

Erfassung und Auswertung von Ultraschallechosignalen zur Charakterisierung konzentrierter disperser Stoffsysteme

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

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Robert Weser

geboren am 18.09.1981

in Dresden

Dresden 2014

Tag der Einreichung: 14.04.2014

Tag der Verteidigung: 01.12.2014

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Odenbach

Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. R. Lange

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für Mechanische Verfahrenstechnik am Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Dresden. In dieser Zeit konnte ich eine Reihe interessanter Projekte auf dem Gebiet der anwendungsorientierten Partikelmessstechnik bearbeiten. Der Schwerpunkt meiner Arbeiten lag dabei auf der akustischen Charakterisierung disperser Stoffsysteme. Die Entwicklung einer neuen Ultraschallmessmethode sowie die Untersuchungen zu deren Anwendbarkeit im Rahmen der Partikelmessung bildeten die Grundlage für die vorliegende Arbeit.

Bei Herrn Professor Odenbach bedanke ich mich für die Bereitschaft, das Erstgutachten zu übernehmen, sowie für die fachlichen Hinweise bei der Anfertigung der Arbeit. Herrn Professor Ripperger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Wöckel und Frau Dr. Steinmann vom ifak e.V. Magdeburg danke ich für die gute Zusammenarbeit innerhalb des gemeinsamen Projekts.

Den Kollegen der Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik gilt mein Dank für das angenehme Arbeitsklima. Zudem haben mir die Anregungen und Kritiken bei der Anfertigung der Arbeit sehr geholfen. Dank gilt vor allem Herrn Prof. Stintz für die Akquise von Forschungsprojekten, die die Fertigstellung der Arbeit ermöglichten. Besonders Herrn Dr. Wessely danke ich für die Unterstützung und vor allem für die konstruktive Begleitung bei der Konzeption und Durchführung der Forschungs- und Entwicklungsprojekte. Bei Herrn Dr. Babick bedanke ich mich für die fachliche Diskussion und die kritischen Anmerkungen. Frau Hansel danke ich für die Geduld und die tatkräftige Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank richtet sich nicht zuletzt an meine Familie - insbesondere an meine Eltern, meine Schwester und meine Freundin. Ihr Fürsprechen und Ihre Unterstützung waren für mich sehr wertvoll und leisteten einen wichtigen Beitrag zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Symbolverzeichnis	vii
1 Einführung	1
1.1 Disperse Stoffsysteme	1
1.2 In-situ-Charakterisierung konzentrierter Dispersionen	2
1.3 Ziel der Arbeit	5
1.4 Vorgehen	6
2 Charakterisierung disperser Systeme mittels Ultraschall - Stand der Technik	7
2.1 Grundlagen der Schallausbreitung	7
2.2 Schallausbreitung in Dispersionen	9
2.2.1 Streuansatz	10
2.2.1.1 ECAH-Modell	13
2.2.1.2 Streumodell nach Faran/Anderson	15
2.2.1.3 Einfluss der Partikelkonzentration	19
2.2.2 Phasenkopplungsmodell	23
2.3 Messverfahren zur Bestimmung akustischer Kenngrößen	24
2.3.1 Schallgeschwindigkeit	24
2.3.2 Schalldämpfung	26
2.3.3 Schallstreuung	27
2.4 Bestimmung von Partikelmerkmalen auf Basis akustischer Messgrößen	33
2.4.1 Auswertung von Ultraschalldämpfungsspektren zur Partikelgrößenbestimmung	33
2.4.1.1 Minimierung einer Zielfunktion	34
2.4.1.2 Inversion der Kernmatrix	35
2.4.1.3 Parallele Auswertung der Schallgeschwindigkeit	36
2.4.2 Auswertung von Streusignalen zur Partikelcharakterisierung	37
2.5 Zusammenfassung	38

3	Theoretische Untersuchungen zum Ultraschallrückstreuverhalten konzentrierter Dispersionen	41
3.1	Modellierung	42
3.1.1	Ziel	42
3.1.2	Streuung des Einzelpartikels	42
3.1.3	Streuung konzentrierter Dispersionen	45
3.1.4	Einfluss der Partikelform	51
3.1.5	Eigenschaften des Rückstreusignals	52
3.2	Numerische Untersuchungen zur Sensitivität gegenüber der Dispersionszusammensetzung	55
3.2.1	Partikelgröße	56
3.2.2	Materialparameter	59
3.2.3	Partikelkonzentration	64
3.3	Zusammenfassung	65
4	Experimentelle Untersuchungen und Vergleich mit Simulationsergebnissen	67
4.1	Erfassung von Ultraschallechosignalen	67
4.2	Auswertung von Ultraschallechosignalen	73
4.2.1	Auswertung im Frequenzbereich	73
4.2.2	Auswertung im Zeitbereich	77
4.3	Messungen an ausgewählten Stoffsystemen	82
4.3.1	Stoffsysteme	82
4.3.1.1	Herstellung der Suspensionen	84
4.3.1.2	Herstellung der Emulsion	85
4.3.2	Versuchsdurchführung	86
4.4	Darstellung und Auswertung der Ergebnisse	88
4.4.1	Glaspartikelsuspension	88
4.4.2	Kunststoffpartikelsuspension	101
4.4.3	Öl-in-Wasser-Emulsion	108
4.4.3.1	Verdünnungsreihen	108
4.4.3.2	Emulgierreihen	114
4.4.4	Temperatureinfluss	116
4.4.5	Einfluss des Strömungsverhaltens	117
4.5	Vergleich mit Simulationsergebnissen	119
4.6	Grenzen der Messmethode	128
4.7	Zusammenfassung	129
5	Prozessnahe Charakterisierung konzentrierter Dispersionen	131
5.1	Nassmahlung von Kalziumkarbonat	131
5.2	Mischung zweier Partikelfractionen	132
5.3	Ansatz zur Bestimmung einer mittleren Partikelgröße	134

6 Zusammenfassung	137
7 Ausblick	139
Literaturverzeichnis	141
Abbildungsverzeichnis	151
Tabellenverzeichnis	159
A Anhang	161
A.1 Materialparameter der verwendeten Stoffe	161
A.2 Datenblätter der verwendeten Schallwandler	163
A.2.1 Olympus V310 (5 MHz)	163
A.2.2 Olympus V312 (10 MHz)	164
A.3 Herstellung der Emulsionsproben	165
A.4 Matlab®-Skript zur Auswertung der Ultraschallechosignale	166
A.5 Matlab®-Skript zur Berechnung des Rückstreukoeffizienten	169
A.6 Empirisch bestimmte Packungsdimension	171

Symbolverzeichnis

verwendete Einheiten

Abkürzungen

DSO	Digitalspeicheroszilloskop	
ECAH	Theorie zur akustischen Streuung an einem Partikel, benannt nach den Autoren Epstein, Carhart, Allegra und Hawley	
LNVT	Logarithmische Normalverteilung	

Griechische Symbole

α	Schallabsorption, Schalldämpfungskoeffizient	[dB·m ⁻¹]
β	zeitlicher Abfall des Rückstreusignals	[dB·μs ⁻¹]
Δ	Diskretisierungsschrittweite einer Variablen	[entspr. der Variablen]
ε	Normal-/Scherspannung	[Pa]
η	Rückstreukoeffizient	[sr ⁻¹ ·m ⁻¹]
λ	Wellenlänge	[μm]
Ω	Raumwinkel	[sr]
ω	Kreisfrequenz	[s ⁻¹]
Φ	Geschwindigkeitspotential	[m ² ·s ⁻¹]
π	Kreiszahl	
ρ	Dichte	[kg·m ⁻³]
σ	Standardabweichung	
σ_{ln}	logarithmische Standardabweichung	
σ_{max}	maximale Standardabweichung der Rückstreuamplitude	[a.u.]
τ	Dauer einer Impulswelle	[μs]
τ_n	Zeitverschiebung zwischen zwei Echosignalen	[ns]
θ	Streuwinkel	[°]
v	Schallschnelle	[m·s ⁻¹]
φ	Phasenverschiebung	[-]
ζ	akustischer Kontrast	[-]

Lateinische Symbole

a	Partikelradius	[μm]
A_n	Koeffizienten der gestreuten Welle n -ter Ordnung	
B	Bandbreite (6 dB-Bandbreite)	[MHz]
B_F	Fensterbandbreite	[kHz]
c	Schallgeschwindigkeit	[$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
c_m	Massekonzentration	[$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
c_N	Partikelanzahlkonzentration	[m^{-3}]
c_V	Volumenkonzentration	[-, Vol.-%]
C_{sca}	Streuquerschnitt des Partikels	[m^2]
d	mittlerer Partikel-Partikel-Abstand	[μm]
f	Schallfrequenz	[Hz]
f_c	Mittelfrequenz	[MHz]
f_F	Fenstermittelfrequenz	[MHz]
f_r	Pulswiederholfrequenz	[Hz]
f_s	Abtastfrequenz	[MHz]
F_β	Anpassungsfehler bei der Bestimmung von β	[dB]
G	Verstärkung des Empfängers	[dB]
H	Streukoeffizient	[$\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$]
h_n	sphärische Hankelfunktion n -ter Ordnung	
I	Schallintensität	[$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
i	imaginäre Einheit	[-]
j'_n	erste Ableitung der sphärischen Besselfunktion n -ter Ordnung	
j_n	sphärische Besselfunktion n -ter Ordnung	
K	effektive Wellenzahl der Dispersion (Gleichung 2.24)	[m^{-1}]
k	Wellenzahl	[m^{-1}]
ka	dimensionslose Wellenzahl	[-]
L	Winkelverteilungsfaktor	
m	Packungsdimension (<i>packing dimension</i>)	[-]
N	Anzahl (Partikel oder Einzelmessungen)	[-]
n'_n	erste Ableitung der sphärischen Neumannfunktion n -ter Ordnung	
n_n	sphärische Neumannfunktion n -ter Ordnung	
p	Schallwechseldruck	[Pa]

P_n	Legendre-Polynom n -ter Ordnung	
Q_r	Summenfunktion der Partikelgrößenverteilung in der Mengengart r	[-]
q_r	Dichtefunktion der Partikelgrößenverteilung in der Mengengart r	[mm ⁻¹]
r	Ortsvariable	[m]
R_R	Reflexionsvermögen der Grenzfläche Reflektor/Flüssigkeit	[-]
R_{in}	Eingangswiderstand (Digitalspeicheroszilloskop)	[M Ω]
S	Strukturfaktor	[-]
s	Eindringtiefe	[mm]
t	Zeit	[s]
t_P	Impulsdauer (Impulsgenerator)	[ns]
T_{Fit}	Zeitfenster für die Bestimmung von β	[μ s]
U	elektrische Spannung, frequenzabhängige Spannung $U(f)$	[V]
u	elektrische Spannung, zeitabhängige Spannung $u(t)$	[V]
u_L	Leerlaufspannung (Impulsgenerator)	[V]
u_{in}	Eingangsspannungsbereich (Digitalspeicheroszilloskop)	[V]
u_{max}	maximaler Mittelwert der Rückstreuamplitude	[a.u.]
V	Volumen	[m ³]
v	Geschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
V_{ges}	Gesamtvolumen	[m ³]
W	Packungsfaktor (<i>packing factor</i>)	[-]
w	Masseanteil	[-, Ma.-%]
x	Partikelgröße, Partikeldurchmesser	[μ m]
Y	Kernmatrix	
Z	Schallimpedanz	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]
z	durchschallte Schichtdicke	[m]
Z_0	Schallkennimpedanz	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]

Indizes

d	den Dispersanteil betreffend
k	die kontinuierliche Phase betreffend
L	longitudinal
LB	entsprechend dem Modell nach Lloyd und Berry
MTT	entsprechend dem Modell nach Ma, Tsang und Twersky

<i>r</i>	Mengenart der Partikelgrößenverteilung
<i>T</i>	transversal
<i>WT</i>	entsprechend dem Modell nach Waterman und Truell
<i>0</i>	Bezugsgröße
<i>AH</i>	entsprechend dem Modell nach Allegra und Hawley
<i>disp</i>	die gesamte Dispersion betreffend
<i>eff</i>	Effektivwert
<i>EP</i>	das Einzelpartikel betreffend
<i>inc</i>	die einfallende Schallwelle betreffend
<i>max</i>	Maximalwert
<i>sca</i>	die gestreute Schallwelle betreffend

Matrizen und Vektoren sind im Druck **halbfett** dargestellt.

1 Einführung

1.1 Disperse Stoffsysteme

Stoffgemische aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine Phase räumlich verteilt in Form einzelner Partikel vorliegt, werden als disperse Stoffsysteme oder auch Dispersionen bezeichnet [1]. Die disperse Phase wird dabei von einer kontinuierlichen Phase (Kontinuum) umschlossen. Disperse Stoffsysteme werden durch die stoffliche Zusammensetzung, den thermodynamischen Zustand, die Homogenität der Mischung sowie den granulometrischen Zustand charakterisiert [2]. Dabei kommt der Partikelgröße als Maß für die geometrische Abmessung der Dispersphase (granulometrischer Zustand) eine besondere Bedeutung zu. Zum einen bestimmt die Größenordnung der Partikelgröße die vorherrschenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen disperser und kontinuierlicher Phase. So sind für kolloidale Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) vor allem molekulare Effekte, wie van-der-Waals-Kräfte oder die Wirkung der elektrochemischen Doppelschicht dominant, während für grobdisperse Partikel ($> 10 \mu\text{m}$) vor allem makroskopische Kräfte, wie beispielsweise die Gravitationskraft oder Strömungskräfte des Kontinuums, für das Verhalten der Partikel von Bedeutung sind. Zum anderen bestimmt die Größenordnung der Partikel das mechanische oder auch optische Verhalten der gesamten Dispersion. Beispielsweise sind die Größe und Form von Pigmentpartikeln innerhalb eines Lacks oder einer Farbe für das optische Verhalten ausschlaggebend [1].

Zusätzlich zur räumlichen Verteilung der Partikel ist die Partikelgröße $x_{\min} < x \leq x_{\max}$ selbst als verteilte Größe zu betrachten. Die resultierende Partikelgrößenverteilung kann mit einer Verteilungssummenfunktion der Form

$$Q_r(x) = \frac{\text{Teilmenge } (x_{\min} \dots x)}{\text{Gesamtmenge } (x_{\min} \dots x_{\max})} = \int_{x_{\min}}^x q_r(x') dx' \quad (1.1)$$

mit

$$q_r(x) = \frac{\text{Teilmenge } (x \dots x + dx)}{\text{Gesamtmenge} \cdot \text{Intervallbreite}} = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad (1.2)$$

dargestellt werden, wobei q_r die Verteilungsdichtefunktion ist [1]. Neben den beiden Verteilungsfunktionen ist die Angabe einer Partikelgröße $x_{h,r}$ als Kenngröße der gesamten Partikelgrößenverteilung möglich, wobei h dem Quantil $Q_r(x)$ (in Prozent) entspricht und demnach den Anteil der Partikel angibt, die kleiner als die entsprechende Partikelgröße $x_{h,r}$ sind. Der Index r gibt die Mengengart an, auf die sich die Partikelgrößenverteilung bezieht.

Die Mengenart r ist ein Äquivalent zur geometrischen Dimension, mit der die Partikel abgebildet werden [1]:

- $r = 0 \rightarrow$ Anzahlverteilung,
- $r = 1 \rightarrow$ Längenverteilung,
- $r = 2 \rightarrow$ Flächenverteilung,
- $r = 3 \rightarrow$ Volumen- bzw. Masseverteilung.

Die zwei gebräuchlichsten Verteilungsarten sind die Anzahl- und die Volumenverteilung. Üblicherweise werden bei der Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen i Größenklassen mit der jeweiligen Klassenbreite Δx_i definiert, so dass sich Gleichung 1.2 vereinfacht als Dichtefunktion der Form

$$q_r(x_i) = \frac{\text{Teilmenge}(x_{i-1} \dots x_i)}{\text{Gesamtmenge} \cdot \Delta x_i} \approx \frac{Q_r(x_i) - Q_r(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}} = \frac{\Delta Q_r(x_i)}{\Delta x_i} \quad (1.3)$$

schreiben lässt.

Neben der Partikelgröße ist die Konzentration der Partikel innerhalb der kontinuierlichen Phasen ein weiteres wichtiges Merkmal von Dispersionen. Sowohl die Anzahlkonzentration

$$c_N = \frac{N}{V_{ges}} \quad (1.4)$$

als auch die Volumenkonzentration

$$c_V = \frac{V_d}{V_{ges}} \quad (1.5)$$

und die Massekonzentration

$$c_m = \frac{m_d}{V_{ges}} = \frac{V_d \cdot \rho_d}{V_{ges}} = c_V \cdot \rho_d \quad (1.6)$$

sind zur Angabe des Dispersanteils möglich [1]. Dabei wird die jeweilige Mengenart des Dispersanteils (Index d) auf das Gesamtvolumen V_{ges} der Dispersion bezogen.

1.2 In-situ-Charakterisierung konzentrierter Dispersionen

Die Charakterisierung von Dispersionen hat das Ziel, die Zusammensetzung und den Zustand der Dispersion zu erfassen. Vor allem der Zustand der dispersen Phase, der wiederum von der Größe und der Konzentration der Partikel bestimmt wird, ist in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung. Zur Bestimmung der Partikelgröße respektive deren Verteilung existieren eine Vielzahl von Verfahren, mit denen sich physikalische Eigenschaften des entsprechenden Partikelsystems messen lassen [3]. Die jeweils betrachtete Eigenschaft (Dispersitätsgröße), wie zum Beispiel die Lichtstreuung, muss dabei sensitiv gegenüber der Partikelgröße sein [4].

Die Modellierung der Dispersitätsgröße in Abhängigkeit von der Partikelgröße ermöglicht dementsprechend die Interpretation der Messergebnisse sowie die Bestimmung der Partikelgröße. Diese Form der indirekten Partikelgrößenmessung ist oftmals notwendig, da nur in seltenen Fällen die Partikelgröße direkt über die Auswertung optischer Aufnahmen (z. B. Mikroskopaufnahmen) bestimmt werden kann. Im Hinblick auf die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung sind vor allem Messmethoden interessant, die eine spektrale Auflösung der Messgröße erlauben. Die zusätzliche spektrale Information kann zur genaueren Bestimmung der Verteilungsform genutzt werden. Neben optischen Verfahren, wie der Laserbeugung oder der (statischen und dynamischen) Lichtstreuung, ist die Anwendung von akustischen Methoden vor allem dann sinnvoll, wenn die zu untersuchenden dispersen Stoffgemische opak und optische Methoden nur noch eingeschränkt (nach Verdünnung) anwendbar sind. Derartige Dispersionen weisen oftmals eine hohe Partikelkonzentration auf. Wird die Frequenz f der verwendeten Schallwellen entsprechend hoch gewählt (Ultraschallbereich, $100 \text{ kHz} < f \leq 100 \text{ MHz}$), so dass die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1.7)$$

im Bereich der Partikelgröße liegt, beeinflussen sowohl die Partikel innerhalb der Dispersion als auch die kontinuierliche Phase die Ausbreitung der Schallwellen. Dieser Umstand kann messtechnisch erfasst und nachfolgend zur Partikelcharakterisierung verwendet werden. Bei derart hohen Frequenzen ist die Messung auf Dispersionen beschränkt, deren kontinuierliche Phase eine Flüssigkeit ist. In Gasen ist die Schalldämpfung hingegen derart hoch, dass eine akustische Messung im Ultraschallbereich nicht möglich bzw. sinnvoll ist. Im Vergleich zu optischen Methoden weist die akustische Partikelmessung aufgrund der vergleichsweise größeren Wellenlänge eine geringere Auflösung der Messgröße gegenüber der Partikelgröße auf. Diesem Nachteil steht das Potenzial der Schallwellen gegenüber, auch opake Dispersionen durchlaufen zu können. Der Verzicht auf eine Probenahme und eine Verdünnung ist vor allem für die In-situ-Partikelmessung von Bedeutung. Während bei der Partikelmessung unter Laborbedingungen eine Probe der zu untersuchenden Dispersion vor der eigentlichen Messung entsprechend aufbereitet werden kann, stellt die Partikelmessung unter Prozessbedingungen zusätzliche Anforderungen an das Messverfahren [5, 6]. Der Zustand der Dispersion soll direkt (in-situ) charakterisiert werden, ohne dass der Zustand selbst (durch Verdünnung o. ä.) geändert werden darf¹. Neben der Beständigkeit der Messeinrichtung gegenüber Druck, Temperatur oder chemischer/mechanischer Beanspruchung besteht demnach die Forderung nach einer minimalinvasiven Messung. Vor allem bei hochkonzentrierten (opaken) Dispersionen schließt dieser Anspruch die Verwendung der meisten optischen Messverfahren aus. Ultraschallbasierte Verfahren stellen unter diesen Umständen eine Alternative dar.

Das am häufigsten verwendete akustische Messverfahren zur Partikelgrößenbestimmung ist die Ultraschalldämpfungsspektroskopie [7]. Dabei wird die Dispersion zwischen zwei Ultraschallwandlern eingebracht, von denen der eine als Sende- und der andere als Empfangswandler dient (s. Abb. 1.1). Die Durchschallung der Dispersion liefert eine frequenzabhängige (spek-

¹Als Beispielprozesse für eine derartige Forderung seien die Kristallisation oder die Polymerisation genannt. Vor allem die thermodynamischen Bedingungen, unter denen diese Prozesse ablaufen, verhindern eine Probenahme.

trale) Schalldämpfung, die nachfolgend zur Partikelgrößenbestimmung genutzt wird. Die Anordnung mit zwei sich gegenüberliegenden Schallwandlern erfordert, bei hohen Schalldämpfungen, einen hinreichend kleinen Abstand (wenige Millimeter) zwischen den Wandlern, damit die vom Sender emittierte Schallwelle nach Durchlaufen der Dispersion vom Empfänger noch erfasst werden kann. Soll der Messspalt kontinuierlich durchströmt werden, kann das vor allem bei hochviskosen Dispersionen oder dem Vorhandensein von groben Partikeln zur Verstopfung der Messstrecke führen. Die Verfügbarkeit der Messeinrichtung innerhalb eines Prozesses ist in diesem Fall nicht länger gewährleistet.

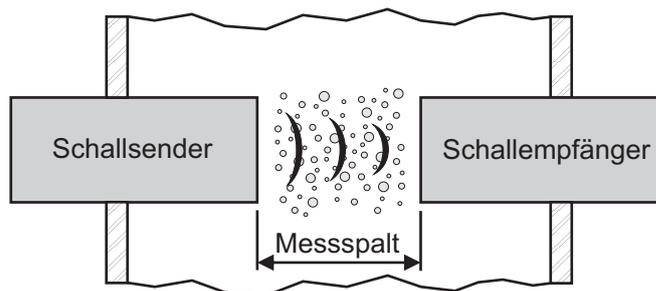


Abbildung 1.1: Transmissionsanordnung der Ultraschalldämpfungsspektroskopie

Die Partikelgrößenbestimmung auf Basis der Ultraschalldämpfungsspektroskopie bedingt zudem die Kenntnis der Partikelkonzentration, da diese neben der Partikelgröße und den Materialparametern der beteiligten Phasen das Dämpfungsverhalten der Dispersion maßgeblich beeinflusst. Ist die Konzentration nicht als a priori Information verfügbar, so besteht die Möglichkeit, diese über die zusätzliche Messung der Schallgeschwindigkeit innerhalb der Dispersion zu bestimmen [8]. Mit einer Transmissionsanordnung nach Abbildung 1.1 kann die Schallgeschwindigkeit prinzipiell bestimmt werden. Allerdings bedingt der oftmals geringe Messspalt von nur wenigen Millimetern, in Verbindung mit der für die Dämpfungsmessung optimierten Signalform zur Anregung des Sendewandlers, eine verminderte Auflösung bei der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit. Zur Messung der Schallgeschwindigkeit bieten andere Verfahren eine Alternative, die Messwerte mit einer höheren Genauigkeit und Auflösung garantieren [9]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der prozessnahen Partikelmessung betrifft die Auflösung der Messung. Oftmals ist es nicht zwingend notwendig, die gesamte Partikelgrößenverteilung als Ergebnis der Messung abzubilden. Vielmehr genügt die Angabe einer sogenannten charakteristischen Partikelgröße, die über ein Quantil der Verteilung definiert ist. Innerhalb eines Kristallisierungsprozesses ist beispielsweise der x_{50} -Wert ein sinnvoller Parameter, der das Partikelwachstum gut wiedergibt [10]. Ebenso lässt sich der Fortschritt bei der Nassmahlung anhand der Abnahme des Medianwerts (x_{50} -Wert) nachverfolgen [11]. Bei ausreichender Kenntnis über den Prozess kann in einigen Fällen auf die Angabe einer Partikelgröße verzichtet werden. Eine indirekte Zustandsgröße wie zum Beispiel die Schallgeschwindigkeit oder die Schalldämpfung, die direkt gemessen wird, kann stattdessen als Beobachtungsparameter gewählt werden [12]. Voraussetzung dafür ist, dass der Zusammenhang zwischen der betreffenden Zustandsgröße

sowie der eigentlich zu betrachtenden Zielgröße (z. B. Partikelgröße) durch vorherige Modelluntersuchungen hinreichend sicher abgebildet ist.

1.3 Ziel der Arbeit

Die Ultraschalldämpfungsspektroskopie als bislang einzige (praktisch) existierende Ultraschallmessmethode zur Partikelgrößenbestimmung in konzentrierten Dispersionen weist mit den zuvor genannten Einschränkungen eine begrenzte Verfügbarkeit als Prozessmessmethode auf. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein Messverfahren untersucht werden, das auf der Auswertung und Interpretation von Ultraschallechosignalen basiert.

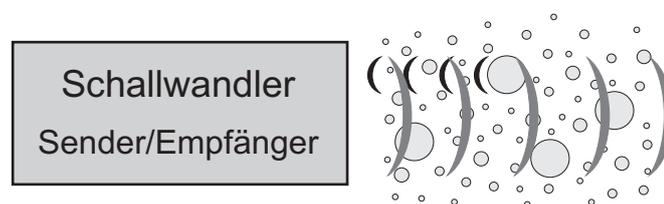


Abbildung 1.2: Schematische Anordnung zur Erfassung von Ultraschallechosignalen aus Dispersionen

Die Erfassung von Echosignalen mit einem Messaufbau nach Abbildung 1.2 weist den entscheidenden Vorteil auf, dass durch die 'offene' Anordnung kein Spalt existiert, der verstopfen kann und somit zum Ausfall der Messeinrichtung führt. Demgegenüber steht die Herausforderung, die von der Dispersion reflektierten Schallanteile messtechnisch zu erfassen. Vor allem bei Partikeln, die klein gegenüber der Wellenlänge des Schalls sind oder einen geringen akustischen Kontrast gegenüber der kontinuierlichen Phase aufweisen, ist ein entsprechend schwaches Echosignal zu erwarten, dessen Intensität deutlich (bis mehrere Zehnerpotenzen) unterhalb jener der eingebrachten Schallwelle liegt [13].

Ultraschallmessmethoden sind für die Partikelmessung vor allem dann interessant, wenn aufgrund der hohen Partikelkonzentration andere - in erster Linie optische - Messverfahren (ohne vorherige Probenahme und -aufbereitung) nicht mehr verwendet werden können. Die Verwendung von indirekten Messverfahren bedingt generell das Vorhandensein einer funktionalen Verknüpfung zwischen der messbaren Zustandsgröße (Dispersitätsgröße, z. B. Ultraschalldämpfung) und der Zielgröße (Partikelgröße). Existierende Modelle zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen sind aufgrund der physikalischen Komplexität vor allem bei hohen Partikelkonzentrationen unzureichend und daher nur bedingt anwendbar, um experimentell beobachtete Messeffekte erklären zu können. Der Hauptteil der Arbeit besteht somit in der experimentellen und theoretischen Untersuchung des akustischen Reflexionsverhaltens von konzentrierten Dispersionen im Ultraschallbereich. Im Ergebnis soll das Potenzial der Ultraschallrückstreuung zur Partikelcharakterisierung abgeschätzt werden.

1.4 Vorgehen

Zunächst werden bereits existierende Modelle zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen untersucht. Im Fokus der Analyse steht dabei die Frage, welche dieser Modellansätze für konzentrierte Dispersionen angewendet werden können. Die meisten Modellansätze liefern lediglich für niedrige bis mittlere Partikelkonzentrationen realistische Vorhersagen. Zudem werden die bekannten Ultraschallmessverfahren zur Bestimmung akustischer Zustandsgrößen (z. B. Schalldämpfung, Schallgeschwindigkeit) erläutert sowie deren Anwendung im Rahmen der Partikelmessung aufgezeigt.

Basierend auf dem Ansatz zur Auswertung des akustischen Reflexionsverhaltens von Dispersionen, wird zunächst eine theoretische Betrachtung der Schallstreuung durchgeführt. Die Streuung der Schallwellen an den Partikeln innerhalb der Dispersion ist die Ursache für die reflektierten Schallwellen, die nachfolgend erfasst werden. Dementsprechend erfolgt zunächst eine theoretische Betrachtung der Schallausbreitung im Hinblick auf die Sensitivität gegenüber den Dispersitätsparametern, vor allem gegenüber der Partikelgröße und der Partikelkonzentration. Die theoretisch ermittelten Abhängigkeiten sollen anschließend durch experimentelle Untersuchungen überprüft werden. Zu diesem Zweck wird zunächst ein Messverfahren zur Erfassung und Auswertung von Ultraschallechosignalen aus Dispersionen entwickelt. Anschließend erfolgen experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Stoffsystemen. Die Messergebnisse werden diskutiert und mit den Modellvorhersagen verglichen.

2 Charakterisierung disperser Systeme mittels Ultraschall - Stand der Technik

2.1 Grundlagen der Schallausbreitung

Der Begriff Schall bezeichnet die räumliche Ausbreitung einer mechanischen Schwingung in einem Kontinuum. Dieser Vorgang kann mit der Wellengleichung

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

beschrieben werden [14, 15]. In dieser Formulierung sind Δ der Laplace-Operator, c die Geschwindigkeit der Schallausbreitung im Raum (Schallgeschwindigkeit) und Φ das Geschwindigkeitspotenzial, welches durch die Schallschnelle v in der Form

$$v = -\text{grad } \Phi \quad (2.2)$$

definiert ist [14, 15]. Im Gegensatz zur Schallgeschwindigkeit gibt die Schallschnelle die Geschwindigkeit an, mit der einzelne Teilchen um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Aus der Wellengleichung können weitere Schallfeldgrößen hergeleitet werden. Eine wichtige Kenngröße ist der Schallwechseldruck p , der durch die Differenz zwischen dem momentan vorherrschenden Wechseldruck (hervorgerufen durch die Schallschwingung) und dem statischen Druck bestimmt ist. Für den Schallwechseldruck (vereinfacht: Schalldruck) gilt folgender Zusammenhang bezüglich des Geschwindigkeitspotenzials [14, 15]:

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

wobei ρ die Dichte des Ausbreitungsmediums angibt.

Eine partikuläre Lösung der Wellengleichung ist die harmonische Welle [14]

$$\Phi(t, r) = \Phi_0 \cdot \cos(\omega t - kr + \varphi) = \Phi_0 \cdot e^{-i(\omega t - kr + \varphi)} = \Phi_0 \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{ikr} \cdot e^{-i\varphi} \quad (2.4)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und der Phasenverschiebung φ . Die Ortsabhängigkeit wird im Fall ungedämpfter Wellenausbreitung über die Wellenzahl

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (2.5)$$

beschrieben.

Im Fall einer ebenen Welle, deren Wellenfronten unendlich ausgedehnten, ebenen Flächen entsprechen, lässt sich die (harmonische) Wellengleichung für den Schalldruck als

$$p(t, r) = p_0 \cdot \cos(\omega t - kr) = p_0 \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{ikr} \quad (2.6)$$

mit

$$p_0 = -k \Phi_0 Z_0 \quad (2.7)$$

schreiben [14]. Darin ist

$$Z_0 = \rho \cdot c \quad (2.8)$$

die sogenannte Schallkennimpedanz, die sich aus der komplexen Schallimpedanz

$$Z = \frac{p}{v} \quad (2.9)$$

für den Fall ergibt, dass Schalldruck und Schallschnelle phasengleich sind. Diese Voraussetzung ist bei ebenen Wellen stets erfüllt, während bei gekrümmten Wellenformen die imaginären Anteile lediglich im Fernfeld ($r \gg \lambda$) verschwinden [14]. Wird beispielsweise eine Kugelwelle betrachtet, so verringert sich die Amplitude des Schalldrucks mit zunehmendem Abstand r vom Quellort [14]:

$$p_0 = -\frac{k \Phi_0 Z_0}{r}. \quad (2.10)$$

Neben dem Schalldruck als Feldgröße ist die Angabe der Schallintensität möglich, die eine Energiegröße darstellt. Die Schallintensität ergibt sich für eine Phasengleichheit zwischen Schalldruck und Schallschnelle aus dem Produkt der beiden Effektivwerte

$$I = p_{\text{eff}} v_{\text{eff}} = \frac{p_{\text{eff}}^2}{Z_0} \quad (2.11)$$

und ist somit proportional zum Quadrat des Schalldrucks [14].

Die Schallausbreitung unter realen Bedingungen geht stets mit der Dissipation von (mechanischer) Energie einher, was zu einer Schallabsorption führt. Die Schallabsorption α ist durch eine exponentielle Abnahme des Schalldrucks in Abhängigkeit von der durchlaufenen Schichtdicke z des Mediums gekennzeichnet [9, 14]:

$$p(z) = p_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}. \quad (2.12)$$

Als längenbezogenes Relativmaß kann die Schallabsorption somit über den Logarithmus zweier gleichartiger Größen ($Ma\beta^1$) bestimmt werden. Entsprechend Gleichung 2.12 bietet sich der natürliche Logarithmus an, wobei das Maß in der Einheit [Np/m] (Np = Neper) angegeben wird.

¹Die Bezeichnung $Ma\beta$ bezieht sich auf den Vergleich zweier logarithmischer Größen, genauer auf den Logarithmus des Quotienten aus beiden Größen [16].

Gebräuchlicher ist jedoch die Angabe in Dezibel (dB), so dass Gleichung 2.12 in der Form

$$\alpha = -\frac{20}{z} \cdot \lg \frac{p(z)}{p_0} \quad (2.13)$$

geschrieben werden muss, wobei der Term $20 \cdot \lg(p(z)/p_0)$ dem Schalldämpfungsmaß entspricht [17]. Entsprechend der komplexen Formulierung der Wellengleichung kann die Schallabsorption als Imaginärteil der Wellenzahl in der Form

$$k = \frac{\omega}{c} + i \cdot \alpha \quad (2.14)$$

ergänzt werden. Für eine ebene, harmonische Welle (Glg. 2.6) kann die Wellengleichung dementsprechend um einen Dämpfungsterm erweitert werden:

$$p(t, r) = p_0 \cdot e^{\alpha r} \cdot \cos(\omega t - kr) = p_0 \cdot e^{\alpha r} \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{ikr}, \quad (2.15)$$

wobei in dieser Formulierung die Wellenzahl k nach Gleichung 2.5 einzusetzen ist, da der Imaginärteil (Dämpfung) bereits in der separaten Exponentialfunktion ($e^{\alpha r}$) enthalten ist.

Neben dem Begriff der Schallabsorption wird α oftmals gleichbedeutend als Schalldämpfung oder Schalldämpfungskoeffizient bezeichnet. Die Schalldämpfung bezieht sich dabei stets auf die Abnahme einer Feldgröße wie dem Schalldruck. Werden hingegen Energiegrößen (Schallintensität, Schalleistung) betrachtet, so ist deren Dämpfungskoeffizient proportional zu $\alpha/2$, da für Energiegrößen wie der Intensität $10 \cdot \lg(I(z)/I_0)$ gilt [9].

2.2 Schallausbreitung in Dispersionen

In dispersen Stoffsystemen, die durch eine räumlich verteilte Phase charakterisiert sind, wird die Schallausbreitung neben den Stoffparametern der kontinuierlichen Phase zusätzlich von der Präsenz und der Beschaffenheit der dispersen Phase (Partikel) beeinflusst. Trifft eine Schallwelle auf ein Partikel, so wird diese gestreut. Die Streuung der auftreffenden Schallwelle führt zunächst zu einer teilweisen Richtungsänderung der Schallwelle. Daneben treten dissipative Effekte auf, deren Ursache in der Wechselwirkung zwischen dem Partikel und seiner Umgebung, nach Anregung durch die Schallwelle, liegt. Diese Wechselwirkungsmechanismen führen zu einer Abschwächung der Schallwelle. Grundsätzlich bestimmt das Verhältnis zwischen Wellenlänge λ und Partikelgröße x die Schallausbreitung in Dispersionen. Die dimensionslose Wellenzahl

$$ka = k \cdot a = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot a = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{x}{2} = \frac{\pi \cdot x}{\lambda} = \frac{\pi \cdot x \cdot f}{c} \quad (2.16)$$

bildet dieses Verhältnis ab, wobei an dieser Stelle der Partikelradius $a = x/2$ verwendet wird. Für eine Betrachtung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Schallwelle und dispersem Stoffsystem können drei Regime anhand der dimensionslosen Wellenzahl unterschieden werden [18, 19].

Für Partikel, die gegenüber der Wellenlänge der Schallwelle sehr klein sind ($x \ll \lambda$ bzw. $ka \ll 1$), beeinflussen vor allem viskoinertiale und thermische Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Phasen die Ausbreitung der Schallwelle. In diesem sogenannten Langwellenregime ist die Streuung der Schallwelle durch die Partikel sehr gering und damit zu vernachlässigen [19, 20]. Wächst hingegen die Partikelgröße relativ zur Wellenlänge, so gewinnt die Schallstreuung immer mehr an Einfluss. Für den Übergangsbereich, in dem die Partikelgröße im Bereich der Wellenlänge liegt ($ka \approx 1$), wie auch für den Kurzwellenbereich ($ka > 1$) wächst der Einfluss der Schallstreuung mit zunehmenden Werten der dimensionslosen Wellenzahl. Gleichzeitig schwächen sich die zuvor beschriebenen dissipativen Kopplungsmechanismen zwischen disperser und kontinuierlicher Phase ab [20]. Tritt eine Streuung des Schalls an den Partikeln auf, so ist neben der dimensionslosen Wellenzahl vor allem der akustische Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase von Bedeutung. Als akustischer Kontrast wird im Rahmen dieser Arbeit das Verhältnis der akustischen Impedanzen

$$\zeta = Z_d/Z_k \quad (2.17)$$

betrachtet.

Entsprechend den verschiedenen Arbeitsregimen existieren zwei grundlegende Modellansätze zur Beschreibung der Schallausbreitung in dispersen Stoffgemischen [21]. Der Streuansatz basiert dem Namen nach auf der Modellierung der Schallstreuung an den Partikeln, wobei die Wahl der Randbedingungen das resultierende Streumodell maßgeblich beeinflusst und entsprechend charakterisiert. Demgegenüber liefert das Phasenkopplungsmodell einen Ansatz zur Beschreibung der Schallausbreitung für Dispersionen im Langwellenregime. Dieses Modell ist vor allem für submikrone und kolloidale Partikelsysteme ($x < 1 \mu\text{m}$) interessant.

2.2.1 Streuansatz

Der Streuansatz beruht zunächst auf der Betrachtung einer Schallwelle, die auf ein einzelnes, kugelförmiges Partikel trifft (s. Abb. 2.1). Sowohl für die einfallende Welle p_{inc} als auch für die gestreute Welle p_{sca} werden Gleichungen definiert, die die entsprechenden Felder mittels sphärischer Bessel- und Hankelfunktionen (j_n, h_n) beschreiben:

$$p_{inc}(r, \theta) = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} i^n \cdot (2n+1) \cdot P_n(\cos \theta) \cdot j_n(kr), \quad (2.18)$$

$$p_{sca}(r, \theta) = p_0 \sum_{n=0}^{\infty} i^n \cdot (2n+1) \cdot P_n(\cos \theta) \cdot A_n \cdot h_n(kr). \quad (2.19)$$

Darin sind P_n das Legendre-Polynom und A_n die Koeffizienten der gestreuten Wellen. Diese Koeffizienten sind wiederum eine Funktion sowohl der Stoffparameter der einzelnen Phasen als auch der dimensionslosen Wellenzahl ka .

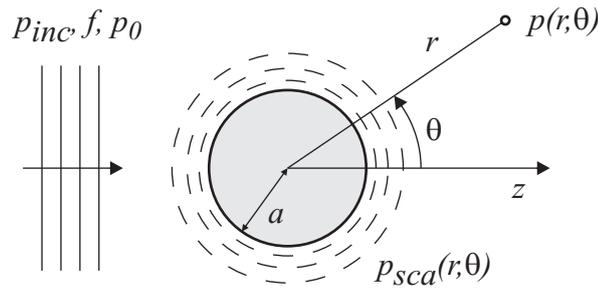


Abbildung 2.1: Prinzipskizze zur Schallstreuung an einer Kugel mit der einfallenden Welle p_{inc} , der gestreuten Welle p_{sca} und der resultierenden Welle p .

Die resultierende Schallwelle erfolgt aus der Überlagerung von einfallender und gestreuter Welle:

$$p = p_{inc} + p_{sca}. \quad (2.20)$$

Morse und Ingard zeigen, dass sich das resultierende Schallfeld für eine Kugel, nach Einfall einer ebenen Welle und unter der Bedingung eines genügend großen Abstands ($r \rightarrow \infty$), in der Form

$$p(r, \theta) \rightarrow -p_0 \frac{ie^{ikr}}{kr} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot P_n(\cos \theta) \cdot A_n \quad (2.21)$$

$$p(r, \theta) \rightarrow p_0 \frac{e^{ikr}}{r} \cdot L(\theta) \quad (2.22)$$

ausdrücken lässt, wobei

$$L(\theta) = -\frac{i}{k} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot P_n(\cos \theta) \cdot A_n \quad (2.23)$$

der Winkelverteilungsfaktor (*angle distribution factor*) ist [15].

Vergleichbar der komplexen Wellenzahl für das Kontinuum (s. Glg. 2.14) lässt sich für die gesamte Dispersion ebenfalls eine effektive Wellenzahl

$$K = \frac{\omega}{c_{disp}} + i \cdot \alpha_d \quad (2.24)$$

formulieren. Mit Hilfe der Koeffizienten A_n lässt sich diese wie folgt bestimmen [22]:

$$\left(\frac{K_{AH}}{k} \right)^2 = 1 - \frac{3i \cdot c_V}{(ka)^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n. \quad (2.25)$$

In dieser Formulierung nach Allegra und Hawley (Index *AH*) wird ein linearer Konzentrations-einfluss vorausgesetzt [22].

Entsprechend Gleichung 2.24 ergibt sich die Schalldämpfung aus dem Imaginärteil der Wellenzahl [23]

$$\alpha_d = -\frac{3 \cdot c_V}{2 \cdot k^2 a^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Re}(A_n). \quad (2.26)$$

Dieser Ausdruck umfasst die Dämpfung aufgrund von Streuung an den Partikeln sowie der Absorption innerhalb der Partikel. Die Dämpfung der kontinuierlichen Phase α_k ist nicht enthalten. Dementsprechend ergibt sich die Dämpfung α_{disp} der gesamten Dispersion zu:

$$\alpha_{disp} = \alpha_d + \alpha_k. \quad (2.27)$$

Die Schallgeschwindigkeit kann analog aus dem Realteil der Wellenzahl bestimmt werden

$$c_{disp} = c_k / \left[1 - \frac{3 \cdot c_V}{2 \cdot (ka)^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Im}(A_n) \right], \quad (2.28)$$

wobei c_k die Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase ist [23].

Neben der effektiven Wellenzahl und den daraus ableitbaren Größen Schalldämpfung und Schallgeschwindigkeit kann mit dem Streukoeffizienten eine weitere akustische Kenngröße der Dispersion angegeben werden. Ausgehend vom Streuquerschnitt (*scattering cross section*) eines kugelförmigen Streuers [15]

$$C_{sca} = 2\pi \int_0^{\pi} |L(\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot |A_n|^2, \quad (2.29)$$

der das Verhältnis zwischen der (gesamten) gestreuten Leistung und der Intensität der einfallenden Welle angibt, wird zunächst der differentielle Streuquerschnitt (*differential scattering cross section*) definiert. Der differentielle Streuquerschnitt entspricht dem Anteil der gestreuten Leistung (ebenfalls bezogen auf die Intensität der einfallenden Welle), der durch den vom Raumwinkelement

$$d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta \quad (2.30)$$

aufgespannten Teil einer Kugeloberfläche definiert ist [15]:

$$\frac{dC_{sca}}{d\Omega} = |L(\theta)|^2. \quad (2.31)$$

Im Weiteren ist der Streukoeffizient als der differentielle Streuquerschnitt pro Volumeneinheit definiert [24]:

$$H(\theta) = c_N \cdot \frac{dC_{sca}}{d\Omega} = c_N \cdot |L(\theta)|^2. \quad (2.32)$$

Die Verwendung der Anzahlkonzentration c_N ist an die Angabe eines Volumens V gebunden, so dass $c_N = N/V$ gilt, wobei $V_{EP} = c_V \cdot V/N$ das Volumen des Einzelpartikels ist. Zudem wird in der Formulierung nach Gleichung 2.32 davon ausgegangen, dass sich die Streuteile aller Partikel innerhalb des Volumens V ungestört (linear) überlagern.

Praktisch von Bedeutung ist vor allem der Rückstreukoeffizient η , der für einen Streuwinkel $\theta = 180^\circ$ oder $\theta = \pi$ definiert ist [24, 25]:

$$\eta = H(\pi) = c_N \cdot |L(\pi)|^2. \quad (2.33)$$

Im Fall von polydispersen Partikelsystemen kann die Partikelgrößenverteilung über eine Wichtung des Größeneinflusses berücksichtigt werden. Unter Verwendung der Volumenverteilung gilt für die Dämpfung [19]:

$$\alpha_d = -\frac{3 \cdot c_V}{2} \sum_j \left[\frac{\Delta Q_{3j}(x)}{k^2 a_j^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Re}(A_n) \right] \quad (2.34)$$

und für die Schallgeschwindigkeit [19]:

$$c_{disp} = c_k / \left(1 - \frac{3 \cdot c_V}{2} \sum_j \left[\frac{\Delta Q_{3j}(x)}{(ka_j)^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Im}(A_n) \right] \right). \quad (2.35)$$

Für den Streukoeffizienten gilt zunächst:

$$H = c_N \cdot \sum_j |L_j|^2 \cdot \Delta Q_{0j}(x), \quad (2.36)$$

da die Streuung anzahlgewichtet erfolgt. Unter Verwendung der Volumenverteilung $Q_3(x)$ sowie der Volumenkonzentration c_V kann Gleichung 2.36 in folgender Weise geschrieben werden:

$$H = \frac{6}{\pi} \cdot c_V \cdot \sum_j |L_j|^2 \cdot \frac{\Delta Q_{3j}(x)}{x_j^3}. \quad (2.37)$$

Der Streuansatz liefert damit eine geschlossene mathematische Beschreibung der Schallausbreitung bei Vorhandensein von Partikeln innerhalb eines Kontinuums, wobei die Wahl der Randbedingungen zur Bestimmung der Koeffizienten A_n die Form des Streumodells bestimmt. Im Folgenden werden zwei Streumodelle, das ECAH-Modell und das Modell nach Faran/Anderson, näher erläutert und auf ihre Gültigkeit im Hinblick auf das vorliegende Wellenlängenregime analysiert.

2.2.1.1 ECAH-Modell

Die Entwicklung dieses Modellansatzes geht auf die Arbeiten von Rayleigh zurück, der die Schallausbreitung bei Vorhandensein sehr feiner Partikel ($x \ll \lambda$) untersuchte und zur Modellierung lediglich die Ausbreitung longitudinaler Wellen betrachtete [26]. Erst die späteren Ar-

beiten von Epstein und Carhart [27] sowie Allegra und Hawley [22] ergänzten diese Streutheorie um die Betrachtung von thermischen Wechselwirkungen zwischen Partikel und umgebendem Kontinuum (Epstein und Carhart) sowie der Annahme von elastischen und hochviskosen Partikeln (Allegra und Hawley). Mit diesem Entwicklungsschritt steht ein relevantes Modell zur Verfügung, das entsprechend seiner Entwickler als ECAH-Modell benannt ist.

Das ECAH-Modell betrachtet neben longitudinalen und transversalen Schallwellen ebenfalls das Vorhandensein sowie die Streuung eines thermischen Feldes. Entsprechend dem Superpositionsprinzip wird für jede dieser Wellenarten die auf ein Partikel einfallende und entsprechend gestreute Welle bestimmt. Damit ist gleichzeitig eine wichtige Beschränkung dieses Modells verbunden. Durch die Annahme voneinander isolierter Partikel und damit einhergehend einer ungestörten Überlagerung der einzelnen Teilwellen ist die Anwendbarkeit des ECAH-Modells auf niedrige Partikelkonzentrationen bzw. hochverdünnte Dispersionen beschränkt. Zudem wird die Herleitung der Koeffizienten A_n über Reihenansätze realisiert. Um eine explizite Lösung angeben zu können, werden die Reihenterme höherer Ordnung vernachlässigt, was einer Beschränkung auf den Bereich des Langwellenregimes entspricht. Dementsprechend werden lediglich die ersten beiden Koeffizienten A_0 und A_1 berücksichtigt [22].

Trotz der genannten Einschränkungen hinsichtlich der Gültigkeit ist das ECAH-Modell der am häufigsten verwendete Ansatz zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen, respektive zur Berechnung der Schalldämpfung und der Schallgeschwindigkeit. Vor allem für geringe Konzentrationen und $ka \ll 1$ zeigen Vorhersagen auf der Basis des ECAH-Modells eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Dämpfungsspektren [28]. Selbst bei Stoffsystemen mit mehreren Komponenten innerhalb der dispersen Phase eignen sich die Vorhersagen zur Erklärung gemessener Dämpfungsspektren und Schallgeschwindigkeitswerte [29]. Werden hingegen die Gültigkeitsbedingungen des ECAH-Modells verletzt, so weisen die entsprechenden Vorhersagen eine teils erhebliche Abweichung gegenüber den experimentell ermittelten Schallkenngrößen auf. So zeigen Challis et al. für Polystyrolpartikel (450 nm), die in Wasser dispergiert sind, dass deren Einfluss auf das Dämpfungsverhalten der Dispersion bei einer Konzentration von 8 Vol.-% gut mit dem ECAH-Modell erklärt werden kann [30]. Bei einer Konzentration von 30 Vol.-% zeigt sich hingegen eine deutliche Abweichung zu dem gemessenen Dämpfungsspektrum. Der Frequenzbereich der Messung erstreckt sich dabei von 1-30 MHz. Wird zudem der akustische Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase erhöht, so zeigen sich bereits bei wesentlich kleineren Partikelgrößen und Partikelkonzentrationen erhebliche Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen. Challis et al. zeigen dies an Suspensionen aus Stahl- und Titandioxidpartikeln in Wasser. Für eine Flockung von Bromhexadecantropfen in Wasser können sie die berechneten an die gemessenen Dämpfungsspektren anpassen, indem die der Berechnung zugrundeliegende Partikelgrößenverteilung angepasst wird. Die Partikelgröße erstreckt sich dabei von 1 μm bis 60 μm , wobei Schallfrequenzen bis 35 MHz verwendet werden. Dieses Beispiel für eine Emulsion zeigt zudem, dass das ECAH-Modell für den Fall geringer Phasenkontraste auch für größere dimensionslose Wellenzahlen praktisch relevante Ergebnisse liefert. Ähnliche Untersuchungen zur Gültigkeit des ECAH-Modells präsentiert Liu [31]. Für Emulsionen aus Sonnenblumen- und Leinöltröpfen in

Wasser zeigt Liu, dass die Dämpfung linear mit der Partikelkonzentration zunimmt. Dieser Zusammenhang gilt für Konzentrationen bis 40 Vol.-%. Für Silica- und Titandioxidpartikel, deren akustischer Kontrast gegenüber Wasser höher ist, kann Liu diesen linearen Zusammenhang lediglich bis zu einer Konzentration von 5,7 Vol.-% bzw. 4,5 Vol.-% bestätigen. Oberhalb dieser kritischen Konzentration fällt die gemessene gegenüber der berechneten Dämpfung, aufgrund zunehmender Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, kleiner aus. Liu präsentiert zudem eine Vorgehensweise zur konzentrationsbereinigten Partikelgrößenbestimmung auf Basis der gemessenen Dämpfungsspektren.

2.2.1.2 Streumodell nach Faran/Anderson

Anders als die Entwicklung des ECAH-Modells basiert das Streumodell nach Faran nicht auf einer Beschränkung auf das Langwellenregime. Vielmehr erfolgt die Modellentwicklung ohne Einschränkung des Verhältnisses zwischen Wellenlänge und Partikelgröße [32]. Zudem wird das resultierende Schallfeld in genügend großem Abstand vom Partikel ($r \rightarrow \infty$) und unter der Annahme einer ebenen einfallenden Welle betrachtet (s. Glg. 2.21). Für das Partikelinnere werden eine longitudinale Schallwelle p_L und eine transversale Schallwelle p_T angenommen.

Die Koeffizienten A_n folgen aus den Randbedingungen, die für die Grenzfläche zwischen Partikel und Kontinuum ($r = a$) von Faran wie folgt gewählt sind [32]:

- Gleichgewicht zwischen Normaldruck im Fluid und Normalspannung im Partikel:

$$p_{inc,L,k} + p_{sca,L,k} = \varepsilon_{LL,d}, \quad (2.38)$$

- Gleichgewicht der radialen Bewegungskomponente zwischen Kontinuum und Partikel:

$$v_{inc,L,k} + v_{sca,L,k} = v_{L,d}, \quad (2.39)$$

- Scherspannung im Fluid gleich Null:

$$\varepsilon_{LT,k} = \varepsilon_{LT,d} = 0. \quad (2.40)$$

Die Annahme einer verschwindenden Scherspannung an der Partikeloberfläche (Gleichung 2.40), respektive eines idealen, reibungsfreien Kontinuums, unterscheidet Farans Streumodell von den Randbedingungen des ECAH-Modells. Ebenso verzichtet Faran auf Annahmen hinsichtlich des Wärmeübergangs zwischen Partikel und Kontinuum. Dieser Verzicht auf eine thermische und viskoinertiale Kopplung beschränkt die Anwendbarkeit des Modells auf Fälle, in denen derartige Wechselwirkungsmechanismen gegenüber anderen Effekten zu vernachlässigen sind.

Im Ergebnis leitet Faran die Koeffizienten der gestreuten Wellen in der Form

$$A_n = \frac{-i \cdot \tan \psi_n}{1 + i \cdot \tan \psi_n} \quad (2.41)$$

ab, wobei ψ_n die (komplexe) Phasenverschiebung der n -ten (gestreuten) Welle bezeichnet, die über

$$\tan \psi_n = \tan \delta_n(ka) \frac{\tan \alpha_n(ka) - \frac{\rho_k}{\rho_d} \tan \xi_n(k_L a, k_T a)}{\tan \beta_n(ka) - \frac{\rho_k}{\rho_d} \tan \xi_n(k_L a, k_T a)} \quad (2.42)$$

mit

$$\tan \delta_n(ka) = -\frac{j_n(ka)}{n_n(ka)} \quad (2.43)$$

$$\tan \alpha_n(ka) = -\frac{ka \cdot j'_n(ka)}{j_n(ka)} \quad (2.44)$$

$$\tan \beta_n(ka) = -\frac{ka \cdot n'_n(ka)}{n_n(ka)} \quad (2.45)$$

$$\tan \xi_n(k_L a, k_T a) = -\frac{(k_T a)^2}{2} \left[\frac{\frac{\tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha(k_L a)} - \frac{n^2 + n}{n^2 + n - 1 - \frac{(k_T a)^2}{2} + \tan \alpha_n(k_T a)}}{\frac{n^2 + n - \frac{(k_T a)^2}{2} + 2 \tan \alpha_n(k_L a)}{1 + \tan \alpha_n(k_L a)} - \frac{(n^2 + n)(1 + \tan \alpha_n(k_T a))}{n^2 + n - 1 - \frac{(k_T a)^2}{2} + \tan \alpha_n(k_T a)}} \right] \quad (2.46)$$

gegeben ist [23, 32].

Die Wellenzahlen $k_L a$ und $k_T a$ entsprechen jenen der longitudinalen und transversalen Schallwelle innerhalb des Partikels und bestimmen sich über die jeweiligen Schallgeschwindigkeiten:

$$k_L a = \frac{\pi x f}{c_{d,L}}, \quad (2.47)$$

$$k_T a = \frac{\pi x f}{c_{d,T}}. \quad (2.48)$$

Die Annahme einer Kompressions- und einer Scherwelle innerhalb des Partikels erlauben Faran die Betrachtung von flüssigen und festen Partikeln. Ein ähnlicher Modellansatz, der auf Anderson zurückgeht, betrachtet hingegen lediglich die Ausbreitung longitudinaler Schallwellen innerhalb und außerhalb des Partikels [15, 33, 34]. Die Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen Partikel und Kontinuum entsprechen den ersten beiden Annahmen Farans (Gleichungen 2.38, 2.39):

- Gleichgewicht zwischen Normaldruck im Fluid und Normalspannung im Partikel:

$$P_{inc,L,k} + P_{sca,L,k} = \epsilon_{LL,d}, \quad (2.49)$$

- Gleichgewicht der radialen Bewegungskomponente zwischen Kontinuum und Partikel:

$$v_{inc,L,k} + v_{sca,L,k} = v_{L,d}. \quad (2.50)$$

Der Verzicht auf die Betrachtung einer Scherwelle innerhalb des Partikels (vgl. p_T bei Faran) macht die dritte Annahme Farans (Glg. 2.40) hingegen überflüssig und führt im Ergebnis zu einer vereinfachten Formulierung der Streukoeffizienten:

$$A_n = \frac{j'_n(ka) + i \cdot b_n j_n(ka)}{h'_n(ka) + i \cdot b_n h_n(ka)}, \quad (2.51)$$

wobei

$$b_n = i \cdot \frac{\rho_{FCF}}{\rho_{PCP}} \cdot \frac{j'_n(kpa)}{j_n(kpa)} \quad (2.52)$$

die Materialparameter (Dichte und Schallgeschwindigkeit) der beteiligten Phasen beinhaltet [33, 34]. Morse und Ingard geben den gleichen Ausdruck zur Bestimmung der Streukoeffizienten an [15]. Entsprechend den gewählten Randbedingungen ist das Modell lediglich zur Beschreibung der Schallausbreitung in dispersen Stoffsystemen anwendbar, in denen die disperse Phase ein Fluid ist.

Im Gegensatz zum ECAH-Modell eignet sich der Streuansatz nach Faran/Anderson vor allem zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen mit Partikeln, deren Größe im Bereich der Wellenlänge liegt ($ka \approx 1$). Experimentelle Untersuchungen an Glaskugeln in Wasser zeigen, dass die Modellvorhersagen für die winkelabhängige Verteilung der Streuamplitude Gültigkeit besitzen [35,36]. Chen et al. können dies ebenfalls für Agarpartikel mit einer Größe von 575 μm in einem Frequenzbereich von 1 - 4 MHz nachweisen ($1,2 \leq ka < 4,8$). Die jeweiligen Messungen erfolgen bei hinreichend geringen Partikelkonzentrationen, so dass Mehrfachstreuung vernachlässigt werden können. He und Hay untersuchen die Rückstreuung an Sandsedimenten, wobei die Sandpartikel im Größenbereich zwischen 100 - 400 μm liegen [37]. Obwohl auch bei diesen Untersuchungen die Partikelkonzentration mit 6 g/l hinreichend gering ist, kann eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Rückstreuamplituden lediglich für $ka \leq 1$ bestätigt werden. Für $ka > 1$ sind die gemessenen Werte größer als die theoretisch vorhergesagten. He und Hay erklären diesen Umstand mit der Frequenzbandbreite der Messung. Eine erneute Berechnung der Rückstreuamplitude für eine geringere Bandbreite zeigt eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Auch Thorne et al. registrieren bei ihren experimentellen Untersuchungen Abweichungen vom theoretisch vorhergesagten Rückstreuverhalten. Sie messen das Rückstreuverhalten von vergleichsweise großen Glaskugeln (bis 1,2 mm) in einem Frequenzbereich von 2,2 - 3,5 MHz und stellen fest, dass die breit verteilten Partikel den Verlauf der Rückstreuamplitude als Funktion der dimensionslosen Wellenzahl glätten. Dies wird vor allem im Vergleich zur Modellvorhersage für den Fall monodisperser Partikel deutlich. Allerdings lässt sich die Verteilungsbreite innerhalb der Berechnung vergleichsweise einfach berücksichtigen [38].

Neben diesen eher grundlegenden Untersuchungen zur Gültigkeit des Faran-Modells existiert eine Vielzahl von Untersuchungen zur Anwendung dieser Theorie. Vor allem auf dem Gebiet der Medizintechnik kommt der Analyse und Auswertung von Ultraschallechosignalen eine besondere Bedeutung zu. Um einen höheren akustischen Kontrast zwischen verschiedenen

Gewebeschichten zu erzeugen, werden sogenannte Ultraschallkontrastmittel verwendet. Diese werden vor der Ultraschallmessung verabreicht und erhöhen das akustische Streuvermögen des Gewebes. Als Beispiele sind hier die Arbeiten von Leithem et al. und Marsh et al. zu nennen, die jeweils das Rückstreuverhalten eines speziellen Ultraschallkontrastmittels experimentell untersucht und mit den Vorhersagen nach dem Faran-Modell verglichen haben [39, 40]. In beiden Arbeiten wird ein vergleichbarer Algorithmus zur Bestimmung des Rückstreuverhaltens verwendet, der zunächst mit Messungen an 50- μm -Glas- bzw. 100- μm -Polymerpartikeln kalibriert wird. Bei der Kalibrierung erfolgt ein Abgleich zwischen der Messung und den Vorhersagen des Faran-Modells. Leithem et al. nutzen die Messmethode anschließend zur Bestimmung der Konzentration des Kontrastmittels (2 μm Tropfendurchmesser), wohingegen Marsh et al. neben der Rückstreuung ebenfalls eine Transmissionsmessung zur Bestimmung der Ultraschalldämpfung durchführen. Die Dämpfungswerte dienen nachfolgend zur Korrektur der Rückstreuungswerte. Auf diese Weise kompensieren Marsh et al. den Einfluss der Dämpfung (in Abhängigkeit von der Eindringtiefe) auf die Rückstreuungswerte.

In Ergänzung zum ECAH-Modell, das häufig zur Interpretation von Dämpfungswerten herangezogen wird, kann das Faran-Modell für den Bereich größerer Partikel ($> 10 \mu\text{m}$) als eine Ergänzung zur Bestimmung der Koeffizienten A_n , und damit einhergehend zur Bestimmung der Schalldämpfung, betrachtet werden. Mobley et al. zeigen anhand ihrer Messungen an Polystyrolpartikeln eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen auf Basis des Faran-Modells [41]. Vor allem die Arbeiten von Richter et al. liefern wichtige experimentelle Untersuchungen zum Dämpfungsverhalten verschiedener Dispersionen sowie einen Vergleich mit den entsprechenden Vorhersagen des Faran-Modells. Für Suspensionen bestehend aus Glaskugeln ($< 200 \mu\text{m}$) oder Zinnpartikeln ($< 150 \mu\text{m}$) in Wasser sowie Aluminiumpartikeln ($< 100 \mu\text{m}$) in Ethanol können Richter et al. eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Dämpfungsspektren und den entsprechenden Modellvorhersagen nachweisen, wobei die Partikelkonzentration maximal 1 Vol.-% beträgt. Im Fall von Emulsionen, bestehend aus Silikon- und Olivenöl in Wasser, erstreckt sich die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment auf Konzentrationen bis 4 Vol.-% [42]. Bei näherer Betrachtung kann jedoch beobachtet werden, dass die gemessene Dämpfung tendenziell größer als die berechnete ausfällt. Richter et al. vermuten dahinter eventuelle Konzentrationsschwankungen bei der Probenahme oder auch systematische Fehler bei der Dämpfungsmessung innerhalb des Ultraschallspektrometers (Geräteinfluss). Sie schlagen daher eine Anpassung der Berechnung vor, wobei die Konzentration als Fitparameter dient, um das berechnete Dämpfungsspektrum an das gemessene anzupassen [38]. In einer weiteren Arbeit können Richter et al. zudem zeigen, dass der Modellansatz nach Faran zur Bestimmung der Schalldämpfung auch für Emulsionen mit Tröpfchengrößen bis 200 μm und einer Partikelkonzentration bis 6 Vol.-% Gültigkeit besitzt [43].

Die Schallstreuung in Dispersionen wird neben der Größe und Konzentration ebenfalls von der Form der Partikel beeinflusst. Der allgemeine Streuansatz wie auch die ECAH-Theorie basieren auf der Betrachtung kugelförmiger Streuer (s. Abbildung 2.1). Solange die Partikel sehr klein ($x \ll \lambda$) sind, wobei der Formeinfluss verschwindend gering ist, oder nur minimal

von der Kugelform abweichen, liefert diese Betrachtungsweise zufriedenstellende Ergebnisse. Für Partikel, die jedoch deutlich von der Kugelform abweichen, ist der Formeinfluss nicht weiter vernachlässigbar [44]. Ein allgemeiner Ansatz zur Erfassung des Formeinflusses ist bislang nicht bekannt. Für Sonderfälle, wie faser- oder stäbchenförmige Partikel, existieren Untersuchungen, die den Formeinfluss durch eine Betrachtung zylinderförmiger Streuer in das ECAH-Modell integrieren [45, 46]. Thorne und Buckingham präsentieren einen empirischen Ansatz, bei dem die Partikelform mittels eines freien Parameters derart erfasst wird, dass ein Korrekturterm in Abhängigkeit von der Partikelgröße existiert [47]. Schaafsma und Hay verwenden anstelle der eigentlichen Partikelgröße zwei Äquivalentdurchmesser als Anpassungsparameter [48]. Dabei handelt es sich um den projektionsflächen- und um den volumenäquivalenten Kugeldurchmesser. Sowohl der Ansatz von Thorne und Buckingham als auch der von Schaafsma und Hay basieren auf Untersuchungen an Sandpartikeln im Bereich $ka \geq 1$ und beinhalten Vorhersagen des Faran-Modells.

2.2.1.3 Einfluss der Partikelkonzentration

Im Zusammenhang mit den zuvor erläuterten Streumodellen wird stets die Einschränkung getroffen, dass die (mechanische wie auch thermische) Streuung an einzelnen Partikeln stets unbeeinflusst von der Streuung an jenen Partikeln erfolgt, die sich in unmittelbarer Nähe zum betrachteten Partikel befinden. Dieser Umstand wird auch als Einzelstreuung bezeichnet, die darauf beruhenden Modellierungsansätze werden dementsprechend als Einzelstreuungsmodelle bezeichnet.

Ab einer kritischen Partikelkonzentration c_{Vkrit} kann die Streuung der Schallwellen an einem Partikelkollektiv jedoch nicht weiter als die lineare Überlagerung der Streueignisse an jedem Einzelpartikel aufgefasst werden. Diese kritische Konzentration ist abhängig vom akustischen Kontrast, was dazu führt, dass bei Emulsionen (geringer Kontrast) tendenziell eine größere kritische Konzentration im Vergleich zu Suspensionen (hoher Kontrast) zu beobachten ist. Für $c_V > c_{Vkrit}$ kommt es zu einer Überlagerung der einzelnen Streufelder derart, dass die Streuwirkung des gesamten Partikelkollektivs als eine nichtlineare Überlagerung der Einzelstreueignisse betrachtet werden muss. In Anlehnung an den Begriff *Einzelstreuung* wird dieser Umstand mit dem Begriff *Mehrfachstreuung* beschrieben. Das Verhältnis zwischen dem mittleren Partikel-Partikel-Abstand [49]

$$d \approx x \cdot \sqrt[3]{\pi/6c_V} - x, \quad (2.53)$$

der mit zunehmender Partikelkonzentration c_V abnimmt, und der Wellenlänge λ der Schallwelle ist somit ein wichtiges Kriterium bei der Betrachtung der Schallstreuung in konzentrierten Dispersionen. Analog zur dimensionslosen Wellenzahl ka ist eine dimensionslose Darstellung dieses Verhältnisses in der Form

$$k \cdot d = \frac{2\pi \cdot d \cdot f}{c} \quad (2.54)$$

sinnvoll. Für $kd < 1$ muss davon ausgegangen werden, dass sich die Streufelder der einzelnen Partikel überlagern und Interferenzen auftreten.

Zur mathematischen Beschreibung der Mehrfachstreuung wird üblicherweise ein Reihenansatz der Form

$$\left(\frac{K}{k}\right)^2 = 1 + a_1 c_V + a_2 c_V^2 + a_3 c_V^3 + \dots \quad (2.55)$$

verwendet, wobei der Koeffizient a_1 der Formulierung der Einzelstreuung nach Gleichung 2.25 entspricht

$$a_1 = -\frac{3i}{(ka)^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_n \quad (2.56)$$

und somit eine ungestörte Überlagerung der einzelnen Streufelder berücksichtigt (*independent scattering*) [49]. Die Koeffizienten a_2 und a_3 berücksichtigen den Einfluss der verlustfreien Mehrfachstreuung (*lossless scattering*). Der Begriff 'verlustfrei' bezieht sich dabei auf die Annahme, dass eine Mehrfachstreuung stattfindet, diese aber keinen Einfluss auf das Streuverhalten jedes einzelnen Partikels hat. Demgegenüber stehen bei einer weiter wachsenden Partikelkonzentration Partikel-Partikel-Wechselwirkungen (*particle-particle interaction*), die die mehrfache Streuung von Schallwellen durch ein Partikel aufgrund der Nähe benachbarter Partikel bedingen. Diese Form der Mehrfachstreuung kann über Glieder höherer Ordnung innerhalb der Reihenentwicklung (Glg. 2.55) in die Betrachtung aufgenommen werden.

Erste Arbeiten zur Mehrfachstreuung von Wellen im Allgemeinen durch Foldy [50] greifen Waterman und Truell auf und entwickeln eine Formulierung, die den am häufigsten verwendeten Ansatz zur Beschreibung der Schallstreuung in konzentrierten Dispersionen darstellt [51]. Im Ergebnis ihrer Arbeiten geben Waterman und Truell eine effektive Wellenzahl K für das disperse Stoffsystem in der Form

$$\left(\frac{K_{WT}}{k}\right)^2 = \left[1 + \frac{2\pi c_N L(\theta = 0)}{k^2}\right]^2 - \left[\frac{2\pi c_N L(\theta = \pi)}{k^2}\right]^2 \quad (2.57)$$

an, wobei damit eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration gegeben ist (Abbruch nach a_2 -Term, s. Gleichung 2.55). Neben der Anzahlkonzentration c_N und der Wellenzahl k (Glg. 2.14) für das umgebende Kontinuum enthält diese Formulierung die Fernfeldstreuamplituden des Einzelpartikels in Vorwärts- ($L(\theta = 0)$) und Rückwärtsrichtung ($L(\theta = \pi)$) entsprechend der Definition in Gleichung 2.23. Lloyd und Berry weisen in einer späteren Arbeit nach, dass die Formulierung von Waterman und Truell fehlerhaft ist und korrigieren deren Ausdruck [52]:

$$K_{LB}^2 = k^2 + 4\pi c_N L(0) + (4\pi c_N)^2 \left[\frac{L^2(0)}{k^2 - K_{LB}^2} - \left(\frac{L^2(0)}{2k(K_{LB} - k)} + \frac{L^2(\pi)}{2k(K_{LB} + k)} \right) \right]. \quad (2.58)$$

Trotz der von Lloyd und Berry nachgewiesenen fehlerhaften Lösung wird die Formulierung der effektiven Wellenzahl nach Waterman und Truell oft genutzt, um Mehrfachstreuungseffekte bei höheren Partikelkonzentrationen zu erklären, da für die meisten Stoffsysteme eine vergleichsweise bessere Übereinstimmung zwischen Messergebnissen und den entsprechenden Modellvorhersagen festzustellen ist [53, 54].

Unter Anwendung der Gleichungen 2.24 sowie 2.26 und 2.28 können die Dämpfung und die Schallgeschwindigkeit aus der Wellenzahl abgeleitet werden. Das Modell nach Waterman und Truell (bzw. Lloyd und Berry) kann zudem in Kombination mit einer beliebigen Einzelstreuungstheorie verwendet werden, da keine Restriktionen bezüglich der Koeffizienten A_n angegeben werden. Gleichzeitig geben Waterman und Truell mit

$$\frac{4\pi c_N}{k} |L(0)|^2 \ll 1 \quad (2.59)$$

ein Kriterium für die Gültigkeit ihres Modells an. Die Herleitung dieses Kriteriums basiert auf der Annahme, dass die *Eigenstreuung* vernachlässigt werden kann. Die Eigenstreuung wird dabei als derjenige Anteil des auf ein Partikel einfallenden Streufeldes verstanden, der von dem Partikel selbst (durch Streuung) verursacht und durch nachfolgende Streuung an benachbarten Partikeln wieder auf das betrachtete Partikel zurückgeworfen wird. Das auf das betrachtete Partikel einfallende Schallfeld setzt sich demnach aus der einfallenden Schallwelle sowie den an anderen, zufällig angeordneten Partikeln gestreuten Schallwellen zusammen. Die Vernachlässigung der Eigenstreuung ist jedoch nur dann zulässig, wenn deren Anteil am resultierenden Schallfeld hinreichend gering ist. Bei einer entsprechend hohen Partikelkonzentration und einem damit einhergehenden geringen mittleren Partikel-Partikel-Abstand sowie einer entsprechend starken Einzelstreuung aufgrund des hohen akustischen Kontrasts zwischen disperser und kontinuierlicher Phase ist jedoch zu erwarten, dass die Eigenstreuung einen nicht zu vernachlässigenden Anteil zum resultierenden Schallfeld beiträgt.

Waterman und Truell merken dahingehend an, dass im Langwellenbereich ($ka \ll 1$) aufgrund der ohnehin schwachen Streuung das Kriterium (Gleichung 2.59) stets erfüllt ist. Auch für den Kurzwellenbereich ($ka \gg 1$) vermuten sie, dass selbst bei höheren Partikelkonzentrationen das Kriterium erfüllt ist und ihr Modell somit Gültigkeit besitzt. Für den Übergangsbereich ($ka \approx 1$) sind keine entsprechenden Aussagen zu finden. Allerdings zeigen experimentelle Untersuchungen zum Dämpfungsverhalten von dispersen Stoffsystemen, dass vor allem für höhere Partikelkonzentrationen Abweichungen gegenüber den Vorhersagen, die auf dem Modell von Waterman und Truell basieren, zu beobachten sind [30, 55, 56].

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung von Mehrfachstreuungseffekten geht auf die Arbeit von Lax [57] zurück und zieht neben der Überlagerung der einzelnen Streufelder auch die Korrelation der Partikelpositionen im Raum mit in Betracht. Mit zunehmender Partikelkonzentration können die Partikelpositionen nicht länger als unabhängig voneinander betrachtet werden. Vielmehr bedingt eine steigende Partikelkonzentration eine zunehmende räumliche Ordnung, da eine Überlagerung von Partikeln ausgeschlossen werden kann. In nachfolgenden Arbeiten wird dieser Ansatz aufgegriffen und durch die Anwendung von Approximationen wie der 'hole correction' (Überlagerungskorrektur, Fikioris et al. [58]) oder der 'quasikristallinen' Partikelanordnung (Ordnung innerhalb der räumlichen Anordnung, Tsang et al. [59]) erweitert. Derartige Lösungsansätze, zu denen auch die Arbeiten von Ma et al. und Twerksy zählen [60, 61], können dabei als Approximationen höherer Ordnung, im Vergleich zum Modell nach Waterman und Truell, verstanden werden. Entsprechend werden die Reihenglieder höherer Ordnung (c_V^3 , c_V^4 usw., s. Gleichung 2.55) bei der Beschreibung

verwendet. Allerdings sind explizit geschlossene Lösungen wiederum nur für den Fall zu finden, dass Koeffizienten höherer Ordnung (A_2, A_3 usw., s. Glg. 2.56) vernachlässigt werden [56]:

$$\left(\frac{K_{MTT}}{k}\right)^2 = \frac{(1+c_V a)(1-c_V b)}{1+2c_V b} \cdot \left(1+i(ka)^3 \frac{c_V \cdot W}{6} \cdot \left[\frac{a^2}{1+c_V a} + \frac{3b^2}{(1+2c_V b)(1-c_V b)}\right]\right)^2 \quad (2.60)$$

mit

$$a = -3iA_0/(ka)^3, \quad (2.61)$$

$$b = 3iA_1/(ka)^3 \quad (2.62)$$

und

$$W = (1-c_V)^4/(1+2c_V)^2. \quad (2.63)$$

Die Arbeiten von Hipp et al. [49] und Vander Meulen et al. [62] liefern einen guten Überblick über die hier aufgeführten Mehrfachstreutheorien, zeigen allerdings auch, dass deren praktische Relevanz bei der Beschreibung der Schallausbreitung in hochkonzentrierten Dispersionen begrenzt ist. Für Dispersionen mit geringem Phasenkontrast liefert vor allem der Ansatz von Waterman und Truell (trotz der nachgewiesenen fehlerhaften Formulierung) vergleichsweise gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment [18, 53, 63]. Hipp et al. betrachten in diesem Zusammenhang die für den Langwellenbereich ($ka \ll 1$) wirksamen thermischen und viskoinertialen Dämpfungseffekte und argumentieren, dass thermische Effekte weit weniger durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst werden [49]. Folglich ist der Einfluss der Mehrfachstreuungseffekte höherer Ordnung weniger stark ausgeprägt und der Ansatz nach Waterman und Truell liefert gute Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen. Demgegenüber stehen Ergebnisse von McClements, der für vergleichbare Stoffsysteme einen relevanten Einfluss von dissipativen Mehrfachstreuungseffekten beobachtet [56]. Mit zunehmender Partikelgröße ($ka \geq 1$) wächst der Einfluss der Streuung und thermische sowie viskoinertiale Effekte treten (vor allem bei höheren Phasenkontrasten) in den Hintergrund. Kytömaa zufolge dominiert in diesem Fall die verlustfreie Mehrfachstreuung [64].

Der Streuansatz bietet die Möglichkeit, den Einfluss der Partikelgröße auf die Schallausbreitung in Dispersionen im Bereich der dimensionslosen Wellenzahl $10^{-2} < ka < 10^1$ zu beschreiben, wobei für den Langwellenbereich das ECAH-Modell und für den Übergangsbereich das Modell nach Faran/Anderson relevante Ergebnisse zur Bestimmung der Koeffizienten A_n liefern. Der Einfluss der Partikelkonzentration kann im Fall von hinreichend verdünnten Dispersionen durch eine einfache Überlagerung der einzelnen Streufelder abgebildet werden (Superpositionsprinzip, *independent scattering*). Für moderate Konzentrationen liefern einfache Modellansätze (Waterman und Truell, Lloyd und Berry) zur Beschreibung von verlustfreien Mehrfachstreuungseffekten relevante Vorhersagen, die mit experimentellen Ergebnissen zur Schalldämpfung vergleichsweise gut übereinstimmen. Für hohe Konzentrationen, wenn Partikel-Partikel-Wechselwirkungen an Bedeutung gewinnen, liefern selbst Mehrfachstreuemodelle höherer Ordnung keine zufriedenstellende Beschreibung der Schallausbreitung.

Für die Betrachtung der Schallstreuung in konzentrierten Dispersionen, die den Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt, bedeutet dieser Umstand, dass ein alternatives Vorgehen zur theoretischen Erfassung von Mehrfachstreuungseffekten notwendig ist. Anstelle von Modellansätzen, die auf einer Betrachtung einzelner Partikel basieren, liefert die statistische Erfassung der kollektiven Streuwirkung aller Partikel einen interessanten Ansatzpunkt.

2.2.2 Phasenkopplungsmodell

Der Umstand, dass der Streuansatz - auch unter Betrachtung von Mehrfachstreuungseffekten - lediglich für niedrige bis mittlere Partikelkonzentrationen praktisch relevante Ergebnisse hinsichtlich der Schallausbreitung in dispersen Stoffsystemen liefert, hat zur parallelen Entwicklung eines weiteren Modellansatzes geführt. Beim Phasenkopplungsmodell (*coupled phase model*) steht anstelle des einzelnen Partikels die Gesamtheit aller Partikel im Sinne einer geschlossenen Phase (ohne räumliche Orientierung) am Beginn der Modellbildung. Diese makroskopische Betrachtungsweise weist der dispersen wie auch der kontinuierlichen Phase gemittelte Eigenschaften (z. B. Dichte, Temperatur, Kompressibilität) zu, deren lokale (mikroskopische) Schwankungen (hervorgerufen durch die einfallende Schallwelle) zur Wechselwirkung mit selbiger führen. Basierend auf den ursprünglichen Arbeiten von Urick [65] und Ament [66] existieren verschiedene Formulierungen des Phasenkopplungsmodells, die sich in den jeweils abgebildeten Dämpfungsmechanismen unterscheiden [67, 68].

Obwohl das Phasenkopplungsmodell und der Streuansatz gleiche physikalische Phänomene beschreiben und unter gleichen Annahmen zu vergleichbaren Ergebnissen führen, gibt es einen gewichtigen Unterschied zwischen beiden Ansätzen. Das Phasenkopplungsmodell ist nicht dazu geeignet, die Richtungsänderung einer auftreffenden Schallwelle (aufgrund von Streuung) abzubilden. Dementsprechend ist die Gültigkeit des Phasenkopplungsmodells auf den Langwellenbereich ($ka \ll 1$) beschränkt, da in diesem Bereich die Streuung vernachlässigt werden kann [21]. Die Anwendung des Phasenkopplungsmodells bleibt somit auf den Bereich kolloidaler Dispersionen ($x < 1 \mu\text{m}$) beschränkt [69–71]. Daher wird auf das Phasenkopplungsmodell an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

2.3 Messverfahren zur Bestimmung akustischer Kenngrößen

Die zuvor durchgeführten theoretischen Betrachtungen zur Schallausbreitung in Dispersionen zeigen, dass wichtige Kenngrößen der Schallausbreitung, wie z. B. die Schalldämpfung oder auch die Schallgeschwindigkeit, sensitiv gegenüber der Dispersionszusammensetzung respektive den Eigenschaften der dispersen Phase sind. Dieser Umstand bildet die Grundlage zur Partikelcharakterisierung mittels Ultraschall. Im Folgenden werden daher zunächst Messverfahren zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, der Schalldämpfung sowie des Streuvermögens vorgestellt, bevor nachfolgend Methoden zur Partikelcharakterisierung auf der Basis der gemessenen Schallkenngrößen näher erläutert werden.

2.3.1 Schallgeschwindigkeit

Die einfachste Methode zur messtechnischen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit basiert auf einer Transmissionsanordnung (s. Abb. 1.1). In abgewandelter Form kann der zweite Schallwandler durch einen Reflektor ersetzt werden. In diesem Fall wird der Sendewandler ebenfalls dazu genutzt, die vom Reflektor zurückgeworfene Schallwelle zu detektieren. Das zu vermessende Medium wird in den Messspalt eingebracht. Der Sendewandler emittiert einen Schallimpuls, der nach Durchlaufen des Mediums vom Empfänger detektiert wird. Ist der Abstand z zwischen beiden Schallwandlern (bzw. zwischen Schallwandler und Reflektor) bekannt, so kann über die Laufzeit t_c , die die Schallwelle zum Durchlaufen der Dispersion benötigt, die Schallgeschwindigkeit

$$c = \frac{z}{t_c} \quad (2.64)$$

bestimmt werden. Im Fall der Reflexionsanordnung verdoppelt sich die zu durchlaufende Wegstrecke. Die Auflösung, mit der die Schallgeschwindigkeit nach dieser Impulsmethode bestimmt werden kann, wird maßgeblich von der Qualität der beiden Messgrößen t_c und z bestimmt. Generell liefert ein größerer Messspalt (bei gleicher Auflösung der Laufzeitmessung) eine präzisere Messung der Schallgeschwindigkeit. Im Umkehrschluss bedingt ein kleiner Messspalt eine geringe Auflösung. Dieser Umstand führt bei der parallel zur Schalldämpfungsmessung durchgeführten Schallgeschwindigkeitsmessung zu relativ ungenauen Messwerten. Der durch die Anforderungen der Dämpfungsmessung bedingte, geringe Messspalt limitiert die Auflösung der gleichzeitig durchgeführten Schallgeschwindigkeitsmessung.

Die Auflösung der Laufzeitmessung kann durch eine alternative Methode deutlich verbessert werden. Dabei kommen ein Sende- und ein Empfangsschallwandler zum Einsatz. Der ausgesendete Schallimpuls durchläuft das zu vermessende Medium und erreicht den Empfänger. Die Detektion des Schallimpulses triggert einen neuen Sendeimpuls. Die dadurch emittierte Schallwelle durchläuft abermals das Medium, wird detektiert und startet die Messsequenz erneut (s. Abbs 2.2).

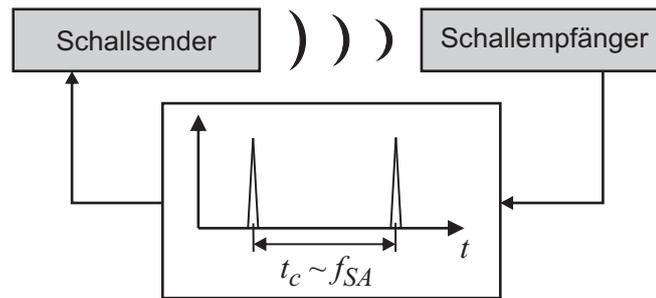


Abbildung 2.2: Prinzipdarstellung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach dem *sing-around*-Verfahren.

Die Frequenz f_{SA} , mit der ein neuer Schallimpuls generiert wird, dient als primäre Messgröße und ist der Schallgeschwindigkeit im Medium proportional [9]:

$$\frac{1}{f_{SA}} \sim \frac{1}{c}. \quad (2.65)$$

Diese *sing-around*-Methode umgeht die eigentliche Zeitmessung und liefert stattdessen eine äquivalente Frequenz, die zudem wesentlich präziser bestimmt werden kann. Das Verfahren stellt einen Schwingkreis dar, dessen Eigenfrequenz u. a. von der Schallgeschwindigkeit bestimmt wird.

Die bislang vorgestellten Methoden zur Messung der Schallgeschwindigkeit basieren auf der Auswertung von Schallimpulsen, die entweder infolge direkter Transmission oder Reflexion an einer Grenzfläche erfasst werden. Eine grundlegend andere Methode stellen Lenz et al. vor [72]. Sie nutzen die spezielle Eigenschaft des Schallfelds aus, wonach das Schalldruckmaximum, in Abhängigkeit von der Geometrie des Schallwandlers, in einer definierten Entfernung von der Wandleroberfläche auftritt (s. Abb. 2.3). Ist dieser Abstand z bekannt oder kann er durch eine Kalibriermessung bestimmt werden, so liefert die Laufzeitdifferenz der Streusignale aus dem Bereich des Maximums die entsprechende Information zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit.

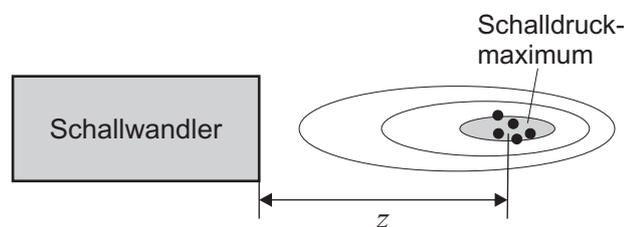


Abbildung 2.3: Prinzipdarstellung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Lenz et al. [72]. Die Amplitude der gestreuten Schallwellen ist abhängig von der Schallfeldgeometrie und erlaubt somit die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit.

Sollen kontinuierliche Medien mit diesem Verfahren untersucht werden, so sind zusätzliche Partikel notwendig, die als Streukörper dienen. Dispersionen hingegen enthalten bereits derartige Streukörper. Allerdings müssen die entsprechenden Partikel den Schall hinreichend stark streuen und die Schalldämpfung muss hinreichend klein sein, damit Einzelpartikelstreusignale detektiert werden können.

2.3.2 Schalldämpfung

Die Messung der Schalldämpfung im Ultraschallbereich stellt diejenige Methode dar, die im Bereich der akustischen Partikelmessung vorzugsweise genutzt wird. Grundlage ist eine Transmissionsanordnung nach Abbildung 1.1. Eine vom Sender emittierte Schallwelle durchläuft nachfolgend die Dispersion (Wegstrecke z), wobei deren Intensität abnimmt. Die äquivalente Abnahme der Schalldruckamplitude erfolgt dabei exponentiell mit der durchschallten Wegstrecke ($\sim e^{-\alpha z}$, s. Glg. 2.12). Diese Änderung wird durch einen Vergleich zwischen emittierter und detektierter Schallamplitude gemessen. Die wegstreckenabhängige Schalldämpfung α/z kann entsprechend bestimmt werden. Zusätzlich erfolgt eine spektrale Auflösung dieser Messung. Im Ergebnis liegt ein Dämpfungsspektrum vor, das in der Form $\alpha/z(f)$ oder $\alpha/z/f(f)$ angegeben wird [73]. Die zusätzliche Normierung auf die Frequenz ist sinnvoll, da die Dämpfung mit zunehmender Frequenz stark ansteigt und auf diese Weise eine geeignete Darstellung möglich ist. Eine Vereinfachung des Messaufbaus kann dadurch erzielt werden, dass der zweite Schallwandler durch einen Reflektor ersetzt wird und der verbliebene Schallwandler sowohl als Sender als auch als Empfänger genutzt wird [74]. Dabei verdoppelt sich die zu durchschallende Wegstrecke (bei gleicher Spaltweite) im Vergleich zur Transmissionsanordnung mit zwei Schallwandlern.

Neben dem Impulsverfahren kommt im Rahmen der Dämpfungsmessung vor allem das sogenannte *tone-burst*-Verfahren zum Einsatz (s. Abb. 2.4) [75]. Dabei wird eine Schwingung mit fester Frequenz $f_{ib} = 1/\Delta t$ und der Dauer von wenigen Schwingungsperioden erzeugt und zur Anregung des Sendewandlers genutzt. Die Frequenz der Schwingung wird zusätzlich variiert, um das gewünschte Frequenzspektrum für die Messung abzudecken. Mit dieser Form der Zwangsanregung können die verwendeten Schallwandler auch am Rand ihres Frequenzspektrums betrieben werden. Zudem wird die aufgeprägte Signalleistung auf eine Frequenz fokussiert. Im Unterschied dazu wird bei der Impulsanregung eine Welle emittiert, deren Spektrum dem des Sendewandlers entspricht. Auf diese Weise verteilt sich die eingebrachte Leistung auf den gesamten aktiven Frequenzbereich des Schallwandlers, was die Leistung pro Frequenz (spektrale Leistungsdichte) reduziert.

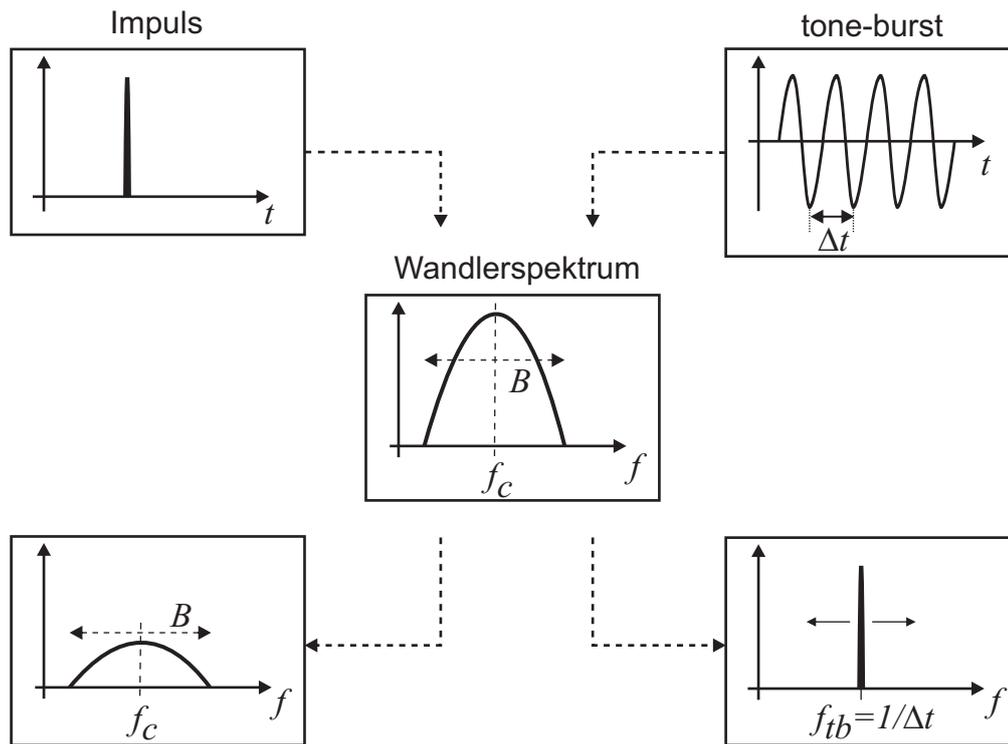


Abbildung 2.4: Vergleich zweier typischer Signalformen, die im Rahmen der Schalldämpfungsmessung für die Anregung des Sendewandlers zum Einsatz kommen: links: Impulsanregung, rechts: Festfrequenzanregung.

Die Messung der Schalldämpfung in Transmissionsanordnung bietet den Vorteil, dass eventuell auftretende Mehrfachstreuungseffekte bereits während der Messung eliminiert werden können [75]. Die vom Sendewandler emittierte Schallwelle, die die zu untersuchende Stoffprobe durchläuft und nachfolgend vom Empfangswandler zum Zeitpunkt t detektiert wird, kann aufgrund des Laufzeitunterschieds von Schallwellen unterschieden werden, die durch mehrfache Streueignisse den Empfangswandler später, das heißt mit einer Laufzeit $t + \Delta t$, erreichen.

2.3.3 Schallstreuung

Die Schallgeschwindigkeit und die Schalldämpfung sind akustische Kenngrößen, die sowohl für homogene als auch für inhomogene Medien bestimmt werden können. Bei der Durchschallung von inhomogenen Medien, wie zum Beispiel Dispersionen, tritt eine Streuung der Schallwellen auf. Diese teilweise Ablenkung der eingebrachten Schallwelle kann ebenfalls messtechnisch erfasst werden. Der Sonderfall der Vorwärtsstreuung ($\theta = 0^\circ$) wird im Rahmen der klassischen Dämpfungsmessung, basierend auf einer Transmissionsanordnung, bereits abgedeckt. Schallanteile, die in einem Winkel von 20° bis 180° gegenüber der einfallenden Welle gestreut werden, können mit einer derartigen Transmissionsanordnung jedoch nicht erfasst werden. Dazu bedarf es einer Anordnung, bei der der Empfangsschallwandler in einem Winkel θ gegenüber dem Sendeschallwandler angeordnet ist (s. Abb. 2.5). Um einen größeren Winkelbereich θ abzudecken,

ist eine variable Detektorposition ebenso möglich wie der Einsatz mehrerer Empfangswandler, die zudem als Wandlerarray ausgeführt sein können. Zur experimentellen Untersuchung des winkelabhängigen Streuverhaltens verwenden Campbell und Waag Proben, in denen Partikel aus unterschiedlichen Materialien (Glas, Graphit und Dextran) in einer Kunststoffschmelze dispergiert werden [35].

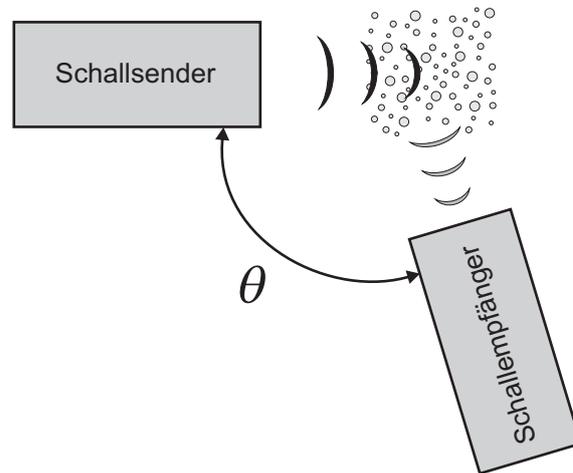


Abbildung 2.5: Prinzipdarstellung zur messtechnischen Erfassung des winkelabhängigen Streuverhaltens einer Dispersion.

Die anschließende Aushärtung der Schmelze liefert zylindrisch geformte Probenkörper, in denen die eingeschlossenen Partikel örtlich fixiert sind [76]. Die Messung der Schallstreuung erfolgt senkrecht zur Längsachse der Probenzylinder. Zudem werten Campbell und Waag anstelle der Streuamplitude den Streukoeffizienten $H(\theta)$ unter einem Winkel von $45^\circ < \theta < 165^\circ$ aus und können im Ergebnis zeigen, dass die experimentell ermittelten Werte des Streukoeffizienten qualitativ gut mit Modellvorhersagen übereinstimmen. Shung et al. werten das winkelabhängige Streuverhalten von Blut im Bereich $60^\circ < \theta < 150^\circ$ aus [77]. Die im Blut enthaltenen roten Blutkörper (Erythrozyten) sind maßgeblich für die Schallstreuung verantwortlich. Sie weisen in grober Näherung eine Scheibenform mit einem Durchmesser von ca. $7,5 \mu\text{m}$ und einer Höhe von ca. $2 \mu\text{m}$ auf und können im verwendeten Frequenzbereich des Schalls ($< 20 \text{ MHz}$) als sogenannte Rayleighstreuer angesehen werden, die im Vergleich zur Wellenlänge klein sind ($ka \ll 1$) [25]. Die Messungen werden bei einer Frequenz von 5 MHz durchgeführt. Im Ergebnis können Shung et al. einen deutlichen Einfluss des Streuwinkels auf die gemessene Streuintensität nachweisen. Zudem erlaubt die winkelabhängige Messung eine relative Angabe der Streuintensität in der Form, dass die Intensität, die unter einem Winkel θ erfasst wird, auf jene für $\theta = 90^\circ$ bezogen werden kann. Somit kann auf eine vorherige Referenzierung der emittierten Schallwellen verzichtet werden. Shung et al. nutzen die winkelabhängige Streuinformation im Weiteren dazu, eventuelle Änderungen der Materialparameter der Streuer zu erkennen. Ein vergleichbares Vorgehen beschreiben Nassiri und Hill zur Unterscheidung verschiedener biologischer Gewebearten [78]. Moore und Hay führen winkelabhängige Streumessungen an nahezu ideal kugelförmigen Glaspartikeln und

unregelmäßig geformten Sandpartikeln durch [44]. Für die regelmäßig geformten Glaspartikel können Moore und Hay eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten und dem durch das Farnmodell vorhergesagten Streuverhalten feststellen. Im Gegensatz dazu weisen die Messergebnisse für die Sandpartikel eine größere Abweichung gegenüber den Vorhersagen des Streumodells auf. Diese Abweichungen resultieren aus der Modellannahme ideal kugelförmiger Partikel. Allerdings sind die Abweichung kleiner als erwartet. Moore und Hay begründen dies vor allem damit, dass die Sandpartikel während der Messung eine zufällige und veränderliche Orientierung aufweisen, so dass das Streuverhalten der gesamten Suspension eine Überlagerung des Einzelstreuverhaltens jedes einzelnen Sandpartikels darstellt und auf diese Weise der Formeinfluss während der Messung gemittelt wird.

Obwohl die Auswertung des winkelabhängigen Streuverhaltens relevante Informationen zu Größe, Form, Konzentration und mechanischen Eigenschaften der streuenden Partikel liefern kann, weist diese Messmethode einen entscheidenden Nachteil hinsichtlich der praktischen Umsetzung auf. Wird die Schallwelle auf ihrem Weg vom Sendewandler hin zum Ort der Streuung und weiter zum Empfangswandler zu stark gedämpft, so verhindert deren geringe Intensität eine entsprechende Detektion. Während der Einfluss einer hohen Schalldämpfung im Fall der Transmission durch eine Verkürzung des Abstands zwischen Sende- und Empfangswandler teilweise kompensiert werden kann, ist dies im Fall der Streuanordnung aufgrund der geometrischen Abmessungen der Schallwandler nur begrenzt oder gar nicht möglich. Aus diesem Grund hat sich neben der Transmissions- vor allem die Rückstreuung ($\theta = 180^\circ$) etabliert. In diesem Fall wird die Schallstreuung entgegen der Ausbreitungsrichtung der emittierten Schallwelle erfasst. Die Rückstreuung kann im einfachsten Fall mit einem einzigen Schallwandler, der zum Senden und Empfangen genutzt wird, gemessen werden. Dazu wird der (Sende-)Schallwandler entweder impulsförmig oder kontinuierlich angeregt. Bei der Impulsanregung liegt das Rückstreusignal, aufgrund der Laufzeitdifferenz, zeitlich getrennt vom Anregungsimpuls vor. Im Unterschied dazu erfordert eine kontinuierliche Anregung eine Entfaltung des Messsignals, um den zurückgestreuten Signalanteil vom anregenden trennen zu können. Beiden Methoden der Wandleranregung ist jedoch gemein, dass sie eine Schallamplitude in Abhängigkeit von der Laufzeit liefern. Die Laufzeit ist proportional der zurückgelegten Wegstrecke, was im Fall der Rückstreuung in erster Näherung der Eindringtiefe der Schallwellen entspricht. In jedem Fall bietet die Rückstreuung, vor allem im Vergleich zur Transmissionsmessung, den Vorteil einer offenen Messanordnung. In Verbindung mit der Fähigkeit von Schallwellen, auch opake Medien durchdringen zu können, ist dieser Umstand ein wichtiger Grund dafür, dass die Ultraschallrückstreuung bereits seit längerer Zeit im Bereich der Medizintechnik als bildgebendes Verfahren genutzt wird, um die Struktur und die räumliche Ausdehnung von biologischem Gewebe invasionsfrei abbilden zu können [79]. Die Streuung beziehungsweise die Reflexion der eingebrachten Schallwellen erfolgt dabei an den Grenzflächen zwischen verschiedenartigen Gewebeformen (z. B. zwischen Knochenmaterial und umliegendem Gewebe). Dabei bedingt die physikalische Beschaffenheit der meisten Weichgewebearten eine gute Ausbreitung der Ultraschallwellen, so dass selbst hochfrequente

Wellen (bis 20 MHz) eine Eindringtiefe von einigen Millimetern erreichen. Zudem wird die Ultraschallrückstreuung im medizinischen Bereich dazu genutzt, die Konzentration von roten Blutkörperchen zu bestimmen [25]. Das Streuvermögen eines einzelnen Erythrozyten ist vergleichsweise schwach [80]. Bei typischen Konzentrationen von mehr als 30 Vol.-% ist die Streuwirkung jedoch um ein Vielfaches höher und muss zudem als nichtlineare Überlagerung der Einzelstreueffekte angesehen werden [81–83].

Auch auf anderen Gebieten wird die Erfassung und Auswertung von Ultraschallrückstreusignalen dazu verwendet, um die Größe und die Konzentration von Partikeln zu bestimmen. Volker und Kroon nutzen beispielsweise eine Rückstreuanordnung mit Impulsanregung, um einzelne Partikel in strömenden Dispersionen zu detektieren [84]. Sie bedienen sich einer statistischen Auswertung der Rückstreumplitude, um die Größenverteilung der Partikel zu bestimmen. Diese Vorgehensweise ist jedoch auf sehr geringe Partikelkonzentrationen beschränkt, so dass Koinzidenz- und Mehrfachstreueffekte ausgeschlossen werden können. Eine vergleichbare Anwendung der Ultraschallreflexionsmessung findet sich auf dem Gebiet der Materialprüfung [9, 85]. Die Detektion von Materialfehlern, Fremdeinschlüssen oder Fertigungsfehlern wird hierbei durch die Erfassung von einzelnen Ultraschallreflexionen realisiert.

Neben derartigen Messmethoden, die auf der Auswertung von Einzelstreueignissen basieren, wird die Rückstreuung ebenfalls als integrale Messmethode in dem Sinne verwendet, dass die Streuwirkung eines Stoffgemisches mit einer vergleichsweise hohen Partikelkonzentration erfasst und ausgewertet wird. Das erfasste Ultraschallsignal lässt sich dabei nicht mehr auf ein einziges Streueignis zurückführen, sondern tritt als Folge einer Vielzahl von Streueignissen auf. In diesem Zusammenhang wird anstelle der orts- oder zeitabhängigen Rückstreumplitude zumeist der Rückstreukoeffizient η ausgewertet. Der Rückstreukoeffizient beschreibt das Verhältnis zwischen zurückgestreuter und eingebrachter Schallintensität [24]. Dementsprechend muss die eingebrachte Schallintensität bekannt sein, um die gestreute Intensität entsprechend relativ bewerten zu können. Die Schallintensität, die zur Anregung der Streuung zur Verfügung steht, kann sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell gemessen werden. Im Rahmen der theoretischen Bestimmung wird das Übertragungs- und Abstrahlverhalten des verwendeten Sendewandlers berechnet [86]. Als Alternative dazu kann das emittierte Schallfeld experimentell zeit- und orts aufgelöst erfasst werden. Da diese Methode vergleichsweise aufwendig ist, hat sich ein anderes Verfahren etabliert. Dabei wird ein Referenzsignal, das von einem als ideal angenommenen Reflektor erfasst wird, zur Bestimmung der anregenden Schallintensität genutzt [36, 87, 88]. Die Bestimmung des Rückstreukoeffizienten erfolgt nach einem Verfahren, bei dem eine hinreichend hohe Anzahl von Einzelrückstreusignalen im Frequenzbereich ausgewertet wird [87, 89]. Die vom zu untersuchenden Stoffgemisch zurückgestreuten Schallwellen werden zunächst in der Form einer zeitabhängigen Amplitude erfasst. Aus den entsprechenden Zeitverläufen werden durch die Anwendung einer Fensterfunktion diejenigen Bereiche extrahiert, die auf die Schallstreuung im Messvolumen zurückzuführen sind. Im weiteren Vorgehen werden diese Zeitverläufe im Frequenzbereich verarbeitet, so dass im Ergebnis der Signalauswertung der Rückstreu-

koeffizient des Stoffgemisches (aus dem Messvolumen) angegeben werden kann. Im Rahmen der Signalverarbeitung im Frequenzbereich werden sowohl die Schallfeldcharakteristik als auch das Übertragungsverhalten der Schallwandler und der Sender/Empfänger-Elektronik verrechnet und entsprechend kompensiert. Hall et al. haben dieses Verfahren dahingehend weiterentwickelt, dass neben der Rückstreuung ebenfalls die Schalldämpfung in Transmissionsanordnung gemessen wird. Zur Bestimmung des Rückstreukoeffizienten nutzen sie ebenfalls das Referenzsignal, das von einem Reflektor zurückgeworfen wird. Zudem fließt die parallel gemessene Dämpfung in die Auswertung ein. Auf diese Weise können Hall et al. die im Messvolumen auftretende Schalldämpfung erfassen und somit die Qualität der Bestimmung des Rückstreukoeffizienten erhöhen [90]. Zur Erfassung des Referenzsignals kann anstelle des Reflektors ebenfalls ein streuendes Medium zum Einsatz kommen, dessen Streueigenschaften definiert und bekannt sind [91]. Diese Methode bietet gegenüber dem ebenen Reflektor den Vorteil, dass das Abstrahlverhalten des/der verwendeten Schallwandler(s) implizit mit erfasst wird, da im Fall eines räumlich verteilten Referenzmediums das Messvolumen bereits mit in die Bestimmung des Referenzsignals eingeht.

Auf der Basis des zuvor beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des Rückstreukoeffizienten existieren zahlreiche Arbeiten, die die Erfassung des Rückstreukoeffizienten aus den verschiedensten Medien beschreiben. Hall et al. messen den Rückstreukoeffizienten von Glaspartikeln, die in einer Agarlösung verteilt sind [92]. Die Glaspartikel weisen eine mittlere Partikelgröße von $60\ \mu\text{m}$ auf und liegen mit einer Konzentration von $7,7\ \text{mm}^{-3}$ innerhalb der Agarlösung vor. Die akustische Rückstreuung wird im Frequenzbereich zwischen 2 MHz und 6 MHz durchgeführt. Im Ergebnis können Hall et al. zeigen, dass die Messergebnisse für den Rückstreukoeffizienten gut mit den Vorhersagen übereinstimmen, die unter Anwendung des Streumodells nach Faran berechnet werden können. Die sehr geringe Partikelkonzentration rechtfertigt die Verwendung einer Einzelstreuungstheorie, da Mehrfachstreuung faktisch ausgeschlossen werden kann. Insana et al. messen die Rückstreuung eines Gemisches aus Graphitpartikeln (zufällig räumlich verteilt) und einer Gelatine [93]. Die Graphitpartikel weisen eine mittlere Partikelgröße von $20\ \mu\text{m}$ und eine unregelmäßige Form auf. Die untersuchten Proben sind durch unterschiedliche Partikelkonzentrationen im Bereich von 25 g/l bis 250 g/l gekennzeichnet. Die Messungen erfolgen in einem Frequenzbereich bis 10 MHz. Im Ergebnis der Messungen finden Insana et al. einen Anstieg des Rückstreukoeffizienten mit zunehmender Schallfrequenz, wobei der Anstieg proportional zur vierten Potenz der Frequenz verläuft. Dieser Zusammenhang wird als typisch für den Langwellenbereich (Rayleighstreuung) angesehen. Zudem zeigen die Messergebnisse einen nahezu linearen Anstieg des Rückstreukoeffizienten mit steigender Partikelkonzentration bis zu einem Wert von 130 g/l. Bei höheren Konzentrationen schwächt sich der Anstieg ab und der Rückstreukoeffizient sinkt mit einer weiter steigenden Partikelkonzentration wieder ab. Mash et al. charakterisieren ein Ultraschallkontrastmittel (Albunex[®]), das im Rahmen von Ultraschalluntersuchungen in biologischem Gewebe zum Einsatz kommt und den (akustischen) Kontrast zwischen verschiedenen Gewebearten erhöhen soll [40]. Dieses Kontrastmittel besteht aus luftgefüllten Albuminpartikeln, die eine Größe von rund $5\ \mu\text{m}$ aufweisen. Marsh et al. verwenden einen Messaufbau,

mit dem neben der Rückstreuung ebenfalls die Schalldämpfung gemessen werden kann [90]. Die Messungen erfolgen im Bereich zwischen 1 MHz und 16 MHz. Die untersuchten Proben weisen Partikelkonzentrationen bis $2 \cdot 10^7 \text{ ml}^{-1}$ auf. Im Ergebnis zeigen Marsh et al., dass zur Bestimmung des Rückstreukoeffizienten die parallel gemessene Schalldämpfung ausgewertet werden muss, um auf diese Weise den Dämpfungseinfluss innerhalb des Messvolumens kompensieren zu können. Die derart korrigierten Messwerte des Rückstreukoeffizienten zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Partikelkonzentration, wohingegen der Einfluss der Schallfrequenz relativ gering ist. Marsh et al. vergleichen die experimentell bestimmten Werte des Rückstreukoeffizienten mit den Vorhersagen eines Streumodells, das speziell auf das akustische Verhalten des Ultraschallkontrastmittels angepasst ist, und finden eine gute Übereinstimmung [94].

Neben den Anwendungen im Bereich der Medizintechnik wird die Ultraschallrückstreuung ebenfalls zur Charakterisierung anderer Stoffgemische angewendet. So führen Thorne und Campbell Ultraschallrückstreuungsmessungen an vergleichsweise großen (1 - 5 mm) Sodaglaspartikeln durch [95]. Die Messungen erfolgen im Frequenzbereich zwischen 0,3 MHz und 3,5 MHz. Zudem werden die Partikel durch eine Sedimentationsanordnung während der Messung derart vereinzelt, dass das Rückstreuverhalten der einzelnen Partikel erfasst werden kann. Im Ergebnis zeigen Thorne und Campbell, dass das experimentell erfasste frequenzabhängige Rückstreuverhalten der Sodaglaspartikel gut mit den entsprechenden Modellvorhersagen übereinstimmt. Wear führt Messungen an Nylonfäden (Angelschnüre) unterschiedlicher Durchmesser (150 - 500 μm) durch [96]. Die Nylonfäden sind zu diesem Zweck in Wasser eingetaucht. Im Ergebnis zeigen die experimentell bestimmten Werte des Rückstreukoeffizienten im Frequenzbereich zwischen 0,5 MHz und 2,5 MHz eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Farnmodells. Wear nutzt die Ergebnisse zur Interpretation früherer Messungen an Knochenmaterial [97] und schlussfolgert, dass die Rückstreuungsmessung an zylindrisch geformten Streukörpern Ergebnisse liefert, die mit dem Farnmodell nachvollzogen werden können.

Im Vergleich mit vorhandenen Modellen zur Beschreibung der Schallstreuung (s. Abs. 2.2.1) zeigen die meisten Ergebnisse eine gute Übereinstimmung, solange die Konzentration an streuenden Partikeln derart gering ist, dass Mehrfachstreueffekte vernachlässigt werden können. Andernfalls weichen die Messergebnisse von den theoretisch vorhergesagten Rückstreukoeffizienten teils erheblich ab. Für die Anwendung der Ultraschallrückstreuungsmessung an biologischem Gewebe existieren ebenfalls Arbeiten, die das Streuverhalten im Fall einer hohen Konzentration an Erythrozyten in Blut untersuchen [25, 81]. Chen und Zagzebski haben derartige Untersuchungen zudem an einem Stoffgemisch aus Dextranskugeln (Sephadex) in einer Agarlösung durchgeführt [98]. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass der Rückstreukoeffizient mit steigender Erythrozytenkonzentration zunächst ansteigt. Der Anstieg flacht mit weiter zunehmender Konzentration ab, bis er bei einer Konzentration zwischen 20 Vol.-% und 30 Vol.-% ein Maximum erreicht und bei einer weiter steigenden Konzentration wiederum abnimmt. Das Auftreten eines derartigen Maximums wird mit der zunehmend destruktiven

Überlagerung der gestreuten Schallwellen begründet [99]. Eine zunehmende Partikelkonzentration bedingt gleichzeitig eine zunehmende Ordnung innerhalb der räumlichen Anordnung der Partikel aufgrund der Tatsache, dass das verfügbare Volumen der kontinuierlichen Phase sinkt. Derartige Messergebnisse für ausgewählte Stoffsysteme legen die Vermutung nahe, dass ähnliche, nichtlineare Konzentrationseffekte bei der Schallstreuung in konzentrierten Dispersionen auftreten und bestätigen zudem die Annahme, wonach ein statistischer Ansatz für die Streuwirkung an Partikelkollektiven sinnvoll ist, um der eingeschränkten Gültigkeit konventioneller Mehrfachstreuemodelle zu begegnen (s. Abs. 2.2.1.3).

2.4 Bestimmung von Partikelmerkmalen auf Basis akustischer Messgrößen

2.4.1 Auswertung von Ultraschalldämpfungsspektren zur Partikelgrößenbestimmung

Ein gemessenes Dämpfungsspektrum der Form $\tilde{\alpha}(f)$ soll hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung ausgewertet werden. Dazu bedarf es neben den Messwerten einer Funktion, die den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Schalldämpfung in der Form $\alpha_{theor}(f, x)$ abbildet. Es ergibt sich folgendes Anpassungsproblem:

$$\tilde{\alpha}(f) = \int_x \alpha_{theor}(f, x) dx = \tilde{\alpha}_k + \int_x \alpha_d(f, x) \cdot q_3(x) dx, \quad (2.66)$$

wobei $\tilde{\alpha}_k$ die *intrinsische* Absorption der kontinuierlichen Phase und α_d die Dämpfung aufgrund der Anwesenheit der dispersen Phase sind (s. Glg. 2.27) [8, 19]. Wird zudem eine diskrete Partikelgrößenverteilung vorausgesetzt, so dass entsprechend Gleichung 1.3

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

und

$$\sum_j \Delta Q_{3j} = 1$$

gilt, kann das Anpassungsproblem in der Form

$$\tilde{\alpha}(f) \approx \alpha_k + \sum_j \alpha_d(f, x_j) \cdot \Delta Q_{3j} \quad (2.67)$$

geschrieben werden [19].

Die Existenz eines Frequenzvektors, der aus der spektralen Messung der Schalldämpfung resultiert, wie auch die Definition von j Partikelgrößenklassen erlauben im Weiteren eine Matrixnotation von Gleichung 2.67

$$\widetilde{\alpha}' = \mathbf{Y} \cdot \Delta \mathbf{Q}_3, \quad (2.68)$$

wobei

$$\widetilde{\alpha}' = \widetilde{\alpha} - \widetilde{\alpha}_k \quad (2.69)$$

die um die intrinsische Dämpfung der kontinuierlichen Phase korrigierten Messwerte sind. Die Matrix \mathbf{Y} wird als Kernmatrix bezeichnet, deren Elemente $Y_{i,j}$ die Dämpfungswerte für jeweils eine bestimmte Partikelgröße x_j und eine Frequenz f_i beinhalten [100]. Diese können beispielsweise nach Gleichung 2.26 bestimmt werden

$$Y_{i,j} = \alpha_d(f_i, x_j) = \frac{3 \cdot c_V}{2 \cdot k_i^2 a_j^3} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot \operatorname{Re} [A_n(k_i a_j)]. \quad (2.70)$$

Neben der modellgestützten Berechnung können die einzelnen Elemente der Kernmatrix prinzipiell ebenso durch Messungen bestimmt werden [101]. Dazu muss neben der (frequenzabhängigen) Dämpfung ebenso die dazugehörige Partikelgrößenverteilung der dispersen Phase mit einem geeigneten Messverfahren erfasst werden.

Ist die Konzentration c_V zudem unabhängig von der Partikelgröße, kann Gleichung 2.68 in der Form

$$\widetilde{\alpha}' = c_V \cdot \mathbf{Y} \cdot \Delta \mathbf{Q}_3 \quad (2.71)$$

geschrieben werden.

Um eine explizite Lösung für den Vektor $\Delta \mathbf{Q}_3$, das heißt für die Partikelgrößenverteilung angeben zu können, muss Gleichung 2.71 nach $\Delta \mathbf{Q}_3$ aufgelöst werden. Im Folgenden werden drei Lösungsansätze erläutert.

2.4.1.1 Minimierung einer Zielfunktion

Häufig können Partikelgrößenverteilungen durch einen speziellen Funktionstyp abgebildet werden. Für Dispersionen mit monomodaler Verteilung wird dazu bevorzugt die logarithmische Normalverteilung (LNVT) genutzt [1]. Die entsprechende Dichtefunktion

$$q_3(x_j) = \frac{1}{\sigma_{ln} \sqrt{2\pi} x_{50,3}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x_j/x_{50,3})}{\sigma_{ln}} \right)^2 \right] \quad (2.72)$$

ist mit den beiden Parametern $x_{50,3}$ (Medianwert) und σ_{ln} (logarithmische Standardabweichung) sowie der Definition von j Partikelgrößenklassen vollständig charakterisiert [1].

Zur Lösung von Gleichung 2.71 wird nunmehr eine Zielfunktion

$$ZF(c_V, \Delta Q_3(x_{50,3}, \sigma_{ln})) = \left[\widetilde{\alpha}'(f_i) - c_V \sum_j Y(f_i, x_j) \cdot \Delta Q_{3j}(x_{50,3}, \sigma_{ln}) \right]^2 \quad (2.73)$$

formuliert, wobei $\Delta Q_3 \approx \Delta Q_{3LNT}$ gelten soll. Die vorliegende Zielfunktion beschreibt die quadratische Differenz

$$\|\widetilde{\alpha}' - \alpha_{theor}\|^2 \quad (2.74)$$

zwischen gemessener ($\widetilde{\alpha}'$) und berechneter (α_{theor}) Dämpfung, die es nachfolgend zu minimieren gilt [8]:

$$ZF(c_V, \Delta Q_3(x_{50,3}, \sigma_{ln})) \rightarrow Min! \quad (2.75)$$

Zur Lösung dieses Minimierungsproblems können verschiedene Verfahren, wie z. B. der Levenberg-Marquardt-Algorithmus, genutzt werden [19]. Das Vorgehen lässt sich prinzipiell auch auf Dispersionen mit einer multimodalen Partikelgrößenverteilung anwenden. In diesem Fall steigt die Anzahl der anzupassenden Parameter, was die Eindeutigkeit der Lösung einschränkt.

2.4.1.2 Inversion der Kernmatrix

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Partikelgrößenvektors ΔQ_3 besteht darin, Gleichung 2.68 direkt zu lösen. Dazu muss die Kernmatrix invertiert werden:

$$\Delta Q_3 = Y^{-1} \widetilde{\alpha}'. \quad (2.76)$$

Aufgrund der oftmals hohen Konditionszahl der Kernmatrix liefert dieses Vorgehen zur Auswertung gemessener Dämpfungsspektren jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse [102]. Bei indirekten Messverfahren, wie zum Beispiel der Partikelgrößenbestimmung auf der Basis von Ultraschalldämpfungsspektren, besteht zur Lösung des Problems generell die Notwendigkeit, die Kernmatrix zu invertieren. Ist das Anpassungsproblem zudem schlecht gestellt (*ill-posed*), da die Kernmatrix eine hohe Konditionszahl aufweist, sind alternative Algorithmen zur Lösung des Inversionsproblems zu bevorzugen [103].

Ein häufig verwendeter Ansatz zur Lösung schlecht gestellter Inversionsprobleme ist die Regularisierung. Für Inversionsprobleme erster Ordnung entsprechend Gleichung 2.76 wird oftmals der Regularisierungsansatz nach Tichonov verwendet [104]. Ausgehend von der ursprünglichen Form des Anpassungsproblems (s. Glg. 2.68) gibt Tichonov eine erweiterte Formulierung der Form

$$Y^T \widetilde{\alpha}' = (Y^T Y + b \cdot E) \cdot \Delta Q_3 \quad (2.77)$$

an [105].

Darin sind b der Regularisierungsparameter und \mathbf{E} die Einheitsmatrix. Die Lösung nach Gleichung 2.76 lautet demnach [104]

$$\Delta \mathbf{Q}_3 = (\mathbf{Y}^T \mathbf{Y} + b \cdot \mathbf{E})^{-1} \cdot \mathbf{Y}^T \widetilde{\boldsymbol{\alpha}}'. \quad (2.78)$$

Das zu lösende Minimierungsproblem wird dementsprechend zu

$$\|\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}' - \boldsymbol{\alpha}_{theor}\|^2 + b \cdot \|\Delta \mathbf{Q}_3\|^2 \rightarrow Min! \quad (2.79)$$

erweitert [19]. Der Regularisierungsparameter b bestimmt das Konvergenzverhalten respektive die Glättung der Lösung.

Riebel und Löffler schlagen für die Auswertung von Dämpfungsspektren die Anwendung des Phillips-Twomey-Algorithmus vor [102]. Dieser Algorithmus ist ähnlich zum Tichonov-Verfahren und verwendet eine Glättungsmatrix \mathbf{H} sowie einen Glättungsparameter e , so dass Gleichung 2.76 in der Form

$$\Delta \mathbf{Q}_3 = (\mathbf{Y}^T \mathbf{Y} + e \cdot \mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \cdot \mathbf{Y}^T \widetilde{\boldsymbol{\alpha}}' \quad (2.80)$$

erweitert wird [19]. Für $i = j$ kann die Inverse der Kernmatrix als Glättungsmatrix herangezogen werden [102]:

$$\mathbf{H} = (\mathbf{Y}^T \mathbf{Y})^{-1} \mathbf{Y}^T. \quad (2.81)$$

Der Phillips-Twomey-Algorithmus (Glg. 2.80) und das Tichonov-Verfahren (Glg. 2.78) liefern einen vergleichbaren Lösungsansatz.

2.4.1.3 Parallele Auswertung der Schallgeschwindigkeit

Neben der Schalldämpfung ist auch die Schallgeschwindigkeit sensitiv gegenüber der Dispersionszusammensetzung (s. Glg. 2.35). Dieser Umstand wird beispielsweise dazu genutzt, die Partikelkonzentration auf der Basis der gemessenen Schallgeschwindigkeit zu bestimmen [106]. Babick et al. nutzen die Schallgeschwindigkeit, um die Partikelgrößenbestimmung auf der Basis von Ultraschalldämpfungsspektren zu verbessern [8]. Die Lösung von Gleichung 2.71 wird zusätzlich erschwert, wenn die Elemente der Kernmatrix $Y_{i,j}$ nicht hinreichend genau bestimmbar sind. Ein Grund dafür kann beispielsweise ein Informationsmangel hinsichtlich der Materialparameter sein [107]. Die Lösung des Minimierungsproblems

$$\|\widetilde{\boldsymbol{\alpha}}' - \boldsymbol{\alpha}_{theor}\|^2 \rightarrow Min!$$

wird demnach erschwert. Babick et al. schlagen daher einen Ansatz vor, bei dem neben der Schalldämpfung ebenfalls die Schallgeschwindigkeit ausgewertet wird.

Es ergibt sich ein kombiniertes Minimierungsproblem der Form [8]

$$ZF = \frac{\sum (\tilde{\alpha}' - \alpha_{theor})^2}{\sum \tilde{\alpha}'^2} + J \cdot \frac{\sum (c' - c_{theor})^2}{\sum c'^2} \rightarrow Min! \quad (2.82)$$

Der Parameter J wichtet den Einfluss der Schallgeschwindigkeit bei der Partikelgrößenbestimmung. Der Lösungsansatz kann zudem dazu verwendet werden, um die Partikelkonzentration genauer bestimmen zu können (s. Glg. 2.71). Einschränkend merken Babick et al. an, dass die Schallgeschwindigkeit, ebenso wie die Schalldämpfung, von den Materialparametern der Dispersion beeinflusst wird und deren Kenntnis wiederum eine wichtige Voraussetzung im Rahmen der Konzentrationsbestimmung darstellt [8, 107].

2.4.2 Auswertung von Streusignalen zur Partikelcharakterisierung

Die Auswertung von gemessenen Ultraschallstreusignalen wird in vielen Fällen dazu genutzt, um Informationen hinsichtlich der Struktur und der Beschaffenheit des beschallten Materials zu gewinnen. Die klassischen Anwendungen im Bereich der Medizintechnik und Materialprüfung zielen vor allem darauf ab, mit Hilfe der vom untersuchten Medium reflektierten und gestreuten Schallwellen eine visuelle Darstellung der Zusammensetzung respektive der unterschiedlichen Komponenten zu erhalten. Im Bereich der Partikelmessung wird die Streuung von Ultraschallwellen bislang hauptsächlich zur Einzelpartikeldetektion in hochverdünnten Dispersionen verwendet. Volker und Kroon nutzen die Ultraschallrückstreuung beispielsweise im Rahmen der Erdölexploration zur Detektion geringster Ölmengen in Seewasser [84]. Dazu verwenden sie einen fokussierten Schallwandler und werten die aus dem Bereich des Schallfeldfokus reflektierten Schallimpulse aus. Unter der Annahme, dass jeder einzelne Reflexionsimpuls aus der Rückstreuung an einem einzelnen Öltropfen resultiert, beschreiben Volker und Kroon ein Vorgehen, bei dem die Amplitude des Reflexionsimpulses mit dem Durchmesser der Öltropfen korreliert wird. Im Ergebnis liefert die Auswertung einer hinreichend hohen Anzahl von Einzelimpulsen die Größenverteilung der Öltropfen. Die Messungen werden mit einem 20-MHz-Schallwandler durchgeführt und die Tropfendurchmesser liegen im Bereich $< 20 \mu\text{m}$, so dass von einer vergleichsweise schwachen Streuung im Langwellenregime ($ka \ll 1$) ausgegangen werden kann. Das Verfahren setzt neben der hinreichend geringen Partikelkonzentration im Messvolumen einen geringen akustischen Kontrast zwischen den Partikeln und dem umgebenden Kontinuum voraus. Beide Annahmen sind notwendig, um auf die Betrachtung von Mehrfachstreuungseffekten verzichten zu können. Im Fall von flüssigen Partikeln (Öltropfen in Wasser) kann zudem von nahezu kugelförmigen Partikeln ausgegangen werden. Liegen hingegen stark unregelmäßig geformte Partikel vor, so ist der Zusammenhang zwischen Impulsamplitude und Partikelgröße nicht zwingend eindeutig und die Auswertung gestaltet sich dementsprechend schwierig. Insana et al. werten ebenfalls die an den Partikeln innerhalb einer Dispersion reflektierten Schallimpulse aus, nutzen zur Modellierung der Schallstreuung allerdings das Modell

nach Faran und können somit die Schallstreuung auf größere Werte der dimensionslosen Wellenzahl ka erweitern [89]. Am Beispiel von Glas-, Polystyrol- und Fettpartikeln zeigen Insana et al. eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem theoretisch berechneten Rückstreukoeffizienten im Frequenzbereich von 2 MHz bis 10 MHz. Im Weiteren bestimmen sie eine mittlere Partikelgröße, indem die Differenz zwischen dem berechneten und dem gemessenen (spektralen) Rückstreukoeffizienten durch Variation der Partikelgröße minimiert wird. Nachdem die Partikelgröße auf diese Weise bestimmt wurde, wird der Betrag des Rückstreukoeffizienten zudem dazu verwendet, um die Stärke der Streuung und somit die Anzahlkonzentration an streuenden Partikeln abzuschätzen. Dabei wird von einer linearen Überlagerung der Streuwirkung der einzelnen Partikel ausgegangen, was bei einer Partikelkonzentration von kleiner 25 mm^{-3} plausibel ist. Die Auswertungsmethode nach Insana et al. ist somit ebenfalls auf die Anwendung in hochverdünnten Dispersionen beschränkt.

Die Messung und Auswertung des Rückstreukoeffizienten wird in den verschiedensten Fällen dazu verwendet, die Größe und/oder Konzentration der streuenden Partikel zu bestimmen [39, 108–111]. All diesen Ansätzen ist jedoch gemein, dass ein linearer Einfluss der Konzentration auf den Rückstreukoeffizienten vorausgesetzt wird. Diese Einschränkung beschränkt die Gültigkeit derartiger Lösungsansätze auf hinreichend verdünnte Dispersionen, so dass Mehrfachstreueffekte entsprechend schwach ausgeprägt und vernachlässigbar sind.

2.5 Zusammenfassung

Die Schallausbreitung in Dispersionen wird neben der Größe und der Konzentration der Partikel ebenso von den Materialparametern der beteiligten Phasen beeinflusst. Im Umkehrschluss können durch die Auswertung von Kenngrößen der Schallausbreitung (z. B. Schalldämpfung) Informationen über die Zusammensetzung der Dispersion gewonnen werden. Ist die Partikelgröße nicht hinreichend klein gegenüber der Schallwellenlänge ($ka \ll 1$), so ist die Streuung der Schallwellen an den Partikeln als dominierender Wechselwirkungsmechanismus zu betrachten. Mit dem Streuansatz steht ein mathematisches Gerüst zur Verfügung, um die Interaktion zwischen Schallwelle und Partikel zu beschreiben. Zur Bestimmung der Koeffizienten A_n existiert mit dem Modell nach Faran/Anderson zudem eine explizite Lösung des Streuansatzes, die durch entsprechende Untersuchungen bereits validiert ist. Für hinreichend gering konzentrierte Dispersionen liefern Simulationen auf der Basis dieses Modells realistische Vorhersagen bezüglich der Schallausbreitung im Bereich $ka \geq 0,1$. Weisen die untersuchten Dispersionen hingegen hohe Partikelkonzentrationen auf, so dass Mehrfachstreueffekte nicht weiter vernachlässigbar sind, existiert bislang keine analytisch geschlossene Beschreibung des Streuansatzes, die realistische Vorhersagen liefert. Die hohe Anzahl an Partikeln sowie deren wechselseitige Interaktion mit den Schallwellen führen im Rahmen dieser mikroskopischen Betrachtung zu einer entsprechend hohen Komplexität des Problems.

Auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik wird bislang vorzugsweise die Dämpfung von Ultraschallwellen gemessen und hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung ausgewertet. Zudem liefert die Schallgeschwindigkeit eine zusätzliche Information, die sowohl eigenständig als auch in Kombination mit der Schalldämpfung ausgewertet werden kann, um die Partikelkonzentration zu bestimmen. Die Erfassung und Auswertung des (winkelabhängigen) Streuverhaltens ist lediglich für einzelne Anwendungsfälle dokumentiert. Vor dem Hintergrund, dass akustische Partikelmesstechnik vorzugsweise zur Charakterisierung konzentrierter und opaker Dispersionen eingesetzt wird, stellt die akustische Rückstreuung eine interessante Alternative zur Dämpfungsmessung in Transmissionsanordnung dar. Hierfür bedarf es neben eines Messverfahrens, mit dem die geringen Schallintensitäten, die von der Dispersion zurückgestreut werden, sicher erfasst werden können, eines Modells, auf dessen Basis praktisch relevante Vorhersagen zum akustischen Rückstreuverhalten hochkonzentrierter Dispersionen berechnet werden können. Mit der Existenz eines derartigen Modells besteht die Möglichkeit, die Messergebnisse zum Zwecke der Dispersionscharakterisierung auszuwerten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird daher neben eines Verfahrens zur Detektion und Auswertung der Rückstreusignale ein alternativer Modellansatz zur Beschreibung des Rückstreuverhaltens in konzentrierten Dispersionen vorgestellt und untersucht. Zudem erfolgt ein Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen an ausgewählten Modellstoffsystemen.

3 Theoretische Untersuchungen zum Ultraschallrückstreuverhalten konzentrierter Dispersionen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden bestehende Modellansätze zur Beschreibung der Schallausbreitung in Dispersionen vorgestellt. Diese werden im Bereich der Partikelmesstechnik hauptsächlich dazu genutzt, um auf der Basis gemessener Schalldämpfungsspektren die Partikelgröße respektive deren Verteilung zu bestimmen. Daneben wird die Schalldämpfung ebenfalls für die Bestimmung der Partikelkonzentration verwendet. Die Auswertung von Ultraschallstreusignalen zum Zweck der Partikelgrößenmessung ist bislang auf sehr geringe Partikelkonzentrationen beschränkt und somit ohne größere Bedeutung für die akustische Partikelmessung. Allerdings bietet insbesondere die Messung von Ultraschallrückstreusignalen in Reflexionsanordnung das Potenzial einer offenen Messanordnung ohne limitierenden Messspalt.

Um die Sensitivität der Rückstreuung gegenüber der Partikelgröße und der Partikelkonzentration bewerten zu können, besteht die Forderung nach einer Abbildung des Reflexionsverhaltens, das heißt nach einem Modell zur Beschreibung der Rückstreuung in Abhängigkeit von der Dispersionszusammensetzung. Die Schallstreuung an den Partikeln innerhalb der Dispersion bildet den Ausgangspunkt der Modellierung. Bei konzentrierten Dispersionen können Mehrfachstreuungseffekte nicht weiter vernachlässigt werden und müssen daher in die Modellbildung aufgenommen werden. Bislang existierende Ansätze zur Beschreibung der Mehrfachstreuung stellen keine zufriedenstellende Lösung. Entweder verzichten die Modelle auf eine Erfassung der Mehrfachstreuungseffekte höherer Ordnung und liefern daher keine realistischen Vorhersagen, oder sie sind derart komplex, dass (bislang) keine geschlossene Lösung existiert. Um den Einfluss der Partikelkonzentration auf das Rückstreuverhalten von Dispersionen zu erfassen, wird im Rahmen dieser Arbeit daher ein bestehendes Einzelpartikelstreumodell mit einem bekannten statistischen Ansatz kombiniert, der die Zunahme an Ordnung innerhalb der Dispersion aufgrund der steigenden Partikelkonzentration abbildet.

Das aufgestellte Modell wird anschließend dazu verwendet, die Sensitivität der akustischen Rückstreuung gegenüber der Dispersionszusammensetzung (Partikelgröße, Partikelkonzentration, Materialparameter) theoretisch zu untersuchen.

3.1 Modellierung

3.1.1 Ziel

Das Modell soll den Einfluss der Dispersionszusammensetzung auf das Ultraschallrückstreuverhalten abbilden. Zunächst wird die Wechselwirkung zwischen den Schallwellen und dem einzelnen Partikel mit einem bestehenden Einzelpartikelstreumodell abgebildet. Die Streuwirkung des Einzelpartikels hängt von der Partikelgröße und von den Materialparametern von disperser und kontinuierlicher Phase ab. Danach wird der Einfluss der Partikelkonzentration auf der Basis einer statistischen Betrachtung der Partikelpositionen erfasst. Abschließend erfolgt eine Betrachtung von Partikeln, die von der Kugelform abweichen.

3.1.2 Streuwirkung des Einzelpartikels

Die Streuung einer einfallenden Schallwelle an den Partikeln innerhalb der Dispersion verursacht eine Schallwelle, die entgegen der Ausbreitungsrichtung der anregenden Schallwelle zurück zum Schallwandler läuft. Um diese Rückstreuung adäquat abbilden zu können, wird das Modell nach Faran als Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtung gewählt. Dieses Modell gilt in verdünnten Dispersionen und wurde zudem durch zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen validiert (s. Abs. 2.2.1.2). Danach lassen sich die Koeffizienten A_n der gestreuten Welle unter Verwendung der dimensionslosen Wellenzahlen in der kontinuierlichen (ka) und der dispersen (ka_L und ka_T) Phase berechnen (s. Gln. 2.41 - 2.46). Die dimensionslosen Wellenzahlen geben das Verhältnis zwischen dem Partikelradius a und der Wellenlänge λ der entsprechenden Welle an und bilden somit den Einfluss der Partikelgröße auf das Streuverhalten ab. Neben den Schallgeschwindigkeiten (c_k , $c_{d,L}$, $c_{d,T}$), die für die Bestimmung der Wellenzahlen benötigt werden, fließen in den Ausdruck für A_n die Dichten von kontinuierlicher (ρ_k) und disperser (ρ_d) Phase ein.

Unter der Bedingung eines hinreichend großen Abstands vom streuenden Partikel ($r \rightarrow \infty$) kann das resultierende Schallfeld (Überlagerung von einfallender und gestreuter Welle) in der Form

$$p(r, \theta) \rightarrow p_0 \frac{e^{ikr}}{r} \cdot L(\theta, ka, ka_L, ka_T, \rho_k, \rho_d) \quad (3.1)$$

angegeben werden (s. Gln. 2.21 und 2.22).

Der in Gleichung 3.1 formulierte Einfluss der Partikelgröße sowie des Streuwinkels auf das Streuverhalten kann mit Hilfe von Streuprofilen veranschaulicht werden. Zu diesem Zweck wird der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$ dargestellt. Am Beispiel von kugelförmigen Glaspartikeln in Wasser zeigt Abbildung 3.1 die Streuprofile für ausgewählte Werte der dimensionslosen Wellenzahl ka . Die Berechnung von $L(\theta, ka)$ erfolgt auf der Grundlage der Gleichungen 2.23 und 2.41-2.46 in der Matlab-Implementierung nach Anhang A.5.

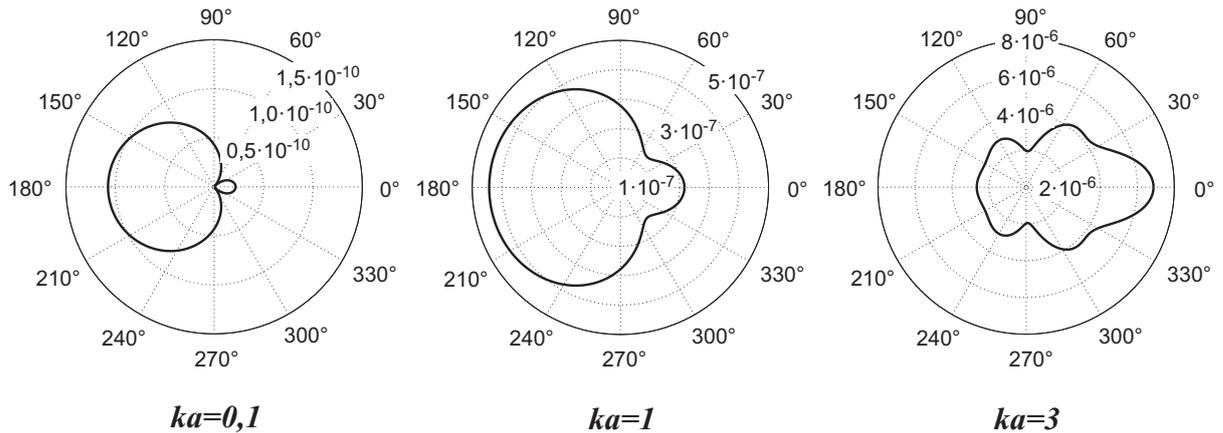


Abbildung 3.1: Einfluss der dimensionslosen Wellenzahl ka auf das Streuverhalten (Streuprofil) am Beispiel von kugelförmigen Glaspartikeln in Wasser. Dargestellt ist der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$, der nach den Gln. 2.23 und 2.41-2.46 mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1, Glaspartikel 3000CP) berechnet wird (s. Anhang A.5). Die einfallende Schallwelle trifft aus Richtung 180° auf das Partikel, welches sich im Koordinatenursprung befindet. Die zweidimensionale Darstellung entspricht dem Querschnitt (entlang der Primärausbreitungsrichtung) der rotationssymmetrischen, dreidimensionalen Streuprofile.

Für Partikel, deren geometrische Abmessungen sehr viel kleiner als die Wellenlänge sind ($ka \ll 1$), ist die gestreute Amplitude sehr klein (Abb. 3.1, links). Zudem erfolgt die Streuung hauptsächlich in rückwärtiger Richtung (bezogen auf die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle). Mit zunehmender Partikelgröße ($ka \approx 1$) steigt die Streuamplitude in allen Richtungen an (Abb. 3.1, Mitte). Übersteigt die Partikelgröße die Wellenlänge ($ka > 1$), so steigt die Streuung in Vorwärtsrichtung stark an und es bildet sich eine charakteristische Schallkeule aus (Abb. 3.1, rechts). Generell gilt, dass die Streuung für $ka < 1$ hauptsächlich in rückwärtiger Richtung erfolgt, wohingegen für $ka > 1$ eine ausgeprägte Vorwärtsstreuung zu beobachten ist. Zur Untersuchung des Rückstreuverhaltens ist eine detaillierte Betrachtung der Funktion $L(ka)$ für einen Streuwinkel von $\theta = 180^\circ$ notwendig (s. Abb. 3.2). Die Darstellung des Winkelverteilungsfaktors $L(\pi)$ als Funktion der dimensionslosen Wellenzahl zeigt für $ka < 1$ einen deutlichen Anstieg, wohingegen der Kurvenverlauf für $ka > 1$ nicht monoton verläuft. Zudem beeinflusst der akustische Kontrast ζ zwischen kontinuierlicher und disperser Phase das Streuverhalten. Für Feststoffpartikel gilt: Je größer der akustische Kontrast ist, desto stärker streut das entsprechende Partikel die einfallende Schallwelle. Im Gegensatz dazu streuen Silikonöltropfen den Schall stärker als Glaspartikel, obwohl die Dichtedifferenz zwischen Silikonöl ($\rho_d = 960 \text{ kg/m}^3$) und Wasser ($\rho_k = 1000 \text{ kg/m}^3$) sehr viel kleiner ist als im Fall der Glaspartikel ($\rho_d = 2500 \text{ kg/m}^3$). Zu erklären ist dieser Umstand damit, dass die Dichte von Silikonöl geringer als diejenige von Wasser ist ($\rho_d < \rho_k$). Die Streuung ist stärker als bei einem vergleichbaren akustischen Kontrast, für den $\rho_d > \rho_k$ gilt. Es zeigt sich, dass sowohl die Partikelgröße im Verhältnis zur Schallwellenlänge wie auch der akustische Kontrast ζ zwischen den beiden Phasen einen charakteristischen Einfluss auf das Rückstreuverhalten einer Dispersion haben. In den Kurvenverläufen in Abbildung 3.2 sind zudem Resonanzeffekte zu erkennen, deren Auftreten

sowohl von der dimensionslosen Wellenzahl als auch von den Materialparametern der beteiligten Phasen abhängt. Ursache dafür sind Interferenzen zwischen longitudinaler und transversaler Schallwelle im Partikel. Bei Silikonöltropfen treten keine derartigen Interferenzen nicht auf, da bei flüssigen Partikeln keine transversale Schallwelle auftritt.

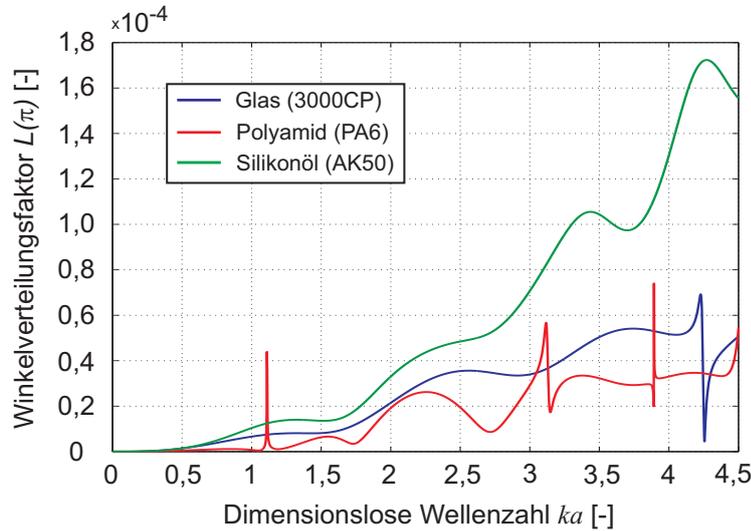


Abbildung 3.2: Rückstreuverhalten in Abhängigkeit von der dimensionslosen Wellenzahl ka für Glas-, Polyamid- und Silikonölpartikel in Wasser. Dargestellt ist der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$, der nach den Gln. 2.23 und 2.41-2.46 für $\theta = \pi$ mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet wird.

An dieser Stelle sei darin erinnert, dass das Modell nach Faran auf eine Betrachtung von thermischen und viskoinertialen Komponenten der Streuung verzichtet, was die Gültigkeit auf den Bereich $ka > 0,1$ beschränkt. Dementsprechend fließen weitere Materialparameter wie zum Beispiel die Viskosität oder die spezifische Wärmekapazität, anders als beim ECAH-Modell, nicht in die Berechnung des Streuverhaltens ein. Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Messeffekt basiert auf der (akustischen) Streuung der Schallwelle an den Partikeln. Im Fall von $ka < 0,1$ ist die Streuung ohnehin vergleichsweise schwach, so dass die entsprechend gestreuten Schallwellen messtechnisch kaum zu erfassen sind. Dementsprechend ist das Anwendungsgebiet der Streumessung auf $ka > 0,1$ limitiert, was den Beschränkungen des Modells entspricht.

Für die weiteren Betrachtungen wird anstelle der Streuamplitude, die proportional zum Winkelverteilungsfaktor ist, der Streukoeffizient

$$H(\theta) = \frac{dC_{sca}}{d\Omega} = c_N \cdot |L(\theta)|^2, \quad (3.2)$$

genauer der Rückstreukoeffizient $\eta = H(\pi)$, betrachtet. Im Vergleich zur Streuamplitude bezieht sich der Streukoeffizient auf die Intensität der betrachteten Schallwellen, weshalb der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$ quadratisch einget, da $I \sim p^2$ gilt (s. Glg. 2.11).

Bislang wurde lediglich ein Partikel, umgeben von einem unendlich ausgedehnten Kontinuum, auf dessen Streuwirkung hin betrachtet. Im Hinblick auf Dispersionen muss zudem der Einfluss der Partikelkonzentration in die Betrachtung aufgenommen werden. Für hinreichend verdünnte Dispersionen treten voneinander unabhängige Streueignisse auf, wobei N Partikel eine entsprechend N -fache Streuintensität im Vergleich zum Einzelpartikel hervorrufen (s. Glg. 3.2). Für höhere Partikelkonzentrationen liefert dieser Ansatz jedoch keine praktisch relevanten Ergebnisse mehr. Die Betrachtung einzelner, voneinander unabhängiger Streuer kann nicht länger aufrechterhalten werden, weil die einzelnen Streueignisse einander beeinflussen. Vielmehr kommt es zu einer Überlagerung der Streufelder einzelner Partikel, so dass ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration und der Streuintensität zu erwarten ist.

3.1.3 Streuwirkung konzentrierter Dispersionen

Es existiert eine Vielzahl von Ansätzen, um Mehrfachstreuereffekte in die Betrachtung der Schallausbreitung in Dispersionen aufzunehmen (s. Abs. 2.2.1.3). Die meisten dieser Ansätze zielen darauf ab, eine effektive Wellenzahl K für die Dispersion anzugeben. Aus dieser komplexen Wellenzahl können im Weiteren sowohl die Schalldämpfung als auch die Schallgeschwindigkeit bestimmt werden (s. Glg. 2.24). Im Rahmen der Betrachtungen zum Rückstreuverhalten von Dispersionen liefert diese Herangehensweise jedoch keine Möglichkeit, den von der Dispersion gestreuten Schallanteil zu bestimmen. Zumal die existierenden Mehrfachstreuemodelle keine Allgemeingültigkeit hinsichtlich der Dispersionszusammensetzung (Suspension, Emulsion) sowie des Konzentrationsbereichs besitzen. Mit steigender Partikelkonzentration sinkt der Abstand zwischen benachbarten Partikeln mehr und mehr ab. Zugleich bedingt das schwindende Relativvolumen der kontinuierlichen Phase eine zunehmende räumliche Ordnung der Partikel, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Mehrfachstreuungen steigt zudem an. Die Betrachtungen im Abschnitt 2.2.1.3 zeigen, dass vor allem Mehrfachstreuereffekte höherer Ordnung analytisch schwer zu erfassen sind und die entsprechende Lösung eine hohe Komplexität aufweist.

Daher wird im Weiteren ein Ansatz verfolgt, der - aufbauend auf dem Einzelpartikelstreuemodell nach Faran - den Einfluss einer zunehmenden Partikelkonzentration aus der damit einhergehenden zunehmenden räumlichen Ordnung der dispersen Phase ableitet. Zu diesem Zweck wird anstelle einzelner Partikel (Partikelansatz) die gesamte Dispersion im Sinne eines Volumens mit (zeitlich und räumlich) schwankenden akustischen Eigenschaften (Kontinuumansatz) als Ursache der Streuung interpretiert. Bei der Betrachtung eines hinreichend großen Volumens V_g (s. Abb. 3.3) kann die darin enthaltene Partikelanzahl zum Zeitpunkt t lediglich statistisch, in der Form

$$N(t) = \bar{N} + \tilde{N}(t) \quad (3.3)$$

angegeben werden, wobei $\bar{N} = \langle N(t) \rangle = c_N \cdot V_g$ die mittlere und \tilde{N} die (zeitliche) Schwankung der Partikelanzahl innerhalb des Volumens V_g angeben. Die Streuung einer einfallenden Schallwelle (p_{inc}) wird nicht länger auf das Vorhandensein einzelner Partikel zurückgeführt, son-

dem wird durch Fluktuationen¹ der akustischen Eigenschaften innerhalb des betrachteten Volumens V_g hervorgerufen [114]. Diese Fluktuationen resultieren u. a. aus der lokalen Schwankung der Partikelkonzentration, was aufgrund der unterschiedlichen Materialparameter zwischen disperser und kontinuierlicher Phase zu einem räumlich und zeitlich veränderlichen akustischen Kontrast führt. Um diese Effekte abbilden zu können, wird das Gesamtvolumen V_g zunächst in Teilvolumina V_i aufgeteilt.

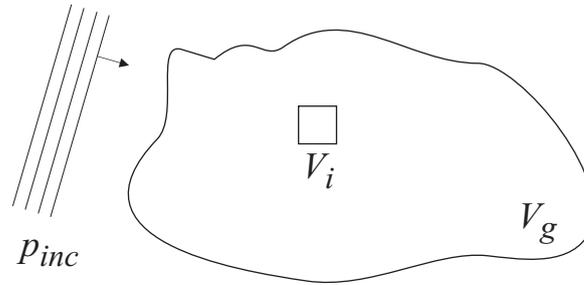


Abbildung 3.3: Makroskopischer Ansatz zur Beschreibung der Schallstreuung einer konzentrierten Dispersion im Volumen V_g .

Die mittlere Partikelanzahl

$$\bar{N}_i = \bar{N} \quad (3.4)$$

in jedem Volumenelement V_i kann für das gesamte betrachtete Volumen

$$V_g = \sum_i V_i$$

als konstant angenommen werden, so dass im zeitlichen (und räumlichen) Mittel keine Differenz im akustischen Verhalten der einzelnen Volumina V_i auftritt.² Demzufolge verschwindet der kohärente Streuungsanteil aus einem Volumenelement V_i , da (im Mittel) kein akustischer Kontrast gegenüber den benachbarten Volumina besteht [15, 116]. Anders verhält es sich mit dem inkohärenten Streuanteil. Dieser resultiert aus der zeitlichen Schwankung der Partikelanzahl \tilde{N}_i innerhalb des betrachteten Teilvolumens V_i [15, 116]. Die Annahme, wonach für die Streuung aus einem Volumenelement V_i lediglich ein inkohärenter Streuanteil existiert, kann als gerechtfertigt angesehen werden, solange die akustischen Eigenschaften des Volumens V_i sowie dessen unmittelbarer Umgebung im zeitlichen Mittel gleich sind. Andernfalls liefert eine relative Schwankung der mittleren Partikelanzahl \bar{N}_i einen zusätzlichen kohärenten Streuanteil. Eine alternative Vorstellung zur Erklärung von kohärenten und inkohärenten Streuanteilen resultiert aus der Betrachtung der Partikelanordnung. Können die Partikelpositionen als vollständig unkorreliert betrachtet werden, so weisen die gestreuten Schallwellen keine feste Phasenbeziehung gegenüber der anregenden Schallwelle auf - das Ergebnis ist inkohärente Streuung.

¹Das Fluktuationsmodell geht ursprünglich auf Arbeiten zur Lichtstreuung in Flüssigkeitsgemischen zurück [112, 113].

²Unter der Voraussetzung, dass die Gesamtheit aller Teilvolumina V_i zum Zeitpunkt t die vollständige Zeitentwicklung des gesamten Volumens V_g abbildet, entspricht das Zeitmittel \bar{N} dem räumlichen Mittel (Zeitmittel = Populationsmittel) [115].

Der komplementäre Extremfall ist die vollständige Korrelation der Partikelpositionen, wie sie beispielsweise in Kristallstrukturen auftreten kann. Die gestreuten Wellen weisen eine feste Phasenbeziehung gegenüber der anregenden Welle auf. Zudem tritt eine Interferenz dieser kohärenten Streuwellen auf. Die räumliche Korrelation der Partikelpositionen spiegelt sich somit im zeitlichen Kohärenzverhalten (Phasenbeziehung) der Schallwellen wider. Im Allgemeinen liegen weder vollständig korrelierte noch vollständig unkorrelierte Partikelanordnungen vor, so dass im Umkehrschluss sowohl vom Auftreten kohärenter als auch inkohärenter Streuanteile ausgegangen werden muss.

Im Rahmen der makroskopischen Betrachtung der Schallstreuung an Dispersionen wird davon ausgegangen, dass die gleichartigen Teilvolumina V_i im (räumlichen und zeitlichen) Mittel eine konstante Partikelanzahl \bar{N}_i aufweisen, die der Partikelkonzentration \bar{N}/V_g der gesamten Dispersion entspricht (s. Glg. 3.4). Werden nunmehr die Volumina V_i anstelle der einzelnen Partikel als Ursache der Schallstreuung angesehen, so kann das Ensemble der Volumina V_i als quasi-kristalline Struktur mit nahezu vollständiger (räumlicher) Korrelation angesehen werden [117]. Dementsprechend würde eine einfallende Schallwelle kohärent gestreut. Da die Volumina aufgrund der konstanten Partikelanzahl $\bar{N}_i = \bar{N}$ allerdings keine Differenz in ihren akustischen Eigenschaften relativ zueinander aufweisen, findet keine kohärente Streuung statt. Die auftretende Schallstreuung wird nunmehr einzig durch die Varianz der Partikelanzahl $\overline{\tilde{N}_i^2}$ (und der damit einhergehenden Varianz der akustischen Eigenschaften) hervorgerufen. Diese räumlich unkorrelierten Schwankungen verursachen entsprechend inkohärente Streuanteile. Im Ergebnis dieser Betrachtung ergibt sich der Rückstreukoeffizient zu [114, 118]

$$\eta_i = \frac{\overline{\tilde{N}_i^2} \cdot |L(\boldsymbol{\pi})|^2}{V_i}. \quad (3.5)$$

Die Varianz (mittlere quadratische Abweichung) der Partikelanzahl $\overline{\tilde{N}_i^2}$ in einem Volumenelement V_i kann aus dem Mittelwert \bar{N}_i bestimmt werden [119]

$$\overline{\tilde{N}_i^2} = \overline{(N_i - \bar{N}_i)^2} = \overline{N_i^2} - \bar{N}_i^2 = \bar{N}_i \cdot W, \quad (3.6)$$

wobei W der Packungsfaktor (*packing factor*) ist. Der Packungsfaktor ist ein Maß für den freien Raum zwischen den Partikeln, der mit zunehmender Konzentration abnimmt, und beschreibt somit eine Zunahme an Ordnung innerhalb der Dispersion. Für den Packungsfaktor gilt [119, 120]

$$W = \frac{\overline{\tilde{N}_i^2}}{\bar{N}_i} = 1 + \bar{c}_N \int_{V_i} [g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

In diesem Ausdruck ist die radiale Verteilungsfunktion (*radial distribution function*) $g(\mathbf{r})$ enthalten. Diese Funktion bemisst die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich im Abstand \mathbf{r} vom betrachteten Partikel ein weiteres Partikel aufhält. Aus diesem Grund wird $g(\mathbf{r})$ auch als Paar-korrelationsfunktion bezeichnet. Für die Bestimmung der Partikelanzahlvarianz als stochasti-

sche Größe wird mit dem Packungsfaktor W somit ein Erwartungswert für den frei verfügbaren Raum angegeben, den die Partikel besetzen können. Die Paarkorrelationsfunktion selbst ist wiederum abhängig von den tatsächlich wirksamen Wechselwirkungsmechanismen (hier: im Sinne der Schallstreuung) zwischen den einzelnen Partikeln. Daher gibt es keine allgemein gültige Formulierung für die Paarkorrelationsfunktion. Für den speziellen Fall von nichtüberlappenden Partikeln (*hard spheres*³) innerhalb einer Flüssigkeit gibt Twersky den Packungsfaktor in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration c_V der Partikel in der Form [122]

$$W_m(c_V) = \frac{(1 - c_V)^{(m+1)}}{[1 + (m - 1) \cdot c_V]^{(m-1)}} \quad (3.8)$$

an. Der Parameter m entspricht der räumlichen Dimension (Packungsdimension, *packing dimension*), mit der die Partikel innerhalb der Packung betrachtet werden [122]. Eine geometrische Interpretation erscheint im Fall ganzzahliger Werte ($m = 1; 2; 3$) im Vergleich mit der jeweiligen Anzahl an Raumdimensionen (1-, 2- und 3-dimensional) plausibel. Wird die Interpretation der Packungsdimension auf die Betrachtung der Partikelsymmetrie erweitert, so sind ebenfalls rationale Werte ($1 \leq m \leq 3$) möglich, um Mischpartikelformen im Sinne der Symmetrie (z. B. Ellipsoide) zu berücksichtigen. Selbst Werte $m \geq 3$ können Bascom und Cobbold zufolge dazu verwendet werden, um fraktale Strukturen innerhalb eines Partikels (Aggregats) abzubilden [118]. Eine derartige Interpretation der Packungsdimension m impliziert, dass diese neben der Partikelform ebenfalls von der dimensionslosen Wellenzahl ka abhängt. Für $ka \ll 1$ ist der Formeinfluss derart gering, dass von einem ideal kugelförmigen Streuer ausgegangen werden kann. Für diesen Fall ist eine Packungsdimension $m = 3$ zu wählen. Steigt die Partikelgröße im Vergleich zur Schallfrequenz an ($ka > 0,1$), so bestimmt die Partikelform in zunehmendem Maße die Streueigenschaften. Im Sinne der Partikelsymmetrie ist m entsprechend der Mindestanzahl an räumlichen Dimensionen zu wählen, die für deren Beschreibung notwendig sind. Beispielsweise sind plättchenförmige Partikel innerhalb von zwei Raumdimensionen vollständig abbildbar, so dass in diesem Fall $m = 2$ zu wählen ist. Entsprechende Mischformen, wie beispielsweise Ellipsoide, können durch eine Packungsdimension im Bereich zwischen zwei und drei erfasst werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Packungsfaktor für $m = 3$ (Glg. 3.8) demjenigen entspricht, den Ma et al., Tsang et al. und Twersky in ihrer Formulierung für die effektive Wellenzahl der Dispersion zur Beschreibung von Mehrfachstreuereffekten verwenden (s. Gln. 2.60 und 2.63). Der Ansatz zur Beschreibung der räumlichen Korrelation der Partikel wird in diesem Fall dazu genutzt, um den Einfluss von Mehrfachstreuereffekten höherer Ordnung ($\sim c_V^3$, $\sim c_V^4$) abzubilden.

³Im Rahmen der Modellvorstellung nichtüberlappendender Kugeln kann die Paarkorrelationsfunktion mit Hilfe der Percus-Yevick-Approximation analytisch geschlossen angegeben werden [121].

Mit Hilfe des Packungsfaktors und unter Verwendung der Gleichungen 3.4 - 3.8 kann der Rückstreuoeffizient für eine Dispersion mit der Anzahlkonzentration c_N in der Form

$$\eta = c_N \cdot W_m(c_V) \cdot |L(\pi)|^2 \quad (3.9)$$

angegeben werden.

Entsprechend den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.1 (Glg. 2.37) ergibt sich der Rückstreuoeffizient für polydisperse Partikel:

$$\eta = \frac{6}{\pi} \cdot c_V \cdot W_m(c_V) \cdot \sum_j |L(\pi)_j|^2 \cdot \frac{\Delta Q_{3j}(x)}{x_j^3}. \quad (3.10)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreuoeffizienten wird in dieser Form durch den Term $c_V \cdot W(c_V)$ repräsentiert. In Anlehnung an die Betrachtung optischer Mehrfachstreuung⁴ wird das Produkt

$$S_m(c_V) = c_V \cdot W_m(c_V) \quad (3.11)$$

als Strukturfaktor aufgefasst. Der Strukturfaktor nach Gleichung 3.11 beschreibt mit dem Packungsfaktor in der vorliegenden Form jedoch lediglich die räumliche Ordnung innerhalb der Dispersion, nicht aber die Interferenz der Streufelder. Zu diesem Zweck müsste der Term e^{ikr} aus Gleichung 3.1, der die Phase der gestreuten Welle als Funktion des Partikel-Partikel-Abstands d (mit $r = d$) beschreibt, in die Formulierung des Packungsfaktors nach Gleichung 3.7 (als Faktor innerhalb des Integrals) aufgenommen werden. Allerdings existiert für diesen Fall keine einfache Näherungslösung (s. Glg. 3.8). Der Strukturfaktor nach Gleichung 3.11 bildet dementsprechend keine Mehrfachstreuung (im Sinne der physikalischen Wirkung) ab. Über den Parameter m kann jedoch die Wirkung von Mehrfachstreueffekten empirisch erfasst und somit zumindest quantifiziert werden.

Die Streuwirkung einer Dispersion kann demnach als Kombination aus dem winkelabhängigen Streuverhalten eines Einzelpartikels (abgebildet durch $|L(\theta)|^2$) und der statistischen Beschreibung der Partikelanordnung (Strukturfaktor S) aufgefasst werden [123]. Abbildung 3.4 (links) zeigt den Verlauf des Strukturfaktors in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration und der Packungsdimension für den Fall nichtüberlappender Kugeln (s. Glg. 3.8). Für geringe Partikelkonzentrationen (bis ca. 2 Vol.-%) steigen die Kurven näherungsweise linear an. Im Gegensatz zum linearen Ansatz ($\sim c_V$) sinkt der Anstieg im weiteren Verlauf der Kurve. Nach Erreichen eines Maximums fällt der Wert des Strukturfaktors wieder ab. Sowohl der Wert des Maximums S_{max} als auch die Konzentration $c_{V,max}$, bei der dieser erreicht wird, sind zudem abhängig von der Packungsdimension m (Abb. 3.4, rechts).

⁴Das Konzept des Strukturfaktors wurde zunächst auf dem Gebiet der Optik verwendet, um die Interferenzen zu erfassen, die bei der Streuung in konzentrierten Systemen auftreten [123, 124].

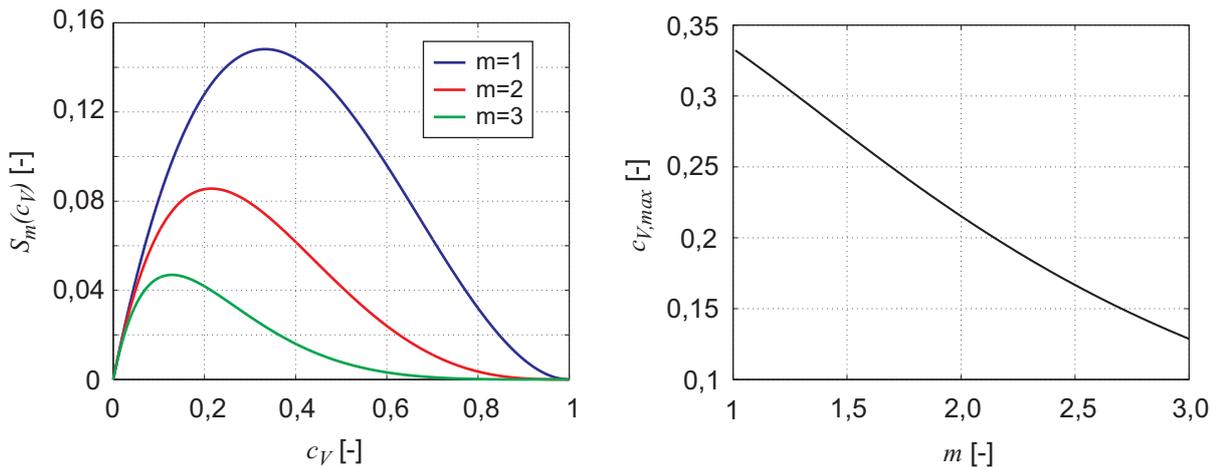


Abbildung 3.4: links: Strukturfaktor S_m als Funktion der Volumenkonzentration c_V für ausgewählte Werte der Packungsdimension m , rechts: Volumenkonzentration $c_{V,max}$, bei der das Maximum S_{max} auftritt, als Funktion der Packungsdimension m .

Ausgehend von der Überlegung, wonach sich der Rückstreukoeffizient proportional zur Variation der Partikelanzahl im Messvolumen verhält (s. Glg. 3.5), ist zunächst zu erwarten, dass bei einer Konzentration $c_V = 0,5$ der Maximalwert des Rückstreukoeffizienten sowie des Strukturfaktors erreicht wird. In diesem Fall ist das Volumen von disperser (c_V) und kontinuierlicher Phase ($1 - c_V$) gleich und die Variation der Partikelkonzentration sollte den Maximalwert erreichen. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, dass mit zunehmender Partikelkonzentration der freie Raum schwindet, den die Partikel besetzen können. In der Folge verringert sich ebenfalls die Variation der Partikelkonzentration, da die Partikel einander nicht überlagern können (*hard spheres*). Im Ergebnis führt dies zu Werten $c_{V,max} < 0,5$ und einem unsymmetrischen Verlauf des Strukturfaktors gegenüber der Konzentration (s. Abb. 3.4, links) [120]. Der Einfluss des Parameters m auf den Maximalwert S_{max} und die Konzentration $c_{V,max}$ folgt, im Rahmen des Konzepts der räumlichen Dimension, der gleichen Argumentation. Die Anzahl an Dimensionen m , die zur Beschreibung der Partikel verwendet werden, ist umgekehrt proportional zum freien (verfügbaren) Raum, den die Partikel besetzen können. Für Kugeln ($m = 3$) ist der frei verfügbare Raum bei gleicher Konzentration c_V beispielsweise kleiner als im Fall von parallel angeordneten (unendlich ausgedehnten) Scheiben ($m = 1$). Dementsprechend sinken S_{max} und $c_{V,max}$ mit zunehmender Packungsdimension.

Die Vorhersagen, die der Modellansatz des Strukturfaktors hinsichtlich des Konzentrationseinflusses bei der Streuung von Schallwellen liefert, stimmen qualitativ gut mit experimentell ermittelten Rückstreukoeffizienten aus Stoffsystemen überein, die einen vergleichsweise schwachen Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase aufweisen [25, 81, 83, 98, 99, 117]. Chen und Zagzebski beschreiben zudem einen Einfluss der Frequenz auf die Konzentration $c_{V,max}$ für Messungen an Dextranpartikeln (40 - 50 μm) im Frequenzbereich zwischen 2 MHz und 10 MHz [98]. Wang et al. messen die Rückstreuung von Blut und können einen vergleichbaren Einfluss der Frequenz auf den Verlauf des konzentrationsabhängigen Rückstreukoeffizienten beobachten [83]. Dieser Einfluss der Frequenz kann auf das Verhältnis zwischen Wellenlänge

und Partikelgröße (und Partikelform) zurückgeführt werden. Im Rahmen des hier betrachteten Modellierungsansatzes liefert die Packungsdimension m eine Möglichkeit, die Abhängigkeit von S gegenüber der dimensionslosen Wellenzahl ka zu erfassen. Für andere Stoffsysteme existieren kaum veröffentlichte Arbeiten zum akustischen Streuverhalten konzentrierter Dispersionen im Ultraschallbereich.

3.1.4 Einfluss der Partikelform

Das akustische Streuverhalten von Partikeln im Ultraschallbereich wird neben der Größe und der Konzentration von der Morphologie der Partikel bestimmt. Dabei bestimmt das Verhältnis zwischen Partikelgröße und Wellenlänge maßgeblich, wie stark die Schallstreuung durch die Partikelform beeinflusst wird. Für $ka \ll 1$ ist dieser Einfluss vernachlässigbar klein, so dass die Betrachtung kugelförmiger Partikel im Rahmen der meisten Streumodelle Ergebnisse liefert, die ebenfalls für Partikel Gültigkeit besitzen, deren Form von der Kugelform abweicht [80]. Im Übergangs- und Kurzwellenregime beeinflusst die Partikelform hingegen das Streuverhalten, wobei der Einfluss proportional zur dimensionslosen Wellenzahl ka ansteigt. Zudem ist die Orientierung der Partikel mit Bezug auf die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Schallwelle vor allem für stark asphärische Partikel von Bedeutung. Ein allgemeiner Ansatz zur analytischen Erfassung der Partikelform ist bislang nicht bekannt. Für ausgewählte Partikelformen und Stoffsysteme existieren angepasste Lösungen (s. Abs. 2.2.1.2). Im vorangegangenen Abschnitt wurde mit dem Packungsfaktor W_m sowie der Packungsdimension m ein Konzept zur Beschreibung des Konzentrationseinflusses präsentiert. Die Packungsdimension kann demnach im Sinne der Partikelform interpretiert werden. Gegenüber der analytischen Lösung innerhalb des Einzelpartikelstreumodells stellt dies einen statistischen Ansatz zur Erfassung der Partikelmorphologie dar.

Während der akustischen Charakterisierung von Dispersionen wird das Stoffsystem zumeist einer Zwangsbewegung innerhalb des Messvolumens ausgesetzt, um eine repräsentative Abbildung des gesamten Partikelsystems sicherzustellen. Die Bewegung der Dispersion führt ebenfalls zu einer Bewegung der dispergierten Partikel. Unter der Voraussetzung, dass sich die Partikel ohne eine explizite Orientierung innerhalb der Strömung bewegen können, führt dies zu einer zufälligen Orientierung der Partikel in Bezug auf die auftreffenden Schallwellen. Für eine entsprechend große Partikelanzahl bewirkt die Mittelung der Orientierung, ähnlich wie die Polydispersität, eine Glättung des frequenzabhängigen Streuverhaltens. Dieser Effekt lässt sich durch eine alternative Vorstellung äquivalent erklären: Werden die Streusignale aus einer Dispersion über einen hinreichend großen Zeitraum erfasst, so dass von einer Gleichverteilung verschiedener Partikelorientierungen ausgegangen werden kann, liefert die (zeitlich und örtlich) integrale Auswertung der Streusignale ebenfalls eine gemittelte Partikelgröße im Sinne der Partikelform. Führt das Vorhandensein einer Strömung hingegen zu einer Ausrichtung der Partikel in der Form, dass bei nichtsphärischen Partikeln eine Vorzugsorientierung auftritt, so kann nicht länger von einer Gleichverteilung verschiedener Partikelorientierungen ausgegangen werden. Dementsprechend erfolgt die Schallstreuung am effektiven Querschnitt der Partikel, der sich

gegenüber der Einfallrichtung der Schallwellen darstellt. Im Ergebnis liefert die Auswertung der Streusignale eine Partikelgröße, die diesem Querschnitt bzw. der Partikelprojektionsfläche gegenüber der Schalleinfallrichtung entspricht.

Neben der äußeren Form bestimmt die innere Struktur die Partikelmorphologie. Die bislang aufgezeigten Ansätze zur Beschreibung der Schallstreuung an Einzelpartikeln sind lediglich auf homogene Partikel anwendbar. Für poröse Partikel oder Agglomerate liefern diese Ansätze keine sinnvollen Ergebnisse. Zur Erfassung inhomogener Partikel beschreibt Richter eine Modellierung der Schallstreuung nach dem Ansatz von Biot [19].

3.1.5 Eigenschaften des Rückstreusignals

Der Rückstreuoeffizient kann messtechnisch nicht direkt erfasst werden. Die zur Erzeugung und Detektion von Ultraschallwellen üblicherweise verwendeten piezoelektrischen Schallwandler sind schalldrucksensitiv [9]. Trifft eine Ultraschallwelle auf die Wandleroberfläche, so wird die mechanische Energie (Schalldruck p) in Folge des piezoelektrischen Effekts in elektrische Energie (elektrische Spannung u) umgewandelt. Die primäre Messgröße ist somit eine elektrische Spannung u als Funktion der Laufzeit der Ultraschallwellen, wobei $u \sim p$ gilt. Umgekehrt kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung eine Schallwelle emittiert werden (reziproker piezoelektrischer Effekt). Auf diese Weise wird durch eine entsprechende Anregung des Schallwandlers zunächst eine Schallwelle in die Dispersion eingebracht (s. Abb. 3.5). Im einfachsten Fall wird ein Kurzzeitimpuls zur elektrischen Anregung des Schallwandlers verwendet. Infolge dieser Anregung können die von den Partikeln innerhalb der Dispersion zurückgestreuten Schallwellen nachfolgend als elektrische Spannung u in Abhängigkeit von der Signallaufzeit t erfasst werden (Impuls-Echo-Verfahren). Die Signallaufzeit ist proportional zur Eindringtiefe s . Der Proportionalitätsfaktor ist die Schallgeschwindigkeit c_{disp} der Dispersion. Das Reflexionssignal $u(t \sim s)$ enthält demnach eine orts aufgelöste Information zum Rückstreuverhalten der Dispersion. Diese eindimensionale Betrachtung der Ortsabhängigkeit bildet in erster Näherung die Ortsabhängigkeit des Reflexionssignals ab. Die beiden Raumdimensionen, die sich senkrecht zur akustischen Achse ergeben, bleiben dabei unberücksichtigt. Ausgehend vom Zeitpunkt, an dem die Anregungswelle vom Schallwandler emittiert wird, entspricht das Rückstreusignal zum Zeitpunkt t der Streuung an den Partikeln, die sich im Abstand

$$s = c_{disp} \cdot t/2 \quad (3.12)$$

von der Wandleroberfläche befinden. Der Faktor $1/2$ resultiert aus der Überlegung, wonach sowohl die emittierte als auch die gestreute Schallwelle jeweils die Strecke s zurücklegen, so dass die dafür benötigte Zeit

$$t = 2s/c_{disp} \quad (3.13)$$

beträgt.

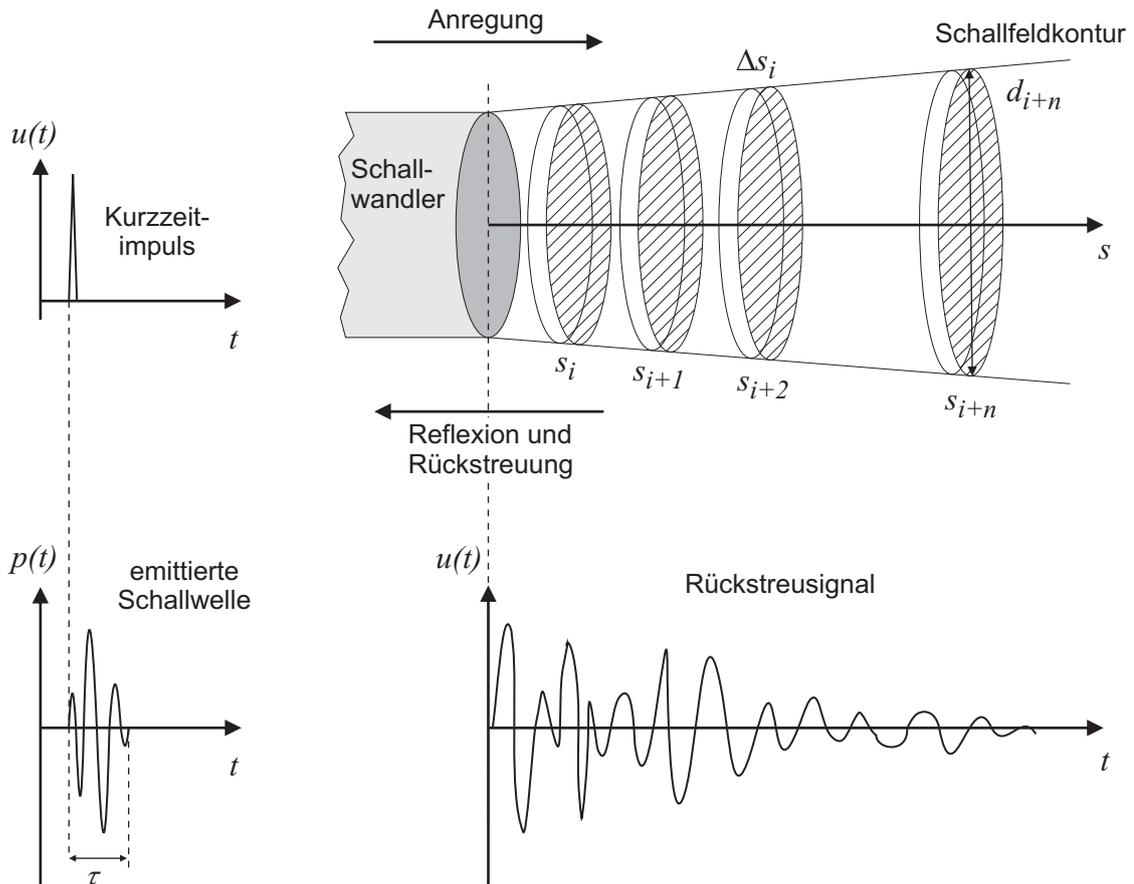


Abbildung 3.5: Prinzip der Ultraschallrückstreuungsmessung nach dem Impuls-Echo-Verfahren unter Verwendung eines Schallwandlers, der sowohl die Schallwelle zur Anregung emittiert, als auch die zurückgestreuten und reflektierten Schallwellen detektiert.

Zusätzlich erfolgt eine Diskretisierung der Ortsvariablen s vor dem Hintergrund, dass eine Schallwelle der Dauer τ eine begrenzte longitudinale Auflösung

$$\Delta s_i = c \cdot \tau / 2 \quad (3.14)$$

besitzt [14]. Bei Verwendung eines kreisrunden Schallwandlers beträgt das minimal auflösbare Volumen somit

$$V_i = \frac{\pi}{4} d_i^2 \cdot \Delta s_i. \quad (3.15)$$

Dabei ist d_i der Schallfelddurchmesser. Wird zudem die Schallfeldkontur (z. B. Divergenz oder Fokussierung) berücksichtigt, so ist der Durchmesser eine Funktion der Eindringtiefe $d = f(s)$. Der für das Volumen V_i wirksame Rückstreuungskoeffizient kann nach Gleichung 3.10 bestimmt werden:

$$\eta_i = \frac{6}{\pi} \cdot c_V \cdot W_m(c_V) \cdot \sum_j \left[|L(\pi)_j|^2 \cdot \frac{\Delta Q_{3j}(x)}{x_j [m]^3} \right] \cdot \frac{V_i [m^3]}{m^3}. \quad (3.16)$$

Diese Formulierung gilt unter der Voraussetzung, dass die anregende Schallwelle eine ebene Welle ist. Der Schallwandler darf demnach keine starke Fokussierung aufweisen. Zudem muss der Abstand s_i hinreichend groß sein, damit die auf den Schallwandler auftreffenden Streuwel-

len ebenfalls durch ebene Wellen approximiert werden können. Da der Rückstreukoeffizient das Verhältnis von gestreuter zu einfallender Schallintensität beschreibt, gilt für die Rückstreuamplitude

$$u(t) \sim p(t) \sim \sqrt{\eta}, \quad (3.17)$$

weil sich die Intensität proportional zum Quadrat des Schalldrucks verhält (s. Glg. 2.11).

Neben der (akustischen) Schallstreuung an den Partikeln, die als Quelle der Rückstreusignale betrachtet werden kann, wirkt sowohl auf die anregenden (vom Schallwandler emittierten) als auch auf die gestreuten Schallwellen die Schalldämpfung. Unter der Voraussetzung, dass der Rückstreukoeffizient unabhängig vom Abstand s ist und Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann, weist das Rückstreusignal $u(t) \sim p(t)$ einen zeitabhängigen Abfall auf. Die Schalldämpfung α_{disp} wirkt exponentiell mit der durchschallten Wegstrecke, so dass die Schalldruckamplitude p beim Durchlaufen der Dispersion um den Faktor $e^{-2s \cdot \alpha_{disp}}$ gemindert wird. Unter Anwendung von Gleichung 3.12 ergibt sich der laufzeitabhängige Amplitudenabfall zu

$$e^{-t \cdot c_{disp} \cdot \alpha_{disp}}, \quad (3.18)$$

Treten hingegen Mehrfachstreueffekte auf, so wird die an einem Partikel gestreute Schallwelle an benachbarten Partikeln abermals gestreut und legt währenddessen einen längeren Weg innerhalb der Dispersion zurück, bevor sie die Wandleroberfläche erreicht. Dementsprechend liefert diese mehrfach gestreute Welle einen zusätzlichen Anteil im Rückstreusignal, der, im Vergleich zur einfach gestreuten Welle verzögert, zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ auftritt. Die derart zusätzlich generierten Signalanteile wirken sich auf den zeitabhängigen Abfall β der Rückstreuamplitude ($e^{-\beta \cdot t}$) aus, so dass

$$\beta < c_{disp} \cdot \alpha_{disp} \quad (3.19)$$

gilt.

Das Rückstreusignal, das infolge der Emission eines Schallimpulses aufgezeichnet werden kann, resultiert aus der räumlichen Anordnung und der Konzentration der Partikel zum Zeitpunkt der Messung. Kann die Position jedes einzelnen Partikels als unveränderlich angesehen werden, so liefert eine Wiederholung der Rückstremessung einen identischen Signalverlauf. Ändern sich hingegen die Positionen und/oder die Anzahl der Partikel im Messvolumen zwischen zwei Einzelmessungen, so weisen die entsprechenden Rückstreusignale Abweichungen auf. Das Messvolumen bestimmt sich aus der Schallfeldkontur und der Eindringtiefe (s. Abb. 3.5). Soll das Partikelsystem vollständig abgebildet werden, so muss sichergestellt sein, dass die Untermenge der Partikel innerhalb des Messvolumens repräsentativ für die Gesamtheit aller Partikel ist. Dieser Forderung kann zum Beispiel dadurch Rechnung getragen werden, indem die zu untersuchende Dispersion einer Zwangsbewegung ausgesetzt wird, so dass die Partikelkonstellation innerhalb des Messvolumens kontinuierlich variiert. Bei Verwendung eines planaren Schallwandlers, der nach impulsförmiger Anregung eine nahezu ebene Schallwelle emittiert, ist demnach zu erwarten, dass die (zeitlich gemittelte) Rückstreu-

amplitude $u(t)$ aus einer homogen durchmischten Dispersion durch ein Maximum zu Beginn des Zeitverlaufs (t_0) und einen nachfolgenden Abfall über der Signallaufzeit t charakterisiert ist (s. Abb. 3.6). Die maximale Rückstreuamplitude u_{max} wird sowohl vom Rückstreuoeffizienten der Dispersion η als auch von der Amplitude der einfallenden Welle p_0 bestimmt. Für $t > t_0$ wirken die Schalldämpfung sowie eventuell auftretende Mehrfachstreuungseffekte (s. Glgn. 3.18 und 3.19), so dass sowohl die Amplitude der anregenden als auch die der gestreuten Welle entsprechend abgeschwächt wird.

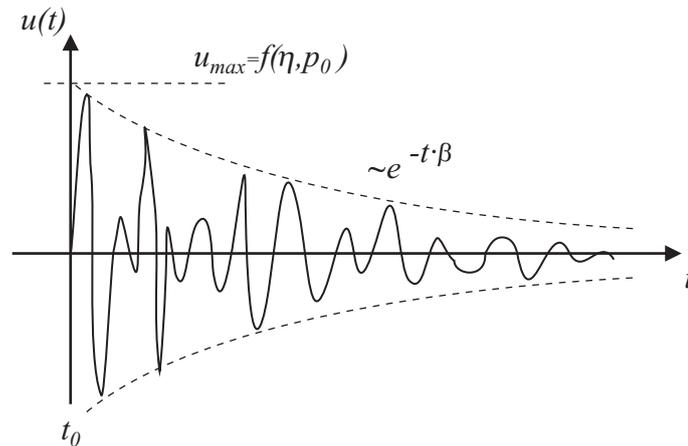


Abbildung 3.6: Qualitativer Verlauf der Rückstreuamplitude $u(t)$ aus einer Dispersion. Es wird vorausgesetzt, dass der Rückstreuoeffizient η und die Amplitude der anregenden Welle p_0 unabhängig von der Eindringtiefe s sind.

3.2 Numerische Untersuchungen zur Sensitivität gegenüber der Dispersionszusammensetzung

Das zuvor entwickelte Modell zur Bestimmung des Rückstreuoeffizienten aus konzentrierten Dispersionen (s. Glg. 3.10) soll nunmehr hinsichtlich seiner Sensitivität gegenüber der Dispersionszusammensetzung näher untersucht werden. Die Zusammensetzung der Dispersion wird neben der Konzentration und der Größe der Partikel ebenfalls von den Materialparametern beider Phasen bestimmt. Der Einfluss der Materialparameter (akustischer Kontrast) und der Partikelgröße sind innerhalb des Einzelpartikelstreumodells über die Koeffizienten A_n abgebildet. Der Konzentrationseinfluss wird mit dem Strukturfaktor S erfasst. Dementsprechend erfolgt zunächst eine Betrachtung zum Einfluss des material- und größenabhängigen Streuverhaltens auf der Basis des Einzelpartikelstreumodells. Diese Untersuchungen werden exemplarisch an drei Modellstoffsystemen (Glaspartikel in Wasser, Polyamidpartikel in Ethanol und Silikonöltropfen in Wasser) durchgeführt. Die Dispersionen unterscheiden sich neben dem Aggregatzustand der dispersen Phasen zusätzlich im akustischen Kontrast zwischen beiden Phasen (s. Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Schallkennimpedanzen Z und akustischer Kontrast $\zeta = Z_d/Z_k$ (s. Glg. 2.17) der Modellstoffsysteme, berechnet mit den Materialparametern aus Anhang A.1

Stoffsystem	$Z_d [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	$Z_k [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	$\zeta [-]$
Glas (3000CP) in Wasser	$13,813 \cdot 10^6$	$1,497 \cdot 10^6$	9,23
Polyamid (PA6) in Ethanol	$2,512 \cdot 10^6$	$0,905 \cdot 10^6$	2,78
Silikonöl (AK50) in Wasser	$0,952 \cdot 10^6$	$1,497 \cdot 10^6$	0,64

Für die disperse Phase wird die Schallkennimpedanz $Z_d = \rho_d \cdot c_{d,L}$ verwendet.

Die Untersuchungen zum Konzentrationseinfluss sollen dazu genutzt werden, um den Quereinfluss von Partikelgröße und akustischem Kontrast auf den Strukturfaktor näher zu beleuchten.

3.2.1 Partikelgröße

Die Partikelgröße ist eine wichtige Kenngröße der dispersen Phase, deren Einfluss auf das akustische Streuverhalten der gesamten Dispersion stets in Relation zur Frequenz der Schallwellen betrachtet werden muss (s. Abs. 3.1.2). Aus diesem Grund erfolgen die weiteren Betrachtungen auf der Basis der dimensionslosen Wellenzahl $ka = \pi \cdot x/\lambda$. Wie bereits gezeigt werden konnte, bestimmt dieses Verhältnis neben der Gesamtstreuleistung (Streuquerschnitt C_{sca} , s. Glg. 2.29) vor allem das winkelabhängige Streuverhalten (s. Abb. 3.1) des Partikels. Der Einfluss der dimensionslosen Wellenzahl auf das Streuverhalten folgt einer nichtlinearen Funktion, die zudem vom akustischen Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase beeinflusst wird. Generell gilt, dass die Streuleistung C_{sca} der dimensionslosen Wellenzahl proportional ist. Für den Fall der Rückstreuung ($\theta = 180^\circ$) zeigen die Kurvenverläufe in Abbildung 3.7 den Einfluss der dimensionslosen Wellenzahl ka und der Materialpaarung auf den Rückstreukoeffizienten η . Der Rückstreukoeffizient wird für monodisperse Partikel und eine Konzentration $c_N = 1/m^3$ berechnet, wodurch $\eta = |L(\pi)|^2 [sr^{-1} \cdot m^{-1}]$ gilt. Der qualitative Verlauf von η ist entsprechend Gleichung 2.33 unabhängig von der Konzentration und wird einzig vom Rückstreuverhalten des Einzelpartikels beeinflusst. Das ermöglicht eine vergleichende Darstellung zur Bewertung des Größeneinflusses. Es zeigt sich, dass der Rückstreukoeffizient als Funktion der dimensionslosen Wellenzahl im Bereich $ka \leq 10$ einen großen Wertebereich überstreicht. Für $ka < 1$ steigt der Rückstreukoeffizient zunächst stark an. Der Kurvenverlauf erreicht ein erstes Maximum im Bereich $ka \approx 1$, wobei dessen genaue Lage von der Materialpaarung abhängt. Anschließend wird ein weiterhin ansteigender Kurvenverlauf registriert, der ein nicht monotonen Verhalten aufweist.

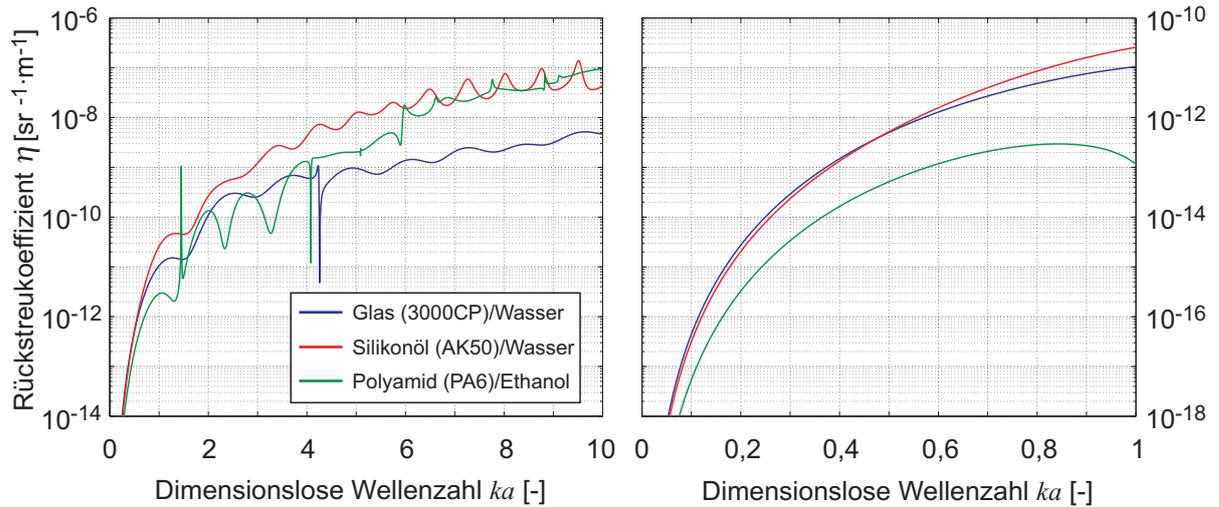


Abbildung 3.7: Rückstreukoeffizient η (logarithmisch skaliert) in Abhängigkeit von der dimensionslosen Wellenzahl ka , links: $0 \leq ka < 10$, rechts: $0 \leq ka < 1$ für drei unterschiedliche Materialpaarungen, berechnet nach Glg. 2.33 (mit $c_N = 1/\text{m}^3$) mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1).

Der Kurvenverlauf wird dabei neben der dimensionslosen Wellenzahl ka zusätzlich vom akustischen Kontrast ζ zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, respektive den Materialparametern beeinflusst. Für $\zeta < 1$ ist der Rückstreukoeffizient deutlich höher als für einen vergleichbaren Wert im Fall $\zeta > 1$. Auffällig sind zudem lokal auftretende Unstetigkeiten, wie zum Beispiel im Bereich $ka \approx 1,5$ für Polyamidpartikel in Ethanol. Diese Resonanzeffekte sind durch Interferenzerscheinungen (zwischen longitudinaler und transversaler Schallwelle im Feststoffpartikel) zu erklären, deren Auftreten ebenfalls von den Materialparametern und der dimensionslosen Wellenzahl abhängt (s. Abs. 3.1.2). Für jeweils drei ausgewählte Frequenzen und Partikelgrößen sind die Kurven für Glaspartikel in Wasser aus Abbildung 3.7 in Abbildung 3.8 nochmals separat über der Partikelgröße und der Frequenz dargestellt. Der Rückstreukoeffizient steigt mit zunehmender Partikelgröße tendenziell an, wobei eine Erhöhung der Schallfrequenz eine Verschiebung des Kurvenverlaufs hin zu kleineren Partikelgrößen zur Folge hat (s. Abb. 3.8, links). Äquivalent dazu führt eine Verminderung der Partikelgröße zu einer Verschiebung des frequenzabhängigen Kurvenverlaufs hin zu höheren Frequenzen (s. Abb. 3.8, rechts). Entsprechend dem wirksamen Verhältnis von Partikelgröße zu Wellenlänge sind in Abbildung 3.8 links und rechts identische Kurvenverläufe zu erkennen, da im Rahmen des gewählten Beispiels der Partikelgrößenbereich $x < 300 \mu\text{m}$ bei Frequenzen von 5 MHz, 10 MHz und 15 MHz (links) dem selben Bereich der dimensionslosen Wellenzahl $ka < 10$ entspricht, der mit dem Frequenzbereich $f < 30 \text{ MHz}$ und den festen Partikelgrößen $50 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$ (rechts) abgedeckt wird. Dieser Zusammenhang gilt unabhängig vom akustischen Kontrast.

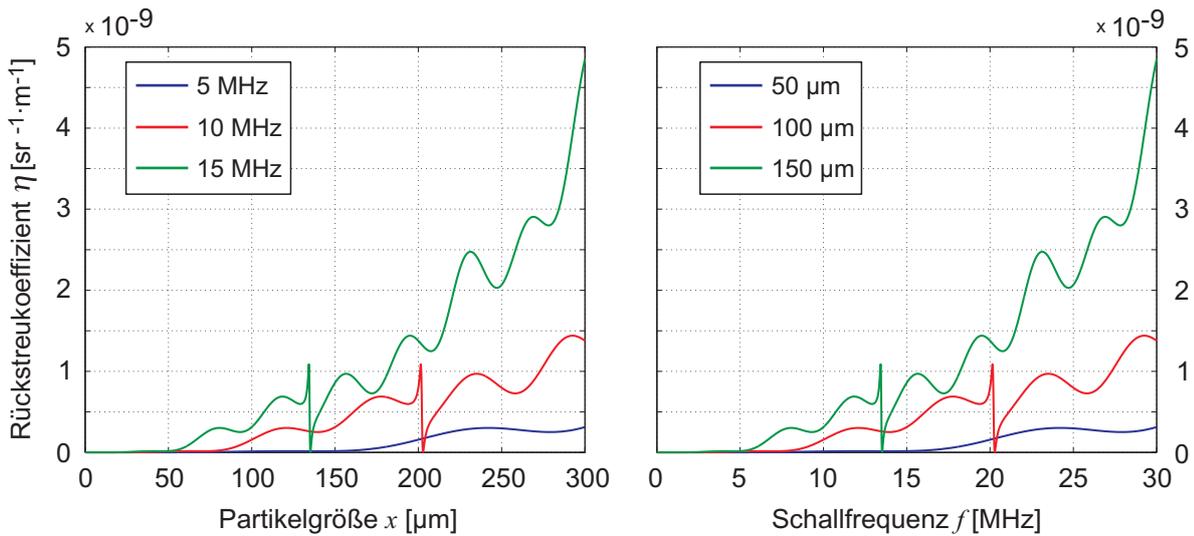


Abbildung 3.8: Rückstreuungskoeffizient η aus Abbildung 3.7 für Glaspartikel (3000CP) in Wasser in Abhängigkeit von links: der Partikelgröße x , rechts: der Frequenz f .

Für den praktisch bedeutsamen Fall größenverteilter Partikel ($x_{min} < x \leq x_{max}$) bestimmt sich der Rückstreuungskoeffizient nach Gleichung 3.10. Um den Einfluss der Verteilungsbreite zu untersuchen, wird eine logarithmische Normalverteilung (s. Glg. 2.72) mit einem Medianwert $x_{50,3} = 50 \mu\text{m}$ und einer Verteilungsbreite σ_{ln} im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 gewählt. Die Partikelgrößenverteilungen liegen diskret in der Form $Q_3(x_i)$ mit $0,1 \mu\text{m} < x_i \leq 300 \mu\text{m}$ und $\Delta x_i = 0,1 \mu\text{m}$ vor. Die logarithmische Standardabweichung wird mit $\sigma_{ln} = [0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5]$ entsprechend variiert (s. Abb. 3.9, links).

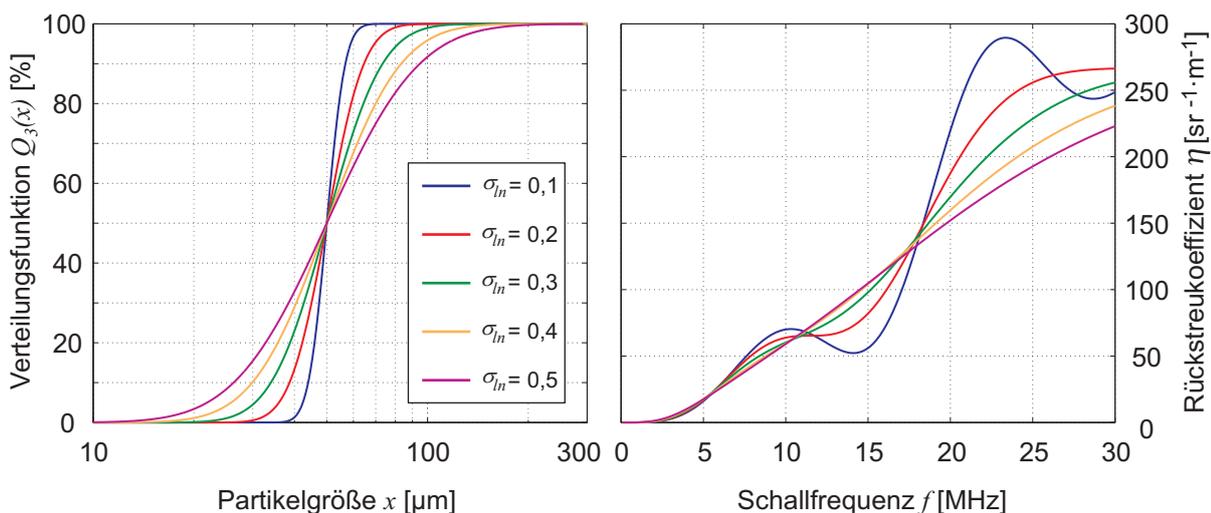


Abbildung 3.9: Rückstreuungskoeffizient η für polydisperse Glaspartikel (3000CP) in Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz f , berechnet nach Glg. 2.36 (mit $S = c_V \cdot W = 1$) und den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1): links: Partikelgrößenverteilungen $Q_3(x)$, rechts: Rückstreuungskoeffizienten $\eta(f)$.

Die Berechnung des Rückstreukoeffizienten erfolgt ohne Betrachtung des Konzentrationseinflusses, da der qualitative Einfluss der Verteilungsbreite untersucht werden soll. Daher wird der Strukturfaktor $S = 1$ gewählt. Abbildung 3.9 (rechts) zeigt den Rückstreukoeffizienten für die fünf verschiedenen Partikelgrößenverteilungen von Glaspartikeln in Wasser. Der frequenzabhängige Verlauf der Rückstreukoeffizienten in Abbildung 3.9 (rechts) zeigt einen deutlichen Einfluss der Verteilungsbreite. Je breiter die Partikelgrößenverteilung ist, desto stärker wird der Kurvenverlauf geglättet. Die Polydispersität verursacht eine Überlagerung der Anteile des monodispersen Rückstreukoeffizienten $\eta(x_{min} < x \leq x_{max})$ entsprechend der Verteilung $Q_3(x)$. Je breiter die Partikelgrößenverteilung ist, desto stärker wird der Frequenzverlauf des Rückstreukoeffizienten geglättet.

Der Rückstreukoeffizient weist eine stark nichtlineare Abhängigkeit gegenüber der dimensionslosen Wellenzahl ka und damit einhergehend gegenüber der Partikelgröße x auf. Diese Abhängigkeit wird zudem vom akustischen Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase beeinflusst. Allgemein gilt, dass der Rückstreukoeffizient mit zunehmender Wellenzahl ka ebenfalls ansteigt, wobei der Anstieg im Bereich $ka < 1$ deutlich höher ist als für $1 < ka \leq 10$. Das Vorhandensein polydisperser Partikel führt zu einer Glättung des frequenzabhängigen Rückstreukoeffizienten.

3.2.2 Materialparameter

Im vorangegangenen Abschnitt konnte bereits gezeigt werden, dass der Rückstreukoeffizient neben der dimensionslosen Wellenzahl ka maßgeblich vom akustischen Kontrast $\zeta = Z_d/Z_k$ zwischen kontinuierlicher und disperser Phase beeinflusst wird. Der Ausdruck der Schallkennimpedanzen Z_d und Z_k enthält das Produkt aus Schallgeschwindigkeit und Dichte, wodurch eine entsprechende Änderung von Z nicht eindeutig auf eine Änderung von ρ oder c zurückführbar ist. Aus diesem Grund wird für die weiteren Untersuchungen der Einfluss sämtlicher Materialparameter, die in die Berechnung der Koeffizienten A_n eingehen, separat voneinander untersucht. Die betreffenden Größen sind die Schallgeschwindigkeiten ($c_k, c_{d,L}, c_{d,T}$) und die Dichten (ρ_k, ρ_d) von disperser und kontinuierlicher Phase. Am Beispiel der drei Modellstoffsysteme wird zunächst der Rückstreukoeffizient η_0 nach Gleichung 2.33 (mit $c_N = 1/m^3$) für die nominellen Materialparameter (s. Anhang A.1) berechnet. Anschließend erfolgt eine Neuberechnung von η , wobei jeweils ein Materialparameter einer Änderung von $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$ unterworfen wird. Im Ergebnis liefert das Verhältnis η/η_0 in Abhängigkeit von der dimensionslosen Wellenzahl ka eine Aussage zur Sensitivität des Rückstreukoeffizienten gegenüber den einzelnen Materialparametern (s. Abb. 3.10-3.13).

Abbildung 3.10 zeigt den Einfluss einer prozentualen Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit $c_{d,L}$ innerhalb der dispersen Phase. Für das Stoffsystem Glas/Wasser, das einen hohen akustischen Kontrast aufweist, zeigen die Kurven für $ka < 4$ ein eindeutiges Verhalten. Demnach führt eine Verringerung von $c_{d,L}$ zu einer äquivalenten Absenkung des Rückstreukoeffizienten, wohingegen eine Zunahme einen eher geringfügigen Anstieg zur Folge hat. Die

Änderung des Rückstreuoeffizienten verläuft für $ka < 4$ proportional zur Änderung der Schallgeschwindigkeit $c_{d,L}$. Im Bereich $4 < ka \leq 5$ treten starke Schwankungen in den Kurvenverläufen auf, die auf Resonanzeffekte (s. Abs. 3.1.2 und 3.2.1) zurückzuführen sind. Eine Änderung von $c_{d,L}$ verschiebt den Resonanzbereich als Funktion der dimensionslosen Wellenzahl ka . Für $ka > 5$ führt eine Zunahme von $c_{d,L}$ weiterhin zu einer proportionalen Änderung des Rückstreuoeffizienten, bis sich bei $ka > 9$ die Proportionalität umkehrt. Demgegenüber führt eine Abnahme von $c_{d,L}$ zu einem uneindeutigen Einfluss auf den Rückstreuoeffizienten im Bereich $ka > 5$.

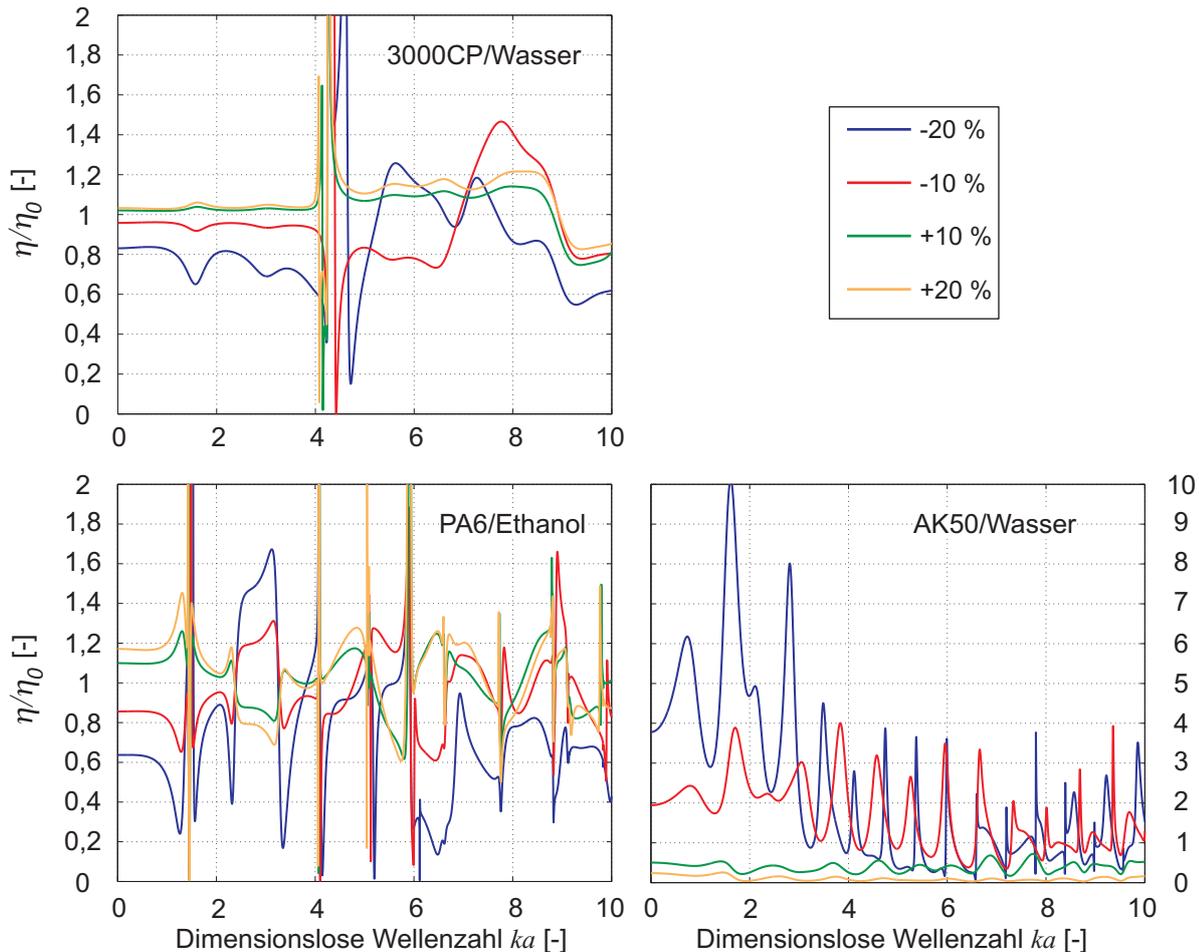


Abbildung 3.10: Relativer Rückstreuoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit der Dispersphase $c_{d,L}$; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet.

Für das Stoffsystem Polyamid/Ethanol sind vergleichbare Einflüsse von $c_{d,L}$ auf den Rückstreuoeffizienten zu beobachten. Der Bereich, in dem sich ein eindeutiges Verhalten abzeichnet, ist in diesem Fall auf $ka < 1$ beschränkt, was auf den geringeren akustischen Kontrast zurückzuführen ist. Für das Verhalten im Bereich $ka > 1$ sind die für das Stoffsystem Glas/Wasser genannten Gründe analog anwendbar. Für Partikel, deren Schallkennimpedanz geringer als die des umgebenden Mediums ist (Silikonöl/Wasser), wird ein umgekehrt proportionaler Einfluss von $c_{d,L}$ auf den Rückstreuoeffizienten beobachtet. Eine Verringerung von $c_{d,L}$ führt dabei zu

stärkeren Änderungen als eine äquivalente Zunahme und bedingt zudem einen stark schwankenden Verlauf $\eta/\eta_0(ka)$. Der Einfluss der longitudinalen Schallgeschwindigkeit der dispersen Phasen auf den Rückstreukoeffizienten weist generell einen nichtlinearen Charakter auf, wobei sich eine Änderung von $c_{d,L}$ für hinreichend kleine dimensionslose Wellenzahlen im Fall $\zeta > 1$ proportional und für $\zeta < 1$ umgekehrt proportional auf den Rückstreukoeffizienten auswirkt. In Feststoffpartikeln treten neben longitudinalen ebenfalls transversale Schallwellen auf. Der Einfluss der entsprechenden Schallgeschwindigkeit $c_{d,T}$ auf den Rückstreukoeffizienten ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass $c_{d,T}$ im Vergleich zur longitudinalen Schallgeschwindigkeit $c_{d,L}$ (s. Abb. 3.10) einen größeren Einfluss hinsichtlich des Auftretens von Resonanzeffekten aufweist. Zudem ist der Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten umgekehrt proportional, wobei sich diese Eindeutigkeit auf den Bereich $ka < 3$ für Glaspartikel in Wasser und auf $ka < 1$ für Polyamidpartikel in Ethanol beschränkt. Für entsprechend größere Werte der dimensionslosen Wellenzahl ist ein schwankender Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten festzustellen. Der Einfluss der transversalen Schallgeschwindigkeit innerhalb der dispersen Phasen weist generell einen nichtlinearen Charakter auf, wobei sich eine Änderung von $c_{d,T}$ für hinreichend kleine dimensionslose Wellenzahlen proportional auf den Rückstreukoeffizienten auswirkt.

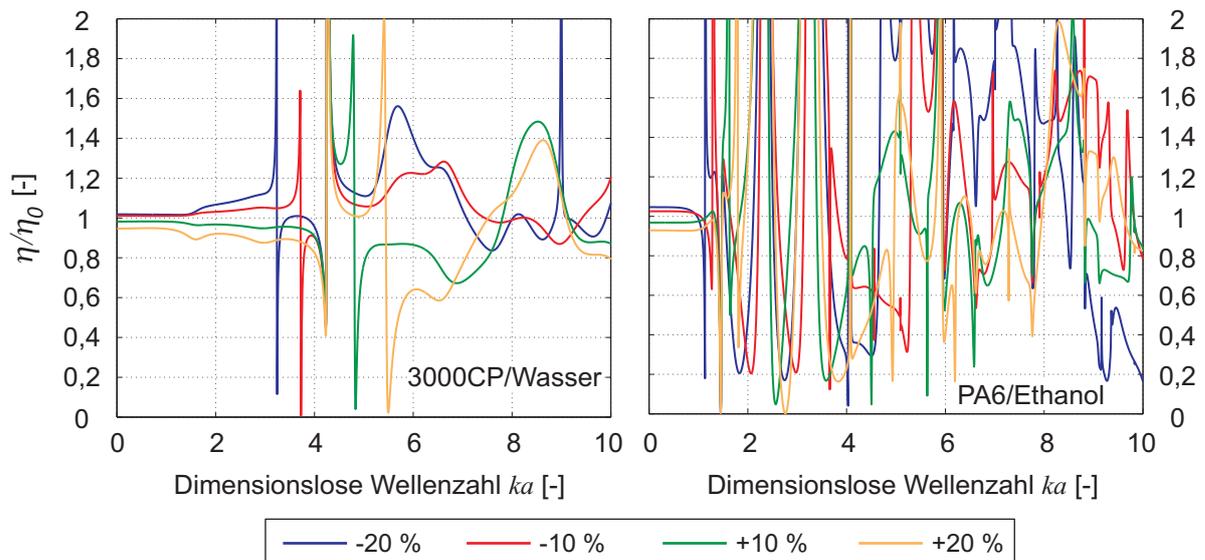


Abbildung 3.11: Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit der Dispersphase $c_{d,T}$; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet.

Neben den Schallgeschwindigkeiten innerhalb des Partikels bestimmt die Schallgeschwindigkeit c_k des umgebenden Kontinuums das akustische Streuverhalten. Abbildung 3.12 zeigt deren Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten. Für das Stoffsystem Glas/Wasser ist η im Bereich $ka < 3$ umgekehrt proportional und für $2 < ka \leq 3$ proportional zu c_k . Im Bereich $ka > 3$ fehlt dem Verlauf eine derartige Eindeutigkeit. Für Polyamidpartikel in Ethanol ist der Einfluss für $ka < 1$ eindeutig und ebenfalls umgekehrt proportional, wohingegen im Bereich $ka > 1$ starke

Schwankungen in den Kurvenverläufen zu beobachten sind. Demgegenüber weist die Schallgeschwindigkeit c_k für Silikonöltropfen in Wasser prinzipiell einen proportionalen Einfluss gegenüber dem Rückstreukoeffizienten auf. Eine Zunahme von c_k führt dabei zu stärkeren Änderungen als eine äquivalente Verringerung und bedingt zudem einen stark schwankenden Verlauf $\eta/\eta_0(ka)$.

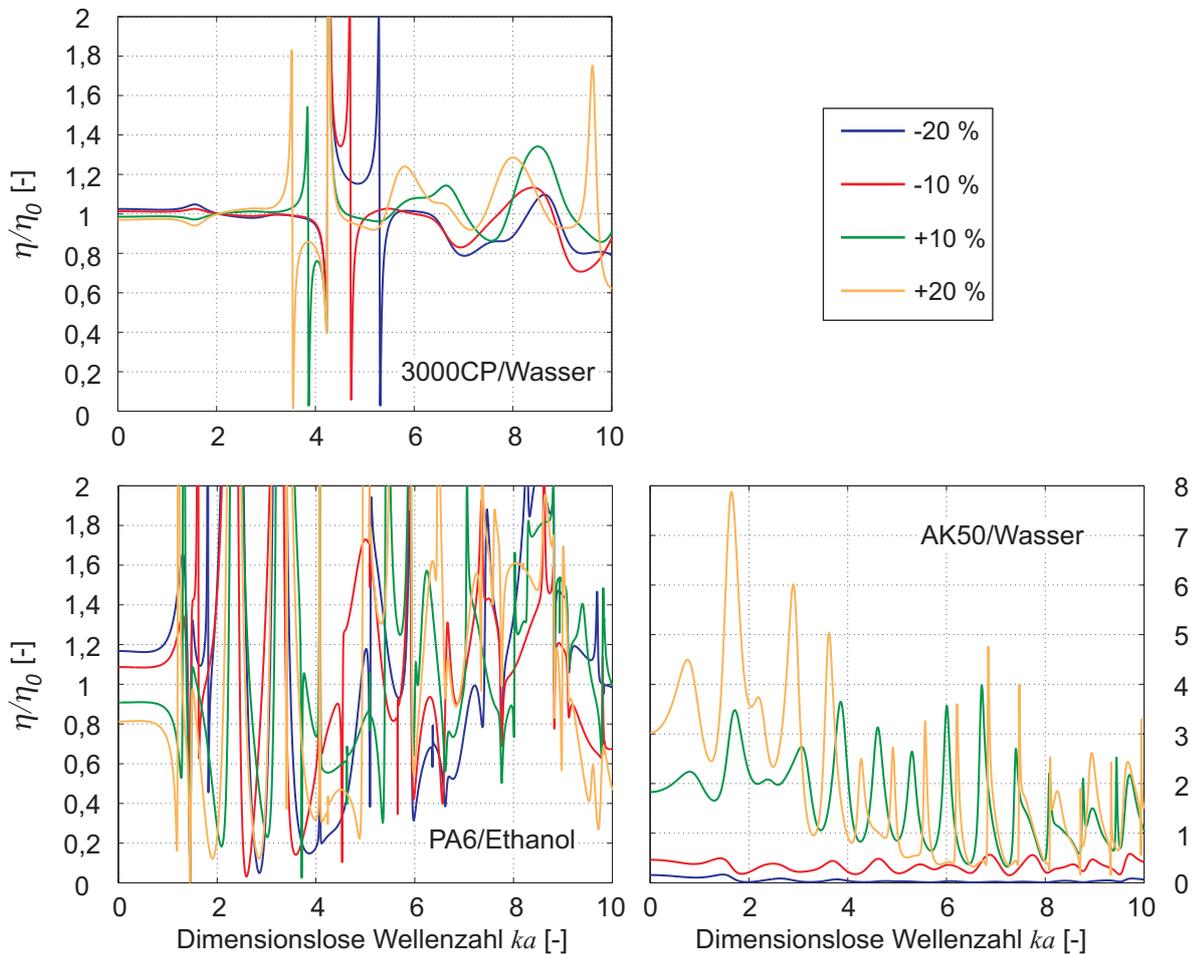


Abbildung 3.12: Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase c_k ; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet.

Die Schallgeschwindigkeiten von disperser und kontinuierlicher Phase beeinflussen den Rückstreukoeffizienten $\eta(ka)$, wobei dieser stark von der jeweiligen Materialpaarung abhängt. Je geringer der akustische Kontrast ζ zwischen beiden Phasen ist, desto größer wird der Einfluss der Schallgeschwindigkeiten. Die Ergebnisse in den Abbildungen 3.10 - 3.12 zeigen zudem, dass die longitudinale Schallgeschwindigkeit $c_{d,L}$ der dispersen Phasen den vergleichsweise größten Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten aufweist.

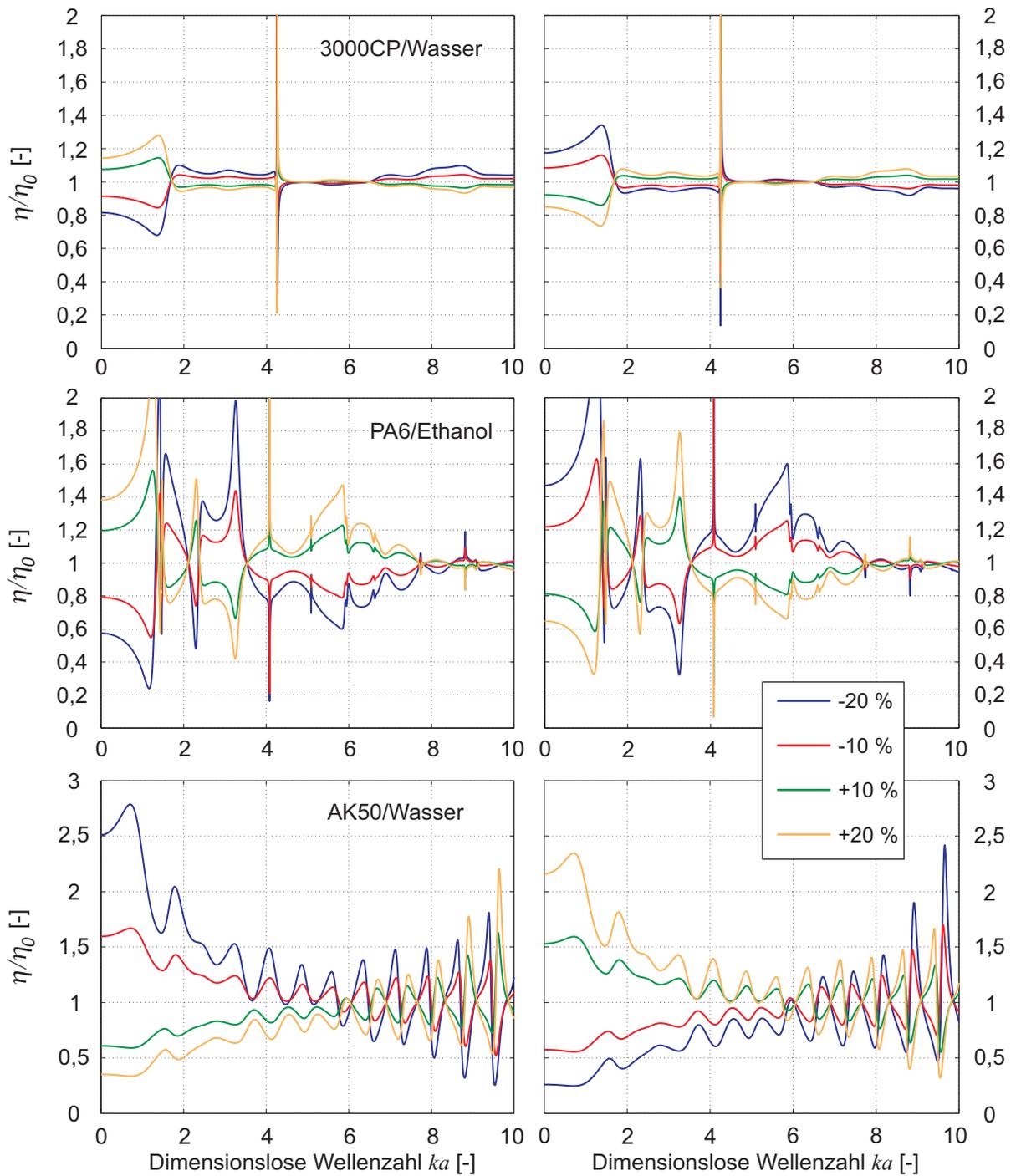


Abbildung 3.13: Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung links: der Dichte der dispersen Phase ρ_d , rechts: der Dichte der kontinuierlichen ρ_k ; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet.

Der akustische Kontrast ist neben den Schallgeschwindigkeiten sowohl von der Dichte der dispersen ρ_d als auch der kontinuierlichen Phase ρ_k abhängig. Abbildung 3.13 stellt den Einfluss dieser beiden Materialparameter auf den Rückstreukoeffizienten dar. Für die selbe Materialpaarung zeigen die jeweiligen Kurvenverläufe einen ähnlichen Verlauf. Lediglich die Proportio-

nalität des Rückstreuoeffizienten gegenüber der betrachteten Dichteänderung verläuft invers. Diese Ergebnisse sind plausibel, da entsprechend Gleichung 2.42 das Verhältnis ρ_d/ρ_k in die Berechnung der Koeffizienten A_n eingeht. Der Einfluss der Dichte auf den Rückstreuoeffizienten ist zudem abhängig von der dimensionslosen Wellenzahl ka , ähnlich den Beobachtungen zur Schallgeschwindigkeit. Im Gegensatz zur Schallgeschwindigkeit hat die Dichte jedoch keinen Einfluss auf das Auftreten der Resonanzeffekte, da das Interferenzverhalten unabhängig von der Dichte ist. Für Glaspartikel in Wasser führt ein erhöhtes Verhältnis ρ_d/ρ_k für $ka < 1,5$ zunächst zu einer Zunahme des Rückstreuoeffizienten. Im darauf folgenden Bereich $1,5 < ka \leq 4$ kehrt sich diese Proportionalität um. Für $4,5 < ka \leq 6,5$ bleibt der Einfluss einer relativen Dichteänderungen gering, bevor eine Zunahme von ρ_d/ρ_k im Bereich $6,5 < ka \leq 10$ zu einer Verminderung des Rückstreuoeffizienten führt. Generell ist für $ka > 1,5$ der Einfluss geringer als für $ka < 1$. Die Kurvenverläufe für Polyamidpartikel in Ethanol und Silikonöltropfen in Wasser weisen im Vergleich dazu deutlich stärkere Schwankungen auf, was auf den geringeren akustischen Kontrast zurückgeführt wird. Zudem verhält sich im Fall der Emulsion der Dichteinfluss umgekehrt proportional im Vergleich zu den beiden Suspensionen, zumindest für hinreichend kleine Werte der dimensionslosen Wellenzahl. Je geringer der akustische Kontrast Z_d/Z_k zwischen beiden Phasen ist, desto größer wird der Einfluss der relativen Dichte ρ_d/ρ_k .

Die Untersuchungen zum materialabhängigen Rückstreuverhalten zeigen, dass der Rückstreuoeffizient empfindlich auf Änderungen einzelner Materialparameter reagiert. Die Sensitivität gegenüber dem Dichteverhältnis ρ_d/ρ_k ist am größten. Die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten $c_{d,L}$ und c_k weisen einen mittleren Einfluss auf, wohingegen eine Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit $c_{d,T}$ beim Vorhandensein von Feststoffpartikeln zu vergleichsweise geringen Änderungen des Rückstreuoeffizienten führt. Je kleiner der akustische Kontrast Z_d/Z_k ist, desto stärker wirken sich Änderungen der Materialparameter aus. Für hinreichend kleine Werte der dimensionslosen Wellenzahl $ka < ka'$ gilt zudem, dass sich der Rückstreuoeffizient proportional zum akustischen Kontrast verhält. Der Wert ka' ist wiederum abhängig vom akustischen Kontrast. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass der Einfluss der Materialparameter stets im Zusammenhang mit der dimensionslosen Wellenzahl betrachtet werden muss.

3.2.3 Partikelkonzentration

Der Einfluss der Partikelkonzentration auf den Rückstreuoeffizienten wird entsprechend Gleichung 3.10 über den Strukturfaktor S_m bzw. das Produkt aus der Volumenkonzentration c_V und dem Packungsfaktor W_m (s. Glg. 3.8) abgebildet. Für $c_V < c_{V,max}$ steigt der Strukturfaktor an, erreicht bei $c_V = c_{V,max}$ das Maximum und fällt für $c_V > c_{V,max}$ wieder ab (s. Abb. 3.14, links). Der Konzentrationseinfluss auf den Rückstreuoeffizienten hängt zudem von der Packungsdimension m ab, wobei nicht nur die Konzentration $c_{V,max}$, sondern auch der Maximalwert des Strukturfaktors $S_m(c_{V,max})$ eine nichtlineare Abhängigkeit gegenüber m aufweist. Je größer m ist, desto kleiner sind $c_{V,max}$ und $S_m(c_{V,max})$. Zudem steigt die Sensitivität des Strukturfaktors gegenüber der Partikelkonzentration mit zunehmender Packungsdimension an (s. Abb. 3.14, rechts). Der nichtlineare Verlauf des Strukturfaktors führt weiterhin zu einer Mehrdeutigkeit in

dem Sinne, dass auf einen Wert von S zwei Konzentrationswerte $c_{V,1} < c_{V,max}$ und $c_{V,2} > c_{V,max}$ entfallen (ausgenommen $S(c_{V,max})$). Die Differenz ($c_{V,2} - c_{V,1}$) zwischen diesen beiden Konzentrationswerten sinkt mit zunehmender Packungsdimension. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass Konzentrationen $c_V > 0,7$ lediglich für polydisperse Partikelsysteme relevant sind. Im Fall monodisperser Partikel stellt $c_{V,1}$ somit die einzig sinnvolle Lösung dar, wenn $c_{V,2} > 0,7$ gilt.

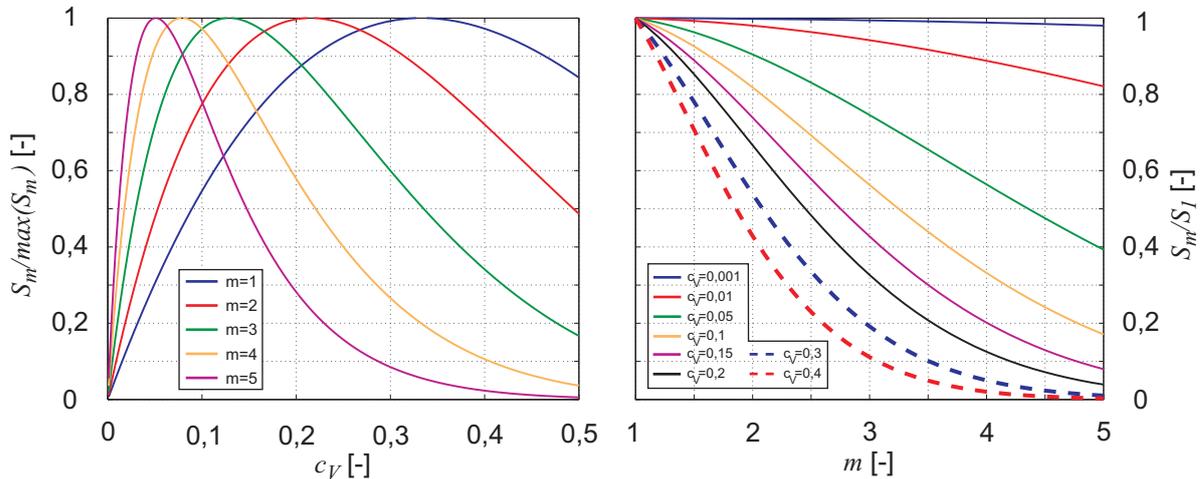


Abbildung 3.14: Normierter Strukturfaktor links: $S_m/\max(S_m)$ als Funktion der Volumenkonzentration c_V , rechts: S_m/S_1 als Funktion der Packungsdimension m .

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.1.3 kann der Parameter m zur Abbildung der Partikelform genutzt werden. Der Einfluss der Partikelform ist wiederum abhängig von der dimensionslosen Wellenzahl ka . Im Umkehrschluss kann von einem Einfluss der dimensionslosen Wellenzahl ka auf den Parameter m ausgegangen werden. Der Formeinfluss wächst proportional zu ka an, so dass m umgekehrt proportional zu ka ist. Für $ka \ll 1$ kann, unabhängig von der geometrischen Partikelform, von ideal kugelförmigen Partikeln im Sinne der Schallstreuung ausgegangen werden, so dass $m = 3$ gilt. Im Bereich $ka > 1$ muss die Packungsdimension entsprechend der (akustisch wirksamen) Partikelform angepasst werden. Für kompakte Partikel gilt $m \leq 3$, wohingegen für inhomogene Partikel oder Aggregate Werte $m > 3$ denkbar sind [118].

3.3 Zusammenfassung

Mit der Kombination aus Einzelpartikelstreuemodell und Strukturfaktor steht ein Modellansatz zur Beschreibung des akustischen Rückstreuverhaltens konzentrierter Dispersionen zur Verfügung. Im Ergebnis kann der Rückstreukoeffizient η einer Dispersion berechnet werden, der das Verhältnis von gestreuter zu eingebrachter Schallintensität angibt. Der Einfluss der Partikelgröße und der Materialparameter von disperser und kontinuierlicher Phase wird mit dem Modell nach Faran abgebildet. Die Berechnung erfolgt für ideal kugelförmige Partikel. Zudem kann die Verteilung der Partikelgröße berücksichtigt werden. Um den Einfluss der Partikelkonzentration

abzubilden, wird der Rückstreukoeffizient des Einzelpartikels im Weiteren mit dem Strukturfaktor S multipliziert. Der Strukturfaktor erfasst die Streuwirkung von Partikelkollektiven auf der Basis einer statistischen Betrachtung der Partikelpositionen. Diese stochastische Betrachtung verzichtet dabei auf eine explizite Modellierung der Interaktion zwischen den Schallwellen und den Partikeln (als Kollektiv), bietet jedoch die Möglichkeit, den Einfluss der Mehrfachstreuung auf das Rückstreuverhalten der Dispersion zumindest zu quantifizieren. Die vereinfachte Lösung des Strukturfaktors (s. Glg. 3.8) hängt neben der Partikelkonzentration c_V lediglich von einem weiteren Parameter ab, der Packungsdimension m . Im Ergebnis weist der Rückstreukoeffizient ein nichtlineares Verhalten gegenüber der Partikelkonzentration auf, wobei ein charakteristisches Maximum auftritt. Die Konzentration $c_{V,max}$, bei der dieses Maximum auftritt, wie auch dessen Wert selbst sind abhängig von m . Der gewählte Modellansatz, wonach der Einfluss der Partikelkonzentration getrennt von der Streuwirkung des Einzelpartikels betrachtet wird, stellt einen pragmatischen Lösungsansatz dar. Das zugrundeliegende, komplexe Problem der Mehrfachstreuung in konzentrierten Dispersionen wird damit nicht direkt (im Sinne der wirksamen Physik) und zudem stark vereinfacht abgebildet. Realistischerweise muss jedoch davon ausgegangen werden, dass der Strukturfaktor neben der Partikelgröße und der Partikelform ebenfalls vom Partikel-Partikel-Abstand beeinflusst wird. Eine entsprechende Interpretation der Packungsdimension erlaubt prinzipiell eine Abbildung dieser Quereinflüsse. Auf der Basis des Modells liefern numerische Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße, der Materialparameter und der Partikelkonzentration auf den Rückstreukoeffizienten wichtige Erkenntnisse zum akustischen Streuverhalten von Dispersionen. Der Einfluss der Materialparameter, wie auch der Partikelgröße, ist stets in Relation zur dimensionslosen Wellenzahl zu betrachten. Im Bereich $ka < 1$ steigt der Rückstreukoeffizient proportional zur Partikelgröße an. Für deutlich größere Werte der dimensionslosen Wellenzahl ist dieser Zusammenhang weniger eindeutig. Die Ergebnisse zeigen außerdem eine hohe Sensitivität des Rückstreukoeffizienten gegenüber den Materialparametern, vor allem bei einem geringen akustischen Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase. Für die meisten Flüssigkeiten sind die Schallgeschwindigkeit und die Dichte zumeist gut bekannt oder können vergleichsweise einfach bestimmt werden. Im Gegensatz dazu sind die Materialparameter disperser Feststoffe nicht derart einfach zu messen und müssen daher bekannt sein. Andernfalls führen unsichere Kenndaten zu deutlichen Abweichungen des berechneten Streuverhaltens. Der Einfluss der Partikelkonzentration auf den Rückstreukoeffizienten ist nichtlinear und zudem nicht eineindeutig.

4 Experimentelle Untersuchungen und Vergleich mit Simulationsergebnissen

Die bislang erzielten Resultate auf der Basis der theoretischen Untersuchungen zur Ultraschallrückstreuung an Dispersionen sollen nunmehr mit experimentellen Ergebnissen verglichen und bewertet werden. Dazu bedarf es zunächst einer Messanordnung zur Erfassung von Ultraschallrückstreusignalen. Entsprechende kommerziell verfügbare Messgeräte existieren bislang nicht oder sind, wie im Bereich der Medizintechnik, vor allem zur Bildgebung entwickelt und bieten zudem keine Schnittstelle zur Extraktion der Rohsignale. Aus diesem Grund wird zunächst eine Messanordnung entwickelt, die sowohl die Generierung eines Anregungssignals als auch die Erfassung der Rückstreusignale ermöglicht. Neben der gerätetechnischen Entwicklung kommt der Analyse und Vorverarbeitung der empfangenen Signale eine besondere Bedeutung zu. Ziel der Entwicklung ist die Ausgabe eines frequenz aufgelösten Rückstreusignals und die Extraktion charakteristischer Rückstreuparameter. Auf der Basis des entwickelten Messverfahrens werden experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße, der Partikelkonzentration sowie der Materialparameter der beteiligten Phasen durchgeführt. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden anschließend mit den Modellvorhersagen verglichen und diskutiert.

4.1 Erfassung von Ultraschallechosignalen

Um Rückstreusignale aus einer Dispersion erfassen zu können, bedarf es zunächst einer Schallwelle, die in die Dispersion ausgesendet wird. Infolge dieser akustischen Anregung kommt es zur Streuung der Schallwelle an den Partikeln innerhalb der Dispersion. Die gestreuten Schallanteile, die sich entgegen der Ausbreitungsrichtung der anregenden Schallwelle bewegen, können im Weiteren als Rückstreusignal detektiert werden. Ausgehend von den Überlegungen im vorangegangenen Abschnitt 3.1.5 genügt im einfachsten Fall ein einziger Schallwandler, um sowohl die anregende Schallwelle zu emittieren, als auch die gestreuten Schallwellen zu detektieren. Diesem Gedanken folgend zeigt Abbildung 4.1 eine Messanordnung, die im Rahmen dieser Arbeit für die Erfassung von Rückstreusignalen Anwendung findet.

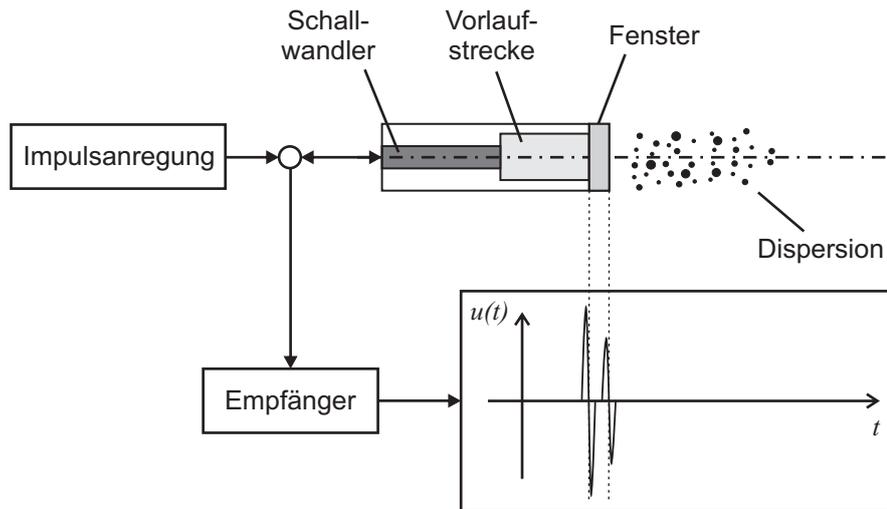


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Erfassung von Ultraschallrückstreusignalen aus Dispersionen mit einem Schallwandler, der nach dem Impuls-Echo-Verfahren betrieben wird.

Der Schallwandler wird nach dem Impuls-Echo-Verfahren betrieben, so dass zwischen den einzelnen Anregungsphasen ausreichend Zeit verbleibt, um die resultierenden Echosignale vollständig zu erfassen. Zur Anregung wird dem Schallwandler mittels eines Impulsgenerators ein elektrischer Kurzzeitspannungsimpuls aufgeprägt. In der Folge emittiert der Wandler eine Ultraschallwelle, die durch eine vergleichsweise kleine Dauer τ charakterisiert ist und zunächst eine wasserbefüllte Vorlaufstrecke durchläuft, bevor sie in das eigentliche Messvolumen eintritt. Die Vorlaufstrecke ist gegenüber der zu untersuchenden Dispersion mit einem Kunststofffenster abgetrennt (s. Abb. 4.2). Die Verwendung einer derartigen Vorlaufstrecke soll zum einen die Wandleroberfläche vor Abrasion durch die Partikel innerhalb der Dispersion schützen.

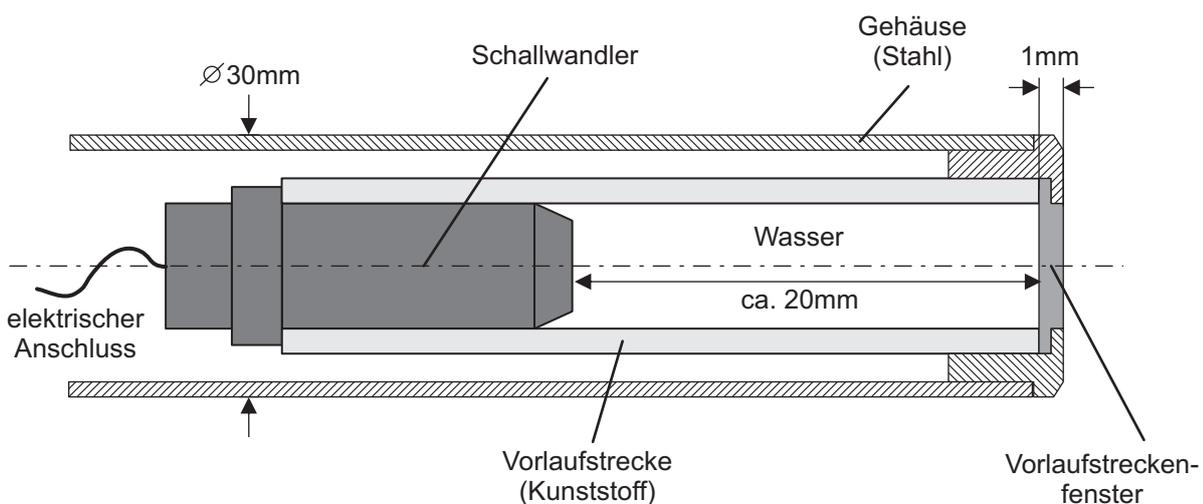


Abbildung 4.2: Vollschnittdarstellung (nicht maßstabsgetreu) der Rückstreusonde, bestehend aus Schallwandler, Vorlaufstrecke, Vorlaufstreckenfenster und Stahlgehäuse.

Zum anderen stellt die Verwendung einer Wasservorlaufstrecke, in Verbindung mit einem dünnen Vorlaufstreckenfenster, eine optimale akustische Ankopplung dar. Ausgehend von der Überlegung, dass die hier zu untersuchenden Dispersionen flüssigkeitsgetragen sind, bieten auf Wasser angepasste Schallwandler in Verbindung mit der vorgestellten Vorlaufstrecke einen maximalen Transmissionsgrad der Schallwellen, die die Messstrecke zwischen Schallwandler und Dispersion durchlaufen. Die Verwendung einer derartigen Vorlaufstrecke hat zudem den Vorteil, dass die Detektion der gestreuten Schallwellen in genügend großem Abstand gegenüber dem Ort der Schallstreuung erfolgt, so dass Nahfeldeffekte des Wandlers wie auch der Streuung selbst (s. Abs. 2.2.1, $r \rightarrow \infty$) minimiert werden können. Die Mindestlänge der Vorlaufstrecke richtet sich neben der notwendigen Umschaltzeit zwischen Sendebetrieb und Empfangsbetrieb somit maßgeblich nach der letztgenannten Forderung. Außerdem treten mehrfache Fensterreflexionen im Rückstreusignal in Zeitabständen auf, die umso kleiner sind, je kürzer die Vorlaufstrecke ist ($t \sim s$, s. Glg. 3.13). Eine Vorlaufstrecke von ca. 20 mm Länge stellt einen sinnvollen Kompromiss dar und hat sich während der Messungen bewährt. Die Vorlaufstrecke selbst ist in ein Stahlgehäuse eingefasst. Die gesamte Konstruktion kann somit als Eintauchsonde direkt in die zu untersuchende Dispersion eingebracht werden (s. Abb. 4.2).

Schallwandler Die verwendeten Schallwandler (Olympus NDT, Inc., Typ: V310 und V312)¹ sind Immersionsschallwandler. Diese Wandler bestehen aus einer piezoelektrischen Keramik (PZT, Blei-Zirkonat-Titanat) und verfügen über eine Anpassschicht, die für eine akustische Ankopplung an Wasser optimiert ist. Das frequenzabhängige Übertragungsverhalten (Spektrum) der beiden Rückstreusonden (Wandler mit Vorlaufstrecke) ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

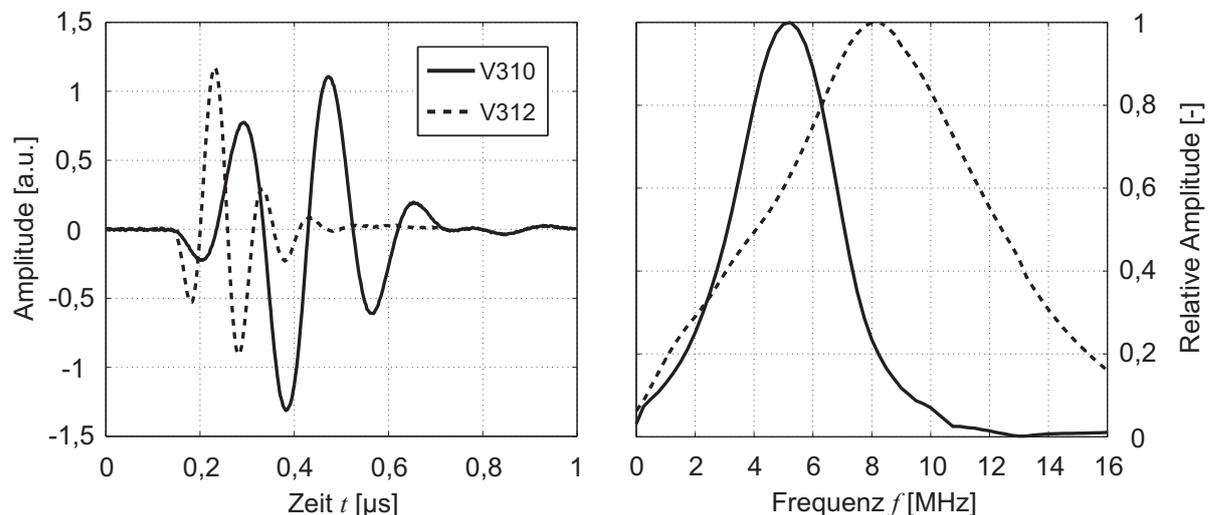


Abbildung 4.3: Übertragungsverhalten der beiden verwendeten Rückstreusonden mit den Schallwandlern V310 und V312, experimentell ermittelt durch Auswertung des Reflexionssignals am Stahlreflektor (s. Abb. 4.4), links: zeitabhängige Amplitude, rechts: frequenzabhängige Amplitude (Spektrum) des Reflexionssignals.

¹Olympus Prüfköpfe V310 und V312, 5 MHz (V310) bzw. 10 MHz (V312) Mittenfrequenz, 6,3 mm Elementdurchmesser, Seriennummern: 820809 (V310) bzw. 756140 (V312), s. Anhang A.2

Das Spektrum jedes einzelnen Wandlers ist durch dessen Mittenfrequenz f_c und die entsprechende Bandbreite B gekennzeichnet, wobei die Bandbreite diejenige Breite des Spektrums definiert, bei der die spektrale Amplitude auf die Hälfte des Maximalwerts abgesunken ist (6 dB-Bandbreite). Die Verwendung von zwei Schallwandlern vergrößert den Frequenzbereich, in dem die experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden können. Jeder Schallwandler ist in einer separaten Vorlaufstrecke verbaut. Das Übertragungsverhalten der jeweiligen Rückstreu-sonde (s. Abb. 4.3) weicht von jenem des Schallwandlers ab, da mit dem Messverfahren nach Abbildung 4.4 der Einfluss der Vorlaufstrecke mit erfasst wird. Dieser Effekt ist bei dem V312-Schallwandler besonders ausgeprägt: Die Mittenfrequenz sinkt von 10 MHz auf 8 MHz.

Impulsanregung Der verwendete Impulsgenerator ist in einem sogenannten Pulser/Receiver (Utex Scientific Instruments, Inc., Typ: UT340) integriert. Der zur Anregung der Schallwandler notwendige elektrische Spannungsimpuls (Rechteckimpuls) ist mit einer Leerlaufspannung u_L (Spannung ohne angeschlossenen Schallwandler) und einer Dauer t_p gemäß der Gerätespezifikation des Pulser/Receivers zu parametrieren [125]. Die am Schallwandler tatsächlich anliegende Spannung u_{SW} ist proportional zur elektrischen Impedanz Z_{el} des Wandlers. Da die Impedanzen der Wandler nicht bekannt sind und im Rahmen der Arbeit nicht bestimmt wurden, kann die entsprechende effektive Spannung, mit der die Wandler angeregt werden, nicht angegeben werden. Die Spannung u_{SW} muss allerdings nicht zwingend bekannt sein, da für die Impulsanregung im Rahmen der Rückstremessungen lediglich eine möglichst hohe Schalldruckamplitude erreicht werden soll. Die Parametrierung der Anregungsspannung erfolgt daher unter der Maßgabe einer maximal erzielbaren Schalldruckamplitude, die in Folge der Anregung vom Wandler emittiert werden kann. Zur experimentellen Untersuchung dieses Zusammenhangs wird die an einer ebenen Grenzfläche reflektierte Schalldruckamplitude gemessen (s. Abb. 4.4).

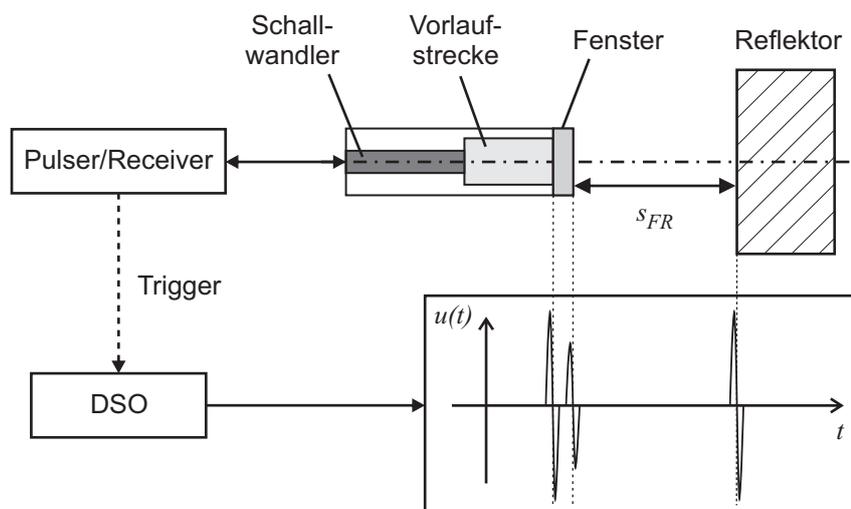


Abbildung 4.4: Messanordnung zur indirekten Bestimmung der emittierten Schallamplitude (vgl. Abbildung 4.1). Messsonde und Reflektor sind in Wasser eingetaucht, wobei die Reflektoroberfläche parallel zum Vorlaufstreckenfenster ausgerichtet ist.

Der Abstand s_{FR} zwischen Vorlaufstreckenfenster und Reflektor beeinflusst die maximal detektierbare Reflexionsamplitude. Für die Messungen wird dieser Abstand auf $s_{FR} = 2$ mm eingestellt, um die maximale Schalldruckamplitude direkt vor der Vorlaufstrecke zu bestimmen. Auf diese Weise können die derart erfassten Reflexionssignale gleichzeitig zur Referenzierung der Rückstreusignale herangezogen werden.

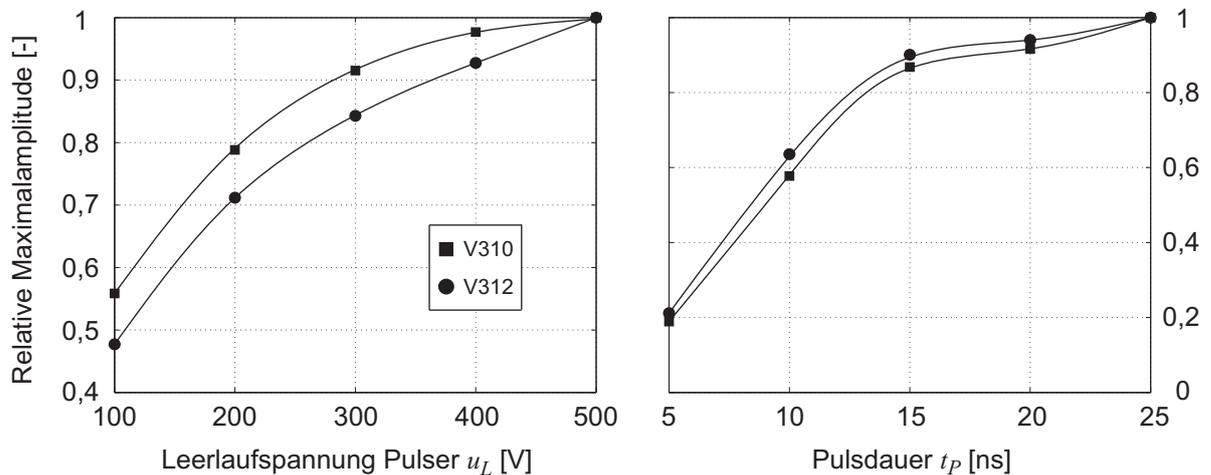


Abbildung 4.5: Einfluss links: der Leerlaufspannung u_L des Pulsers ($t_P = 15$ ns), rechts: der Pulsdauer t_P ($u_L = 200$ V) auf die emittierte Schallamplitude. Auswertung der Maximalamplitude nach Messung am Stahlreflektor mit Aufbau nach Abbildung 4.4. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Abbildung 4.5 zeigt die von der ebenen Grenzfläche reflektierte Schallamplitude als Funktion der Pulserspannung u_L und der Pulsdauer t_P . Je größer die Anregungsspannung u_L gewählt wird, desto größer sind die reflektierte sowie die zuvor emittierte Schalldruckamplitude. Für die nachfolgenden Rückstremessungen wird eine Spannung $u_L = 200$ V gewählt um sicherzustellen, dass die Schallwandler keine Zerstörung aufgrund einer zu großen elektrischen Spannung erfahren. Eine Erhöhung der Pulsdauer t_P resultiert ebenfalls in einer höheren Schallamplitude, wobei für $t_P = 15$ ns bereits 90 % des Maximalwertes erreicht sind und eine weitere Erhöhung von t_P keine nennenswerte Erhöhung der Amplitude liefert. Grund dafür ist vermutlich die begrenzte Sendeleistung des Pulsers. Daher wird für die weiteren Messungen eine Pulsdauer von $t_P = 15$ ns gewählt.

Empfänger Neben der Bereitstellung eines elektrischen Spannungsimpulses, der hinsichtlich der Amplitude und der Dauer einstellbar ist (Impulsanregung), realisiert der Pulser/Receiver über eine interne Sende/Empfangs-Umschaltung ebenfalls die Detektion des Echosignals. Zusätzlich können die vom Schallwandler bereitgestellten elektrischen Spannungssignale vorverstärkt und entsprechend ausgegeben werden. Die Verstärkung G des Receivers kann von -6 dB bis 57 dB² variiert werden. Die eigentliche Erfassung des Echosignals erfolgt über ein

²Die logarithmische Angabe der Verstärkungsfaktoren bezieht sich auf die elektrische Spannung.

Digitalspeicheroszilloskop (DSO) (Ztec Instruments, Inc., Typ: ZT410-21). Nach dem Aussenden des Anregungspulses schaltet der Pulser/Receiver unmittelbar in den Empfangsmodus um. Das Umschalten triggert die Signalerfassung des DSO. Die Digitalisierung der Echosignale erfolgt mit einer vertikalen Auflösung (der Signalamplitude) von 14 Bit, wobei mehrere Spannungsbereiche sowie zwei Eingangswiderstände für eine zusätzliche Skalierung zur Verfügung stehen [126]. Die maximale Abtastfrequenz beträgt $f_s = 500 \text{ MHz}$ ³.

Für sämtliche Messungen im Rahmen dieser Arbeit werden die Parameter des Speicheroszilloskops wie folgt gewählt:

- Abtastfrequenz $f_s = 500 \text{ MHz}$,
- Eingangsspannungsbereich $u_{in} = 5 \text{ V}_{pp} = \pm 2,5 \text{ V}$,
- Eingangswiderstand $R_{in} = 1 \text{ M}\Omega$.

Der Pulser/Receiver und das Digitalspeicheroszilloskop werden über einen PC angesteuert. Auf der Basis von LabView[®] steuert ein eigens entwickeltes Skript den Gerätezugriff, den Zeitablauf der Messung und das Speichern der Echosignale auf dem PC.

Die aufgezeichneten Ultraschallechosignale enthalten, neben den vom Vorlaufstreckenfenster reflektierten, ebenfalls die zurückgestreuten Schallsignale aus der Dispersion (s. Abb. 4.6). Die beiden Fensterreflexionen resultieren aus der partiellen Reflexion an den beiden Grenzflächen Vorlaufstrecke/Fenster und Fenster/Dispersion und weisen eine deutlich größere Amplitude als die Rückstreusignale ($t > 3,5 \mu\text{s}$, s. Abb. 4.6, links) auf, wobei der gewählte Messbereich ($u_{in} = \pm 2,5 \text{ V}$, nominell) die verstärkte Amplitude der Fensterreflexionen nachträglich begrenzt (s. Abb. 4.6, rechts).

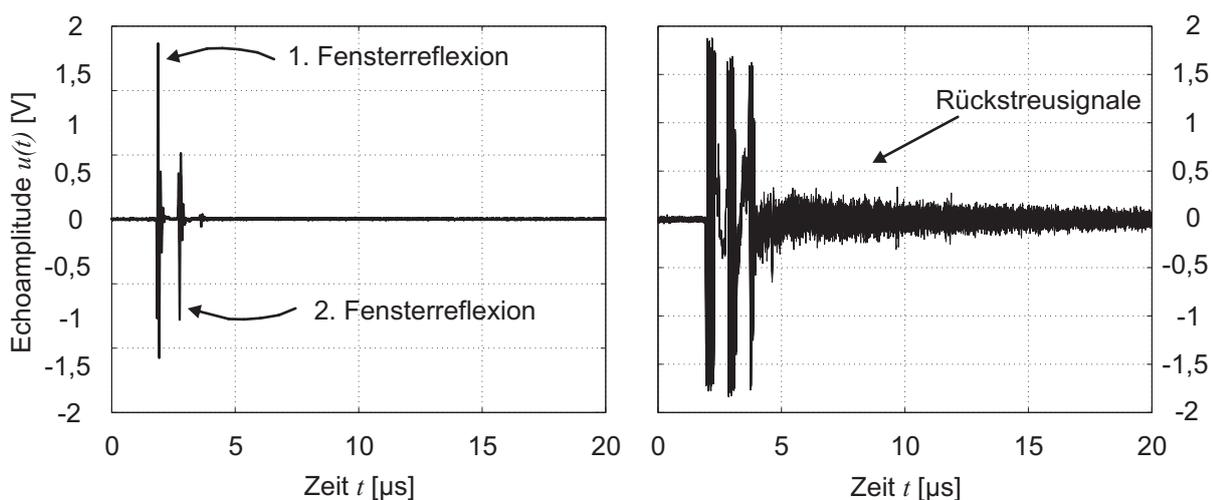


Abbildung 4.6: Typisches Echosignal einer Dispersion (Glaspartikel 3000CP, $CP_{>50\mu\text{m}}$, 2 Vol.-% in Wasser), aufgenommen mit Messanordnung nach Abb. 4.1 und V312-Schallwandler bei unterschiedlicher Verstärkung links: $G = 0 \text{ dB}$, rechts: $G = 46 \text{ dB}$.

³Am DSO wird eine Abtastrate eingestellt, die für die nachfolgende Signalauswertung als Abtastfrequenz aufgefasst wird. Die maximal einstellbare Abtastrate von $500 \cdot 10^6 \text{ Samples/s}$ entspricht einer Abtastfrequenz von 500 MHz .

Es bedarf einer Vorverarbeitung der Echosignale, um die Rückstreuensignale von den restlichen Signalanteilen zu trennen. Entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 3 werden zudem N Einzelmessungen im Abstand t_r ($t_r = 1/f_r$, Pulswiederholfrequenz f_r) durchgeführt, um N verschiedene Partikelkonstellationen (innerhalb des Messvolumens) abzubilden. Die Zeit t_r muss dabei hinreichend groß gewählt werden, damit alle Echosignale den Wandler erreicht haben, bevor eine abermalige Anregung des Wandlers eine neue Schallwelle emittiert. Auf diese Weise ist gleichzeitig sichergestellt, dass sich die Partikelkonstellation im Messvolumen zwischen zwei Einzelmessungen entsprechend geändert hat. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit werden pro Sekunde zehn mal wiederholt, so dass $f_r = 10$ Hz oder $t_r = 100$ ms gilt. Die statistische Auswertung von N Einzelechosignalen erlaubt folglich eine Aussage zum akustischen Rückstreuerverhalten des gesamten Partikelsystems.

4.2 Auswertung von Ultraschallechosignalen

Im Ergebnis der Messung liegt eine Matrix der Form

$$\mathbf{u} = [u_{n,m}] = \mathbf{u}_n(m \cdot \Delta t) = \begin{bmatrix} u_1(1 \cdot \Delta t) & u_1(2 \cdot \Delta t) & \dots & u_1(M \cdot \Delta t) \\ u_2(1 \cdot \Delta t) & u_2(2 \cdot \Delta t) & \dots & u_2(M \cdot \Delta t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1 \cdot \Delta t) & u_N(2 \cdot \Delta t) & \dots & u_N(M \cdot \Delta t) \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

vor, wobei

- der Spaltenvektor \mathbf{u}_m die $n = 1 \dots N$ Echoamplituden zum Zeitpunkt $m \cdot \Delta t$ mit $\Delta t = 1/f_s$ und
- der Zeilenvektor \mathbf{u}_n die n -te Einzelmessung der Länge $m = 1 \dots M$

sind.

Neben den zeitaufgelösten Amplitudenwerten sind zudem die Parameter des verwendeten Schallwandlers (Mittelfrequenz f_c und Bandbreite B), die Pulswiederholfrequenz f_r , die Abtastfrequenz f_s sowie die Vorverstärkung G des Empfängers bekannt.

4.2.1 Auswertung im Frequenzbereich

Zunächst werden die Zeitsignale mittels der (diskreten) Fourier-Transformation in den Frequenzbereich übertragen:

$$\mathbf{U}(f)_{n,m} = \mathcal{F} \{ \mathbf{u}(t)_{n,m} \}. \quad (4.2)$$

Die diskreten Frequenzen $0 \leq (m \cdot \Delta f) < f_s$ sind durch die Länge M des Zeitvektors und die Abtastfrequenz f_s definiert:

$$\Delta f = f_s/M. \quad (4.3)$$

Die Frequenzauflösung kann erhöht werden, indem die einzelnen Zeilenvektoren \mathbf{u}_n durch das Anhängen von Nullwerten (*zero padding*) vor der Fourier-Transformation erweitert werden, so dass deren Länge M ansteigt und die Schrittweite der diskreten Frequenzwerte Δf abnimmt. Im Frequenzbereich werden Signalanteile, deren Frequenz sich außerhalb des Wandlerspektrums befindet, einfach eliminiert. Auf diese Weise wird eine frequenzselektive Entstörung (gegenüber breitbandigem Rauschen) der Echosignale realisiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, einzelne Frequenzkomponenten des Echosignals, die sich wiederum innerhalb des Wandlerpektrums befinden, zu selektieren und eine Frequenzauflösung des Echosignals zu erzielen (s. Abb. 4.7). Beide Schritte können im Frequenzbereich durch die Anwendung einer Fensterfunktion auf einfache Art und Weise umgesetzt werden. Dazu wird eine Fensterfunktion F mit der Mittenfrequenz f_F und der Breite B_F generiert und mit dem Echospektrum multipliziert.

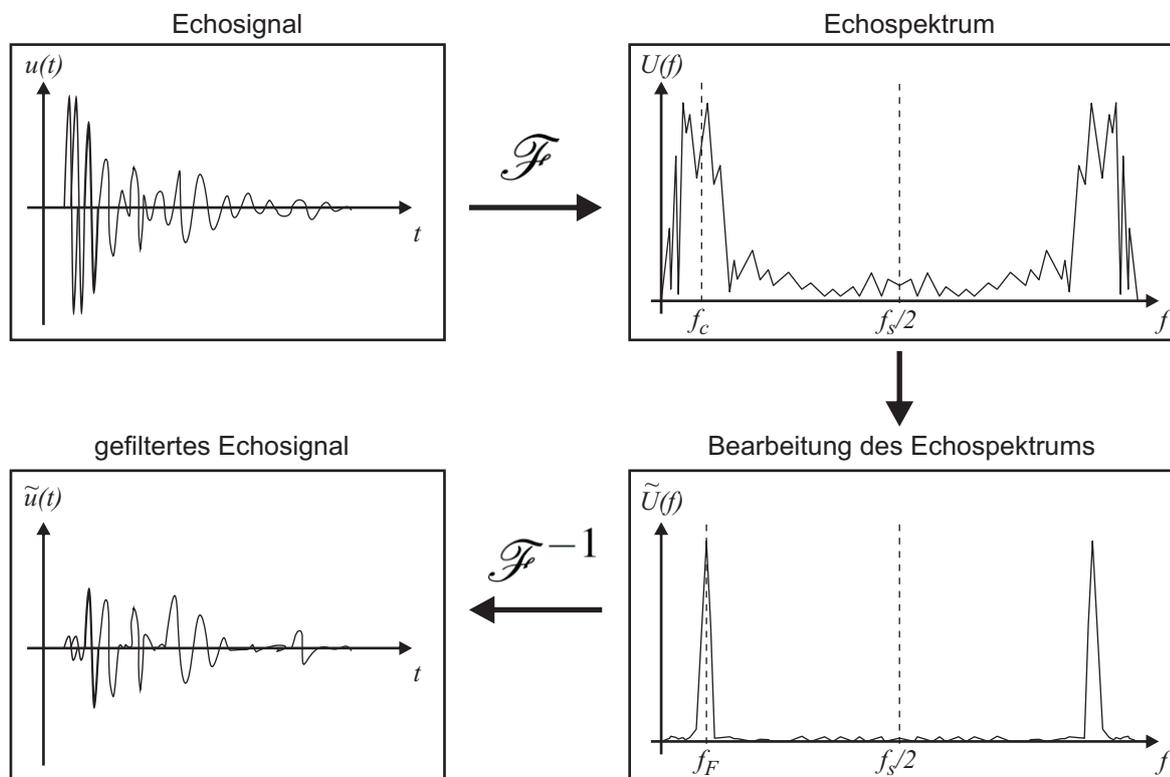


Abbildung 4.7: Systematik zur Verarbeitung der Echosignale im Frequenzbereich.

Im vorliegenden Fall kommt ein von-Hann-Fenster⁴ mit:

- $f_F = a \cdot 1 \text{ MHz}$ mit $a = 0, 1, 2, \dots, f_s/2$ und
- $B_F = 500 \text{ kHz} = \pm 250 \text{ kHz}$

zum Einsatz. Die Fenstermittenfrequenz f_F wird dabei an das Spektrum des verwendeten Schallwandlers angepasst. Rauschanteile im Signal werden somit effektiv eliminiert.

⁴Das von-Hann- oder auch Hanning-Fenster ist eine Fensterfunktion, die im Rahmen der Signalverarbeitung oftmals zur Selektion von Signalanteilen verwendet wird. Der stetige Funktionsverlauf des von-Hann-Fensters minimiert das (ungewollte) Auftreten von Signalkomponenten außerhalb des Fensterbereichs, da diese effektiv gedämpft werden [16].

Die Wahl der Mittenfrequenz und der Bandbreite definiert die Frequenzauflösung, die für die Analyse der Rückstreuensignale zur Verfügung steht. Wünschenswert wäre an dieser Stelle eine deutlich höhere spektrale Auflösung. Dieser Forderung steht jedoch der Grundsatz entgegen, wonach das Produkt aus Frequenz- und Zeitauflösung konstant und zudem begrenzt ist [16]. Für die weitere Analyse der Rückstreuensignale ist neben der Frequenzauflösung ebenso eine hohe Zeitauflösung notwendig. Die gewählte Frequenzauflösung stellt somit einen Kompromiss im Sinne der kombinierten Zeit-Frequenz-Analyse dar.

Die Amplitude der Echosignale ist neben der Intensität der Reflexion beziehungsweise der Streuung ebenfalls von der Vorverstärkung G des Receivers sowie von der Amplitude und der Form der anregenden Schallwelle abhängig. Die Vorverstärkung wird eingestellt und ist somit bekannt. Die Amplitude und die genaue Form der Anregungswelle sind hingegen nicht bekannt. Zwar kann diese durch die Variation der Pulserparameter (u_L, t_P) beeinflusst werden, dennoch ist die vom Schallwandler emittierte und innerhalb der Messstrecke auftretende Schalldruckamplitude nicht bekannt. Zur theoretischen Bestimmung der emittierten Schallwelle muss das Übertragungsverhalten des Schallwandlers bekannt sein. Zusätzlich wird die Ausbreitung der emittierten Schallwelle beeinflusst, so dass sich die das Messvolumen durchlaufende Schallwelle von der emittierten Schallwelle in Amplitude und Form unterscheidet. Die theoretische Bestimmung der für die Rückstreuung wirksamen Anregungsamplitude gestaltet sich schwierig [86]. Eine Alternative bietet die experimentelle Bestimmung des Schallfelds, welches sich nach einer Anregung des Schallwandlers im Messbereich (nach dem Vorlaufstreckenfenster) ausbildet. Zu diesem Zweck wird das resultierende Schallfeld mittels einer akustischen Messspitze (Hydrophon) orts- und zeitaufgelöst vermessen. Im Ergebnis ist die tatsächlich wirksame Schalldruckamplitude im Messbereich bekannt. Dieses Verfahren ist aufgrund der notwendigen Präzision im Hinblick auf die Ortsauflösung vergleichsweise komplex und liefert eine enorme Datenmenge, da die Ortsauflösung dreidimensional erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein einfacheres Verfahren zur Referenzierung der Echosignale angewendet. Dazu wird mit einer Messanordnung nach Abbildung 4.4 das Echosignal $u_R(t)$ eines, in einer Flüssigkeit eingetauchten Reflektors aufgezeichnet. Bei Kenntnis der Schallkennimpedanzen von Reflektormaterial (Z_R) und Flüssigkeit (Z_F) kann das Reflexionsvermögen dieser Grenzfläche bestimmt werden [14]:

$$R_R = \frac{(Z_R - Z_F)^2}{(Z_R + Z_F)^2}. \quad (4.4)$$

Unter der Annahme einer idealen Schallreflexion an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Reflektor sind die einfallende Spannung u_I und die Echoamplitude des Reflektors u_R einander proportional:

$$u_R = R_R \cdot u_I. \quad (4.5)$$

Das Signal $u_I(t)$ und dessen Fourier-Transformierte $U_I(f)$ können dementsprechend zur Referenzierung der Echosignale genutzt werden.

Im Frequenzbereich wird diese Operation über eine einfache Division der Form

$$\tilde{\mathbf{U}} = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{F}}{G \cdot U_I} = \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{F} \cdot R_R}{G \cdot U_R} \quad (4.6)$$

realisiert. Der Ausdruck des Zählers in Gleichung 4.6 entspricht der spektralen Filterung mit einer Fensterfunktion. Im Nenner liefert das Produkt aus dem Vorverstärkungsfaktor G und dem Spektrum des Anregungssignals U_I die Referenz, auf die das Echosignal bezogen wird. Die Verrechnung des Reflektorsignals im Frequenzbereich kompensiert das Übertragungsverhalten des Wandlers (s. Abb. 4.3) sowie das der gesamten Messeinrichtungen [90]. Alternativ kann als Referenzsignal eine Reflexion am Vorlaufstreckenfenster genutzt werden. Dies bietet den Vorteil, dass jede Rückstreusonde über eine interne Referenz abgeglichen werden kann. Allerdings steht in diesem Fall keine Referenz für die Schalldruckamplitude direkt vor dem Vorlaufstreckenfenster zur Verfügung. Der Einfluss der Vorlaufstrecke auf das Echosignal wird somit nicht vollständig erfasst und entsprechend kompensiert.

Werden die verwendeten Schallwandler mittels eines Kurzzeitimpulses angeregt, so emittieren diese eine Schallwelle, deren Spektrum jenem des Schallwandlers entspricht. Die Zeitdauer τ der entsprechenden Schallwelle hängt von der Frequenz ab: je größer die Frequenz f_c , desto kleiner die Zeitdauer τ . Im Fall der beiden verwendeten Schallwandler V310 und V312 gilt (s. Anhang A.2):

$$f_{c,V312} \approx 2 \cdot f_{c,V310} \quad \rightarrow \quad \tau_{V310} \approx 2 \cdot \tau_{V312}. \quad (4.7)$$

Die Zeitdauer τ beeinflusst das Auflösungsvermögen der Schallwelle und somit das beschallte Volumen V_i (s. Gln. 3.15 und 3.14). Da die von einer Dispersion zurückgestreute Schallintensität vom Volumen abhängt (s. Glg. 3.16), muss zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit ein einheitliches Bezugsvolumen genutzt werden. Die Bestimmung des tatsächlich beschallten Volumens (ebenso wie die Bestimmung der Anregungsamplitude) ist vergleichsweise aufwändig, so dass im Rahmen dieser Arbeit die Zeitdauer τ_{V310} und das vom V310-Schallwandler auflösbare Volumen als Bezug genutzt wird. Demzufolge muss während der Referenzierung die Differenz zwischen beiden Schallwandlern (Gleichung 4.7) kompensiert werden, so dass

$$\tilde{\mathbf{U}} = \frac{\tau_{V310}}{\tau} \cdot \frac{\mathbf{U} \cdot \mathbf{F} \cdot R_R}{G \cdot U_R} \quad (4.8)$$

gilt. Im Ergebnis der frequenzbasierten Signalverarbeitung steht ein gefiltertes Echospektrum $\tilde{\mathbf{U}}$, das mittels der inversen Fouriertransformation zurück in den Zeitbereich überführt werden kann:

$$\tilde{\mathbf{u}}_{n,m} = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \tilde{\mathbf{U}}_{n,m} \right\}. \quad (4.9)$$

4.2.2 Auswertung im Zeitbereich

Bei einer genaueren Betrachtung des frequenz aufgelösten Echosignals $\tilde{\mathbf{u}}_{n,m}$ zeigt sich zunächst ein nicht synchroner Signalverlauf für zwei im Abstand t_r erfasste Echosignale (s. Abb. 4.8). Der Versatz resultiert aus der zeitlichen Schwankung zwischen dem Anregungssignal (Rechteckimpuls) und dem Triggersignal (*Jitter*), mit dem die Signalerfassung durch das Digitalspeicheroszilloskop initiiert wird. Idealerweise sollte die Zeitdifferenz Null oder zumindest konstant sein. Stattdessen sind zwischen zwei Echosignalen Laufzeitunterschiede von wenigen Nanosekunden festzustellen, die durch den Jitter verursacht werden. Vor der weiterführenden Signalanalyse im Zeitbereich muss dieser Fehler zunächst kompensiert werden. Dazu wird in einem ersten Schritt die Signalamplitude zwischen jeweils zwei Abtastzeitpunkten interpoliert (Interpolationsfaktor: $\Delta t / \Delta t' = 20$), was einer nachträglichen Erhöhung der Abtastfrequenz entspricht. Danach kann der Zeitversatz τ_n des Signals \mathbf{u}_n in Bezug zum ersten Echosignal \mathbf{u}_1 bestimmt und im Frequenzbereich durch eine Multiplikation mit der entsprechenden Fourier-Transformierten $e^{-i\omega\tau_n}$ kompensiert werden [16].

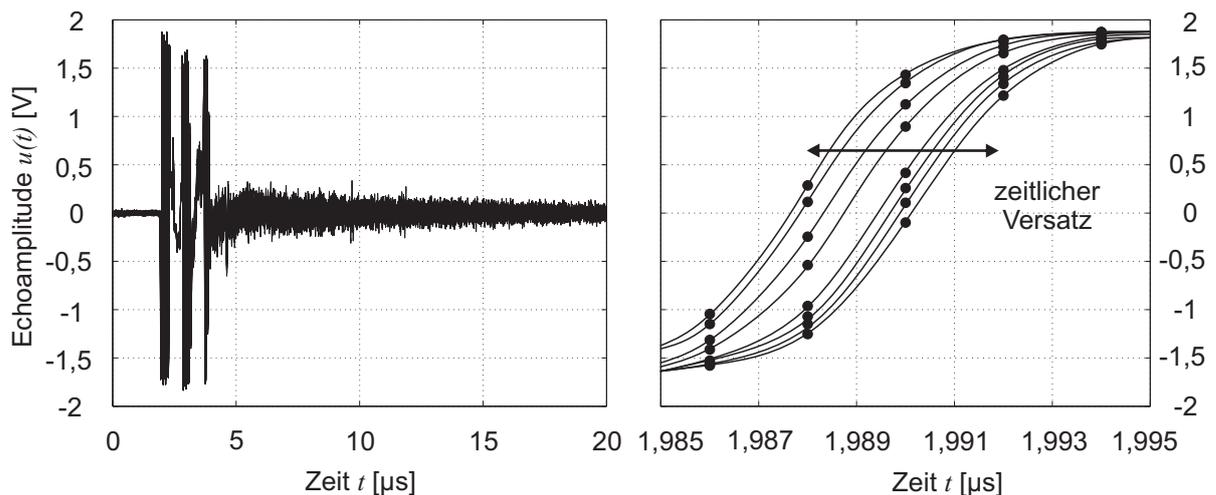


Abbildung 4.8: Effekt der Zeitdifferenz zwischen Anregungs- und Triggersignal am Beispiel des Rückstreuungssignals aus Abbildung 4.6: links: vollständiger Zeitverlauf, rechts: Bereich der ersten Fensterreflexion bei $1,985 \mu s < t \leq 1,995 \mu s$. Linien im rechten Bild dienen lediglich der optischen Orientierung.

Das derart aufbereitete, frequenz aufgelöste Echosignal $\tilde{\mathbf{u}}_{n,m}$ enthält Komponenten, die durch die Reflexionen am Vorlaufstreckenfenster verursacht werden und die Rückstreuungssignale überlagern. Eine genauere Betrachtung der N aufgenommenen Echosignale zeigt, dass diese Reflexionen statische Signalanteile in dem Sinne darstellen, dass die reflektierenden Grenzflächen ortsfest (gegenüber der Wandleroberfläche) sind und die resultierenden Reflexionsechos (bei konstanter Schallgeschwindigkeit) somit zu konstanten Laufzeiten t auftreten. Die durch unterschiedliche Partikelkonstellationen innerhalb des Messvolumens verursachten Rückstreuungssignale führen hingegen zu fluktuierenden Signalverläufen $\tilde{\mathbf{u}}_n(m \cdot \Delta t)$. Die Amplituden $\tilde{\mathbf{u}}_m$ zum Zeitpunkt $m \cdot \Delta t$ variieren zwischen den N Messungen. Die Trennung zwischen den (dynamischen)

Rückstreu- und den (statischen) Reflexionssignalen erfolgt derart, dass zunächst der Mittelwert

$$\bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m = \langle \tilde{\mathbf{u}}_n(m) \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \tilde{\mathbf{u}}_n(m) \quad (4.10)$$

gebildet wird. Dieser Mittelwert erfasst sämtliche Reflexionsanteile, solange innerhalb des Messzeitraums $N \cdot t_r$, in dem die N Einzelechosignale erfasst werden, die einzelnen Reflexionen zu konstanten Laufzeiten auftreten (s. Abb. 4.9). Diese Forderung impliziert beispielsweise eine konstante Schallgeschwindigkeit innerhalb der Vorlaufstrecke, damit sichergestellt ist, dass die Reflexionen im Vergleich zweier Echosignale \mathbf{u}_n und \mathbf{u}_{n+1} keine Laufzeitunterschiede aufweisen. Gilt weiterhin, dass die zurückgestreuten Signalanteile einen Mittelwert $\bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m = 0$ aufweisen, können die Reflexionsanteile ($\tilde{\mathbf{u}}_m \neq 0$) durch einfache Subtraktion eliminiert werden:

$$\check{\mathbf{u}}_n(m) = \tilde{\mathbf{u}}_n(m) - \bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m. \quad (4.11)$$

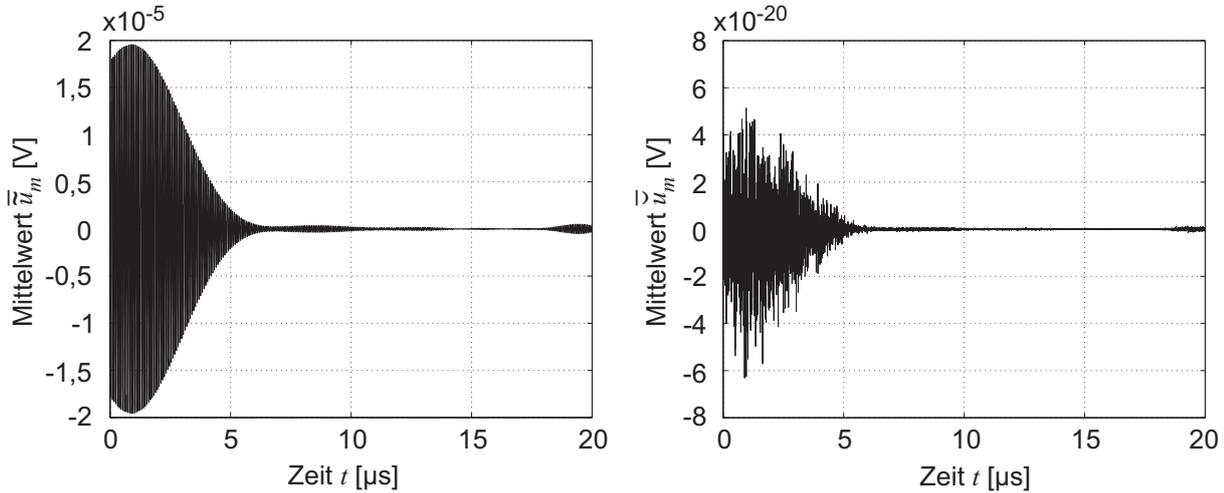


Abbildung 4.9: Mittelwerte zu den Echosignalen aus Abbildung 4.6: links: $\bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m$ mit Reflexionsanteilen (s. Glg. 4.10), rechts: $\check{\mathbf{u}}_n(m)$ ohne Reflexionsanteile (s. Glg. 4.11). Die Zeitunschärfe der Reflexionssignale resultiert aus der Frequenzfilterung ($f_F = 10$ MHz und $B_F = \pm 250$ kHz).

Die modifizierte Echosignalmatrix $\check{\mathbf{u}}_{n,m}$ enthält nur noch die Rückstreusignale der Dispersion. Der Mittelwert $\bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m$ liefert für $t > 5$ μs Werte nahe Null, so dass die Annahme, wonach die Rückstreuanteile einen Mittelwert $\bar{\tilde{\mathbf{u}}}_m = 0$ aufweisen, als gerechtfertigt angesehen werden kann (s. Abb. 4.9, rechts). Die Werte größer Null im Bereich $t \leq 5$ μs stellen Artefakte der Fensterreflexionen dar.

Einen vergleichsweise einfachen Ansatz zur statistischen Auswertung von N Einzelmessungen bietet die Analyse des Mittelwerts

$$|\bar{\check{\mathbf{u}}}_m| = \langle |\check{\mathbf{u}}_n(m)| \rangle = \frac{1}{N} \sum_n |\check{\mathbf{u}}_n(m)| = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_n [\check{\mathbf{u}}_n(m)]^2} \quad (4.12)$$

und der Standardabweichung

$$\check{\sigma}_m = \sigma_m(\check{\mathbf{u}}_n) = \sqrt{\langle \check{\mathbf{u}}_n(m)^2 \rangle - \langle \check{\mathbf{u}}_n(m) \rangle^2}. \quad (4.13)$$

Da der (vorzeichengewichtete) Mittelwert $\bar{\check{\mathbf{u}}}_m$ für die Rückstreusignale den Wert Null ergibt, wird an dieser Stelle der Mittelwert $|\bar{\check{\mathbf{u}}}|_m$ über dem Betrag der Signalamplituden gebildet. Ein Vergleich der Standardabweichung, die aus den Echosignalen $\check{\mathbf{u}}_n$ bestimmt wird, mit jener, die aus den Rückstreusignalen $\check{\mathbf{u}}_n$ hervorgeht, zeigt einen nahezu identischen Verlauf (s. Abb. 4.10, links). Lediglich im Bereich der Fensterreflexionen ($t < 5 \mu s$) gilt $\tilde{\sigma}_m > \check{\sigma}_m$. Die vergleichsweise größeren Werte für $\tilde{\sigma}_m$ stellen Artefakte der Fensterreflexionen dar. Der nahezu identische zeitliche Verlauf beider Standardabweichungen für $t > 5 \mu s$ bestätigt die Annahme, wonach die Rückstreusignale die Fluktuationen innerhalb der N Echoamplituden hervorrufen und durch die Mittelwertsubtraktion nach Gleichung 4.11 nicht beeinflusst werden.

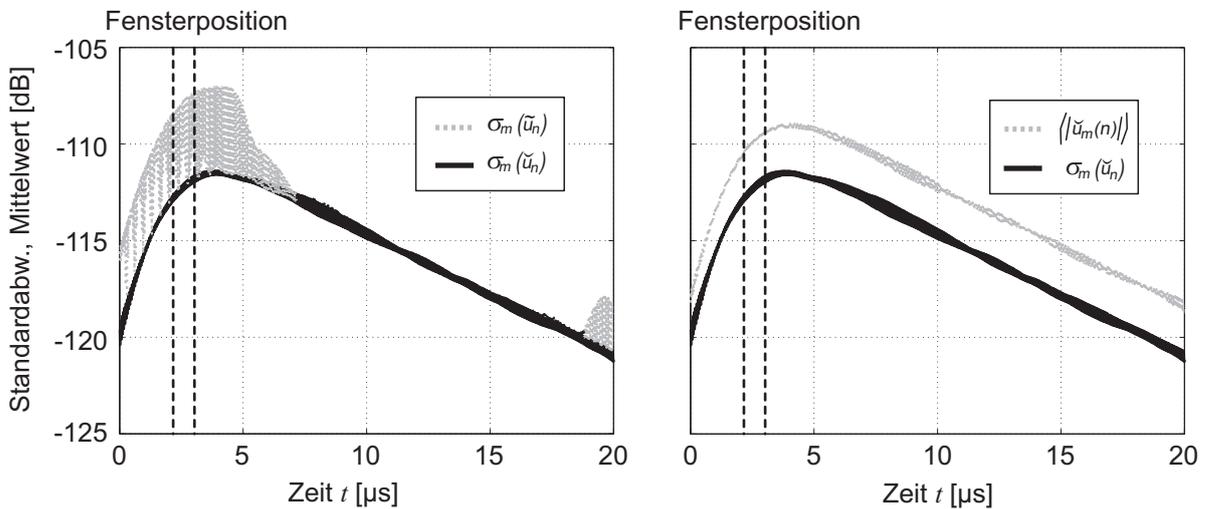


Abbildung 4.10: Standardabweichung und Mittelwert (in logarithmischer Darstellung, s. Gln. 4.14 und 4.15) zu den Echosignalen aus Abbildung 4.6 für $f_F = 10$ MHz und $B_F = \pm 250$ kHz.

Die Verläufe des Mittelwerts $|\bar{\check{\mathbf{u}}}|_m$ und der Standardabweichung $\check{\sigma}_m$ in Abhängigkeit von der Laufzeit t weisen eine charakteristische Form auf (s. Abb. 4.10, rechts). Beide Kurven erreichen ein Maximum bei konstanter Laufzeit. Dieses Maximum resultiert aus der Rückstreuung direkt hinter dem Vorlaufstreckenfenster. Für größere Laufzeiten fallen beide Signalverläufe (in der logarithmischen Darstellung) linear ab, wobei die Kurven parallel mit dem gleichen Abfall verlaufen. Der Abfall resultiert aus der Schalldämpfung, die proportional zur durchschallten Wegstrecke und somit proportional zur entsprechenden Laufzeit wirkt (s. Abb. 3.6). Die Logarithmierung der Form

$$\log \left(|\bar{\check{\mathbf{u}}}|_m \right) = 20 \cdot \lg \left(|\bar{\check{\mathbf{u}}}|_m \right) [dB], \quad (4.14)$$

beziehungsweise

$$\log (\check{\sigma}_m) = 20 \cdot \lg (\check{\sigma}_m) [dB] \quad (4.15)$$

erlaubt eine lineare Darstellung des Signalabfalls in Abbildung 4.10.

Sowohl für den Mittelwert als auch für die Standardabweichung kann für den Bereich nach dem Vorlaufstreckenfenster ($t > 5 \mu\text{s}$) eine lineare Ausgleichsfunktion der Form

$$\log(u) = -\beta_u \cdot t + u_{max} \quad (4.16)$$

bzw.

$$\log(\sigma) = -\beta_\sigma \cdot t + \sigma_{max} \quad (4.17)$$

an den Signalverlauf angepasst werden. Der Abfall der Geraden β im logarithmischen Maßstab entspricht der relativen Änderung der jeweiligen Größe in Abhängigkeit von der Laufzeit und wird als Maß in der Einheit [dB/ μs] angegeben (s. Abb. 4.11) [16]. Der Mittelwert (β_u) und die Standardabweichung (β_σ) weisen den gleichen Signalabfall auf (s. Abb. 4.10), so dass

$$\beta = \beta_u = \beta_\sigma \quad (4.18)$$

gilt. Die beiden Parameter u_{max} und σ_{max} entsprechen dem jeweiligen Maximalwert der Kurvenverläufe und werden im Folgenden in der Einheit [a.u.] (*arbitrary units*) angegeben, womit der Bezug auf die Referenzmessung deutlich wird (s. Glg. 4.6).

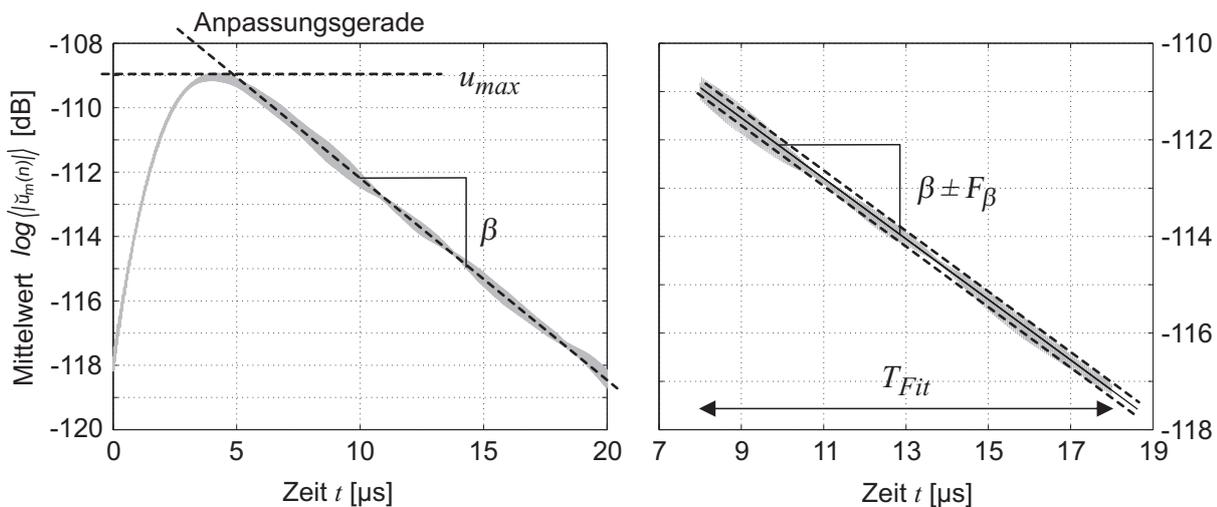


Abbildung 4.11: links: Bestimmung der beiden Rückstreuparameter Maximum u_{max} und zeitlicher Abfall β am Beispiel des Mittelwerts $|\bar{u}|_m$, rechts: Definition des Anpassungsbereichs T_{Fit} und des Anpassungsfehlers F_β .

Mit Hilfe des Anpassungsfehlers kann der Bereich $\beta \pm F_\beta$ angegeben werden, in den 50 Prozent der Messwerte entfallen. Das Verhältnis F_β/T_{Fit} liefert somit einen Parameter zur Beurteilung der Anpassungsgüte. Da die Anpassungsgüte neben dem Anpassungsfehler F_β maßgeblich vom Zeitbereich T_{Fit} der Geradenanpassung bestimmt wird, wird folgendes Vorgehen für dessen Bestimmung festgelegt: T_{Fit} wird zunächst so groß wie möglich gewählt. Liefert die Geradenanpassung eine Abweichung $F_\beta > 0,3$, so wird T_{Fit} schrittweise verkleinert, bis $F_\beta < 0,3$ erreicht wird. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass die Parameterbestimmung bei veränderlicher Eindringtiefe der Schallwellen sinnvolle Ergebnisse liefert.

Die Qualität der Rückstreuparameter ist zudem von der Anzahl an Einzelmessungen abhängig, die für die Auswertung herangezogen werden. Abbildung 4.12 zeigt die Parameter u_{max} , σ_{max} , β sowie den Anpassungsfehler F_β bzw. F_β/T_{Fit} in Abhängigkeit von der Anzahl der Einzelmessungen N . Für $N < 1500$ zeigen sich deutliche Schwankungen der beiden Maximalwerte u_{max} und σ_{max} . Außerdem sinkt der Anpassungsfehler F_β in diesem Bereich mit steigender Anzahl N . Für $N > 1500$ ändert sich der Wert des Abfalls β hingegen nur noch minimal und der Anpassungsfehler kann durch die Auswertung einer weiter steigenden Zahl von Einzelmessungen nicht weiter vermindert werden.

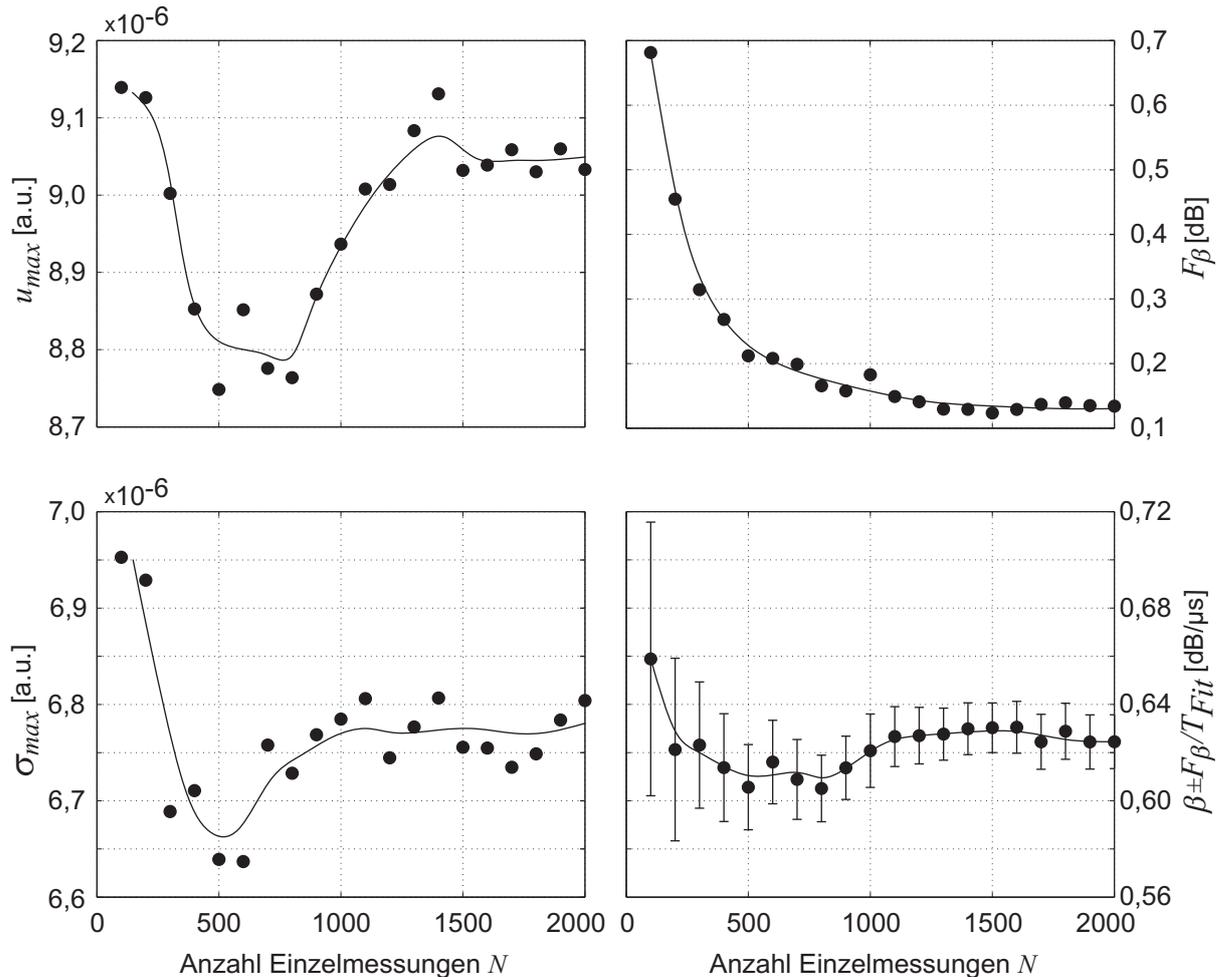


Abbildung 4.12: Einfluss der Anzahl von Einzelmessungen N , die zur Bestimmung der Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max} und $\beta \pm F_\beta/T_{Fit}$ herangezogen werden. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Im Ergebnis der statistischen Signalauswertung liegen somit die Parameter u_{max} , σ_{max} und $\beta \pm F_\beta/T_{Fit}$ vor, die frequenz aufgelöst ausgegeben werden können und mit deren Hilfe das Rückstreuverhalten der Dispersion experimentell erfasst werden kann.

4.3 Messungen an ausgewählten Stoffsystemen

Auf der Basis des entwickelten Messverfahrens erfolgen nun experimentelle Untersuchungen zur Ultraschallrückstreuung aus Dispersionen. Dazu bedarf es der Auswahl geeigneter Stoffsysteme, an denen das akustische Rückstreuverhalten untersucht werden kann. Die Herstellung homogener durchmischter Proben mit definiertem granulometrischen Zustand bildet die Grundlage für reproduzierbare Messergebnisse. Durch eine geeignete Versuchsdurchführung muss gewährleistet werden, dass die Messungen unter stabilen Bedingungen (z. B. konstante Temperatur) entsprechend reproduzierbare Ergebnisse liefern.

4.3.1 Stoffsysteme

Die Auswahl der Stoffsysteme orientiert sich primär daran, welche Einflussgrößen hinsichtlich des Rückstreuverhaltens untersucht werden sollen. Im Rahmen der Arbeit liegt der Fokus vor allem auf der Größe und der Konzentration der Partikel. Die theoretischen Betrachtungen zur Schallstreuung zeigen, dass die Materialparameter der beteiligten Phasen einen erheblichen Einfluss auf das Rückstreuverhalten der Dispersion nehmen. Für die experimentellen Untersuchungen werden daher zwei Suspensionen sowie eine Emulsion herangezogen. An diesen drei Dispersionstypen wird der Einfluss der zuvor genannten Einflussgrößen exemplarisch untersucht.

Das erste Stoffsystem besteht aus Glaspartikeln, die in Wasser dispergiert werden. Die verwendeten Glaspartikel vom Typ Potters Ballotini 3000CP sind nahezu kugelförmig (s. Abb. 4.13). Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung im Hinblick auf einen Vergleich der Messergebnisse mit den Modellvorhersagen. Der zugrundeliegende Einzelpartikelstreuansatz liefert lediglich für einfache Partikelgeometrien wie der Kugelform eine geschlossene Lösung. Um den Partikelgrößeneinfluss auf die Rückstreuung untersuchen zu können, werden aus dem Ausgangsmaterial fünf Partikelgrößenfraktionen hergestellt. Zu diesem Zweck wird ein Zahnradsichter (Alpine, Typ: Multiplex-Kanalrad-Sichter 100 MZR) verwendet, um zunächst die feinen Partikel zu selektieren (Fraktionen CP_ $<10\mu\text{m}$, CP_ $10\text{-}20\mu\text{m}$ und CP_ $20\text{-}32\mu\text{m}$). Der verbleibende Grobanteil ($> 32\mu\text{m}$) wird anschließend durch Siebung (Prüfsieb, Maschenweite: $50\mu\text{m}$) in zwei Fraktionen aufgeteilt (CP_ $32\text{-}50\mu\text{m}$ und CP_ $>50\mu\text{m}$). Die Benennung der einzelnen Fraktionen erfolgt anhand der gewählten Trennpartikelgrößen. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen werden mittels eines Laserbeugungsspektrometers (Sympatec GmbH, Typ: Helos) bestimmt (s. Abb. 4.13).

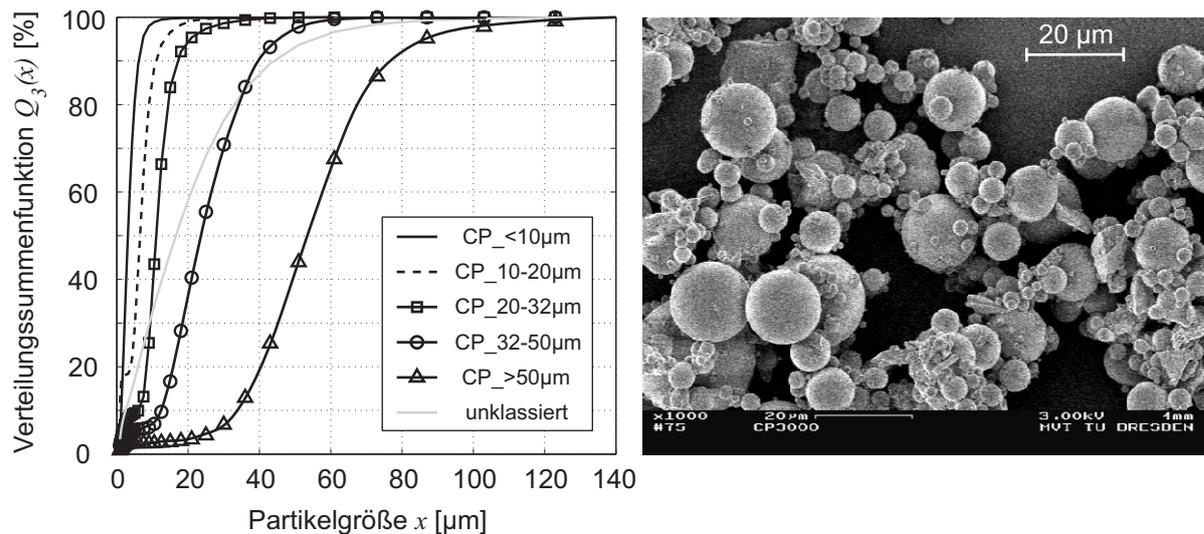


Abbildung 4.13: Glaspartikel vom Typ Potters Ballotini 3000CP, links: Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials sowie der erzeugten Partikelgrößenfraktionen, bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos, rechts: Mikroskopaufnahme.

Die zweite Suspension wird aus Kunststoffpartikeln und Ethanol hergestellt. Im Vergleich zur Glaspartikelsuspension weist dieses Gemisch eine geringere Dichtedifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase auf (s. Anhang A.1). Demzufolge ist der akustische Kontrast geringer, was eine vergleichsweise schwächere Streuwirkung erwarten lässt. Die Auswahl der Kunststoffpartikel orientiert sich primär an der Forderung nach einer kugelähnlichen Partikelform. Für die experimentellen Untersuchungen werden Polyamid- und PVC-Partikel verwendet, die unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen aufweisen (s. Abb. 4.14), um auf diese Weise den Einfluss der Partikelgröße auf das akustische Streuverhalten untersuchen zu können. Zudem variieren die Materialparameter der einzelnen Kunststoffe. Die Mikroskopaufnahmen zeigen außerdem, dass die gewählten Kunststoffpartikel teils deutlich von der Kugelform abweichen. Generell kann festgestellt werden, dass eine Vielzahl von dispersen Kunststoffpartikeln im Größenbereich $< 100 \mu\text{m}$ existiert, diese jedoch oftmals splitter- oder stäbchenförmig sind. Vor diesem Hintergrund bieten die gewählten Kunststoffpartikel eine vergleichsweise kompakte Partikelmorphologie (s. Abb. 4.14).

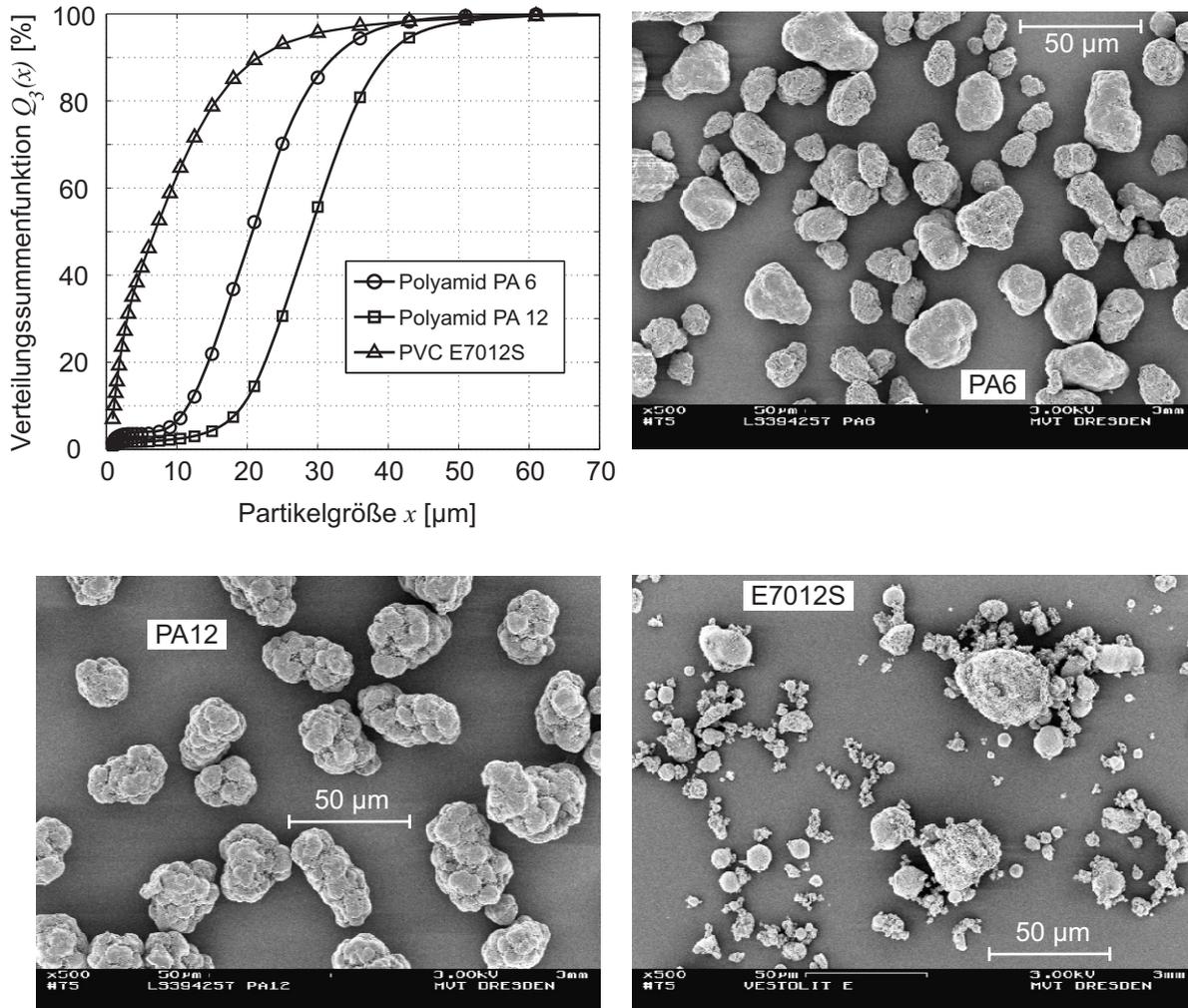


Abbildung 4.14: Kunststoffpartikel vom Typ Polyamid PA 6 und PA 12 sowie PVC Vestolit E7012S; Partikelgrößenverteilung (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) und Mikroskopaufnahmen der einzelnen Kunststoffpartikelfraktionen.

Neben den beiden Suspensionen wird mit einem Gemisch aus Öl (Silikonöl, Wacker AK50) und Wasser eine Emulsion für die experimentellen Untersuchungen herangezogen. Die Öltröpfchen innerhalb der Emulsion werden als flüssige Partikel betrachtet, deren akustischer Kontrast gegenüber der kontinuierlichen Phase, im Vergleich zu beiden Suspensionen, nochmals reduziert und zudem kleiner ist (s. Tab. 3.1). Die Größe der Öltröpfchen kann durch eine dosierte mechanische Beanspruchung variiert werden, so dass für die Öl-in-Wasser-Emulsion der Einfluss der Tropfengröße ebenso wie der Einfluss der Tropfenkonzentration auf das akustische Streuverhalten untersucht werden kann.

4.3.1.1 Herstellung der Suspensionen

Die Suspensionsproben, bestehend aus Wasser oder Ethanol und der jeweiligen Partikelfraktion, werden mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen hergestellt. Die Dosierung der beiden Phasen erfolgt massebezogen unter Zuhilfenahme einer Laborwaage (Sartorius, Typ:

BP3100S). Bei bekannter Dichte von disperser und kontinuierlicher Phase kann die Volumenkonzentration entsprechend Gleichung 1.5 wie folgt bestimmt werden:

$$c_V = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + m_k/\rho_k}. \quad (4.19)$$

Die Dispergierung der Feststoffpartikel im Fluid erfolgt durch Rühren. Dazu wird ein Laborrührwerk (IKA, Typ: Euro ST P CV) in Kombination mit einem Propellerrührer verwendet. Insbesondere bei den feinen Glasparkelfraktionen ist zusätzlich die Verwendung eines Ultraschallbads (Sonorex Bandelin, Typ: RK100) notwendig, um die Dispergierleistung zu erhöhen und somit eine vollständige Vereinzelnung der Partikel zu erreichen. Die so erzeugten Suspensionsproben werden der Ultraschallmessung zugeführt, wobei durch fortwährendes Rühren der Partikelsedimentation entgegengewirkt werden muss. Die tatsächlich vorliegende Feststoffkonzentration wird während der Versuchsdurchführung mit einer Thermowaage (Mettler Toledo, Typ: HG53) überwacht, um mögliche Änderungen, z. B. aufgrund von Verdunstung, zu erfassen. Mit der Thermowaage wird ein Feststoffmasseanteil $w_d = m_d/m_{ges}$ bestimmt, der entsprechend der Gleichung

$$c_V = \frac{\rho_k w_d}{\rho_d(1 - w_d) + \rho_k w_d} \quad (4.20)$$

in die äquivalente Volumenkonzentration c_V umgerechnet werden kann.

4.3.1.2 Herstellung der Emulsion

Die Herstellung der Emulsionsproben erfordert neben den eigentlichen Komponenten Öl und Wasser den Einsatz eines Emulgators. Der Emulgator unterstützt die Feinverteilung der Öltröpfchen und sorgt in der Folge dafür, dass eine Flockung oder Koaleszenz der Öltröpfchen verhindert wird. Für die hier genutzte Öl-in-Wasser-Emulsion wird zur Stabilisierung der Öltröpfchen Tween[®]80 als Emulgator verwendet. Die Dosierung des Emulgators erfolgt im Verhältnis 1:100 zum Ölvolumen. Vergleichbar mit der Suspensionsherstellung kann die gewünschte Ölkonzentration über die massebezogene Dosierung der einzelnen Emulsionskomponenten realisiert werden. Zu beachten ist, dass die Menge an Emulgator (V_E, m_E) in die Berechnung der Ölkonzentration einfließt. Dementsprechend muss Gleichung 4.19 wie folgt erweitert werden:

$$c_V = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + m_k/\rho_k + m_E/\rho_E}. \quad (4.21)$$

Das Vorgehen zur Herstellung der Emulsionsproben ist im Anhang A.3 dargelegt. Um den Einfluss der Tropfengröße auf das Rückstreuverhalten zu untersuchen, wird bei konstanter Ölkonzentration die Tropfengröße mittels eines Zahnkranzdispergierers (IKA, Typ: UltraTurrax T25) vermindert. Die entsprechenden Tropfengrößenverteilungen werden mit dem Laserbeugungsspektrometer gemessen. Die Untersuchungen zum Einfluss der Partikelkonzentration erfolgen im Rahmen von Verdünnungsmessreihen für drei verschiedene Tropfengrößenverteilungen, wobei durch die Zugabe von Wasser die Ölkonzentration reduziert wird. Analog wird der Einfluss

der Tropfengrößenverteilung anhand von Emulgierversuchen bei drei verschiedenen Ölkonzentrationen untersucht.

Generell kann bei Emulsionen aufgrund von Reifungseffekten oder mechanischer Beanspruchung unter Umständen eine ungewollte Änderung der Tropfengröße auftreten. Da die experimentellen Untersuchungen zur Ultraschallrückstreuung bei konstanten Tropfengrößenverteilungen erfolgen sollen, werden alle Emulsionsproben, die der Ultraschallrückstreuung zugeführt werden, direkt vor und nach der akustischen Messung mit dem Laserbeugungsspektrometer auf eine eventuelle Änderung der Tropfengrößenverteilung hin überprüft. Es werden nur diejenigen Emulsionsproben für die Auswertung herangezogen, deren Tropfengrößenverteilungen keine Änderungen aufweisen.

4.3.2 Versuchsdurchführung

Die Ultraschallrückstreuungsmessungen werden mit einem Versuchsaufbau entsprechend Abbildung 4.15 durchgeführt. Die zu vermessende Dispersion wird unter Rühren homogen durchgemischt. Das Wasserbad dient der Temperierung während der Messung (Thermostat: Funke Medingen, Typ: E10/K10; Thermometer: Greisinger, Typ: GMH 3710/GTF401). Die Ausbreitung von Ultraschallwellen ist von den Materialparametern - speziell von der Dichte - des durchschallten Stoffes abhängig. Insbesondere bei Fluiden hat die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Materialdichte, was wiederum zu einer Änderung im akustischen Streuverhalten führt. Die Einstellung einer konstanten Temperatur dient also zunächst dazu, den Einfluss einer möglichen Temperaturänderung auf das akustische Rückstreuverhalten der Dispersion zu eliminieren.

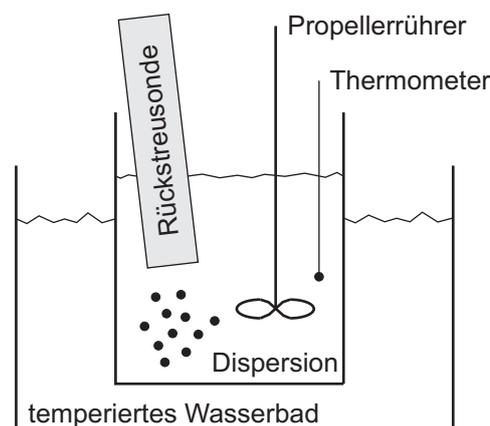


Abbildung 4.15: Versuchsaufbau zur Messung der Ultraschallrückstreuung aus Dispersionen. Die Dispersion wird unter Rühren homogen durchgemischt; das Wasserbad dient der Temperierung während der Messung.

Um Schallreflexionen vom Boden des Probengefäßes zu vermeiden, wird die Rückstreusonde leicht schräg (in Bezug zur Senkrechten) innerhalb des Dispersionsbehälters positioniert. Derartige Reflexionsanteile im Echosignal können, anders als die Reflexionsanteile der Vorlaufstrecke, im Nachhinein nicht eliminiert werden. Sie würden die Rückstreuanteile überlagern und

die Messergebnisse systematisch verfälschen. Zudem ist die Rührerdrehzahl derart einzustellen, dass eine Trombenbildung und damit einhergehend der Eintrag von Luft in die Dispersion vermieden wird. Luftblasen innerhalb der Dispersion haben einen starken Einfluss auf das akustische Verhalten und würden das Messergebnis ebenfalls systematisch verfälschen.

Die Erfassung der Ultraschallechosignale erfolgt nach dem im Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren. Es kommen zwei Rückstreusonden zum Einsatz, die mit jeweils einem Schallwandler bestückt sind (s. Abb. 4.3). Auf diese Weise kann das Rückstreuverhalten in einem Frequenzbereich zwischen 2 MHz und 14 MHz experimentell untersucht werden, wobei der V310-Schallwandler den Bereich 2 - 8 MHz und der V312-Schallwandler den Bereich 6 - 14 MHz abdeckt. Für die Signalerzeugung und -erfassung werden die verwendeten Geräte mit den Parametern entsprechend Tabelle 4.1 betrieben.

Tabelle 4.1: Betriebsparameter des Pulser/Receivers und des Digitalspeicheroszilloskops (DSO), mit denen die experimentellen Untersuchungen erfolgen.

Gerät	Parameter	Wert
Pulser	Pulserspannung u_L	200 V
	Pulsdauer t_p	15 ns
Empfänger	Verstärkung G	28 dB ... 46 dB
DSO	Eingangswiderstand R_{in}	1 M Ω
	Eingangsspannungsbereich u_{in}	5 V _{pp}
	Abtastfrequenz f_s	500 MHz

Für jede Dispersionsprobe werden $N = 2000$ Einzelmessungen aufgezeichnet und ausgewertet. Parallel zu den Ultraschallrückstremessungen werden die Suspensionen zusätzlich mit einem Ultraschalldämpfungsspektrometer (Dispersion Technologies, Inc., Typ: DT1200) vermessen, um sowohl die Schalldämpfung als auch die Schallgeschwindigkeit der Dispersion zu bestimmen. Insbesondere bei groben Partikeln, die zu starker Sedimentation neigen, sowie bei höheren Partikelkonzentrationen ist eine externe Probenführung durch die DT1200-Messzelle notwendig, um einer Entmischung der Dispersion entgegenzuwirken. Eine Schlauchpumpe fördert die Dispersion aus einem Vorlagebehälter heraus im Kreislauf durch die Messzelle. Die Verwendung einer Schlauchpumpe bietet den Vorteil, dass die mechanische Beanspruchung der Partikel während des Pumpvorgangs vergleichsweise schwach ist. Dennoch führt dies im Fall von Emulsionen dazu, dass während des Pumpvorgangs eine unerwünschte Änderung der Tropfengröße zu beobachten ist. Daher wird im Fall der Emulsionsproben auf eine Dämpfungsmessung verzichtet.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen sollen neben dem Einfluss der Dispersionszusammensetzung zudem der Einfluss der Temperatur sowie der Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden. Wie bereits erwähnt, beeinflusst die Temperatur der Dispersion deren Materialeigenschaften und somit das akustische Streuverhalten. Dieser Einfluss wird beispielhaft an einer Suspension aufgezeichnet und ausgewertet. Die Änderung der Partikelkonstellationen innerhalb des Messvolumens wird von der Strömungsgeschwindigkeit und -form beeinflusst.

Aus diesem Grund soll der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Rückstreuparameter untersucht werden. Dazu wird die Rührerdrehzahl variiert.

4.4 Darstellung und Auswertung der Ergebnisse

Zur Auswertung der aufgenommenen Echosignale werden die jeweils $N = 2000$ Einzelmessungen gemäß den Ausführungen nach Abschnitt 4.2 verarbeitet. Der Algorithmus ist als Funktionsskript unter Matlab[®] implementiert (s. Anhang A.4). Im Ergebnis liegen für jede untersuchte Probe die Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max} und β in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittefrequenz f_F vor. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Rückstremessungen für jedes Stoffsystem dargestellt und diskutiert. In diesen Darstellungen entsprechen die rot markierten Messpunkte denjenigen, die mit dem V310-Schallwandler aufgenommen wurden. Entsprechend zeigen die blau markierten diejenigen Messpunkte, die mit dem V312-Schallwandler aufgenommen wurden. Die Linien zwischen den einzelnen Messpunkten dienen lediglich der Orientierung. Zur Bewertung der Messergebnisse erfolgt ein Vergleich zwischen dem zeitlichen Abfall der Rückstreuamplitude β und der Schalldämpfung α , die mit dem Ultraschallspektrometer bestimmt wurde. Im Fall der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} erfolgt ein Vergleich mit den Vorhersagen, die auf der Grundlage des Modells aus Abschnitt 3.1 berechnet werden. Abschließend wird eine Abschätzung zu den Grenzen des Messverfahrens vorgenommen.

4.4.1 Glaspartikelsuspension

Die Rückstremessungen an den verschiedenen Glaspartikelsuspensionen werden bei einer konstanten Temperatur von $20,0 \pm 0,1$ °C und einer konstanten Rührerdrehzahl von 700 min^{-1} durchgeführt. Die Abbildungen 4.16 - 4.19 zeigen die Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max}/u_{max} , $\beta \pm F_\beta/T_{Fü}$ und $F_\beta/T_{Fü}$ in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittefrequenz f_F für Feststoffkonzentrationen von 2 Vol.-%, 4 Vol.-% und 8 Vol.-%. In jeder Abbildung sind die entsprechenden Ergebnisse für jede der fünf Partikelgrößenfraktionen dargestellt. Für die kleinste Partikelfraktion (CP_<10µm) sind die Messergebnisse des V310-Schallwandlers nicht dargestellt, da die Rückstreuamplitude für diese Partikelfraktion im Bereich < 6 MHz einen zu geringen Signal-Rausch-Abstand aufweist und daher nicht sicher bestimmt werden kann.

Die Darstellung der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} in Abbildung 4.16 zeigt für alle Größenfraktionen einen charakteristischen Anstieg mit zunehmender Fenstermittefrequenz f_F . Es zeigt sich zudem ein deutlicher Einfluss der Partikelgröße im Vergleich zwischen den einzelnen Partikelfraktionen. Mit zunehmender Partikelgröße steigt die maximale Rückstreuamplitude ebenfalls an. Neben dem Größeneinfluss zeichnet sich ein Einfluss der Partikelkonzentration auf diese Messgröße ab. Auf diesen Zusammenhang wird in Verbindung mit Abbildung 4.20 näher eingegangen. Die Messwerte beider Schallwandler im Bereich 6 MHz und 7 MHz weisen eine gute Übereinstimmung auf. Einzig der Messwert des V310-Schallwandlers bei 8 MHz

ist generell zu klein. Diese Abweichung resultiert aus der begrenzten Bandbreite des V310-Schallwandlers; die spektrale Amplitude ist bei 8 MHz bereits auf 20 % des Maximalwerts abgesunken (s. Abb. 4.3).

Neben der maximalen Rückstreuamplitude liefert das Verhältnis σ_{max}/u_{max} zwischen dem Maximalwert der Standardabweichung und jenem des Mittelwerts in Abbildung 4.17 eine weitere relevante Information. Bei einem Großteil der Messpunkte liegt dieses Verhältnis im Bereich zwischen 0,74 und 0,78. Vor allem bei kleinen Partikelgrößen ($< 32 \mu\text{m}$) und vergleichsweise kleinen Schallfrequenzen ($< 4 \text{ MHz}$) zeigen sich jedoch tendenzielle Abweichungen. Insbesondere bei den kleinsten Partikeln (CP_ $<10\mu\text{m}$) sind für Frequenzen $< 10 \text{ MHz}$ Werte von $\sigma_{max}/u_{max} > 0,78$ zu beobachten. Das nahezu konstante Verhältnis $0,74 < \sigma_{max}/u_{max} \leq 0,78$ scheint charakteristisch zu sein. Erhebliche Abweichungen von diesem Bereich lassen sich vermutlich mit einem zu geringen Signal-Rausch-Abstand erklären, da vor allem bei kleinen Partikelgrößen und geringen Frequenzen ein geringes Rückstreuvermögen zu erwarten ist.

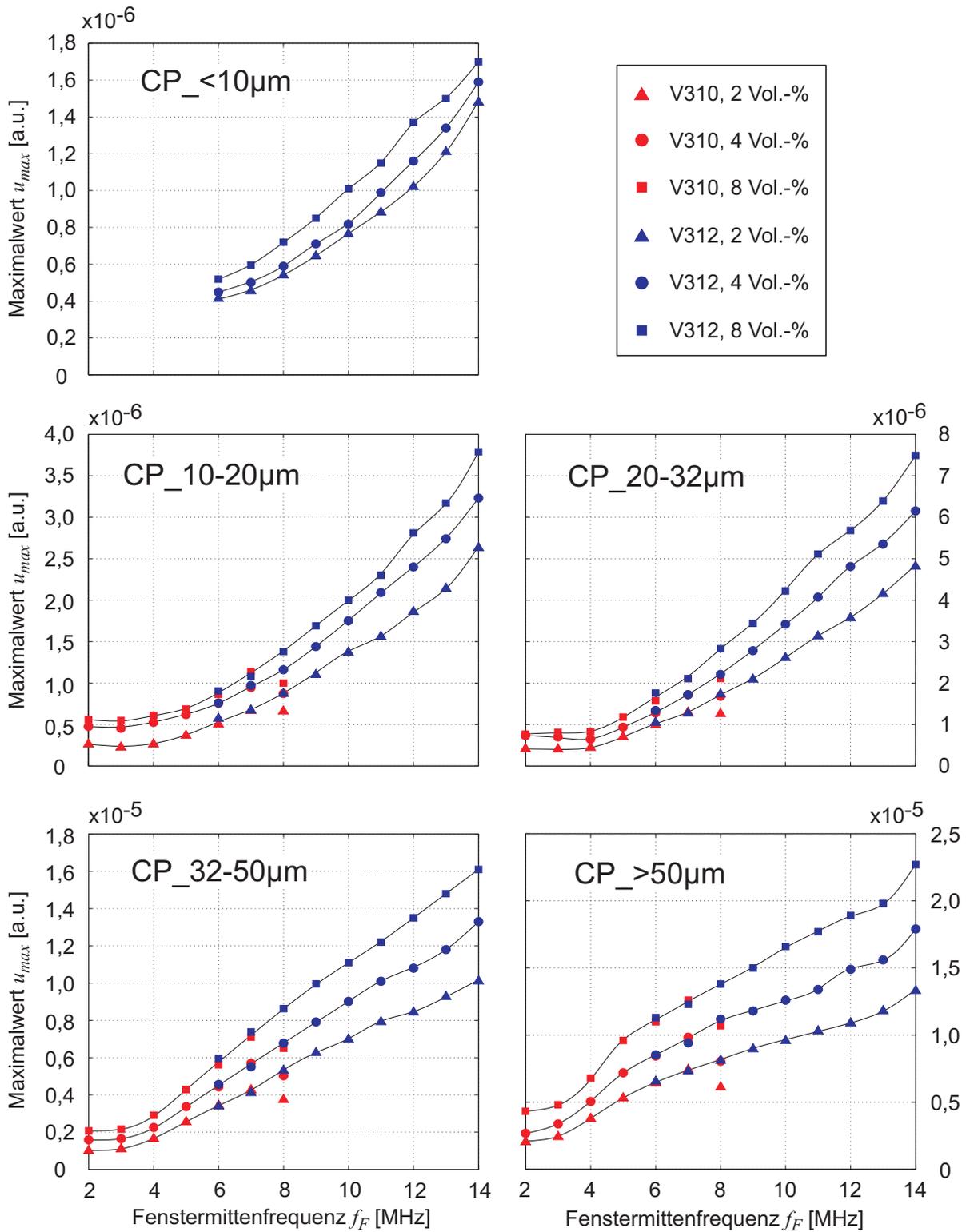


Abbildung 4.16: Maximale Rückstreumplitude u_{max} der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

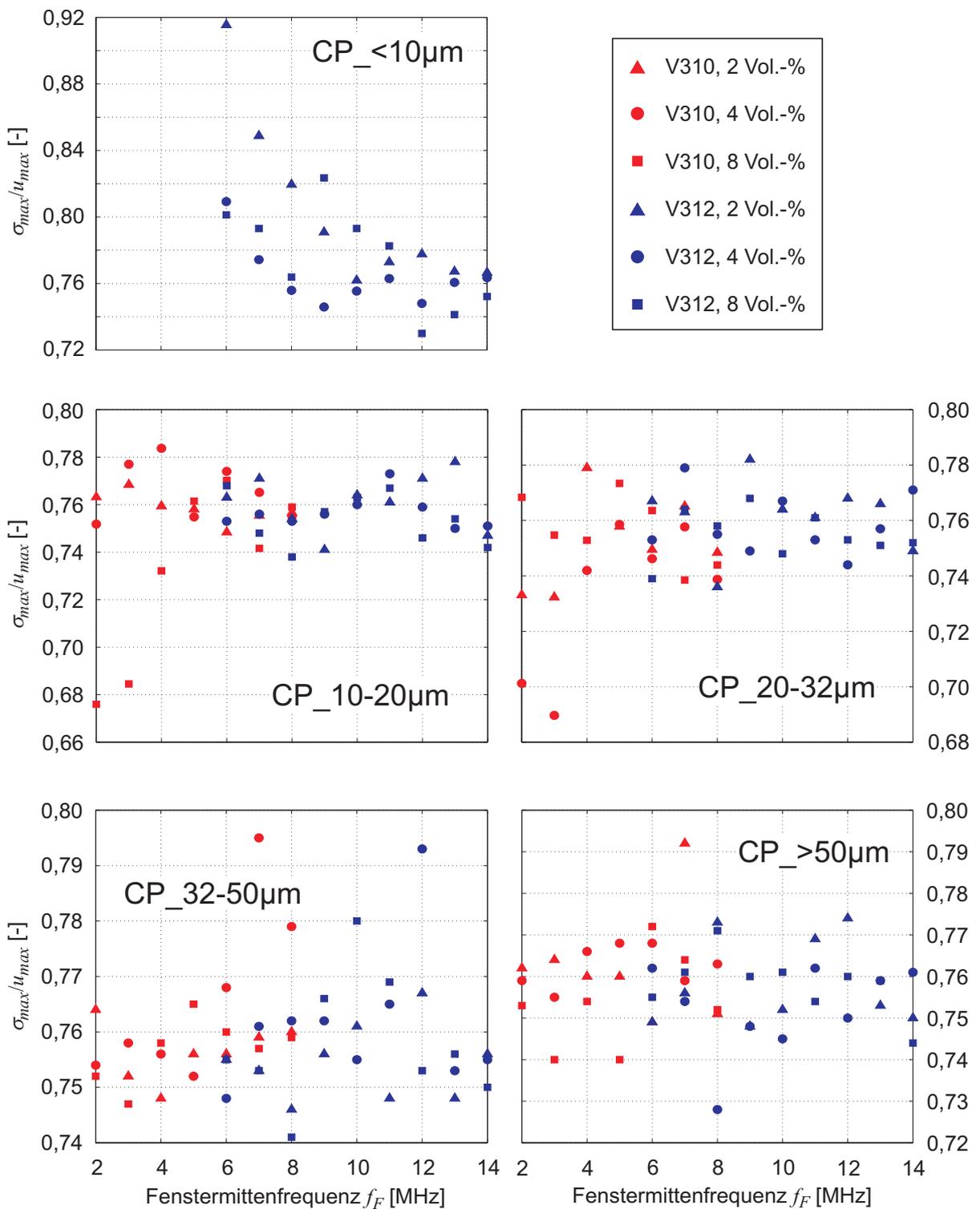


Abbildung 4.17: Verhältnis zwischen dem Maximalwert von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F .

Zusätzlich zu den beiden Maximalwerten liefert der zeitliche Abfall der Rückstreuamplitude β einen weiteren Parameter, der das Rückstreuverhalten der Dispersion charakterisiert. In Abbildung 4.18 ist dieser Wert in Verbindung mit dem entsprechenden Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} dargestellt. Der Fehler F_β/T_{Fit} ist zudem in Abbildung 4.19 separat aufgetragen. Im Bereich 6 MHz bis 8 MHz weisen die Messwerte β beider Schallwandler eine gute Übereinstimmung auf. Lediglich für die Ergebnisse der CP_10-20 μ m- und der CP_20-32 μ m-Fraktion weisen die Messwerte am Rand des jeweiligen Wandlerpektrums Abweichungen auf. Diese resultieren aus der begrenzten Bandbreite der Schallwandler. Im Gegensatz zum Maximalwert der Rückstreuamplitude u_{max} bedarf es bei der Bestimmung des Amplitudenabfalls β nicht notwendigerweise der Referenzierung der maximalen Rückstreuamplitude ($max(U_R)$) (s. Glg. 4.6). Da β eine relative Änderung der Rückstreuamplitude in Abhängigkeit von der Laufzeit t beschreibt, ist der Absolutwert der Rückstreuamplitude nicht von Bedeutung. Allerdings muss das frequenzabhängige Übertragungsverhalten der verwendeten Rückstreusonde ($U_R(f)$) auch in diesem Fall entsprechend kompensiert werden.

Mit Ausnahme der Fraktion CP_<10 μ m zeigt sich eine tendenzielle Zunahme von β mit zunehmender Schallfrequenz. Der Einfluss der Partikelgröße ist ebenfalls erkennbar, liefert allerdings keine einheitliche Tendenz, verglichen mit dem Verhalten des Maximalwerts u_{max} . Für die kleinste (CP_<10 μ m) und die größte (CP_>50 μ m) Partikelfraktion ist ein deutlich größerer Fehler festzustellen (s. Abbildung 4.19). Grund dafür ist ein kleines Zeitfenster T_{Fit} , in dem die Geradenanpassung erfolgt. Dementsprechend erhöht sich das Verhältnis F_β/T_{Fit} . Im Fall der kleinsten Partikel ist dieser Umstand auf die ohnehin geringe maximale Rückstreuamplitude in Verbindung mit einer starken Schalldämpfung zurückzuführen (s. Abb. 4.22). Die Partikelfraktion CP_>50 μ m weist demgegenüber eine deutlich höhere maximale Rückstreuamplitude auf, dämpft die Schallwellen jedoch umso stärker, was zu einem begrenzten Zeitfenster T_{Fit} führt.

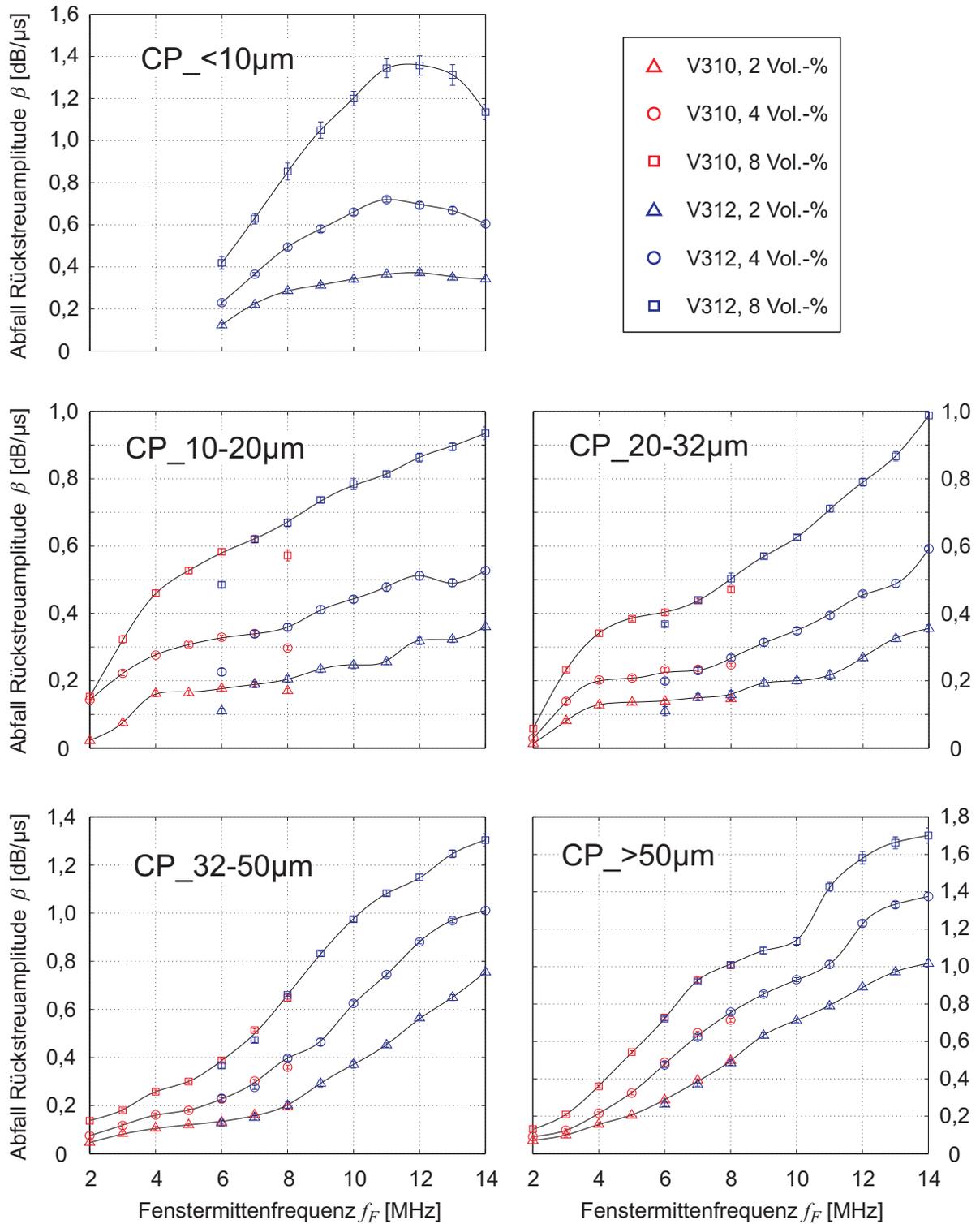


Abbildung 4.18: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

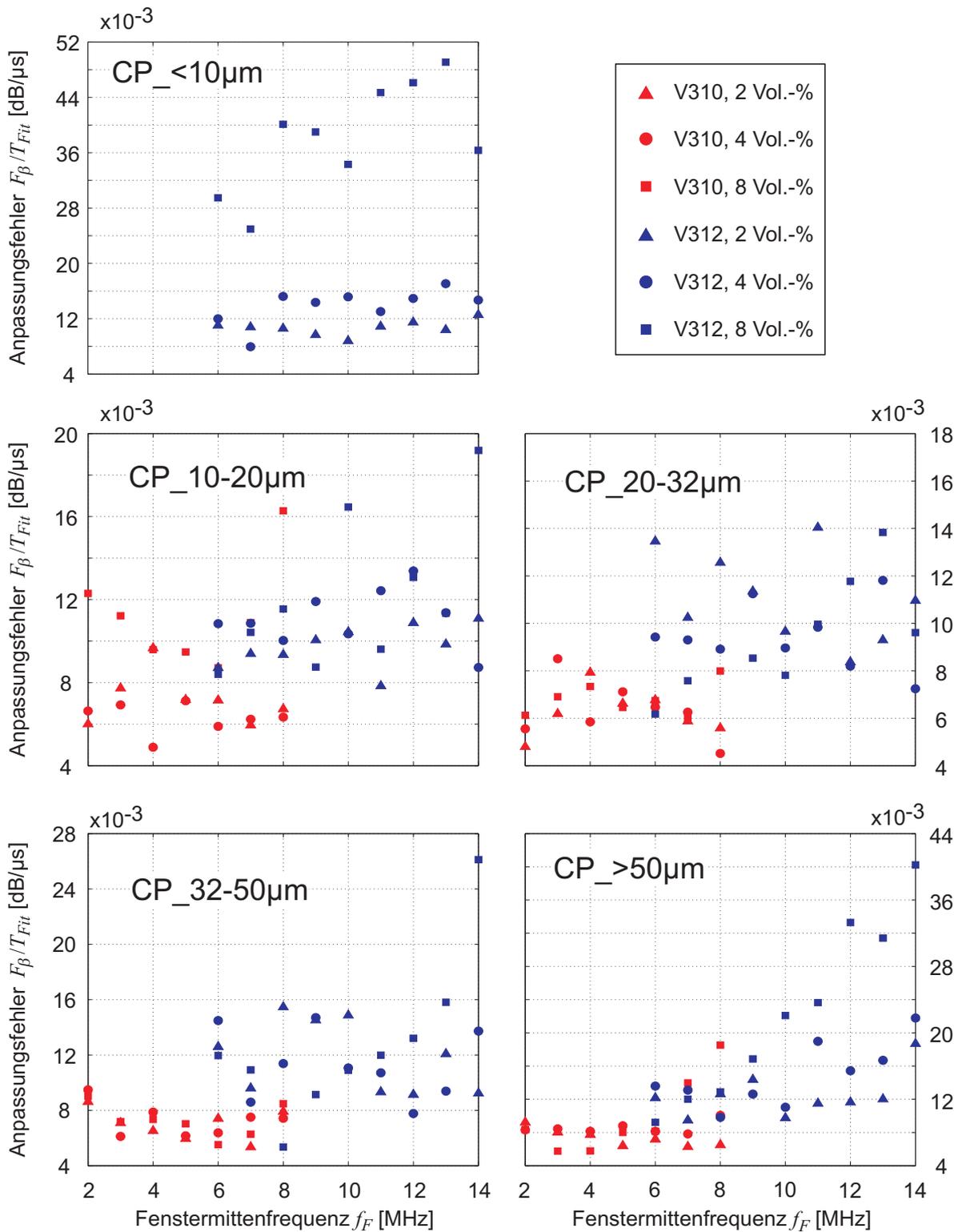


Abbildung 4.19: Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} bei der Bestimmung von β für die Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F .

Um den Konzentrationseinfluss auf die Rückstreuparameter besser analysieren zu können, liefern die folgenden beiden Abbildungen 4.20 und 4.21 eine Darstellung der maximalen Rückstreumplitude u_{max} und des zeitlichen Abfalls β in Abhängigkeit von der eingestellten Feststoffkonzentration. Für diese Darstellung sind die Messpunkte ausgewählter Frequenzen aufgetragen. Die maximale Rückstreumplitude u_{max} zeigt im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 1 Vol.-% und 31 Vol.-% eine nichtlineare Abhängigkeit von der Partikelkonzentration (s. Abb. 4.20). Unabhängig von der Partikelgröße und der Schallfrequenz nimmt u_{max} mit zunehmender Konzentration zunächst zu. Der Anstieg nimmt mit weiter zunehmender Konzentration ab, so dass die einzelnen Kurvenverläufe ein charakteristisches Maximum aufweisen und u_{max} bei weiter steigender Partikelkonzentration wieder abnimmt. Das Maximum der Kurvenverläufe liegt zwischen 10 Vol.-% und 20 Vol.-%, abhängig von der Partikelgröße und der Schallfrequenz. Für die beiden Partikelfraktionen CP_32-50 μm und CP_>50 μm , die eine vergleichsweise breite Größenverteilung aufweisen, ist ein derartiges Maximum in den Kurvenverläufen weniger deutlich ausgeprägt als bei den drei feinen Partikelgrößenfraktionen.

Das Auftreten eines Maximums im Kurvenverlauf der konzentrationsabhängigen Rückstreumplitude $u_{max}(c_V)$ wurde im Rahmen der theoretischen Betrachtungen diskutiert (s. Abs. 3.1.3, $\eta \sim u_{max}^2$). Demnach ist die Variation der Partikelanzahl innerhalb des Messvolumens die Ursache für einen derartig nichtlinearen Verlauf der maximalen Rückstreumplitude. Die Messergebnisse bestätigen zudem die Annahme, wonach die Konzentration $c_{V,max}$ (bei der das Maximum auftritt) abhängig von der dimensionslosen Wellenzahl ka ist. Außerdem zeigt sich ein Einfluss der Verteilungsbreite auf das Anstiegsverhalten des Kurvenverlaufs.

Die proportional zur Partikelkonzentration zunehmende Schalldämpfung führt im Fall feiner Partikel (CP_<10 μm und CP_10-20 μm) in Verbindung mit der ohnehin schwachen Streuwirkung dazu, dass die Signalauswertung bei höheren Konzentrationen aufgrund des zu geringen Signal-Rausch-Abstands keine sinnvollen Ergebnisse mehr liefert.

Der zeitliche Abfall der Rückstreumplitude β steigt mit zunehmender Feststoffkonzentration an (s. Abb. 4.21). Für die drei feinen Fraktionen (CP_<10 μm , CP_10-20 μm und CP_20-32 μm) verläuft dieser Anstieg über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nahezu linear. Bei der CP_<10 μm -Fraktion ist ein derartig linearer Anstieg lediglich bis zu einer Konzentration von 14 Vol.-% erkennbar. Für höhere Konzentrationen schwanken die einzelnen Messwerte sehr stark, was vor allem durch die geringe maximale Rückstreumplitude u_{max} (s. Abb. 4.20) und die hohe Schalldämpfung (s. Abb. 4.22) hervorgerufen wird. Der näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration und β ist ebenfalls bei den beiden groben Partikelfraktionen (CP_32-50 μm und CP_>50 μm) zu erkennen. Allerdings gilt dies nur für Partikelkonzentrationen größer 4 Vol.-%. Unterhalb dieser Konzentration zeigt sich ein abweichendes, teilweise nichtlineares Anstiegsverhalten. Dieser Unterschied ist abhängig von der Schallfrequenz. Je höher die Schallfrequenz ist, desto größer ist auch die Änderung im Anstieg des Kurvenverlaufs.

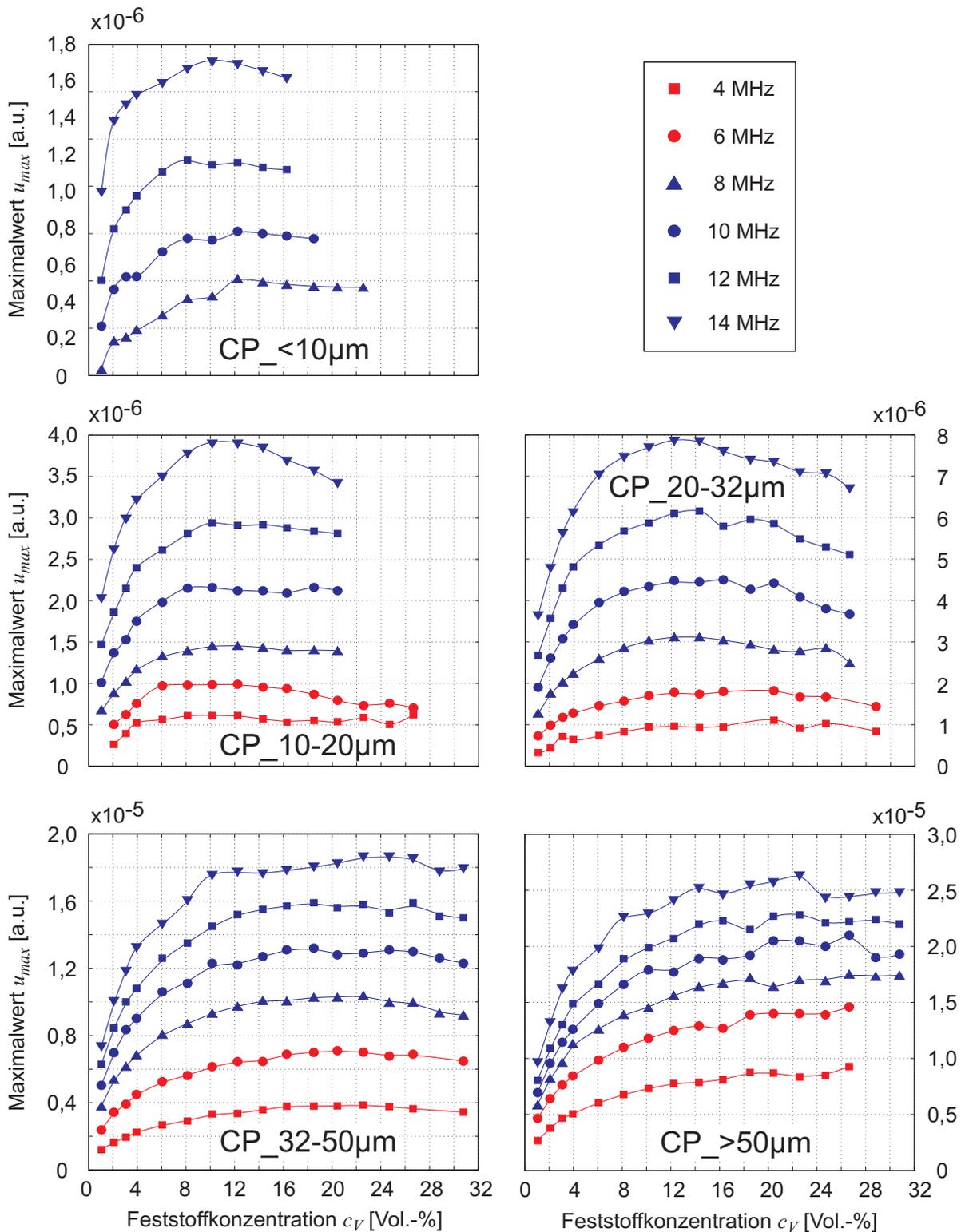


Abbildung 4.20: Maximale Rückstreumplitude u_{max} der Glaspartikelsuspensionen für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

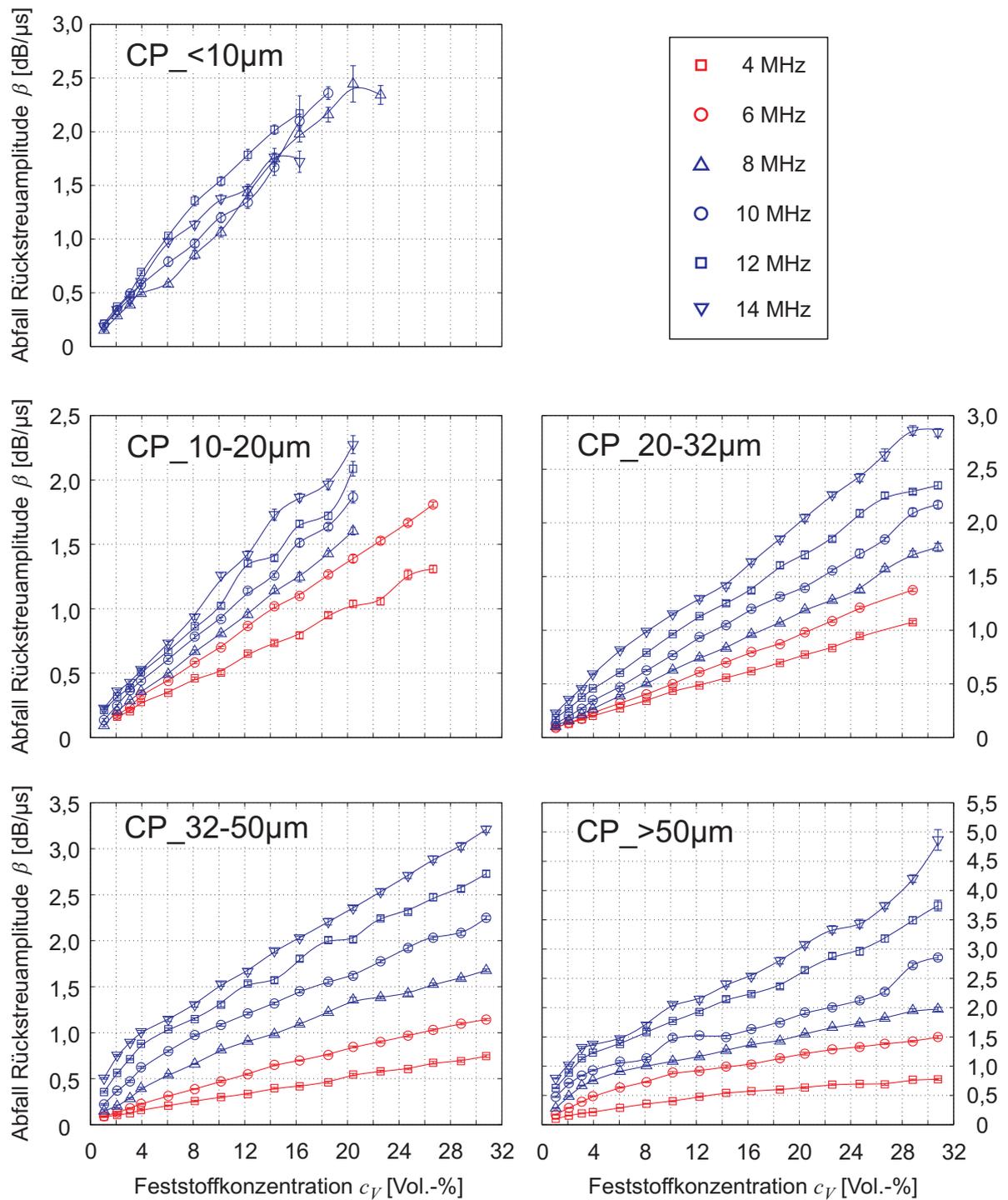


Abbildung 4.21: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Glaspartikelsuspensionen für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Die parallel durchgeführten Messungen mit dem Ultraschalldämpfungsspektrometer liefern Schalldämpfungsmesswerte im Frequenzbereich zwischen 3 MHz und 100 MHz (s. Abb. 4.22).

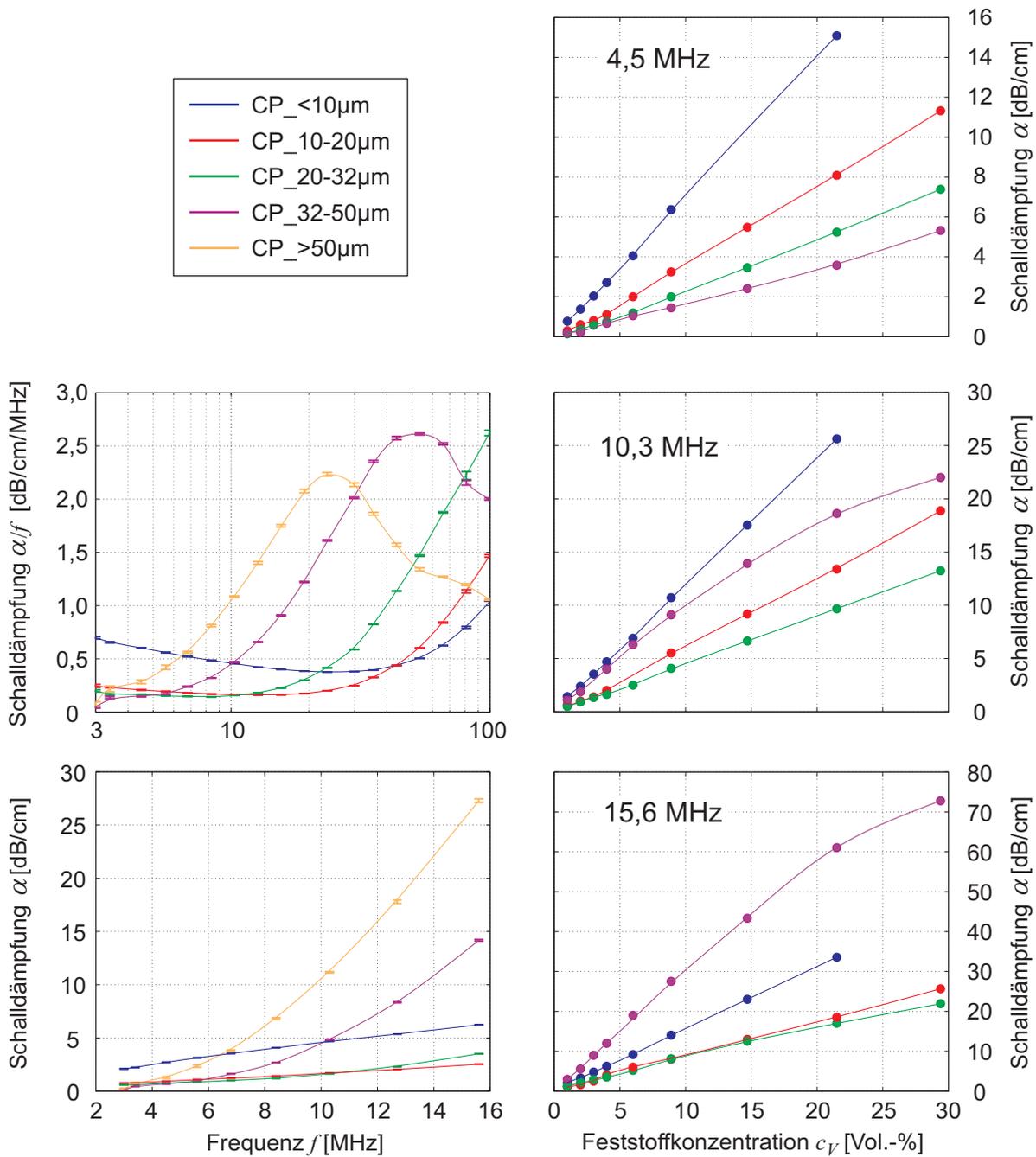


Abbildung 4.22: Gemessene Schalldämpfung α bzw. α/f der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von: links: der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von $c_V = 4$ Vol.-% (mit Fehlerbalken), rechts: der Feststoffkonzentration für drei ausgewählte Frequenzen. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Die Dämpfungsspektren der einzelnen Partikelfractionen weisen in der Form $\alpha/f(f)$ einen jeweils charakteristischen Verlauf auf (s. Abb. 4.22, links). Die Dämpfung α steigt für alle Partikelgrößen mit zunehmender Frequenz an, wobei grobe Partikel (CP_32-50 μm und CP_>50 μm) den Schall mit zunehmender Frequenz deutlich stärker dämpfen als die feinen Partikel (CP_10-20 μm und CP_20-32 μm). Dieser Umstand resultiert aus der partikelgrößenabhängigen Schallstreuung, die in diesem Partikelgrößenbereich die Dämpfung dominiert. Demgegenüber weist die CP_<10 μm -Fraktion eine vergleichsweise hohe Dämpfung auf. In diesem Fall resultiert die Schalldämpfung neben der Streuung vor allem aus viskoinertialen Effekten.

Für die drei ausgewählten Frequenzen zeigt sich ein nahezu linearer Anstieg der Schalldämpfung gegenüber der Konzentration (s. Abb. 4.22, rechts). Einzig für die CP_32-50 μm -Fraktion verläuft der entsprechende Anstieg nicht linear. Für die CP_>50 μm -Fraktion liefern die Messungen bei Konzentrationen $c_V > 10$ Vol.-% keine belastbaren Ergebnisse, weil die Partikel innerhalb der Messzelle sedimentieren und eine Entmischung der Suspensionsproben zu beobachten ist. Die Konstruktion der DT1200-Messzelle erlaubt keine intensivere Dispergierung, um der Entmischung entgegen zu wirken.

Im Weiteren soll der zeitliche Abfall der Rückstreuamplitude β mit der experimentell bestimmten Schalldämpfung α verglichen werden. Der Amplitudenabfall im Rückstreusignal wird maßgeblich von der Schalldämpfung beeinflusst (s. Abs. 3.1.5). Zu diesem Zweck erfolgt zunächst eine Umrechnung der Schalldämpfung in der Form, dass die längenabhängige Messgröße α_z unter Verrechnung der ebenfalls gemessenen Schallgeschwindigkeit c (s. Glg. 2.64) in eine laufzeitabhängige Dämpfung α_t übertragen wird

$$\alpha_t [dB/\mu s] = \frac{c[m/s] \cdot s}{10^4 \cdot m} \cdot \alpha_z [dB/cm]. \quad (4.22)$$

Abbildung 4.23 zeigt die Ergebnisse der Transmissions- und der Rückstremessung im direkten Vergleich. Die Messwerte α_t und β weisen einen vergleichbaren Kurvenverlauf auf. Abweichungen sind für die CP_<10 μm -Fraktion und für die CP_32-50 μm -Fraktion im Bereich $f > 10$ MHz sowie für die CP_>50 μm -Fraktion im Bereich $f > 8$ MHz zu erkennen. Im Fall der feinen Partikel ist dies auf den großen Fehler F_β/T_{Fit} bei der Bestimmung des Amplitudenabfalls β zurückzuführen.

Für die beiden groben Partikelfractionen ist der Amplitudenabfall β für höhere Frequenzen tendenziell geringer als die Schalldämpfung α_t . Diese Abweichung resultiert aus der Wirkung von Mehrfachstreuungseffekten, die einen verminderten Abfall der Rückstreuamplitude im Vergleich zur Schalldämpfung verursachen (s. Abs. 3.1.5). Dieser grundsätzliche Unterschied zwischen dem Amplitudenabfall des Rückstreusignals und der Schalldämpfung kann mit einer Darstellung entsprechend Abbildung 4.24 verdeutlicht werden.

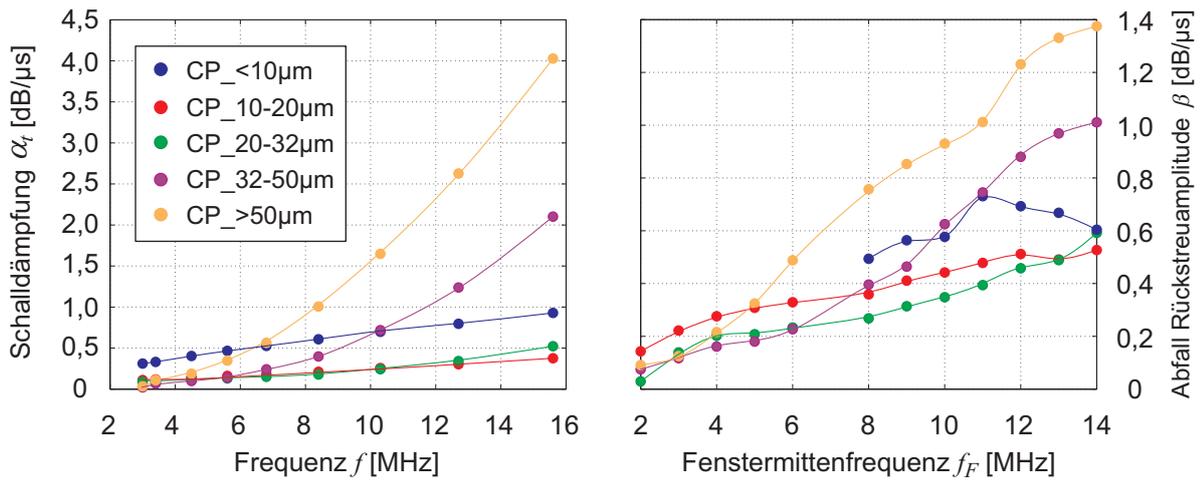


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen Schalldämpfung und Abfall der Rückstreumplitude am Beispiel der Glasparkelsuspensionen bei einer Feststoffkonzentration von $c_v = 4$ Vol.-%, links: Schalldämpfung α_t , rechts: Abfall der Rückstreumplitude β . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

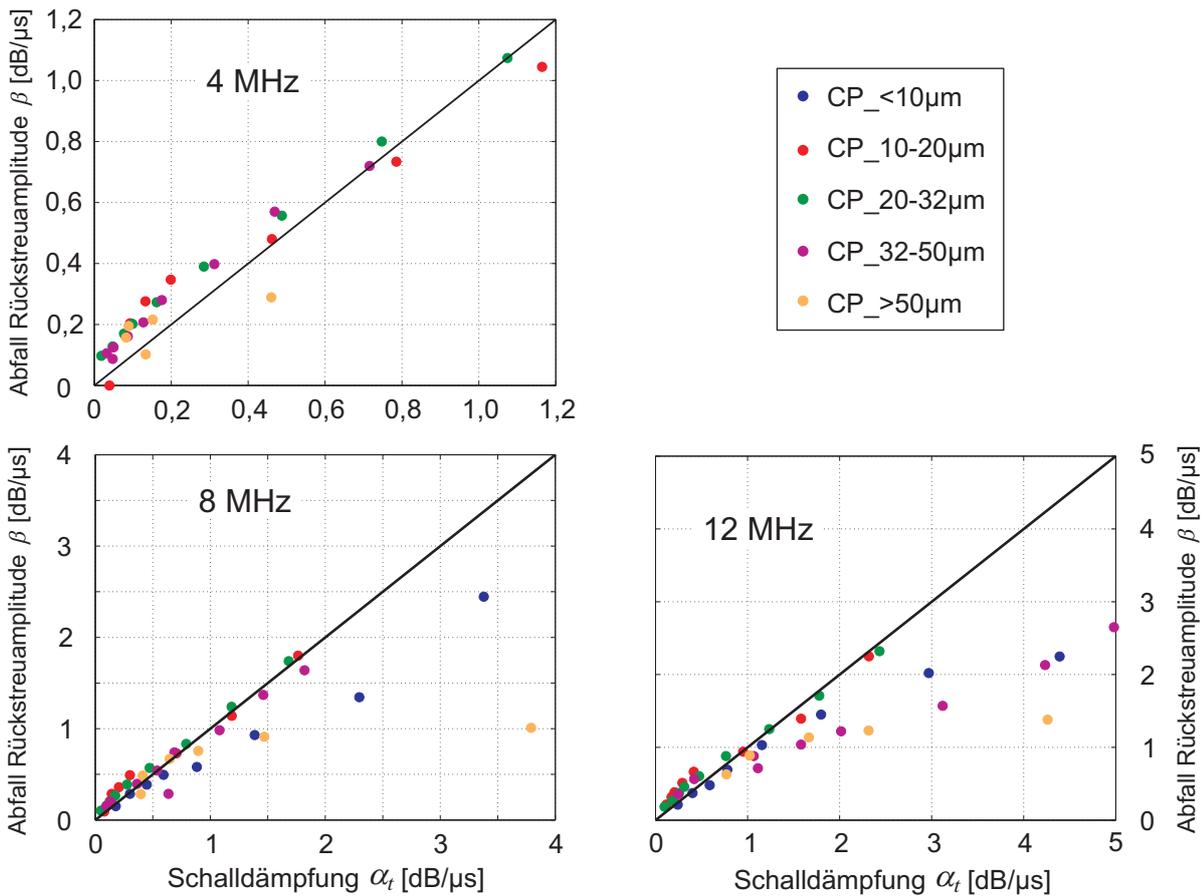


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreumplitude β für drei ausgewählte Frequenzen am Beispiel der Glasparkelsuspensionen.

Die Messpunkte der einzelnen Größenfraktionen in Abbildung 4.24 bilden unterschiedliche Partikelkonzentrationen im Bereich bis 20 Vol.-% ab. Je größer die Partikelkonzentration ist, desto größer sind die Schalldämpfung α und der Amplitudenabfall β . Es zeigt sich, dass die Messpunkte der groben Partikel mit zunehmender Frequenz von der Paritätslinie abweichen, wobei $\beta < \alpha_t$ gilt. Die Streuung im Bereich der Paritätslinie ist auf Ungenauigkeiten der Schallgeschwindigkeitsmessung zurückzuführen. Ein Fehler pflanzt sich bei der Umrechnung nach Gleichung 4.22 fort und führt zu entsprechend fehlerbehafteten Werten der Schalldämpfung α_t .

4.4.2 Kunststoffpartikelsuspension

Die Rückstremessungen an den verschiedenen Kunststoffpartikelsuspensionen werden bei einer konstanten Temperatur von $20,0 \pm 0,1$ °C und einer konstanten Rührerdrehzahl von 700 min^{-1} durchgeführt. Die Abbildungen 4.25 und 4.26 zeigen die Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max}/u_{max} , $\beta \pm F_\beta/T_{Fit}$ und F_β/T_{Fit} in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittenfrequenz f_F für Feststoffkonzentrationen von 2 Vol.-%, 4 Vol.-% und 8 Vol.-%. In jeder Abbildung sind die entsprechenden Ergebnisse für jede der drei Kunststoffpartikelfraktionen dargestellt.

Die Darstellung der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} in Abbildung 4.25 zeigt für Polyamid 6 und PVC einen charakteristischen Anstieg mit zunehmender Fenstermittenfrequenz f_F . Für Polyamid 12 ist ebenfalls ein Anstieg von u_{max} gegenüber der Frequenz zu beobachten. Im Gegensatz zu den beiden anderen Kunststofffraktionen weisen die Messwerte bei 4 Vol.-% und 8 Vol.-% für $f_F > 9$ MHz im Vergleich zum Kurvenverlauf bei 2 Vol.-% einen qualitativ anderen Verlauf auf. Mit zunehmender Konzentration sinken die entsprechenden Messwerte ab. Auf diesen Effekt wird im Zusammenhang mit Abbildung 4.27 noch näher eingegangen. Im direkten Vergleich der maximalen Rückstreuamplitude bei 2 Vol.-% ist festzustellen, dass die PA12-Partikel den geringsten Wert aufweisen, gefolgt von den PA6- und den PVC-Partikeln. Im Vergleich zur Partikelgröße der einzelnen Fraktionen (s. Abb. 4.14) ist dies insoweit bemerkenswert, als dass die PVC-Partikel kleiner als die PA6-Partikel und diese wiederum kleiner als die PA12-Partikel sind. Eine zunehmende Partikelgröße verursacht in diesem Fall ein Absinken der maximalen Rückstreuamplitude. Dieser Umstand ist auf den Einfluss der Materialparameter der einzelnen Kunststoffe zurückzuführen. Gegenüber Ethanol weisen die PA12-Partikel den geringsten akustischen Kontrast auf, gefolgt von den PA6- und den PVC-Partikeln (s. Anhang A.1). Bei diesen drei Kunststoffpartikelfraktionen nimmt der akustische Kontrast somit einen größeren Einfluss auf die maximale Rückstreuamplitude, im Vergleich zur Partikelgröße. Das Verhältnis σ_{max}/u_{max} liegt mehrheitlich im Bereich zwischen 0,74 und 0,78. Das entspricht dem selben Bereich wie bei den Glasparkikelsuspensionen.

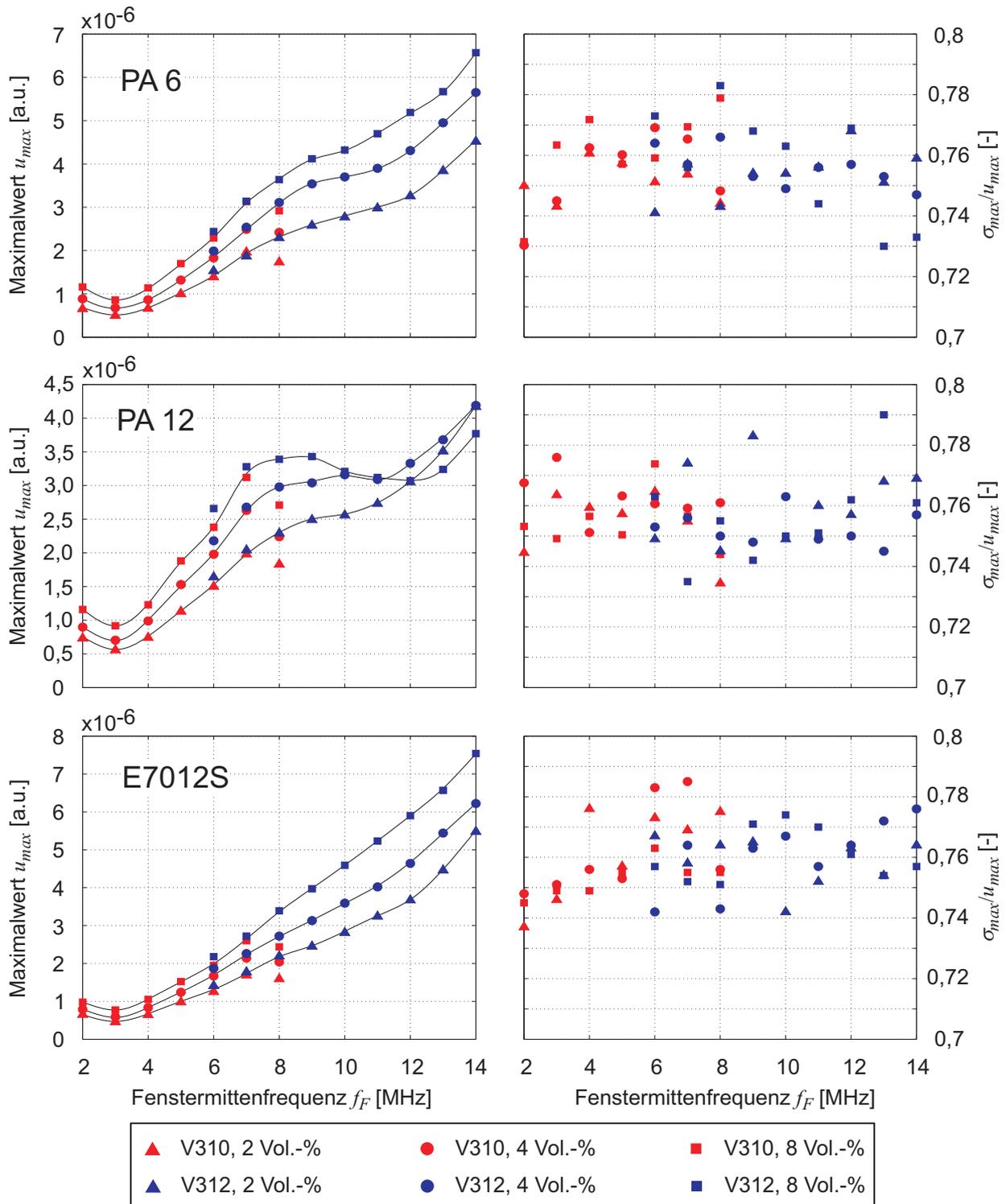


Abbildung 4.25: links: Maximale Rückstreumplitude u_{max} , rechts: Verhältnis zwischen dem Maximalwert von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Kunststoff Suspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

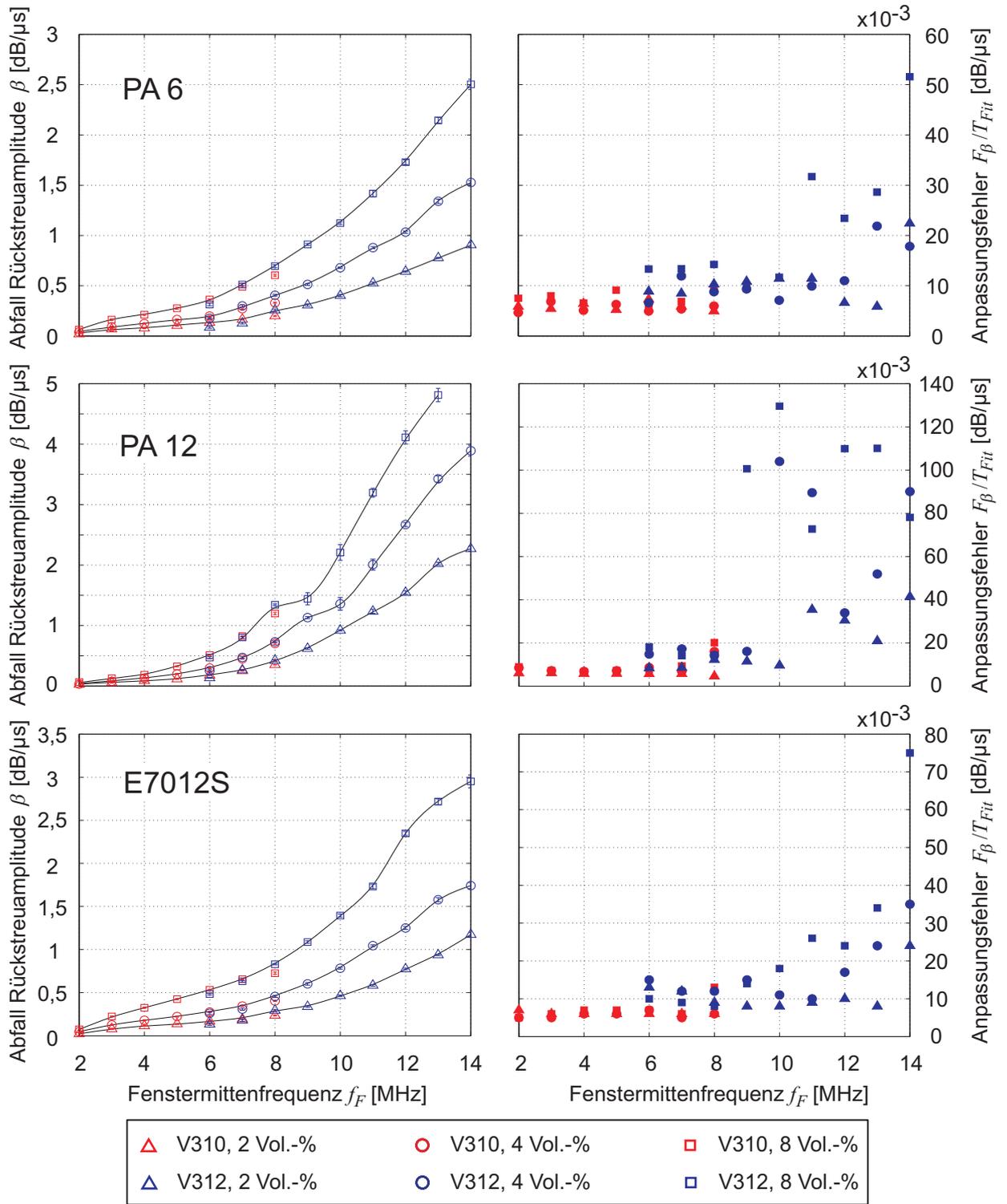


Abbildung 4.26: links: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken), rechts: Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} der Kunststoff suspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Abbildung 4.26 zeigt den Abfall der Rückstreuamplitude β und den Fehler F_β/T_{Fit} für Partikelkonzentrationen von 2 Vol.-%, 4 Vol.-% und 8 Vol.-%. Für alle drei Kunststoffmaterialien steigt β mit zunehmender Frequenz f_F an. Der Fehler F_β/T_{Fit} steigt mit zunehmender Frequenz f_F ebenfalls. Der Grund dafür ist die sinkende Eindringtiefe der Schallwellen. Damit einhergehend verkürzt sich die Länge des Zeitfensters T_{Fit} , in dem die Geradenanpassung erfolgt. Parallel zu einem zunehmenden Abfall β wächst gleichzeitig der Fehler F_β/T_{Fit} an. Sowohl β als auch F_β/T_{Fit} liegen deutlich über den vergleichbaren Werten der Glaspartikelsuspensionen. Für Konzentrationen $c_V > 8$ Vol.-% nimmt der Amplitudenabfall β weiter zu (s. Abb. 4.27, rechts). Im Fall der beiden Polyamidpartikelfractionen zeichnet sich im Bereich $\beta > 4,5$ dB/ μ s ein Trend ab, wonach β nicht mehr adäquat bestimmt werden kann. In diesem Fall ist die Schalldämpfung derart hoch, dass auch der Maximalwert u_{max} zu klein bestimmt wird. Der Verlauf $u_{max}(c_V)$ weicht von der typischen Kurvenform ab (s. Abb. 4.27, links). Vor allem bei den PA12-Partikeln wird dies bei Frequenzen $f_F > 8$ MHz deutlich. Die entsprechenden Kurvenverläufe $u_{max}(c_V)$ fallen bei vergleichsweise geringen Konzentrationen wieder ab. Die entsprechenden Werte fallen gegenüber jenen bei kleineren Frequenzen ab, was im Vergleich zu den Kurvenverläufen bei $f_F \leq 8$ MHz nicht plausibel erscheint. Der Grund für die fehlerhafte Bestimmung von u_{max} ist die Kombination aus hoher Schalldämpfung und vergleichsweise geringer Streuwirkung der Partikel. Daher ist der Effekt im Fall der PA12-Partikel deutlich stärker ausgeprägt als bei den PA6- und den PVC-Partikeln. Die geringe Eindringtiefe der Schallwellen sorgt in Verbindung mit der Zeitunschärfe, die aus der Frequenzfilterung resultiert, für eine Absenkung der detektierbaren maximalen Rückstreuamplitude. Für hinreichend niedrige Frequenzen ($f_F \leq 10$ MHz bei PA6 und $f_F \leq 8$ MHz bei PA12) weisen die Kurvenverläufe des konzentrationsabhängigen Maximalwerts hingegen den typischen Verlauf auf. Bis zu einer Konzentration $c_{V,max}$ steigt u_{max} , erreicht ein Maximum und fällt für $c_V > c_{V,max}$ wieder ab. Das jeweilige Maximum ist deutlich ausgeprägt. Der Wert $c_{V,max}$ ist zudem abhängig von der Frequenz f_F . Im Fall der PVC-Partikel können sowohl der Maximalwert als auch der Abfall der Rückstreuamplitude über den gesamten Konzentrations- und Frequenzbereich adäquat bestimmt werden. Da PVC einen hinreichend hohen akustischen Kontrast gegenüber Ethanol aufweist, ist die akustische Streuwirkung entsprechend höher als bei den Polyamidpartikeln, obwohl die PVC-Partikel deutlich kleiner sind. Dementsprechend können auch Werte $\beta > 4,5$ dB/ μ s sicher detektiert werden. Die Kurvenverläufe $u_{max}(c_V)$ weisen kein derart deutlich erkennbares Maximum auf, was auf die breite Verteilung der Partikelgröße zurückzuführen ist.

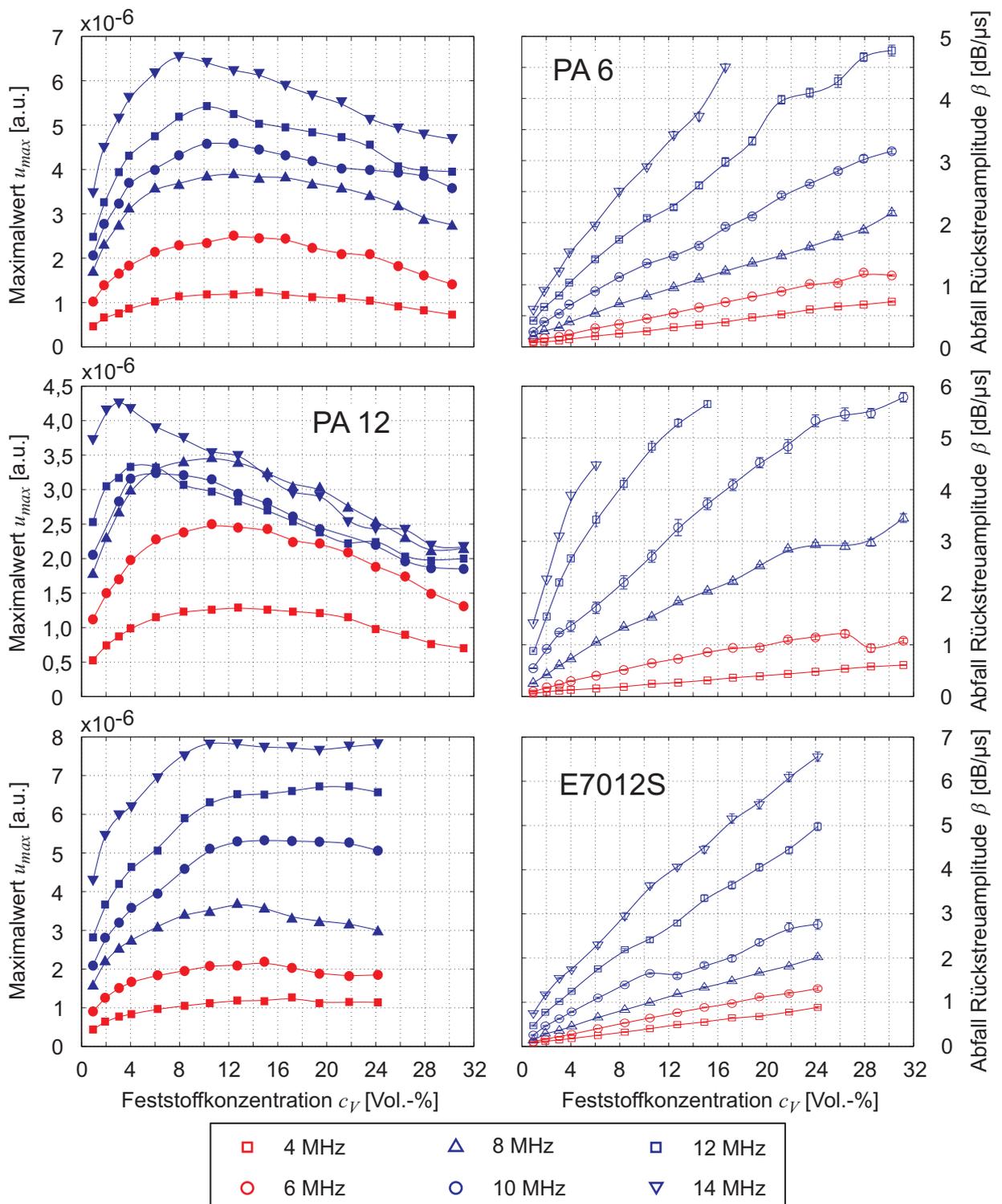


Abbildung 4.27: links: Maximalwert u_{max} und rechts: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Kunststoff suspensionen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Die vergleichsweise hohe Schalldämpfung der KunststoffSuspensionen wird durch die Ergebnisse der Transmissionsmessung bestätigt (s. Abb. 4.28). Im Vergleich zu den Glasparkelsuspensionen (bis 30 dB/cm, s. Abb. 4.22) dämpfen die Kunststoffpartikelsuspensionen den Schall sehr viel stärker (bis 140 dB/cm, s. Abb. 4.28).

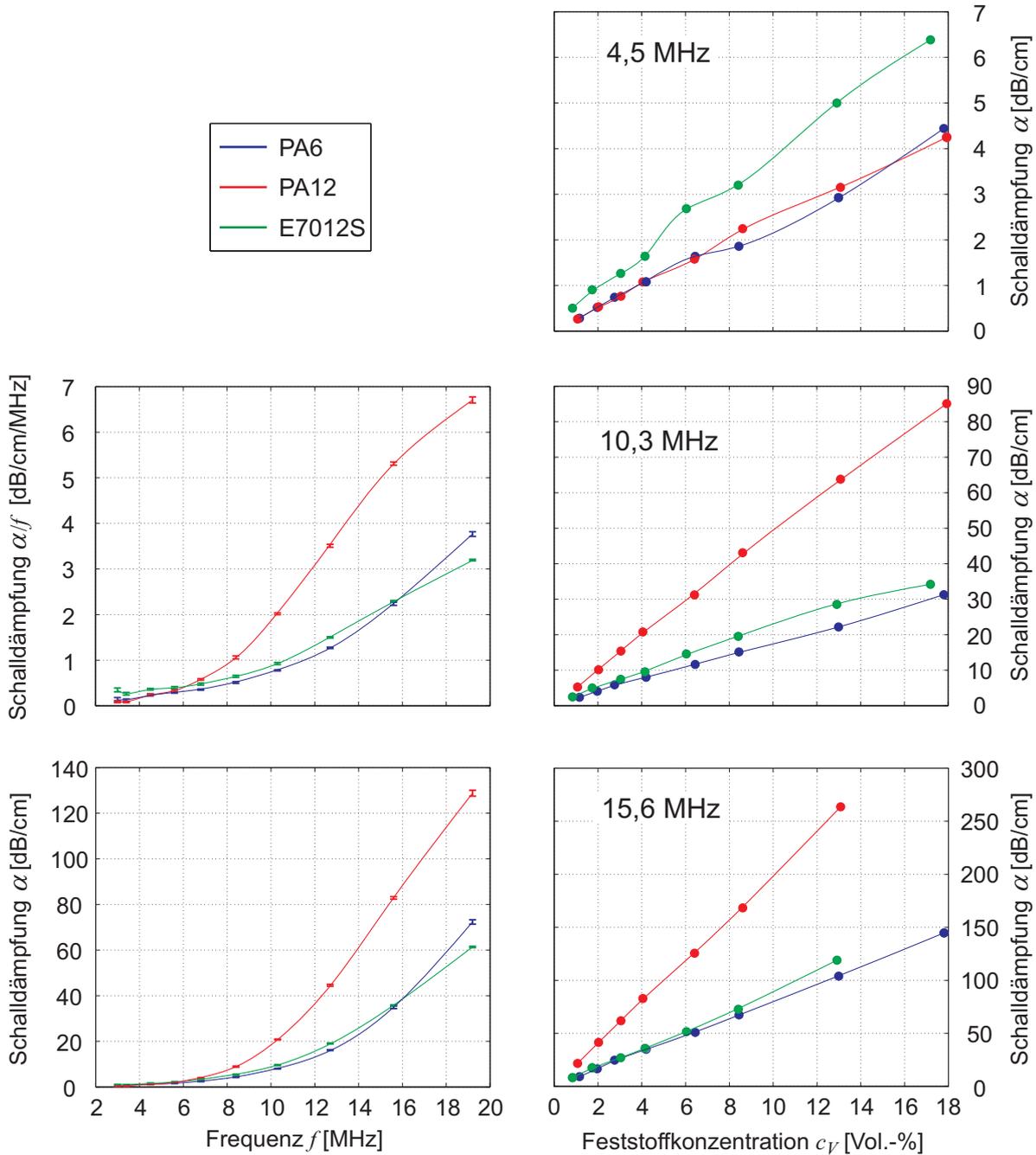


Abbildung 4.28: Gemessene Schalldämpfung α der Kunststoffpartikelsuspensionen in Abhängigkeit von: links: der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von $c_V = 4$ Vol.-% (mit Fehlerbalken), rechts: der Feststoffkonzentration für drei ausgewählte Frequenzen. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Aufgrund der hohen Schalldämpfung liefern die Messungen mit dem Ultraschalldämpfungspektrometer bei höheren Konzentrationen der Kunststoffpartikelsuspensionen im Frequenzbereich oberhalb 20 MHz keine Ergebnisse mehr. Im direkten Vergleich zeigt der Amplitudenabfall β einen qualitativ vergleichbaren Verlauf in Abhängigkeit von der Frequenz gegenüber der Schalldämpfung α_t (s. Abb. 4.29). Allerdings fällt β im Bereich $f > 8$ MHz gegenüber α_t deutlich ab. Ursache dafür sind sowohl die Effekte, die im Zusammenhang mit Abbildung 4.27 diskutiert wurden, als auch die Auswirkungen von Mehrfachstreuungseffekten (s. Abs. 3.1.5). Letzteres wird durch den Vergleich von Abfall der Rückstreumplitude β mit der Schalldämpfung α_t in Abbildung 4.30 nochmals verdeutlicht.

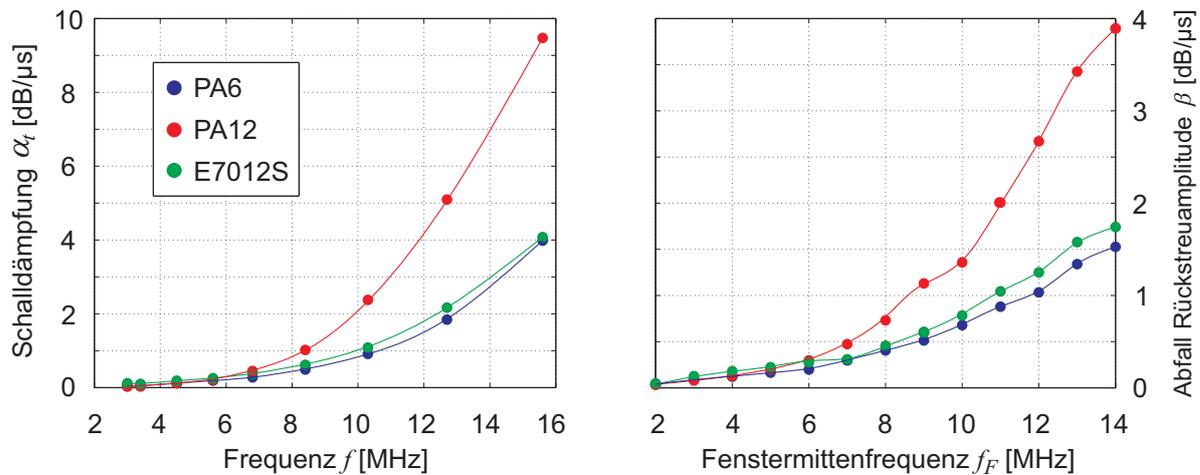


Abbildung 4.29: Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreumplitude β am Beispiel der Kunststoffpartikelsuspensionen bei einer Feststoffkonzentration von $c_v = 4$ Vol.-%, links: Schalldämpfung α_t , rechts: Abfall der Rückstreumplitude β . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Vor allem bei einer Frequenz von 12 MHz nimmt der Abfall der Rückstreumplitude β mit zunehmender Schalldämpfung gegenüber α_t ab (s. Abb. 4.30). Im Bereich $\alpha_t < 0,5$ dB/μs (insbesondere bei 4 MHz) liegen die Messpunkte mit abnehmender Schalldämpfung oberhalb der Paritätslinie. Diese Abweichung resultiert aus dem Verfahren zur Bestimmung des relativen Amplitudenabfalls im Rückstreusignal. Die Annahme, wonach bei Verwendung eines planaren Schallwandlers von einem quasiparallelen Schallfeld mit $p_{inc}(s) = const$ ausgegangen werden kann (s. Abs. 3.1.5), führt bei der Bestimmung von β zu einem systematischen Fehler. Realistischerweise muss davon ausgegangen werden, dass p_{inc} mit zunehmendem Abstand s abnimmt, selbst wenn das von der Schallwelle durchlaufene Medium keine Dämpfung aufweist. Im Ergebnis dieser vereinfachten Betrachtung wird β überbewertet. Der selbe Effekt ist im Fall der Glaspartikelsuspensionen in abgeschwächter Form zu beobachten (s. Abb. 4.24).

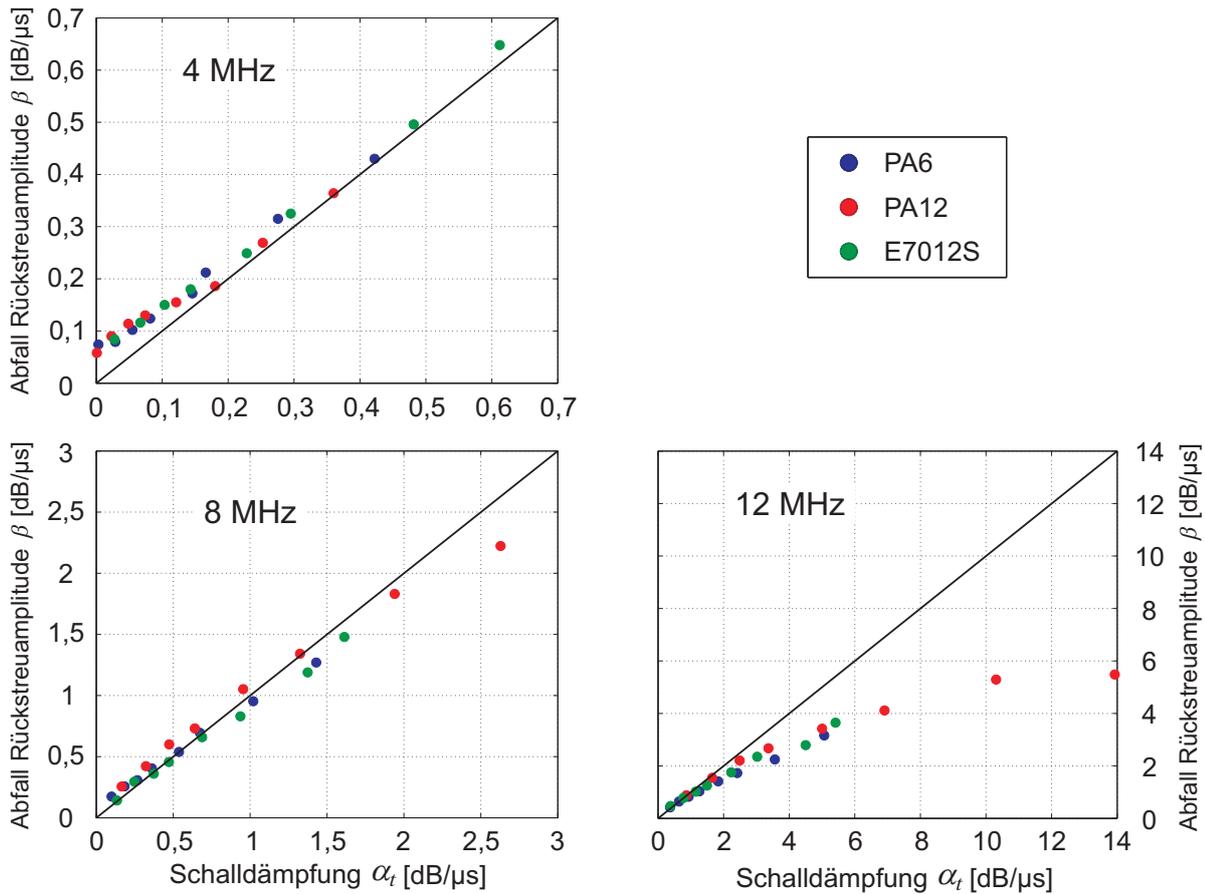


Abbildung 4.30: Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreumplitude β für drei ausgewählte Frequenzen am Beispiel der Kunststoffpartikelsuspensionen.

4.4.3 Öl-in-Wasser-Emulsion

Die Rückstremessungen an den verschiedenen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden bei einer konstanten Temperatur von $25,0 \pm 0,1$ °C und einer konstanten Rührerdrehzahl von 700 min^{-1} durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Verdünnungsreihen (bei drei verschiedenen Tropfengrößenverteilungen) und der Emulgierreihen (bei drei verschiedenen Ölkonzentrationen) dargestellt und diskutiert.

4.4.3.1 Verdünnungsreihen

Es werden drei Proben mit einer Ölkonzentration von jeweils 28 Vol.-% angesetzt. Durch eine dosierte mechanische Beanspruchung (Zahnkranzdispergierer) werden die drei Proben jeweils unterschiedlich stark dispergiert, so dass sich für jede Emulsion eine andere Tropfengrößenverteilung einstellt (s. Abb. 4.31). Eine höhere Beanspruchung (größere Drehzahl und/oder Dauer der Zahnkranzdispergierung) führt zu einer kleineren Tropfengröße. Für Tropfengrößen $x < 80 \text{ }\mu\text{m}$ ist während der weiteren Versuchsdurchführung keine (ungewollte) Änderung der Tropfengröße aufgrund von Reifungs- oder Koaleszenzeffekten zu beobachten. Aus diesem

Grund werden im Rahmen der experimentellen Untersuchungen keine Emulsionen mit größeren Öltröpfen vermessen. Eine dosierte Zugabe von Wasser ermöglicht die Reduzierung der Ölkonzentration. Die Dosierung erfolgt massebezogen entsprechend Gleichung 4.21. Im Rahmen der Verdünnungsreihe ist die parallele Messung der Tropfengrößenverteilung von besonderer Bedeutung, da eine etwaige Änderung eine Betrachtung zum Einfluss der Partikelkonzentration behindert.

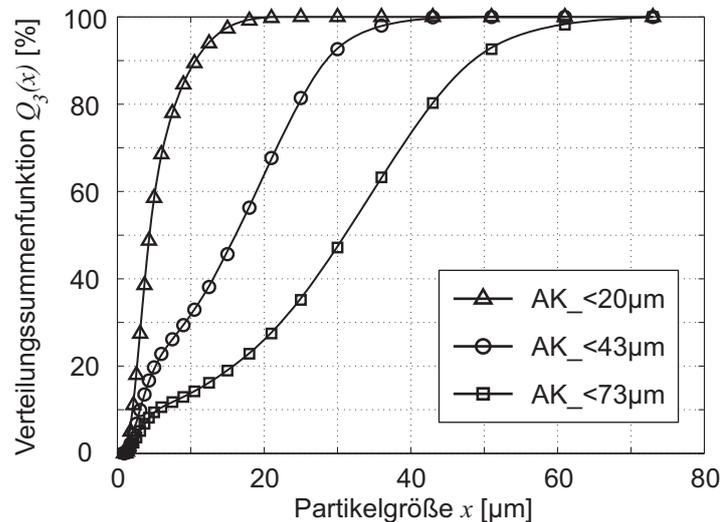


Abbildung 4.31: Partikelgrößenverteilungen (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) der drei Emulsionsansätze, die im Rahmen der Verdünnungsreihen vermessen werden.

Die Abbildungen 4.32 und 4.33 zeigen die Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max}/u_{max} , $\beta \pm F_{\beta}/T_{F\dot{u}}$ und $F_{\beta}/T_{F\dot{u}}$ in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittefrequenz f_F für Ölkonzentrationen von 2 Vol.-%, 4 Vol.-% und 8 Vol.-%.

Die maximale Rückstreumplitude u_{max} steigt mit zunehmender Frequenz f_F für alle drei Größenfraktionen an. Je größer die Öltröpfen sind, desto größer ist u_{max} . Das Verhältnis σ_{max}/u_{max} liegt wie bei den Suspensionen mehrheitlich im Bereich zwischen 0,74 und 0,78. Lediglich für die AK_<20 μm -Fraktion fallen die Werte im Bereich $f < 5$ MHz ab. Dies ist auf das schwache Streuvermögen der Emulsion und den damit verbundenen geringen Signal-Rausch-Abstand zurückzuführen. Trotz des geringen akustischen Kontrasts streuen die Emulsionen die eingebrachte Schallwelle ähnlich stark wie die Glaspartikelsuspensionen. Dies entspricht dem theoretisch vorhergesagten Streuverhalten (s. Abs. 3.2).

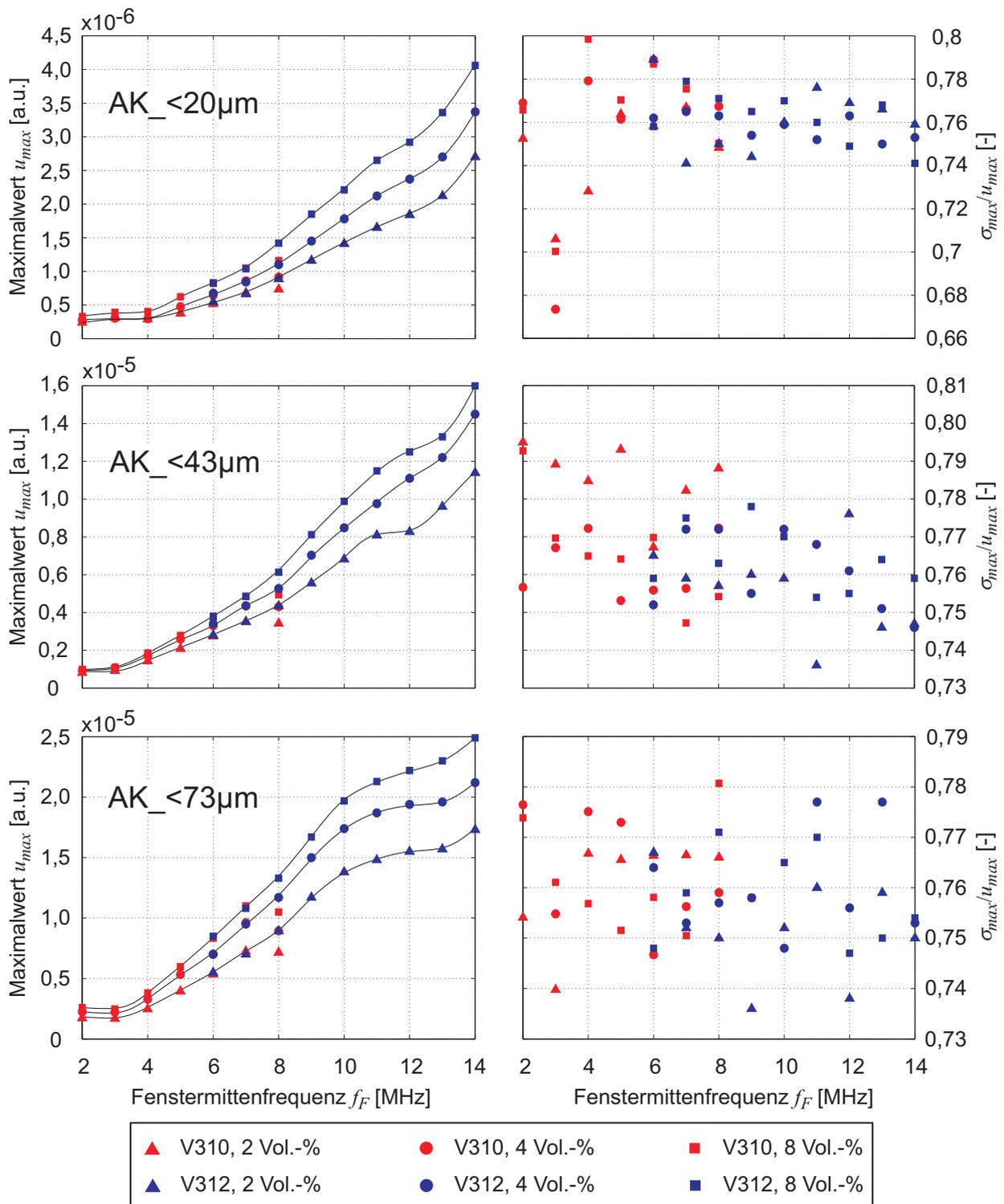


Abbildung 4.32: links: Maximale Rückstreumplitude u_{max} , rechts: Verhältnis zwischen den Maximalwerten von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

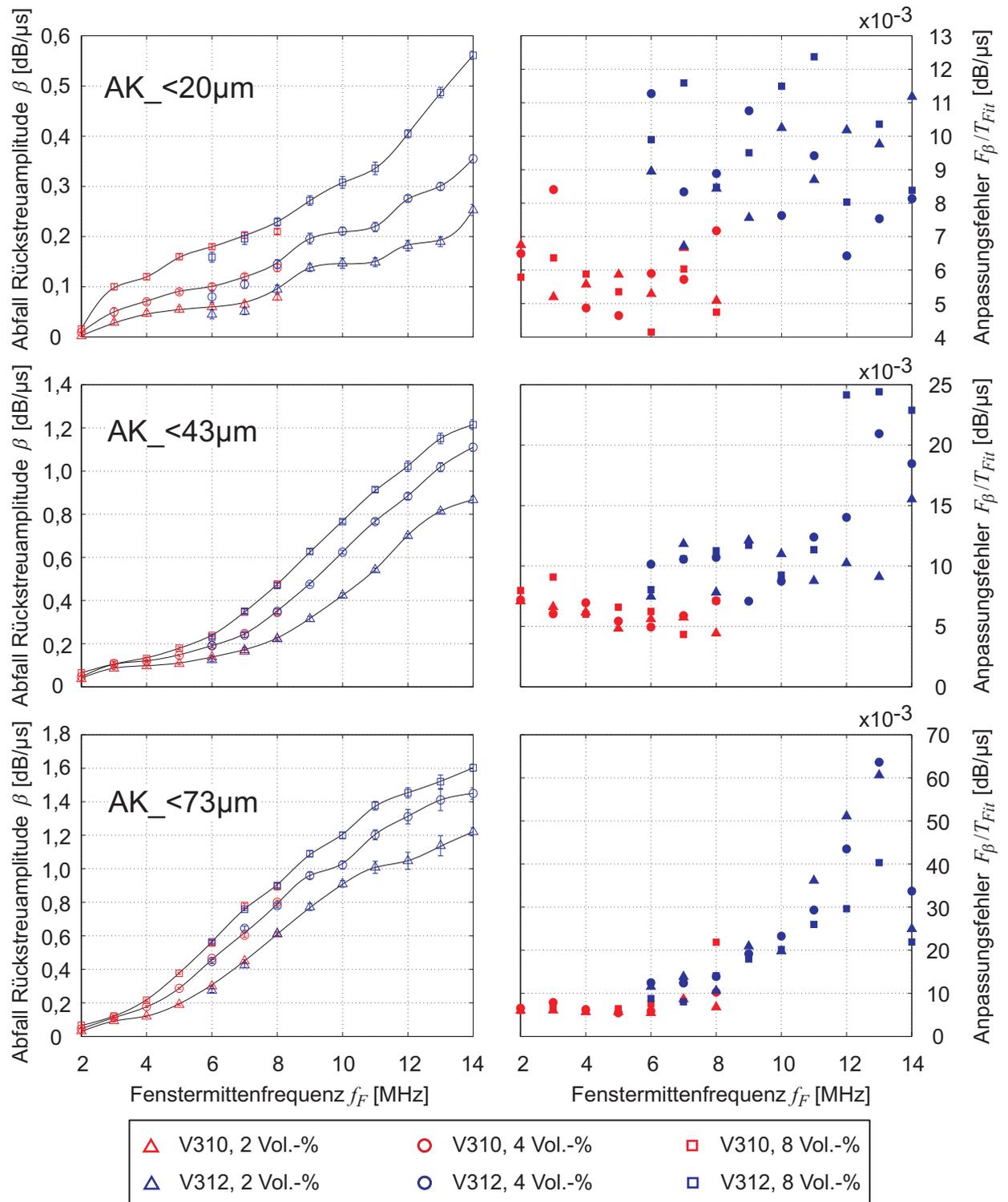


Abbildung 4.33: links: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken), rechts: Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Abbildung 4.33 zeigt den Abfall der Rückstreuamplitude β und den Fehler F_β/T_{Fit} . Für alle drei Größenfraktionen steigt β mit zunehmender Frequenz f_F an. Der Fehler F_β/T_{Fit} steigt ebenfalls mit zunehmender Frequenz f_F . Der Grund dafür ist die sinkende Eindringtiefe der Schallwellen. Damit einhergehend verkürzt sich die Länge des Zeitfensters T_{Fit} , in dem die Geradenanpassung erfolgt. Parallel zu einem zunehmenden Abfall β wächst auch der Fehler F_β/T_{Fit} an. Sowohl β als auch F_β/T_{Fit} sind vergleichbar mit den Werten der Glaspartikelsuspensionen. Die Änderung beider Rückstreuparameter ist einzig auf die Änderung der Ölkonzentration zurückzuführen. Die konzentrationsabhängige Darstellung der maximalen Rückstreuamplitude zeigt für alle drei Größenfraktionen und alle Frequenzen einen nichtlinearen Verlauf mit einem ausgeprägten Maximum im Kurvenverlauf (s. Abb. 4.34, links). Die Konzentration $c_{V,max}$ ist für jede Größenfraktion nahezu unabhängig von der Frequenz, zwischen den einzelnen Größenfraktionen sind jedoch Unterschiede zu erkennen. Die Kurvenverläufe $\beta(c_V)$ zeigen, anders als bei den untersuchten Suspensionen, keine lineare Zunahme von β gegenüber der Volumenkonzentration (s. Abb. 4.34, rechts). Vielmehr schwächt sich der Anstieg mit zunehmender Konzentration ab, was zu einem deutlich nichtlinearen Kurvenverlauf führt. Der Einfluss der Ölkonzentration auf den Amplitudenabfall β ist zudem weniger stark ausgebildet.

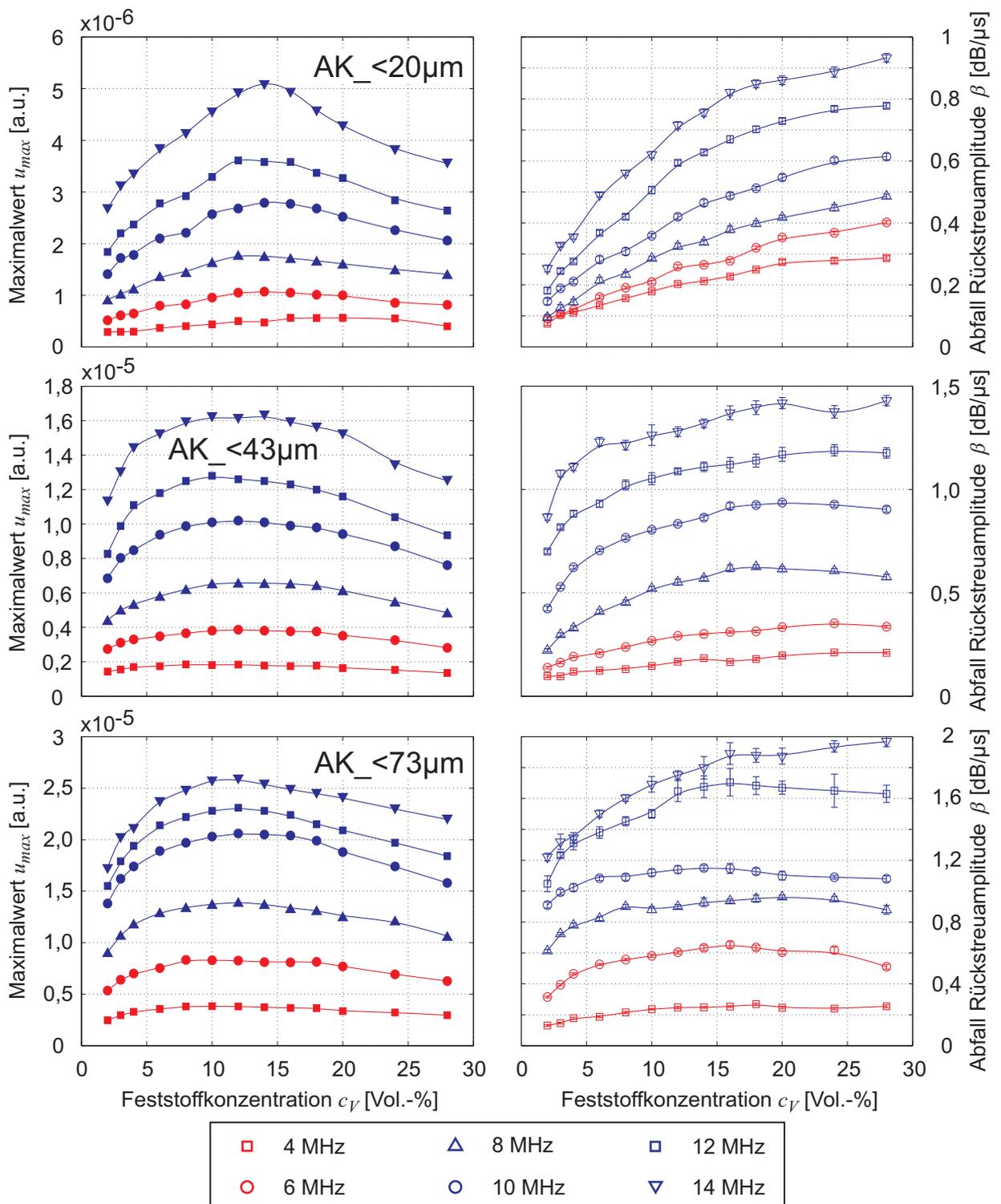


Abbildung 4.34: links: Maximalwert u_{max} und rechts: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) für die Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Ölkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

4.4.3.2 Emulgierreihen

Es werden drei Proben mit Ölkonzentrationen von 1 Vol.-%, 6 Vol.-% und 12 Vol.-% angesetzt. Durch eine fortschreitende mechanische Beanspruchung (Zahnkranzdispergierer) wird jede der drei Proben entsprechend emulgiert. Es ergeben sich vier bzw. fünf verschiedene Emulgierzustände. Die resultierenden Tropfengrößenverteilungen sind in Abbildung 4.35 dargestellt.

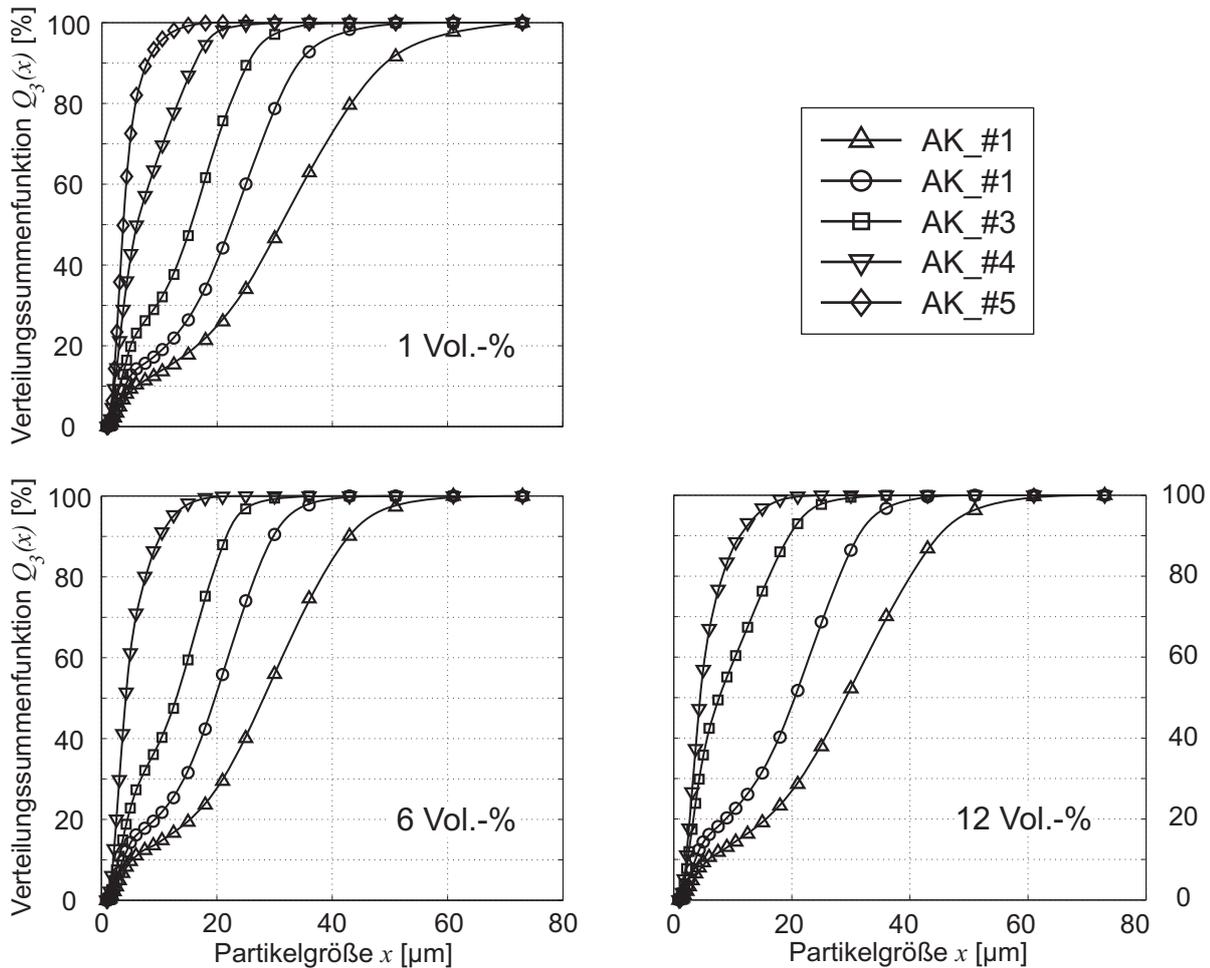


Abbildung 4.35: Partikelgrößenverteilungen (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) der Öl-in-Wasser-Emulsionen, die im Rahmen der Emulgierreihen vermessen werden.

Abbildung 4.36 zeigt die Rückstreuparameter u_{max} und $\beta \pm F_\beta/T_{Fit}$ für die drei Ölkonzentrationen in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittefrequenz f_F . Die maximale Rückstreumplitude u_{max} steigt mit zunehmender Frequenz f_F für alle Emulsionsproben an. Mit fortschreitender Emulgierung (Öltröpfen werden verkleinert) fällt u_{max} ab, wobei sich der frequenzabhängige Verlauf ebenfalls qualitativ ändert. Parallel dazu nimmt der Abfall der Rückstreumplitude β bei konstanter Ölkonzentration ebenfalls ab. Die Änderung beider Rückstreuparameter ist einzig auf die Änderung der Tropfengröße zurückzuführen.

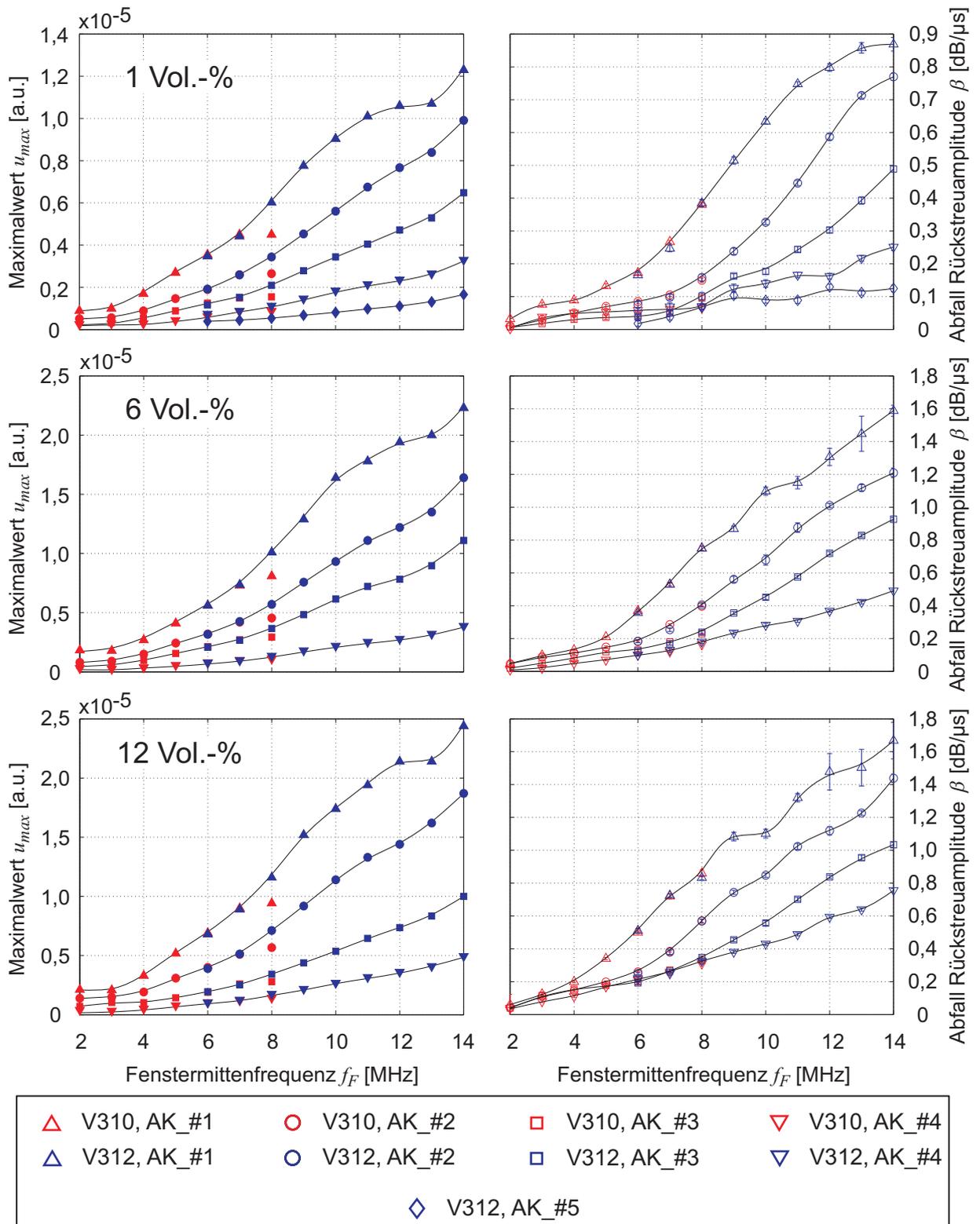


Abbildung 4.36: links: Maximalwert u_{max} und rechts: Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler $F_\beta/T_{F\dot{u}}$ als Fehlerbalken) für die Öl-in-Wasser-Emulsionen (Emulgierreihe) in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

4.4.4 Temperatureinfluss

Der Einfluss der Temperatur wird an einer Glasparkelsuspension untersucht, die 8 Vol.-% Partikel der Größenfraktion CP_20-32 μm enthält. Der untersuchte Temperaturbereich reicht von 5 $^{\circ}\text{C}$ bis 45 $^{\circ}\text{C}$. Die Messungen erfolgen mit dem V312-Schallwandler bei einer konstanten Rührerdrehzahl von 700 min^{-1} . Abbildung 4.37 zeigt den Maximalwert u_{max} und den Abfall β der Rückstreuamplitude in Abhängigkeit von der Frequenz f_F (links) und der Temperatur (rechts).

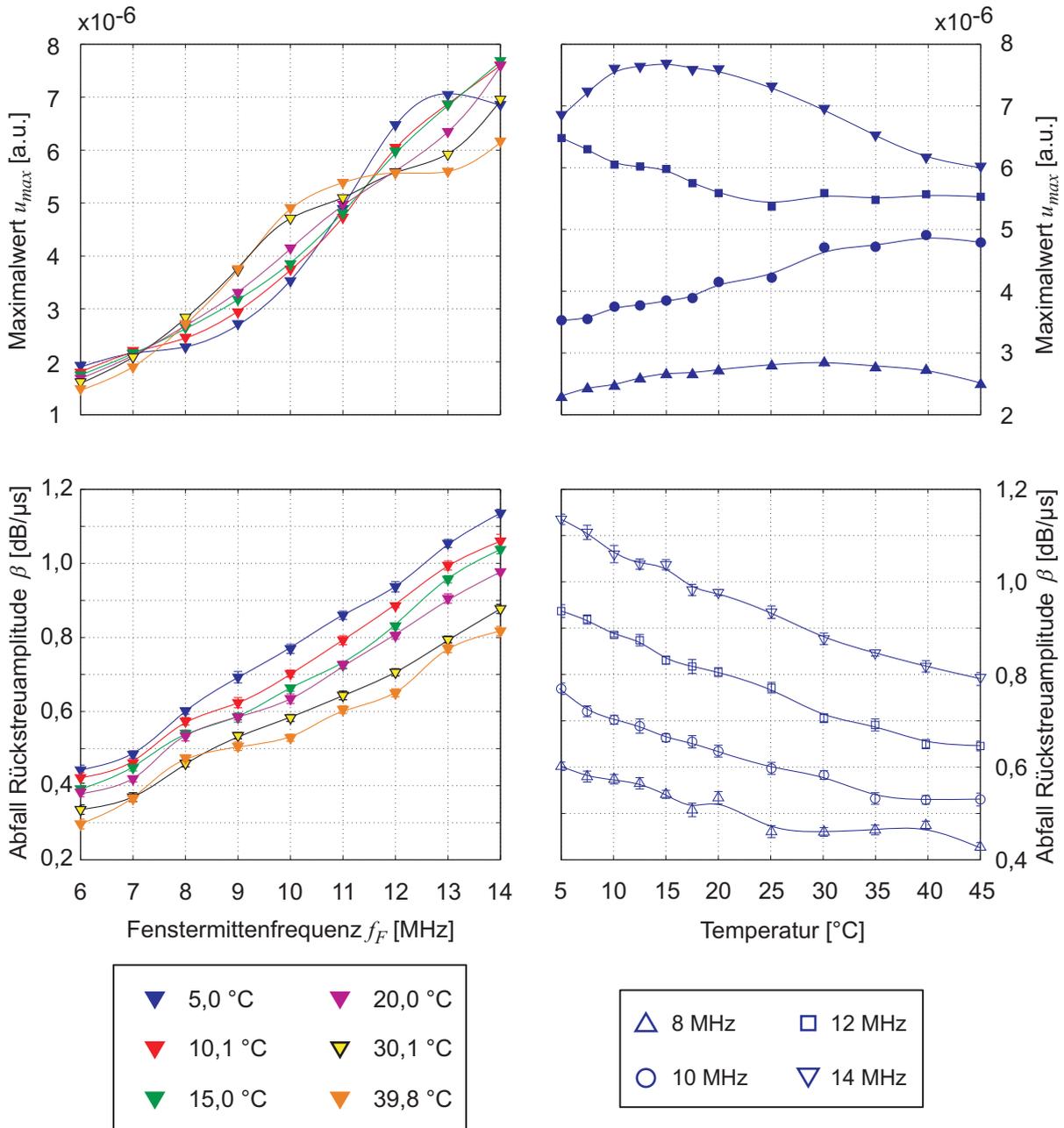


Abbildung 4.37: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler $F_{\beta}/T_{F_{it}}$ als Fehlerbalken) in Abhängigkeit von links: der Fenstermittenfrequenz f_F , rechts: der Temperatur. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Der Einfluss einer Temperaturänderung auf die maximale Rückstreuamplitude ist abhängig von der Frequenz. Dieses Ergebnis ist plausibel, da eine Änderung der Temperatur die effektiven Materialparameter (Dichte und Schallgeschwindigkeit) von disperser und kontinuierlicher Phase beeinflusst. Dementsprechend ändert sich das akustische Streuverhalten der gesamten Dispersion (s. Abs. 3.2). Diese Änderung spiegelt sich in den qualitativ unterschiedlichen Kurvenverläufen des frequenzabhängigen Maximalwerts $u_{max}(f_F)$ wider. Bei einzelnen Frequenzen ($f_F = 10$ MHz oder $f_F = 13$ MHz) ist der Einfluss einer Temperaturänderung entsprechend höher als beispielsweise bei $f_F = 11$ MHz. Demgegenüber weist der Amplitudenabfall β im untersuchten Temperaturbereich eine vergleichsweise eindeutige Abhängigkeit gegenüber der Temperatur auf. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner ist β . Dieser Zusammenhang gilt (im untersuchten Frequenzbereich) unabhängig von der Frequenz und wird durch eine Änderung der Schallgeschwindigkeit c_{disp} hervorgerufen. Die Schallgeschwindigkeit der Dispersion c_{disp} ist bei einer Feststoffkonzentration von 8 Vol.-% nahezu identisch mit der der kontinuierlichen Phase (Wasser). Die Schallgeschwindigkeit in Wasser nimmt im untersuchten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu [14]. Durch die ansteigende Schallgeschwindigkeit reduziert sich der zeitabhängige Amplitudenabfall β , da die Laufzeit t umgekehrt proportional zur Schallgeschwindigkeit c ist.

4.4.5 Einfluss des Strömungsverhaltens

Die Untersuchungen zum Einfluss der Rührerdrehzahl erfolgen an der gleichen Glaspartikelsuspension (8 Vol.-% Glaspartikel CP_20-32 μm in Wasser). Die Drehzahl wird im Bereich zwischen 200 min^{-1} und 1000 min^{-1} variiert. Die Messungen erfolgen mit dem V312-Schallwandler bei einer konstanten Temperatur von $20,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Abbildung 4.38 zeigt den Maximalwert u_{max} und den Abfall der Rückstreuamplitude β in Abhängigkeit von der Frequenz f_F (links) und der Rührerdrehzahl (rechts). Für Rührerdrehzahlen kleiner 400 min^{-1} sind deutliche Abweichungen sowohl beim Maximalwert u_{max} als auch beim Abfall der Rückstreuamplitude β festzustellen. Diese resultieren aus einem unvollständigen Mischungszustand der Suspension. Vor allem die groben Partikel sinken aufgrund ihrer vergleichsweise großen Masse innerhalb des Probengefäßes nach unten, weil die Sedimentationskräfte (masseproportional) die Auftriebskräfte, die durch die Strömung erzeugt werden, übersteigen. Diese Entmischung kann mit bloßem Auge beobachtet werden. Der Maximalwert u_{max} sinkt ab, weil die großen Partikel, die das Streuverhalten dominieren, nicht länger im Messvolumen verweilen. Parallel dazu reduziert sich der Abfall der Rückstreuamplitude β , weil die effektive Partikelkonzentration innerhalb des Messvolumens sinkt. Dadurch reduziert sich die Schalldämpfung und damit einhergehend der Amplitudenabfall. Für Drehzahlen im Bereich 600 min^{-1} bis 1000 min^{-1} sind keine relevanten Änderungen von β festzustellen. Demgegenüber steigt u_{max} in diesem Bereich mit zunehmender Drehzahl an, wobei die Änderung weniger als 5 % beträgt. Für Drehzahlen größer 1000 min^{-1} liegen keine Messwerte vor, da es bei den entsprechenden Strömungszuständen zu einer Trombenbildung kommt. Luft wird in die Suspension eingebracht und die entstehenden Luftblasen stören die Ultraschallmessung an der Suspension. Aus diesem Grund können keine belastbaren

Aussagen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Maximalwert u_{max} für Drehzahlen größer 1000 min^{-1} abgeleitet werden. Da für Drehzahlen größer 600 min^{-1} die Änderung im Bereich $< 5\%$ liegt, ist die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von u_{max} als mögliche Ursache für die Schwankungen zu nennen.

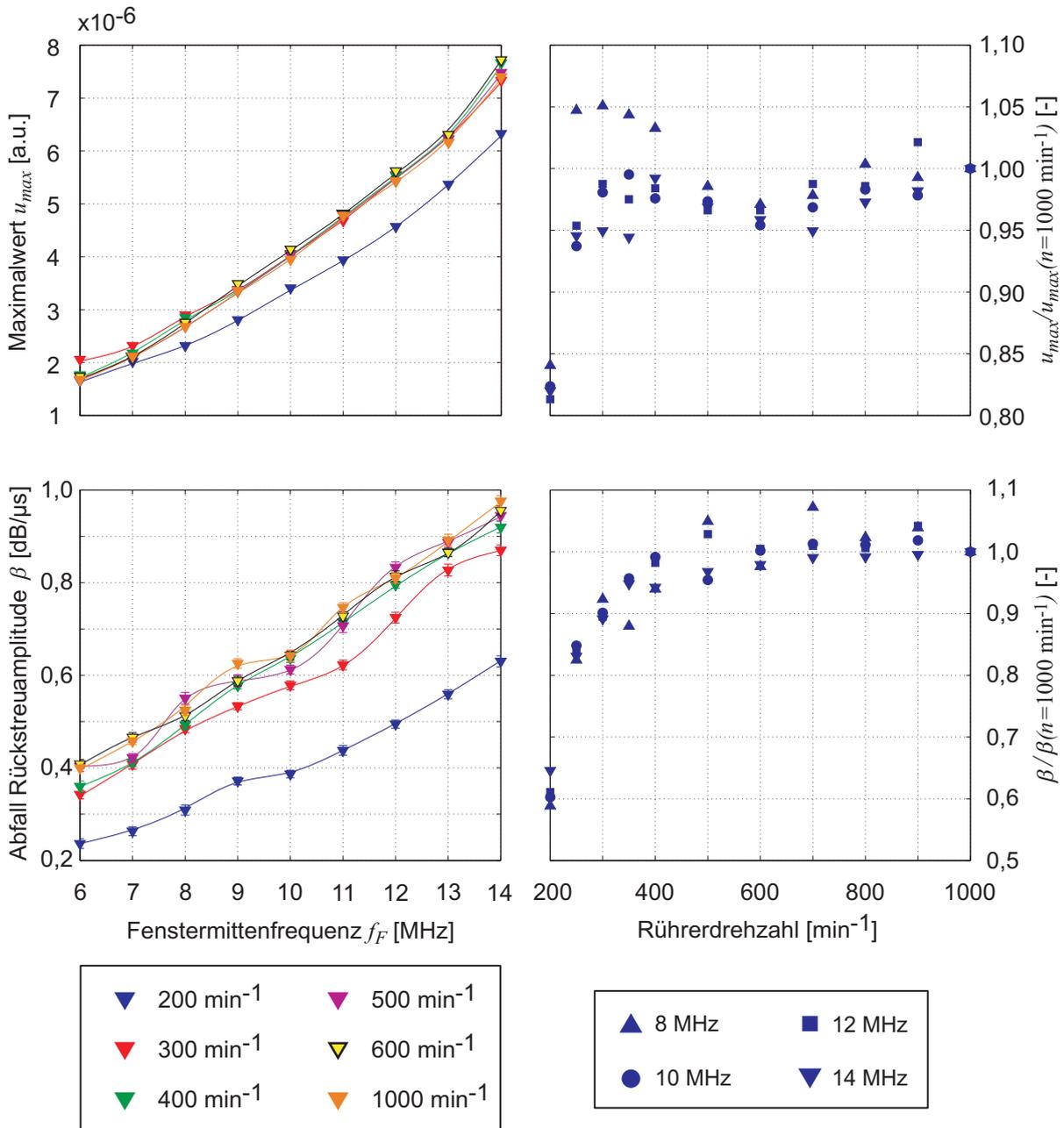


Abbildung 4.38: links: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreumplitude β (mit Anpassungsfehler F_β / T_{Fit} als Fehlerbalken) in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F , rechts: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreumplitude β (jeweils skaliert auf den Wert bei 1000 min^{-1}) in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Solange die Geschwindigkeit der Partikel v_p deutlich kleiner als die Schallgeschwindigkeit c_{disp} ist, so dass der Einfluss des Doppler-Effekts vernachlässigt werden kann, weist das Messverfahren keine Einschränkung hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit auf. Es muss lediglich sichergestellt sein, dass innerhalb des Zeitfensters $N \cdot t_r$ eine repräsentative Untermenge des gesamten Partikelsystems das Messvolumen passiert hat.

4.5 Vergleich mit Simulationsergebnissen

Für den Amplitudenabfall β des Rückstreusignals kann die parallel gemessene Schalldämpfung α herangezogen werden, um die Ergebnisse der Rückstremessung auf Plausibilität zu überprüfen und entsprechend zu bewerten. Im Gegensatz dazu steht für den Maximalwert u_{max} keine vergleichbare Messgröße zur Verfügung. Aus diesem Grund werden die Modellvorhersagen für den Rückstreukoeffizienten genutzt, um die Messergebnisse der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} zu bewerten. Der Rückstreukoeffizient ist proportional zum Quadrat der Schalldruckamplitude (s. Glg. 3.17). Dementsprechend wird für den Vergleich das Quadrat der maximalen Rückstreuamplitude $u_{max}^2(f)$ herangezogen und dem Rückstreukoeffizienten $\eta(f)$ nach Gleichung 2.37 gegenübergestellt. Auf diese Weise ist ein qualitativer Vergleich zwischen beiden Kenngrößen möglich, wobei zunächst ein linearer Einfluss der Konzentration unterstellt wird. Um dieser Forderung zu entsprechen, wird die Auswertung bei einer Konzentration der dispersen Phase von 2 Vol.-% (1 Vol.-% im Fall der Emulsion) durchgeführt. Zur Berechnung des Rückstreukoeffizienten werden die gemessenen Partikelgrößenverteilungen (s. Abs. 4.3) herangezogen (s. Anhang A.5). Zusätzlich werden die jeweiligen Verteilungsfunktionen $Q_3(x)$ interpoliert, so dass die Klassenbreite $\Delta x = 0,1 \mu\text{m}$ beträgt. Auf diese Weise existieren mehr Stützstellen zur Darstellung der Funktion $Q_3(x)$ und somit auch zur Berechnung des Rückstreukoeffizienten (Summenterm in Glg. 2.37). Die Frequenzauflösung der Rechnung beträgt $\Delta f = 10 \text{ kHz}$. Um den Einfluss der Fensterfunktion, die im Rahmen der Signalauswertung angewendet wird (s. Abs. 4.2), bei der Berechnung des Rückstreukoeffizienten zu berücksichtigen, wird diese ebenfalls auf den frequenzabhängigen Verlauf des Rückstreukoeffizienten angewendet.

Abbildung 4.39 zeigt den Rückstreukoeffizienten und den quadrierten Maximalwert der Rückstreuamplitude für die Glaspartikelsuspensionen. Für alle fünf Größenfraktionen zeigen beide Größen eine Zunahme in Abhängigkeit von der Frequenz. Die qualitativen Kurvenverläufe $\eta(f)$ und $u_{max}^2(f)$ zeigen für die einzelnen Partikelgrößen eine gute Übereinstimmung. Die Berechnung des Rückstreukoeffizienten mit der interpolierten Verteilungsfunktion liefert kleinere Werte im Vergleich zur gemessenen Größenverteilung. Die Anzahl und Breite der Partikelgrößenklassen, die zur Abbildung der Partikelgrößenverteilung verwendet werden, haben somit einen erheblichen Einfluss auf die Qualität des berechneten Rückstreukoeffizienten. Je kleiner die Klassenbreite ist, desto genauer kann der Rückstreukoeffizient eines polydispersen Partikelsystems bestimmt werden.

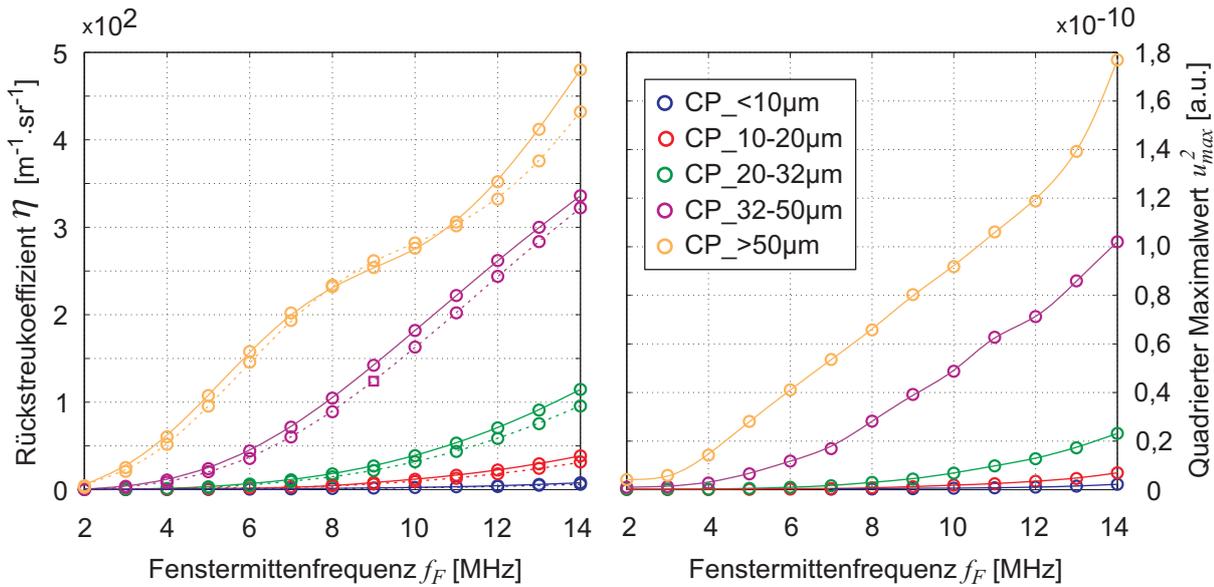


Abbildung 4.39: Vergleich zwischen Rückstreukoeffizient und quadriertem Maximalwert für die Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von 2 Vol.-% links: Rückstreukoeffizient η berechnet nach Gleichung 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadriertem Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Auffällig ist zudem der Unterschied im Wertebereich zwischen η und u_{max}^2 . Hierzu ist anzumerken, dass der Rückstreukoeffizient in der Einheit $[m^{-1} \cdot sr^{-1}]$ für ein Volumen von einem Kubikmeter gilt. Das Messvolumen ist hingegen sehr viel kleiner (im Bereich $10^{-12} m^3$). Eine genaue Bestimmung ist schwierig und wird im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

Abbildung 4.40 zeigt den Rückstreukoeffizienten und den quadrierten Maximalwert für die drei Kunststoffpartikelsuspensionen. Für alle drei Kunststoffarten zeigen beide Größen eine Zunahme in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Messergebnisse weisen im Bereich $f \leq 9$ MHz einen nahezu identischen Verlauf der zurückgestreuten Schallintensität gegenüber der Frequenz auf. Bei höheren Frequenzen ist ein ähnlicher Verlauf bei allen drei Kunststoffarten zu beobachten, wobei die PVC-Partikel mehr Intensität zurückstreuen als die PA6-Partikel und diese wiederum mehr als die PA12-Partikel. Der berechnete Rückstreukoeffizient zeigt hingegen größere Differenzen zwischen den einzelnen Kunststoffarten. Auffällig ist zudem, dass für die PA12-Partikel die Berechnung auf der Basis der gemessenen Partikelgrößenverteilung deutlich von jener abweicht, die auf der Grundlage der interpolierten Partikelgrößenverteilung durchgeführt wird. Grund dafür sind numerische Instabilitäten, die durch den geringen akustischen Kontrast hervorgerufen werden. In diesem Fall zeigt der Frequenzverlauf des Rückstreukoeffizienten, der mit der gemessenen Verteilung berechnet wird, eine bessere qualitative Übereinstimmung mit dem Messergebnis. Diese Vermutung wird durch den Vergleich mit dem Ergebnis für die PVC-Partikel verstärkt. Im Gegensatz dazu ist der Rückstreukoeffizient für die PA6-Partikel deutlich zu groß berechnet.

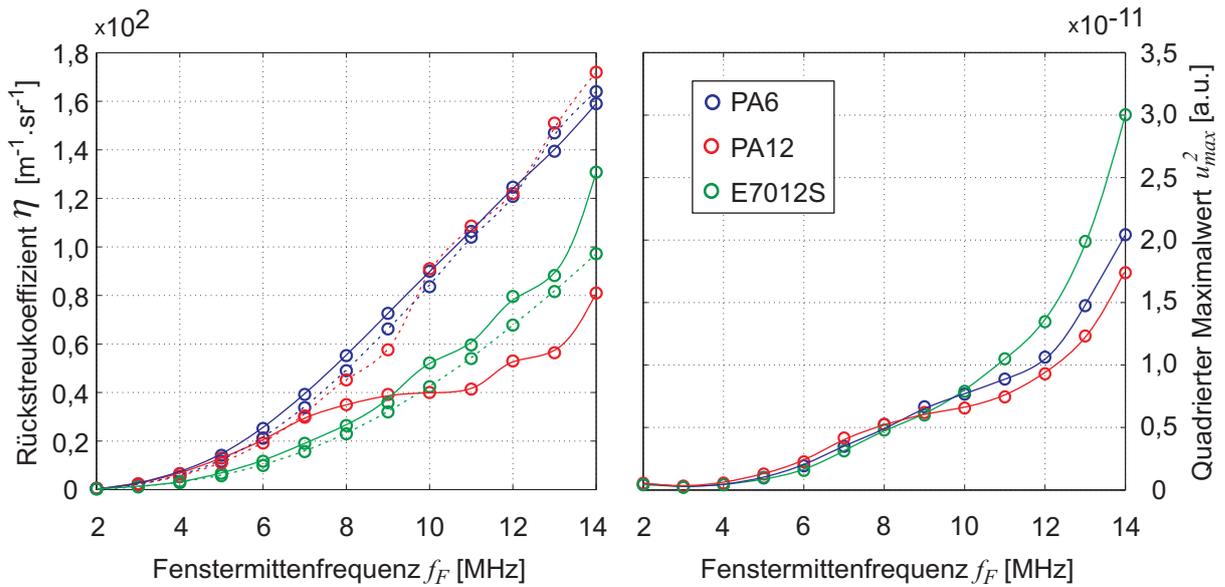


Abbildung 4.40: Vergleich zwischen Rückstreukoeffizient und quadriertem Maximalwert für die Kunststoffpartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von 2 Vol.-% links: Rückstreukoeffizient η berechnet nach Glg. 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadriertem Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Da der Unterschied zwischen gemessener und interpolierter Partikelgrößenverteilung gering ist, sind die Materialparameter, die zur Berechnung des Rückstreukoeffizienten herangezogen werden, in Frage zu stellen. Für beide Polyamidarten werden die Schallgeschwindigkeiten unter Verwendung der Poissonzahl aus dem E-Modul berechnet (s. Anhang A.1). Diese Bestimmung ist fehleranfällig und liefert im Fall der PA6-Partikel Materialwerte, die den verwendeten Kunststoff nicht entsprechend charakterisieren. Zudem führen kleine Schwankungen der Materialparameter, vor allem bei einem geringen akustischen Kontrast der Dispersion, zu teils starken Änderungen im berechneten Rückstreukoeffizienten (s. Abs. 3.2). Eine weitere Ursache für die deutlichen Unterschiede zwischen dem berechneten Rückstreukoeffizienten und dem Messergebnis stellt die Morphologie der Kunststoffpartikel dar. Die Partikel sind zum einen nicht kugelförmig und weisen zum anderen eine poröse Struktur auf. Beides hat Einfluss auf das akustische Streuverhalten und wird innerhalb des Modells nicht erfasst.

Abbildung 4.41 zeigt den Rückstreukoeffizienten und den quadrierten Maximalwert für die fünf Emulgierzustände der Öl-in-Wasser-Emulsion (Emulgierreihe). Für alle fünf Größenverteilungen zeigen beide Größen eine Zunahme in Abhängigkeit von der Frequenz. Die qualitativen Kurvenverläufe $\eta(f)$ und $u_{max}^2(f)$ zeigen für die einzelnen Partikelgrößen eine gute Übereinstimmung. Lediglich für die größte Fraktion ist ein relevanter Unterschied in der frequenzabhängigen Darstellung beider Kenngrößen festzustellen. Der Rückstreukoeffizient wird bei Verwendung der interpolierten Tropfengrößenverteilung kleiner berechnet als im Vergleich zur Verwendung der gemessenen Größenverteilung.

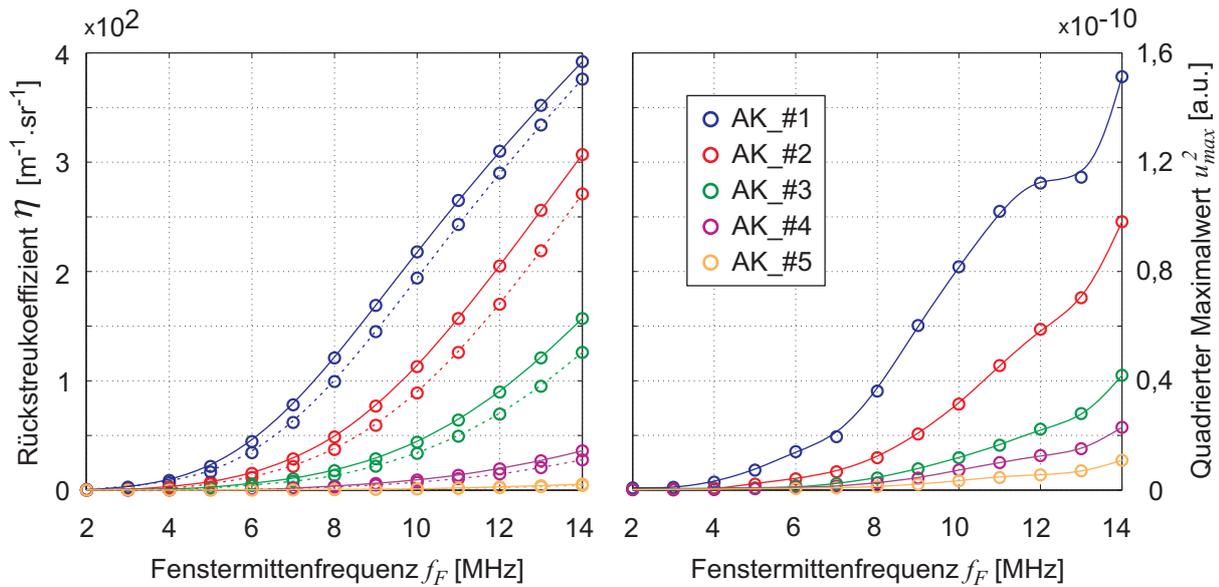


Abbildung 4.41: Vergleich zwischen Rückstreukoeffizient und quadriertem Maximalwert für unterschiedliche Emulgierzustände der Öl-in-Wasser-Emulsion in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Ölkonzentration von 1 Vol.-% links: Rückstreukoeffizient η berechnet nach Glg. 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadrierter Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Rückstreukoeffizient und die quadrierte Maximalamplitude im untersuchten Frequenzbereich für die Glaspartikelsuspensionen und die Öl-in-Wasser-Emulsionen eine gute qualitative Übereinstimmung für den Fall zeigen, dass die Partikelkonzentration hinreichend gering ist, so dass Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann. Demgegenüber sind für die Kunststoffpartikelsuspensionen deutliche Unterschiede zwischen $\eta(f)$ und $u_{max}^2(f)$ zu erkennen. In diesem Fall führt der geringe akustische Kontrast in Verbindung mit dem ungenauen Kenntnis der relevanten Materialparameter zu einer fehlerhaften Bestimmung des Rückstreukoeffizienten. Die theoretische Bestimmung des akustischen Streuverhaltens ist demnach an eine möglichst genaue Kenntnis der Materialparameter (Dichte, Schallgeschwindigkeit) gebunden. Vor allem bei Feststoffpartikeln sind diese Materialparameter nicht immer bekannt und/oder können experimentell nur schwer ermittelt werden. Für die meisten Flüssigkeiten sind die Dichte und die Schallgeschwindigkeit hingegen bekannt oder können vergleichsweise einfach bestimmt werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreukoeffizienten wird über den Strukturfaktor S abgebildet (s. Glg. 3.10). Für den Vergleich mit den Messergebnissen wird daher eine Anpassung des Strukturfaktors $S_m(c_V)$ (s. Glg. 3.11) an die Kurvenverläufe $u_{max}^2(c_V)$ durchgeführt. Dabei liegt der Fokus auf dem qualitativen Verlauf gegenüber der Konzentration. Aus diesem Grund werden die Messdaten skaliert

$$\tilde{u}_{max}^2 = S_m(c_{V,max}) / \max(u_{max}^2) \cdot u_{max}^2 \quad (4.23)$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird anschließend der entsprechende Wert der Packungsdimension m bestimmt, für den der Strukturfaktor S_m den Kurvenverlauf $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ am besten wiedergibt. Als Fehlermaß F_m der Funktionsanpassung wird der quadratische Abstand $(S_m - \tilde{u}_{max}^2)^2$ angegeben.

Abbildung 4.42 zeigt die Packungsdimension m , die für den Strukturfaktor S_m durch Anpassung an den konzentrationsabhängigen Verlauf u_{max}^2 der Glaspartikelsuspensionen (s. Abb. 4.20) bestimmt werden kann. Die Packungsdimension m nimmt mit zunehmender Partikelgröße ab. Die drei feinen Fraktionen weisen einen Wert im Bereich $m \approx 3$ auf, wohingegen die Anpassung für die beiden groben Fraktionen einen Wert im Bereich $m \approx 2$ ergibt. Bei den beiden groben Partikelgrößenfraktionen ist zudem eine tendenzielle Abnahme in Relation zur Frequenz zu beobachten. Da die beiden groben Fraktionen durch eine vergleichsweise breite Partikelgrößenverteilung charakterisiert sind, kann vermutet werden, dass sowohl die Verteilungsbreite als auch die Partikelgröße einen Einfluss auf die Packungsdimension haben. Im Fall der CP_10-20 μ m-Fraktion zeigen sich für 4 MHz und 6 MHz starke Abweichungen sowie ein großer Anpassungsfehler F_m . Dieser Umstand ist auf den geringen Signal-Rausch-Abstand zurückzuführen. Der Fehler F_m ist für niedrigere Frequenzen generell größer, was im Fall der größten Fraktion darauf zurückgeführt werden kann, dass für $m < 2$ das Maximum von S_m bei Konzentrationen $c_V > 20$ Vol.-% auftritt. Das Maximum von $u_{max}^2(c_V)$ ist zudem weniger deutlich ausgeprägt, so dass die Anpassung des Strukturfaktors fehleranfälliger ist.

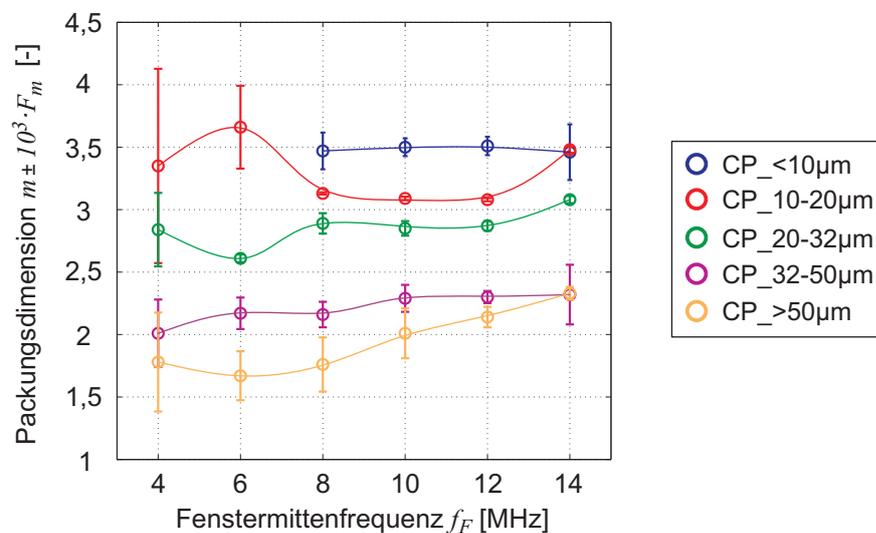


Abbildung 4.42: Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Glaspartikelsuspensionen (s. Tab. A.3). Der Fehler F_m ist mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Generell kann der Fehler F_m zum einen auf die Streuung der Messpunkte gegenüber dem Kurvenverlauf des Strukturfaktors $S_m(c_V)$ zurückgeführt werden. Zum anderen wächst F_m ebenfalls an, wenn der qualitative Verlauf des Strukturfaktors den konzentrationsabhängigen Verlauf der Messergebnisse nicht adäquat abbildet.

Im Fall der Glaspartikelsuspensionen kann jedoch festgestellt werden, dass der Strukturfaktor den konzentrationsabhängigen Verlauf von u_{max}^2 prinzipiell gut abbildet (s. Abb. 4.43).

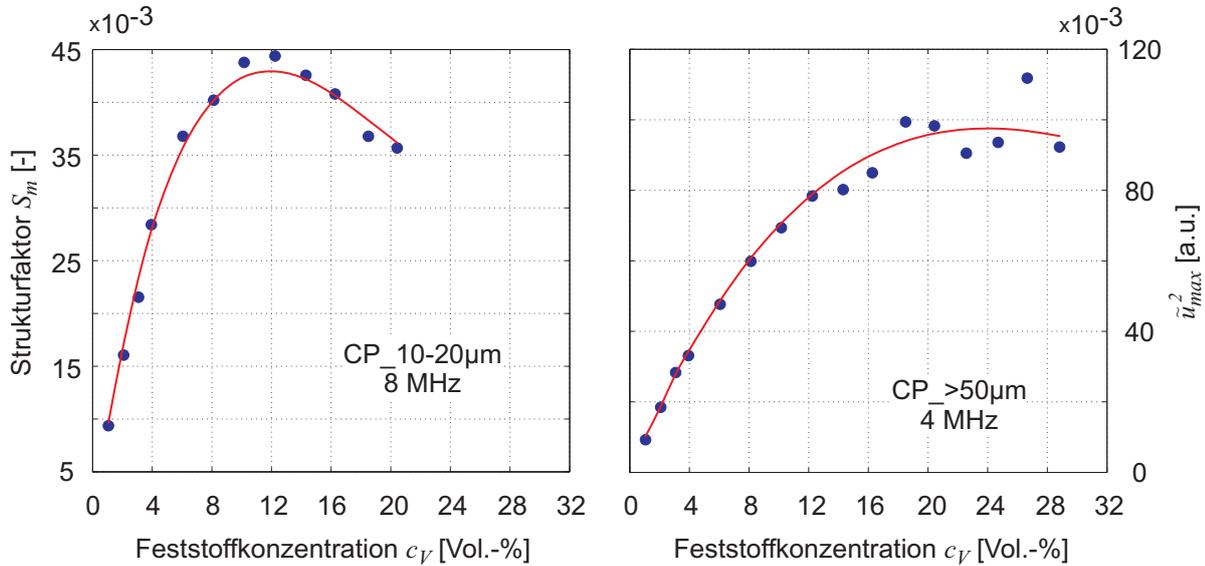


Abbildung 4.43: Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Frequenzen und Partikelgrößenfraktionen der Glaspartikelsuspensionen. Die übrigen Werte sind in Tabelle A.3 hinterlegt.

Abbildung 4.44 zeigt die Packungsdimension m , die für den Strukturfaktor S_m durch Anpassung an den konzentrationsabhängigen Verlauf u_{max}^2 der Kunststoffpartikelsuspensionen (s. Abb. 4.27) bestimmt werden kann. Die Werte im Bereich $2,5 < m \leq 3,5$ weisen keine tendenzielle Abhängigkeit gegenüber der Partikelgröße oder der Frequenz auf.

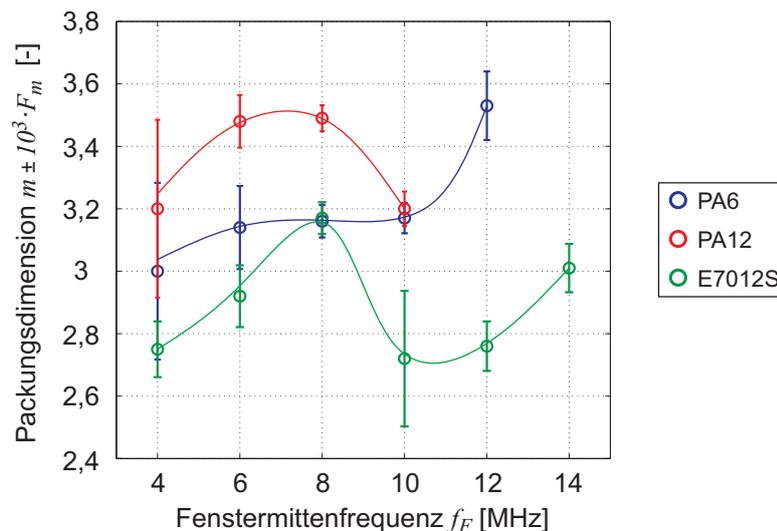


Abbildung 4.44: Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Kunststoffpartikelsuspensionen (s. Tab. A.4). Der Fehler F_m wird mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

Vor allem im Fall der PA12- und der PVC-Partikel sind starke Schwankungen festzustellen, da der Strukturfaktor die Messergebnisse nicht adäquat abbildet (s. Abb. 4.45). Eine mögliche Ursache könnte die unregelmäßige Partikelform sein, die vor allem bei den PA12- und PVC-Partikeln zu beobachten ist.

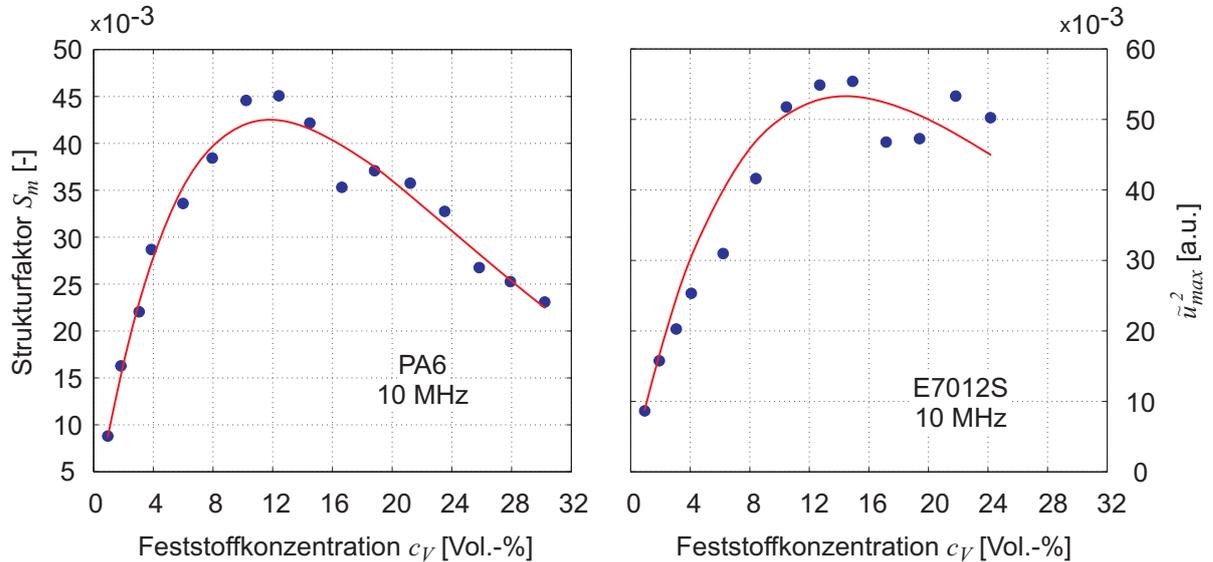


Abbildung 4.45: Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Kunststoffpartikelsuspensionen bei einer Frequenz $f_F = 10$ MHz. Die übrigen Werte sind in Tabelle A.4 hinterlegt.

Abbildung 4.46 zeigt die Packungsdimension m , die für den Strukturfaktor S_m durch Anpassung an den konzentrationsabhängigen Verlauf von u_{max}^2 der Silikonölemulsionen (s. Abb. 4.34) bestimmt werden kann.

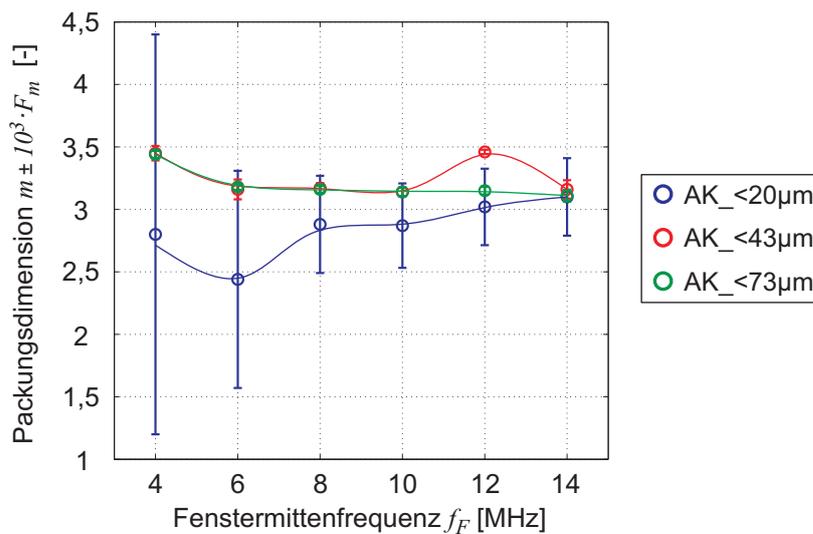


Abbildung 4.46: Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe, s. Tab. A.5). Der Fehler F_m wird mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.

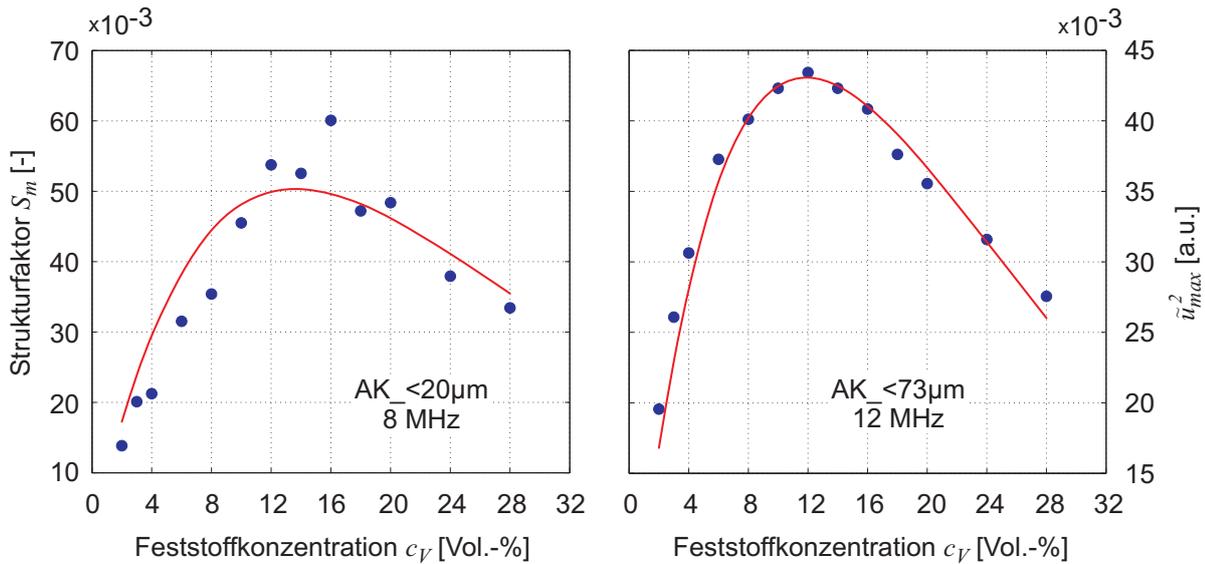


Abbildung 4.47: Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Frequenzen und Größenfraktionen der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe). Die übrigen Werte sind in Tabelle A.5 hinterlegt.

Die Werte liegen im Bereich $m \approx 3$, wobei für die beiden groben Verteilungen ein nahezu konstanter Wert $m = 3,2$ abgelesen werden kann. Im Fall der feinen Emulsion weisen starke Schwankungen in Verbindung mit einem großen Fehler darauf hin, dass die Anpassung stark fehlerbehaftet ist (s. Abb. 4.47). Da die Öltröpfen innerhalb der Emulsion als ideal kugelförmige Partikel betrachtet werden können und die Ergebnisse der beiden groben Größenfraktionen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Strukturfaktors erkennen lassen, sind die Messergebnisse der kleinsten Größenfraktion unter Vorbehalt zu betrachten.

Die zuvor dokumentierten Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Partikelgröße (mit dem Rückstreukoeffizienten nach Glg. 2.37) und der Partikelkonzentration (mit dem Strukturfaktor nach Gln. 3.11 und 3.8) auf das Rückstreuverhalten konzentrierter Dispersionen qualitativ gut abgebildet werden kann. Dies gilt vorbehaltlich einer hinreichend genauen Kenntnis der relevanten Materialparameter beider Phasen. Der quantitative Vergleich zwischen der maximalen Rückstreuamplitude und dem Rückstreukoeffizienten steht bislang aus. In Abbildung 4.48 ist die (quadrierte) maximale Rückstreuamplitude u_{max}^2 für die Glaspartikelsuspensionen und die Silikonölemulsionen über dem Rückstreukoeffizienten η aufgetragen. Der Rückstreukoeffizient wird nach Gleichung 3.10 berechnet. Die entsprechenden Werte für die Kunststoffpartikelsuspensionen sind nicht aufgetragen, da die Materialparameter der Kunststoffe nicht hinreichend genau bekannt sind und die Berechnung des Rückstreukoeffizienten entsprechend unsichere Ergebnisse liefert (s. Abs. 3.2.2). Die Datenpunkte der Glaspartikelsuspensionen liegen mit Ausnahme der $CP_{>50\mu m}$ -Fraktion in guter Näherung entlang einer Geraden (s. Abb. 4.48, rote Gerade). Werden die entsprechenden Ergebnisse der Silikonölemulsionen (Ergebnisse der Verdünnungsreihen) in die Darstellung einbezogen, so

erhöht sich der Anstieg der Geraden, entlang derer die Messpunkte liegen (s. Abb. 4.48, blaue Gerade). Die Datenpunkte der CP_>50 μm -Glaspartikel und der Silikonöltropfen werden durch diesen zweiten Geradenverlauf deutlich besser angenähert. Ausgehend von der Tatsache, dass die Silikonöltropfen nahezu kugelförmig sind, liefert die Berechnung des Rückstreukoeffizienten in diesem Fall realistischere Ergebnisse, verglichen mit jenen der Glaspartikel. Abgesehen von den größten Glaspartikeln (CP_> 50 μm) weichen die Feststoffpartikel teils deutlich von der Kugelform ab. Im Ergebnis wird der Rückstreukoeffizient im Vergleich zum gemessenen Rückstreuverhalten zu groß bestimmt, da der tatsächlich wirksame Streuquerschnitt kleiner als der des entsprechenden Kugeläquivalents ist. Der quantitative Unterschied zwischen η und u_{max}^2 resultiert aus der Differenz zwischen dem Messvolumen und dem Volumen, das der Berechnung des Rückstreukoeffizienten zugrunde liegt.

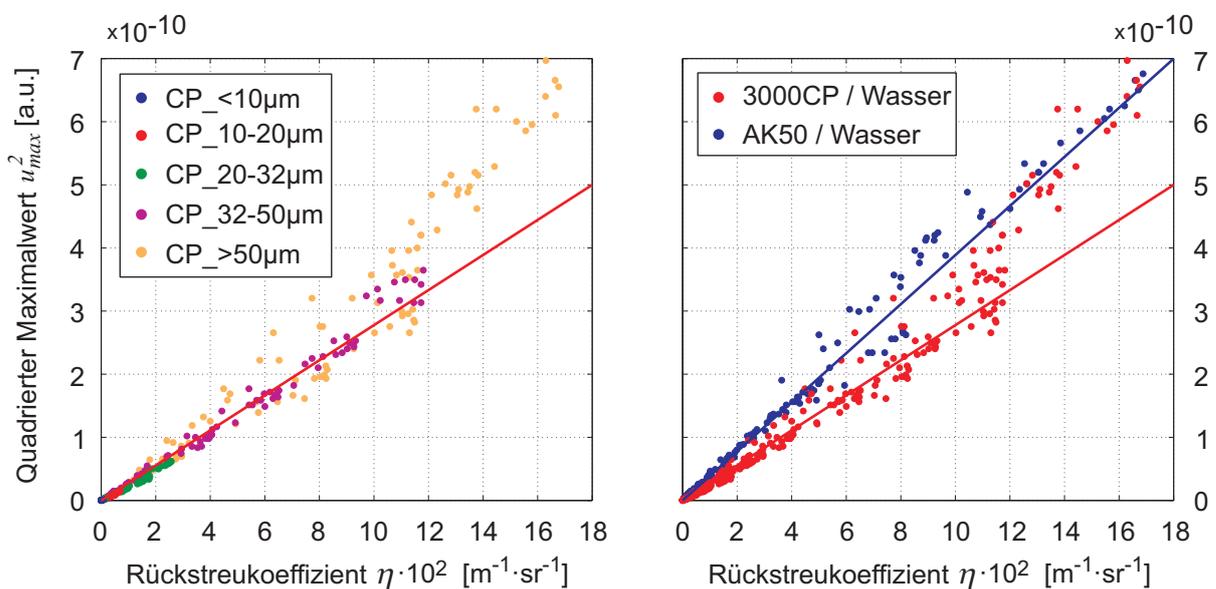


Abbildung 4.48: Vergleich zwischen dem quadrierten Maximalwert u_{max}^2 und dem Rückstreukoeffizienten η nach Glg. 3.10 für links: die einzelnen Größenfraktionen der Glaspartikelsuspensionen und rechts: die Glaspartikelsuspensionen (3000CP/Wasser) und die Silikonölemulsionen (Silikonöl/Wasser). Zur Berechnung von η werden die Werte der Packungsdimension m verwendet, die aus der Anpassung des Strukturfaktors S an die Kurvenverläufe $u_{max}^2(c_V)$ resultieren. Die eingezeichneten Geraden dienen lediglich der optischen Orientierung.

Neben dem direkten Vergleich liefert Abbildung 4.48 zudem eine Möglichkeit, die experimentell bestimmten Werte der maximalen Rückstreuamplitude auf den berechneten Rückstreukoeffizienten zu kalibrieren. In der Folge ist eine modellgestützte Auswertung der Messergebnisse möglich. Die Kalibrierung erfasst neben der qualitativen Differenz zwischen Rückstreukoeffizient und maximaler Rückstreuamplitude zudem das Übertragungsverhalten des gesamten Messsystems. Dementsprechend ist der in Abbildung 4.48 dargestellte Zusammenhang lediglich für den verwendeten Messaufbau und die gewählten Parameter der Signalerfassung (s. Tab. 4.1) gültig.

4.6 Grenzen der Messmethode

Das Messverfahren basiert auf der Schallstreuung an den Partikeln innerhalb der Dispersion. Ist die Streuwirkung der Partikel derart gering, dass die maximale Rückstreuamplitude u_{max} einen kritischen Wert des Signal-Rausch-Abstands unterschreitet, so liefert die Signalauswertung keine sinnvollen Ergebnisse mehr. Anhand der Messergebnisse lässt sich für den bestehenden Messaufbau ein minimaler Wert der maximalen Rückstreuamplitude $u'_{max} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ a.u. abschätzen. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass das Verhältnis σ_{max}/u_{max} für $u_{max} < u'_{max}$ deutlich außerhalb des normalen Bereichs ($0,74 < \sigma_{max}/u_{max} \leq 0,78$) liegt. Entsprechend der Kalibrierung (s. Abb. 4.48) liegt der minimal detektierbare Rückstreuoeffizient bei $\eta' = 0,64 \text{ m}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$. Dieser Grenzwert wird maßgeblich durch die eingebrachte Schallintensität bestimmt. Kann diese durch geeignete Maßnahmen erhöht werden, so sind auch kleinere Werte der Rückstreuamplitude sowie des Rückstreuoeffizienten detektierbar. In Abhängigkeit vom akustischen Kontrast zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und von der Partikelkonzentration wird u'_{max} bei unterschiedlichen Partikelgrößen erreicht. Generell gilt, dass die minimal detektierbare Partikelgröße umgekehrt proportional zum akustischen Kontrast Z_d/Z_k ist, wenn $Z_d/Z_k > 1$ gilt. Ist der akustische Kontrast hingegen kleiner Eins, so ist die minimal detektierbare Partikelgröße proportional zum Verhältnis Z_d/Z_k . Weder die Messergebnisse noch die Modellvorhersagen lassen eine obere Grenze für u_{max} erwarten.

Neben dem Maximalwert u_{max} bestimmt die Schalldämpfung die effektive Eindringtiefe der Schallwellen und somit auch das Zeitfenster T_{Fi} , in dem die Geradenanpassung zur Bestimmung des Amplitudenabfalls β durchgeführt werden kann. Der maximale Amplitudenabfall, der mit diesem Messverfahren detektiert werden kann, ist somit sowohl abhängig vom Streuvermögen der Partikel als auch von der Dämpfungswirkung der gesamten Dispersion. Am Beispiel der Kunststoffpartikelsuspensionen zeigt sich, dass im Fall der Polyamidpartikel ein Amplitudenabfall $\beta < 2,5 \text{ dB}/\mu\text{s}$ sicher zu detektieren ist, wohingegen bei einer größeren Schalldämpfung weder der Amplitudenabfall noch der Maximalwert der Rückstreuamplitude adäquat bestimmt werden kann. Für Partikel, deren akustischer Kontrast deutlich größer ist, wird ein derartiges Verhalten nicht beobachtet.

4.7 Zusammenfassung

Mit dem entwickelten Messaufbau nach Abbildung 4.1 können Ultraschallechosignale aus Dispersionen erfasst werden. Die vom Schallwandler emittierten Schallwellen werden aufgrund der Schallstreuung an den Partikeln teilweise zurückgeworfen und können nachfolgend mit demselben Schallwandler als Echosignal detektiert werden. Der Schallwandler wird im Impuls-Echo-Verfahren mit einer Kurzzeitimpulsanregung betrieben. Durch das Erfassen und Auswerten einer hinreichend großen Anzahl ($N > 1500$) von derartigen Einzelmessungen erfolgt eine integrale Messung in dem Sinne, dass eine Zwangsbewegung der Dispersion zu einer kontinuierlichen Variation der Partikelkonstellation im Messvolumen führt. Auf diese Weise kann das akustische Streuverhalten der gesamten Dispersion repräsentativ erfasst werden.

Die statistische Auswertung liefert im Ergebnis zwei relevante Parameter, die das Rückstreuverhalten der Dispersion charakterisieren: der Maximalwert u_{max} und der zeitliche Abfall der Rückstreuamplitude β . Messungen an verschiedenen dispersen Stoffsystemen zeigen, dass das Messverfahren reproduzierbare Ergebnisse liefert. Der Frequenzbereich der Messungen erstreckt sich von 2 MHz bis 14 MHz. Die maximale Rückstreuamplitude kann mit dem vorhandenen Messverfahren für Werte $u_{max} \geq 0,5 \cdot 10^{-6}$ a.u. sicher bestimmt werden. Für die untersuchten Glaspartikel entspricht dieser Grenzwert einer minimal detektierbaren Partikelgröße $x \geq 1 \mu\text{m}$. Das näherungsweise konstante Verhältnis $0,74 < \sigma_{max}/u_{max} \leq 0,78$ wird unabhängig von der Dispersionszusammensetzung beobachtet und erscheint insoweit plausibel, als dass die Standardabweichung proportional zum Mittelwert ist. Erhebliche Abweichungen von diesem Bereich lassen sich mit einem zu geringen Signal-Rausch-Abstand erklären, der umso kleiner ausfällt, je kleiner die Rückstreuamplitude ist. Die Bestimmung des Amplitudenabfalls β liefert nur dann sinnvolle Ergebnisse, wenn die Eindringtiefe der Schallwellen innerhalb der Dispersion hinreichend groß ist. Als Orientierung kann $T_{Fit} \geq 1,5 \mu\text{s}$ gelten. Andernfalls erreichen die Schallwellen lediglich die Grenzschicht zwischen Vorlaufstreckenfenster und Dispersion, so dass kein repräsentatives Messvolumen gewährleistet ist. Für Partikel kleiner $100 \mu\text{m}$ sind Schallfrequenzen größer 1 MHz notwendig, um eine detektierbare Streuamplitude zu erhalten.

Ein Vergleich zwischen dem Amplitudenabfall β und der Schalldämpfung α bestätigt die Erwartung, wonach der Amplitudenabfall in erster Linie von der Schalldämpfung verursacht wird. Je größer die Dämpfung α ist, desto größer ist der Amplitudenabfall β . Für entsprechend geringe Frequenzen, wenn Mehrfachstreuungseffekte vernachlässigbar sind, gilt $\beta \approx \alpha_t$. Sind Mehrfachstreuungseffekte hingegen nicht weiter vernachlässigbar, so nimmt der Amplitudenabfall im Vergleich zur Schalldämpfung kleinere Werte an ($\beta < \alpha_t$). Die maximale Rückstreuamplitude u_{max} bzw. deren Quadrat u_{max}^2 liefern im Vergleich zum theoretisch bestimmten Rückstreuoeffizienten η eine gute qualitative Übereinstimmung für den Fall, dass die Materialparameter von disperser und kontinuierlicher Phase hinreichend genau bekannt sind. Dementsprechend wird der Einfluss der Partikelgröße auf u_{max} mit dem Einzelpartikelstreuomodell nach Faran adäquat abgebildet. Der Konzentrationseinfluss auf die Messergebnisse wurde zudem durch eine empirische Anpassung des Strukturfaktors erfasst. Wird die Packungsdimension m als freier Parameter betrachtet, so liefert eine Anpassung des Strukturfaktors an die Messdaten $u_{max}^2(c_V)$ Werte für die

Packungsdimension, die für nahezu kugelförmige Partikel im Bereich $m \approx 3$ liegen. Weicht die Partikelform hingegen stark von der Kugelform ab oder weisen die Partikel eine breite Größenverteilung auf, so wird $m < 3$ bestimmt. Der Vergleich zwischen dem Quadrat der maximalen Rückstreuamplitude u_{max}^2 und dem konzentrationsgewichteten Rückstreuoeffizienten η nach Gleichung 3.10 bestätigt die qualitative Übereinstimmung und kann zur Kalibrierung der Messgröße u_{max} herangezogen werden. Mit Bezug auf die Einschränkungen bei der Berechnung des Streuverhaltens ist die Kalibrierung idealerweise mit kugelförmigen Partikeln durchzuführen, deren Materialparameter genau bekannt sein müssen. Weichen die Partikel hingegen deutlich von der Kugelform ab, ist die Kalibrierung lediglich für das untersuchte Partikelsystem gültig. Der quantitative Unterschied zwischen u_{max}^2 und η resultiert hauptsächlich aus der Differenz zwischen dem Messvolumen und dem für die Berechnung gewählten Bezugsvolumen. Die Bestimmung des Messvolumens wurde im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

5 Prozessnahe Charakterisierung konzentrierter Dispersionen

Die Partikelgrößenmessung von konzentrierten Dispersionen erfordert oftmals eine vorherige Probenahme und -vorbereitung in der Form, dass die Dispersion vor der eigentlichen Messung zunächst verdünnt werden muss. Dieser Schritt ist notwendig, da vor allem optische Methoden bei hohen Partikelkonzentrationen keine oder fehlerhafte Ergebnisse liefern. Auf der anderen Seite kann eine Probenahme mit anschließender Verdünnung zu einer ungewollten Zustandsänderung der Dispersion führen, so dass z. B. die Partikelgröße innerhalb der Probe nicht mehr jener der Ausgangsdispersion entspricht. Für die Online-Partikelmessung sind daher Messmethoden zu bevorzugen, die eine Messung direkt in der Dispersion erlauben. Anhand von zwei Beispielen soll das Potenzial der Ultraschallrückstreuung als In-situ-Messmethode aufgezeigt werden.

5.1 Nassmahlung von Kalziumkarbonat

Bei der Nassmahlung werden Feststoffpartikel in eine Flüssigkeit eingearbeitet und nachfolgend durch den Eintrag mechanischer Energie zerkleinert. Anwendung findet dieses Verfahren beispielsweise bei der Herstellung von Farbpigmenten oder im Rahmen der Herstellung von keramischen Sinterwerkstoffen. Im Ergebnis muss die Partikelgrößenverteilung einer vorgegebenen Spezifikation genügen.

Am Beispiel von Kalziumkarbonatpartikeln (KSL Staubtechnik GmbH, Typ: Eskal) in Wasser wird ein derartiger Zerkleinerungsprozess nachgestellt. In einer Rührwerkskugelmühle (Retsch GmbH, Typ: S1) wird eine Suspension mit 50 Ma.-% (entspricht 26,9 Vol.-%) Feststoff gemahlen. Abbildung 5.1 (links) zeigt den Mahlfortschritt anhand der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung $Q_3(x)$. Die Ultraschallrückstreuung erfolgt bei einer konstanten Temperatur von 25 °C. Die Darstellung der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} über der Partikelgröße $x_{90,3}$ (s. Abb. 5.1, rechts) zeigt, dass der Mahlfortschritt mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung nachvollzogen werden kann. Für eine konstante Partikelvolumenkonzentration korreliert u_{max} mit der Partikelgröße und kann nach einer entsprechenden Kalibrierung als Messgröße zur Bestimmung der Partikelgröße genutzt werden.

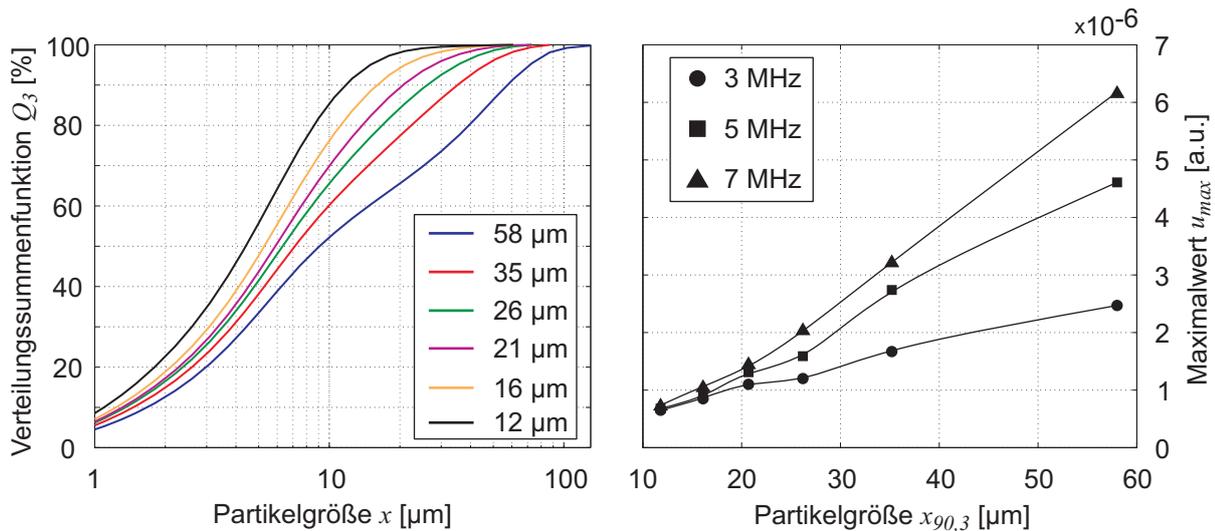


Abbildung 5.1: Monitoring der Nassmahlung von Kalziumkarbonat anhand der maximalen Rückstreumplitude u_{max} : links: Partikelgrößenverteilungen (Bezeichnung entspricht dem $x_{90,3}$ -Wert der jeweiligen Verteilung), bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos, rechts: maximale Rückstreumplitude u_{max} , aufgetragen über der Partikelgröße $x_{90,3}$. Die Linien zwischen den Messpunkten dienen lediglich der Orientierung.

Im gewählten Beispiel erfolgt die Ultraschallrückstreuung im Frequenzbereich zwischen 3 MHz und 7 MHz. Für Kalziumkarbonatpartikel mit $x_{90,3} < 10 \mu\text{m}$ ist die Streuwirkung in diesem Bereich trotz des vergleichsweise hohen akustischen Kontrasts derart gering, dass die Rückstreumplitude unterhalb der Auflösungsgrenze liegt. Um kleinere Partikel mit der Messmethode detektieren zu können, besteht zum einen die Möglichkeit, die Frequenz zu erhöhen. Bei höheren Frequenzen ist eine vergleichsweise größere Streuwirkung zu erwarten. Allerdings werden die Schallwellen gleichzeitig stärker gedämpft, so dass sich die Eindringtiefe der Schallwellen reduziert. Im Extremfall kann der Maximalwert u_{max} nicht mehr bestimmt werden. Alternativ zu einer Erhöhung der Frequenz kann die Schallintensität, die in die Dispersion emittiert wird, erhöht werden. Dadurch erhöht sich ebenfalls die detektierbare Rückstreumplitude. In diesem Fall ist darauf zu achten, dass die erhöhte Schallintensität nicht zu einer ungewollten Dispergierung führt. Die meisten Ultraschallwandler können im Megahertzbereich ohnehin nur vergleichsweise geringe Intensitäten emittieren, so dass zur Erhöhung der emittierten Leistung alternative Formen des Anregungssignals eingesetzt werden müssen [127].

5.2 Mischung zweier Partikelfractionen

Oftmals weisen Dispersionen eine Partikelgrößenverteilung auf, die durch das Vorhandensein eines Grob- und Feinanteils charakterisiert ist. Die Eigenschaften solcher multimodaler Stoffgemische werden vom Mischungsverhältnis zwischen groben und feinen Partikeln bestimmt. So ist beispielsweise das Auftreten seltener Grobpartikel in Schleifsuspensionen für das chemisch-mechanische Polieren im Rahmen der Halbleiterfertigung unerwünscht, da diese die Halblei-

termaterialien beschädigen. Ein anderes Beispiel für derartige Partikelsysteme stellen Sägesuspensionen dar. Diese enthalten scharfkantige Partikel aus einem harten Material. Während des Prozesses reichern sich feine Partikel, die vom zu trennenden Objekt abgetragen werden, in der Suspension an. Das Verhältnis zwischen Grob- und Feinanteil lässt somit Rückschlüsse auf den Prozessfortschritt und die Qualität der Sägesuspension zu.

Am Beispiel einer Glaspartikelsuspension soll daher untersucht werden, inwieweit die Ultraschallrückstreuung sensitiv gegenüber dem Mischungsverhältnis von groben und feinen Partikeln ist. Zu diesem Zweck werden feine (Potters Ballotini, Typ: 5000CP) und grobe (Potters Ballotini, Typ: 3000CP) Glaspartikel anteilig in Wasser dispergiert. Die Mischung weist eine Partikelgrößenverteilung auf, die im Größenbereich zwischen den beiden Verteilungen der einzelnen Fraktionen liegt (s. Abb. 5.2, links). Die Gesamtkonzentration der Glaspartikel innerhalb der Suspension beträgt für alle Mischungsverhältnisse konstant 4,3 Vol.-% (10 Ma.-%). Die Ultraschallrückstreuung erfolgt bei einer konstanten Temperatur von 20 °C.

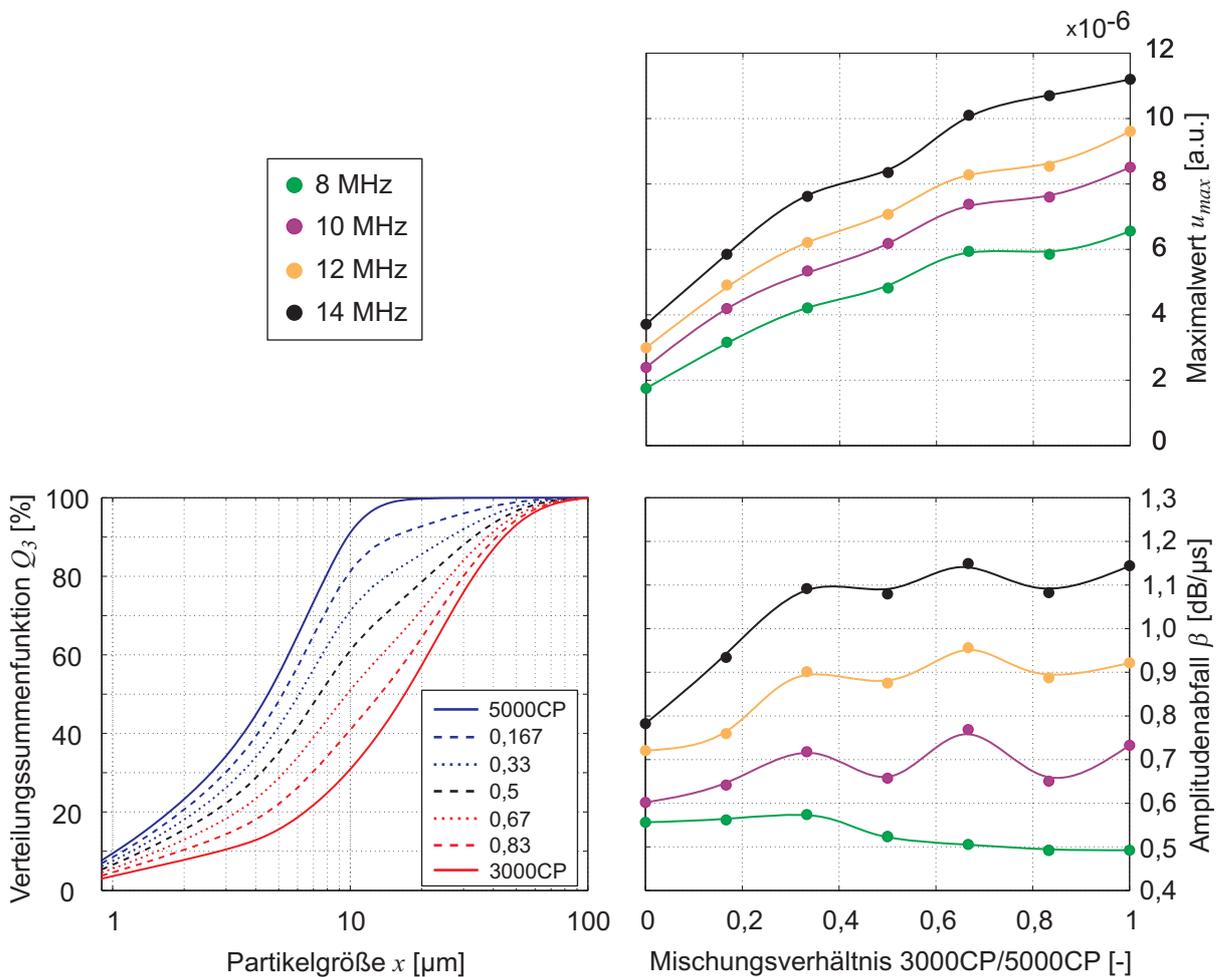


Abbildung 5.2: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β bei einer anteiligen Mischung grober (3000CP) und feiner (5000CP) Glaspartikel, Partikelgrößenverteilungen mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos bestimmt. Die Feststoffkonzentration beträgt jeweils 4,3 Vol.-%. Die Bezeichnung der Mischungsverhältnisse erfolgt entsprechend dem Mischungsverhältnis 3000CP/5000CP. Die Linien zwischen den Messpunkten dienen lediglich der Orientierung.

Abbildung 5.2 zeigt neben den Partikelgrößenverteilungen der beiden Glaspartikelfractionen und der entsprechenden Mischungen den Maximalwert u_{max} und den Abfall der Rückstreuamplitude β für verschiedene Mischungsverhältnisse von groben und feinen Partikeln. Die maximale Rückstreuamplitude u_{max} ist im untersuchten Frequenzbereich proportional zum Mischungsverhältnis sowie zur mittleren Partikelgröße. Der Signalabfall β , der für eine derart geringe Konzentration der Schalldämpfung α entspricht, weist eine geringere Sensitivität gegenüber dem Mischungsverhältnis auf. Zudem zeigt sich bei 8 MHz zunächst ein Abfall von β bei einem zunehmenden Grobanteil, wohingegen β bei $f > 10$ MHz mit zunehmendem Grobanteil ebenfalls zunimmt. Das Mischungsverhältnis von groben und feinen Partikeln wird durch den Maximalwert u_{max} deutlich besser abgebildet, da die Partikelgrößenänderung das Streuvermögen der gesamten Dispersion ändert. Aufgrund der konstanten Volumenkonzentration ist die Änderung der Rückstreuparameter einzig auf das Mischungsverhältnis und somit auf die Partikelgrößenänderung zurückzuführen, da die Materialparameter beider Glaspartikelfractionen gleich sind.

5.3 Ansatz zur Bestimmung einer mittleren Partikelgröße

Die Rückstreuamplitude ist proportional zur Partikelgröße und reagiert im Vergleich zur Schalldämpfung deutlich sensitiver auf eine Partikelgrößenänderung. Ist die Zustandsänderung der Dispersion durch eine alleinige Änderung der Partikelgröße gekennzeichnet, so liefert die Korrelation zwischen der maximalen Rückstreuamplitude u_{max} und der Partikelgröße eine einfache Möglichkeit, um Partikelgrößenänderungen direkt im Prozess verfolgen zu können. Variieren hingegen die Partikelgröße und die Partikelkonzentration, so sind Änderungen beider Rückstreuparameter (u_{max} und β) nicht derart einfach auszuwerten. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelkonzentration einen nichtlinearen Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten η und somit auf den Maximalwert u_{max} ausüben. Der Amplitudenabfall β weist ebenfalls eine Abhängigkeit gegenüber beiden Einflussgrößen auf. Während die maximale Rückstreuamplitude u_{max} neben den Materialparametern und der Frequenz maßgeblich von der Partikelgröße beeinflusst wird, zeigt der Amplitudenabfall β eine deutlich erhöhte Sensitivität gegenüber der Partikelkonzentration. Dieser Umstand kann vor allem im Hinblick auf die prozessnahe Charakterisierung von Dispersionen ausgenutzt werden. Ein mögliches Vorgehen zur Bestimmung einer mittleren Partikelgröße wird nachfolgend aufgezeigt (s. Abb. 5.3). Die maximale Rückstreuamplitude $u_{max}(f)$ respektive deren Quadrat kann für das jeweils betrachtete Stoffsystem mittels einer Kalibrierung auf den berechneten Rückstreukoeffizienten $\eta(f)$ übertragen werden (s. Abb. 4.48). Sind die Materialparameter der beteiligten Phasen bekannt, ist der frequenzabhängige Rückstreukoeffizient eine Funktion der Partikelgröße und der Partikelkonzentration. Die Voraussetzung wonach die Materialparameter bekannt sind und sich zudem nicht ändern dürfen, impliziert, dass die Temperatur konstant sein muss. Andernfalls können die Materialparameter nicht als konstant betrachtet werden. Der charakteristische Einfluss der Partikelkonzentration erlaubt zunächst die Abschätzung

einer mittleren Partikelgröße \bar{x} unter der Annahme $c_V = c_{V,max}$. In diesem Fall ist der Konzentrationseinfluss ($S(c_{V,max})$) auf den Rückstreukoeffizienten maximal. Mit Hilfe der geschätzten Partikelgröße \bar{x} kann nachfolgend eine Konzentration \bar{c}_V auf der Basis des Amplitudenabfalls β geschätzt werden. Hierfür ist eine vorherige Kalibrierung in der Form $\beta = f(c_V, x)$ notwendig. Die Konzentration \bar{c}_V erlaubt im Weiteren eine Bestimmung des quantitativen Konzentrationseinflusses auf den Rückstreukoeffizienten. Eine iterative Wiederholung dieser Vorgehensweise erhöht die Genauigkeit bei der Bestimmung der Partikelgröße \bar{x} .

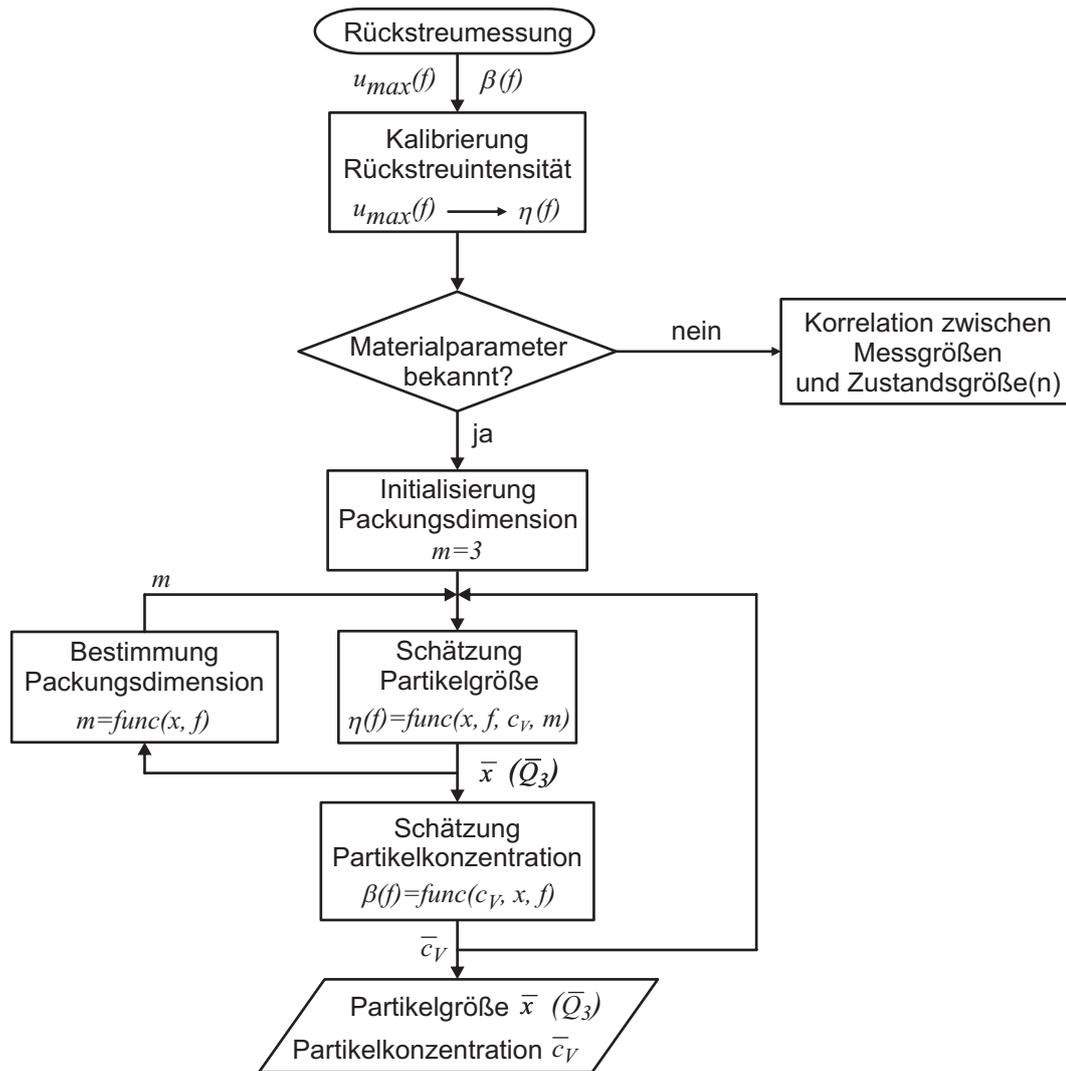


Abbildung 5.3: Ablaufschema zur Bestimmung der Partikelgröße aus den Rückstreuparametern.

Weiterhin kann die Frequenzabhängigkeit beider Rückstreuparameter in die Auswertung einbezogen werden. Die Sensitivität des frequenzabhängigen Rückstreukoeffizienten gegenüber der Partikelgröße (s. Abs. 3.2.1) ermöglicht prinzipiell eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung $\bar{Q}_3(x)$. Die Rückstreuung muss dafür in einem hinreichend großen Frequenzbereich erfolgen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Ultraschallrückstreuung an dispersen Stoffsystemen, bei denen die kontinuierliche Phase eine Flüssigkeit ist. Im Fokus stand dabei die Frage nach dem Potenzial dieses Messverfahrens im Hinblick auf die Partikelmessung in konzentrierten Dispersionen. Zu diesem Zweck wurde:

- die Schallstreuung an den Partikeln (als Ursache der Ultraschallrückstreusignale) hinsichtlich ihrer Sensitivität gegenüber wichtigen Einflussgrößen, wie z. B. der Partikelgröße, theoretisch betrachtet,
- ein Messverfahren zur Erfassung des Rückstreuverhaltens von Dispersionen entwickelt und umgesetzt,
- das Rückstreuverhalten von Dispersionen, in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung, experimentell untersucht und
- ein Vergleich zwischen den theoretisch und den experimentell ermittelten Ergebnissen durchgeführt.

Als Grundlage für die theoretischen Untersuchungen wurde ein Modellansatz gewählt, der auf der Basis des Einzelpartikelstreumodells nach Faran den Einfluss einer steigenden Partikelkonzentration auf das Streuverhalten aus einer statistischen Betrachtung der Partikelpositionen innerhalb der kontinuierlichen Phase ableitet. Im Ergebnis ermöglicht die Kombination aus Einzelpartikelstreumodell und Strukturfaktor die Berechnung des Rückstreukoeffizienten η der Dispersion. Anhand des Modells erfolgten Untersuchungen zur Sensitivität der Rückstreuung gegenüber der Partikelgröße, der Partikelkonzentration und der Materialparameter. Es zeigt sich, dass die Partikelgröße, in Relation zur Frequenz der Schallwellen, einen signifikanten Einfluss auf den Rückstreukoeffizienten aufweist. Parallel dazu bestimmen die Materialparameter von disperser und kontinuierlicher Phase maßgeblich das akustische Streuverhalten der Dispersion. Der Einfluss der Partikelkonzentration c_V auf den Rückstreukoeffizienten weist einen Verlauf auf, der durch ein Maximum im Bereich $0,1 < c_{V,max} \leq 0,25$ charakterisiert ist. Der genaue Wert von $c_{V,max}$ hängt von der Dispersionszusammensetzung ab.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde zunächst ein Verfahren zur Erfassung und Auswertung von Ultraschallechosignalen entwickelt. Auf der Basis des Impuls-Echo-Verfahrens werden die Echosignale erfasst, die infolge einer Anregung von der Dispersion zurückgeworfen werden. Die statistische Auswertung einer hinreichend großen Anzahl derartiger Einzelmessungen liefert im Ergebnis zwei Parameter, die das Rückstreuverhalten der Dispersion repräsentativ abbilden: der Maximalwert u_{max} und der Abfall der Rückstreuamplitude β (in Abhängigkeit

von der Eindringtiefe). Messungen an zwei Suspensionen und einer Emulsion zeigen exemplarisch, dass beide Rückstreuparameter sensitiv gegenüber der Partikelgröße, der Partikelkonzentration und den Materialien sind. Die Rückstremessungen wurden im Frequenzbereich zwischen 2 MHz und 14 MHz durchgeführt. Die verwendeten Dispersionen decken einen Partikelgrößenbereich bis 140 μm und einen Konzentrationsbereich bis 30 Vol.-% ab. Der Grenzwert für die kleinste detektierbare Rückstreumplitude bestimmt maßgeblich die untere Grenze des Messverfahrens hinsichtlich der Partikelgröße. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau können Rückstreusignale von Partikeln größer 5 μm sicher erfasst werden. Generell bestimmen neben der Partikelgröße die Partikelkonzentration und die Materialparameter den Einsatzbereich des Messverfahrens. Der Abfall der Rückstreumplitude β wird maßgeblich durch die Schalldämpfung α bestimmt. Die Messergebnisse zeigen jedoch, dass $\beta \neq \alpha$ ist. Vor allem bei höheren Partikelkonzentrationen führen Mehrfachstreuungseffekte dazu, dass β gegenüber α abfällt.

Für den Vergleich mit der maximalen Rückstreumplitude u_{max} steht hingegen keine Messgröße zur Verfügung. Zur Bewertung wurde daher der Rückstreukoeffizient η herangezogen, der das Verhältnis von zurückgestreuter zu eingebrachter Intensität beschreibt. Die Intensität ist proportional zum Quadrat der Rückstreumplitude, so dass der Vergleich mit der quadrierten Maximalamplitude u_{max}^2 erfolgte. Im Ergebnis zeigt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Rückstreuintensität. Dementsprechend bildet der Modellansatz den Einfluss der Dispersionszusammensetzung auf das Streuverhalten adäquat ab. Auftretende Abweichungen sind hauptsächlich auf eine ungenaue Kenntnis der Materialparameter (vor allem der Partikel) und nicht kugelförmige Partikel zurückzuführen. Der Einfluss der Partikelkonzentration wird mit einer vereinfachten Formulierung des Strukturfaktors beschrieben, der die zunehmende räumliche Ordnung innerhalb der Dispersion statistisch beschreibt. Die physikalisch ursächliche Mehrfachstreuung in konzentrierten Dispersionen wird damit nicht explizit modelliert. Allerdings können die Auswirkungen der Mehrfachstreuung zumindest quantifiziert werden.

Für die Charakterisierung konzentrierter Dispersionen bietet die Ultraschallrückstremessung den Vorteil, dass aufgrund der offenen Messanordnung und der geringen Schallintensitäten eine minimalinvasive Messung möglich ist. Zudem kann die Messung ohne vorherige Probenahme, direkt im Prozess (in-situ) erfolgen. Unter diesen Umständen besteht das primäre Ziel nicht zwingend in der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, sondern vielmehr in der zuverlässigen Prozessverfolgung (Monitoring). Ist die Zustandsänderung der Dispersion auf eine Kenngröße, wie z. B. die Partikelgröße, beschränkt, so kann deren Änderung anhand der Rückstreuparameter auf der Basis einer einfachen Korrelation verfolgt werden. Für eine Bestimmung der Partikelgröße müssen die Materialparameter und die Partikelkonzentration bekannt sein, um eine modellgestützte Auswertung der maximalen Rückstreumplitude durchführen zu können. Die Erfassung und Auswertung des frequenzabhängigen Rückstreuverhaltens kann prinzipiell dazu verwendet werden, die Verteilung der Partikelgröße zu bestimmen. Tritt eine parallele Änderung der Partikelkonzentration auf, so liefert der Abfall der Rückstreumplitude eine zweite Messgröße, die zur Quantifizierung dieses Quereinflusses herangezogen werden kann.

7 Ausblick

Die Untersuchungen zum Rückstreuverhalten konzentrierter Dispersionen im Rahmen dieser Arbeit haben einen grundlegenden Charakter. Weiterführende Arbeiten lassen sich den drei folgenden Schwerpunkten zuordnen:

- Modellbildung erweitern,
- Auswertung der Rückstreusignale optimieren (Messprozedur),
- Konstruktion einer prozessfähigen Rückstreusonde.

Der statistische Ansatz zur theoretischen Betrachtung höherer Partikelkonzentrationen im Zusammenhang mit der Schallstreuung zeigt, dass der Konzentrationseinfluss auf den Rückstreukoeffizienten damit prinzipiell beschrieben werden kann. Allerdings sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um die Gültigkeit des Strukturfaktors zu überprüfen und um den Einfluss der Packungsdimension sowie deren Abhängigkeit gegenüber der Partikelform und der dimensionslosen Wellenzahl zu klären.

Das entwickelte Messverfahren liefert zwei Rückstreuparameter, die sensitiv gegenüber der Dispersionszusammensetzung sind. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete vereinfachende Annahme, wonach die zurückgestreute Intensität unabhängig von der Eindringtiefe ist, vernachlässigt das abstandsabhängige Abstrahlverhalten des Schallwandlers. Wird dieser Effekt entsprechend kompensiert, so kann der Signalabfall unabhängig vom verwendeten Schallwandler bestimmt werden. Für die Bestimmung der maximalen Rückstreumplitude ist eine Referenzierung der Rückstreumplitude notwendig. Die Auswertung der Reflexionsamplitude eines planaren Reflektors, die im Rahmen der Arbeit zum Einsatz kommt, bedingt zum einen die ideale Ausrichtung des Reflektors. Zum anderen kann das Volumen, für das im Weiteren der Maximalwert der Rückstreumplitude bestimmt wird, mit dieser Methode nicht erfasst werden. Eine Weiterentwicklung des Messverfahrens sollte daher mit dem Ziel verfolgt werden, den Rückstreukoeffizienten aus dem Rückstreusignal bestimmen zu können. Diese Messgröße ermöglicht zudem einen direkten Vergleich mit den Modellvorhersagen.

Die Konstruktion der Rückstreusonde mit einer wasserbefüllten Vorlaufstrecke ist für Labormessungen geeignet. In der vorliegenden Form ist die Messsonde jedoch weder bei höheren Temperaturen, noch bei höheren Umgebungsdrücken einsetzbar. Vor dem Hintergrund einer Messung im Prozess sollte die Messsonde dahingehend weiterentwickelt werden, dass eine Beständigkeit gegenüber rauen Einsatzbedingungen (Temperatur, Druck, Abrasion) gewährleistet ist. Eine Maßnahme könnte darin bestehen, die wasserbefüllte Vorlaufstrecke beispielsweise durch Saphirglas zu ersetzen. Damit einhergehend muss die akustische Ankopplung zwischen Schallwandler und Dispersion angepasst werden. Die Wahl und Anpassung der/des

Schallwandler(s) ist ein weiterer wichtiger Aspekt, um die Sensitivität gegenüber geringen Streusignalamplituden zu erhöhen. Die Kombination eines leistungsstarken Sendewandlers mit einem empfindlichen Empfangswandler stellt einen interessanten Ansatz dar, um die Sensitivität zu erhöhen. Ebenso liefern fokussierbare Schallwandler eine (lokal begrenzte) Erhöhung der emittierten Schallintensität. In diesem Fall muss das Abstrahlverhalten des Schallwandlers notwendigerweise zur Bestimmung des Amplitudenabfalls β herangezogen werden. Generell führt eine Erhöhung der eingebrachten Schallintensität (bei gleichem Streuvermögen der Dispersion) zu größeren Intensitäten der zurückgestreuten Schallwellen und somit zu einer höheren Sensitivität bei der Detektion von Rückstreusignalen.

Die Ultraschallrückstreuung liefert - ähnlich der Ultraschalldämpfungsspektroskopie - eine spektrale Auflösung in der Form, dass die beiden Messgrößen in Abhängigkeit von der Frequenz ausgegeben werden können. Dieser Umstand macht das Verfahren für die Partikelgrößenmessung interessant, weil aus der spektralen Information die Verteilung der Partikelgröße bestimmt werden kann. Vor diesem Hintergrund ist eine Erweiterung des Frequenzbereichs anzustreben, um den Informationsgehalt der Messung zu erhöhen. Parallel dazu stellt der (eindringtiefenabhängigen) Abfall der Rückstreumplitude eine weitere Information zur Verfügung, um beispielsweise den Quereinfluss der Partikelkonzentration zu erfassen und entsprechend zu kompensieren. Ein derartiger Auswertungsalgorithmus konnte im Rahmen der Arbeit lediglich skizziert werden.

Die erzielten Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die Ultraschallrückstreuung ein relevantes Verfahren zur Charakterisierung konzentrierter Dispersion darstellt. Außerdem verfügt das Messverfahren über das Potenzial für eine In-situ-Anwendung. Eine Weiterentwicklung der Signalauswertung mit dem Ziel, den Rückstreckoeffizienten bestimmen zu können, bietet zudem die Möglichkeit einer modellbasierten Partikelgrößenbestimmung.

Literaturverzeichnis

- [1] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer, (3. Auflage) 2009.
- [2] Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F. und Neeße, T.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990 (3. Auflage).
- [3] Scott, D.: *Characterizing particle characterization*. Part. Part. Syst. Char., 20: 305–310, 2003.
- [4] Leschonski, K.: *Kennzeichnung disperser Systeme, Teilchengrößenanalyse*. Chemie Ingenieur Technik, 45: 8–18, 1973.
- [5] Püttmer, A., Linzenkirchner, E. und Hauptmann, P.: *Ultraschallsensoren für die Prozesstechnik*. atp - Automatisierungstechnische Praxis, 46: 51–59, 2004.
- [6] Hauptmann, P., Hoppe, N. und Püttmer, A.: *Application of ultrasonic sensors in the process industry*. Meas. Sci. Technol., 13: R73–R83, 2002.
- [7] Dukhin, A., Goetz, P. und Travers, B.: *Use of ultrasound for characterizing dairy products*. J. Dairy Sci., 88: 1320–1334, 2005.
- [8] Babick, F., Stintz, M. und Richter, A.: *Ultrasonic particle sizing of disperse systems with partly unknown properties*. Part. Part. Syst. Char., 23: 175–183, 2006.
- [9] Sorge, G.: *Faszination Ultraschall*. Teubner Verlag, 2002.
- [10] Shukla, A., Prakash, A. und Rohani, S.: *Online measurement of particle size distribution during crystallization using ultrasonic spectroscopy*. Chem. Eng. Sci., 65: 3072–3079, 2010.
- [11] Asif Inam, M., Ouattara, S. und Frances, C.: *Effects of concentration of dispersions on particle sizing during production of fine particles in wet grinding process*. Powder Technol., 208: 329–336, 2011.
- [12] Sladky, P., Pelant, I. und Parma, L.: *Ultrasonic monitoring of suspension polymerization of vinyl chloride*. Ultrasonics, 17: 32–36, 1979.
- [13] Weser, R., Woeckel, S., Wessely, B. und Hempel, U.: *Particle characterisation in highly concentrated dispersions using ultrasonic backscattering method*. Ultrasonics, 53: 706–716, 2013.
- [14] Millner, R.: *Wissensspeicher Ultraschalltechnik*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1987.

- [15] Morse, P. und Ingard, K.: *Theoretical acoustics*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1968.
- [16] Hoffmann, R.: *Signalanalyse und -erkennung*. Springer, 1998.
- [17] DIN 1320:2009-12: *Akustik - Begriffe*.
- [18] McClements, D. und Povey, M.: *Scattering of ultrasound by emulsions*. J. Phys. D Appl. Phys., 22: 38–47, 1989.
- [19] Richter, A.: *Ultraschalldämpfungsspektroskopie grobdispenser Systeme*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2008.
- [20] Babick, F.: *Schallspektroskopische Charakterisierung von submikronen Emulsionen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2005.
- [21] Hipp, A., Storti, G. und Morbidelli, M.: *Acoustic characterization of concentrated suspensions and emulsions. I. model analysis*. Langmuir, 18: 391–404, 2002.
- [22] Allegra, J. und Hawley, S.: *Attenuation of sound in suspensions and emulsions: theory and experiments*. J. Acoust. Soc. Am., 51 (5B): 1545–1564, 1972.
- [23] Hay, A. und Mercer, D.: *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.
- [24] Sigelmann, R. und Reid, J.: *Analysis and measurement of ultrasound backscattering from an ensemble of scatterers excited by sine-wavebursts*. J. Acoust. Soc. Am., 53: 1351–1355, 1973.
- [25] Shung, K., Sigelmann, R. und Reid, J.: *Scattering of ultrasound by blood*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 23: 460–467, 1976.
- [26] Rayleigh, J.S.: *Die Theorie des Schalles*. Verlag Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1880.
- [27] Epstein, P. und Carhart, R.: *The absorption of sound in suspensions and emulsions. I. water fog in air*. J. Acoust. Soc. Am., 25 (3): 553–565, 1953.
- [28] Li, M., Wilkinson, D., Patchigolla, K., Mougin, P., Roberts, K. und Tweedie, R.: *On-Line crystallization process parameter measurements using ultrasonic attenuation spectroscopy*. Cryst. Growth Des., 4: 955–963, 2004.
- [29] Cents, A., Brillman, D., Versteeg, G., Wijnstra, P. und Regtien, P.: *Measuring bubble, drop and particle sizes in multiphase systems with ultrasound*. AIChE, 50: 2750–2762, 2004.
- [30] Challis, R., Tebbutt, J. und Holmes, A.: *Equivalence between three scattering formulations for ultrasonic wave propagation in particulate mixtures*. J. Phys. D: Appl. Phys., 31: 3481–3497, 1998.

- [31] Liu, L.: *Application of ultrasound spectroscopy for nanoparticle sizing in high concentration suspensions: a factor analysis on the effects of concentration and frequency*. Chem. Eng. Sci., 64: 5036–5042, 2009.
- [32] Faran, J.: *Sound scattering by solid cylinders and spheres*. J. Acoust. Soc. Am., 23: 405–418, 1951.
- [33] Anderson, V.: *Sound scattering from a fluid sphere*. J. Acoust. Soc. Am., 22(4): 426–431, 1950.
- [34] Feuillade, C. und Clay, C.: *Anderson (1950) revisited*. J. Acoust. Soc. Am., 106(2): 553–564, 1999.
- [35] Campbell, J. und Waag, R.: *Ultrasonic scattering properties of three random media with implications for tissue characterization*. J. Acoust. Soc. Am., 75: 1879–1886, 1984.
- [36] Chen, J.F., Zagzebski, J. und E.L., M.: *Tests of backscatter coefficient measurement using broadband pulses*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 40: 603–607, 1993.
- [37] He, C. und Hay, A.: *Broadband measurements of the acoustic backscatter cross section of sand particles in suspension*. J. Acoust. Soc. Am., 94: 2247–2254, 1993.
- [38] Richter, A., Babick, F. und Ripperger, S.: *Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy for systems of diverse acoustic contrast in the large particle limit*. J. Acoust. Soc. Am., 118: 1394–1405, 2005.
- [39] Leithem, S., R.J., L., O’Brien, W. und Oelze, M.: *Estimating concentration of ultrasound contrast agents with backscatter coefficients: experimental and theoretical aspects*. J. Acoust. Soc. Am., 131: 2295–2305, 2012.
- [40] Marsh, J., Hughes, M., Hall, C., Lewis, S., Trousil, R., Brandenburger, G., Levene, H. und Miller, J.: *Frequency and concentration dependence of the backscatter coefficient of the ultrasound contrast agent Albunex®*. J. Acoust. Soc. Am., 104: 1654–1666, 1998.
- [41] Mobley, J., Waters, K., Hall, C., Marsh, J., Hughes, M., Brandenburger, G. und Miller, J.: *Measurements and predictions of the phase velocity and attenuation coefficient in suspensions of elastic microspheres*. J. Acoust. Soc. Am., 106: 652–659, 1999.
- [42] Richter, A., Babick, F. und Stintz, M.: *Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy in the micrometer range*. Ultrasonics, 44: 483–490, 2006.
- [43] Richter, A., Voigt, T. und Ripperger, S.: *Ultrasonic attenuation spectroscopy of emulsions with droplet sizes greater than 10 micrometer*. J. Colloid Interf. Sci., 315: 482–492, 2007.
- [44] Moore, S. und Hay, A.: *Angular scattering of sound from solid particles in turbulent suspension*. J. Acoust. Soc. Am., 126: 1046–1056, 2009.

- [45] Habeger, C.: *The attenuation of ultrasound in dilute polymeric fiber suspensions*. J. Acoust. Soc. Am., 72: 870–876, 1982.
- [46] Aitomäki, Y. und Löfqvist, T.: *Material property estimates from ultrasound attenuation in fibre suspensions*. Ultrasonics, 49: 432–437, 2009.
- [47] Thorne, P. und Buckingham, M.: *Measurements of scattering by suspensions of irregularly shaped sand particles and comparison with a single parameter modified sphere model*. J. Acoust. Soc. Am., 116: 2876–2889, 2004.
- [48] Schaafsma, A. und Hay, A.: *Attenuation in suspensions of irregularly shaped sediment particles: a two-parameter equivalent spherical scatterer model*. J. Acoust. Soc. Am., 102: 1485–1502, 1997.
- [49] Hipp, A., Storti, G. und Morbidelli, M.: *On multiple-particle effects in the acoustic characterization of colloidal dispersions*. J. Phys. D: Appl. Phys., 32: 568–576, 1999.
- [50] Foldy, L.L.: *The multiple scattering of waves. I. general theory of isotropic scattering by randomly distributed scatterers*. Phys. Rev., 67 (3-4): 107–119, 1945.
- [51] Waterman, P. und Truell, R.: *Multiple scattering of waves*. J. Math. Phys., 2 (4): 512–537, 1961.
- [52] Lloyd, P. und Berry, M.: *Wave propagation through an assembly of spheres IV. relations between different multiple scattering theories*. Proc. Phys. Soc. London, 91: 678–688, 1967.
- [53] Holmes, A., Challis, R. und Wedlock, D.: *A wide bandwidth study of ultrasound velocity and attenuation in suspensions: comparison of theory with experimental measurements*. J. Colloid Interf. Sci., 156: 261–268, 1993.
- [54] Sayers, C.: *On the propagation of ultrasound in highly concentrated mixtures and suspensions*. J. Phys. D Appl. Phys., 13: 179–184, 1980.
- [55] Peters, F. und Petit, L.: *Propagation of ultrasound waves in concentrated suspensions*. Acta Acoust. United AC, 86: 838–846, 2000.
- [56] McClements, D.: *Comparison of multiple scattering theories with experimental measurements in emulsions*. J. Acoust. Soc. Am., 91: 849–853, 1992.
- [57] Lax, M.: *Multiple scattering of waves. II. the effective field in dense systems*. Phys. Rev., 85 (4): 621–629, 1952.
- [58] Fikioris, J. und Waterman, P.: *Multiple scattering of waves. II. „hole corrections“ in the scalar case*. J. Math. Phys., 5: 1413–1420, 1964.
- [59] Tsang, L., Kong, J. und Habashy, T.: *Multiple scattering of acoustic waves by random distribution of discrete spherical scatterers with the quasicrystalline and Percus-Yevick approximation*. J. Acoust. Soc. Am., 71: 552–558, 1982.

- [60] Ma, Y., Varadan, V. und Varadan, V.: *A multiple scattering theory for elastic wave propagation in discrete random media*. J. Acoust. Soc. Am., 77: 375–385, 1985.
- [61] Twersky, V.: *On scattering of waves by random distributions. I. freespace scatterer formalism*. J. Math. Phys., 3: 700–715, 1962.
- [62] Vander Meulen, F., Feuillard, G., Bou Matar, O., Levassort, F. und Lethiecq, M.: *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: 2301–2307, 2001.
- [63] Holmes, A. und Challis, R.: *Ultrasonic scattering in concentrated colloidal suspensions*. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 77: 65–74, 1993.
- [64] Kytömaa, H.: *Theory of sound propagation in suspensions: a guide to particle size and concentration characterization*. Powder Technol., 82: 115–121, 1995.
- [65] Urick, R.: *The absorption of sound in suspensions of irregular particles*. J. Ac, 20: 283–289, 1948.
- [66] Ament, W.: *Sound propagation in gross mixtures*. J. Acoust. Soc. Am., 25: 638–641, 1953.
- [67] Harker, A. und Temple, J.: *Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids*. J. Phys. D Appl. Phys., 21: 1576–1588, 1988.
- [68] Strout, T.: *Attenuation of sound in high-concentration suspensions*. Dissertation, University of Maine, 1991.
- [69] Evans, J. und Attenborough, K.: *Coupled phase theory for sound propagation in emulsions*. J. Acoust. Soc. Am., 102: 278–282, 1997.
- [70] Dukhin, A. und Goetz, P.: *Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions*. Adv. Colloid Interface Sci., 92: 73–132, 2001.
- [71] Evans, J. und Attenborough, K.: *Sound propagation in concentrated emulsions: comparison of coupled phase model and core-shell model*. J. Acoust. Soc. Am., 112: 1911–1917, 2002.
- [72] Lenz, M., Bock, M., Kühnicke, E., Pal, J. und Cramer, A.: *Measurement of the sound velocity in fluids using the echo signals from scattering particles*. Ultrasonics, 52: 117–124, 2012.
- [73] Dukhin, A. und Goetz, P.: *Acoustic spectroscopy for concentrated polydisperse colloids with high density contrast*. Langmuir, 12: 4987–4997, 1996.
- [74] Weser, R., Wessely, B. und Hinze, F.: *Online-Ultraschallmessung zur Charakterisierung opaker Stoffsysteme*. In: *Fortschritte der Akustik - Plenarvorträge und Fachbeiträge der 34. Deutschen Jahrestagung für Akustik DAGA 2008, Dresden*. 2008.

- [75] Dukhin, A. und Goetz, P.: *Characterization of liquids, nano- and microparticulates, and porous bodies using ultrasound*. Elsevier, Amsterdam, 2. Auflage, 2002.
- [76] Madsen, E., Zagzebski, J., Banjavie, R. und Jutila, R.: *Tissue mimicking materials for ultrasound phantoms*. Med. Phys., 5: 391–394, 1978.
- [77] Shung, K., Sigelmann, R. und Reid, J.: *Angular dependence of scattering of ultrasound from blood*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 24: 325–331, 1977.
- [78] Nassiri, D. und Hill, C.: *The use of angular acoustic scattering measurements to estimate structural parameters of human and animal tissues*. J. Acoust. Soc. Am., 79: 2048–2054, 1986.
- [79] Dössel, O.: *Bildgebende Verfahren in der Medizin. Von der Technik zur medizinischen Anwendung*. Springer, Berlin, 1. Auflage, 2000.
- [80] Kuo, I. und Shung, K.: *High frequency ultrasonic backscatter from erythrocyte suspension*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 41: 29–34, 1994.
- [81] Mo, L., Kuo, I.Y., Shung, K., Ceresne, L. und Cobbold, R.: *Ultrasound scattering from blood with hematocrits up to 100 %*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 41: 91–95, 1994.
- [82] Wang, S.H. und Shung, K.: *In vivo measurements of ultrasonic backscattering in blood*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 48: 425–431, 2001.
- [83] Wang, S., Liao, J.D., Tsai, F.C. und Tsai, C.L.: *Measurements of high frequency ultrasonic backscattering from blood - frequencies ranged from 5 to 42.5 MHz*. J. Med. and Biol. Eng., 21: 105–110, 2001.
- [84] Volker, A. und de Kroon, M.: *Characterization of suspensions by ultrasonic reflection measurements*. Ultrasonics, 36: 283–289, 1998.
- [85] Kruger, S., Rebello, J. und Charlier, J.: *Broadband ultrasonic backscattering applied to nondestructive characterization of materials*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 51: 831–837, 2004.
- [86] Kühnicke, E.: *Three-dimensional waves in layered media with non-parallel and curved interfaces – a theoretical approach*. J. Acoust. Soc. Am., 100: 709–716, 1996.
- [87] E.L., M., Insana, M. und Zagzebski, J.: *Method of data reduction for accurate determination backscatter of acoustic coefficients*. J. Acoust. Soc. Am., 76: 913–923, 1984.
- [88] Chen, X., Phillips, D., Schwarz, K., Mottley, J. und Parker, K.: *The measurement of backscatter coefficient from a broadband pulse-echo system: a new formulation*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 44: 515–525, 1997.
- [89] Insana, M., Wagner, R., Brown, D. und Hall, T.: *Describing small-scale structure in random media using pulse-echo ultrasound*. J. Acoust. Soc. Am., 87: 179–192, 1990.

- [90] Hall, C., Marsh, J., Hughes, M., Mobley, J., Wallace, K., Miller, J. und Brandenburger, G.: *Broadband measurements of the attenuation coefficient and backscatter coefficient for suspensions: a potential calibration tool*. J. Acoust. Soc. Am., 101: 1162–1171, 1997.
- [91] Wang, S.H. und Shung, K.: *An approach for measuring ultrasonic backscattering from biological tissues with focused transducers*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 44: 549–554, 1997.
- [92] Hall, T., Madsen, E., Zagzebski, J. und Boote, E.: *Accurate depth-independent determination of acoustic backscatter coefficients with focused transducers*. J. Acoust. Soc. Am., 85: 2410–2416, 1989.
- [93] Insana, M., Zagzebski, J. und E.L., M.: *Acoustic backscattering from ultrasonically tissue-like media*. Med. Phys., 9: 848–855, 1982.
- [94] de Jong, N., Hoff, L., Skotland, T. und Bom, N.: *Absorption and scatter of encapsulated gas filled microspheres: theoretical considerations and some measurements*. Ultrasonics, 15: 95–103, 1992.
- [95] Thorne, P. und Campbell, S.: *Backscattering by a suspension of spheres*. J. Acoust. Soc. Am., 92: 978–986, 1992.
- [96] Wear, K.: *Measurement of dependence of backscatter coefficient from cylinders on frequency and diameter using focused transducers - with applications in trabecular bone*. J. Acoust. Soc. Am., 115: 66–72, 2004.
- [97] Wear, K.: *Frequency dependence of ultrasonic backscatter from human trabecular bone: theory and experiment*. J. Acoust. Soc. Am., 106: 3659–3664, 1999.
- [98] Chen, J.F. und Zagzebski, J.: *Frequency dependence of backscatter coefficient versus scatterer volume fraction*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 43: 345–353, 1996.
- [99] Mo, L. und Cobbold, R.: *A unified approach to modeling the backscattered doppler ultrasound from blood*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 39: 450–461, 1992.
- [100] Babick, F. und Ripperger, S.: *Information content of acoustic attenuation spectra*. Part. Part. Syst. Char., 19: 176–185, 2002.
- [101] Hillemann, L.: *Messverfahren zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in Umweltaerosolen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2013.
- [102] Riebel, U. und Löffler, F.: *The fundamentals of particle size analysis by means of ultrasonic spectrometry*. Part. Part. Syst. Char., 6: 135–143, 1989.
- [103] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. und Flannery, B.P.: *Numerical recipes in C*. 2. Auflage. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

- [104] Hofmann, B.: *Mathematik inverser Probleme*. Teubner Verlag, 1999.
- [105] Tikhonov, A. und Arsenin, V.: *Solution of ill-posed problems*. V.H. Winston & Sons, 1977.
- [106] Meeten, G. und Sherman, N.: *Ultrasonic velocity and attenuation of glass ballotini in viscous and viscoelastic fluids*. Ultrasonics, 31: 193–199, 1993.
- [107] Babick, F., Hinze, F. und Ripperger, S.: *Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 172: 33–46, 2000.
- [108] Roberjot, V., Lori Bridal, S., Laugier, P. und Berger, G.: *Absolute backscatter coefficient over a wide range of frequencies in a tissue-mimicking phantom containing two populations of scatterers*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control, 43: 970–978, 1996.
- [109] Crawford, A. und Hay, A.: *Determining suspended sand size and concentration from multifrequency acoustic backscatter*. J. Acoust. Soc. Am., 94: 3312–3324, 1993.
- [110] Furlan, J., Mundla, V., Kadambi, J., Hoyt, N., Visintainer, R. und Addie, G.: *Development of A-scan ultrasound technique for measuring local particle concentration in slurry flows*. Powder Technol., 215-216: 174–184, 2012.
- [111] Hunter, T., Peakall, J. und Biggs, S.: *An acoustic backscatter system for in situ concentration profiling of settling flocculated dispersions*. Minerals Engineering, 27-28: 20–27, 2012.
- [112] v. Smoluchowski, M.: *Molekularkinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustand, sowie einiger verwandter Erscheinungen*. Ann, 25: 205–226, 1908.
- [113] Einstein, A.: *Theorie der Opaleszens von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Naehة des kritischen Zustandes*. Ann. Phys., 33: 1275–1298, 1910.
- [114] Angelsen, B.: *A theoretical study of the scattering of ultrasound from blood*. IEEE Trans. Biomed. Eng., 27: 61–67, 1980.
- [115] Nolting, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 6 - Statistische Physik*. Springer, 2002.
- [116] Ishimaru, A.: *Theory and application of wave propagation and scattering in random media*. Proceedings of the IEEE, 65: 1030–1061, 1977.
- [117] Mo, L. und Cobbold, R.: *Ultrasonic scattering in biological tissue*, Kapitel Theoretical models of ultrasonic scattering in blood, S. 125–170. CRC Press, 1993.
- [118] Bascom, P. und Cobbold, R.: *On a fractal packing approach for understanding ultrasonic backscattering from blood*. J. Acoust. Soc. Am., 98: 3040–3049, 1995.
- [119] Green, H.: *The molecular theory of fluids*. Dover Publications Inc., 1969.

- [120] Twersky, V.: *Transparency of pair-correlated, random distributions of small scatterers, with applications to the cornea*. J. Acoust. Soc. Am., 65: 524–530, 1975.
- [121] Percus, J. und Yevick, G.: *Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates*. Phys. Rev., 110: 1–13, 1958.
- [122] Twersky, V.: *Acoustic bulk parameters in distributions of pair-correlated scatterers*. J. Acoust. Soc. Am., 64: 1710–1719, 1978.
- [123] Fraden, S. und Maret, G.: *Multiple light scattering from concentrated, interacting suspensions*. Physical Review Letters, 65: 512–515, 1990.
- [124] Sorensen, C.: *Light scattering by fractal aggregates: a review*. Aerosol Science and Technology, 35: 648–687, 2001.
- [125] Utex Scientific Instruments Inc., 2319 Dunwin Drive, Unit 8, Mississauga, Ontario L5L 1A3, Canada: *UT320/UT340 operations manual and software developer's guide, revision 1.2*, 2006.
- [126] ZTEC Instruments Inc., 7715 Tiburon Street NE, Albuquerque, NM 87109, USA: *14 Bit and 16 Bit PXIbus and PCIbus Digital Storage Oscilloscope, C-Class Oscilloscope Models ZT410PXI and ZT410PCI, User's Manual: 0004-000052, Revision 2a*, 2008.
- [127] Weser, R., Wessely, B., WoECKel, S. und Hempel, U.: *Partikelmessung an hochkonzentrierten Dispersionen nach dem Ultraschall-Reflexionsprinzip*. In: *10. Dresdner Sensor-Symposium 2011*. TUDpress, Gerlach, G., 2011.
- [128] Wacker Chemie AG: *Technisches Datenblatt für Wacker® AK50 Siliconöl*, 2012.
- [129] Sigma-Aldrich, I.: *Tween® 80 - Product Information*, 2006.
- [130] Potters Europe: *Potters Spheriglass 3000 Vollglasperlen - Technische Spezifikationen*, 2011.
- [131] Goodfellow GmbH: *Materialeigenschaften von Polymeren*. <http://www.goodfellow.com> (Stand: 12. Juni 2013).
- [132] *Tables of physical and chemical constants (16. Auflage 1995)*. Kaye&Laby Online. Version 1.0 (2005) <http://www.kayelaby.npl.co.uk/>.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Transmissionsanordnung der Ultraschalldämpfungsspektroskopie	4
1.2	Schematische Anordnung zur Erfassung von Ultraschallechosignalen aus Dispersionen	5
2.1	Prinzipskizze zur Schallstreuung an einer Kugel mit der einfallenden Welle p_{inc} , der gestreuten Welle p_{sca} und der resultierenden Welle p	11
2.2	Prinzipdarstellung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach dem <i>sing-around</i> -Verfahren.	25
2.3	Prinzipdarstellung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Lenz et al. [72]. Die Amplitude der gestreuten Schallwellen ist abhängig von der Schallfeldgeometrie und erlaubt somit die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit.	25
2.4	Vergleich zweier typischer Signalformen, die im Rahmen der Schalldämpfungsmessung für die Anregung des Sendewandlers zum Einsatz kommen: <u>links</u> : Impulsanregung, <u>rechts</u> : Festfrequenzanregung.	27
2.5	Prinzipdarstellung zur messtechnischen Erfassung des winkelabhängigen Streuverhaltens einer Dispersion.	28
3.1	Einfluss der dimensionslosen Wellenzahl ka auf das Streuverhalten (Streuprofil) am Beispiel von kugelförmigen Glaspartikeln in Wasser. Dargestellt ist der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$, der nach den Gln. 2.23 und 2.41-2.46 mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1, Glaspartikel 3000CP) berechnet wird (s. Anhang A.5). Die einfallende Schallwelle trifft aus Richtung 180° auf das Partikel, welches sich im Koordinatenursprung befindet. Die zweidimensionale Darstellung entspricht dem Querschnitt (entlang der Primärausbreitungsrichtung) der rotationssymmetrischen, dreidimensionalen Streuprofile.	43
3.2	Rückstreuverhalten in Abhängigkeit von der dimensionslosen Wellenzahl ka für Glas-, Polyamid- und Silikonölpartikel in Wasser. Dargestellt ist der Winkelverteilungsfaktor $L(\theta)$, der nach den Gln. 2.23 und 2.41-2.46 für $\theta = \pi$ mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet wird.	44
3.3	Makroskopischer Ansatz zur Beschreibung der Schallstreuung einer konzentrierten Dispersion im Volumen V_g	46
3.4	<u>links</u> : Strukturfaktor S_m als Funktion der Volumenkonzentration c_V für ausgewählte Werte der Packungsdimension m , <u>rechts</u> : Volumenkonzentration $c_{V,max}$, bei der das Maximum S_{max} auftritt, als Funktion der Packungsdimension m	50

- 3.5 Prinzip der Ultraschallrückstreuung nach dem Impuls-Echo-Verfahren unter Verwendung eines Schallwandlers, der sowohl die Schallwelle zur Anregung emittiert, als auch die zurückgestreuten und reflektierten Schallwellen detektiert. 53
- 3.6 Qualitativer Verlauf der Rückstreuamplitude $u(t)$ aus einer Dispersion. Es wird vorausgesetzt, dass der Rückstreukoeffizient η und die Amplitude der anregenden Welle p_0 unabhängig von der Eindringtiefe s sind. 55
- 3.7 Rückstreukoeffizient η (logarithmisch skaliert) in Abhängigkeit von der dimensionslosen Wellenzahl ka , links: $0 \leq ka < 10$, rechts: $0 \leq ka < 1$ für drei unterschiedliche Materialpaarungen, berechnet nach Glg. 2.33 (mit $c_N = 1/m^3$) mit den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1). 57
- 3.8 Rückstreukoeffizient η aus Abbildung 3.7 für Glaspartikel (3000CP) in Wasser in Abhängigkeit von links: der Partikelgröße x , rechts: der Frequenz f 58
- 3.9 Rückstreukoeffizient η für polydisperse Glaspartikel (3000CP) in Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz f , berechnet nach Glg. 2.36 (mit $S = c_V \cdot W = 1$) und den entsprechenden Materialparametern (s. Anhang A.1): links: Partikelgrößenverteilungen $Q_3(x)$, rechts: Rückstreukoeffizienten $\eta(f)$. . . 58
- 3.10 Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit der Dispersphase $c_{d,L}$; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet. 60
- 3.11 Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit der Dispersphase $c_{d,T}$; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet. 61
- 3.12 Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung der Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase c_k ; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet. 62
- 3.13 Relativer Rückstreukoeffizient η/η_0 für eine prozentuale Änderung links: der Dichte der dispersen Phase ρ_d , rechts: der Dichte der kontinuierlichen ρ_k ; η_0 wird mit den nominellen Materialparametern (s. Anhang A.1) berechnet. 63
- 3.14 Normierter Strukturfaktor links: $S_m/\max(S_m)$ als Funktion der Volumenkonzentration c_V , rechts: S_m/S_1 als Funktion der Packungsdimension m 65
- 4.1 Schematische Darstellung der Messanordnung zur Erfassung von Ultraschallrückstreusignalen aus Dispersionen mit einem Schallwandler, der nach dem Impuls-Echo-Verfahren betrieben wird. 68
- 4.2 Vollschnittdarstellung (nicht maßstabsgetreu) der Rückstreusonde, bestehend aus Schallwandler, Vorlaufstrecke, Vorlaufstreckenfenster und Stahlgehäuse. . . 68
- 4.3 Übertragungsverhalten der beiden verwendeten Rückstreusonden mit den Schallwandlern V310 und V312, experimentell ermittelt durch Auswertung des Reflexionssignals am Stahlreflektor (s. Abb. 4.4), links: zeitabhängige Amplitude, rechts: frequenzabhängige Amplitude (Spektrum) des Reflexionssignals. . 69

4.4	Messanordnung zur indirekten Bestimmung der emittierten Schallamplitude (vgl. Abbildung 4.1). Messsonde und Reflektor sind in Wasser eingetaucht, wobei die Reflektoroberfläche parallel zum Vorlaufstreckenfenster ausgerichtet ist.	70
4.5	Einfluss <u>links</u> : der Leerlaufspannung u_L des Pulsers ($t_P = 15ns$), <u>rechts</u> : der Pulsdauer t_P ($u_L = 200V$) auf die emittierte Schallamplitude. Auswertung der Maximalamplitude nach Messung am Stahlreflektor mit Aufbau nach Abbildung 4.4. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	71
4.6	Typisches Echosignal einer Dispersion (Glaspartikel 3000CP, CP_>50 μ m, 2 Vol.-% in Wasser), aufgenommen mit Messanordnung nach Abb. 4.1 und V312-Schallwandler bei unterschiedlicher Verstärkung <u>links</u> : $G = 0$ dB, <u>rechts</u> : $G = 46$ dB.	72
4.7	Systematik zur Verarbeitung der Echosignale im Frequenzbereich.	74
4.8	Effekt der Zeitdifferenz zwischen Anregungs- und Triggersignal am Beispiel des Rückstreusignals aus Abbildung 4.6: <u>links</u> : vollständiger Zeitverlauf, <u>rechts</u> : Bereich der ersten Fensterreflexion bei $1,985 \mu s < t \leq 1,995 \mu s$. Linien im rechten Bild dienen lediglich der optischen Orientierung.	77
4.9	Mittelwerte zu den Echosignalen aus Abbildung 4.6: <u>links</u> : \bar{u}_m mit Reflexionsanteilen (s. Glg. 4.10), <u>rechts</u> : $\bar{u}_n(m)$ ohne Reflexionsanteile (s. Glg. 4.11). Die Zeitunschärfe der Reflexionssignale resultiert aus der Frequenzfilterung ($f_F = 10$ MHz und $B_F = \pm 250$ kHz).	78
4.10	Standardabweichung und Mittelwert (in logarithmischer Darstellung, s. Gln. 4.14 und 4.15) zu den Echosignalen aus Abbildung 4.6 für $f_F = 10$ MHz und $B_F = \pm 250$ kHz.	79
4.11	<u>links</u> : Bestimmung der beiden Rückstreuparameter Maximum u_{max} und zeitlicher Abfall β am Beispiel des Mittelwerts $ \bar{u} _m$, <u>rechts</u> : Definition des Anpassungsbereichs T_{Fit} und des Anpassungsfehlers F_β	80
4.12	Einfluss der Anzahl von Einzelmessungen N , die zur Bestimmung der Rückstreuparameter u_{max} , σ_{max} und $\beta \pm F_\beta/T_{Fit}$ herangezogen werden. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	81
4.13	Glaspartikel vom Typ Potters Ballotini 3000CP, <u>links</u> : Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials sowie der erzeugten Partikelgrößenfraktionen, bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos, <u>rechts</u> : Mikroskopaufnahme.	83
4.14	Kunststoffpartikel vom Typ Polyamid PA 6 und PA 12 sowie PVC Vestolit E7012S; Partikelgrößenverteilung (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) und Mikroskopaufnahmen der einzelnen Kunststoffpartikelfraktionen.	84
4.15	Versuchsaufbau zur Messung der Ultraschallrückstreuung aus Dispersionen. Die Dispersion wird unter Rühren homogen durchmischt; das Wasserbad dient der Temperierung während der Messung.	86

4.16	Maximale Rückstreuamplitude u_{max} der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	90
4.17	Verhältnis zwischen dem Maximalwert von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F	91
4.18	Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	93
4.19	Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} bei der Bestimmung von β für die Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F	94
4.20	Maximale Rückstreuamplitude u_{max} der Glaspartikelsuspensionen für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	96
4.21	Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Glaspartikelsuspensionen für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	97
4.22	Gemessene Schalldämpfung α bzw. α/f der Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von: <u>links</u> : der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von $c_V = 4$ Vol.-% (mit Fehlerbalken), <u>rechts</u> : der Feststoffkonzentration für drei ausgewählte Frequenzen. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	98
4.23	Vergleich zwischen Schalldämpfung und Abfall der Rückstreuamplitude am Beispiel der Glaspartikelsuspensionen bei einer Feststoffkonzentration von $c_V = 4$ Vol.-%, <u>links</u> : Schalldämpfung α_t , <u>rechts</u> : Abfall der Rückstreuamplitude β . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	100
4.24	Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreuamplitude β für drei ausgewählte Frequenzen am Beispiel der Glaspartikelsuspensionen.	100
4.25	<u>links</u> : Maximale Rückstreuamplitude u_{max} , <u>rechts</u> : Verhältnis zwischen dem Maximalwert von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Kunststoff Suspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	102
4.26	<u>links</u> : Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken), <u>rechts</u> : Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} der Kunststoff Suspensionen in Abhängigkeit von der Fenstermittefrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	103
4.27	<u>links</u> : Maximalwert u_{max} und <u>rechts</u> : Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) der Kunststoff Suspensionen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_V . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung.	105

- 4.28 Gemessene Schalldämpfung α der Kunststoffpartikelsuspensionen in Abhängigkeit von: links: der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von $c_v = 4$ Vol.-% (mit Fehlerbalken), rechts: der Feststoffkonzentration für drei ausgewählte Frequenzen. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 106
- 4.29 Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreuamplitude β am Beispiel der Kunststoffpartikelsuspensionen bei einer Feststoffkonzentration von $c_v = 4$ Vol.-%, links: Schalldämpfung α_t , rechts: Abfall der Rückstreuamplitude β . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 107
- 4.30 Vergleich zwischen Schalldämpfung α_t und Abfall der Rückstreuamplitude β für drei ausgewählte Frequenzen am Beispiel der Kunststoffpartikelsuspensionen. 108
- 4.31 Partikelgrößenverteilungen (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) der drei Emulsionsansätze, die im Rahmen der Verdünnungsreihen vermessen werden. 109
- 4.32 links: Maximale Rückstreuamplitude u_{max} , rechts: Verhältnis zwischen den Maximalwerten von Standardabweichung und Mittelwert σ_{max}/u_{max} der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 110
- 4.33 links: Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken), rechts: Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 111
- 4.34 links: Maximalwert u_{max} und rechts: Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) für die Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe) in Abhängigkeit von der Ölkonzentration c_v . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 113
- 4.35 Partikelgrößenverteilungen (bestimmt mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos) der Öl-in-Wasser-Emulsionen, die im Rahmen der Emulgierreihen vermessen werden. 114
- 4.36 links: Maximalwert u_{max} und rechts: Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) für die Öl-in-Wasser-Emulsionen (Emulgierreihe) in Abhängigkeit von der gewählten Fenstermittenfrequenz f_F . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 115
- 4.37 Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) in Abhängigkeit von links: der Fenstermittenfrequenz f_F , rechts: der Temperatur. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 116
- 4.38 links: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β (mit Anpassungsfehler F_β/T_{Fit} als Fehlerbalken) in Abhängigkeit von der Fenstermittenfrequenz f_F , rechts: Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β (jeweils skaliert auf den Wert bei 1000 min^{-1}) in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 118

- 4.39 Vergleich zwischen Rückstreuoeffizient und quadriertem Maximalwert für die Glaspartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von 2 Vol.-% links: Rückstreuoeffizient η berechnet nach Gleichung 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadrierter Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 120
- 4.40 Vergleich zwischen Rückstreuoeffizient und quadriertem Maximalwert für die Kunststoffpartikelsuspensionen in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Feststoffkonzentration von 2 Vol.-% links: Rückstreuoeffizient η berechnet nach Glg. 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadrierter Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 121
- 4.41 Vergleich zwischen Rückstreuoeffizient und quadriertem Maximalwert für unterschiedliche Emulgierzustände der Öl-in-Wasser-Emulsion in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Ölkonzentration von 1 Vol.-% links: Rückstreuoeffizient η berechnet nach Glg. 2.37 mit den Materialparametern aus Anhang A.1 (durchgehende Linie: mit gemessener Partikelgrößenverteilung, gestrichelte Linie: mit interpolierter Summenfunktion), rechts: quadrierter Maximalwert u_{max}^2 . Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 122
- 4.42 Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Glaspartikelsuspensionen (s. Tab. A.3). Der Fehler F_m ist mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 123
- 4.43 Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Frequenzen und Partikelgrößenfraktionen der Glaspartikelsuspensionen. Die übrigen Werte sind in Tabelle A.3 hinterlegt. 124
- 4.44 Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Kunststoffpartikelsuspensionen (s. Tab. A.4). Der Fehler F_m wird mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 124
- 4.45 Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Kunststoffpartikelsuspensionen bei einer Frequenz $f_F = 10$ MHz. Die übrigen Werte sind in Tabelle A.4 hinterlegt. 125
- 4.46 Empirisch bestimmte Packungsdimension m der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe, s. Tab. A.5). Der Fehler F_m wird mit dem Faktor 10^3 multipliziert, damit dieser in der Darstellung (Fehlerbalken) besser zu erkennen ist. Linien dienen lediglich der optischen Orientierung. 125

- 4.47 Anpassung des Strukturfaktors S_m (rote Linie) an die skalierten Messergebnisse $\tilde{u}_{max}^2(c_V)$ (blaue Punkte) für zwei ausgewählte Frequenzen und Größenfraktionen der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe). Die übrigen Werte sind in Tabelle A.5 hinterlegt. 126
- 4.48 Vergleich zwischen dem quadrierten Maximalwert u_{max}^2 und dem Rückstreu-
koeffizienten η nach Glg. 3.10 für links: die einzelnen Größenfraktionen der
Glaspartikelsuspensionen und rechts: die Glaspartikelsuspensionen (3000CP/
Wasser) und die Silikonölemulsionen (Silikonöl/Wasser). Zur Berechnung von
 η werden die Werte der Packungsdimension m verwendet, die aus der Anpas-
sung des Strukturfaktors S an die Kurvenverläufe $u_{max}^2(c_V)$ resultieren. Die ein-
gezeichneten Geraden dienen lediglich der optischen Orientierung. 127
- 5.1 Monitoring der Nassmahlung von Kalziumkarbonat anhand der maxima-
len Rückstreuamplitude u_{max} : links: Partikelgrößenverteilungen (Bezeichnung
entspricht dem $x_{90,3}$ -Wert der jeweiligen Verteilung), bestimmt mit Laser-
beugungsspektrometer Sympatec Helos, rechts: maximale Rückstreuampli-
tude u_{max} , aufgetragen über der Partikelgröße $x_{90,3}$. Die Linien zwischen den
Messpunkten dienen lediglich der Orientierung. 132
- 5.2 Maximalwert u_{max} und Abfall der Rückstreuamplitude β bei einer anteili-
gen Mischung grober (3000CP) und feiner (5000CP) Glaspartikel, Partikel-
größenverteilungen mit Laserbeugungsspektrometer Sympatec Helos bestimmt.
Die Feststoffkonzentration beträgt jeweils 4,3 Vol.-%. Die Bezeichnung der
Mischungsgrößenverteilungen erfolgt entsprechend dem Mischungsverhältnis
3000CP/5000CP. Die Linien zwischen den Messpunkten dienen lediglich der
Orientierung. 133
- 5.3 Ablaufschema zur Bestimmung der Partikelgröße aus den Rückstreuparametern. 135

Tabellenverzeichnis

3.1	Schallkennimpedanzen Z und akustischer Kontrast $\zeta = Z_d/Z_k$ (s. Glg. 2.17) der Modellstoffsysteme, berechnet mit den Materialparametern aus Anhang A.1 . . .	56
4.1	Betriebsparameter des Pulser/Receivers und des Digitalspeicheroszilloskops (DSO), mit denen die experimentellen Untersuchungen erfolgen.	87
A.1	Materialparameter der verwendeten Fluide	161
A.2	Materialparameter der verwendeten Feststoffe	162
A.3	Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Glasparkelsuspensionen.	171
A.4	Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Kunststoffpartikelsuspensionen.	171
A.5	Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe).	172

A Anhang

A.1 Materialparameter der verwendeten Stoffe

Tabelle A.1: Materialparameter der verwendeten Fluide

Material	Temperatur [°C]	Dichte ρ [kg·m ⁻³]	Schallgeschwindigkeit, longitudinal c_L [m·s ⁻¹]
Wasser	20	1000 ¹	1480 ²
	25	1000 ¹	1497 ²
Ethanol	20	790 ¹	1160 ²
Silikonöl AK50	25	960 ³	992 ⁴
Tween [®] 80	25	1070 ⁵	-

¹ [14]

² eigene Messung

³ [128]

⁴ [19]

⁵ [129]

Tabelle A.2: Materialparameter der verwendeten Feststoffe

Material	Dichte ρ [kg·m ⁻³]	E-Modul E [MPa]	Schallgeschwindigkeit, longitudinal c_L [m·s ⁻¹]	Schallgeschwindigkeit, transversal c_T [m·s ⁻¹]
Potters Ballotini 3000CP	2500 ¹	-	5525 ²	3380 ²
Polyamid PA6	1130 ³	2800 ³	2223 ⁴	944 ⁴
Polyamid PA12	1020 ³	1500 ³	1713 ⁴	727 ⁴
PVC Vestolit E7012S	1400 ⁵	-	2330 ⁵	1070 ⁵

¹ [130]² [14] (Werte für "Kronglas")³ [131]⁴ berechnet nach [14]: $c_L = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1-\mu-2\mu^2)}}$, $c_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\mu)}}$, Poissonzahl für Polyamid: $\mu = 0,39$ [131]⁵ [132] (Werte für "PVC")

A.2 Datenblätter der verwendeten Schallwandler

A.2.1 Olympus V310 (5 MHz)

OLYMPUS

**ZERTIFIKAT ENTSPRECHEND
EN12668-2**

Prüfkopf: V310
PANAMETRICS-NDT

Seriennr.: 820809

Beschreibung: Tauchtechnikprüfkopf, 5 MHz, Elementdurchmesser 6,3 mm

Wichtigste Parameter			
Referenz	Frequenz	Aktives Element	Bandbreite
V310	5 MHz	6.3 mm	N/A

Referenzdokumente
EN12668-2 : 2001
ASTM E-1065
ISO 9001 : 2000
Internes Verfahren: TP200

Qualitätssicherungssystem

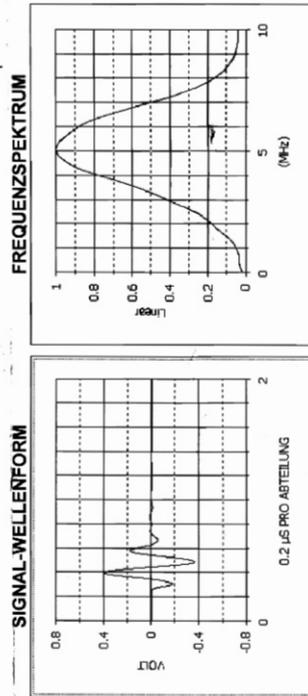
Hersteller: OLYMPUS NDT, Inc. zertifiziert am 09/02/2009 von Intertek

Eingesetzte Geräte

Impulsgenerator/Empfänger: PANAMETRICS 5052UA #3
A/D-Wandler: LeCroy LT262 / SN: LT26200324
Kabel: RG-58 AU Länge: 1.22 M

OLYMPUS

Impulserzeugung
Prüfbedingungen:
Sendepuls 4 ; Dämpfung 50 Ω
Schallschwächung am Empfänger: 44 dB ; Verstärkung: 40 dB
Ziel: Vorderseite eines 50.8mm quatzkörpers
Wasserabstand: 25.6mm
Prüftermin: 23-05-2012



Effektive Messwerte

Parameter	Bestimmung	Mindestwert	Messwert	Höchstwert	Maßeinheiten
A-Bilddauer -14 dB	t ₁₄	N/A	0.33	N/A	µs
A-Bilddauer -20 dB	t ₂₀	N/A	0.42	N/A	µs
Mittelfrequenz	f ₀	4.50	4.81	6.50	MHz
Relative Bandbreite BBL-565	Δf_{rel}	N/A	77.9	N/A	%

A.2.2 Olympus V312 (10 MHz)



Tel: 781-419-3900
www.olympusndt.com

TRANSDUCER DESCRIPTION

PART NO.: V312
SERIAL NO.: 756140
DESIGNATION: IMMERSION
FREQUENCY: 10.00 MHz
ELEMENT SIZE: .25 in. DIA.

TEST INSTRUMENTATION

PULSER/RECEIVER: PANAMETRICS 5062UA #1
DIGITAL OSCILLOSCOPE: LeCroy LT342 / SN: LT34202249
TEST PROGRAM: TP103-3 VER: 1113N9
CABLE: RG-58/AU LENGTH: 4FT

TEST CONDITIONS

PULSER SETTING: ENERGY: 1; DAMPING: 50 OHMS
RECEIVER SETTING: ATTN: 42dB; GAIN: 40dB
TARGET: 2 IN SILICA
JOB CODE: TP200
WATER PATH: 1.002 in

MEASUREMENTS PER ASTM E1065

WAVEFORM DURATION:
-14DB LEVEL --- 0.116 US
-20DB LEVEL --- 0.212 US
-40DB LEVEL --- 0.369 US
SPECTRUM MEASURANDS:
CENTER FREQ. ----- 10.84 MHz
PEAK FREQUENCY -- 10.48 MHz
-6DB BANDWIDTH --- 81.18 %

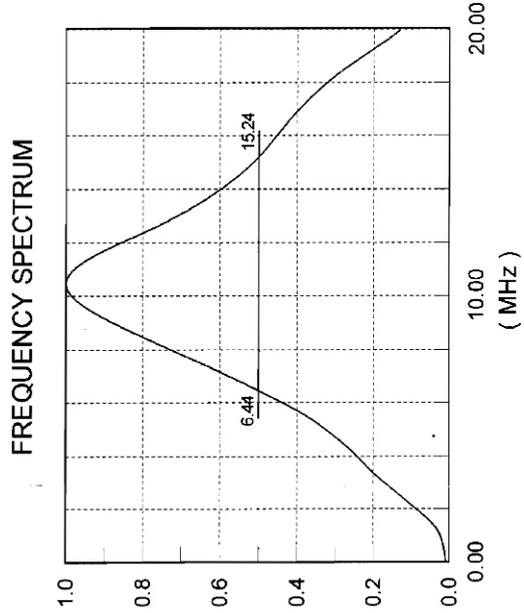
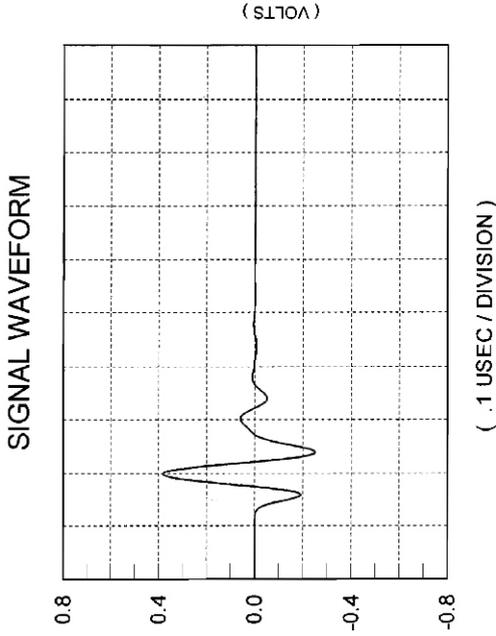
COMMENTS:

F#: 10.84

** ACCEPTED

TECHNICIAN (3)

DATE: 07-19-2011



A.3 Herstellung der Emulsionsproben

Die Emulsionsproben werden entsprechend folgender Rezeptur hergestellt:

- Emulgator Tween[®]80 in Wasser geben
 - erforderliche Menge Tween[®]80 (im Verhältnis 1:100 zum Ölvolumen) mittels Laborpipette zugeben
 - vollständiges Lösen von Tween[®]80 durch Rühren mit Laborrührwerk (IKA, Typ: Euro ST P CV) und Propellerrührer, Drehzahl: 800 min⁻¹, Dauer: 10 min
- Silikonöl Wacker AK50 zugeben
 - gewünschte Menge Wacker AK50 mittels Einwegspritze aufnehmen
 - über Kanüle in unmittelbarer Nähe des Rührers zugeben, Drehzahl: 800 min⁻¹, Dauer: 10 min, Stromstörer verwenden
 - Emulsion mittels Zahnkranzdispergierer (IKA, Typ: UltraTurrax T25) vordispergieren
- Emulgieren nach Bedarf mittels Zahnkranzdispergierer
- Entgasen der Emulsionsprobe mittels Unterdruck (70 kPa) im Exsikkator
- Bestimmen der Tropfengrößenverteilung mittels Laserbeugungsspektrometer

A.4 Matlab[®]-Skript zur Auswertung der Ultraschallechosignale

```

function [mw_log, std_log, std_mw_log, betaMW, betaSTD, maxMW_lin,
maxSTD_lin, fit_fehler]
= us_daten_auswerten(zeitvektor, us_daten, sync_start, sync_laenge,
sync_intp, filter_freq, referenz, verst_diff, anfang, ende)

%% Abtastung Messsignal
[zeilen, spalten] = size(us_daten);
if zeilen==length(zeitvektor)
    anzahl = spalten;
    laenge = zeilen;
else
    anzahl = zeilen;
    laenge = spalten;
end
fs = 1/(zeitvektor(2)-zeitvektor(1)); %Abtastfrequenz
T = laenge/fs; %Zeitfenster der Messung
t = 1/fs:1/fs:T; t = t(:); %Zeitvektor
f = 0:fs/laenge:fs/laenge*(laenge-1); f = f(:); %Frequenzvektor
delta_f = f(2)-f(1); %Schrittweite Frequenz

%% symmetrischen Frequenzvektor erzeugen (-fs/2...fs/2 anstelle von f=0...fs)
if mod(length(t),2) == 0
    %Frequenzverschiebung für gerade Sampleanzahl:
    f_sym = (ceil(-length(t)/2):1:(ceil(length(t)/2-1)))./t(end);
else
    %Frequenzverschiebung für ungerade Sampleanzahl:
    f_sym = (ceil(-length(t)/2):1:(floor(length(t)/2)))./t(end);
end
omega_sym = 2*pi*f_sym; omega_sym = omega_sym(:);

%% Einzelechos synchronisieren (auf die erste Fensterreflexion)
sync_bereich = interpft(us_daten(sync_start:(sync_start+sync_laenge),:),
sync_intp*sync_laenge); % Bereich der ersten Fensterreflexion 'ausschneiden'
for index = 1:anzahl
    ref_kor(:,index) = ifft(fft(sync_bereich(:,index))
.*conj(fft(sync_bereich(:,1))));
    %Korrelation (im Frequenzbereich) zur Bestimmung der Zeitverschiebung
end
N_shift = 10*sync_intp;
[a,b] = max((circshift(ref_kor,N_shift))); %...
tau = -1/(sync_intp*fs)*b-1/(sync_intp*fs)*N_shift; %...
for index = 1:anzahl
    us_daten_sync(:,index)
= real(ifft(ifftshift(fftshift(fft(us_daten(:,index)))
.*exp(-1i*omega_sym.*tau(index)))));

```

```

end

%% Einzelechos filtern und referenzieren (auf Reflexion am Stahlreflektor)
%% und Messparameter extrahieren
us_daten_spektrum = fft(us_daten_sync);
ref_spektrum = fft((verst_diff.*referenz), length(zeitvektor));
clear us_daten_sync
for index=1:length(filter_freq) % für jede Frequenz (Bandpassfilter)
    % Bandpassfilter im Frequenzbereich erzeugen (+/-250kHz Bandbreite)
    higher_cutoff = filter_freq(index) + 250e3;
    lower_cutoff = filter_freq(index) - 250e3;
    filterwidth = ceil((higher_cutoff-lower_cutoff)/delta_f);
    w = window(@hann, filterwidth);
    ww = zeros(laenge,1);
    ww(floor(lower_cutoff/delta_f):floor(lower_cutoff/delta_f)
    +filterwidth-1, :) = w;
    ww(laenge-floor(lower_cutoff/delta_f)-filterwidth+1:laenge-
    floor(lower_cutoff/delta_f), :) = w;
    clear w window filterwidth higher_cutoff lower_cutoff

    % Bandpassfilter und Referenzspektrum auf Echodaten anwenden
    us_daten_spektrum_filt_ref = zeros(laenge,anzahl);
    us_daten_filt_ref = zeros(laenge,anzahl);
    for index_2=1:anzahl
        us_daten_spektrum_filt_ref(:,index_2)
        = us_daten_spektrum(:,index_2).*ww./ref_spektrum;
        us_daten_filt_ref(:,index_2)
        = ifft(us_daten_spektrum_filt_ref(:,index_2), 'symmetric');
    end
    clear ww us_daten_spektrum_filt_ref

    % statistische Auswertung aller Einzelechos
    mw_corr = mean(us_daten_filt_ref, 2);
    us_daten_filt_ref_korr = zeros(laenge, anzahl);
    for index_2=1:anzahl
        us_daten_filt_ref_korr(:,index_2) = us_daten_filt_ref(:,index_2)-mw_corr;
    end
    % 'symmetrischer' Mittelwert (um Null) sollte Null sein
    mw_sym = mean(us_daten_filt_ref_korr, 2);
    % Mittelwert vom Betrag
    mw_lin = mean(abs(us_daten_filt_ref_korr), 2);
    % ...in logarithmischer Darstellung
    mw_log(:,index) = 20*log10(mw_lin);
    % Standardabweichung des gefilterten Signals bestimmen
    % ...ohne Mittelwertkorrektur
    std_lin = std(abs(us_daten_filt_ref), 0, 2);
    std_log(:,index) = 20*log10(std_lin);
    % ...mit Mittelwertkorrektur
    std_mw_lin = std(abs(us_daten_filt_ref_korr), 0, 2);

```

```
std_mw_log(:,index) = 20*log10(std_mw_lin);
% theoretisch sollte beide gleich sein (std=std_mw)

% lineare Anpassung an logarithmischen Signalabfall
mw_log_cut = mw_log(anfang:ende,index); % Messfenster 'ausschneiden'
std_log_cut = std_mw_log(anfang:ende,index);
zeit_cut = zeitvektor(anfang:ende);
[p_mw S_mw] = polyfit(zeit_cut*1e6, mw_log_cut, 1); %linearer Fit
[fit, delta] = polyval(p_mw, zeit_cut*1e6, S_mw); %Fitfehler bestimmen
p_std = polyfit(zeit_cut*1e6, std_log_cut, 1);
betaMW(index) = -p_mw(1); %relative Änderung über der Laufzeit
maxMW(index) = max(mw_log(:,index)); %Maximalwert
maxMW_lin(index) = 10^(maxMW(index)/20);
betaSTD(index) = -p_std(1);
maxSTD(index) = max(std_mw_log(:,index));
maxSTD_lin(index) = 10^(maxSTD(index)/20);
fit_fehler(index) = delta(1);
end
```

A.5 Matlab[®]-Skript zur Berechnung des Rückstreuoeffizienten

```

function [ka, L, eta]
= eta(x, dQ3, f, cv, m, rho_d, ck_d, cs_d, rho_k, c_k)

% Berechnung der Modellparameter (Faran)
h_L = ck_d/c_k; %Verhältnis der Kompressionsgeschwindigkeiten
h_T = cs_d/c_k; %Verhältnis Scherwelle in disperser Phase
%zu Kompressionswelle in kontinuierlicher Phase
g_rho = rho_d/rho_k; %Dichteparameter (Verhältnis der Dichten der Phasen)

% Berechnung der Wellenparameter
ka = (x'./2).*(2*pi*f/c_k); % dimensionslose Wellenzahl in der kont. Phase
ka_PL = real(ka)/h_L; %ka der Kompressionswelle in der dispersen Phase
ka_PT = real(ka)/h_T; %ka der Scherwelle in der dispersen Phase

% Ordnung, die für Berechnung der Streukoeffizienten notwendig ist
n = round(real(ka))+5;
n = max(n);
if n>30; n=30; end

%% Streukoeffizienten nach Faran

% Berechnung der Besselfunktionen erster und zweiter Art (Neumannfunktion)
for a=0:n
    j(a+1, :) = sqrt(pi./(2.*ka)) .* besselj(a+0.5, ka);
    y(a+1, :) = sqrt(pi./(2.*ka)) .* bessely(a+0.5, ka);
    j_PL(a+1, :) = sqrt(pi./(2.*ka_PL)) .* besselj(a+0.5, ka_PL);
    j_PT(a+1, :) = sqrt(pi./(2.*ka_PT)) .* besselj(a+0.5, ka_PT);
end

for b=0:(n-1)
    % Berechnung der ersten Ableitung der Besselfunktionen
    if b==0
        jdt(b+1, :) = -1.*j(2, :);
        ydt(b+1, :) = -1.*y(2, :);
        jdt_PL(b+1, :) = -1.*j_PL(2, :);
        jdt_PT(b+1, :) = -1.*j_PT(2, :);
    else
        jdt(b+1, :) = (b.*j(b, :)-(b+1).*j(b+2, :))./(2*b+1);
        ydt(b+1, :) = (b.*y(b, :)-(b+1).*y(b+2, :))./(2*b+1);
        jdt_PL(b+1, :) = (b.*j_PL(b, :)-(b+1).*j_PL(b+2, :))./(2*b+1);
        jdt_PT(b+1, :) = (b.*j_PT(b, :)-(b+1).*j_PT(b+2, :))./(2*b+1);
    end

    % Berechnung der 'complex phase shift' (tan_eta)
    tan_delta = -j(b+1, :)/y(b+1, :);

```

```

tan_alpha = -ka.*jdt(b+1, :)./j(b+1, :);
tan_beta = -ka.*ydt(b+1, :)./y(b+1, :);
tan_alpha_PL = -ka_PL.*jdt_PL(b+1, :)./j_PL(b+1, :);
tan_alpha_PT = ka_PT.*jdt_PT(b+1, :)./j_PT(b+1, :);
num=(ka_PT.^2./(2.*g_rho)).*((tan_alpha_PL./(1+tan_alpha_PL))-
  (((b.^2)+b)./((b.^2)+b-1-((ka_PT.^2)./2)+tan_alpha_PT)));
denum=(((b.^2)+b-((ka_PT.^2)./2)+2.*tan_alpha_PL)./(1+tan_alpha_PL))-
  (((b.^2)+b).*(1+tan_alpha_PT))./((b.^2)+b-1-((ka_PT.^2)./2)+tan_alpha_PT));
zeta = num./denum;
tan_eta = tan_delta.*((tan_alpha+zeta)./(tan_beta+zeta));

% Berechnung der Streukoeffizienten
A(b+1, :) = (-1i.*tan_eta)./(1+(1i.*tan_eta));
end

% Berechnung des Legendre n-ten Grades für cos(theta)
theta_rad = pi;
P(1) = ones(1, length(theta_rad));
P(2) = cos(theta_rad);
for c=1:(n-1)
  P(c+2) = ((2*c+1)*cos(theta_rad).*P(c+1))-(c*P(c))/(c+1);
end

% Berechnung der Streuamplitude (angle distribution factor, L)
adf = 0;
xxx = 0;
yyy = 0;
for d=0:(n-1)
  adf = adf + (2*d+1).*A(d+1, :).*P(d+1);
  xxx = xxx + (2*d+1).*real(A(d+1, :));
  yyy = yyy + (2*d+1).*(abs(A(d+1, :))).^2;
end

%% Winkelverteilungsfaktor, Rückstreukoeffizient
k = 2*pi*f/c_k;
L = -1i*adf./k;
W = ((1-cv)^(m+1))./(1+(m-1)*cv)^(m-1));
eta = 6/pi*cv*W*((abs(L)).^2)*(dQ3./(x).^3);

```

A.6 Empirisch bestimmte Packungsdimension

Tabelle A.3: Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Glaspartikelsuspensionen.

Fraktion	4 MHz	6 MHz	8 MHz	10 MHz	12 MHz	14 MHz
CP_<10 μ m	-	-	3,47 $1,47 \cdot 10^{-4}$	3,5 $7,11 \cdot 10^{-5}$	3,51 $7,39 \cdot 10^{-5}$	3,46 $2,23 \cdot 10^{-4}$
CP_10-20 μ m	3,35 $7,78 \cdot 10^{-4}$	3,66 $3,32 \cdot 10^{-4}$	3,13 $8,9 \cdot 10^{-6}$	3,09 $1,39 \cdot 10^{-5}$	3,08 $1,28 \cdot 10^{-5}$	3,48 $2,53 \cdot 10^{-5}$
CP_20-32 μ m	2,84 $2,94 \cdot 10^{-4}$	2,61 $3,16 \cdot 10^{-5}$	2,89 $8,15 \cdot 10^{-5}$	2,85 $5,84 \cdot 10^{-5}$	2,87 $3,82 \cdot 10^{-5}$	3,08 $2,88 \cdot 10^{-5}$
CP_32-50 μ m	2,01 $2,7 \cdot 10^{-4}$	2,17 $1,26 \cdot 10^{-4}$	2,16 $1,02 \cdot 10^{-4}$	2,29 $1,08 \cdot 10^{-4}$	2,3 $4,92 \cdot 10^{-5}$	2,32 $2,39 \cdot 10^{-4}$
CP_>50 μ m	1,78 $3,96 \cdot 10^{-4}$	1,67 $1,96 \cdot 10^{-4}$	1,76 $2,17 \cdot 10^{-4}$	2,01 $2 \cdot 10^{-4}$	2,14 $8,18 \cdot 10^{-5}$	2,33 $5,09 \cdot 10^{-5}$

Tabelle A.4: Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Kunststoffpartikelsuspensionen.

Fraktion	4 MHz	6 MHz	8 MHz	10 MHz	12 MHz	14 MHz
PA6	3,0 $2,83 \cdot 10^{-4}$	3,14 $1,33 \cdot 10^{-4}$	3,16 $5,2 \cdot 10^{-5}$	3,17 $4,84 \cdot 10^{-5}$	3,53 $1,1 \cdot 10^{-4}$	-
PA12	3,2 $2,85 \cdot 10^{-4}$	3,48 $8,42 \cdot 10^{-5}$	3,49 $4,16 \cdot 10^{-5}$	4,2 $5,54 \cdot 10^{-5}$	-	-
E7012S	2,75 $8,93 \cdot 10^{-5}$	2,92 $9,89 \cdot 10^{-5}$	3,17 $5,1 \cdot 10^{-5}$	2,72 $2,17 \cdot 10^{-4}$	2,76 $7,92 \cdot 10^{-5}$	3,01 $7,75 \cdot 10^{-5}$

Tabelle A.5: Packungsdimension m (oben) und Anpassungsfehler $F_m = (S_m - u_{max}^2)^2$ (unten) der Öl-in-Wasser-Emulsionen (Verdünnungsreihe).

Fraktion	4 MHz	6 MHz	8 MHz	10 MHz	12 MHz	14 MHz
AK_<20 μ m	2,8 $1,6 \cdot 10^{-3}$	2,44 $8,69 \cdot 10^{-4}$	2,88 $3,89 \cdot 10^{-4}$	2,87 $3,38 \cdot 10^{-4}$	3,02 $3,06 \cdot 10^{-4}$	3,1 $3,1 \cdot 10^{-4}$
AK_<43 μ m	3,45 $5,8 \cdot 10^{-5}$	3,16 $7,96 \cdot 10^{-5}$	3,17 $4,1 \cdot 10^{-5}$	3,14 $3,29 \cdot 10^{-5}$	3,46 $1,75 \cdot 10^{-5}$	3,16 $7,37 \cdot 10^{-5}$
AK_<73 μ m	3,44 $2,78 \cdot 10^{-5}$	3,18 $2,25 \cdot 10^{-5}$	3,16 $2,71 \cdot 10^{-5}$	3,14 $3,37 \cdot 10^{-5}$	3,15 $3,05 \cdot 10^{-5}$	3,11 $4,77 \cdot 10^{-5}$