfalls relevant für die Entwicklung von Ultraschalldämpfungsspektrometern ist der im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigte Verbesserungsbedarf der Messtechnik insbesondere bei Frequenzauflösung und Breite des Frequenzspektrums. Eine Erweiterung des Frequenzbereichs in den Gigahertz-Bereich kann die dargestellten Modelle auch für Suspensionen kleinerer Partikel nutzbar machen. Eine Verbesserung der Frequenzauflösung erleichtert die Detektion problematischer Stoffsysteme. Besonders für homogene Partikel ist dies eine Möglichkeit mit Anwendungspotenzial, da in diesem Fall eine geringere Zahl an Stoffparametern im Vergleich zur bislang praktizierten Auswertung (im Langwellenbereich) notwendig ist.

Zuletzt enthält die vorliegende Arbeit eine Diskussion von Anwendungsmöglichkeiten der Methode im Bereich grober Dispersionen bzw. bei Vorhandensein grober Partikel in vorrangig feindispersen Stoffsystemen. Mit Messungen und Modellrechnungen wurde gezeigt, dass plausible Partikelgrößenverteilungen in Dispersionen mit Partikeln $> 10 \mu\text{m}$ mit den Modellen für grobe Partikel bestimmt werden. Es werden geeignete Methoden zur Partikelgrößenbestimmung demonstriert. Hierfür erlaubt die Messmethode im untersuchten Größenbereich prinzipiell die Bestimmung der Parameter einer logarithmischen Normalverteilung bei gleichzeitiger Bestimmung der Konzentration. Im Einzelfall ist die Bestimmung von Größenverteilungen in Suspensionen mit bimodalen Verteilungen möglich. Algorithmen zur Durchführung einer solchen Strategie werden vorgestellt. Dies ermöglicht prinzipiell die Anwendung der Methode in einem weiteren Größenbereich. Es wurde mit Modellrechnungen bestätigt, dass sehr geringe Konzentrationen grober Partikel für praktische Anwendungen unzureichend identifizierbar sind. Anhand eines Beispiels wird gezeigt, wie ähnliche Aussagen für andere Prozesse mit anderen Materialien getätigt werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] Stoll, R. D.: *Acoustic Waves in Saturated Sediments*. In: Hampton, L. (Herausgeber): *Proceedings - Physics of Sound in Marine Sediments, Symposium, 8.-10.5.1973, Austin, Texas (USA)*, Seiten 19–39, New York, 1974. Plenum Press.
- [2] Waterman, P.C. und R. Truell: *Multiple scattering of waves*. *J. Math. Phys.*, 2(4):512–537, 1961.
- [3] Epstein, P. S. und R. R. Carhart: *The absorption of sound in suspensions and emulsions. I. Water fog in air*. *J. Acoust. Soc. Am.*, 25(3):553–565, 1953.
- [4] Allegra, J. R. und S. A. Hawley: *Attenuation of sound in suspensions and emulsions: Theory and experiments*. *J. Acoust. Soc. Am.*, 51(5):1545–1564, 1972.
- [5] Leschonski, K.: *Manuskript zum 11. Clausthaler Kursus „Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmesstechnik“*. TU Clausthal, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik, September 1989.
- [6] Millner, R. (Herausgeber): *Wissensspeicher Ultraschall*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 1. Auflage, 1987.
- [7] Morse, P. M. und K. U. Ingard: *Theoretical Acoustics*. McCraw-Hill, New York, 1968.
- [8] McClements, D. J.: *Ultrasonic Characterisation of Emulsions and Suspensions*. *Adv. Colloid Interfaces Sci.*, 37:34–72, 1991.
- [9] McClements, D. J.: *Principles of ultrasonic droplet size determination in emulsions*. *Langmuir*, 12:3462–3467, 1996.
- [10] Challis, R. E., M. J. W. Povey, M. L. Mather und A. K. Holmes: *Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions*. *Reports on Progress in Physics*, 68(7):1541–1637, 2005. <http://stacks.iop.org/0034-4885/68/1541>.
- [11] Babick, F.: *Schallspektroskopische Charakterisierung von submikronen Emulsionen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2005.
- [12] Alba, F.: *Method and Apparatus for Determining Particle Size Distribution and Concentration in a Suspension Using Ultrasonics*. U.S. Pat. No. 5121629, 1992. Schutzrecht.
- [13] Dukhin, A.S. und P.J. Goetz: *Method and device for characterizing particle size distribution and zeta potential in concentrated systems by means of acoustic and electroacoustic spectroscopy*. U.S. Pat. No. 6109098, 2000. Schutzrecht.
- [14] Cushmann, C.R., J. C. Hale und V. A. Anderson: *Particle Size and Percent Solids Monitor*. U.S. Pat. No. 3779070, 1973. Schutzrecht.
- [15] Löffler, F. und U. Riebel: *Verfahren und Vorrichtung zum Messen der Feststoffkonzentration und der Korngrößenverteilung in einer Suspension mittels Ultraschall*. DE 34 38 798 A1, 1984. Schutzrecht.

- [16] Dukhin, A. S. und P.J. Goetz: *Acoustic spectroscopy for concentrated polydisperse colloids with high density contrast*. Langmuir, 12:4987–4997, 1996.
- [17] Dukhin, A. S., P. J. Goetz und Charles W. Hamlet: *Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with Low Density Contrast*. Langmuir, 12(21):4998–5003, 1996.
- [18] Dukhin, A.S. und P.J. Goetz: *Characterization of Aggregation Phenomena by Means of Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,, 144(1):49–58, 1998.
- [19] Wines, T. H., A. S. Dukhin und P. Somasanduran: *Acoustic Spectroscopy for Characterizing Heptane/H₂O/AOT Reverse Microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, (216):303–308, 1999.
- [20] Dukhin, A. S. und P. J. Goetz: *Characterization of chemical polishing materials (monomodal and bimodal) by means of acoustic spectroscopy*. Coll. Surf. A, 158(3):343–354, 1999.
- [21] Geers, H. und W. Witt: *In- and offline ultrasonic extinction from 0.01 μm up to 3000 μm* . In: Weichert, R. und F. Ebert (Herausgeber): *Preprints - PARTEC 1998 - International Congress for Particle Technology 10.-12.3.1998, Nuremberg, Germany*. NürnbergMesse GmbH, 1998.
- [22] Pankewitz, A. und C. Behrens: *In-line crystal size analysis with a highly adaptable and industrially approved sensor based on ultrasonic extinction*. In: *15th International Symposium on Industrial Crystallization, 15.-18.9.2002, Sorrento, Italy*, 2002.
- [23] Geers, H. und W. Witt: *Ultrasonic Extinction for in-line Measurement of Particle Size and Concentration of Suspensions and Emulsions*. In: *Proceedings - Particulate Systems Analysis 10. - 12. 9. 2003 (PSA 2003), Harrogate, UK*. Particle Technology Ltd., 2003. CD-ROM.
- [24] Mougin, P., D. Wilkinson, K. J. Roberts und R. Tweedie: *Characterization of particle size and its distribution during the crystallization of organic fine chemical products as measured in situ using ultrasonic attenuation spectroscopy*. J. Acoust. Soc. Am., 109(1):274–282, 2001.
- [25] Mougin, P., D. Wilkinson, K. J. Roberts, R. Jack und P. Kippax: *Sensitivity of particle sizing by ultrasonic attenuation spectroscopy to material properties*. Powder Technology, 134(3):243–248, 2003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH9-49S6231-3/2/b81cc64d87ce375e9009c4bb8abbc71c>.
- [26] *Measurement and characterization of particles by acoustic methods - Part 1: Ultrasonic attenuation spectroscopy*. ISO 20998-1, 7 2006.
- [27] Babick, F.: *Messen von Partikelgrößenverteilungen mittels der Schalldämpfungsspektrometrie*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1997.
- [28] Hinze, F.: *Beitrag zur Charakterisierung hochkonzentrierter Suspensionen mittels Ultraschallspektroskopie*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2000.
- [29] Hipp, A.K., G. Storti und M. Morbidelli: *Acoustic characterization of concentrated suspensions and emulsions. I. Model Analysis*. Langmuir, 18:391–404, 2002.
- [30] Hipp, A. K., G. Storti und M. Morbidelli: *Acoustic characterization of concentrated suspensions and emulsions. II. Experimental validation*. Langmuir, 18:405–412, 2002.

- [31] Riebel, U.: *Die Grundlagen der Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallspektrometrie*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1988.
- [32] Riebel, U. und U. Kräuter: *Extinction of Radiation in Sterically Interacting Systems of Monodisperse Spheres. Part 1: Theory*. Part. Part. Syst. Charact., 11:212–221, 1994.
- [33] Kräuter, U. und U. Riebel: *Extinction of Radiation in Sterically Interacting Systems of Monodisperse Spheres. Part 2: Experimental Results*. Part. Part. Syst. Charact., 12:132–138, 1995.
- [34] Scott, D. M.: *Characterizing Particle Characterization*. Part. Part. Syst. Charact., 20(5):305–310, 2003.
- [35] Kuntzsch, T.: *Erfassung und Beeinflussung des Zustandes von Poliersuspensionen für das chemisch-mechanische Polieren (CMP) in der Halbleiterbauelementfertigung*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.
- [36] Dukhin, A. S. und P.J. Goetz: *Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*. Langmuir, 12(18):4336–4344, 1996.
- [37] Babick, F.: *Charakterisierung des Agglomerationszustandes in Suspensionen feinsten Partikel als eine Voraussetzung zur prozessrelevanten Partikelmesstechnik*. Arbeitsbericht DFG Ri 776/2-8, TU Dresden, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, 1998.
- [38] Babick, F., F. Hinze, M. Stintz und S. Ripperger: *Ultrasonic spectrometry for particle size analysis in dense submicron suspensions*. Part. Part. Syst. Char., 15(5):230–236, 1998.
- [39] Kräuter, U.: *Grundlagen zur in-situ Partikelgrößenanalyse mit Licht und Ultraschall in konzentrierten Partikelsystemen*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [40] Geers, H. und W. Witt: *Ultrasonic Extinction for In-Line Measurements of Particle Size and Concentration of Suspensions and Emulsions*. In: Pratsinis, S.E., H. Schulz, R. Strobel und C. Schreglmann (Herausgeber): *PARTEC 2004 - International Congress for Particle Technology 16.-18.3.2004, Nuremberg, Germany*. NürnbergMesse GmbH, 2004. CD-ROM.
- [41] Riebel, U.: *Characterization of agglomerates and porous particles by ultrasonic spectrometry*. In: *Preprints - PARTEC 1992 - 5th European Symposium Particle Characterization, 24.-26.3.1992, Nuremberg, Germany*, Band 2, Seiten 545–559, 1992.
- [42] Priester, T. und M. Thommes: *Vermessung von nanoskaligen Partikeln mit der Ultraschallspektroskopie und Beispiele zur Online-Messung mittels akustischer und elektroakustischer Spektroskopie*. In: 2. *Dresdner Seminar Partikelmesstechnik 11.-12.06.2001, Dresden, Germany*, 2001.
- [43] Dukhin, A.S., H. Oshima, V.N. Shilov und P.J. Goetz: *Electroacoustics for Concentrated Dispersions*. Langmuir, 15(10):3445–3451, 1999.
- [44] McClements, D. J., P. Fairley und M. J. W. Povey: *Comparison of effective medium and multiple-scattering theories of predicting the ultrasonic properties of dispersions*. J. Acoust. Soc. Am., 87(5):2246–2248, 1990.
- [45] Pendse, H. P. und W. Han: *Unified coupled-phase formulation for estimating complex wave-number spectra associated with ultrasound propagation through concentrated colloidal dispersions*. J. Acoust. Soc. Am., 97(5):3373, 1995.

- [46] Evans, J.M. und K. Attenborough: *Coupled phase theory for sound propagation in emulsions*. J. Acoust. Soc. Am., 102(1):278–282, 1997.
- [47] Hipp, A.K., G. Storti und M. Morbidelli: *Particle Sizing in Colloidal Dispersions by Ultrasound. Model Calibration and Sensitivity Analysis*. Langmuir, 15(7):2338–2345, 1999, ISSN 0743-7463. http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/la981046x.
- [48] Faran, J. J.: *Sound scattering by solid cylinders and spheres*. J. Acoust. Soc. Am., 23(4):405–418, 1951.
- [49] Hickling, R. und N. M. Wang: *Scattering of sound by a rigid movable sphere*. J. Acoust. Soc. Am., 39(2):276–279, 1966.
- [50] Lin, W. H. und A. C. Raptis: *Thermoviscous Effects on Acoustic Scattering by Thermoelastic Solid Cylinders and Spheres*. J. Acoust. Soc. Am., 74(5):1542–1554, 1983.
- [51] Hay, A. E. und D. G. Mercer: *On the theory of sound scattering and viscous absorption in aqueous suspensions at medium and short wavelengths*. J. Acoust. Soc. Am., 78:1761–1771, 1985.
- [52] Lin, W. H. und A. C. Raptis: *Acoustic scattering by elastic solid cylinders and spheres in viscous fluids*. J. Acoust. Soc. Am., 73:736–748, 1983.
- [53] Hay, A. E. und A. S. Schaafsma: *Resonance scattering in Suspensions*. J. Acoust. Soc. Am., 85(3):1124–1138, 1989.
- [54] Hall, C. S., J. N. Marsh, M. S. Hughes, J. Mobley, K. D. Wallace, J. G. Miller und G. H. Brandenburger: *Broadband measurements of the attenuation coefficient and backscatter coefficient for suspensions: A potential calibration tool*. J. Acoust. Soc. Am., 101(2):1162–1171, 1997.
- [55] Stanton, T. K., P. H. Wiebe und D. Z. Chu: *Differences between sound scattering by weakly scattering spheres and finite-length cylinders with applications to sound scattering by zooplankton*. J. Acoust. Soc. Am., 103(1):254–264, 1998.
- [56] Feuillade, C.: *Animations for visualizing and teaching acoustic impulse scattering from spheres*. J. Acoust. Soc. Am., 115(5):1893–1904, 2004.
- [57] Anderson, V. C.: *Sound scattering from a fluid sphere*. J. Acoust. Soc. Am., 22(4):426–431, 1950.
- [58] Feuillade, C. und C. S. Clay: *Anderson (1950) revisited*. J. Acoust. Soc. Am., 106(2):553–564, 1999.
- [59] Hay, A. E. und R. W. Burling: *On sound scattering and attenuation in suspensions, with marine applications*. J. Acoust. Soc. Am., 72(3):950–959, 1982.
- [60] Riebel, U. und F. Löffler: *The Fundamentals of Particle Size Analysis by Means of Ultrasonic Spectrometry*. Part. Part. Syst. Charact., 6(1-4):135 – 143, 1989.
- [61] Mobley, J., K. R. Waters, C. S. Hall, J. N. Marsh, M. S. Hughes, G. H. Brandenburger und J. G. Miller: *Measurements and predictions of the phase velocity and attenuation coefficient in suspensions of elastic microspheres*. J. Acoust. Soc. Am., 106(2):652–659, 1999.
- [62] Biot, M. A.: *Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. I. Low-Frequency Range*. J. Acoust. Soc. Am., 28(2):168–178, 1956.

- [63] Biot, M. A.: *Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. II. Higher Frequency Range*. J. Acoust. Soc. Am., 28(2):179–191, 1956.
- [64] Berryman, J. G.: *Confirmation of Biot's theory*. Applied Physics Letters, 37(4):382–384, 1980.
- [65] Berryman, J. G.: *Single-scattering approximations for coefficients in Biot's equations of poroelasticity*. J. Acoust. Soc. Am., 91(2):551–571, 1992.
- [66] Ahrens, T. J. (Herausgeber): *AGU Handbook of Physical Constants*, Kapitel Mixture theories for rock properties (Berryman, J. G.). American Geophysical Union (AGU), 1995.
- [67] Holland, Charles W. und Burlie A. Brunson: *The Biot-Stoll sediment model: An experimental assessment*. J. Acoust. Soc. Am., 84(4):1437–1443, 1980.
- [68] Stoll, R. D.: *Velocity dispersion in water-saturated granular sediment*. J. Acoust. Soc. Am., 111(2):785–793, 2002.
- [69] Ogushwitz, P. R.: *Applicability of the Biot theory. I. Low-porosity materials*. J. Acoust. Soc. Am., 77(2):429–440, 1985.
- [70] Ogushwitz, P. R.: *Applicability of the Biot theory. II. Suspensions*. J. Acoust. Soc. Am., 77(2):441–452, 1985.
- [71] Rayleigh, J. W. S.: *Theorie des Schalles*. F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1880.
- [72] Sewell, C.J.T.: *The Extinction of Sound in a Viscous Atmosphere by Small Obstacles of Cylindrical and Spherical Form*. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 83(556):547–548, 1910.
- [73] Lamb, H.: *Hydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 6. Auflage, 1959.
- [74] Urick, R.J.: *The Absorption of Sound in Suspensions of Irregular Particles*. J. Acoust. Soc. Am., 20(3):283–289, 1948.
- [75] Ament, W.S.: *Sound Propagation in Gross Mixtures*. J. Acoust. Soc. Am., 25(4):638–641, 1953.
- [76] van de Hulst, H. C.: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, New York, 1981.
- [77] Hay, A. E. und D. G. Mercer: *A note on the viscous attenuation of sound in suspensions*. J. Acoust. Soc. Am., 85(5):2215–2216, 1989.
- [78] Hemar, Y., N. Herrmann und P. Lemarechal et al.: *Effective Medium Model for Ultrasonic Attenuation Due to the Thermo-Elastic Effect in Concentrated Emulsions*. J. Phys. II France, 7, 1997.
- [79] Babick, F., M. Stintz, A. Richter und S. Ripperger: *The position of ultrasonic spectroscopy within submicron particle size analysis methods*. In: Pratsinis, S.E., H. Schulz, R. Strobel und C. Schreglmann (Herausgeber): *PARTEC 2004 - International Congress for Particle Technology 16.-18.3.2004, Nuremberg, Germany*. NürnbergMesse GmbH, 2004. CD-ROM.
- [80] Hovem, J. M.: *Viscous attenuation of sound in suspensions and high-porosity marine sediments*. J. Acoust. Soc. Am., 67(5):1559–1563, 1980.
- [81] Prasad, M. und R. Meissner: *Attenuation mechanisms in sands: Laboratory versus theoretical (Biot) data*. Geophysics, 57(5):710–719, 1992.

- [82] Cooke, A. J. und R. K. Rowe: *Extension of porosity and surface area models for uniform porous media*. Journal Of Environmental Engineering-asce, 125(2):126–136, 1999.
- [83] Berryman, J. G.: *Fast and slow waves at interfaces*. persönliche Mitteilung: berryman1@llnl.gov, Email-Message-ID: <42FA236A.3030307@llnl.gov>, August 2005.
- [84] Hasheminejad, S. M. und S. A. Badsar: *Acoustic scattering by a pair of poroelastic spheres*. The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, 57(1):95–113, 2004. <http://qjmath.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/57/1/95>.
- [85] Hasheminejad, S. M. und S. A. Badsar: *Acoustic scattering by a poroelastic sphere near a flat boundary*. Japanese Journal Of Applied Physics, 43(5a):2612–2623, 2004.
- [86] Berryman, J. G.: *Long-wavelength propagation in compositely elastic media I. Spherical Inclusions*. J. Acoust. Soc. Am., 68(8):1809–1819, 1980.
- [87] Abramowitz, M. und I. A. Stegun (Herausgeber): *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, New York, 9. Auflage, 1972. <http://www.convertit.com/Go/ConvertIt/Reference/AMS55.ASP>.
- [88] Ripperger, S. und F. Babick: *Skript zur Vorlesung „Grundlagen der Verfahrenstechnik I - Mechanische Verfahrenstechnik“*. TU Dresden, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, WS 2005/2006.
- [89] Berryman, J. G.: *Long-wavelength propagation in compositely elastic media II. Ellipsoidal inclusions*. J. Acoust. Soc. Am., 68(8):1820–1831, 1980.
- [90] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*, Band 2. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994/1995.
- [91] Temkin, S.: *Attenuation and dispersion of sound in dilute suspensions of spherical particles*. J. Acoust. Soc. Am., 108(1):126–146, 2000.
- [92] Cents, A. H. G., D. W. F. Brillman, G. F. Versteeg, P. J. Wijnstra und P. P. L. Regtien: *Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound*. AIChE Journal, 50(11):2750–2762, 2004.
- [93] McClements, D. J.: *Comparison of multiple-scattering theories with experimental measurements in emulsion*. J. Acoust. Soc. Am., 91(2):849–853, 1992.
- [94] Peters, F. und L. Petit: *Propagation of ultrasound waves in concentrated suspensions*. Acustica, 86(5):838–846, 2000.
- [95] van der Meulen, F., G. Feuillard, O. B. Matar, F. Levassort und M. Lethiecq: *Theoretical and experimental study of the influence of the particle size distribution on acoustic wave properties of strongly inhomogeneous media*. J. Acoust. Soc. Am., 110(5):2301–2307, 2001.
- [96] Ye, Z.: *Acoustic dispersion and attenuation in many spherical scatterer systems and the Kramers-Kronig relations*. J. Acoust. Soc. Am., 101(6):3299–3305, 1997.
- [97] Babick, F. und A. Richter: *Sound attenuation by small spheroidal particles due to visco-inertial coupling*. The Journal of the Acoustical Society of America, 119(3):1441–1448, 2006. <http://link.aip.org/link/?JAS/119/1441/1>.

- [98] Schaafsma, A. S. und A. E. Hay: *Attenuation in suspensions of irregularly shaped sediment particles: A two-parameter equivalent spherical scatterer model*. J. Acoust. Soc. Am., 102(3):1485–1502, 1997.
- [99] Thorne, P. D. und M.J. Buckingham: *Measurements of scattering by suspensions of irregularly shaped sand particles and comparison with a single parameter modified sphere model*. J. Acoust. Soc. Am., 116(5):2876–2889, 2004.
- [100] Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Auflage, 1992.
- [101] *PDL::Fit::LM – Levenberg-Marquardt fitting routine for PDL*. Online, August 2007. <http://search.cpan.org/~csoe/PDL-2.4.3/Lib/Fit/LM.pm>.
- [102] Phillips, D. L.: *A Technique for the Numerical Solution of Certain Integral Equations of the First Kind*. J. ACM, 9(1):84–97, 1962.
- [103] Twomey, S.: *On the Numerical Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind by the Inversion of the Linear System Produced by Quadrature*. J. ACM, 10(1):97–101, 1963.
- [104] Babick, F., M. Stintz und A. Richter: *Ultrasonic particle sizing of disperse systems with partly unknown properties*. Part. Part. Syst. Char., 23:175–183, 2006.
- [105] Spelt, P. D. M., M. A. Norato, A. S. Sangani und L. L. Tavlarides: *Determination of particle size distributions from acoustic wave propagation measurements*. Physics Of Fluids, 11(5):1065–1080, 1999.
- [106] Spelt, P. D. M., M. A. Norato, A. S. Sangani, M. S. Greenwood und L. L. Tavlarides: *Attenuation of sound in concentrated suspensions: theory and experiments*. J. Fluid Mech., 430(430):51–86, 2001.
- [107] *Acoustic Spectroscopy*. Malvern Information, 1996.
- [108] Gaunaurd, G. C. und H. Überall: *Resonance Theory of Bubbly Liquids*. J. Acoust. Soc. Am., 69(2):1699–1712, 1981.
- [109] Shukla, A. und A. Prakash: *Ultrasonic technique to determine particle size and concentration in slurry systems*. Chem. Eng. Sci., 61(8):2468–2475, 2006.
- [110] *Speriglass Solid Glass Spheres: A Glass*. Online, Januar 2001. <http://www.pottersbeads.com/markets/PolySperiglassASpecs.asp>.
- [111] *Nanoval*. Online, November 2002. <http://www.nanoval.de>.
- [112] Schubert, H. und H. Armbruster: *Principles of Formation and Stability of Emulsions*. Int. Chem. Eng., 32(1):14–28, 1992.
- [113] *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*. DIN 16333, 1993. Norm.
- [114] *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*. DIN ISO 9277, 1995. Norm.

- [115] Obenaus, P. und S. Höhn: *Ionenstrahlpräparation von Keramikwerkstoffen, keramischen Granulaten und Grünkörpern für die hochauflösende Gefügeanalyse im Rasterelektronenmikroskop*. In: *Workshop Grünkörpercharakterisierung, Höhr-Grenzhausen (30./31.05.2005)*. Fraunhofer Publica <http://publica.fraunhofer.de/oai.har>, 2005. http://www.dgm.de/download/tg/686/686_55.pdf.
- [116] Voigt, T.: *Schallspektroskopische Charakterisierung von Emulsionen im Mikrometermaßstab*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2004.
- [117] Richter, A.: *Entwicklung eines neuen Sensors zur Konzentrations- und Partikelgrößenbestimmung bei der Nassmahlung nanoskaliger Partikelsysteme*. Arbeitsbericht, TU Dresden, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik, Dezember 2006.
- [118] Kaye, G. W. und T. H. Laby: *Tables of physical and chemical constants*. Longmans, London, 16. Auflage, 1995.
- [119] Babick, F. und S. Ripperger: *Information content of acoustic attenuation spectra*. Part. Part. Syst. Char., 19(3):176–185, 2002.
- [120] Stanton, T. K.: *Simple approximate formulas for backscattering of sound by spherical and elongated objects*. J. Acoust. Soc. Am., 86:1499–1510, 1989.
- [121] *Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen*. DIN 66141, 1974. Norm.
- [122] Richter, A., F. Babick und S. Ripperger: *Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy for systems of diverse acoustic contrast in the large particle limit*. J. Acoust. Soc. Am., 118(3):1394–1405, 2005.
- [123] Lide, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Cleveland, Ohio, 80. ed. Auflage, 1999.
- [124] Stevens, N., C. I. Priest, R. Sedev und J. Ralston: *Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces*. Langmuir, 19(26):3272–3275, 2003.
- [125] Babick, F.: *Detection of Coarse Particle Fractions by Ultrasonic Spectroscopy*. Arbeitsbericht, Februar 2000. unveröffentlicht.
- [126] Kätzel, U.: *Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems by the Example of Pyrogenic Silica*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- [127] Hillemann, L.: *Optimierung der Partikelgrößenberechnung bei der dynamischen Extinktionsspektroskopie*. Interdisziplinäre Projektarbeit, Technische Universität Dresden, 2002.
- [128] Fischer, D., I. Alig, D. Lellinger und B. Steinhoff: *Kombinierte Messung mit NIR-, Raman und Ultraschall-Spektroskopie während der Extrusion*. GIT Labor-Fachzeitschrift, 50:1017–1020, 2006.
- [129] Fischer, D.: *In-line Partikelcharakterisierung in Polymersystemen mit spektroskopischen Methoden und Ultraschallmessungen*. Vortrag, VDI - Dresdner Bezirksverband, Arbeitskreis Granulometrie, 2006.
- [130] Kuchling, H.: *Taschenbuch der Physik*. Hanser, München, 2001.
- [131] Anson, L. W. und R. C. Chivers: *Thermal effects in the attenuation of ultrasound in dilute suspensions for low values of acoustic radius*. Ultrasonics, 28(1):16–25, 1990.

-
- [132] *Wacker Silicone Fluids AK*. Online, March 2006. http://www.wacker.com/internet/webcache/de_DE/_Downloads/SiliconeFluidsAK_en.pdf.
- [133] Glazebrook, K., J. Brinchmann, J. Cerney, C. DeForest, D. Hunt, T. Jenness, T. Luka, R. Schwebel und C. Soeller: *The Perl Data Language*. Online, August 2007. <http://pdl.perl.org>.
- [134] *wxPerl*. Online, September 2007. <http://wxperl.sourceforge.net/>.
- [135] *Perl Archiving Toolkit*. Online, September 2007. <http://par.perl.org>.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der Ultraschalldämpfungsspektroskopie.	2
1.2	Experimentelles und numerisch bestimmtes Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%). Daten übernommen aus [37].	4
1.3	Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μm , 5 Vol.-%) mit Ultraschalldämpfungsspektroskopie bei Auswertung mit Modellen für das Langwellenregime, im Vergleich mit Referenzmessungen (Laserbeugungsspektroskopieergebnisse). Daten übernommen aus [37].	4
2.1	Symboldarstellung einer ebenen harmonischen Welle zu einem festen Zeitpunkt t , oben: Orte der Potenzial-Maxima, unten: Verlauf z. B. einer Druckschwankung \hat{p}	8
2.2	Prinzipskizze zur Modellierung der Schallausbreitung am Einzelpartikel mit dem Streuansatz.	13
2.3	Prinzip der Modellierung der elastischen Eigenschaften eines porösen Materials. links: reale Aggregatstruktur, rechts: symbolisierte Modellvorstellung der Selbst-Konsistenz-Theorie desselben Mediums. Blau: Gerüst mit Einschlüssen derselben Materialien wie im porösen Partikel (schwarz: Poren, weiß: Primärpartikel).	24
2.4	Prinzip der Modellierung von elastischer Streuung an porösen Partikeln. Die Wellen im Innern des Partikels verdeutlichen die langsame und die schnelle Kompressionswelle. p_o und I_0 bezeichnen die einfallende ebene Welle, $I(r, \theta)$ und $p(r, \theta)$ symbolisieren die Intensität bzw. den Druck am Punkt r, θ	26
2.5	Illustration der Modellannahme nach Waterman und Truell [2] des mit einem Partikel P wechselwirkenden Schallfelds. Nach dieser Annahme setzt sich die auf das betrachtete Partikel P eintreffende Schallenergie aus dem eintreffenden Schallfeld (p_i) sowie dem an anderen, zufällig angeordneten Partikeln gestreuten Feld (konzentrische Kreise) zusammen. Vernachlässigt wird jedoch die Welle, die von P einfach gestreut wird, anschließend an benachbarten Partikeln reflektiert wird und auf P zurückfällt (Eigenstreuung, blau dargestellte Wellen).	33
2.6	Vergleich der Dämpfungsberechnung mit den Modellen von Faran und Anderson für Schallstreuung an grobdispersen Partikeln als Funktion der Scherwellengeschwindigkeit $c_{p,T}$ im Partikel. Andere Stoffwerte in der Berechnung: Siliziumdioxid (Partikel), Silikonöl (kontinuierliche Phase) bei 25 °C. Annahmen zur Berechnung: monodisperse Suspension mit $\phi = 1$ Vol.-%, Partikeldurchmesser $x = 70 \mu\text{m}$, Frequenz $f = 10$ MHz.	40
2.7	Zusammenhänge der Modelle für die Ultraschalldämpfung in grobdispersen Stoffsystemen.	41
3.1	Änderung des Dämpfungsspektrums einer Glaspartikelsuspension (Siebfraktion 40-50 μm , 1 Vol.-%) bei Änderung der Einflussgrößen (Stoffparameter).	55
3.2	Änderung der berechneten mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$ einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	56
3.3	Änderung der berechneten Standardabweichung einer logarithmischen Normalverteilung (σ_m) einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	56

3.4	Änderung der berechneten Partikelvolumenkonzentration ϕ einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	57
3.5	Änderung des Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40 \mu\text{m}$, $d_q = 30 \text{ nm}$, $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$) bei Änderung der Stoffdaten der Komponenten.	58
3.6	Änderung des Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40 \mu\text{m}$, $d_q = 200 \text{ nm}$, $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$) bei Änderung der Eigenschaften des porösen Gerüst.	59
3.7	Dämpfungsspektrums einer Titandioxid-Suspension (Sachtopore, $x_{50,3} = 40 \mu\text{m}$, $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$) für verschiedene Größenordnungen der spezifischen Oberfläche S_V ((a), (c) und (e)) und des Porendurchmessers d_q ((b), (d) und (f)).	60
3.8	Änderung der berechneten mittleren Partikelgröße $x_{50,3}$ einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	62
3.9	Änderung der berechneten Standardabweichung einer LNVT (σ_{ln}) einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	62
3.10	Änderung der berechneten Partikelvolumenkonzentration ϕ einer Titandioxid-Wasser-Suspension (1 Vol.-%) bei Manipulation der Einflussgrößen.	63
3.11	Waterman-Truell-Kriterium für die Anwendbarkeit des Modells der Mehrfachstreuung, dargestellt für verschiedene Stoffkombinationen und Wellenzahlen im Übergangsbereich. Für einen sinnvollen Vergleich mit den angegebenen Werten für ϕ_{krit} (über Gleichung) müssen reale Werte ϕ im Bereich von 0 bis 1 vorliegen.	67
4.1	Rasterelektronenmikroskop (REM)- und Lichtmikroskop-Aufnahmen von repräsentativen Fraktionen der verwendeten Partikel in verschiedenen Vergrößerungen.	71
4.2	Partikelgrößenverteilungen der Fraktionen homogener Partikel. Messgerät: Laserbeugungsspektrometer Sympatec HELOS.	73
4.3	Typische Partikelgrößenverteilungen der Emulgierung mit dem Emulgierapparat (vgl. 4.7) für verschiedene Öle, jeweils emulgiert und gemessen in Xanthan-Wasser-Lösung.	74
4.4	Partikelgrößenverteilung (Laserbeugungsspektroskopie) der Fraktionen poröser Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) mit unterschiedlichen Aggregatgrößen x und unterschiedlichen Porendurchmessern d_q	76
4.5	Porosität und spezifische Oberfläche der verwendeten porösen Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) als Funktion von Porendurchmesser d_q und Aggregatdurchmesser (Partikelgröße) x	77
4.6	Elektronenmikroskopieaufnahmen der Oberfläche und der Schnitte von Titandioxid-Aggregaten (Sachtopore, $x_{50,3} = 80 \mu\text{m}$, $d_q = 30 \text{ nm}$) in verschiedenen Vergrößerungen.	78
4.7	Versuchsaufbau zur Herstellung von Emulsionen. links: schematisch, rechts: Ausführung im Labormaßstab.	79
4.8	Tropfenabriss an der Kanüle des Emulgierapparats.	79
4.9	Zusammenhang zwischen Größenverteilung einer Silikonölemulsion und aufgewendeter Rühr-energie (Rührdauer) im Versuchsstand zur Erzeugung von mikronen Emulsionen.	80
4.10	Messprinzip und schematische Darstellung des Aufbaus des Ultraschallspektrometer DT 1200.	81
4.11	Das Ultraschallspektrometer DT 1200 mit zusätzlichen Aufbauten (Pumpe, Wärmeübertrager). Vergleiche Abb. 4.12 für eine schematische Darstellung des abgebildeten Aufbaus.	82
4.12	Versuchsaufbau mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200. Links Aufbau für Suspensionen, rechts Aufbau für Emulsionen.	82
4.13	Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren von Glaspartikel-Wasser-Suspensionen (1 Vol.-%).	85

- 4.14 Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren einer Glaspartikel-Wasser-Suspension (40-50 μm , 1 Vol.-%) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dämpfungsmechanismen. Dämpfung aufgrund thermischer und viskoinertialer Kopplung der Phasen (α_{th} u. α_{vis}) ist mit α_{diss} zusammengefasst. 86
- 4.15 Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren verschiedener Feststoff-Fluid-Kombinationen (1 Vol.-%). 87
- 4.16 Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren verschiedener Feststoff-Fluid-Kombinationen (1 Vol.-%) unter Verwendung der Anpassungsergebnisse für die Volumenkonzentration. 89
- 4.17 Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Dämpfungsspektren von Glaspartikel-Wasser-Suspensionen (1 Vol.-%). Berechnung mit modifizierter Geschwindigkeit der Transversalwelle ($c_{p,T} = 2700 \text{ m/s}$). 92
- 4.18 Partikelgrößenverteilungen für Suspensionen homogener Partikel verschiedener Materialien, bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) und aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren (blaue Linien), $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$ 95
- 4.19 Partikelgrößenverteilungen für Glaspartikelsuspensionen in Wasser, bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) und mit Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren, unter Verwendung der Annahme, dass mit der Methode primär eine Q_2 -Verteilung bestimmt wird (blaue Linien), $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$ 98
- 4.20 Gemessene Schalldämpfungsspektren von bimodalen Glaspartikelsuspension der Glaspartikelfraktion 32-40 μm und 160-200 μm , im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für verschiedene Volumenanteile ϕ 100
- 4.21 Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion 32-40 μm und 160-200 μm aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie ($\phi = 1 \text{ Vol.-%}$). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt). 101
- 4.22 Gemessene Schalldämpfungsspektren von bimodal verteilten Glaspartikelsuspension (5-13 μm und 32-40 μm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$ 102
- 4.23 Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion 5-13 μm und 32-40 μm aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie. Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt). 102
- 4.24 Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Titandioxid-Suspension in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200. 104
- 4.25 Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren feindisperser Suspensionen (Titan(IV)Oxid Selectipur ($x < 1.6 \mu\text{m}$) in Wasser, 1 Vol.-%. Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten \equiv Frequenz und Zeilen \equiv Spaltweiten), Mitte: Anzahl benötigter Signale zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum. 105
- 4.26 Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Glaspartikelsuspension (32-40 μm , $\phi = 1 \text{ Vol.-%}$) in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200. 106
- 4.27 Vergleich der Dämpfungsspektren (Messergebnisse) einer Glaspartikel-Suspension (Potters-Ballotini 160-200 μm , 1 Vol.-% in Wasser) in Abhängigkeit vom gewählten Spaltweitenbereich des Messgeräts DT 1200. 106

4.28	Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren einer Glaspartikelsuspension (32-40 μm in Wasser, 1 Vol.-%). Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten=Frequenzen und Zeilen=Spaltweite), Mitte: Anzahl benötigter Signale zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum.	108
4.29	Einfluss des Abstands zwischen Schallgeber und -empfänger auf gemessene Dämpfungsspektren grobdisperser Suspensionen (Potters-Ballotini 160-200 μm in Wasser, 1 Vol.-%). Links: Messdatenqualitätsmatrix (Spalten = Frequenzen und Zeilen = Spaltweiten), Mitte: Anzahl benötigter Signale zur Erzielung genauer Ergebnisse, Rechts: resultierendes Dämpfungsspektrum.	109
4.30	Skizze zur Modellierung der Schallausbreitung an einem Einzelpartikel unter Berücksichtigung der Detektorapertur γ	110
4.31	Streubilder ($F_\infty(ka, \theta)$) für Glaspartikel mit unterschiedlichen Durchmessern in Wasser bei einer Frequenz von $f = 10$ MHz. Achsenteilung ist linear.	112
4.32	Einfluss der Detektorapertur auf das berechnete Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension ($\phi = 1$ Vol.-%) im Vergleich zu Messergebnissen und der Rechnung ohne Aperturkorrektur.	113
4.33	Einfluss der Feststoffvolumenkonzentration in Dämpfungsmessungen bei diskreten Frequenzen für Glaspartikel (40-50 μm) in Wasser im Vergleich mit Modellrechnungen.	117
4.34	Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für verschiedene Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Faran ermittelt.	119
4.35	Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für weitere Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Faran ermittelt.	120
4.36	Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) für weitere Stoffkombinationen als Funktion der Feststoffkonzentration ϕ im Vergleich zur Rechnung (Linien) unter Anwendung der Beziehung zur Konzentrationskompensation (Glg. 4.30). α_{tot} wurde mit den Verteilungen der Laserbeugungsspektrometrie und dem Modell nach Faran ermittelt.	121
4.37	Partikelgrößenverteilung der Mischung einer Titandioxid-Suspension und der Glaspartikelfraktion 40-50 μm (Laserbeugungsspektrometer-Ergebnisse). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).	124
4.38	Gemessene Schalldämpfungsspektren von Suspensionen nanoskaliger Partikel (Titandioxid Selectipur) und Partikeln im Mikrometerbereich (Glas 2000 CP 40-50 μm) für verschiedene Fraktionsvolumenanteile. Einzelmessungen der Fraktionen (rot, blau), gemeinsame Messung (grün), und durch Addition der Einzelmessungen berechnetes Spektrum (schwarz).	125
4.39	Modellrechnung und Messung des Dämpfungsspektrums der Mischung aus einer Titandioxid-Fraktion (Selectipur) und einer Glaspartikelfraktion 2000 CP 40-50 μm sowie Modellrechnung der Dämpfung ihrer Bestandteile.	125
4.40	Partikelgrößenverteilung der Mischung der Glaspartikelfraktionen Schott M1 und 40-50 μm sowie ihrer Einzelfraktionen (Laserbeugungsspektrometer-Ergebnisse). Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt).	126
4.41	Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Schott M1, $x_{50,3} = 2.4$ μm und Glas 2000CP 40-50 μm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraktion und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 1$ Vol.-%.	127

- 4.42 Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Punkte - Schott M1, 1.4 μm und Glas CP 2000 40-50 μm), im Vergleich zur Modellrechnung für diese Suspension und für die (monomodalen) Einzelfractionen und , für $\phi = 1$ (Einzelfractionen) und 0.9 Vol.-% (Mischung). 128
- 4.43 Partikelgrößenverteilung einer bimodal verteilten Glaspartikelfraktion Schott M1, 1.4 μm und Glas CP 2000 40-50 μm (1 Vol.-%) aus Laserbeugungsspektroskopie und Ultraschallspektroskopie. Summenfunktion $Q_3(x_o)$ (durchgezogene Linien), Verteilungsdichtefunktion $q_3(x_m)$ (gestrichelt). 128
- 4.44 Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Schott M1, 1.4 μm und Glas 2000CP 40-50 μm), im Vergleich zu den Spektren der monomodalen Ausgangsfraction und dem berechneten Spektrum, für $\phi = 6.3$ Vol.-%. 129
- 4.45 Vergleich der Dämpfungsmessergebnisse einer Glaspartikelsuspension bei unterschiedlichen Konzentrationen mit zwei verschiedenen Ultraschall-dämpfungsmessgeräten. 130
- 4.46 Gemessenes Schalldämpfungsspektren einer bimodalen Glaspartikelsuspension (Punkte - Schott M1, 1.4 μm und Glas CP 2000 40-50 μm), im Vergleich zur Modellrechnung für diese Suspension und für die Modellrechnung der (monomodalen) Einzelfractionen, $c_M = 6.3$ Vol.-%. 130
- 4.47 Verlauf der Tropfengrößenverteilung einer Silikonölemulsion (4 Vol.-%) während der Messungen im Ultraschallspektrometer. 132
- 4.48 Gemessene und berechnete Dämpfungsspektren von Emulsionen mit verschiedenen Ölen in Wasser bei verschiedenen Dispersphasenvolumenkonzentrationen. Rechnung aufgeschlüsselt nach Ursache der Dämpfungswirkung. 133
- 4.49 Partikelgrößenverteilungen aus Laserbeugungsspektroskopie und aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an gemessene Dämpfungsspektren in Emulsionen verschiedener Materialien. 137
- 4.50 Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlichen nominellen Porendurchmessern d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung ohne Berücksichtigung der Porengröße. 139
- 4.51 Gemessene und berechnete Schalldämpfungsspektren für Titandioxid-Partikel in Wasser (1 Vol.-%). Modellrechnung mit dem Modell der elastischen Streuung an einem Aggregat, dessen Poren mit Wasser gefüllt sind, mit entsprechend der Porosität gewichteten effektiven Stoffeigenschaften. $x = 40 \mu\text{m}$, $d_q = 30 \text{ nm}$. Linie: Modell, Punkte: Messung. 140
- 4.52 Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlicher Porenweite d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung an porösen Aggregaten nach Biot und Hasheminejad. 142
- 4.53 Gemessene Dämpfungsspektren (Punkte) und Modellrechnungen (Linien) für Suspensionen von Titandioxidaggregaten (Sachtopore in Wasser, ca. 1 Vol.-% mit unterschiedlicher Aggregatgröße x und unterschiedlicher Porenweite d_q). Rechnung basiert auf dem Modell elastische Streuung an porösen Aggregaten nach Biot und Hasheminejad unter Verwendung von $\mu_b = 0$ 143
- 4.54 Partikelgrößenverteilung von Suspensionen poröser Titandioxid-Aggregate (Sachtopore) mit unterschiedlicher Aggregatgröße und unterschiedlichen Porendurchmessern d_q , bestimmt mit Laserbeugungsspektroskopie (rote Linien) bzw. aus Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung (LNVT, blaue Linien). 145

- 5.1 Berechnete Dämpfungsspektren einer CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit und ohne Grobpartikelanteil (5 μ m, 0.3 Ma.-%), sowie Spektrum des Grobpartikelanteils, und der kontinuierlichen Phase. 151
- 5.2 Berechnete Dämpfungsspektren bis 1 GHz einer CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit und ohne Grobpartikelanteil (5 μ m, 0.3 Ma.-%), sowie Spektrum des Grobpartikelanteils, und der kontinuierlichen Phase. 152
- 5.3 Größenverteilung für eine CMP-Poliersuspension mit nanoskaligen Siliziumdioxid-Partikeln ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%), mit Grobpartikelanteil (5 μ m, 0.3 Ma.-%). Berechnung mit dem Phillips-Twomey-Algorithmus. 152
- 6.1 Experimentelles und numerisch bestimmtes Dämpfungsspektrum einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μ m, 5 Vol.-%). Messdaten übernommen aus [37]. Rechnung mit dem Modell der elastischen Streuung und dem Phasenkopplungsmodell unter Verwendung der Stoffdaten aus Tabelle A.1 und A.3. 157
- 6.2 Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (Potters-Ballotini 5-13 μ m, 5 Vol.-%) bestimmt mit der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bei Auswertung mit dem Phasenkopplungsmodell und dem Modell der elastischen Streuung, im Vergleich mit Laserbeugungsspektroskopieergebnissen. Messdaten übernommen aus [37]. Rechnung: Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung unter Verwendung der Stoffdaten aus Tabelle A.1 und A.3. $\phi_{fit} = 5.5$ Vol.-%. 157
- B.1 Berechnete Größenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-% 2000CP 40-50 μ m in Wasser) für verschiedene Werte des Glättungsparameters γ 192

Tabellenverzeichnis

2.1	Möglichkeiten der Modellierung von Dämpfungseigenschaften unterschiedlicher Partikelstrukturen im Ultraschallfeld mit dem Modell der poroelastischen Streuung. Klassifizierung übernommen von Hinze [28].	23
2.2	Parameter zur Berechnung der Schallausbeutung mit dem Modell der poroelastischen Streuung an kugelförmigen Aggregaten.	29
2.3	Übersicht der Modelle zur Beschreibung der Dämpfung in dispersen Systemen.	43
2.4	Liste benötigter Stoffeigenschaften zur Berechnung der Dämpfung α_{tot} eines Partikelsystems bzw. zur Berechnung von Partikelgrößen aus gemessenen Dämpfungswerten. Die Darstellung berücksichtigt das universelle Phasenkopplungsmodell und das Modell der elastischen Streuung.	44
3.1	Änderung der Eigenschaften von Dämpfungsspektren durch Einflussgrößen für Partikelsysteme mit streuendem Charakter.	54
3.2	Parameter einer LNVT bei Hinrechnung mit vorgegebenen Parametern, und durch Inversion ermittelte Parameter bei Änderung der Konzentrationsvorgabe um -5 %. Berechnung für Glaspartikel in Wasser.	64
3.3	Parameter einer LNVT bei Hinrechnung vorgegebenen Parametern, und durch Inversion ermittelte Parameter bei Änderung der Konzentrationsvorgabe um +5 %. Berechnung für Glaspartikel in Wasser.	65
4.1	Nominelle und gemessene Parameter der verwendeten Titandioxid-Aggregate.	75
4.2	Ergebnisse der Parameterschätzung der Partikelvolumenkonzentration im Modell der elastischen Streuung (Glg. 2.52 und 2.60) für gemessene Dämpfungsspektren in Suspensionen verschiedenerer Materialkombinationen. σ^2 : Varianz der Messung, s^2 : Variationskoeffizient zwischen Messung und Anpassung.	90
4.3	Gemessene Dämpfungswerte sowie Referenzwerte α/f^2 für reine Flüssigkeiten mit Einheiten von $10^{-3} dB/(MHz^2 \cdot cm)$, bei 25 °C. Messwerte wurden bei einer Frequenz von 99 MHz bestimmt und nennen Mittelwerte und Standardabweichung in mind. 3 Wiederholungsmessungen.	91
4.4	Ergebnisse der Partikelgrößenberechnung auf der Basis einer logarithmischer Normalverteilungen ($x_{50,3}$, σ_{ln} , ϕ) unter Verwendung des Streuungsmodell nach Faran für Partikelsuspensionen unterschiedlicher Materialkombinationen und Größenklassen. σ^2 : Varianz der Messung, s^2 : Variationskoeffizient zwischen Messung und Rechnung.	96
4.5	Korrekturfaktoren zur Kompensation der Konzentrationsabhängigkeit (vgl. Gleichung 4.30).	122
4.6	Nominelle Volumenkonzentration ϕ_{nom} und durch Parameterschätzung bestimmte Konzentration mit optimaler Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ϕ_{fit} [116].	134
5.1	Parameter und Ergebnisse zur Abschätzung der Detektierbarkeit von groben Partikeln in einer CMP-Poliersuspension ($x_{50,3} = 70$ nm, $x_{84,3} = 100$ nm, $x_{16,3} = 45$ nm, $\sigma_{ln} = 0.798$, 30 Ma.-%).	151

A.1	Stoffeigenschaften der untersuchten Partikelsysteme (bei 25 °C).	186
A.2	Stoffeigenschaften verwendeter Dispersphasenanteile in Emulsionen bei 25 °C.	187
A.3	Stoffeigenschaften verwendeter homogener Phasen bei 25 °C.	187

Anhänge

A Stoffdaten

A.1 Feststoffe

Tabelle A.1: Stoffeigenschaften der untersuchten Partikelsysteme (bei 25 °C).

Stoff	E [GPa]	ν	ρ [g/cm ³]	c_L [m/s]	c_T [m/s]	K [GPa]	c_p [J/kg/K]	β [1/K·10 ⁻⁴]	τ [W/K/m]	Quelle
Soda-Kalk-Glas (Potters-Ballotini)	68.9	0.2*	2.51	5523	3382	87.3	803 [†]	0.34 [†]	3.5 [†]	[110]
Aluminium	71	0.34	2.7	6362	3132	76	904 [†]	0.69 [†]	138 [†]	[130]
Zinn	41	0.33	7.3	2884.7	1453	52.7				[123]
Polystyrol	3.95	0.34	1.06	2380	1180					[61]
Titandioxid	228	0.27	4.05	8387	4710	245	708.6	0.226	10.1	matweb.com, CeramTec Grade 192 Tan TiO ₂

*[118]

[†][131]

A.2 Flüssigkeiten

Tabelle A.2: Stoffeigenschaften verwendeter Dispersphasenanteile in Emulsionen bei 25 °C.

Stoff	ρ [g/cm ³]*	c_L [m/s]*	K [GPa] [‡]	η [mPas]	c_p [J/kg/K]	β [1/K·10 ⁻⁴]	τ [W/K/m]	Quelle
Silikonöl AK 50	0.9573	992.07	0.9434	48	1.55	9.5	0.15	[132]
Olivenöl	0.909	1450.88	1.918	50*	2.0	7.61	0.167	[11]
Sonnenblumenöl	0.915	1452.25	1.93	61*	2.0	7.51	0.17	[11]

*[116]

†Annahme für Rechnung

‡berechnet (vgl. Glg. 4.36)

Tabelle A.3: Stoffeigenschaften verwendeter homogener Phasen bei 25 °C.

Stoff	ρ [g/cm ³]	c_F [m/s]	K [GPa]	η [mPa·s]	c_p [kJ/kg/K]	β [1/K·10 ⁻⁴]	τ [W/K/m]	Quelle
Wasser	0.997*	1497*	2.21	0.891	4180	2.5	0.6067	[131]
Ethanol	0.79*	1150*	1.09	1.2	2470	8.4	0.16	[131]
NaCl-Lösung (20 Ma.-%)	1.15	1676	3.4 [†]	1.56 [†]				eigene Messung
Xanthan-Wasser- Lösung	0.997	1498	2.23	3.51	4180	2.5	0.6067	[116]

*eigene Messung

†[123]

B Algorithmen und Numerik-Routinen

B.1 Parameterschätzalgorithmus für logarithmische Normalverteilungen

In den folgenden Darstellungen ist der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus zur Bestimmung einer Größenverteilung auf der Basis einer Zielwertsuche zusammengefasst.

Gegeben sei ein Vektor gemessener Dämpfungswerte

$$\boldsymbol{\alpha} = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_u]^T \quad (\text{B.1})$$

Jedem Element dieses Vektors ist eine Frequenz zugeordnet

$$\boldsymbol{f} = [f_1, f_2, \dots, f_u]^T \quad (\text{B.2})$$

Wurde $\boldsymbol{\alpha}$ als Dämpfungsspektrum eines polydispersen Stoffsystems bestimmt, so kann für jedes Element $\alpha(f_j)$ der folgende Zusammenhang angenommen werden:

$$\alpha(f_j) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \alpha(f, x) \cdot q_3(x) dx \quad (\text{B.3})$$

$$\approx \sum_i \alpha(f_j, x_i) \cdot \Delta Q_{3_i}, \quad (\text{B.4})$$

d. h. die Überlagerung der Anteile einzelner Partikelfractionen bei derselben Frequenz. Die Größen ΔQ_{3_i} sind Elemente eines gesuchten Partikelgrößenverteilungsvektors $\boldsymbol{\Delta Q}_3 = [\Delta Q_{3_1}, \Delta Q_{3_2}, \dots, \Delta Q_{3_v}]^T$, dessen Elemente den Partikelgrößen $\boldsymbol{x} = [x_1, x_2, \dots, x_v]^T$ zugeordnet sind. Jedes gemessene Dämpfungsspektrum $\boldsymbol{\alpha}_{meas}$, das als Resultat der Anwesenheit einer unbekanntenen Partikelgrößenverteilung $\Delta Q_3(x_i)$ beruht kann als Schätzung für $\boldsymbol{\alpha}$.

Gesucht ist eine Schätzung der Partikelgrößenverteilung $\Delta Q_3 * (x_i)$, so dass die Zielfunktion S

$$S(\Delta Q_3) = \sum_j e_j^2 = \sum_j \left(\alpha_{meas}(f_j) - \sum_i \alpha(f_j, x_i) \cdot \Delta Q_3 \right)^2 \quad (\text{B.5})$$

minimal wird ($S \rightarrow_{\Delta Q_3 * (x_i)} 0$). Wird festgelegt, dass die Partikelgrößenverteilung einem bestimmten Funktionstyp folgen soll, dann besteht die Schätzung der Partikelgrößenverteilung in der Bestimmung der Parameter des Funktionstyp. Für monomodal verteilte Partikelsysteme wird oft eine logarithmische Normalverteilung gewählt:

$$q_3(x) = \frac{1}{\sigma_{ln} \sqrt{2\pi x}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/x_{50,3})}{\sigma_{ln}} \right)^2} \quad (\text{B.6})$$

In diesem Fall reduziert sich das Minimierungsproblem (Glg. B.5) auf die Bestimmung der Parameter $x_{50,3}$ und σ_{ln} .

Zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung auf der Basis der logarithmischen Normalverteilung wurde in dieser Arbeit der Levenberg-Marquardt-Algorithmus aus dem PDL-Paket ([101, 133]) eingesetzt. Diese Implementation folgt den Ausführungen in [100].

B.2 Phillips-Twomey-Algorithmus mit modifizierter Glättungsmatrix

Der folgende Algorithmus ist eine Umsetzung der in Abschnitt 2.3.2 dargestellten Zusammenhänge.

Require: $\alpha, \mathbf{f}, \mathbf{x}, desired_peaks, c_{P,L}, c_{P,T}, c_F, \rho_P, \rho_F, K_P, K_F$ und η_F

```

1:  $h_{P,L} \leftarrow c_{P,L}/c_F$ 
2:  $h_{P,T} \leftarrow c_{P,T}/c_F$ 
3:  $g \leftarrow \rho_P/\rho_F$ 
4:  $\varepsilon \leftarrow 0.0001$ 
5:  $MSQ \leftarrow 10000$ 
6: repeat
7:    $\mathbf{K} \leftarrow \alpha_{Sca}(\mathbf{f}, \mathbf{x}, c_{F,L}, h_{P,L}, h_{P,T}, g, \phi)$ 
8:    $\mathbf{K} \leftarrow \mathbf{K} + \alpha_{vis}(\mathbf{f}, \mathbf{x}, \phi, K_P, K_F, \rho_P, \rho_F, \eta_F)$ 
9:    $\mathbf{H}_{opt} \leftarrow (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T$ 
10:   $\gamma \leftarrow 0.1$  {  $\gamma$  so wählen, dass Zahl der berechneten Peaks der Vorgabe entspricht: }
11:  repeat
12:     $\gamma \leftarrow \gamma \cdot 2$ 
13:     $\Delta \mathbf{Q}_3 \leftarrow (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H} \mathbf{H}^T)^{-1} \mathbf{K}^T \alpha$ 
14:     $peaks \leftarrow no\ of\ modes(\Delta \mathbf{Q}_3)$  {Ermittle Zahl der Modi}
15:  until ( $no\_peaks \leq desired\_peaks$ ) OR ( $\gamma \geq 10^5$ ) {Alle negativen Werte in  $\Delta \mathbf{Q}_3 = 0$  setzen:}
16:  for all  $\Delta Q_{3_i}$  do
17:    if  $\Delta Q_{3_i} < 0$  then
18:       $\Delta Q_{3_i} = 0$ 
19:    end if
20:  end for
21:   $\alpha_{res} \leftarrow \alpha_{tot}(\mathbf{f}, \mathbf{x}, \Delta \mathbf{Q}_3, c_F, h_{P,L}, h_{P,T}, g, \phi)$ 
22:   $\alpha_{res} \leftarrow \alpha_{res} + \alpha_{vis}(\mathbf{f}, \mathbf{x}, \Delta \mathbf{Q}_3, \phi, K_P, K_F, \rho_P, \rho_F, \eta_F)$ 
23:   $\phi_{prev} \leftarrow \phi$ 
24:   $\phi \leftarrow \phi_{prev} \cdot (max(\alpha)/max(\alpha_{res}))$  {Partikelvolumenkonzentration  $\phi$  neu berechnen}
25:   $MSQ_{old} \leftarrow MSQ$ 
26:   $MSQ \leftarrow \sum_i (\alpha_{res_i} - \alpha_i)^2$ 
27:  until ( $(|\phi_{prev} - \phi| < \varepsilon)$  OR ( $MSQ_{old} \leq MSQ$ )) {Abbruchkriterium}
28:  return  $\Delta \mathbf{Q}_3$ 

```

Im folgenden ist die im Zusammenhang mit dem Phillips-Twomey-Algorithmus verwendete Funktion zur Bestimmung der Anzahl an Maxima eines diskreten (Partikelgrößenverteilungs-)vektors dargestellt. Auch Werte an den Rändern des Vektors werden als lokale Maxima detektiert, sofern sie größer als benachbarte Elemente des Vektors sind.

Require: $\Delta \mathbf{Q}_3$

```

1:  $l \leftarrow \min(\Delta \mathbf{Q}_3)$ 
2:  $mask \leftarrow \Delta \mathbf{Q}_3$ 
3: for all  $mask_i$  do
4:    $mask_i \leftarrow 0$ 
5: end for
6:  $no\_peaks \leftarrow 0$ 
7: for all  $\Delta Q_{3_i}$  do
8:    $t \leftarrow \max(\Delta \mathbf{Q}_3)$ 
9:    $idx \leftarrow index(\text{where } \Delta Q_{3_{index}} = t)$ 
10:  if Index am Rande des Vektors  $\Delta \mathbf{Q}_3$  then

```

```
11:   if  $\max(t) > 0.001$  then
12:      $no_{peaks} \leftarrow no_{peaks} + 1$ 
13:   end if
14:   else {Index nicht am Rand des Vektors}
15:     if NOT( $mask_{idx+1} = 1$  OR  $mask_{idx-1} = 1$ ) then
16:        $no_{peaks} \leftarrow no_{peaks} + 1$ 
17:     end if
18:   end if
19:    $\Delta Q_{3_{idx}} \leftarrow l$ 
20:    $mask_{idx} \leftarrow 1$ 
21: end for
22: return  $no_{peaks}$ 
```

Abbildungen B.1 demonstrieren das Ergebnis der Rechnung mit dem vorliegenden Algorithmus für ein gemessenes Dämpfungsspektrum (Glas Potters-Ballotini 2000CP 40-50 μm , 1 Vol.-% in Wasser) bei Variation des Glättungsparameters γ . Die Ergebnisse zeigen, dass relativ hohe Werte eingestellt werden müssen, bis eine geglättete Größenverteilung mit vorgegebener Zahl der Modi (hier 1) erreicht wird.

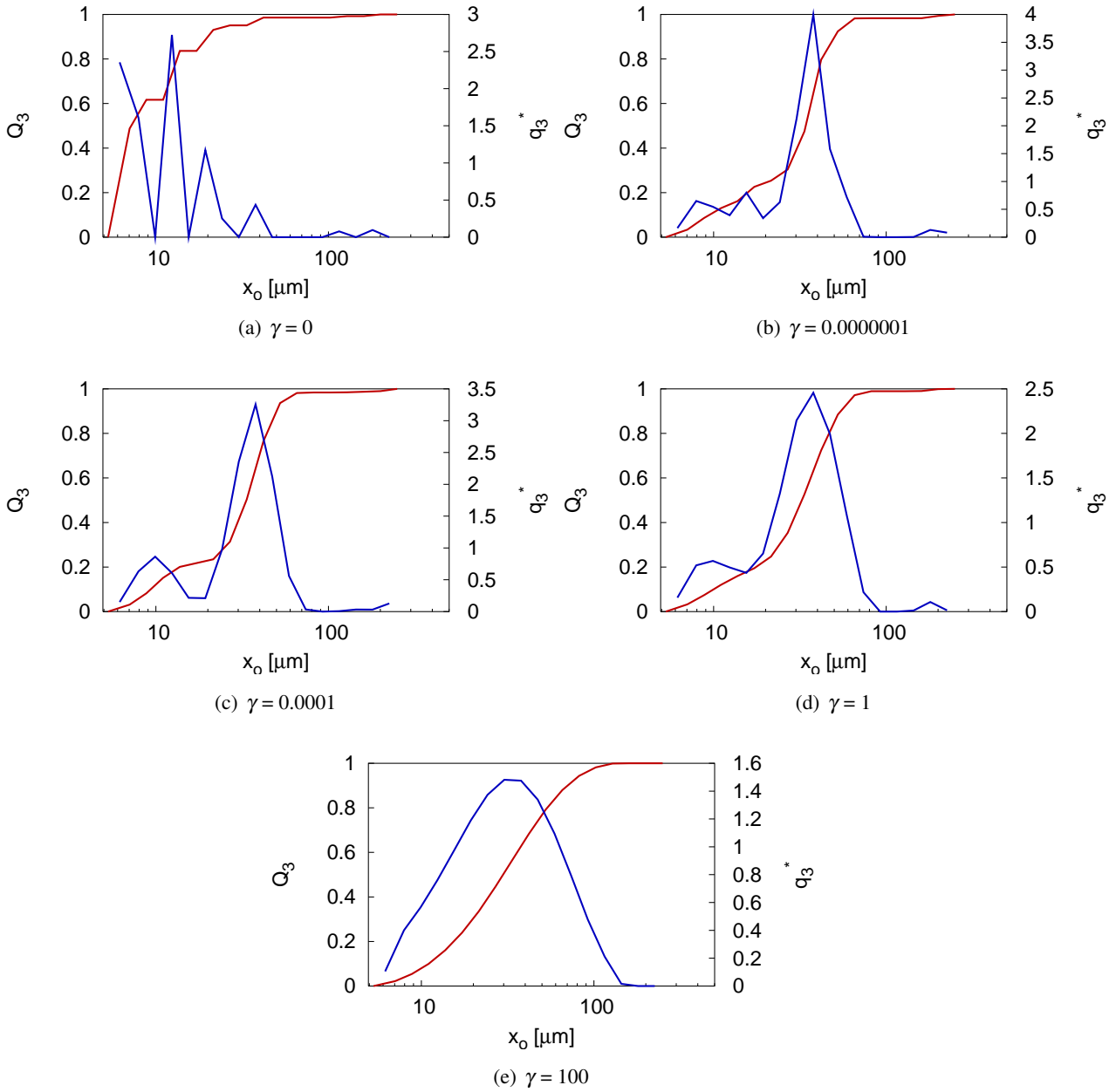


Abbildung B.1: Berechnete Größenverteilung einer Glas-Wasser-Suspension (1 Vol.-% 2000CP 40-50 μm in Wasser) für verschiedene Werte des Glättungsparameters γ .

C Implementation

Die verwendeten Algorithmen wurden als interpretierte Skripte mithilfe der Sprache Perl unter Verwendung der PDL-Module implementiert. Perl bietet die folgenden Vorteile für diese Arbeit:

1. Variable Skriptsprache mit vielen Erweiterungen (www.perl.org)
2. Numerik-Paket für die erforderlichen Matrix- und Vektoroperationen (Perl Data Language - PDL [133]) existiert
3. Bibliothek zur Erstellung grafischer Benutzeroberflächen (wxWidgets - wxPerl [134])
4. Skripte können als *standalone*-Programme kompiliert werden (Perl packager - PP [135])
5. Perl und seine Erweiterungen (PDL, wxPerl, PP) sind unter der GNU Public License (GPL) sowohl fertig kompiliert als auch als Quellcode verfügbar und können mit dieser Lizenzform weitergegeben bzw. vertrieben werden. Diese Lizenzform erlaubt die einfache Adaption und Weiterentwicklung resultierender Softwarepakete.

Zur numerischen Lösung dieses Minimierungsproblems wird eine im Paket PDL vordefinierte Routine des Levenberg-Marquardt-Algorithmus eingesetzt. Die Implementation dieses Algorithmus benötigt die Angabe einer Funktion der Zielgröße (in diesem Fall die Dämpfung als Funktion der Partikelgröße), sowie die (numerische) Berechnung der Ableitung nach der Zielgröße der Funktion. Beides wird in einer Funktion zur Verfügung gestellt.

Berechnung der Dämpfung Jede Funktion zur Berechnung der Dämpfungswerte baut auf dem Perl-Modul PDL auf. Das PDL-Modul definiert die Funktionalität zur Behandlung von Matrizen unter Verwendung einer einfachen Syntax. Eine Variablendeklaration in PDL der Form

```
my $alpha_sca_pdl;
```

definiert immer eine Matrix, mit (theoretisch) beliebiger Zahl an Dimensionen und Längen dieser Dimensionen. Wie in anderen Programmiersprachen können Funktionen definiert werden, denen Variablen bzw. Referenzen auf Variablen (Pointer) als Parameter übergeben werden. Mit PDL ist jeder Parameter prinzipiell eine Matrix. Alle Operatoren sind auf die Behandlung von Vektoren bzw. Matrizen ausgelegt. Zur Berechnung der Dämpfungskoeffizienten auf der Basis der verschiedenen Modelle wurden Funktionen definiert, denen die Parameter als Vektoren übergeben werden, und die Ergebnisse in Vektorform liefern. Konkret muss allen Funktionen meist ein Partikelgrößenvektor $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_k]$ und ein zugehöriger Größenverteilungsvektor $\Delta Q_3 = [\Delta Q_{31}, \Delta Q_{32}, \dots, \Delta Q_{3k}] = dQ_3$ sowie ein Frequenzvektor $\mathbf{f} = [f_1, f_2, \dots, f_i]$ beliebiger Längen (k, i) übergeben werden. Außerdem müssen die zur Berechnung der Dämpfungskoeffizienten notwendigen Stoffparameter in ihren SI-Grundeinheiten sowie die Partikelvolumenkonzentration (0...1) als Funktionsparameter angegeben werden. Die Berechnung liefert einen der Länge k des Frequenzvektors \mathbf{f} entsprechenden Dämpfungsvektor $\boldsymbol{\alpha} = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i]$ in der Einheit Np/m/MHz. Ein Funktionsaufruf zur Berechnung der Dämpfungskoeffizienten aufgrund elastischer Streuung hat z. B. die folgende Syntax:

```
$alpha_sca_pdl=alpha_ges_Faran($f, $alpha_abs_F, $alpha_abs_PL, $alpha_abs_PT,
                                $xo, $dQ3, $c_F, $h_L, $h_T, $g, $phi);
```

Im Folgenden werden die Berechnungen der Dämpfung mit den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Modellen dargestellt.

C.1 Modell der elastischen Streuung

Die Funktionen zur Berechnung der Dämpfungskoeffizienten α beruhen im Kern auf der Berechnung der Streukoeffizienten A_n , welche die Stoffeigenschaften der beteiligten Phasen und die Wellenzahlen ka , ka_L und ka_T verwenden (vgl. Gleichungen in Abschnitt 2.2.2.2). In den Berechnungen wurden mindestens $n = 40$ Koeffizienten zur Berechnung benötigt, damit die resultierende Summierung der Koeffizienten numerisch exakt ist (d. h., bei höherer Koeffizientenzahl ergab sich keine Änderung der Summe größer als die numerischen Genauigkeit des verwendeten Softwarepakets PDL [133]).

Um die Geschwindigkeit der Berechnung zu erhöhen und die Matrix-Fähigkeit von PDL auszunutzen, werden die Streukoeffizienten gleichzeitig für alle k Elemente des Partikelgrößenvektors sowie alle i Elemente des Frequenzvektors durchgeführt, d. h. es werden in einem Schritt Streukoeffizienten \mathbf{A} für eine Matrix mit drei Dimensionen und $k \times i \times n$ Elementen berechnet.

Prinzipiell lässt das Modell der elastischen Streuung komplexe Werte der Wellenzahlen

$$ka = \left(\frac{2\pi f}{c_F} + i \cdot \alpha_F \right) \frac{x}{2}, \quad (\text{C.1})$$

sowie

$$k_L a = \left(\frac{2\pi f}{c_{PL}} + i \cdot \alpha_L \right) \frac{x}{2} \quad (\text{C.2})$$

und

$$k_T a = \left(\frac{2\pi f}{c_{PT}} + i \cdot \alpha_T \right) \frac{x}{2} \quad (\text{C.3})$$

zu, um den absorptiven Teil der Wellenausbreitung in den homogenen Medien zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird in den Berechnungen neben den erwähnten Dimensionen eine Dimension für Real- und Imaginärteil der Wellenzahlen bzw. für den Streukoeffizienten zugelassen, d. h. es werden insgesamt die Elemente der Streukoeffizienten $2k \times i \times n$ Elemente $Re(A_{k,i,n})$ und $Im(A_{k,i,n})$ berechnet. Die verwendete Funktion zur Berechnung des Streukoeffizienten besitzt in PDL die folgende Syntax:

```
sub A_n {
  my ($ka, $ka_PL, $ka_PT, $n, $n_PL, $n_PT, $n_max, $g) =@_;
  my $tan_eta_n = tan_eta_n($ka, $ka_PL, $ka_PT, $n, $n_PL, $n_PT, $n_max, $g)
  ;
  my $An = - $tan_eta_n * i / (1+ $tan_eta_n * i);
  return $An;
  # return value has the following dimensions and associated lengths
  # 0 : real + imaginary part
  # 1 : particle size
  # 2 : frequency
  # 3 : number of coefficients to be used in calculations (n, to be summed) }

# Calculation of the "complex phase shift" (Hay & Mercer)
# Notation adapted from Feuillade
# (translation:
```



```

# Feuillade Hay & Mercer meaning
# ka x wave number of fluid
# ka_PL x' compressional wave number of particle
# ka_PT s' shear wave number of particle)
sub tan_eta_n {
  my ($ka, $ka_PL, $ka_PT, $n, $n_PL, $n_PT, $n_max, $g) =@_;
  # Calculate n series
  my $n_ser = sequence($n_max);
  $n_ser = $n_ser->dummy(0,$ka->getdim(2)); # frequency
  $n_ser = $n_ser->dummy(0,$ka->getdim(1)); # particle size
  # dimensions: 0: particle size, 1: frequency, 2: n
  # Calculate Bessel and Neumann function series terms
  # as well as their first order derivatives
  my $j = j_n($ka,$n_max,$n);
  my $y = y_n($ka,$n_max,$n);
  my $j_prime = j_prime_n($ka,$n_max,$n,$j);
  my $y_prime = y_prime_n($ka,$n_max,$n,$y);
  # Calculation of tan_delta_n
  my $tan_delta_n = -$j / $y;
  # Calculation of tan_alpha_n
  my $tan_alpha_n = -$ka * $j_prime / $j;
  # Calculation of tan_beta_n
  my $tan_beta_n = -$ka * $y_prime / $y;
  # Calculation of material properties coefficient Phi_n:
  # tan_alpha_n_PL
  # Bessel function with particle compressional wave number as argument
  my $j_PL = j_n($ka_PL,$n_max,$n_PL);
  my $j_prime_PL = j_prime_n($ka_PL,$n_max,$n_PL,$j_PL);
  my $tan_alpha_n_PL = - $ka_PL * $j_prime_PL / $j_PL;
  #pdims($tan_alpha_n_PL, "tan_alpha_n_PL");
  # tan_alpha_n_PT
  # Bessel function with particle shear wave number as argument
  my $j_PT = j_n($ka_PT,$n_max,$n_PT);
  my $j_prime_PT = j_prime_n($ka_PT,$n_max,$n_PT,$j_PT);
  my $tan_alpha_n_PT = - $ka_PT * $j_prime_PT / $j_PT;
  # Phi_n
  # putting it all together....
  my $Phi_n = ($ka_PT**2) / 2 / $g * (
    ($tan_alpha_n_PL / ($tan_alpha_n_PL + 1) -
      (($n_ser**2) + $n_ser) / ($n_ser**2 + $n_ser - 1 - ($ka_PT**2) / 2 +
        $tan_alpha_n_PT)) /
    ( (($n_ser**2) + $n_ser - ($ka_PT**2) / 2 + 2 * $tan_alpha_n_PL) / (
      $tan_alpha_n_PL + 1)
      - ( (($n_ser**2) + $n_ser) * ($tan_alpha_n_PT + 1) ) /
        (($n_ser**2) + $n_ser - 1 - ($ka_PT**2) / 2 + $tan_alpha_n_PT) )
    );
  # eta_n
  my $taneta_n = $tan_delta_n * ($tan_alpha_n + $Phi_n) / ($tan_beta_n +
    $Phi_n);
  # mark the Inf values stemming from divisions by 0 as bad -> 0
  $taneta_n->inplace->badmask(0);
  return $taneta_n;
  # return value has the following dimensions and associated lengths

```

```

# 0 : real + imaginary part
# 1 : particle size
# 2 : frequency
# 3 : number of coefficients to be used in calculations (n, to be summed)
}

# main function of the script
# returns the attenuation in Np/m/MHz, based upon Parameters
# f : Frequency, in MHz
# $alpha_abs_F, $alpha_abs_PL, $alpha_abs_PT :
# absorptive part of the wave numbers
# for fluid (F), compressional (PL) and shear (PT) wave of the particle
# xm : Particle diameters, in m
# dQ3: size distribution vector (same length as xm required),
# sum over elements must be 1
# c : speed of sound in the fluid in m/s
# h_L : c_PL/c (sound speed of compressional wave in particle,
# normalized with sound speed in fluid), without units
# h_T : c_PT/c (sound speed of particle shear wave,
# normalized with sound speed in fluid), without units
# g : ratio of densities (rho_P/rho_F), without units
# phi: particle volume concentration (0...1)
sub alpha_ges_Faran {
  my ($f, $alpha_abs_F, $alpha_abs_PL, $alpha_abs_PT, $xm, $dQ3, $c, $h_L,
    $h_T, $g, $phi)=@_;
  # Calculate the wave numbers
  my $pi = 2*asin(1);
  # fluid
  my $ka=outer($xm,$f)*1e6/$c*$pi
    - i*outer($xm,$alpha_abs_F)/2;
  my $c_PL=$h_L*$c;
  # particle (compressional/longitudinal) wave
  my $ka_PL=outer($xm,$f)*1e6/$c_PL*$pi
    - i*outer($xm,$alpha_abs_PL)/2;
  my $c_PT=$h_T*$c;
  # particle (shear/transversal) wave
  my $ka_PT=outer($xm,$f)*1e6/$c_PT*$pi
    - i*outer($xm,$alpha_abs_PT)/2;
  #Calculate required length of Bessel function series
  my $n_b1 = n_B($ka);
  my $n_max = max($n_b1);
  my $n_b2 = n_B($ka_PL);
  my $n_max2 = max($n_b2);
  if ($n_max2 > $n_max) { $n_max = $n_max2;}
  my $n_b3 = n_B($ka_PT);
  my $n_max3 = max($n_b3);
  if ($n_max3 > $n_max) { $n_max = $n_max3;}
  # Calculate A_n (Kräuter (Diss), Hay & Mercer (1975) )
  my $An = A_n($ka, $ka_PL, $ka_PT, $n_b1, $n_b2, $n_b3, $n_max, $g);
  # Create Sum
  # 2*n+1
  my $n=sequence($n_max);
  $n = 2*$n+1;

```

```

$N = $N->dummy(0,$ka->getdim(2));
$N = $N->dummy(0,$ka->getdim(1));
# (2n+1)*re(R_n)
my $Rn2 = re($An)*$N;
my $maxdim=$N_max-1;
$Rn2 = $Rn2->slice(":",:,0:$maxdim");
# Sum the above
my $sum=dsumover($Rn2->xchg(2,0));
# make sure the dimensions are in the right order
$sum = $sum->xchg(0,1);
# create alpha
my $alpha = 3*$phi*$sum/(re($ka)**2);
# multiply with particle size distribution
my $weighted = -inner($alpha/$xm,$dQ3);
# Divide by Frequency
my $alpha_div_f = $weighted/ $f;
# Result is in Np/m/MHz
return $alpha_div_f;
# return value has the following dimensions and associated lengths
# 0 : frequency
}

```

Der Funktion A_n werden die Vektoren der Wellenzahlen $\$ka$, $\$ka_{PL}$, $\$ka_{PT}$, die Zahl der zu berechnenden Elemente für jede Wellenzahl sowie das Dichteverhältnis $\$g = \rho_P/\rho_F$ übergeben.

C.2 Modell der Streuung an porösen Partikeln

Die explizite Lösung des Gleichungssystems ist in Abschnitt 2.2.4.3 angegeben (Gleichung 2.147 ff.).

Für eine numerische Ermittlung der Terme werden außer den Stoff- und Systemeigenschaften die Funktionen der sphärischen Bessel- und Hankel-Funktionen (j und h) der Ordnung n und $n+1$ benötigt. Außerdem müssen die entsprechenden Funktionen komplexe Argumente berücksichtigen, da die Wellenzahlen k_{PF} und insbesondere k_{PS} signifikante Imaginärteile besitzen. Für die Berechnung mit PDL wird auf die Bessel-Funktionen ZBESJ (<http://www.netlib.org/slatec/src/zbesj.f>) und ZBESH (<http://www.netlib.org/slatec/src/zbesh.f>) der SLATEC-Bibliothek (www.netlib.org) zurückgegriffen. Exakte Berechnungen mit MathCad können z. B. mit der Mathematik-Bibliothek von Giuseppe Borzi (<http://www.webalice.it/gborzi1/>) vorgenommen werden, die (bezüglich der Bessel-Funktionen) ebenfalls auf einer Implementation der SLATEC-Bibliothek beruht. Eine Reihenentwicklung der sphärischen Bessel- und Hankel-Funktion, die den Punkten 10.1.11 und 10.1.12 in [87] folgt, wurde verworfen, da diese Lösung für die hier verwendeten große Wellenzahlen und komplexe Argumente numerisch instabil ist.

Der entwickelte Code zur numerischen Berechnung der Lösung für poröse Partikel wurde überprüft, indem Form-Funktionen des rückwärts gestreuten Schalls $F_\infty(ka, \pi)$ mit publizierten Funktionen ([84], Abbildungen 2 bis 4, „Poroelastic spheres“) verglichen wurden. Die Übereinstimmung der Funktionen ist gut, nur bei höheren Wellenzahlen traten geringfügige Abweichungen auf, die auf Rundungsfehler, unterschiedliche Implementierungen der Funktionsberechnung für Bessel-Funktionen und auf eine unterschiedlichen Implementation des Gleichungssystems und der Summenbildung zurückzuführen sind. Der in dieser Arbeit verwendete Code produzierte im hohen Wellenzahlbereich stärkere Oszillationen der Form-Funktion.

```

sub A_n {

```

```

my ($c_F, $alpha_F, $a, $f, $rho_F, $rho_P, $K_P, $K_F, $K_0, $mu, $eta,
    $phi_0, $S_V
    , $ka, $ka_PF, $ka_PS, $ka_T
    )=@_;
my $b_n=b_n($c_F, $alpha_F, $a, $f, $rho_F, $rho_P, $K_P, $K_F, $K_0, $mu,
    $eta,
    $phi_0, $S_V
    , $ka, $ka_PF, $ka_PS, $ka_T
    );
my $n_max=$b_n->getdim(3);
my $n=sequence($n_max);
$n = $n->dummy(0, $f->getdim(0));
$n = $n->dummy(0, $a->getdim(0));
my $A_n = $b_n*($n+1)/(2*$n+1);
return $A_n;
}

sub b_n {
my ($c_F, $alpha_F, $a, $f, $rho_F, $rho_P, $K_P, $K_F, $K_0, $mu, $eta,
    $phi_0, $S_V
    , $ka, $ka_PF, $ka_PS, $ka_T
    )=@_;
my $n_max=40;
my $omega=(2*$pi*$f*1e6); #(f in MHz)->transpose
$omega=$omega->dummy(0, $a->getdim(0)); #x
$omega=r2C($omega); #->dummy(2, $n_max-1)
my $xm=2*$a;
my $k=$ka/$a;
my $k_PF=$ka_PF/$a;

my $k_PS=$ka_PS/$a;
my $k_T=$ka_T/$a;

# alpha_infty: Structural parameter - related to tortuosity
# from Biot-Theory: Berryman; Ogushwitz 1985
# is equal to a_prime in Biot-Theory
my $alpha_infty = 1-0.5*(1-1/$phi_0);
# does not have units.

# kappa_s : permeability of the porous material, at the interface (0 ...
infinity in m/s/Pa)
# (0: completely sealed interface)
# (infty: fully open interface)
# from Carman-Kozeny-equation (Stiess 2)
my $kappa_s = 1/4* $phi_0**3/(1-$phi_0)**2* (1/$S_V)**2* (1/$eta)/ average(
    $xm);
#$kappa_s=3.5e-7;
# Hasheminejad: pair of spheres(guess)
#$kappa_s=2e-7;
# Hasheminejad: sphere near boundary(guess)
#$kappa_s=2e+12;
#$kappa_s=3.5e-12;
printf "kappa_s $kappa_s \n";
}

```

```

# Permeability: from Carman-Kozeny
# kappa : absolute permeability of the porous medium (m^2)
my $kappa = Phi($phi_0,$S_V);

my $Lambda = sqrt(8*$alpha_infty*$kappa/$phi_0);
my $F_omega = (1-i)*(4*$alpha_infty**2*$kappa**2*$rho_F*$omega)/
              ($eta*$Lambda**2*$phi_0**2)**(0.5);
my $b = $phi_0**2 * $eta / $kappa *$F_omega;
my $K_Frame=($phi_0*(1/$K_P-1/$K_F)+1/$K_P-1/$K_0) /
             ($phi_0/$K_0*(1/$K_P-1/$K_F)+1/$K_P*(1/$K_P-1/$K_0));
my $lambda_F = $K_Frame - 2*$mu/3;
my $beta = 1 - $K_0/$K_P;
my $M = 1/((beta-$phi_0)/$K_P+$phi_0/$K_F); # effective bulk modulus
my $lambda = $lambda_F + $phi_0*$M*($phi_0-2*$beta);

my $rho = (1-$phi_0)*$rho_P+$phi_0*$rho_F;

my $rho_11 = $rho+$phi_0*$rho_F*($alpha_infty-2);
my $rho_12 = $phi_0*$rho_F*(1-$alpha_infty);
my $rho_22 = $alpha_infty*$phi_0*$rho_F;
my $Q = $phi_0*$M*(beta-$phi_0);
my $R = $phi_0**2*$M;

my $AA = ($lambda+2*$mu)*$R-$Q**2;
my $BB = $omega**2*($rho_11*$R+$rho_22*($lambda+2*$mu)-2*$rho_12*$Q)
        +i*$omega*$b*($lambda+2*$mu+2*$Q+$R);
my $CC = $omega**2*($omega**2*($rho_11*$rho_22-$rho_12**2)+i*$omega*$rho*$b)
        ;

my $mu_F = ($omega**2 * ( $rho_11*$R-$rho_12*$Q)
            - $k_PF**2 * (($lambda+2*$mu)*$R-$Q**2)
            + i*$omega*$b*($Q+$R)) /
            ($omega**2*($rho_22*$Q-$rho_12*$R)+i*$omega*$b*($Q+$R));
my $mu_S = ($omega**2 * ( $rho_11*$R-$rho_12*$Q)
            - $k_PS**2 * (($lambda+2*$mu)*$R-$Q**2)
            + i*$omega*$b*($Q+$R)) /
            ($omega**2*($rho_22*$Q-$rho_12*$R)+i*$omega*$b*($Q+$R));

my $a_F = - $lambda_F+$phi_0*$beta*$M*(1-$mu_F);
my $a_S = - $lambda_F+$phi_0*$beta*$M*(1-$mu_S);
my $b_F = $beta + $phi_0*($mu_F-1);
my $b_S = $beta + $phi_0*($mu_S-1);

my $alpha_0 = - ($omega**2 * $rho_12 - i * $omega * $b) /
              ($omega**2 * $rho_22 + i * $omega * $b);

my $n=sequence($n_max);
$n = $n->dummy(0,$f->getdim(0)); #f
$n = $n->dummy(0,$xm->getdim(0)); #x

my $j_F_n=j_n($ka_PF,$n_max,$n);
my $j_F_nplus1=$j_F_n->xchg(0,3)->rotate(-1)->slice("0:" . ($n_max-2))->xchg
(0,3);

```

```

# 0 : real + imaginary part
# 1 : particle size
# 2 : frequency
# 3 : number of coefficients to be used in calculations ( n to be summed)
$j_F_n=$j_F_n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
my $j_S_n=j_n($ka_PS,$n_max,$n);
my $j_S_nplus1=$j_S_n->xchg(0,3)->rotate(-1)->slice("0:".($n_max-2))->xchg
(0,3);
$j_S_n=$j_S_n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
my $j_T_n=j_n($ka_T,$n_max,$n);
my $j_T_nplus1=$j_T_n->xchg(0,3)->rotate(-1)->slice("0:".($n_max-2))->xchg
(0,3);
$j_T_n=$j_T_n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);

my $j_n=j_n($ka,$n_max,$n);
my $j_nplus1=$j_n->xchg(0,3)->rotate(-1)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
$j_n=$j_n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
my $h_n=h_n($ka,$n_max);
my $h_nplus1=$h_n->xchg(0,3)->rotate(-1)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
$h_n=$h_n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
$n = r2C($n);
$n = $n->xchg(0,3)->slice("0:".($n_max-2))->xchg(0,3);
pdims($n,"n");

my $gamma_n = (2*sequence($n_max-1)+1) / (sequence($n_max-1)+1);#*i*(
sequence($n_max-1));
$gamma_n = $gamma_n->dummy(0,$f->getdim(0)); #f
$gamma_n = r2C($gamma_n->dummy(0,$xm->getdim(0))); #x
my $const=1;
my $A=2*$mu/$a**2 * (($n**2 - $n-$k_PF**2*$a**2
+($a**2*$a_F*$k_PF**2)/(2*$mu))*$j_F_n
+2*$k_PF*$a*$j_F_nplus1)/$const;
$A->inplace->badmask(0);
my $B=2*$mu/$a**2 * (($n**2 - $n-$k_PS**2*$a**2
+($a**2*$a_S*$k_PS**2)/(2*$mu))*$j_S_n
+2*$k_PS*$a*$j_S_nplus1)/$const;
$B->inplace->badmask(0);
my $C=2*$mu/$a**2 * $n*($n+1)*(($n-1)*$j_T_n
-$a*$k_T*$j_T_nplus1)/$const;
$C->inplace->badmask(0);
my $D=i*$omega*$rho_F*$h_n/$const;
$D->inplace->badmask(0);
my $S=-$gamma_n*i*$omega*$rho_F*$j_n/$const;
$S->inplace->badmask(0);
my $F=((1-$n)*$j_F_n+$a*$k_PF*$j_F_nplus1)/$const;
$F->inplace->badmask(0);
my $G=((1-$n)*$j_S_n+$a*$k_PS*$j_S_nplus1)/$const;
$G->inplace->badmask(0);
my $H=((1-$n**2+($k_T**2*$a**2)/2)*$j_T_n-$a*$k_T*$j_T_nplus1)/$const;
$H->inplace->badmask(0);
my $T=i*$omega/$a* (($phi_0*(1-$mu_F)-1)*($n*$j_F_n-$a*$k_PF*$j_F_nplus1))/
$const;
$T->inplace->badmask(0);

```

```

my $J=i*$omega/$a*(($phi_0*(1-$mu_S)-1)*($n*$j_S_n-$a*$k_PS*$j_S_nplus1))/
    $const;
$J->inplace->badmask(0);
my $K=i*$omega/$a*($n*($n+1)*($phi_0*(1-$alpha_0)-1)*$j_T_n)/$const;
$K->inplace->badmask(0);
my $L=1/$a*($ka*$h_nplus1-$h_n)/$const;
$L->inplace->badmask(0);
my $MM=-$gamma_n/$a*($ka*$j_nplus1-$j_n)/$const;
$MM->inplace->badmask(0);
my $N=(i*$omega*$phi_0/$a*($mu_F-1)*($n*$j_F_n-$a*$k_PF*$j_F_nplus1)
    +$kappa_s*$M*$b_F*$k_PF**2*$j_F_n)/$const;
$N->inplace->badmask(0);
my $O=(i*$omega*$phi_0/$a*($mu_S-1)*($n*$j_S_n-$a*$k_PS*$j_S_nplus1)
    +$kappa_s*$M*$b_S*$k_PS**2*$j_S_n)/$const;
$O->inplace->badmask(0);
my $P=(i*$omega*$phi_0/$a*($alpha_0-1)*$n*($n+1)*$j_T_n)/$const;
$P->inplace->badmask(0);
my $QQ=-$kappa_s*i*$omega*$rho_F*$h_n/$const;
$QQ->inplace->badmask(0);
my $RR=$gamma_n*i*$omega*$rho_F*$kappa_s*$j_n/$const;
$RR->inplace->badmask(0);
my $b_n=( $A*$H*$MM*$O - $A*$G*$MM*$P - $A*$H*$J*$RR + $A*$G*$K*$RR
    + $H*$J*$N*$S - $G*$K*$N*$S + $F*$K*$O*$S - $F*$J*$P*$S - $H*$O*$S*$T
    + $G*$P*$S*$T
    + $C * ( $G*$MM*$N - $F*$MM*$O + $F*$J*$RR - $G*$RR*$T)
    + $B * (-$H*$MM*$N + $F*$MM*$P - $F*$K*$RR + $H*$RR*$T) ) /
( -$B*$H*$L*$N + $A*$H*$L*$O + $B*$F*$L*$P - $A*$G*$L*$P
    -$A*$H*$J*$QQ - $B*$F*$K*$QQ + $A*$G*$K*$QQ + $B*$H*$QQ*$T
    + $D * ($H*$J*$N - $G*$K*$N + $F*$K*$O - $F*$J*$P - $H*$O*$T + $G*$P*$T)
    + $C * ($G*$L*$N - $F*$L*$O + $F*$J*$QQ - $G*$QQ*$T));
return $b_n;
}

# main function of the script
# returns the attenuation in Np/m, based upon Parameters
# f : Frequency, in MHz
# a : Particle radius vector, in m
# dQ3: size distribution vector (same length as a required),
# sum over elements must be 1
# c_F: speed of sound in the fluid in m/s
# rho_F: density of the fluid kg/m^3
# rho_P: density of the primary particle material kg/m^3
# K_F : bulk modulus of the fluid (Pa)
# K_P : bulk modulus of the primary particles in the porous material (Pa)
# K_0 : bulk modulus of the frame (open system without fluid), (Pa)
# mu : shear modulus of the frame (bare skeletal frame), (Pa)
# eta : fluid viscosity (Pa s)
# phi_0 : pore volume fraction (epsilon) (0...1)
# phi: particle volume concentration (0...1)
# $S_V : volume-specific surface area (inside particle) 1/m
# deprecated:
# c_PF: speed of sound in the particle, fast compressional wave, in m/s

```

```

# c_PS: speed of sound in the particle, slow compressional wave, in m/s
# c_T : speed of sound in the particle, shear wave, in m/s

sub alpha_ges_Hasheminejad {
  my ($c_F, $alpha_F, $a, $dQ3, $f, $rho_F, $rho_P, $K_P, $K_F, $K_0, $mu,
    $eta,
    $phi, $phi_0, $S_V
    , $ka, $ka_PF, $ka_PS, $ka_T
    )=@_;
  my $xm=2*$a;
  # Calculate the wave numbers
  my $pi = 2*asin(1);
  # Calculate A_n (Hasheminejad 2004)
  my $An = A_n($c_F, $alpha_F, $a, $f, $rho_F, $rho_P, $K_P, $K_F, $K_0, $mu,
    $eta,
    $phi_0, $S_V
    , $ka, $ka_PF, $ka_PS, $ka_T
    );
  $An->inplace->badmask(0); #replace the NaN values with zeros
  # Create Sum
  # 2*n+1
  my $n_max=$An->getdim(3);
  my $n=sequence($n_max);
  $n = 2*$n+1;
  $n = $n->dummy(0,$f->getdim(0));
  $n = $n->dummy(0,$a->getdim(0));
  # (2n+1)*re(R_n)
  my $Rn2 = re($An)*$n;
  my $maxdim=$n_max-1;
  # Sum the above
  my $sum=dsumover($Rn2->xchg(2,0));
  # make sure the dimensions are in the right order
  $sum = $sum->xchg(0,1);
  # 0 : particle size
  # 1 : frequency
  # create alpha
  my $alpha = 3*$phi*$sum/(re($ka)**2);
  # multiply with particle size distribution
  my $weighted = -inner($alpha/$xm,$dQ3);
  # Divide by Frequency
  my $alpha_div_f = $weighted/$f;
  # Result is in Np/m/MHz
  return $alpha_div_f;
  # return value has the following dimensions and associated lengths
  # 0 : frequency
}

```