

Flüssigkeitsumverteilung in feuchten Granulaten

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Marc Florian Schaber

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums: 22.02.2016

Dekan:

Univ.-Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender : Prof. Dr. Matthias Nienhaus

Erstgutachter: Prof. Dr. Ralf Seemann

Zweitgutachter: Prof. Dr. Roland Bennewitz

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Hendrik Hähl

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, im Dezember 2015

Marc Schaber

**"Das Unverständlichste am Universum
ist im Grunde, dass wir es verstehen
können."**

Albert Einstein

Kurzzusammenfassung

Fügt man einem trockenen Granulat Flüssigkeit hinzu, so formt diese ein Netzwerk aus Kapillarbrücken und komplexeren Flüssigkeitsstrukturen. Abhängig von den Benetzungseigenschaften der Granulatbestandteile bilden sich verschiedene Flüssigkeitsstrukturen aus. Wir untersuchen die Dynamik, mit der sich diese Flüssigkeitsstrukturen im Granulat ausbilden. Als Modellsystem werden monodisperse Glas- und Basaltkugel verschiedener Durchmesser mit jeweils kleinerem und größerem Kontaktwinkel verwendet. Durch Fluidisierung der Probe wird die Packungsgeometrie der Granulatbestandteile verändert und die Flüssigkeitsstrukturen werden im Zuge dessen zerstört. Wir untersuchen mit modernen dreidimensionalen abbildenden Methoden, wie sich die Flüssigkeit umverteilt, sich die Flüssigkeitsstrukturen neu formen und schließlich einen neuen Gleichgewichtszustand erreichen und finden einen Zusammenhang der Umverteilungsgeschwindigkeit mit dem Kugeldurchmessern, der Viskosität der zugegebenen Flüssigkeit und dem hinzugefügten Flüssigkeitsgehalt. Das Ausbleiben der Flüssigkeitsumverteilung für schlecht benetzende Basaltkugeln zeigt, dass der Transport über einen dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Kugeloberfläche dominiert wird. Der Einfluss der Flüssigkeitsmorphologien und der Umverteilung auf die mechanischen Eigenschaften eines Granulates wird mit Hilfe einer Scherzelle untersucht, die Einblicke in die Bewegungen von Kugeln und Flüssigkeit ermöglicht.

Abstract

When adding liquid to dry granulates, the liquid forms a network of capillary bridges and more complex liquid structures. Depending on wettability of the granules and geometry of the granular pile various liquid structures are formed. We explore the dynamics of the liquid equilibrium distribution emerging within granular packs. Monodisperse glass and basalt microspheres of different diameters are used as granules having smaller and bigger contact angles, respectively. By fluidizing the granulate the packing geometry of the granules is changed and the liquid equilibrium structures are destroyed. With modern 3-dimensional imaging technologies we explore how the liquid is re-distributed and how the liquid morphologies are re-formed in a new equilibrium situation. We find a correlation between the bead diameter and the viscosity of the added liquid to the equilibration speed. The absence of the equilibrium process for less-wettable beads indicates that the liquid redistribution is dominated by a thin liquid wetting film on the surface of the beads. The influence of the liquid morphologies and the redistribution process on the mechanical properties of the wet granulate are investigated with a shear cell which gives insights into the movements of the beads and liquid.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	3
2.1 Granulate	3
2.2 Benetzung und Kapillarkräfte	4
2.3 Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten	5
3. Stand der Forschung	11
4. Experimentelle Methoden und Materialien	19
4.1 Messung von Kontaktwinkeln und Oberflächenspannungen	19
4.2 Kugeln	20
4.2.1 Beschaffenheit	20
4.2.2 Präparation und Reinigung	22
4.2.3 Charakterisierung der Kugeloberflächen	23
4.3 Probencontainer	25
4.3.1 Container ohne Beschichtung	25
4.3.2 Container mit Beschichtung	25
4.4 Röntgentomographie	26
4.4.1 Grundlagen der Röntgentomographie	26
4.4.2 Paralleler Röntgenstrahl - European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) ..	27
4.4.3 Punktröntgeometrien - ProCon CT-Aplpha & Nanotom	34
4.5 Vorversuche zum Röntgenkontrast	37
4.6 Herstellung der feuchten Granulatproben	39
4.7 Auswertungsmethoden und Datenanalyse	40
4.7.1 Abbildungsfehler	40
4.7.2 Filterung der Daten	41
4.7.3 Auswahl der Bildregion	43
4.7.4 Segmentierung der Daten	44
4.7.5 Analyse der Kugelmatrix und der Flüssigkeitsstrukturen	45
4.8 Charakterisierung von Glas- und Basaltkugeln	49
4.8.1 Histogramme der Flüssigkeitsverteilung	49
4.8.2 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse	51
5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung	53

5.1	Rücklaufprozess - Flüssigkeitsgehalt im feuchten Granulat	54
5.2	Grundlegende Prozesse im Zuge der Umverteilung der Flüssigkeit	70
5.2.1	Kurzzusammenfassung.....	101
5.3	Untersuchung der Zeitskalen der Flüssigkeitsumverteilung	103
5.3.1	Zeitentwicklung der globalen Flüssigkeitsverteilungen.....	103
5.3.2	Untersuchung der Zeitskalen des Flüssigkeitsaustauschs für einzelne Strukturen	107
5.3.3	Transportprozesse auf längeren Zeitskalen	126
5.4	Reichweite des Austauschprozesses	131
5.5	Kapitelzusammenfassung	142
6.	Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten.....	143
6.1	Experimentelle Methoden.....	143
6.2	Datenanalyse.....	148
6.3	Geschwindigkeitsprofile in gescherten Granulaten	149
6.4	Veränderungen im Netzwerk der Kapillarbrücken.....	155
6.5	Energiedissipation in gescherten Granulaten	162
6.6	Kapitelzusammenfassung & Diskussion	168
7.	Zusammenfassung & Ausblick	169
8.	Danksagung.....	171
9.	Abbildungsverzeichnis	173
10.	Tabellenverzeichnis.....	181
11.	Literaturverzeichnis.....	183
12.	Anhang	191
12.1	Erstellen von Eingabedateien für die Anpassung in Origin.....	192
12.2	Skript zum Einlesen der Tomographiedaten des CT-Alpha in die MANGO-Software	194
12.3	Skript zur Analyse der Zeitentwicklung einzelner Flüssigkeitsstrukturen	196
12.4	Zeitaufgelöstes Oberflächen-Volumen-Verhältnis	212
12.5	Analyse von Korrelationen zwischen einzelnen Flüssigkeitsstrukturen.....	231
12.5.1	Anpassung durch Exponentialfunktionen	231
12.5.2	Abstandsabhängigkeiten der Änderungsraten	234
12.5.3	Korrelationen in Abhängigkeit vom euklidischen Abstand	236
12.6	Visualisierung einzelner Strukturen.....	239
12.7	Skript zu Bestimmung von Koordinationszahlen, Flüssigkontakten und Brückengeometrieparametern	242

12.8	Übersicht der zeitaufgelösten Experimente	259
------	-------------------------------------------------	-----

1. Einleitung

Granulate im Allgemeinen und feuchte Granulate im Speziellen sind tägliche Begleiter in unserem Alltag. Vom Müsli beim Frühstück, über das Schüttgut im Straßenbau, den Sand beim Erdbeben bis hin zu den Erdnüssen als Snack beim abendlichen Fußballspiel, das womöglich auf einem modernen Kunstrasen mit Gummigranulat und Sand stattfindet. Alle zuvor genannten Beispiele sind Granulate unterschiedlicher Korngröße mit unterschiedlichen Formen und Materialien der Granulatbestandteile. Granulate sind nach Wasser der meistverarbeitete Werkstoff in der Industrie [1], was die Erforschung und das Verständnis ihrer Eigenschaften zu einem auch wirtschaftlich interessanten Thema macht.

Gerade weil Granulate in unserem Alltag so präsent sind, ist das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften von allergrößter Bedeutung für Wissenschaft, Wirtschaft und Technik.

Neben trockenen Granulaten treten aber auch feuchte Granulate vielfach in der Natur auf. Die Veränderung der Eigenschaften eines feuchten Granulates unter Zugabe von Flüssigkeit ist uns allen schon aus Kindheitstagen intuitiv bekannt: Formt trockener Sand in der Wüste und am Strand Dünen [2] und fließt wie eine Flüssigkeit, so schaffen es selbst kleine Kinder am Strand oder im Sandkasten ohne ein definiertes Rezept durch Zugabe einer zuvor nicht abgemessenen Menge Wasser eine Sandburg, wie in Abbildung 1 dargestellt, zu errichten [3].



Abbildung 1 Aufnahme eines Sandschlösses bei einer Sandburgen-Ausstellung am Strand von Ostende (Belgien) im August 2015.

Über einen weiten Bereich der zugegebenen Flüssigkeitsmenge bleibt Sand formbar, bis eine zu große Flüssigkeitsmenge ihn seine Stabilität wieder verlieren und zu Matsch werden lässt, was die meisten Kinder leidvoll erfahren müssen, wenn die Flut ihr just errichtetes Bauwerk im Strandurlaub dahinrafft. Auch Naturkatastrophen sind maßgeblich von den Eigenschaften von Granulaten beeinflusst: Kommt es nach länger anhaltenden Regenfällen zu einer Erhöhung des Flüssigkeitsgehalts in Schichten des Erdbodens, kann es beispielsweise aufgrund von Vibrationen zu einem Stabilitätsverlust im Erdreich kommen, der zu Erdbeben wie beispielsweise im Juni 2015 in Oberstdorf im Allgäu führen kann (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2 Schlammlawine durch ein Wohngebiet in Oberstdorf (Deutschland) nach zuvor heftigen Regenfällen im Juni 2015 aus [4].

Gerade aufgrund der Tragweite solcher Naturkatastrophen und der daraus resultierenden wirtschaftlichen und sozialen Folgen ist es umso wichtiger, ein tiefergehendes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse zu erlangen.

In der vorliegenden Arbeit können mit Computertomographieaufnahmen (Kapitel 4.4) Einblicke in die innere Struktur von feuchten Granulaten mit kleinen Flüssigkeitsgehalten gewonnen werden. Die Flüssigkeitsstrukturen zwischen den einzelnen Granulatbestandteilen werden in dieser Arbeit schon in ihrer Entstehungsphase dreidimensional abgebildet, beobachtet und analysiert. Die Ausbildung und zeitliche Entwicklung der Gleichgewichtsverteilungen der Flüssigkeitsstrukturen werden in Kapitel 5 detailliert untersucht, die zugrunde liegenden Mechanismen verstanden und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von experimentellen Parametern charakterisiert. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen werden Granulate in einer Scherzelle in Bewegung gesetzt und die Flüssigkeitsverteilung untersucht. Der Übergang zu gescherten Systemen wird in Kapitel 6 vollzogen, in welchem der Einfluss der Flüssigkeit in einem gescherten feuchten Granulat auf dessen mechanische Eigenschaften beleuchtet wird und in Bezug zu den Untersuchungen der Entwicklung der Flüssigkeitsstrukturen gebracht werden kann.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Granulate

Bringt man kleine, feste Partikel zusammen, so nennt man die dabei entstehende Mischung ein Granulat. Die Bestandteile eines solchen Granulates können von definierter Form und Größe sein, ebenso kann sich ein Granulat aber aus Bestandteilen verschiedener Größe und Form zusammensetzen [5]. Haben die Bestandteile des Granulats eine definierte Größe, spricht man von einem monodispersen Granulat, treten zwei Größen auf, nennt man es ein bidisperses Granulat, sind die Größen der Granulatbestandteile vollends verschieden, spricht man von einem polydispersen Granulat. Eines der bekanntesten und am weitesten verbreiteten Granulate auf der Erde ist der Sand, der überwiegend aus Siliziumoxid (SiO_2) besteht. Als Modellsystem für Sand werden in dieser Arbeit, wie von Scheel [6] und Geromichalos et al. [7] beschrieben, Glaskugeln verwendet, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, denen von Sand sehr ähnlich sind. Nicht nur die Größe der Partikel und deren Form können die mechanischen Eigenschaften eines Granulates verändern, sondern auch die Zugabe von Flüssigkeit [5]. Hierbei spielen das Material der Kugeln und der Materialkontaktwinkel, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, eine besondere Rolle.

Wird ein Granulat in einen Probencontainer des Volumens V_M gebracht, so stellt sich eine gewisse Packungsgeometrie und damit verbunden eine Packungsdichte ρ ein [8]. Das Granulat selbst nimmt dann im Probencontainer das Volumen V_G ein, während die Luft das Volumen V_L einnimmt. Wurde zusätzlich noch Flüssigkeit zum Granulat hinzugegeben, so nimmt diese ein Volumen V_{Fl} ein. Wir definieren die Packungsdichte ρ als

$$\rho = V_G/V_M$$

und den Flüssigkeitsgehalt W der Probe als

$$W = V_{Fl}/V_M.$$

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten liegen aufgrund der experimentellen Durchführung stets Zufallspackungen von Kugeln vor, deren Packungsdichte in [9] und [10] zu ungefähr 63 % bestimmt wurde. Die Packungsdichte bestimmt zudem den maximalen Flüssigkeitsgehalt W_{max} , der in einem feuchten Granulat vorliegen kann. Es gilt:

$$W_{max} = 1 - \rho$$

Für W_{max} ist das komplette Volumen zwischen den Granulatbestandteilen mit Flüssigkeit gefüllt.

Wie bereits angedeutet sind neben trockenen Granulaten solche Granulate, denen Flüssigkeit hinzugefügt wurde, von besonderem Interesse; ändern sich die Eigenschaften eines Granulates je nach hinzugefügter Flüssigkeitsmenge und -art doch beachtlich ([5], [3], [11] und [12]). Die Eigenschaften feuchter Granulate sollen im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.

2.2 Benetzung und Kapillarkräfte

Innerhalb einer Flüssigkeit ziehen sich alle Flüssigkeitsmoleküle gleichstark an und die Nettokraft auf ein Flüssigkeitsmolekül ist somit Null. Flüssigkeitsmoleküle können sich also innerhalb einer Flüssigkeit frei bewegen. Diese Situation ist anders, wenn die Flüssigkeitsmoleküle mit einer Oberfläche in Kontakt stehen, da dann eine von Null verschiedene gerichtete Kraft auf die Moleküle wirkt. Zur Beschreibung des Verhaltens einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche führt man die Oberflächenspannungen γ als Verhältnis der verrichteten Arbeit und der daraus resultierenden Oberflächenvergrößerung ein [13]. Berühren sich zwei Phasen, so definiert man die Grenzflächenspannung γ_{ij} , wobei i und j die beteiligten Phasen indizieren (L: Liquid (Flüssig), V: Vapor (Gasförmig) und S: Solid (Fest)).

Betrachtet man eine gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche, so ergibt sich im Inneren der Flüssigkeit ein anderer Druck als außerhalb. Dieser als Laplacedruck bezeichnete Druck wird definiert als die Differenz zwischen dem Druck im Inneren und dem Druck außerhalb der Flüssigkeit.

$$\Delta P = P_{innen} - P_{außen} = 2H\gamma = \gamma(c_{\parallel} + c_{\perp}) \quad (1)$$

Hierbei ist H die mittlere Krümmung der Oberfläche, die aus dem Mittelwert zweier zueinander senkrechten Prinzipal-Krümmungen c_{\parallel} und c_{\perp} berechnet werden kann.

Bringt man eine Flüssigkeit wie in Abbildung 3 auf eine Oberfläche, so bildet der dabei entstehende Tropfen entlang der Drei-Phasen-Kontaktlinie einen wohldefinierten Kontaktwinkel aus.

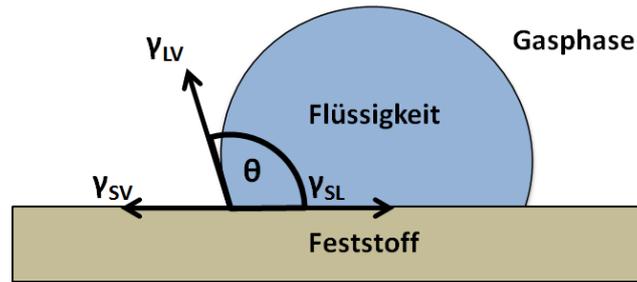


Abbildung 3 Kontaktwinkel θ an einer Grenzfläche ($0^\circ < \theta < 180^\circ$). γ_{LV} , γ_{SV} sowie γ_{SL} sind die Oberflächenspannungen.

Der Kontaktwinkel θ wird durch die Young-Laplace-Gleichung mit Hilfe der Oberflächenspannungen γ_{LV} , γ_{SV} sowie γ_{SL} gemäß [14] wie folgt bestimmt:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (2)$$

Je nach Verhältnis der Oberflächenspannungen kann man durch Untersuchung des Koeffizienten $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$ einige Spezialfälle voneinander abgrenzen. Ist $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$ größer oder gleich 1, spricht man von einer vollständigen Benetzung und der Kontaktwinkel θ wird 0° . Ist der Koeffizient dagegen -1, so ist die Oberfläche unbenetzt und der Kontaktwinkel θ wird zu 180° . Ist der Betrag des Quotienten kleiner als 1, so wird die Oberfläche partiell benetzt ($0^\circ < \theta < 180^\circ$).

Bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie auf der Oberfläche, so liegt der gemessene Wert des Kontaktwinkels zwischen dem maximal erreichbaren Kontaktwinkel, dem so genannten fortschreitenden Kontaktwinkel θ_{adv} , und dem rückschreitenden Kontaktwinkel θ_{rec} , der den minimalen Kontaktwinkel darstellt. Den Wert $\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}$ bezeichnet man üblicherweise als Kontaktwinkelhysterese. Die Kontaktwinkelhysterese ist für verschiedene Oberflächen-Flüssigkeitskombinationen unterschiedlich groß und muss gesondert gemessen werden.

2.3 Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten

Schon die Luftfeuchtigkeit kann dazu führen, dass sich zwischen den Granulatbestandteilen Flüssigkeit sammelt und sich an den Kontaktpunkten sogenannte Kapillarbrücken ausbilden [15]. Gibt man einem Granulat genügend Flüssigkeit hinzu, um die Rauigkeit der Kugeloberfläche zu füllen und vom rauigkeitsdominierten Regime in das Kugelregime überzugehen, bilden sich Kapillarbrücken an den Kontaktstellen der Kugeln aus wie von Halsey und Levine beschrieben [11]. Halsey und Levine betrachteten ein Flüssigkeitsvolumen

V , das sich zwischen zwei Kugeln des Radius R mit dem Rauigkeitsexponenten l_R und der Amplitude der Rauigkeit d befindet. Solange $V < d^2 l_R$ ist, befindet sich das System im Oberflächenrauigkeitsregime. Das System geht für größere Flüssigkeitsvolumina ins Rauigkeitsregime über. Wenn $V > R l_R^2$ ist, ist die Flüssigkeitsstruktur vollständig durch die makroskopische Krümmung der Kugel bestimmt, die attraktive Kraft zwischen den Kugeln wird dann vollkommen unabhängig vom Volumen V der Kapillarbrücke. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Ausbildung von Kapillarbrücken wurde in [16] von Herminghaus et al. eingehend untersucht.

Für einen Flüssigkeitsgehalt von $W < 0,0003$ können für Glaskugeln nach Kohonen keine Flüssigkeitsbrücken beobachtet werden, die Flüssigkeit verschwindet dann in der Oberflächenrauigkeit der Kugeln ([17] und [18]). In einem feuchten Granulat bilden sich zwischen 5 und 7 Kapillarbrücken pro Kugel aus, wie von Geromichalos in [7] gezeigt wurde. Die exakte Anzahl der Flüssigkontakte N_b pro Kugel kann nach Kohonen [17] durch

$$N_b = N_c + f\left(\frac{S}{R}\right) \quad (3)$$

beschrieben werden. N_c beschreibt hierbei die Anzahl der Kugeln in hartem physikalischen Kontakt, $f\left(\frac{S}{R}\right)$ ist eine Funktion der Separationsdistanz S und des Kugelradius R . Da Kapillarbrücken auch zwischen Kugeln bestehen, die keinen direkten Kontakt haben, ist N_b größer als die Zahl der harten Kontakte N_c . Kohonen bestimmte in [17] $N_b \approx 6$ für RLP-Konfigurationen und $N_b \approx 6,5$ für RCP-Konfigurationen.

Bildet sich zwischen zwei Kugeln in direktem Kontakt, wie in Abbildung 4 und [5] gezeigt, eine Kapillarbrücke aus, so wirkt zwischen den Kugeln eine attraktive Kraft, die nach [19] durch

$$F = 2\pi R\gamma \cos(\theta) \quad (4)$$

beschrieben ist. Hierbei ist R der Kugelradius, γ die Oberflächenspannung und θ der Kontaktwinkel der Flüssigkeit. Die in Formel (4) vom Volumen der Kapillarbrücke unabhängige Beschreibung der Kraft F ist für das von der makroskopischen Kugelkrümmung dominierte Regime nach Halsey und Levine, wie in [11] beschrieben, gültig.

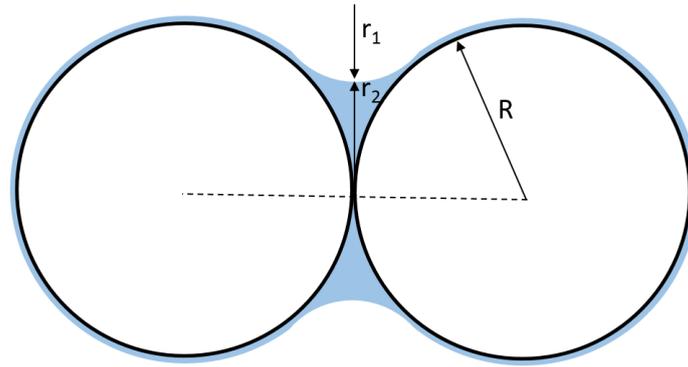


Abbildung 4 Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit gleichem Radius R in Kontakt. Die Radien r_1 und r_2 sind die Krümmungsradien der Kapillarbrücke.

Für die verwendeten Granulate aus Glaskugeln mit Durchmessern, die größer als $d \approx 100 \mu\text{m}$ sind, sind Kapillarkräfte die dominierenden Kräfte. Für Puder ($d < 80 \mu\text{m}$) können nach Herrmann [20] auch Van-der-Waals-Kräfte eine bedeutsame Rolle spielen. Für eine Luftfeuchtigkeit von 50 % sind die Kohäsionskräfte durch Kapillarbrücken für Kugeln mit einem Durchmesser $d > 80 \mu\text{m}$ allerdings gegenüber den Van-der-Waals-Kräften dominierend. Elektrostatische Kräfte zwischen den Kugeln können vernachlässigt werden, da die Experimente typischerweise mit Wasser und Wasser-Salz-Lösungen durchgeführt werden, die leitend sind, sodass etwaige Potentialdifferenzen ausgeglichen werden. Gravitationseffekte kommen nur dann zum Tragen, wenn die Größe der Flüssigkeitsstrukturen im Bereich der Kapillarlänge liegt, die nach [21] mit der Oberflächenspannung γ , der Dichte ρ und dem Ortsfaktor g als

$$L_{II} = \sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}}$$

(5)

geschrieben werden kann und für Wasser einen Wert von $L_{II} \approx 2,7 \text{ mm}$ annimmt.

Sind beide Kugeln nicht mehr in direktem Kontakt, kann die Kapillarbrücke zwischen beiden Kugeln gedehnt werden, bis sie schließlich reißt. Eine solche Situation ist in Abbildung 5 gezeigt.

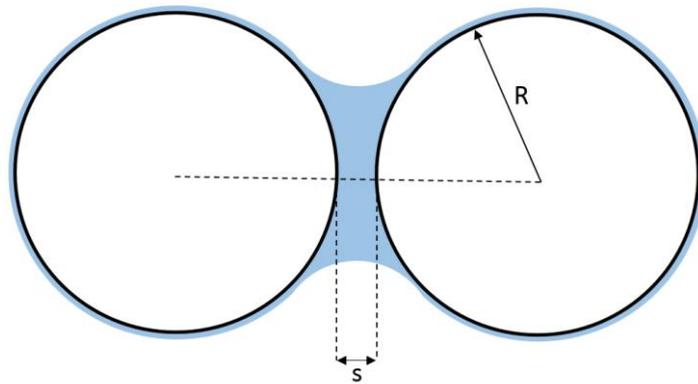


Abbildung 5 Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit gleichem Radius R . Der Abstand der Oberflächen der Kugeln voneinander wird mit s bezeichnet.

Für die Abreißdistanz S_C einer Kapillarbrücke des Volumens V zwischen zwei Kugeln mit dem Radius R ergibt sich nach [22]

$$S_c^* = (V^*)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 + \frac{\theta}{2}\right)$$

(6)

wobei

$$V^* = V/R^3$$

und

$$S_c^* = S_c/R$$

das normierte Volumen und die normierte Abreißdistanz darstellen. In [19] wird die Kraft zwischen zwei Kugeln im Abstand s , wie in Abbildung 5 gezeigt, zu

$$F = \frac{2\pi R \gamma \cos \theta}{1 + 1,05s^+ + 2,5(s^+)^2}$$

$$\text{mit } s^+ = S^* / \sqrt{V^*} \text{ und } S^* = S/R,$$

bestimmt, sofern der Öffnungswinkel der Kapillarbrücke kleiner als 10° und damit deren Volumen klein ist. Zur Berechnung der Brückenkraft F^* für größere Flüssigkeitsvolumina, Kontaktwinkel und Abstände der Kugeloberflächen liefert Willet in [23] einen numerischen Ausdruck:

$$\ln F^* = f_1 - f_2 \exp(f_3 \ln(S^+) + f_4 \ln^2(S^+)) \quad (7)$$

wobei die Parameter f_1 , f_2 , f_3 und f_4 kontaktwinkel- und volumenabhängige Parameter darstellen, die gesondert für die jeweilige experimentelle Anordnung berechnet werden müssen. Willet et al. haben in [24] zudem gezeigt, dass die Kontaktwinkelhysterese einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften und das Verhalten von Kapillarbrücken hat und durch Pinning-Effekte metastabile Zustände der Kapillarbrücken ausgebildet werden können. Weitere Effekte der Kontaktwinkelhysterese sind, dass die Kraft-Abstands-Kurve einer Kapillarbrücke ein Maximum bei $S \neq 0$ aufweist und der Abreißabstand vergrößert wird. Kraft-Abstands-Kurven für Kapillarbrücken wurden von Simons und Fairbrother in [25] für unterschiedliche Systeme mit zwei Kugeln, deren Abstand über einen Mikromanipulator verändert werden konnte, gemessen.

Der Laplacedruck in einer Kapillarbrücke mit den in Abbildung 4 gezeigten Krümmungsradien berechnet sich als Funktion der Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 nach Iveson et al. [26] zu

$$p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (8)$$

Der Laplacedruck innerhalb einer Kapillarbrücke ist für Kontaktwinkel kleiner als 90° negativ, es kommt also zwischen den verbundenen Kugeln zu einer attraktiven Kraft. Erhöht man das Volumen der Kapillarbrücke, so steigt der (negative) Kapillardruck an, bis er schließlich Null wird [27]. Für den Laplacedruck in einer Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln in direktem Kontakt als Funktion des Öffnungswinkels β und des Kontaktwinkels θ der Flüssigkeit mit den Kugeloberflächen gilt nach [23] und [28]:

$$p_{cb}(\beta, \theta) = -\frac{\gamma}{R} \left[\frac{\cos(\beta + \theta)}{1 - \cos(\beta)} - \frac{1}{\sin(\beta)} \right] \quad (9)$$

In Formel (9) ist γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, R der Kugelradius. Scheel et al. haben in [6] gezeigt, dass der Laplacedruck innerhalb einer Kapillarbrücke in einer RCP-Kugelpackung ab einem Flüssigkeitsgehalt von $W \approx 0,025$ (wenn erste Kapillarbrücken koaleszieren) gegen einen konstanten Wert

$$p^* = - (1 + 2\sqrt{3}) \frac{\gamma}{R} \left(\approx -4,46 \frac{\gamma}{R} \right) \quad (10)$$

strebt. Der Laplace-Druck p^* ist dabei der Druck, bei dem der Minimalwert von β erreicht ist, bei dem Koaleszenzen mit Nachbarbrücken austreten. Es ist dann $\beta^* = \frac{\pi}{6} = 30^\circ$.

3. Stand der Forschung

Physikalische und chemische Verwitterungsprozesse haben über Jahrtausende dazu geführt, dass Steine als Ausgangsmaterial in immer kleinere Partikel zerfallen sind, bis sie schließlich zu Quarzsand wurden, der je nach Grad der Verwitterung in sehr unterschiedlichen Körnungen auf der Erde vorzufinden ist. Vom feinen Sandstrand an den Urlaubsstränden bis zum Geröll in Gebirgen lassen sich verschiedene Körnungen von Sand in unterschiedlichen Regionen der Erde wiederfinden, was Sand zu einem interessanten Forschungsobjekt macht ([29]–[33]). Vor allem die Tatsache, dass Sand Eigenschaften eines Fluids, Festkörpers oder Gases aufweisen kann, fasziniert Forscher und Philosophen seit Jahrhunderten [34]. Sand kann in einer Sanduhr fließen wie eine Flüssigkeit, wohingegen es andererseits möglich ist, mit ihm stabile Sandburgen zu errichten. Schüttelt man einen mit Glaskugeln gefüllten Container dagegen verhalten sich die Granulatbestandteile dagegen wie ein Gas. Die Unterschiede zwischen den mechanischen Eigenschaften verschiedener Sandarten sind ebenso Thema aktueller Untersuchungen [35] wie das Verhalten und die Entstehung von Sanddünen in Wüsten auf der Erde [2] und im Rahmen der Weltraumforschung sogar auf anderen Himmelskörpern wie zum Beispiel dem Mars ([36] und [37]). Die Lebensmittelindustrie sucht dagegen nach effektiven Methoden, um Lebensmittel, die in Form von Granulaten vorliegen, zu verarbeiten und zu veredeln [38] und auch Medikamente liegen oft in Granulat- oder Puderform vor, weshalb auch die Pharmazie die Erforschung von deren Eigenschaften stetig vorantreibt [39]. Auch die Ölindustrie muss sich täglich mit Granulaten auseinandersetzen und die Erforschung von Granulaten und deren Eigenschaften soll helfen, die Ölgewinnung effektiver zu machen ([40], [41]) und neue Erkenntnisse über Sandsteine und Ölsande zu gewinnen ([42], [43]). Zur Optimierung der Förderprozesse sind auch Untersuchungen hinsichtlich der Porosität von Sandsteinen erforderlich.

Packt man Kugelgranulate in einen Probencontainer, so ist die sich einstellende Packungsdichte von großem Interesse: Die größte Packungsdichte für monodisperse Kugelpackungen wird in kubisch-flächenzentrierter Packung (face centered cubic packing: FCC) sowie in hexagonaler Packung (hexagonal close packing: HCP) erreicht. Die Packungsdichte liegt für eine FCC- und HCP-Packung nach [8] bei circa 74 %. Für eine RCP (random close packing)-Konfiguration wird gemäß Richard et al. [44] und Radin [45] eine Packungsdichte von ungefähr 64 % erwartet, für eine RLP (random loose packing)-Konfiguration bestimmten Richard et. al in [44] die Packungsdichte zu ungefähr 55 %. Scott und Kilgour haben in [10] gezeigt, dass die Packungsdichten für RLP und RCP für Systeme mit größerer Reibung abnehmen. So wurden je nach Reibungskoeffizienten zwischen den Granulatbestandteilen für RCP zwischen 62 % und 63 % Packungsdichte erreicht. Bei RLP-Konfigurationen wurden für Systeme mit großen Reibungskoeffizienten bis zu 57 % Packungsdichte realisiert, bei kleinen Reibungskoeffizienten nur 60 %.

Die Anzahl der Nachbarn einer Kugel in einer Packung nimmt mit der Packungsdichte zu, wie von Aste et. al in [46] untersucht. Füllt man ein trockenes Granulat in einen Probencontainer, kann man die Packungsdichte durch Stöße auf den Probencontainer erhöhen. Nowak et al. [47] sowie Knight et al. [48] haben gezeigt, dass die Packungsdichte logarithmisch mit der Zahl der Schläge zunimmt, eine theoretische Betrachtung dieses Effekts erfolgte durch Ben-Naim et al. in [47]. Richard et al. haben in [1] untersucht, wie sich mechanische Störungen auf die Packungsdichte eines Granulates auswirken können und zeigen Wege, diese zu erhöhen: Je nach Beschleunigung $\Gamma = a/g$ beim Antippen der Probe kann die Packungsdichte bei Erhöhung von Γ zunächst irreversibel, bei einem nachfolgenden Verringern von Γ aber auch reversibel erhöht werden.

Nicht nur für monodisperse Kugelmischungen wurden Packungsgeometrien sowie die maximal möglichen Packungsdichten untersucht, auch für bidisperse Mischungen mit zwei definierten Radien [49] sowie für platonische und archimedische Körper [50] wurden die Packungsdichte sowie die Packungsgeometrie analysiert. Das Packen von Tetraedern beispielsweise beschäftigt die Gelehrten schon seit Aristoteles' Lebzeiten und wird bis heute in Experiment und Theorie untersucht ([51]–[53]).

In Packungen mit Granulatkörnern unterschiedlicher Größen sind zusätzliche Effekte zu beachten: Packt man Granulate - oder in vereinfachten Modellen Kugeln unterschiedlicher Größe - in einen Probencontainer, kann es bei Bewegung des Containers zum so genannten Paranusseffekt (engl. Brazil-Nut-Effect oder Brazil-Nut-Problem (BNP)) kommen, bei dem sich größere Kugeln bei Vibration ausreichender Amplitude oben anlagern, kleinere nach unten wandern. Dieser Segregationsprozess wurde unter anderem von Kudrolli [54] und Strandburg [55] untersucht. Je nach Massenverhältnis und Durchmesser Verhältnis der Kugeln kann es auch zum so genannten Reverse-Brazil-Nut-Problem (RBNP) kommen, bei dem große Kugeln nach unten sinken. Dieses Reverse-Brazil-Nut-Problem wurde von Hon et al. in [56] theoretisch beschrieben. Je größer das Verhältnis der Durchmesser der Kugeln ist, umso größer muss das Verhältnis der Masse der Kugeln gewählt werden, um das RBNP zu beobachten. Segregationsprozesse bei Granulaten mit leicht verschiedenen Durchmessern wurden von Ottino et. al in [57] beleuchtet.

Fügt man einem Granulat Flüssigkeit hinzu, so bilden sich Flüssigkeitsstrukturen aus: Kapillarbrücken sind bis zu einem Flüssigkeitsgehalt von $W \approx 0,025$ die dominierenden Strukturen [58] in einem feuchten Granulat. Wird der Flüssigkeitsgehalt erhöht, bilden sich komplexere Flüssigkeitstrukturen aus, die drei oder mehr Kugeln miteinander verbinden, wie von Kudrolli [59] und Scheel [58] gezeigt wurde, ehe für noch größere Flüssigkeitsgehalte komplexe Cluster gebildet werden. Mit wachsendem Flüssigkeitsgehalt wachsen die Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln immer mehr an, bis diese schließlich mit benachbarten Kapillarbrücken zu komplexeren Strukturen verschmelzen, wie von Scheel et al. in [60] und [6] beschrieben. Eine Struktur, die drei Kugeln verbindet, nennt man einen Trimer und größere Strukturen einen Cluster ([58], [59], [61]). Des Weiteren entstehen komplexe Kombinationen von Flüssigkeitsstrukturen, wenn diese bei größeren Flüssigkeitsgehalten fusionieren. Bilden sich größere Strukturen im Granulat aus, so sinkt die Anzahl der

3. Stand der Forschung

Kapillarbrücken pro Kugel. Die Perkolationsschwelle der Flüssigkeitsmorphologien wurde von Fournier et al. in [5] zu 11 % bestimmt, Scheel bestimmte diese in [58] zu 8 %.

In Granulaten mit schlecht benetzenden Basaltkugeln kommt es zur Ausbildung von verschiedenen Bereichen innerhalb der Probe, die von unterschiedlichen Strukturtypen dominiert werden [62]. Bereiche mit großen kompakten Clustern und Bereiche, die von Kapillarbrücken dominiert sind, koexistieren in diesem Fall in der selben Schüttung. In zahlreichen Arbeiten wurden die verschiedenen Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten einerseits theoretisch, wie beispielsweise von Willet et al. [23] und Fisher [28] für penduläre Brücken beschrieben, andererseits aber auch experimentell beobachtet. Eine experimentelle Untersuchung dieser Systeme geschah beispielsweise durch Kohonen et al. [17] sowie durch Geromichalos et al. [7] mit Hilfe von Fluoreszenzmikroskopie, später dann durch Scheel et al. [6] mit Hilfe von hochauflösender Röntgentomographie. So entstanden zunächst durch Fluoreszenzmikroskopie Aufnahmen von Kapillarbrücken und komplexeren Strukturen und erste Erkenntnisse über deren Aufbau, Komplexität und Verteilung im Granulat konnten gewonnen werden. Die Abbildungen durch Fluoreszenzmikroskopie boten allerdings aufgrund des begrenzten Aufnahmebereiches nur eine kleine Statistik über die vorliegenden Morphologien. Kohonen et al. [17] haben aber bereits unterschiedliche Gleichgewichtsbrückenvolumina für verschiedene Flüssigkeiten beobachtet und berichteten über eine Veränderung des mittleren Brückenvolumens mit der Zeit. Ein Transportprozess konnte beobachtet werden und ein Flüssigkeitsfilm an den Kugeloberflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Transport in Verbindung gebracht. Scheel konnte im Rahmen der Untersuchungen in [6] mit Hilfe von Röntgentomographieaufnahmen zum einen die Anordnung der Flüssigkeitsstrukturen in der Kugelpackung untersuchen und die Laplacedrücke der Flüssigkeitsstrukturen bestimmen. Es wurde gezeigt, dass die Flüssigkeitsstrukturen einen Gleichgewichtszustand mit einheitlichem Laplacedruck anstreben. Zum anderen wurde festgestellt, dass unterschiedliche Flüssigkeitsstrukturen eine charakteristische Oberfläche und ein charakteristisches Volumen und Oberflächen-Volumen-Verhältnis aufweisen [6].

In der Folge wurde die Entstehung von Kapillarbrücken in feuchten Granulaten mit Röntgentomographie in einer ähnlichen Anordnung wie in dieser Arbeit untersucht: Ein feuchtes Granulat wurde mit einem Lautsprecher in Bewegung versetzt, fluidisiert und anschließend die Entwicklung der Flüssigkeitsmorphologien mit zeitaufgelöster Röntgentomographie untersucht. Von Scheel et al. wurde in [6] bereits gezeigt, dass es in feuchten Granulaten zu einem Austauschprozess zwischen Flüssigkeitsmorphologien und zu einem Volumentransport kommt, und in [60] zeigte Scheel, dass ein solcher Austauschprozess nicht für alle Kugelgrößen und Oberflächenbeschaffenheiten eines feuchten Granulates gleich schnell abläuft. In [62] wurde im Rahmen der Untersuchung von Flüssigkeitsverteilung in schlecht benetzenden Basaltkugeln gezeigt, dass für ein solches System kein Flüssigkeitsaustausch stattfindet. Durch die Untersuchung von Scheel et al. wurde die Frage nach den zugrunde liegenden Mechanismen des Flüssigkeitsaustauschs und der Abhängigkeit von gewissen Parametern wie dem Kugelradius, dem Material der Kugeln und der Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeit aufgeworfen, aber nicht beantwortet. In beiden Arbeiten erfolgte keine Analyse der Zeitskalen des Austauschprozesses auf der Skala

einzelner Brücken oder Flüssigkeitsmorphologien, mangels Zeitauflösung und lateraler Auflösung war auch keine Untersuchung der Vorgänge in den ersten Momenten nach der Ausbildung der Kapillarbrücken möglich. Die Einflüsse der Abstände einzelner Brücken zu Nachbarn und der Größe einzelner Kapillarbrücken und deren Nachbarn auf die Geschwindigkeit des Materialtransports konnte nicht untersucht werden, eine ausführliche Parameterstudie blieb aus.

Auch die unterschiedlichen möglichen Transportmechanismen des Transports der Flüssigkeit wurden in der Vergangenheit untersucht: Shahraeni et al. haben in [63] sowie [64] die Verdunstung in porösen Medien durch theoretische Modelle beschrieben und den Flüssigkeitsaustausch über die Gasphase theoretisch modelliert. Ein solcher Transport über die Gasphase wurde von Silverman in [65] in einer Diffusionszelle untersucht. Lukyanov et al. untersuchten im Rahmen ihrer Arbeiten in [66] den Transport von nicht flüchtigen Flüssigkeiten über die Flüssigkeitsphase in einem porösen Medium und betrachteten einen durch den Kapillardruck getriebenen Transport, bei dem die an den Kontaktpunkten gebildeten Kapillarbrücken als Flüssigkeitsreservoirs agieren. Sie beobachteten einen Austausch zwischen einzelnen Flüssigkeitsstrukturen mit der Folge einer Angleichung des Volumens aufgrund des Laplacedrucks, der durch einen Film innerhalb der Oberflächenrauigkeit der Kugeln abläuft.

Die experimentellen Befunde über den Austauschprozess der Flüssigkeit in feuchten Granulaten sorgten schließlich dafür, dass auch theoretische Modelle zur Beschreibung solcher Transportprozesse entwickelt wurden: Mani et al. haben in [67] aufbauend auf den vorhandenen experimentellen Daten ein theoretisches Modell für den Flüssigkeitsaustausch erarbeitet und eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Austausches von der Kugelgröße sowie der Viskosität der verwendeten Flüssigkeit vorhergesagt und berücksichtigten bei ihrem Modell sowohl den Transport über einen viskosen Film, der die einzelnen Flüssigkeitsstrukturen über einen perkolierten Film an der Kugeloberfläche verbindet, als auch den Gasphasentransport. Die Simulationen brachten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen von Scheel et al in [6].

In den Untersuchungen von Scheel wurde keine Untersuchung der Austauschprozesse zwischen einzelnen Brücken mit großer Statistik für das komplette Probenvolumen vorgenommen, sondern stets die globale Umverteilung an wenigen ausgewählten Konstellationen der Kugelgröße und verwendeten Flüssigkeit untersucht. Eine ausführliche Parameterstudie hinsichtlich der erwarteten Abhängigkeiten aus [67] wurde nicht durchgeführt, auch Aussagen über die Reichweite eines solchen Austauschprozesses waren nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilungen für unterschiedliche Systeme im Detail untersucht. Durch die gezielte Variation der experimentellen Parameter wurden die bestehenden Theorien aus [67] bestätigt und durch eine hohe Zeitauflösung sowie laterale Auflösung konnte ein tieferes Verständnis der dem Austausch zugrunde liegenden Prozesse erlangt werden. Komplexe Analysen der zeitaufgelösten Tomographiedaten sorgen dafür, dass die zeitliche Entwicklung einzelner Flüssigkeitsstrukturen mit hoher lateraler Auflösung auch ortsaufgelöst ausgewertet werden kann. Dadurch ist es möglich zu untersuchen wie einzelne Flüssigkeitsstrukturen untereinander Flüssigkeit austauschen und über welche Strecken dieser Materialtransport

3. Stand der Forschung

abläuft. Das Wissen über den Austauschprozess im feuchten Granulat konnte zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften feuchter Granulate genutzt und die darin ablaufenden Prozesse verstanden werden.

Das Verändern der mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Zereiß- und Zugfestigkeit von Granulaten, bei Hinzugabe von Flüssigkeit wurde beispielsweise von Bika et al. in [68], Schubert in [69], Richefeu et al. in [70] und [71] sowie von Pierrat et al. in [72] und [73] analysiert. Es stellt eine große Herausforderung dar, sowohl das makroskopische Verhalten eines Granulates zu untersuchen, als auch die Vorgänge auf mikroskopischer Ebene abzubilden und zu verstehen. Je nach Flüssigkeitsgehalt verändern sich die Eigenschaften eines Granulats, so wird aus trockenem Sand nach Zugabe von Flüssigkeit eine formbare Masse ([74] [75]), zu viel Flüssigkeit führt aber dazu, dass die Stabilität verloren geht und man Matsch vorfindet. Die unterschiedlichen Regime, in denen sich ein feuchtes Granulat befinden kann, wurden beispielsweise von Iveson et al. in [26] und Newitt und Conway-Jones in [76] hinsichtlich des Flüssigkeitsgehaltes voneinander abgegrenzt: Im Pendular-Regime dominieren Kapillarbrücken zwischen Granulatbestandteilen das System, während sich im "finicularen" Regime größere Strukturen ausbilden. Im Droplet-Regime sind die Granulatbestandteile vollständig von Flüssigkeiten umgeben. Entsprechend der entstehenden Flüssigkeitsstrukturen ändern sich die mechanischen Eigenschaften eines feuchten Kugelgranulats allerdings nur wenig [68]: Die maximale Bruchspannung innerhalb eines Granulates hängt in einem Bereich von $0 < W < 0,15$ nicht vom Flüssigkeitsgehalt ab [58], daher ist es nicht notwendig, ein Rezept für das Bauen einer Sandburg zu erstellen, in dem ein exaktes Mischungsverhältnis zwischen Flüssigkeit und Granulat vorgegeben ist.

Von besonderem Interesse bei der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften feuchter Granulate ist beispielsweise der kritische Abrutschwinkel, da selbiger unter anderem beim Entstehen von Erdbeben und -lawinen eine Rolle spielt und ein Maß für die Stabilität eines Granulates darstellt. Mason et al. [18] untersuchten die Auswirkungen von Flüssigkeit auf den kritischen Abrutschwinkel und fanden heraus, dass dieser bei Zugabe von Flüssigkeit größer wird. Kippt man die Oberfläche, auf der sich ein Granulat befindet, um einen Winkel, der größer ist als der kritische Winkel, so wird eine Lawine ausgelöst [18]. Kommt das Granulat wieder zur Ruhe, stellt sich wie von Samadani beschrieben ein Ruhewinkel ein [77]. Besonders die Erforschung der Ursachen vor Lawinen und Erdbeben ist Bestandteil zahlreicher Forschungsarbeiten ([15], [18], [34]): Welche Einflüsse sind es, die die mechanischen Eigenschaften des Granulates beispielsweise im Falle eines Erdbebens verändern und es seine Stabilität verlieren lassen [68] und wie fließt ein Granulat bei einem Erdbeben oder aber einer Lawine [78]? In [11], [79] und [80] wurde gezeigt, dass Kapillarkräfte in feuchten Granulaten den kritischen Winkel beeinflussen und dieser mit wachsendem Flüssigkeitsgehalt zunächst ansteigt. Dieses Verhalten kann auch in einer rotierenden Trommel als experimentelle Anordnung untersucht werden ([75], [81], [82]).

Auch mit Hilfe der Fluidisierung eines Granulates wurden die Auswirkungen der Flüssigkeit auf dessen mechanische Eigenschaften demonstriert: Montiert man einen mit einem Granulat gefüllten Container auf einem Schüttler oder einem Lautsprecher, der mit einem

sinusförmigen Signal ausgelenkt wird, wie in [83] beschrieben, und setzt das Granulat und dessen Bestandteile damit großen vertikalen Beschleunigungen aus, so stellt man fest, dass ein Granulat bei einer kritischen Beschleunigung δ_C fluidisiert wird. In [83] und [60] wurde gezeigt, dass δ_C für ein feuchtes Granulat größer ist als für ein trockenes Granulat. Der Wert von δ_C steigt für wachsendes Flüssigkeitsgehalte zunächst an, ehe sie bei Werten von $W \geq 0,01$ ein Plateau erreicht. Auch nimmt der Wert von δ_C für wachsende Kugelgrößen ab und für wachsende Oberflächenspannungen der Flüssigkeit zu. Um ein feuchtes Granulat zu fluidisieren, sind also je nach Zusammensetzung des Granulates, der Größe der verwendeten Granulatbestandteile und des Flüssigkeitsgehaltes unterschiedliche Beschleunigungen δ_C notwendig. In der vorliegenden Arbeit wird der in [60] verwendete Versuchsaufbau zur Fluidisierung feuchter Granulate verwendet. Sowohl der kritische Winkel als auch die kritische Beschleunigung sind allerdings makroskopische Parameter zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Granulates; Einblicke in die Entwicklung der einzelnen Flüssigkeitsmorphologien innerhalb der Granulates konnten bei diesen Experimenten nicht gewonnen werden.

Die Reibung innerhalb eines feuchten Granulats ist ebenfalls Bestandteil aktueller Forschungsprojekte: In der Vergangenheit wurden die Reibung, die Rheologie sowie die Kräfte zwischen den Granulatbestandteilen eingehend untersucht ([84]–[86]). Fall et al. haben in [87] den Einfluss des Flüssigkeitsgehalts und der Polydispersität eines Granulates auf deren mechanische Eigenschaften untersucht. Sie vermuteten, dass unter anderem die Ägypter sich dies beim Bau der Pyramiden zu Nutze gemacht haben, da es einen optimalen Flüssigkeitsgehalt von ungefähr 5 % gibt, bei dem sich ein Schlitten besonders leicht über eine Sandoberfläche ziehen lässt. Die Reibungskoeffizienten von Granulaten wurden in [88] von Géminard et al. sowie in [84] und [89] von Nasuno et al. durch Ziehen eines Schlittens auf einem Granulatbett untersucht und quantifiziert.

Der Widerstand eines feuchten Granulates gegenüber einer Scherung ändert sich mit dem Flüssigkeitsgehalt. Gescherte Granulate zeigen zudem Dilatanz-Effekte, die von Rowe sowie Wan et al. in [90] sowie [91] untersucht und theoretisch beschrieben wurden. Die Schersteifigkeit feuchter Granulate wurde beispielsweise in [71], [70] und [60] eingehend untersucht. Das Schermodul G eines feuchten Granulates wurde in [92] von Møller et al. in einem Rheometer analysiert. Das reskalierte Schermodul nimmt für Flüssigkeitsgehalte zwischen $W = 0,01$ und $W = 0,03$ den größten Wert an.

In [71] wurde von Richefeu et al. der Einfluss der Kapillarkräfte auf die mechanischen Eigenschaften eines feuchten Granulates untersucht, in dem die Kapillarbrücken die dominierende Flüssigkeitsstruktur sind. Hierbei wurde die Streckgrenze mit dem Mohr-Coulomb-Modell untersucht und das Rumpf-Modell [93] konnte auf polydisperse Kugelmischungen erweitert werden. Die Coulomb-Reibung steigt mit dem Flüssigkeitsgehalt und erreicht einen Maximalwert. In [5] wurde der Einfluss von Kapillarbrücken auf die Scherverdünnung untersucht, was beispielsweise eine große Bewandnis beim Eintreten von Erdbeben hat. In einer Scherzelle mit zwei beweglichen Membranen wurden die anliegenden Drücke gemessen und der Vergleich zwischen einem feuchten und einem

trockenen Granulat gezogen. Auch Fiscina et al. haben sich im Rahmen der Untersuchung in [94] mit einer Scherzellenanordnung ähnlich der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anordnung und dem in [5] vorgestellten experimentellen Aufbau beschäftigt und den Widerstand eines feuchten Granulates gegenüber einer Scherung durch mechanische Tests untersucht. Sie kamen zu dem Schluss, dass Flüssigkeit in einem gescherten Granulat dessen Widerstand gegen Scherung und damit die dissipierte Energie bei der Scherung herabsetzt. Auch Scheel hat in [60] die Unterschiede zwischen feuchten und trockenen gescherten Granulaten untersucht. Er hat die Schersteifigkeit über einen weiten Druckbereich analysiert und festgestellt, dass diese für feuchte Systeme größer als für trockene ist. In [95] wurde zudem gezeigt, dass die Reibung zwischen den Granulatbestandteilen mitverantwortlich für die dissipierte Energie eines gescherten Granulates ist, es aber dennoch auch unter verschwindendem äußeren Druck zu einer Energiedissipation kommt. Mani et al. haben in [96] mit Hilfe von Simulationen herausgefunden, dass brechende Kapillarbrücken in einem gescherten feuchten Granulat zu einem Flüssigkeitsaustausch und damit einer Umverteilung der Flüssigkeit innerhalb des Granulats führen. Für eine definierte Anfangsverteilung der Flüssigkeit wurde die Umverteilung der Flüssigkeit in einem theoretischen Modell untersucht und die Diffusionskonstante D in Abhängigkeit von der Anfangsverteilung quantifiziert. Alle bisher durchgeführten Untersuchungen basierten allerdings auf globalen Messparametern wie dem Druck; das Verhalten einzelner Flüssigkeitsmorphologien unter Scherung konnte nicht eingehend untersucht werden. Daher konnten die Auswirkungen der Flüssigkeitsverteilung auf die mechanischen Eigenschaften nicht quantifiziert werden.

Bei den bisher durchgeführten Experimenten bezüglich der mechanischen Eigenschaften feuchter Granulate konnten zumeist lediglich die lokale Flüssigkeitsverteilung und die mechanischen Eigenschaften über das System gemittelt untersucht werden. Die mechanischen Eigenschaften eines gescherten Granulates wurden bis dahin vor allem makroskopisch untersucht, indem äußere Kontrollparameter wie beispielsweise Drücke, Kräfte, Scher- oder Elastizitätsmodule gemessen und daraus Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften gezogen wurden ([95], [71], [92], [87]). Eine detailliertere Untersuchung der zugrunde liegenden Phänomene auf der Skala der einzelnen Granulatbestandteile war dabei zumeist nicht möglich. Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist es möglich, die makroskopischen Eigenschaften eines feuchten Granulates mit den Bewegungen und Eigenschaften einzelner Granulatbestandteile und der Flüssigkeit zu erklären und zu verstehen. Zudem kann in Analogie zu den Simulationen von Mani et al. [96] untersucht werden, inwiefern sich die Flüssigkeitsverteilung in einem feuchten Granulat unter Scherung ändert und welchen Einfluss dies auf seine mechanischen Eigenschaften hat. So wird der Einfluss der Kapillarbrücken und der Flüssigkeitsmorphologien auf die mechanischen Eigenschaften eines gescherten Granulats dahingehend quantifiziert, welche Energiedissipation durch das Brechen von Kapillarbrücken entsteht. Es wird untersucht, wie sich lokale Änderungen der Flüssigkeitsmorphologien auf das globale mechanische Verhalten der Probe auswirken und wie der Flüssigkeitsaustausch, der in Kapitel 5 untersucht wird, die Flüssigkeitsverteilung und damit auch die mechanischen Eigenschaften des gescherten feuchten Granulates beeinflusst.

4. Experimentelle Methoden und Materialien

Zur Untersuchung der Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten wird als Modellsystem ein Granulat aus monodispersen Glas- bzw. Basaltkugeln verwendet. Die Flüssigkeit wird für die Röntgentomographie mit einem entsprechenden Kontrastmittel angemischt und so wird ein dreidimensionales Bild des Granulates und der Flüssigkeit erzeugt. Die Tomographieaufnahme ermöglicht es, Position, Größe und Ausrichtung aller Flüssigkeitsmorphologien und Kugeln exakt festzustellen und zu untersuchen. Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Methoden für die Experimente selbst und zur vorherigen Probencharakterisierung erläutert.

4.1 Messung von Kontaktwinkeln und Oberflächenspannungen

Zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der verwendeten Flüssigkeiten auf den jeweiligen Oberflächen wurden deren Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen gemessen.

Hierzu wird das *OCA 20* Kontaktwinkelmessgerät der Firma *DataPhysics* mit der dazugehörigen Software verwendet. Das Gerät besteht u.a. aus einer ansteuerbaren Spritzenpumpe, mit der gezielt Flüssigkeit auf eine Oberfläche aufgebracht und abgesaugt werden kann, um sowohl den fortschreitenden Kontaktwinkel als auch den rückschreitenden Kontaktwinkel messen zu können. Eine CCD-Kamera, die mit einem Vergrößerungsobjektiv (0,7- bis 4,5-fach) ausgestattet ist, nimmt den Messvorgang auf. Mit Hilfe der Pendant-Drop-Methode können Oberflächenspannungen bestimmt werden, mit Hilfe der Sessile-Drop-Methode werden Kontaktwinkel eines auf der Oberfläche aufgetragenen Tropfens bestimmt. Hierbei wird dem Tropfen zunächst Volumen hinzugefügt, um den fortschreitenden Kontaktwinkel zu bestimmen, ehe der rückschreitende Kontaktwinkel durch Abpumpen von Flüssigkeit ermittelt werden kann.

Eine besondere Schwierigkeit stellt die Messung von Kontaktwinkeln auf gekrümmten Kugeloberflächen dar. Hierzu wird eine Kugel auf einem Halter mit einer entsprechenden Aussparung so platziert, dass sie fixiert ist, ehe die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer dünnen Nadel auf die Kugeloberseite so aufgebracht wird, dass er symmetrisch auf der Kugel sitzt, wie in Abbildung 6 gezeigt. Bei den hier vorgestellten Experimenten werden Flüssigkeitsvolumen von 1 bis 2 μl mit einer Rate von 0,1 $\mu\text{l/s}$ aufgebracht.

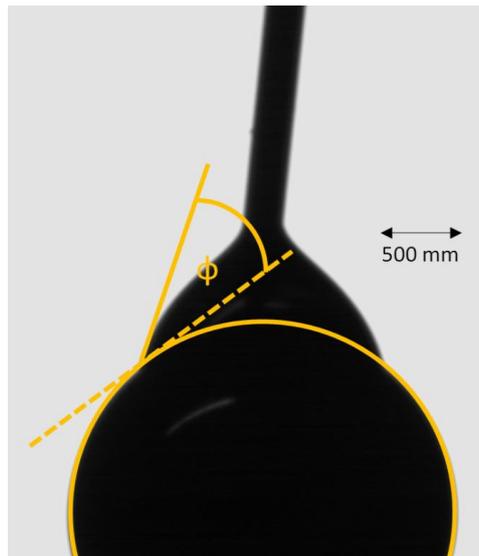


Abbildung 6 Messung des Kontaktwinkels von Ioddodekan an einer Basaltkugel mit einem Durchmesser von 1,8 mm am OCA20 von DataPhysics.

Wie in Abbildung 6 gezeigt, kann der Kontaktwinkel θ durch Anpassen der Kugelummisse als Schnittwinkel aus der Tangente an die Kugeloberfläche mit einer Anpassung der Flüssigkeitsoberfläche bestimmt werden. Aus dem Schnittpunkt beider Kreise und den daran anliegenden Tangenten kann der Kontaktwinkel bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt manuell mit der Software *AutoCAD* von *Autodesk*, da die im *OCA20* integrierte Software keine Auswertung an gekrümmten Oberflächen zulässt und die Anpassung der Kreisabschnitte sowie die Winkelmessung mit *AutoCAD* sehr präzise möglich ist.

In den vorgestellten Experimenten werden zur Variation des Kontaktwinkels Glaskugeln mit einem Kontaktwinkel von $\theta_{adv} = 10^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = 5^\circ$ [60] mit Wasser und Basaltkugeln mit gleichen Durchmessern und einem Kontaktwinkel von $\theta_{adv} = (74 \pm 4)^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = (32 \pm 6)^\circ$ [95] mit Wasser verwendet. Zudem wurde in den Experimenten 98 %-iges Ioddodekan (CAS Number 2050-77-3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{I}$) der Firma *Sigma Aldrich* als Flüssigkeit verwendet. Für Ioddodekan als Flüssigkeit ergeben sich mit der oben vorgestellten Methode $\theta_{adv} = (15 \pm 5)^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = (10 \pm 5)^\circ$ für Glaskugeln und $\theta_{adv} = (36 \pm 5)^\circ$ und $\theta_{rec} < (15 \pm 5)^\circ$ für Basaltkugeln.

4.2 Kugeln

4.2.1 Beschaffenheit

Für die vorliegenden Experimente werden Basalt- und Glaskugeln der Firma *Whitehouse Scientific Ltd in Chester (UK)* mit Durchmessern zwischen 200 μm und 2000 μm verwendet. Laut Herstellerangaben setzen sich die Glaskugeln in ihren Hauptbestandteilen zu 74,00 %

4. Experimentelle Methoden und Materialien

($\pm 0,20$ %) aus Siliziumoxid (SiO_2), zu 11,90 % ($\pm 0,05$ %) aus Na_2O , zu 4,13 % ($\pm 0,01$ %) aus MgO und zu 8,15 % ($\pm 0,01$ %) aus CaO zusammen. Da der Hauptbestandteil der Kugeln wie bei Quarzsand Siliziumoxid ist, stellen sie ein ideales Modellsystem für gewöhnlichen Quarzsand dar.

Die in den folgenden Experimenten verwendeten Basaltkugeln bestehen laut Herstellerangaben zu 43 % aus SiO_2 , zu 14 % aus Al_2O_3 , zu 13 % aus CaO , zu 14 % aus Fe_2O_3 , zu 8,5 % aus MgO und zu 3,5 % aus Na_2O bzw. K_2O . Die Kugeln werden jeweils in Größenintervallen mit Durchmessern zwischen 200 μm und 1000 μm eingesetzt und sind nicht vollkommen monodispers. Um nicht perfekt runde Kugeln bereits vor den Experimenten auszusortieren, werden die Kugelmischungen auf einer schiefen Ebene positioniert. Runde Kugeln rollen diese Ebene hinab, abgeflachte und etwaige zerbrochene Kugeln werden einzeln von Hand aussortiert. Besonders im Falle von Basaltkugeln ist der Anteil zerbrochener und elliptischer Kugeln hoch und das vorherige Sortieren von besonderer Bedeutung. Um eine exakte Information über die Größenverteilung der jeweiligen Kugeln zu erhalten, wurden die Kugeln im Vorfeld der Experimente mit einem Lichtmikroskop, wie in [62] beschrieben und in Abbildung 7 gezeigt, vermessen.

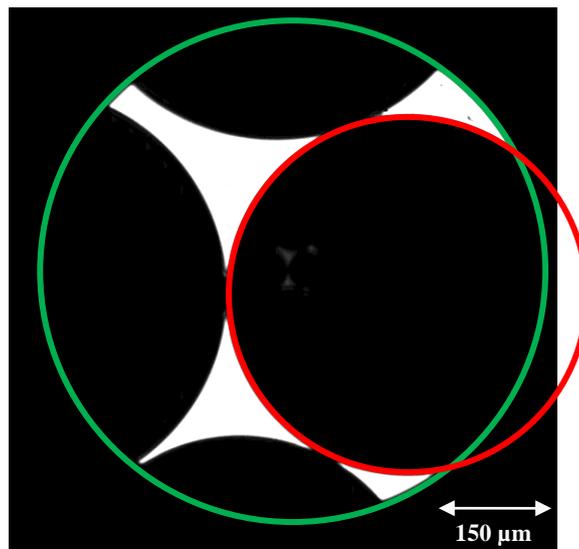


Abbildung 7 Lichtmikroskopaufnahmen zur Überprüfung der Kugelgröße am Mikroskop. Mit Image Pro Plus 6.3 angepasste Kugelummrisse sind in Rot gezeichnet.

Mit der Software *Image Pro Plus 6.3* von *Media Cybernetics* werden die Kugeln zunächst durch Anpassen von Kreisen (Rot in Abbildung 7) hinsichtlich ihrer Rundheit überprüft. Das Sichtfeld des Mikroskops ist in Abbildung 7 als grüner Kreis eingezeichnet. Um eine Statistik über die Kugelverteilung zu erhalten, werden über 100 Kugeln mit der beschriebenen Methode analysiert, um eine besonders präzise Anpassung der Kreisumrisse zu gewährleisten, wurde eine große Vergrößerung am Mikroskop gewählt. Die Radien der Kugeln wurden vermessen und in einem Histogramm aufgetragen. Ein solches Histogramm ist in Abbildung 8 gezeigt.

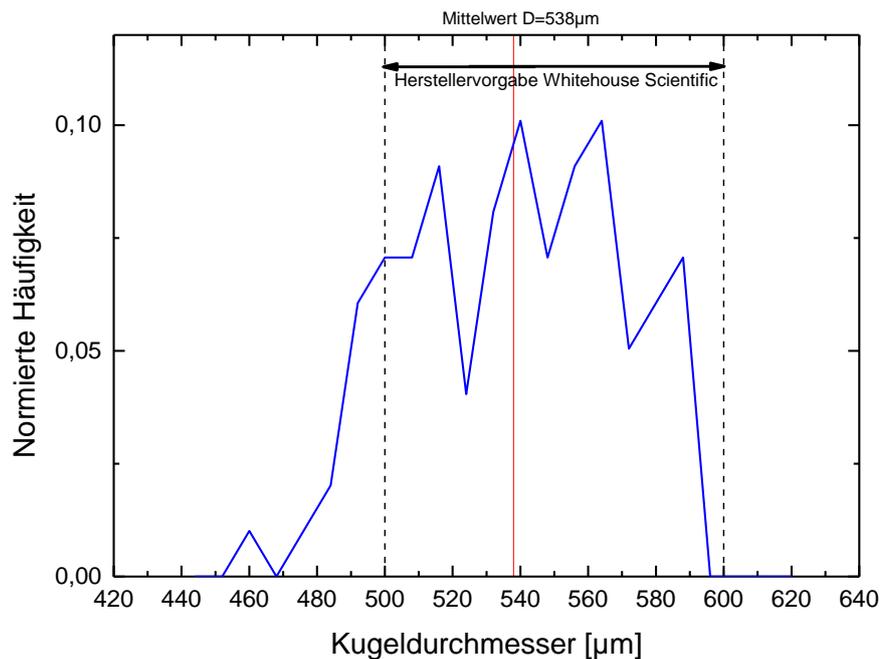


Abbildung 8 Verteilung der Kugeldurchmesser für Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 µm laut Herstellerangaben von Whitehouse Scientific Ltd in Chester (UK). Die Kugeldurchmesser wurden am Lichtmikroskop ermittelt.

Abbildung 8 zeigt die Verteilung der Kugeldurchmesser am Beispiel von Basaltkugeln mit einem Durchmesserintervall laut Herstellerangaben von 500 - 600 µm. Die tatsächlichen Kugeldurchmesser sind um einen Mittelwert von 538 µm verteilt und liegen zu über 95 % im vorgegebenen Intervall der Herstellerangaben.

4.2.2 Präparation und Reinigung

Um die Kugeln für die Experimente vorzubereiten und reproduzierbare Benetzungseigenschaften zu erzielen, werden die Kugeln im Vorfeld der Experimente gereinigt. Um die Kugeln von grobem Schmutz zu befreien, werden zunächst auf einer hellen Unterlage von Hand deutlich sichtbare Schmutzpartikel mit einer Pinzette entfernt, ehe die Kugeln, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, gerollt werden. Daran anschließend werden in einem engmaschigen Sieb deutlich von den angegebenen Durchmessern abweichende Kugeln gezielt aussortiert. Erst wenn auch unter einem Mikroskop keine zerbrochenen oder stark elliptischen Kugeln mehr zu erkennen sind, folgt die Oberflächenreinigung der Kugeln.

Nun werden die Oberflächen der Kugeln in mehreren Reinigungsschritten von Schmutz und möglichen Rückständen aus dem Herstellungsprozess oder der Lagerung befreit. Die Kugeln werden fünf Minuten in einem Ethanolbad gereinigt, ehe sie für weitere fünf Minuten in ein Ultraschallbad gegeben werden. Das verschmutzte Ethanol wird anschließend entfernt. Diese

Schritte werden jeweils drei bis fünfmal mit neuem Ethanol wiederholt. Im letzten Reinigungsschritt sind im Ethanol nach der Ultraschallreinigung keine Ablagerungen mehr zu erkennen. Zum Abschluss der Ethanolreinigung werden die Kugeln circa fünf Stunden bei 150 °C in einem Trockenofen getrocknet. Im Anschluss an die beschriebenen Reinigungsprozesse folgt eine abschließende visuelle Inspektion unter dem Mikroskop.

Um die Benetzbarkeit der Glaskugeln nach dem Reinigen grob zu überprüfen, wird auf eine kleine Kugelschüttung ein Wassertropfen aufgebracht. So lässt schnell durch optische Inspektion sicherstellen, dass bei Glaskugeln im Rahmen der Erwartungen tatsächlich ein benetzendes System und bei Basaltkugeln ein höherer Kontaktwinkel vorliegt.

4.2.3 Charakterisierung der Kugeloberflächen

Zur Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Glas- und Basaltkugeln werden die zuvor gereinigten Kugeln mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) *Dimension Icon* mit *Nanoscope 5 Controller* der Firma *Bruker* untersucht und abgebildet. Dazu werden die Kugeln mit einem O-Ring als Halter fixiert, anschließend wird ein Ausschnitt der Kugeloberfläche mit der AFM-Spitze abgerastert. Die dabei aufgenommenen Höhenprofile sind in Abbildung 9 gezeigt.

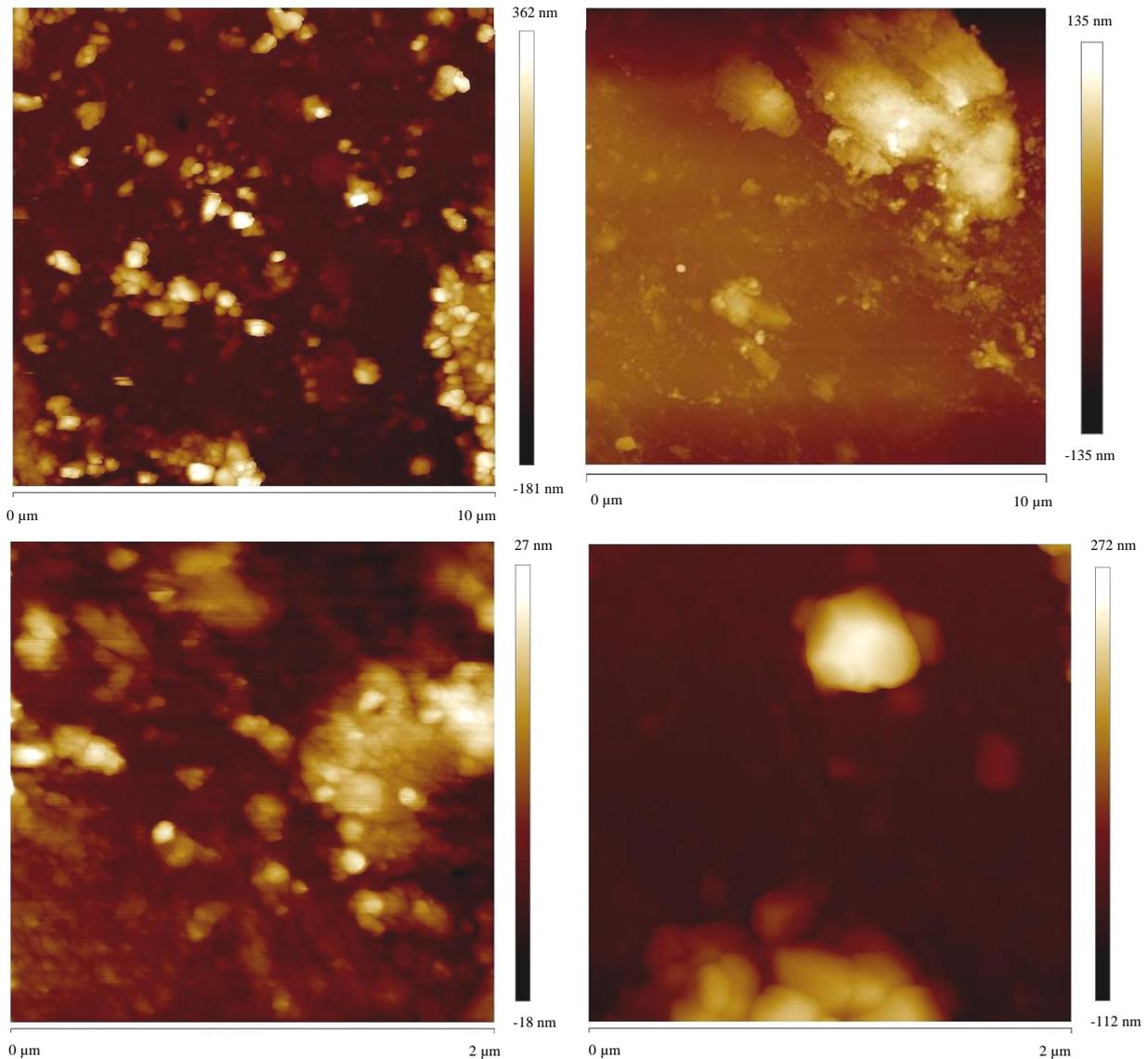


Abbildung 9 Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der Kugeloberfläche von Glaskugeln (links oben, rechts unten) und Basaltkugeln (rechts oben, links unten) mit einem Durchmesser von 2 mm für einen Ausschnitt von $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ (obere Zeile) bzw. $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ (untere Zeile).

In den in Abbildung 9 gezeigten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Glaskugel (linke Spalte) größere lokale Höhenschwankungen aufweist als die der Basaltkugel (rechte Spalte). Die Aufnahme der Oberfläche der Glaskugel zeigt lokale Höhendifferenzen von bis zu $\delta_{\text{max,Glas}} = 600 \text{ nm}$, während die Basaltoberfläche nur Höhendifferenzen von bis zu $\delta_{\text{max,Basalt}} = 200 \text{ nm}$ vorweist.

Mit der Software *Nanoscope* der Firma Bruker wird zusätzlich in allen Bildern die mittlere Oberflächenrauigkeit δ_{RMS} ermittelt und bezüglich der Rundung der Kugeln selbst korrigiert. Für die oben gezeigten Ausschnitte mit einer Fläche von $4 \mu\text{m}^2$ ergibt sich $\delta_{\text{RMS,Glass}} = 54 \text{ nm}$ und $\delta_{\text{RMS,Basalt}} = 26,7 \text{ nm}$, für die Mittelung über die größere Fläche von jeweils $100 \mu\text{m}^2$ werden die Oberflächenrauigkeiten zu $\delta_{\text{RMS,Glass}} = 85 \text{ nm}$ und $\delta_{\text{RMS,Basalt}} = 6,1 \text{ nm}$ bestimmt. Der gefundene Wert für $\delta_{\text{RMS,Glass}}$ bei Glaskugeln liegt dabei in guter Übereinstimmung mit

den Untersuchungen von Utermann et al. [97] und Scheel [60]. Die Basaltkugeln weisen im Vergleich zu den Glaskugeln gleicher Größe eine deutliche geringere Oberflächenrauigkeit auf, ihre Oberfläche ist glatter es ist somit $\delta_{RMS,Basalt} < \delta_{RMS,Glaskugel}$. In [62] wurde diesbezüglich gezeigt, dass die glatteren Oberflächen der Basaltkugeln dafür sorgen, dass sich bei Packungen mit Granulaten aus Basaltkugeln bei gleicher Befüllung in der Regel höhere Packungsdichten einstellen als in Granulaten aus Glaskugeln.

Im Anschluss an die Reinigung und Charakterisierung werden die Kugeln in zuvor gereinigten, verschlossenen Gefäßen gelagert und vor Staub und erneuter Verschmutzung geschützt, ehe sie zum Experiment eingesetzt werden. Im Folgenden werden die Charakteristika der verwendeten Probencontainer kurz vorgestellt.

4.3 Probencontainer

In den gezeigten Experimenten wurden zylinderförmige Container aus Glas oder Polycarbonat verwendet. Um die Kugelmischungen bei Tomographieexperimenten im Strahlengang zu positionieren, wurden in der *Werkstatt der Universität des Saarlandes* zylinderförmige Container aus Polycarbonat angefertigt, die speziell auf die konkreten experimentellen Anforderungen angepasst waren. Die Deckel der Polycarbonat-Container wurden per Presspassung an die Container angepasst, um diese dicht zu verschließen; für die Glas-Container wurden Plastikdeckel verwendet.

4.3.1 Container ohne Beschichtung

Für Experimente mit Glaskugeln wurden unbeschichtete Container aus Glas oder Polycarbonat verwendet, die im Vorfeld der Experimente einem Reinigungsprozess unterzogen wurden. Die Container und die Deckel der Container wurden vor den Experimenten zunächst von gröberen Rückständen des Fertigungsprozesses befreit, indem sie mit Druckluft ausgeblasen wurden. Danach wurden die Container in einem Ethanolbad chemisch gereinigt, in ein Ultraschallbad gegeben und danach in einem Trockenofen bei einer Temperatur von circa 120 °C getrocknet. Auch die Container wurden nach dem Reinigungsprozess in geschlossenen Gefäßen gelagert, um vor Staub und Verschmutzung geschützt transportiert werden zu können.

4.3.2 Container mit Beschichtung

Für Experimente mit Basaltkugeln mit hohen Flüssigkeitsgehalten wurden Container aus Polycarbonat oder Glas vor dem Experiment wie in 4.3.1 gereinigt, ehe sie, wie in [62] beschrieben, mit einer Wachsbeschichtung überzogen wurden. Die Wachsbeschichtung verhindert, dass sich die Flüssigkeit aufgrund des im Vergleich zur Glaswand hohen Kontaktwinkels der Basaltkugeln (vergleiche Abschnitt 4.1), vornehmlich an den Containerwänden anlagert und damit der tatsächliche Flüssigkeitsgehalt im zu untersuchenden

Bereich in der Probenmitte signifikant herabgesetzt wird. Das Bienenwachs weist, wie in [62] gezeigt, mit Wasser einen sehr hohen Kontaktwinkel $\theta_{adv} = (83 \pm 5)^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = (110 \pm 5)^\circ$ auf. Dieser Kontaktwinkel ist höher als der der Basaltkugeln. Die Flüssigkeit lagert sich daher nicht mehr bevorzugt an den Containerwänden an und die Untersuchung von größeren Flüssigkeitsgehalten wird auch in Systemen mit großen Kontaktwinkeln möglich.

4.4 Röntgentomographie

Ziel der im Folgenden vorgestellten Experimente ist es, die Flüssigkeitsverteilungen in feuchten Granulaten in einem möglichst großen Probenvolumen abzubilden. In einigen Experimenten werden zudem zeitaufgelöste Tomographieserien durchgeführt. Da die optische Mikroskopie auf die oberen Schichten der Kugelschüttung begrenzt ist und Basaltkugeln für optische Wellenlängen nicht transparent sind, fiel die Wahl der geeigneten Messmethode auf die Röntgentomographie, die es ermöglicht, ein hochaufgelöstes, dreidimensionales Bild des feuchten Granulats im Probencontainers zu erstellen und zudem durch unterschiedliche Absorptionskontraste mehrere Phasen im Bild zu trennen. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen der Röntgentomographie erläutert und im Anschluss zwei Tomographieverfahren vorgestellt, die bei den vorgestellten Experimenten Anwendung fanden.

4.4.1 Grundlagen der Röntgentomographie

Die Röntgentomographie ist ein bildgebendes Verfahren, das ausnutzt, dass für sichtbares Licht nicht transparente Medien für Röntgenstrahlung unter Umständen durchlässig sind. In der Probe wird der Strahl teilweise absorbiert und gehorcht dem Lambert-Beerschen-Absorptionsgesetz [98]:

$$I = I_0 \cdot e^{-kd} \tag{11}$$

In Formel (11) ist I_0 die Ausgangsintensität des Röntgenstrahls, k ist eine von der Strahlenergie abhängige Materialkonstante und d die Dicke des Materials. Die Absorption eines Photons in der Probe kann durch drei grundlegende Effekte geschehen:

Photo-Effekt: Ein Photon wird von einem im Atom gebundenen Elektron absorbiert. Das Elektron wird dadurch aus seiner Bindung gelöst und aus der Elektronenhülle geschlagen.

Compton-Effekt: Ein Photon wird an einem Elektron gestreut.

Paarbildung: Ein Elektron und ein Positron entstehen aus einem Photon.

Da für die Paarbildung Energien von mindestens 1,022 MeV nötig sind, tritt sie in der vorliegenden Versuchsanordnung nicht auf. Der Compton-Effekt ist für Energien zwischen 100 keV und 10 MeV der dominierende Wechselwirkungsprozess. Der dominierende Effekt in der vorliegenden Versuchsanordnung mit typischen Energien von 50 bis 100 keV ist der Photo-Effekt. Der Absorptionskoeffizient k nimmt in dritter Ordnung mit der Anzahl der Elektronen in den Atomen zu. Somit kann man die unterschiedlichen Röntgenabsorptionen den jeweiligen Phasen zuordnen und für den Fall eines feuchten Granulates können so die Luft, die Granulatkörner und die Flüssigkeit im Tomogramm unterschieden werden.

Tritt breitbandige Röntgenstrahlung durch ein Medium, ist die Abschwächung nicht mehr, wie in Formel (11) beschrieben, ausschließlich eine Funktion der Absorberdicke [99], sondern auch der Wellenlänge. Dieser in der Literatur als beam-hardening bezeichnete Effekt muss bei der Rekonstruktion der Tomographien berücksichtigt werden, indem die Gesamtintensität in ihr Energiespektrum aufgespalten wird [99].

Von der Probe werden während einer Tomographieaufnahme Durchlichtbilder - sogenannte Radiogramme - von einer Kamera aufgenommen. Die Probe wird im Zuge der Tomographieaufnahme in definierten Winkelschritten gedreht. Im Folgenden werden zwei grundlegende Typen von Röntgenquellen unterschieden: Bei einer Synchrotronstrahlenquelle, wie in Abschnitt 4.4.2 anhand des *ESRF in Grenoble* beschrieben, liegt parallele Röntgenstrahlung vor. Somit ist aufgrund der Symmetrie der Strahlung bei der Röntgentomographie nur eine Rotation der Probe um 180° notwendig. Bei Punktstrahlquellen, wie in anhand der InHouse-Tomographen in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, hat der Strahl dagegen eine kegelförmige Geometrie. Dort benötigt man aufgrund der Strahlgeometrie vollständige Rotationen um 360° . Aus den Radiogrammen kann mit Hilfe von Filtered-Back-Projection-Algorithmen [100] ein vollständiges dreidimensionales Bild der Probe rekonstruiert werden.

4.4.2 Paralleler Röntgenstrahl - European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)

Ein großer Teil der vorliegenden Experimente wurde am europäischen Synchrotron „European Synchrotron Radiation Facility“ (ESRF) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Am Messplatz, der Beamline ID15A, stand für die vorliegenden Experimente ein hochenergetischer und hochintensiver Röntgenstrahl zur Verfügung. Mit der vorhandenen Versuchsanordnung war es möglich, Tomographien eines mit Granulat und Flüssigkeit gefüllten Probencontainers mit einer Auflösung von bis unter $1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ in unter drei Sekunden aufzunehmen [101]. Durch Anpassen der Belichtungszeit und der Zahl der

aufgenommenen Projektionen wird die Zeit für eine Tomographie den experimentellen Anforderungen angepasst und auf bis zu 2 Sekunden gesenkt. In allen Experimenten müssen zunächst die optimalen Abbildungsbedingungen für die jeweilige Probe sowie das konkrete Experiment gefunden werden. Die Röntgentomographie am *ESRF* bietet neben einer großen lateralen Auflösung also auch eine sehr hohe Zeitauflösung, die es möglich macht, auch schnelle dynamische Prozesse zu untersuchen, da eine Serienaufnahme von Tomographien möglich ist.

Am *ESRF* werden Elektronen nach einer linearen Beschleunigung im sogenannten *LINAC* und einem vorgeschalteten *Booster-Synchrotron* letztlich in den Speicherring injiziert. Die Röntgenstrahlung wird dann in Wiggler und Undulatoren erzeugt, in denen die Elektronen durch Umlenkmagneten auf periodische Bahnen gezwungen werden und aufgrund der Beschleunigung Röntgenstrahlung abgeben. Die Elektronen aus dem *Booster* werden in regelmäßigen Abständen in den Speicherring eingebracht, um den etwaigen Verlust von Elektronen durch Streuung auszugleichen. Die Abstände zwischen den Füllungen des Speicherrings haben sich im Laufe der verschiedenen Strahlzeiten, an denen die vorgestellten Tomographieexperimente am *ESRF* durchgeführt wurden, von 8 Stunden auf schließlich 24 Stunden erhöht. Durch die Befüllung kommt es dazu, dass die Intensität der Röntgenstrahlung im Laufe eines solchen 8- bzw. 24-stündigen Intervalls abnimmt, bevor der Speicherring erneut befüllt wird. Die zeitliche Taktung der Experimente muss stets auf den Zyklus der Befüllungsvorgänge angepasst werden, da sich in Folge eines Befüllungsvorgangs die Charakteristika der aufgenommenen Tomographien, wie beispielsweise das Histogramm der Aufnahme und damit einige wichtige Analyseparameter, ändern.

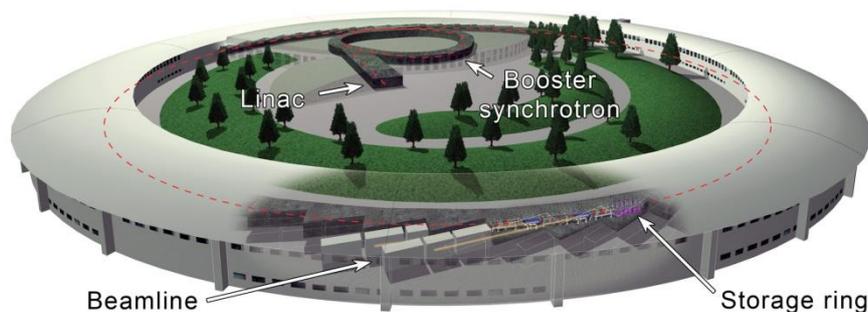


Abbildung 10 Überblick über den Aufbau des ESRF mit Vorbeschleunigern und Speicherring in einem 3D-Modell des ESRF [102].

Für die beschriebenen Experimente wird die Synchrotronstrahlung durch Reflexion an Laue-Kristallen monochromatisiert. Eine breitbandige Abschwächung ist daher nicht erforderlich. Die in ID15A eintreffende parallele Röntgenstrahlung mit einem Querschnitt von $(8 \times 8) \text{ mm}^2$ hat entsprechend der Konfiguration des Laue-Monochromators in den hier vorgestellten Experimenten eine Energie von circa 50 keV. Der Röntgenstrahl trifft in der vollkommen mit Blei verkleideten und während der Experimente verriegelten Kammer, in der sich der in Abbildung 11 schematisch gezeigte Messaufbau befindet, auf die Probe.

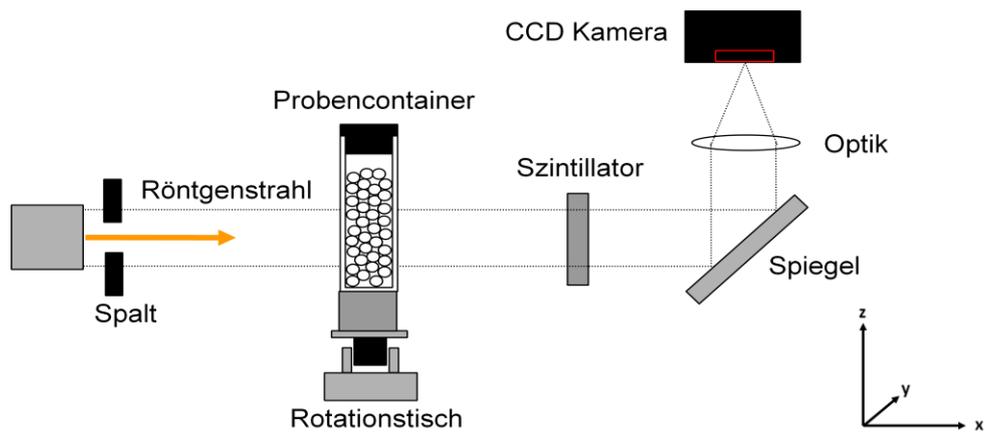


Abbildung 11 Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der Röntgentomographie an der ID15A am ESRF in Grenoble. Der Röntgenstrahl kommt von links in die Versuchsanordnung.

Abbildung 11 zeigt den prinzipiellen Mesaufbau am *ESRF in Grenoble*. Die Probe ist auf einem Rotationstisch angebracht. Die zu untersuchende Probe kann auf dem Rotationstisch in definierten Winkelschritten gedreht werden und ist zusätzlich auf Motoren angebracht, die ein präzises Verfahren in x -, y - und z -Richtung ermöglichen. Durch Verfahren der Probe ist es möglich, den abgebildeten Bereich in der Probe exakt auszuwählen.

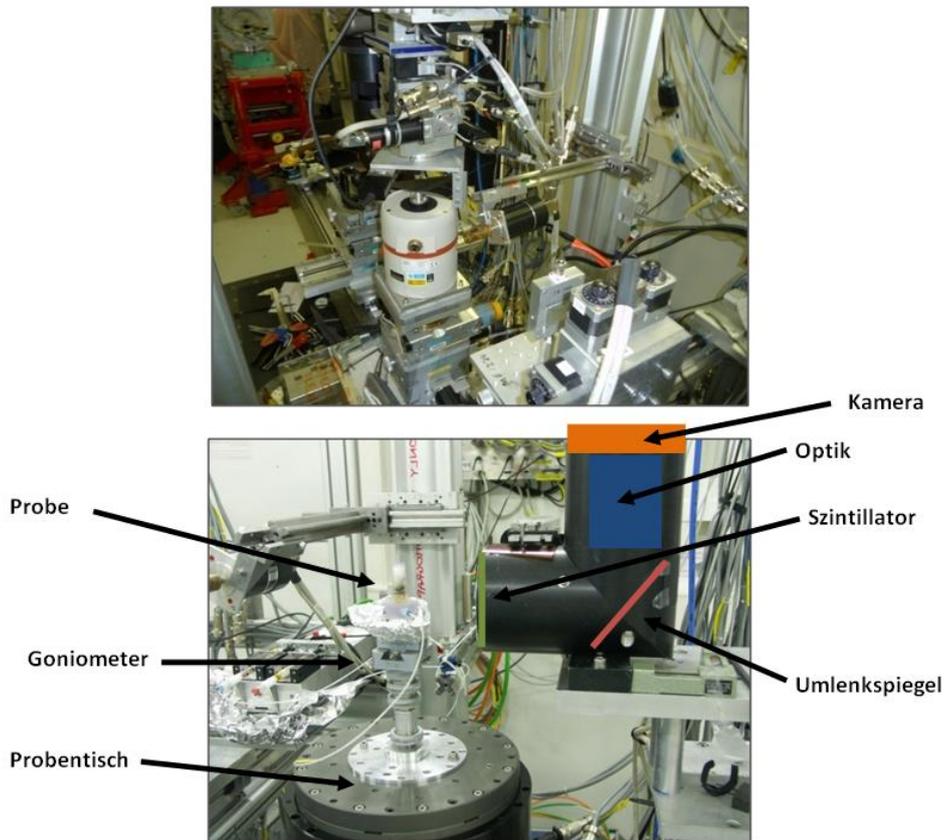


Abbildung 12 Versuchsaufbau im Messraum am ESRF an der Beamline ID15A im Gesamtaufbau (oben) und mit Strahlgang (Strahl von links kommend) und Kamera (unten). Die Lage einiger Bestandteile, die durch andere Bauteile verdeckt sind, wurde schematisch eingezeichnet.

Nachdem die Strahlung die Probe passiert hat, trifft die transmittierte Röntgenstrahlung, wie in Abbildung 12 gezeigt, auf einen vor der Optik angebrachten Szintillator. Dieser wandelt die auftreffende Röntgenstrahlung in sichtbares Licht um, das über Umlenkspiegel und Optik von der CCD-Kamera aufgenommen wird. In den durchgeführten Experimenten wurde ein LuAG:Ce-Szintillator (Crytur, Tschechien) mit einer Dicke von $250\ \mu\text{m}$ verwendet. Als abbildende Optik wurde ein 1:1 Makro-Objektiv bzw. ein Zweifach-Vergrößerungsobjektiv eingesetzt. Je nach experimentellen Anforderungen stehen auch noch andere Vergrößerungsobjektive zur Verfügung. Bei der Kamera handelte es sich zum einen um eine *Sarnoff CAM512*, die in der Kombination mit der verwendeten 1:1 Makro-Optik eine Auflösung von $18\ \mu\text{m}$ pro Pixel liefert. Die Abmessungen des CCD-Sensors betragen bei der *Sarnoff CAM512* $(9,2 \times 9,2)\ \text{mm}^2$ bei einer Auflösung von $(512 \times 512)\ \text{Pixel}^2$. Bei den späteren Experimenten wurde als Kamera eine *PCO-Dimax-Kamera* mit einem 12-bit SCMOS Sensor verwendet. Die *PCO-Dimax-Kamera* verfügt über eine Auflösung von $(2016 \times 016)\ \text{Pixel}^2$. Die Kameras konnten mit einer 1x-Optik einem 1:1-Marko-Objektiv oder einer vergrößernden Zweifachoptik kombiniert werden. Je nach Kombination wurden mit den zuvor genannten Optiken in den vorgestellten Experimenten mit der *PCO-Dimax-Kamera* Auflösungen von $11\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$ mit der 1:1 Makro-Optik bzw. $5,5\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$ mit der zweifach Optik erreicht. Der Sensor der *PCO-Dimax-Kamera* wurde dabei, den Anforderungen der Messung angepasst, nur teilweise ausgelesen, wodurch die Datenmenge

4. Experimentelle Methoden und Materialien

reduziert wurde, um eine optimale Kombination aus zeitlicher und lateraler Auflösung zu erreichen, da die Gesamtspeichermenge durch den internen Speicher der Kamera begrenzt ist. Der interne Speicher konnte in durch die Messintervalle entstehenden Messpausen manuell geleert werden, um so die Gesamtaufnahmezeit zu erhöhen. Da ein gleichzeitiges Schreiben und Lesen zu Problemen führte, war eine exakte Planung der Kopier- und Schreibzeiten unumgänglich.

Die Abmessung des Sensors, die auf 8 mm begrenzte Ausdehnung des Strahls und dessen gaußförmiges Intensitätsprofil in der vertikalen Richtung sorgen dafür, dass die Abmessungen des Probencontainers sowohl in der Höhe als auch der Breite deutlichen Einschränkungen unterworfen sind. Die Probencontainer aus Abschnitt 4.3 mussten daher hinsichtlich der Gegebenheiten optimiert werden. Die Maße der im Experiment verwendeten Container wurden so gewählt, dass sie exakt in den Strahlengang der Synchrotronquelle am *ESRF in Grenoble* passten und hatten einen Innendurchmesser von 7 mm und eine Höhe von 30 mm bis 50 mm. Um zu starke Absorption durch die Gefäßwand und damit ein Herabsetzen der Bildqualität zu verhindern, wurden die Container mit sehr kleinen Wandstärken ($\approx 1\text{mm}$) hergestellt. Für Experimente mit einer vergrößernden Zweifachoptik wurden auch Container mit einem Innendurchmesser von 4 mm verwendet, um die Gesamtabsorption der Probe zu reduzieren und dem durch die steigende Vergrößerung kleiner werdenden Bildfeld Rechnung zu tragen.

In den letzten Jahren wurden die Rekonstruktionsverfahren am *ESRF* dahingehend optimiert, dass eine so genannte Lokale Tomographie (in der englischen Literatur sowohl als *local tomo(graphy)* oder auch als λ -*tomography* bezeichnet) möglich wird. Bei diesem Verfahren befindet sich die zu untersuchende Probe nicht vollständig im Strahlengang und es kann gezielt der Bereich rekonstruiert werden, der sich über die gesamte Dauer der Tomographie im Strahlengang befand. Insbesondere bei dieser Methode der Lokalen Tomographie muss jedoch beachtet werden, dass die Absorption des Teils der Probe, der sich nicht dauerhaft im Strahlengang befindet, nicht zu groß und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlecht wird. Da die Container aus einem schwach absorbierenden Material und zudem möglichst dünnwandig gefertigt sind, können deren Wände stets außerhalb des Strahls liegen und dennoch eine Rekonstruktion möglich sein.

Um die Proben im hochenergetischen Strahl vor etwaigen Strahlenschäden zu schützen, ist es möglich, diverse Verschlüsse zu schließen, sodass die Probe nur bei der eigentlichen Aufnahme der Radiogramme der Röntgenstrahlung ausgesetzt ist. Hierzu wird in Aufnahmephasen der sogenannte *tomo-fast-shutter* als vorgeschalteter Verschluss geschlossen. Des Weiteren kann die Röntgenstrahlung gezielt durch in den Strahlengang gebrachte Kupferblöcke abgeschwächt werden.

Im Vorfeld einer Tomographie ist es wichtig, dass die Probe in z -Richtung möglichst exakt senkrecht zur Horizontalen ausgerichtet ist und die Rotationsachse vom Rekonstruktionsalgorithmus erkannt werden kann. Hierzu ist es notwendig, die Probe zusätzlich mittels eines Goniometers mit Mikrometerschrauben in allen Richtungen zu justieren und auch eventuelle Verkippungen mit dem Goniometer auszugleichen.

Bei den Aufnahmen, die am *ESRF* in Grenoble aufgenommen werden, erfolgt die Rekonstruktion nach der Datenaquise mit Hilfe eines vom *ESRF* zur Verfügung gestellten Filtered-Back-Projection-Algorithmus, der in *MATLAB* programmiert ist und in vielen Punkten auf die Bedürfnisse des Experiments angepasst wurde. So wurde, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit der Durchführung von Experimenten, welche die *Local Tomography* als Aufnahmeverfahren benutzen, implementiert und stetig verbessert.

Zur Untersuchung der dynamischen Entwicklung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat wurde der Messaufbau erweitert: Wird ein Granulat vertikalen Beschleunigungen ausgesetzt, so stellt man fest, dass es bei Überschreiten einer kritischen Beschleunigung δ_c fluidisiert wird [58]. Seine Granulatbestandteile können sich dann, wie die Moleküle in einer Flüssigkeit, vollkommen frei durch die Probe bewegen. Im Zuge einer solchen Fluidisierung werden in einem feuchten Granulat aufgrund der freien Bewegung der Granulatbestandteile und den damit verbundenen ständigen Veränderungen in den Nachbarschaftsverhältnissen der Granulatbestandteile auch alle Flüssigkeitsmorphologien zerstört. Diese Tatsache macht man sich zu Nutze, indem man in der zuvor vorgestellten Versuchsanordnung am *ESRF* in Grenoble die Probe auf dem Drehtisch in einem Lautsprecher montiert, der mit einer Sinusspannung der Form

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t)$$

betrieben werden kann. Abbildung 13 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau zur Fluidisierung des feuchten Granulates im Röntgenstrahl.

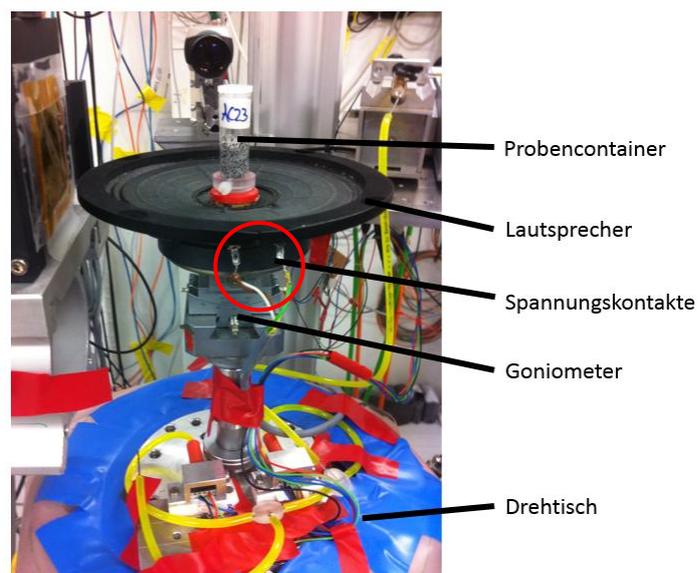


Abbildung 13 Experimenteller Aufbau der Fluidisierungsexperimente am *ESRF* in Grenoble Beamline ID15A. Die Kamera zur Aufnahme ist nicht im Bild und befindet sich links der Anordnung.

4. Experimentelle Methoden und Materialien

Je nach Zusammensetzung des Granulats und verwendetem Probencontainer wird die Granulatprobe bei Frequenzen von $\omega = 40$ Hz bis $\omega = 75$ Hz und Amplituden von $U_0 = 0,1$ V bis $U_0 = 0,5$ V fluidisiert. Ob das Granulat tatsächlich fluidisiert ist, lässt sich durch optische Inspektion bei den verwendeten transparenten Containern überprüfen. Die Fluidisierung der Probe wurde vor dem Start eines jeden Experiments sichergestellt. Mit dem Start der Tomographien wird die Fluidisierung gestoppt, danach werden kontinuierliche Röntgentomographien in kurzen Zeitabständen aufgenommen.

Um eine möglichst hohe Zeitauflösung zu erreichen, ist es wichtig, die Tomographieparameter möglichst gut an das Experiment anzupassen. Um die gesamte Breite der Probencontainer abbilden zu können, wurde die Sensorgröße, die auf der Kamera ausgelesen wurde, auf (1488×1000) Pixel² für große Probencontainer bzw. (720×420) Pixel² für kleine Probencontainer eingestellt. Die Pixelauflösung ergibt sich mit einer der Kamera vorgeschalteten Zweifach-Makrooptik zu $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$, mit der Einfach-Makrooptik beträgt die Pixelauflösung $11 \mu\text{m}/\text{Pixel}$.

Zur Realisierung ultraschneller Röntgentomographien wird die Kabelverbindung zwischen Spannungsquelle und Lautsprecher an den Kontakten (roter Kreis in Abbildung 13) so angebracht, dass sie sich zu Beginn des Experiments nach der ersten Rotation um 360° löst und es somit möglich ist, die Probe kontinuierlich zu rotieren. Die Zeit, die beim Zurückdrehen der Probe in die Anfangsstellung verloren geht, wird somit eingespart. Durch die kontinuierliche Rotation können die Zeitintervalle von zwei aufeinanderfolgenden Tomographien auf $\Delta t < 4$ s reduziert werden. Zur Erstellung der vorliegenden Tomographien wurden je nach Experiment zwischen 2000 und 4000 Projektionen aufgenommen; hierbei wurden Belichtungszeiten von 1 bis 2 ms für die Zweifach-Makrooptik verwendet. Um alle Vorgänge auf geeigneten Zeitskalen abzubilden, wurden spezielle Zeitintervalllisten programmiert, um die Zeitintervalle zwischen zwei Tomographien im Laufe des Experiments stetig anpassen zu können. Abbildung 14 zeigt die Zeitschritte bei einer typischen variablen Zeitskala.

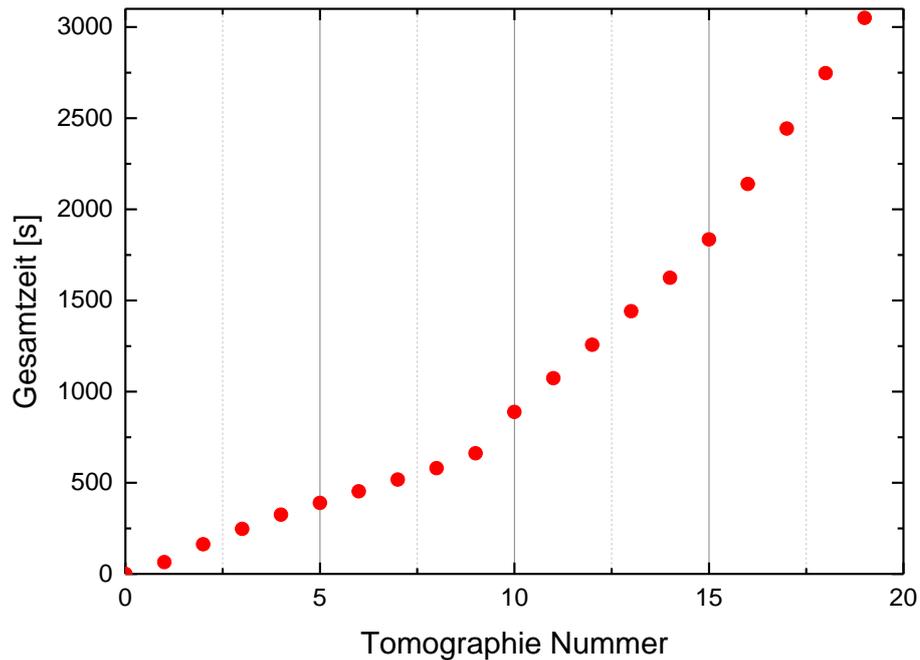


Abbildung 14 Typische variable Zeitskala bei ultraschnellen Röntgentomographien am ESRF in Grenoble mit einer Änderung des Zeitintervalls nach 10 und 15 Tomographien.

Bei der in Abbildung 14 gezeigten exemplarischen variablen Zeitskala wurde das Zeitintervall nach zehn Tomographien von 70 Sekunden auf 200 Sekunden und nach 15 Tomographien nochmals auf 300 Sekunden erhöht, um sowohl schnelle Vorgänge zu Beginn des Experiments als auch die Langzeitentwicklung der Probe beobachten zu können. Die tatsächlichen Zeiten zwischen den Tomographien schwanken gegenüber den softwareseitig vorgegebenen Zeiten um einige Sekunden. Durch Auslesen der zu jeder Tomographie gespeicherten Zeitstempel der Experimente wird die exakte Zeit zwischen zwei Tomographien zur Analyse verwendet. Die in Abbildung 14 gezeigten gemessenen Zeiten zwischen zwei Tomographien weichen daher etwas vom linearen Verhalten ab.

Die Gesamtzahl der aufnehmbaren Tomographien war aufgrund des internen Kameraspeichers je nach ausgelesener Sensorfläche und Anzahl der Projektionen auf 20 bis 30 Tomographien beschränkt. Damit hatte auch die Gesamtdauer des Experiments je nach Wahl der Intervalle zwischen den Tomographien eine obere Schranke. Die Zeitintervalle wurden je nach Experiment gezielt angepasst.

4.4.3 Punktröntengeometrien - ProCon CT-Alpha & Nanotom

Zusätzlich wurden neben den Experimenten an Synchrotronquellen mit paralleler Röntgenstrahlung, aufgrund der dauerhaften Verfügbarkeit, Experimente an InHouse-Röntgentomographen mit Punktquellen durchgeführt.

4. Experimentelle Methoden und Materialien

An der *Universität des Saarlandes* steht in der Arbeitsgruppe Seemann seit Ende 2011 der Computertomograph *CT-Alpha* der Firma *ProCon* zur Verfügung. Im *CT-Alpha* ist eine 160-kV-Röntgenröhre des Typs 160-THE der Firma *X-Ray WorX* verbaut, die mit Spannungen zwischen 10 kV und 160 kV bei Stromstärken zwischen 50 μA und 1000 μA betrieben werden kann. Die Röntgenröhre wird durch eine Vakuumpumpe des Typs *MVP 020-3 DC* der Firma *Pfeiffer Vakuum* unter Vakuum gehalten. Die Röntgenröhre erzeugt einen konischen Strahl, der auf einen 12-bit Detektor der Firma *Hamamatsu* trifft (siehe Abbildung 15). Der Detektor *C7942SK-25* hat eine Fläche von $(120 \times 120) \text{ mm}^2$ und eine Auflösung von $(2400 \times 2400) \text{ Pixel}^2$. Bei den Experimenten, die an InHouse-Strahlenquellen durchgeführt werden, kann die Strahlung gezielt durch Filter, die unmittelbar hinter der Röntgenröhre angebracht werden, breitbandig abgeschwächt werden. Filter sind typischerweise reine Metalle mit bekannten Röntgen-Absorptionsspektren.

Die Probe befindet sich zwischen Röntgenröhre und Detektor und kann in x -, y - und z -Richtung präzise verfahren sowie auf einem Rotationstisch gedreht werden. Aufgrund der in Abbildung 15 gezeigten Geometrie kann durch Verschiebung der Probe entlang der z -Achse eine Vergrößerung des Objektes erzeugt und eine maximale Auflösung von $1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ erreicht werden. Der variable Abstand zwischen Röhre, Probe und Detektor ermöglicht es Proben mit unterschiedlichen Größen abzubilden. Es ist also möglich, den Aufbau der Proben stärker zu variieren, als dies bei einer parallelen Strahlgeometrie möglich wäre.

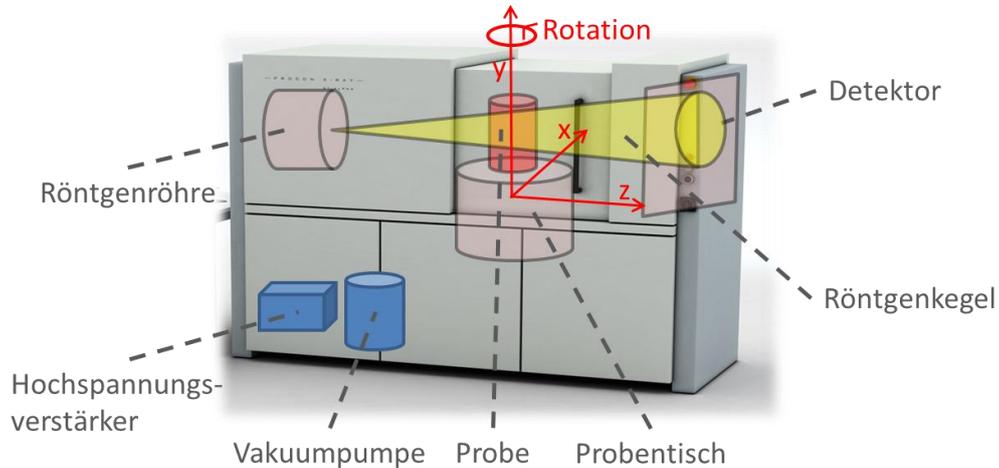


Abbildung 15 Schematische Darstellung und Fotografie des *CT-Alpha* gemäß [103]. Eine Bewegung entlang der z -Achse im konischen Strahl (gelb) erzeugt eine Vergrößerung.

Die Belichtungszeit eines Radiogramms kann beim verbauten *Hamamatsu*-Detektor von 500 ms aufwärts frei gewählt werden, sodass je nach Probenzusammensetzung und Strahlparametern eine adäquate Ausleuchtung der Radiogramme erzielt werden kann. Die Aufnahme einer Tomographie benötigt je nach Belichtungszeit und Zahl der aufgenommenen Projektionsschritte zwischen 30 Minuten und 600 Minuten, daher wurden am *CT-Alpha* keine zeitaufgelösten, sondern nur statische Messungen sowie Langzeitexperimente durchgeführt.

Die Eigenschaften und Leistungsparameter des *CT-Alpha* der *Universität des Saarlandes* wurden im Rahmen der Untersuchungen zusammen mit Daniela Seegmüller in [103] ausführlich charakterisiert und diskutiert.

Einige der vorgestellten Experimente wurden am *Nanotom* am Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen durchgeführt. Das *Nanotom in Göttingen* ist ein 180-kV-In-House-Computertomographiesystem der Firma *GE-Measurement*, das ebenfalls mit einer punktförmigen Röntgenquelle arbeitet und eine ähnliche Funktionsweise wie das in 4.4.3 beschriebene *CT-Alpha* hat. Im *Nanotom* ist die Einschränkung bei der Abmessung der Probencontainer wie auch beim *CT-Alpha* deutlich kleiner als am *ESRF in Grenoble*, wenngleich in beiden Systemen für die maximal realisierbaren Auflösungsbereiche kleine Probencontainer gewählt werden müssen. Allerdings ist der Probenraum beim *Nanotom* deutlich kleiner als beim *CT-Alpha*, was zu Einschränkungen bei der Wahl der Messaufbauten führt. In den vorliegenden Experimenten wurden im *Nanotom* Probencontainer mit einem äußeren Durchmesser von bis zu 9 mm verwendet. Daraus resultiert eine laterale Auflösung der Tomographieaufnahmen von ungefähr 7 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$. Durch den großen Sensor erreicht man am *Nanotom* mit einer Sensorgröße von (2300 x 2300) Pixel^2 eine vergleichbare Bildqualität wie am *CT-Alpha*. Für Experimente am *CT-Alpha* wurden je nach Größe der Kugeln und zu erzielender Auflösung zylindrische Polycarbonat- und Glasgefäße mit Durchmessern von 5 mm bis 20 mm verwendet, die wie in Abschnitt 4.3 beschrieben gereinigt wurden.

Am *Nanotom* und am *CT-Alpha* geschieht die Rekonstruktion der Bilddateien parallel zur Aufnahme. Am *CT-Alpha* wird hierzu ein Filtered-Back-Projection-Algorithmus [100] des Fraunhofer Entwicklungszentrum für Röntgentechnik (Saarbrücken, Dresden und Erlangen) verwendet, der in die Software Volex integriert ist. Eine Beschreibung der Funktionen dieser Steuersoftware kann in der ausführlichen Funktionsbeschreibung im Rahmen der Untersuchungen zusammen mit Seegmüller in [103] nachgelesen werden. Die Aufnahme einer Tomographie benötigt zwischen 30 Minuten und 600 Minuten, zeitaufgelöste Aufnahmen sind daher am *Nanotom* und am *CT-Alpha* nicht möglich.

Aufgrund der dauerhaften Verfügbarkeit, der großen Flexibilität im Bezug auf Probengröße und der hohen lateralen Auflösung wurden statische Systeme und Langzeitentwicklungen am *Nanotom* und am *CT-Alpha* untersucht, wohingegen Experimente mit hoher Zeitauflösung am *ESRF in Grenoble* durchgeführt wurden. Bei den verwendeten Auflösungen wurde stets ein Kompromiss zwischen Qualität bzw. Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Dateigröße gefunden. Die großen Dateimengen bei entsprechenden Pixelauflösungen erfordern große Rechencluster zur Verarbeitung der aufgenommenen Daten. Bei den vorgestellten Experimenten wurden je nach Aufnahmeparameter Dateigrößen von 800 bis 12.000 Megabyte pro Tomographie erreicht.

4.5 Vorversuche zum Röntgenkontrast

Da die Elektronendichte, wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, großen Einfluss auf die Absorption hat, ist es im Experiment notwendig, die Absorption der flüssigen Phase gezielt durch die Zugabe von Kontrastmitteln einzustellen. In den vorgestellten Experimenten werden die Salze Zinkiodid (ZnI_2) und Kaliumiodid (KI) als Kontrastmittel verwendet und damit Wasserlösungen mit unterschiedlichen Dichten hergestellt. Hierzu wird eine definierte Menge Salz in destilliertes Wasser gegeben, ehe die Mischung durch Schütteln so lange vermischt wird, bis keine Salzteilchen mehr zu sehen sind. Die Dichte $\rho_{\text{Lösung}}$ wird mit einer Präzisionswaage bestimmt, indem die Masse $m_{\text{Lösung}}$ eines definierten Flüssigkeitsvolumens $V_{\text{Lösung}}$ gemessen wird und ergibt sich als

$$\rho_{\text{Lösung}} = \frac{m_{\text{Lösung}}}{V_{\text{Lösung}}}.$$

Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, wird $\rho_{\text{Lösung}}$ aus dem Mittelwert einiger Stichproben bestimmt. Mit wachsender Dichte der Salzlösungen steigt die Absorption der Probe. In Abbildung 16 ist ein typischer Vorversuch zu Bestimmung der Röntgenabsorption verschiedener Salzkonzentrationen gezeigt, wie er im Rahmen der Untersuchungen mit Seegmüller in [103] am *CT-Alpha* durchgeführt wurde.

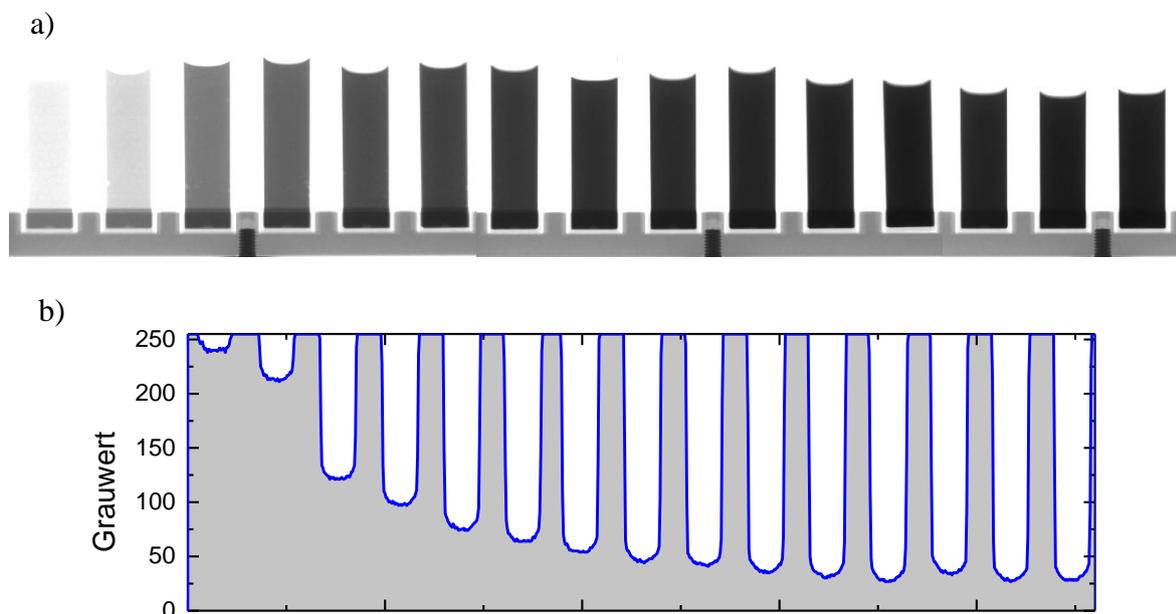


Abbildung 16 (a) Radiogramme der mit Zinkiodid-Lösungen gefüllten Kuvetten aus Experimenten die im Rahmen von [103] durchgeführt wurden. Aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung $U = 160$ kV, einer Anodenstromstärke $I = 170$ μA und einer Belichtungszeit $t = 3,5$ s. Die Dichten der Lösungen betragen von links nach rechts in g/ml: 1,182; 1,205; 1,379; 1,446; 1,538; 1,588; 1,708; 1,821; 1,908; 1,971; 2,075; 2,129; 2,212; 2,347; 2,430. (b) Dazugehörige Analyse der Grauwerte im Bild.

Die in Abbildung 16 (a) gezeigten Radiogramme zeigen deutlich, dass die Röntgenabsorption mit steigendem Salzgehalt zunimmt und damit der mittlere Grauwert im Radiogramm abnimmt. Dies ist durch den Auftrag der Grauwerte (Abbildung 16 (b)) noch einmal verdeutlicht. In den folgenden Experimenten werden die Röntgenparameter und die Salzkonzentration stets so abgestimmt, dass die einzelnen Phasen in der Probe durch die im folgenden Abschnitt gezeigten Auswertemethoden voneinander getrennt werden können. Bei hohen Flüssigkeitsgehalten ist darauf zu achten, dass eine zu große Absorption nicht zu einer deutlichen Erhitzung der Probe und einer Abnahme der Bildqualität führt. Lösungen mit Kaliumiodid zeigten sich bei Exposition mit großen Strahlendosen deutlich stabiler als jene mit Zinkiodid. Vor allem bei Langzeitexperimenten wurde daher Kaliumiodid als Kontrastmittel eingesetzt. Mit Zinkiodid lassen sich dagegen wesentlich höhere Salzkonzentrationen und damit eine höhere Absorption realisieren, was gerade für die Detektion von kleinsten Flüssigkeitsmengen von Vorteil sein kann.

Durch die Hinzugabe von Kaliumiodid zu destilliertem Wasser erhöht sich die Oberflächenspannung im Vergleich zu purem destilliertem Wasser von $\gamma_{pur} = 72$ mN/m auf $\gamma_{KI,1,3g/ml} = (77,33 \pm 0,16)$ mN/m bzw. $\gamma_{KI,1,5g/ml} = (80,80 \pm 0,25)$ mN/m. Auch die Viskosität η ändert sich unter Zugabe von Kaliumiodid, wie in Tabelle 1 gezeigt, um circa 10 %.

Dichte KI-Lösung ρ [g/ml]	Viskosität η [mPas]
1,0019	0,999
1,0517	0,963
1,0931	0,937
1,2060	0,901
1,3185	0,890
1,3959	0,897

Tabelle 1 Abhängigkeit der Viskosität einer KI-Lösung von der Dichte der Lösung nach [104] bei Normalbedingungen.

Neben den vorgestellten Salzlösungen wurde in den vorliegenden Experimenten zudem 98 %-iges Ioddodekan der Firma *Sigma Aldrich* als Flüssigkeit verwendet. Ioddodekan (CAS Number 2050-77-3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{I}$) weist aufgrund eines substituierten Iodatoms ebenfalls eine hohe Röntgenabsorption auf. Ioddodekan unterscheidet sich hinsichtlich der Viskosität von Wasser, hierbei ist $\eta_{Wasser} = 1,02$ mPas und $\eta_{Ioddodekan} = 3,02$ mPas und besitzt eine Dichte von 1,257 g/ml. Wichtige Eigenschaften von Ioddodekan (laut Herstellerangaben im Datenblatt von *Sigma Aldrich* bei Normalbedingungen) im Vergleich zu Wasser sind in Tabelle 2 gezeigt.

	Wasser	Ioddodekan
Dichte	1,00 g/ml	1,257 g/ml
Oberflächenspannung σ	72 mJ/m ²	33 ± 0,5 mJ/m ²
Viskosität η	1,002 mPas	3,02 mPas
Dampfdruck p_D	31,66 mbar	0,013 mbar

Tabelle 2 Eigenschaften von Wasser und Ioddodekan bei Normalbedingungen im Vergleich.

Die Benetzungseigenschaften beider Flüssigkeiten unterscheiden sich, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, kaum.

Nachdem die Kugeln, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, vorbereitet wurden und die Flüssigkeit, nach den in Abschnitt 4.5 vorgestellten Eigenschaften ausgewählt wurde, werden die feuchten Granulate hergestellt.

4.6 Herstellung der feuchten Granulatproben

Um eine möglichst homogene Verteilung der Flüssigkeit im Probencontainer mit dem Volumen V_C zu garantieren und den Flüssigkeitsgehalt möglichst exakt präparieren zu können, wurde zunächst ein Volumen von circa $10 \cdot V_C$ eines trockenen Granulats in ein zuvor mit Ethanol gereinigtes, größeres, verschließbares Mischgefäß gefüllt. Um den Flüssigkeitsgehalt W zu präparieren, wird das Flüssigkeitsvolumen $V_F = 10 \cdot V_C \cdot W$ mit einer Hamiltonspritze abgemessen und dem trockenen Granulat hinzugefügt, um eine besonders exakte Präparation des Flüssigkeitsgehaltes W zu gewährleisten.

Um die Flüssigkeit möglichst homogen mit dem trockenen Granulat zu vermischen, wird das Mischgefäß geschlossen und geschüttelt. Sind Flüssigkeit und Granulat gut vermischt, wird aus dem Mischgefäß das Volumen V_C entnommen und in den Probencontainer gefüllt. Der Probencontainer wird nun luftdicht mit einem Deckel verschlossen. Durch erneutes Schütteln wird die Durchmischung erneut sichergestellt. Ein Auftippen des Probencontainers auf einer festen Unterlage führt, wie in Abschnitt 3 beschrieben, zu einer Verdichtung des Granulates und ist vor allem bei statischen Experimenten, bei denen die Granulate nicht fluidisiert werden, notwendig, um eventuell auftretende Bereiche mit deutlich verminderter lokaler Packungsdichte zu vermeiden und eine RCP zu erzielen.

4.7 Auswertungsmethoden und Datenanalyse

Die mit den im Abschnitt 4.4 beschriebenen Techniken aufgenommenen Tomographiedaten müssen zunächst für die Auswertung aufbereitet werden. Im Folgenden werden die wichtigsten verwendeten Methoden zur Bildanalyse und -vorbereitung vorgestellt.

4.7.1 Abbildungsfehler

Bei der Aufnahme und Rekonstruktion von Röntgentomographien gilt es, die Rekonstruktionsalgorithmen und auch die Aufnahmeparameter so anzupassen, dass eventuelle Abbildungsfehler minimiert oder korrigiert werden. Ein häufiges Artefakt ist das sogenannte Ringartefakt. Ringartefakte haben ihre physikalische Ursache unter anderem in fehlerhaften Pixeln auf dem Sensor und Schmutzrückständen bzw. Fehlstellen von Szintillator und Chip. Durch das Drehen der Probe im Rahmen der Tomographie treten die Verunreinigungen und Pixelfehler als konzentrische Kreise um die Rotationsachse im Bild auf. Ein typisches Tomographie-Bild, das Ringartefakte als Abbildungsfehler aufweist, ist in Abbildung 17 gezeigt.

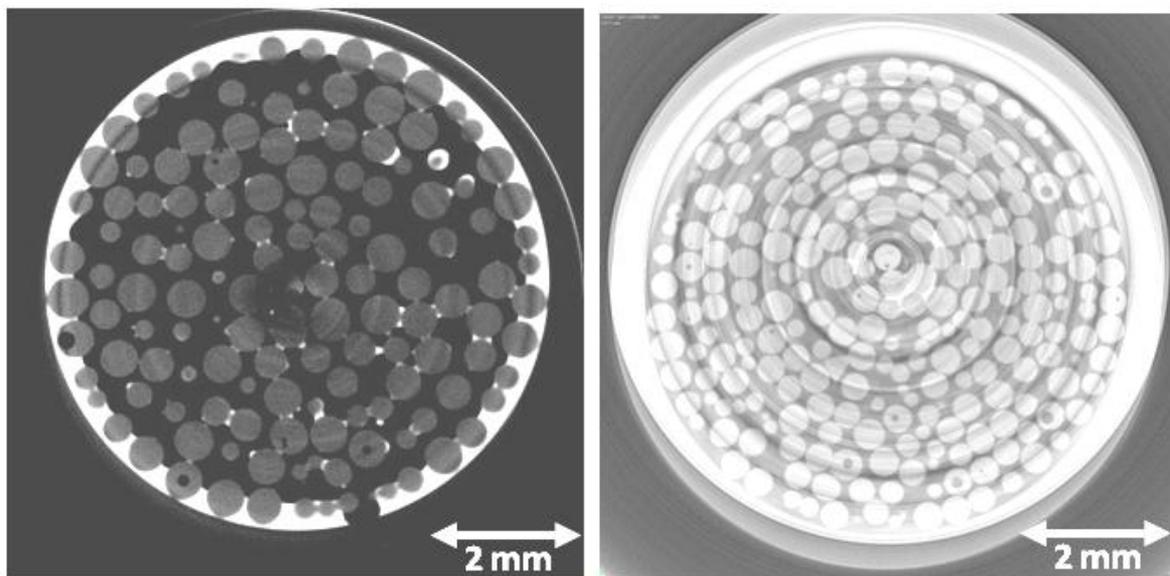


Abbildung 17 Röntgentomographien am ESRF (links) und am Nanotom (rechts), jeweils von feuchten Granulaten aus Basaltkugeln mit Durchmessern von 500 - 600 μm mit deutlich erkennbaren Ringartefakten.

Um die in Abbildung 17 gezeigten Ringartefakte zu vermeiden, ist es einerseits notwendig, spezielle Algorithmen in die Rekonstruktion einfließen zu lassen, zum anderen bewegen sowohl das *Nanotom* als auch das *CT-Alpha* den Detektor bei jeder Aufnahme senkrecht zur Vergrößerungsachse und reduzieren durch zwei aufgenommene Bilder das Auftreten der Artefakte. Eine derartige Ringartefaktkorrektur durch Bewegung des Detektors ist allerdings nur bei InHouse-Quellen durch die vergleichsweise großen Belichtungszeiten möglich.

Des Weiteren gilt es, das Auftreten von etwaigen Phasenkontrasten den eigenen Anforderungen anzupassen. Phasenkontraste sind Interferenzeffekte und haben ihren Ursprung im unterschiedlichen Brechungsindex verschiedener Bereiche in der Probe. Die Übergänge von verschiedenen Brechungsindizes werden dadurch mit einem starken Phasenkontrast überhöht dargestellt, was bei vielen Anwendungsbereichen störend bei der Trennung der einzelnen Phasen in der Segmentierung ist. Das Auftreten solcher Interferenzeinflüsse wurde bei Aufnahmen am *ESRF in Grenoble* durch den Abstand zwischen Kamera und Probe reguliert. Hierzu wurden die Proben in einigen Konstellationen, beispielsweise bei den Experimenten mit vorangegangener Fluidisierung durch einen Lautsprecher, auf einem speziellen Halter montiert, der ein flexibleres Verfahren der Probe in x -Richtung ermöglichte.

4.7.2 Filterung der Daten

Nach der Rekonstruktion der Daten erfolgt die Analyse der gewonnenen Daten, wie in [62] beschrieben, mit der Software *MANGO* sowie *MATLAB 2008* bzw. *MATLAB 2014*. Die *MANGO*-Software wurde von der *Australian National University in Canberra (ANU)* entwickelt [105] und dient zur Analyse dreidimensionaler Bilddaten. Im Folgenden werden die wichtigsten verwendeten Analyseschritte beschrieben.

Zunächst werden die einzelnen Schichten der Tomographiedaten, die aus der Rekonstruktion gewonnen wurden, mit einem *MATLAB*-Skript zu einem Stack-File (*.stck-Datei) in einem für *MANGO* lesbaren Datenformat mit entsprechendem Dateikopf (Header) zusammengefasst. Die Stack-Files werden je nach Dateigröße zur weiteren Verarbeitung in kleinere Teile zerschnitten. Daraufhin erfolgt eine erste optische Inspektion der einzelnen Tomographieschnitte mit dem Programm *ncviewer* der *Australian National University in Canberra (ANU)*, um einen Eindruck von der Flüssigkeitsverteilung und der Qualität der Daten zu erhalten. Zur Rauschreduzierung wird der in *MANGO* implementierte 3D-Anisotrope-Diffusionsfilter von Sheppard et. al [105] verwendet. Der positive Einfluss dieses Filters auf die Bilddaten ist in Abbildung 18 gezeigt.

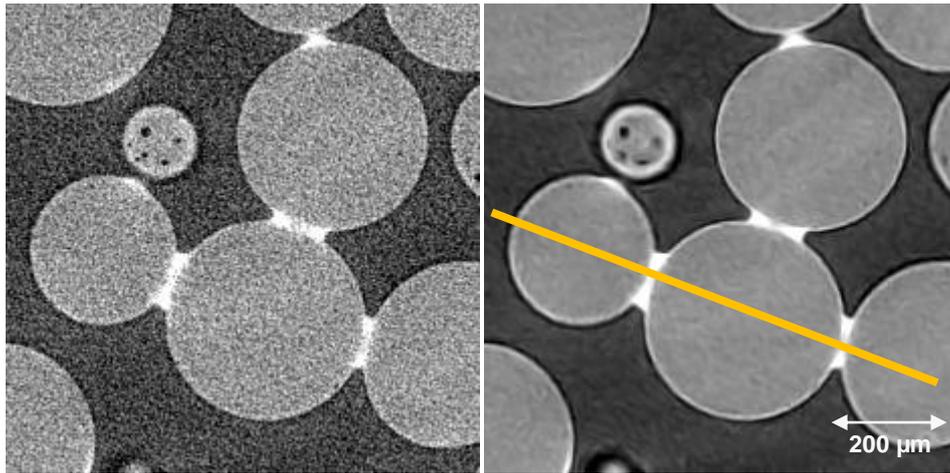


Abbildung 18 Vergleich eines ungefilterten Tomographiebildes (links) mit einem mit dem 3D-Anisotrope-Diffusionsfilter gefilterten Bild (rechts).

Ein großer Vorteil des verwendeten Anisotropen Diffusionsfilters ist, wie in Abbildung 18 zu erkennen, dass die Kanten von Strukturen erhalten bleiben, während die Flächen geglättet werden. Große Flächen erhalten einen einheitlicheren Grauwert, was zur gezielten Trennung einzelner Phasen in den weiteren Analyseschritten unumgänglich ist. Ein typisches Grauwertprofil und die Auswirkung des AD-Filters sind in Abbildung 19 gezeigt.

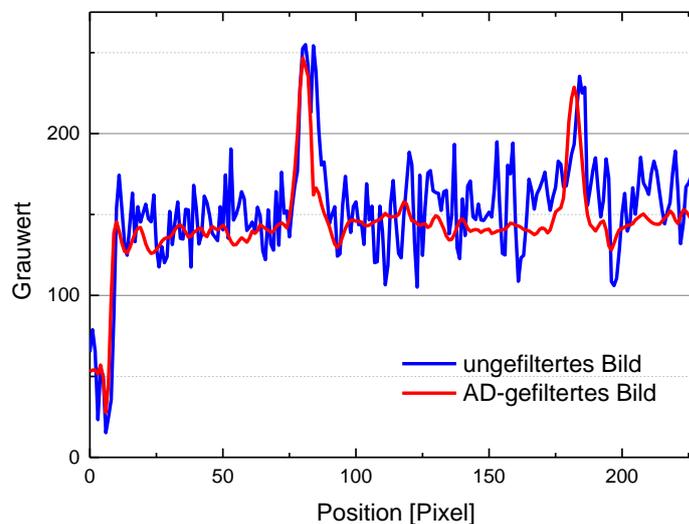


Abbildung 19 Grauwertprofil jeweils entlang der gelben Linie aus Abbildung 18 durch Luft, zwei Flüssigkeitsstrukturen und drei Kugeln.

In Abbildung 19 ist deutlich zu erkennen, dass der Grauwert zwischen den beiden lokalen Maxima bei 80 Pixel und 180 Pixel für die ungefilterten Daten (blauer Graph) deutlich stärker rauscht als im Falle der AD-gefilterten Bilddaten (roter Graph). Die beiden lokalen Maxima sind den beiden stark absorbierenden Phasen und damit den hellen Flüssigkeitsstrukturen

zuzuordnen, das Minimum bei kleinen Werten gehört zur Luft, die den dunkelsten Bildbereich in Abbildung 18 darstellt

Der anisotrope Diffusionsfilter wird üblicherweise in 20 bis 40 Durchgängen auf einen Datensatz angewandt. Dazu müssen im Vorfeld zunächst die Parameter des Filters in diversen Testläufen möglichst optimal an die Daten angepasst werden, sodass einerseits keine Bildinformationen verloren gehen, andererseits das Rauschen in den Strukturen möglichst effektiv reduziert wird.

4.7.3 Auswahl der Bildregion

Da einige Analyseschritte sehr zeit-, speicher- und rechenaufwendig sind, sollte nur der wirklich interessante Bildbereich in die Analysen mit einbezogen werden. Hierzu wird der zu untersuchende Bildbereich, wie in Abbildung 20 gezeigt, mit dem in *MANGO*-Software integrierten Tool *Geometric Mask* aus dem Bild herausgeschnitten. Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Analyseschritte werden nicht auf den vollständigen Datensatz angewendet, sondern nur auf den Bildbereich, in dem sich das zu untersuchende Granulat befindet.

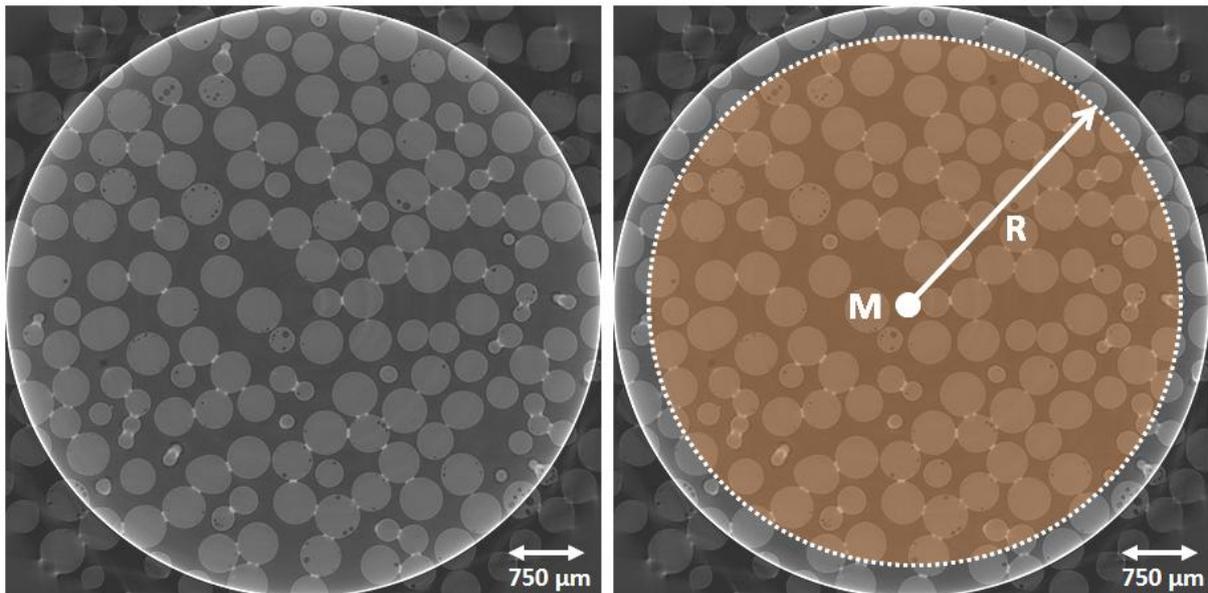


Abbildung 20 Geometrische zylinderförmige Maske eines Tomographiedatensatzes mit Glaskugeln mit einem Radius von 500 - 600 μm mit einer wässrigen Kaliumiodidlösung als benetzende Flüssigkeit.

Um die Containerwände und Rekonstruktionsartefakte an den Rändern der Probe von der Analyse auszuschließen, wird zunächst der Mittelpunkt *M* (bzw. die *xy*-Koordinaten der Symmetrieachse) des Containers bestimmt, ehe mit einer geometrischen Maske ein möglichst großer zylinderförmiger Bereich mit dem Radius *R* ohne Randeffekte aus der Probe herausgeschnitten wird. Um eventuelle Kippungen der Probe ausgleichen zu können, kann in der *MANGO*-Software auch ein gekippter Zylinder maskiert werden.

4.7.4 Segmentierung der Daten

Im Anschluss an die Auswahl der zu analysierenden Bildregion werden die einzelnen Phasen (z.B.: Flüssigkeit, Kugeln und Luft) der Bilder getrennt. Um einen Überblick über die im Bild vorhandenen Grauwerte zu erhalten, wird zunächst ein Histogramm der Bilddaten erstellt. Ein solches Histogramm ist in Abbildung 21 gezeigt.

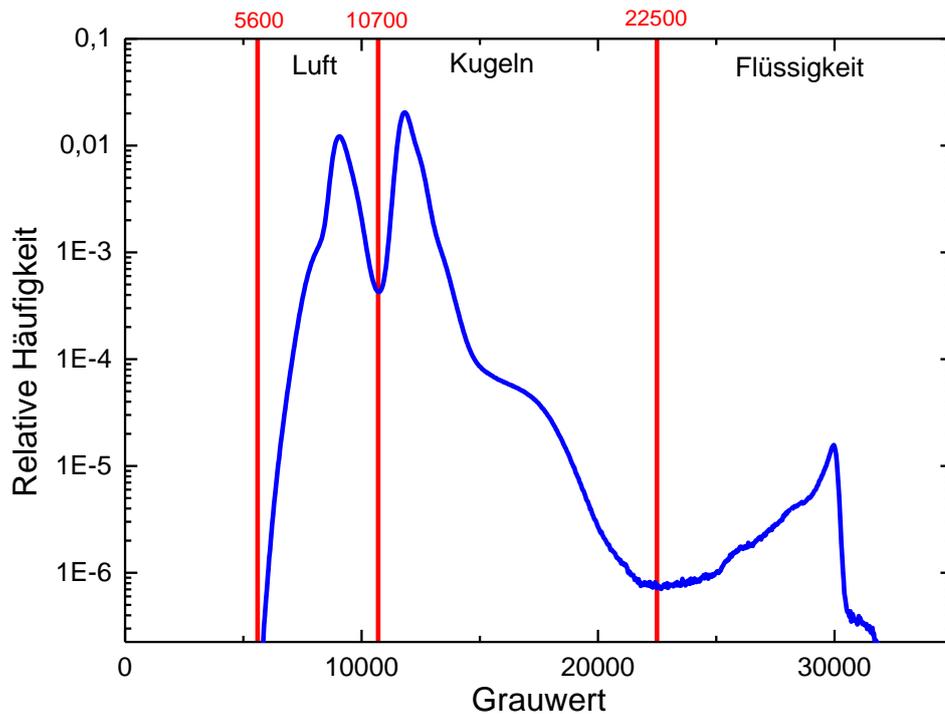


Abbildung 21 Histogramm eines Tomographiedatensatzes mit Glaskugeln mit einem Radius von 500 - 600 μm mit einer wässrigen Kaliumiodidlösung als benetzende Flüssigkeit.

Aus dem Histogramm in Abbildung 21 ist ersichtlich, welche Grauwerte den einzelnen im Bild vertretenen Bestandteilen der Proben zuzuordnen sind. Die Proben bestehen üblicherweise aus drei Phasen: Die Luftphase, die Kugeln und die Flüssigkeit sind eindeutig Intervalle im Histogramm mit gewissen Grauwerten zuzuordnen. Durch Setzen von Schwellwerten können die Bilddaten mit Hilfe des in die *MANGO*-Software implementierten Segmentierungsalgorithmus' in Binärbilder für jede der einzelnen Phasen umgewandelt werden. Die hochabsorbierenden Flüssigkeiten befinden sich entsprechend bei hohen Grauwerten jenseits der Luft- und Kugelphase.

Bei zeitaufgelösten Datensätzen werden zusätzlich alle Maxima des Histogramms in jedem Zeitschritt ausgemessen und die Veränderung der Positionen zeitlich analysiert, da es aufgrund einer leichten Veränderung der Strahlintensität im Verlauf eines Experiments zu einer Verschiebung der Grauwerte im Bild kommen kann. Mit Hilfe der so gewonnenen

Entwicklung der Histogramme über eine längere Dauer des Experiments können die Grauwerte für jedes Bild angepasst werden, um eine vergleichbare Segmentierung aller Bilder in einer Zeitserie zu erzielen. Die Qualität einer Segmentierung wird durch Überlagerung der segmentierten Daten mit dem Originalbild beurteilt.

4.7.5 Analyse der Kugelmatrix und der Flüssigkeitsstrukturen

Aus den gewonnenen Binärdaten der einzelnen Phasen können nun die Packungsdichte und der Flüssigkeitsgehalt der Proben durch Zählen der in der jeweiligen Phase markierten Voxel bestimmt werden. Ein Voxel ist im Folgenden ein Pixelwürfel der Kantenlänge 1. Zur Bestimmung von Packungsdichten und Flüssigkeitsgehalten aus Tomographiedaten wurde das *Calculate-Porosity*-Modul der *MANGO*-Software verwendet.

Um einzelne getrennte Strukturen einer Phase unterscheiden zu können, müssen alle zusammenhängenden Voxel einer bestimmten Struktur zugeordnet und entsprechend mit einem Zahlenwert eindeutig markiert werden. So ist es möglich, anhand des Markierungswertes die Volumina und Schwerpunkte einzelner Flüssigkeitscluster oder Kugeln zu bestimmen. Für die Flüssigkeitsstrukturen erfolgt dies mit dem in die *MANGO*-Software integrierten Label-Cluster-Algorithmus.

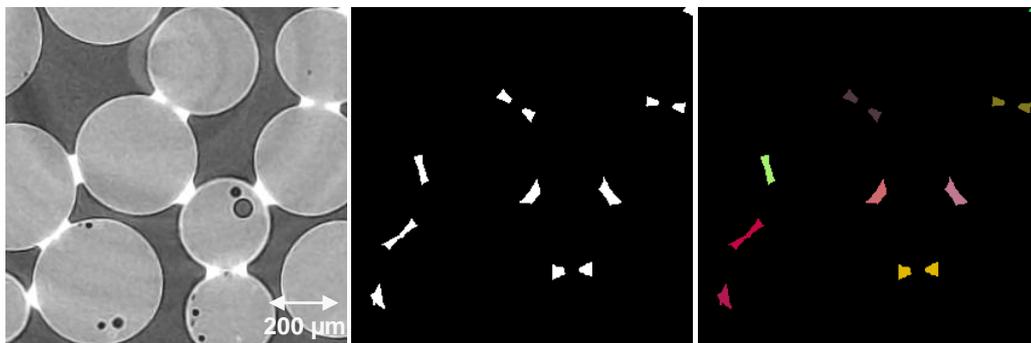


Abbildung 22 Originalschnittbild einer Tomographie (links), segmentierte Flüssigkeitsstrukturen (Mitte) und markierte und getrennte Flüssigkeitsstrukturen (rechts). Im markierten und getrennten Bild (rechts) entsprechen unterschiedliche Farben unterschiedlichen Markierungswerten

In Abbildung 22 ist gezeigt, wie aus dem Graubild der Tomographie (links) zunächst ein segmentiertes Binärbild (Mitte) entsteht, in dem alle Strukturen den gleichen Markierungswert (im Binärbild 1) besitzen und daher weiß erscheinen. Durch den Label-Cluster-Algorithmus wird jeder zusammenhängenden Struktur ein eigener Markierungswert zugewiesen, der in Abbildung 22 rechts durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet ist.

Da sich einzelne Kugeln in einer dichten Kugelpackung berühren, erfordert es gesonderte Analyseschritte, um die Kugeln zu trennen und markieren zu können. Zunächst wird auf die segmentierten Kugeldaten der Euclidian-Distance-Map-Filter der *MANGO*-Software angewendet, ehe eine Wasserscheiden-Segmentierung durchgeführt um den sich berührenden

Kugeln getrennte Markierungswerte zuzuordnen (siehe Abbildung 23). Der Betrag des Grauwertes richtet sich beim Euclidian-Distance-Map-Filter danach, wie weit der nächste Punkt des Hintergrundes (0 im Binärbild) von dem betrachteten markierten Punkt entfernt ist. Der hellste Punkt im neuen Graustufenbild kennzeichnet daher jeweils die Mittelpunkte der einzelnen Kugeln, da für diese der Abstand zum Hintergrund am größten ist. Die Wasserscheiden-Segmentierung empfindet, wie der Name erahnen lässt, das Fließverhalten von Wasser von Bergen in Senken nach, indem der Grauwert des Euclidian-Distance-Map als Höheninformation interpretiert wird und untersucht wird, wie das Wasser fließt, wenn das Gebiet geflutet wird.

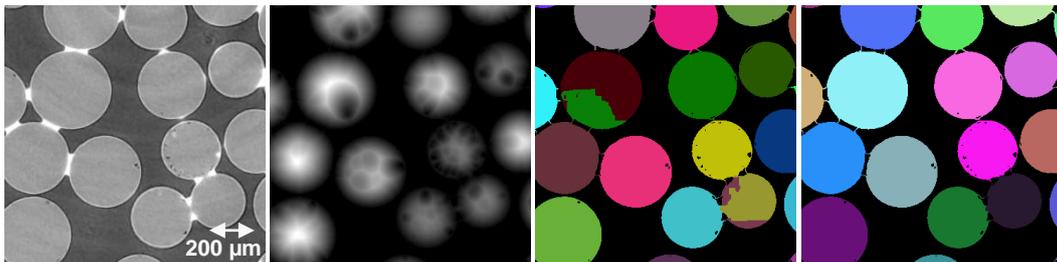


Abbildung 23 Originalschnittbild einer Tomographie (links), Euclidian-distance-Map (zweites Bild von links), Wasserscheiden Segementierung (zweites Bild von rechts) und Cluster-Region-Merge-Filter (rechts).

Um Kugeln, die aufgrund von Verunreinigungen oder Lufteinschlüssen in den zuvor beschriebenen Analysenschritten nicht als eine einzige Kugel markiert werden können, sondern geteilt wurden (s. Kugel unten rechts in den Teilbildern von Abbildung 23), dennoch als ein Objekt markieren zu können, werden diese mit dem Cluster-Region-Merge-Filter zusammen mit dem zuvor bestimmten Euclidian-Distance-Map-Datensatz wieder zusammengefügt, wie in den beiden rechten Bildern in Abbildung 23 gezeigt.

Da die Kugeln in den vorliegenden Experimenten klar definierte Radien und damit auch Volumina besitzen, kann die Segmentierung und Markierung der Kugeln zudem durch das Anwenden von Volumen-Grenzwerten präzisiert und überprüft werden. Hierzu wird das bekannte Volumen einer Kugel mit Hilfe der lateralen Auflösung in ein Voxelvolumen umgerechnet. Kugeln, deren Voxelvolumen deutlich vom errechneten Volumen abweicht, können als Artefakte identifiziert und von der Analyse aussortiert bzw. nachsegmentiert werden.

Im Anschluss an die Sortierung der einzelnen Flüssigkeitsstrukturen können wichtige Kenngrößen von Flüssigkeitsstrukturen ermittelt werden. Die in die *MANGO*-Software implementierte Minkowski-Analyse ermöglicht in diesem Zusammenhang die Bestimmung der Oberflächen S und Volumina V aller Flüssigkeitsmorphologien im Probenvolumen. Um zu verstehen, welche Morphologieänderungen die Flüssigkeitsstrukturen vollziehen, wurden einzelne Strukturen beobachtet und deren Oberfläche und Volumen über den Zeitraum des Experimentes aufgezeichnet. Die Analyse erfolgte mit Hilfe des in Abschnitt 12.4 gezeigten *MATLAB*-Skripts, das es im Gegensatz zur in die *MANGO*-Software implementierten Minkowski-Analyse ermöglicht, Strukturen inklusive deren Volumen V und Oberfläche S

über das gesamte Experiment hinweg eindeutig zu verfolgen. Zur Analyse wird das Volumen $V(t_0)$ und die Oberfläche $S(t_0)$ einer einzelnen Flüssigkeitsmorphologie in der Probe zu Beginn des Experimentes zum Zeitpunkt t_0 bestimmt und sein Schwerpunkt $(x_s, y_s, z_s)(t_0)$ berechnet. Der Schwerpunkt $(x_s, y_s, z_s)(t_0)$ einer Flüssigkeitsstruktur wird mit den Schwerpunkten der gleichen Flüssigkeitsstruktur zu anderen Zeitpunkten $(x_s, y_s, z_s)(t_i)$ im Rahmen einer festgelegten Toleranz $(\Delta x_s, \Delta y_s, \Delta z_s)$ verglichen. So können einzelne Flüssigkeitscluster über das gesamte Experiment hinweg beobachtet, gezielt verfolgt und deren Flüssigkeitsvolumen $V(t)$ sowie deren Oberfläche $S(t)$ als Funktion der Zeit untersucht werden. Hierdurch sind zeitaufgelöste Messungen von S , V und S/V möglich.

Die segmentierten Daten können auch dreidimensional dargestellt werden. Einerseits geschieht dies mit der Software *drishti* [106], zum anderen auch mit eigens angepassten Skripten: Um zu untersuchen, welche Morphologieänderungen einzelne Flüssigkeitsstrukturen vollziehen, wurde das in Anhang 12.6 vorgestellte *MATLAB*-Skript verwendet, das die Visualisierung einzelner Flüssigkeitsmorphologien in einem Volumen über die gesamte Dauer des Experiments ermöglicht. Eine dreidimensionale Darstellung erfolgt mit dem in *MATLAB* integrierten *isosurface*-Tool. Eine dreidimensionale Darstellung der Flüssigkeitsverteilung in einem feuchten Granulat ist in Abbildung 24 gezeigt.

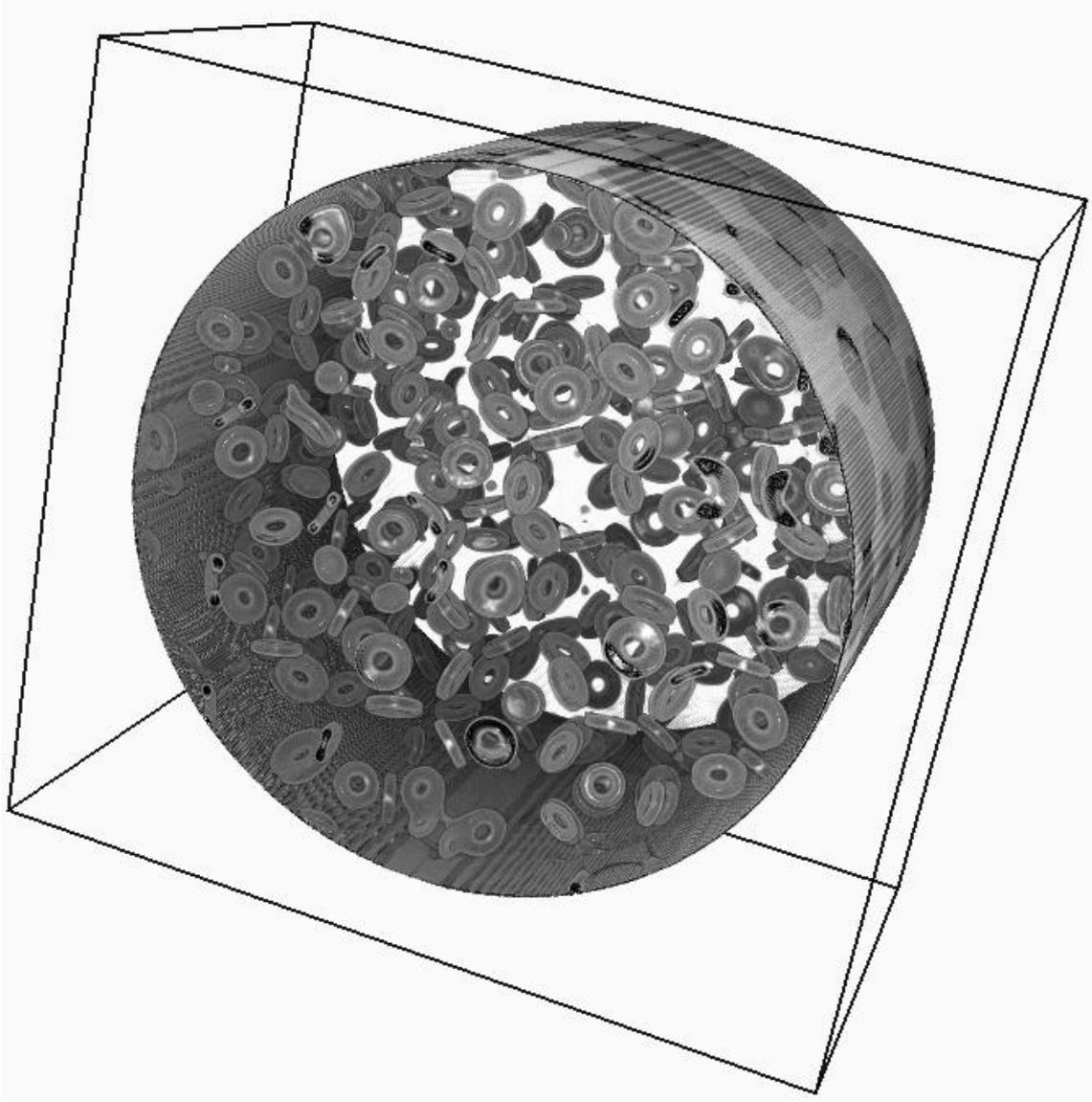


Abbildung 24 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glas-Kugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm . Die Probe hat einen Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$, als Flüssigkeit wurde pures Ioddodekan verwendet. 3D-Darstellung hergestellt mit der Software drishti [106].

In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass es möglich ist, die Flüssigkeitsmorphologien im Probenvolumen darzustellen und somit auch zu analysieren. In der gezeigten Probe mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ sind die Kapillarbrücken, zu erkennen als ringförmige Strukturen, die dominierenden Flüssigkeitsmorphologien.

In einer Probe sind je nach Kugelgröße, Auflösung und Probenvolumen bis zu 10.000 Flüssigkeitsstrukturen vorhanden. Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina wurden die Volumenentwicklungen einzelner Strukturen mit mathematischen Modellen angepasst. Um die Anpassung der Kurven zu automatisieren, wurde mit der Software *Origin Pro 9G* ein Stapel-Verarbeitungsskript programmiert, das die Volumendaten, die zuvor mit einem *MATLAB*-Skript (s. Abschnitt 12.1) in ein kompatibles Format umgewandelt wurden, einliest, mit einer Funktion anpasst und die Anpassungsparameter zur weiteren Analyse gesammelt in einer ASCII-Datei ausgibt.

Mit den zuvor beschriebenen experimentellen Anordnungen und Auswerte- und Analyseverfahren ist es möglich, die Flüssigkeitsverteilung in feuchten Granulaten aus Glas- und Basaltkugeln zu charakterisieren. Mit Hilfe der in der *MANGO*-Software implementierten Minkowski-Analyse lassen sich, wie zuvor beschrieben, die Minkowski-Maße wie das Volumen und die Oberfläche der einzelnen Flüssigkeitsstrukturen bestimmen. Eine Analyse der räumlichen Lage innerhalb des Probenvolumens erfolgt mit Hilfe von diversen Analyseschritten in *MATLAB*, die in Anhang in Kapitel 12 im Detail vorgestellt werden.

4.8 Charakterisierung von Glas- und Basaltkugeln

Wie im Rahmen der Untersuchungen des Kontaktwinkelinflusses auf die stationären Flüssigkeitsverteilungen in feuchten Granulaten in [62] ausführlich beschrieben, führt eine Variation des Kontaktwinkels der Granulatbestandteile zu unterschiedlichen Morphologien innerhalb des Probenvolumens. Feuchte Granulate aus Glas- und Basaltkugeln, deren Kontaktwinkel in Kapitel 4.1 bestimmt wurden, werden im Folgenden anhand der sich einstellenden Flüssigkeitsverteilungen charakterisiert. In beiden Systemen werden die Kugeln, wie in Abschnitt 4 beschrieben, in einem großen Gefäß mit der Flüssigkeit vermischt und dann in den Probencontainer gefüllt. Die Proben verbleiben nach dem Anmischen vor Beginn des Tomographieexperiments einige Stunden in Ruhe, sodass jeweils die Flüssigkeitsverteilung nach langer Ruhezeit aufgezeichnet werden konnte. Die Tomographiedaten werden mit den zuvor vorgestellten Methoden analysiert.

4.8.1 Histogramme der Flüssigkeitsverteilung

Um die Flüssigkeitsverteilung in einem feuchten Granulat zu charakterisieren, werden die Volumina jeder einzelnen Flüssigkeitsmorphologie bestimmt. Trägt man nun die so erhaltenen Volumina der Strukturen in der Probe in einem Histogramm auf, so erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben mit Basalt- und Glaskugeln, wie in Abbildung 25 gezeigt.

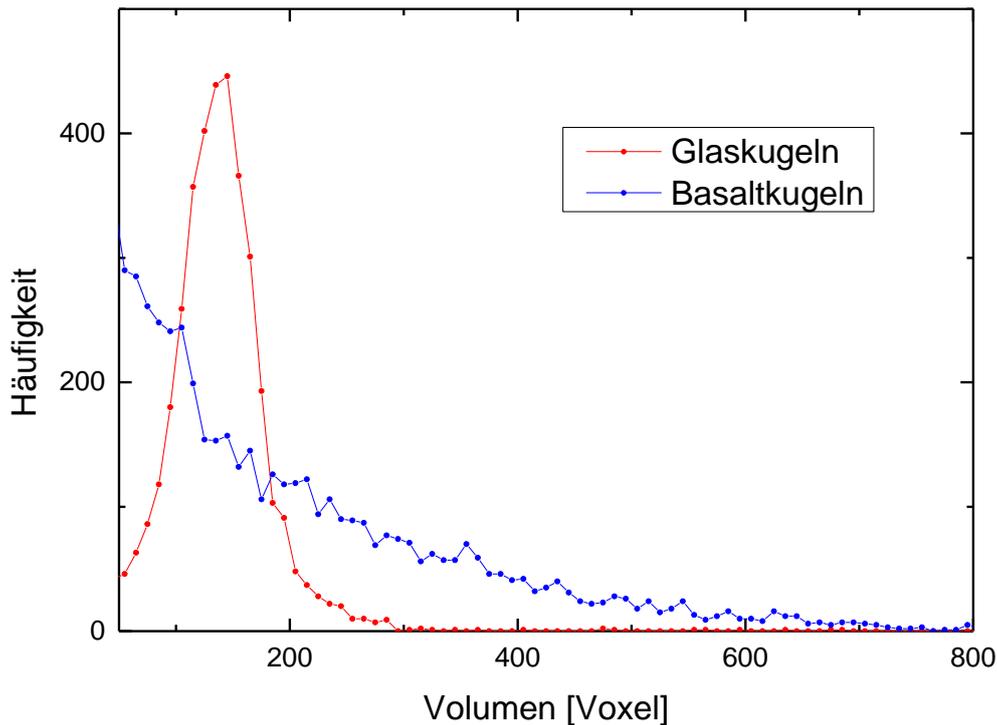


Abbildung 25 Volumenverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln (rot) und Basaltkugeln (blau) bei einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ und Kugeldurchmessern von 500 - 600 μm aufgenommen am ESRF in Grenoble mit einer Pixelauflösung von 18 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$.

Aus dem Auftrag wie in Abbildung 25 gezeigt ist abzulesen, welche Flüssigkeitsvolumina mit welcher Wahrscheinlichkeit im Probenvolumen auftreten. Während die Häufigkeitsverteilung der Glaskugeln ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einem Volumen von rund 150 Voxel zeigen, ist ein solches Maximum im Falle der Basaltkugeln nicht zu erkennen, vielmehr nimmt die Häufigkeit der Volumina mit steigendem Volumen stetig ab. Für Glaskugeln existiert also ein typisches Volumen der Flüssigkeitsstrukturen, für weniger benetzende Basaltkugeln dagegen nicht. Des Weiteren bilden sich, wie in [62] ausführlich diskutiert, für weniger benetzende Basaltkugeln deutlich unregelmäßiger geformte Morphologien aus, als dies für benetzende Glaskugeln der Fall ist.

In [5] und [60] wurde gezeigt, dass in Granulaten aus benetzenden Glaskugeln eine Einordnung der Brücken, Trimere, Pentamere usw. nach ihrem Volumen möglich ist. Da das untersuchte System in Abbildung 25 aufgrund des Flüssigkeitsgehaltes von $W = 0,01$ von Brücken dominiert ist, ist das Maximum bei Volumina von 150 Voxel im Falle der Glaskugeln den Kapillarbrücken zuzuordnen. Wie in [62] gezeigt, sind bei feuchten Granulaten mit Basaltkugeln auch für höhere Flüssigkeitsgehalte keine Maxima für bestimmte Strukturen zu erkennen und auch bei Flüssigkeitsgehalten von $W > 0,15$ existieren noch immer kleinere Strukturen in der Probe, deren Volumen sich unterscheiden. Des Weiteren

existieren innerhalb der Probe Bereiche mit lokal deutlich unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten.

4.8.2 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse

Die Minkowski-Analyse der *MANGO*-Software sowie das in Abschnitt 12.4 vorgestellte *MATLAB*-Skript lassen neben der Analyse des Volumens auch eine Analyse der Oberfläche von Flüssigkeitsmorphologien zu. Softwareseitig wird die Oberfläche eines Voxels, also eines Pixelwürfels der Kantenlänge 1, mit der dimensionslosen Oberfläche 1 versehen. Im Folgenden wird dieser Wert, aufgrund der sechs Kanten eines Pixelwürfels, mit 6 multipliziert und zur Untersuchung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Flüssigkeitsmorphologien herangezogen. Betrachtet man eine monodisperse Mischung bestehend aus N Kugeln mit Radius R im Probenvolumen V_0 , so ergeben sich Gesamtoberfläche und Packungsdichte zu

$$S_{gesamt} = N4\pi R^2 \text{ und } \rho_{Packung} = \frac{4\pi R^3}{3V_0} N.$$

Den größtmöglichen Cluster in unserer Probe erhält man dann, wenn der freie Raum zwischen den Kugel vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist.

$$V = (1 - \rho_{Packung})V_0$$

ist ein Ausdruck für das Volumen dieses größtmöglichen Clusters. Dieser kompakte Cluster hat dann ein Oberflächen-Volumen-Verhältnis von

$$\frac{S_{gesamt}}{V} = \frac{3\rho_{Packung}}{R(1 - \rho_{Packung})}$$

(12)

das sich mit dem Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Flüssigkeitsstrukturen im Probenvolumen vergleichen lässt. Ein Auftrag der Oberfläche S über dem Volumen V der Flüssigkeitsvolumina ist in Abbildung 26 gezeigt.

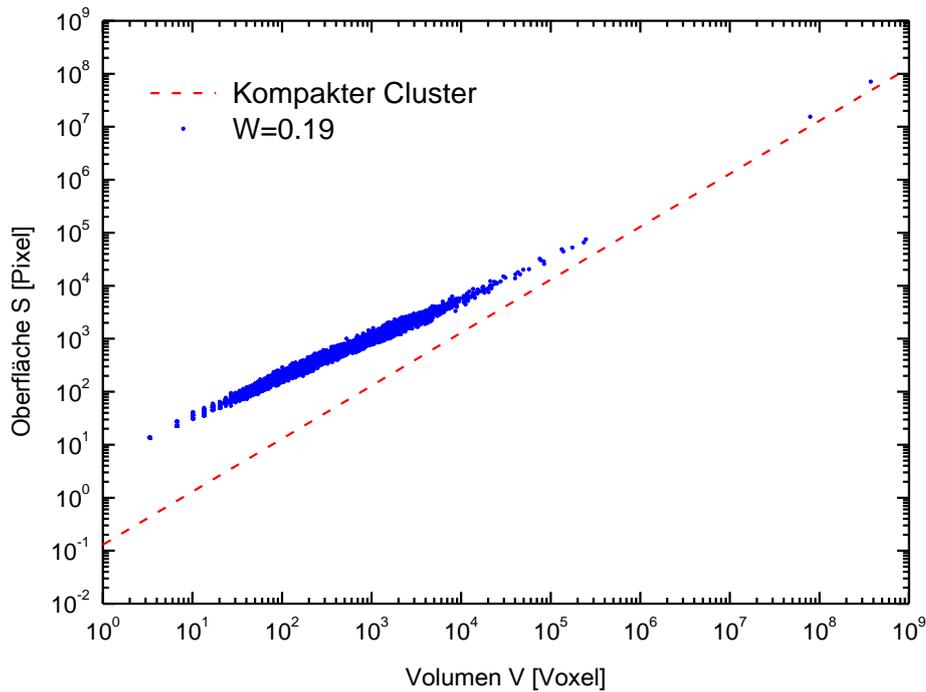


Abbildung 26 Oberflächen-Volumen-Verhältnis für ein feuchtes Granulat bestehend aus Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,19$ (blau) sowie das Oberflächen-Volumen-Verhältnis für einen kompakten Cluster (gestrichelte rote Linie) [Laterale Auflösung: 18 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 26 ist zu erkennen, dass sich das Oberflächen-Volumen-Verhältnis für ein Granulat bestehend aus Basaltkugeln für große Flüssigkeitsmorphologien dem theoretisch aus Formel (12) berechneten Wert des kompakten Clusters mehr und mehr annähert. Wie in [62] ausführlich diskutiert, nähert sich der Wert für den größten Cluster bis auf einen Faktor 1,47 an den theoretisch berechneten Wert an, während dieser Faktor für feuchte Granulate aus Glaskugeln in [6] zu 3 bestimmt wurde. Feuchte Granulate aus weniger benetzenden Basaltkugeln bilden also wesentlich kompaktere Strukturen aus als feuchte Granulate aus benetzenden Glaskugeln. Auch wurde in [62] gezeigt, dass sich keine deutlich voneinander abgegrenzte Wolken bevorzugter Volumina, wie dies in [6] für Glaskugeln der Fall ist, ausbilden.

Es wurde gezeigt, dass die Benetzbarkeit der Bestandteile eines feuchten Granulates einen Einfluss sowohl auf die Form der entstehenden Flüssigkeitsmorphologien als auch auf deren Volumen und Verteilung innerhalb des Probenvolumens hat. Im Folgenden wird mit den zuvor vorgestellten Methoden untersucht, welcher Mechanismus diesem Verhalten zugrunde liegt und welche Auswirkungen dies auf das mechanische Verhalten von feuchten Granulaten hat.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Wie in Abschnitt 4.8 gezeigt, unterscheiden sich die Flüssigkeitsverteilungen in feuchten Granulaten je nach Kontaktwinkel. Im Folgenden wird untersucht, welche Austauschprozesse in einem feuchten Granulat die charakteristischen Flüssigkeitsverteilungen entstehen lassen und wie die Benetzbarkeit Form und Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien sowie deren zeitliche Entwicklung beeinflusst. Hierzu werden die Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat zunächst, wie in Abschnitt 4.4.2 vorgestellt, durch Fluidisierung zerstört, ehe ihre zeitliche Entwicklung nach Stoppen der Fluidisierung durch zeitaufgelöste Röntgentomographie analysiert wird. Hierbei stellt sich heraus, dass zwei grundlegende Prozesse die Ausbildung der Flüssigkeitsverteilung maßgeblich bestimmen: Unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung beobachtet man ein Rücklaufen der Flüssigkeit in größere Strukturen. Im Zuge dieses Rücklaufprozesses werden neue Strukturen zwischen den Kugeln ausgebildet, der detektierbare Flüssigkeitsgehalt steigt an. Sind alle Strukturen entstanden, schließt sich dem Rücklaufprozess ein Umverteilungsprozess zwischen einzelnen Strukturen an. Die Strukturen bleiben bestehen, tauschen aber untereinander Flüssigkeit aus. Diese beiden Prozesse sind in Abbildung 27 am Beispiel eines feuchten Granulates aus Glaskugeln gezeigt: Einem Flüssigkeitsrücklauf zu Beginn des Experiments schließt sich der Umverteilungsprozess an.

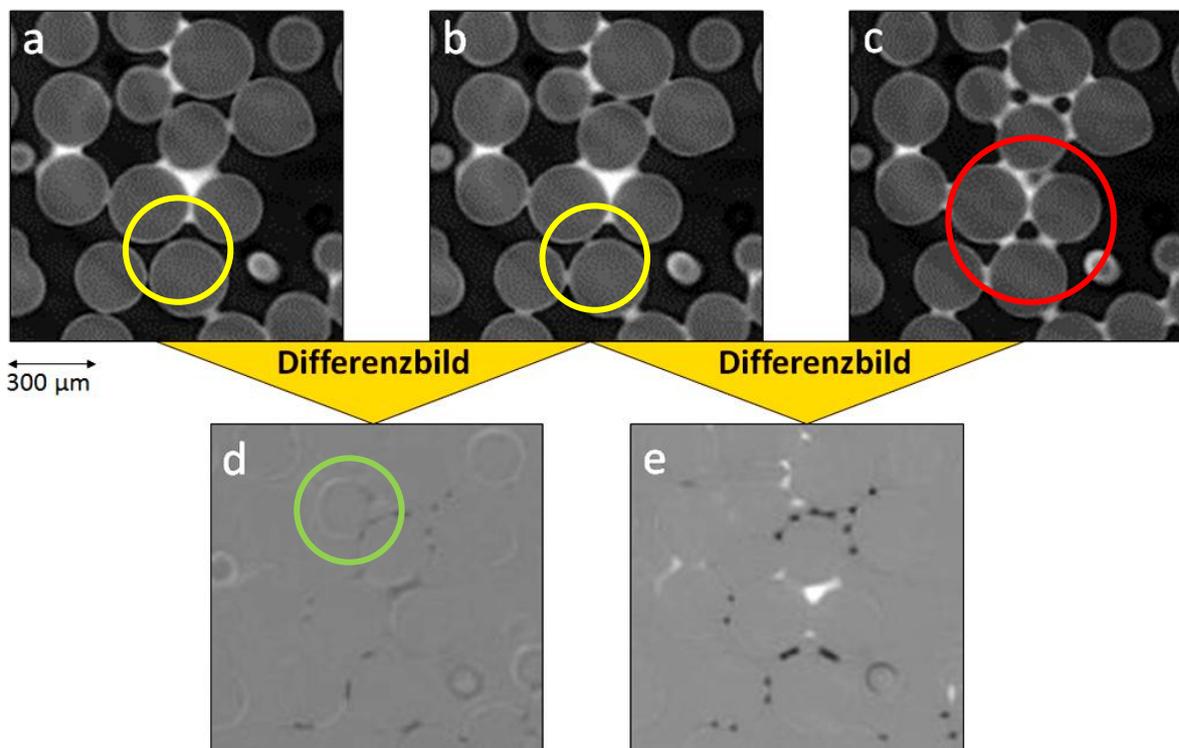


Abbildung 27 Phasen des Flüssigkeitstransports in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 µm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ mit ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml als Flüssigkeit. Schnitte durch Röntgentomographien aufgenommen am ESRF in Grenoble zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$ s, (b) $t = 20$ s und (c) $t = 890$ s, wobei (d) das Differenzbild aus den Bildern (a) und (b) darstellt, (e) ist das Differenzbild aus den Bildern (b) und (c).

Zu Beginn des Experiments sind nicht alle Kugelkontakte mit detektierbaren Kapillarbrücken ausgestattet (a), während sich 20 Sekunden nach Beenden der Fluidisierung Kapillarbrücken zwischen allen Kontakten ausgebildet haben (b) (vergleiche gelbe Kreise). Wie in Differenzbild (d) zu erkennen, wachsen die Strukturen zu Beginn des Experiments alle an; dunkle Bereiche zeigen einen Zuwachs an Flüssigkeit in den Kapillarbrücken, helle Bereiche zeigen eine Abnahme der Flüssigkeit. Im Zuge des Rücklaufprozesses läuft die Flüssigkeit von den Oberflächen in größere Strukturen, die Kugeloberflächen erscheinen daher im Differenzbild hell (vergleiche grünen Kreis). Nach einer Wartezeit von 890 Sekunden gleichen sich die Volumina der Kapillarbrücken an, größere und komplexere Strukturen geben Volumen ab (c) (roter Kreis), während kleinere Strukturen Volumen aufnehmen. Im Differenzbild (e) sind folgerichtig sowohl Bereiche mit wachsenden Volumina als auch Bereiche mit schrumpfenden Volumina zu erkennen.

Im folgenden Kapitel werden zunächst der Rücklaufprozess und das Ausbilden neuer Flüssigkeitsstrukturen untersucht, ehe die Zeitskalen des Umverteilungsprozesses und dessen treibende Kräfte quantifiziert werden.

5.1 Rücklaufprozess - Flüssigkeitsgehalt im feuchten Granulat

Vor Beginn des Experimentes werden feuchte Granulate, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, mit einem Flüssigkeitsgehalt W präpariert und anschließend fluidisiert. Zunächst wird sichergestellt, dass sich die Kugelmatrix nach dem Stoppen der Fluidisierung nicht mehr verändert und es nicht aufgrund von Umordnungen der Kugeln im Probencontainer zu Umverteilungen der damit verbundenen Flüssigkeitsmorphologien kommt. Ein Vergleich der Aufnahmen der Kugelmatrix zu verschiedenen Zeitpunkten im Experiment und die Analyse der Kugelmittelpunkte zeigen, dass sich die Kugeln nach dem Ende der Fluidisierung im Rahmen der Messungenauigkeit nicht bewegen. Um die lokale Packungsgeometrie der Kugeln zu untersuchen, wird die Koordinationszahl N_k mit Hilfe des in Kapitel 12.7 vorgestellten *MATLAB*-Skriptes analysiert. In Abbildung 28 ist die Koordinationszahl der Kugeln zu Beginn des Experiments gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

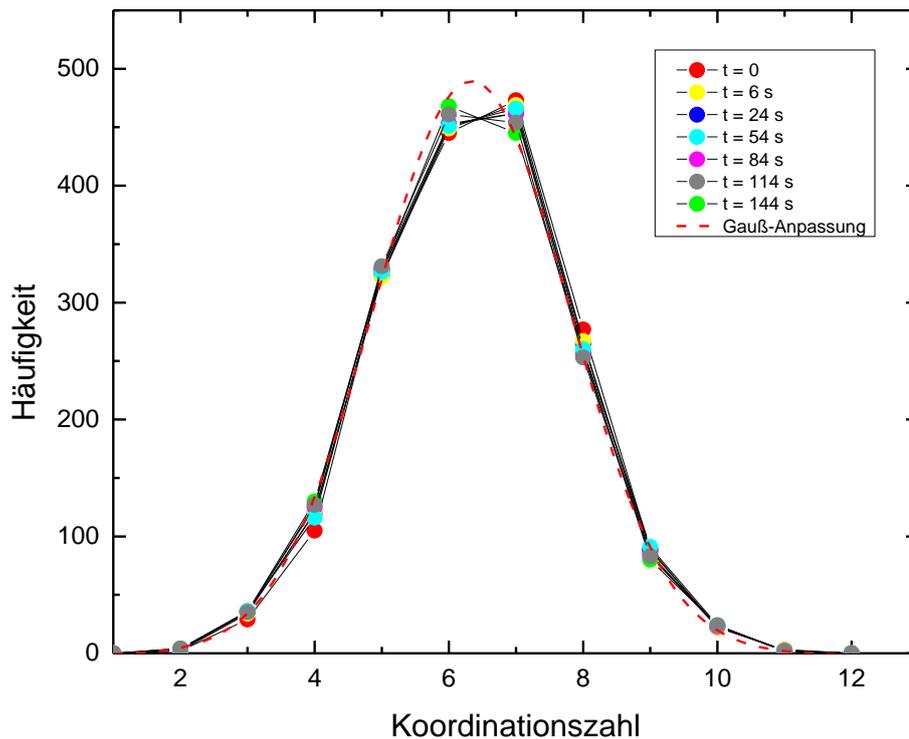


Abbildung 28 Zeitliche Entwicklung der Koordinationszahl nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s eines feuchten Granulates bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Endzustand gezeigt.

In Abbildung 28 ist zu erkennen, dass sich die Koordinationszahl N_k der Kugeln mit Radius R innerhalb des feuchten Granulates nach Stoppen der Fluidisierung nicht ändert. Die Packungsdichte wurde zu 59% bestimmt. Das Maximum der Verteilung liegt bei $N_K = 6,3$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta N_{K,1/2} = 3,42$. Die Kugelmatrix verändert sich demnach im untersuchten Zeitintervall nicht. Hierbei ist zu beachten, dass für die Koordinationszahl ein Schwellwert für die kritische Distanz der Kugeloberflächen d_r von $d_r/R < 0,025$ gewählt wurde, also nicht nur harte Kontakte mit tatsächlicher Berührung der Kugeln detektiert werden. Dieses Vorgehen ist notwendig, um eventuell leicht elliptischen Formen der Kugeln und leicht unterschiedlichen Radien Rechnung zu tragen. Der Wert von $N_K = 6,3$ liegt im Rahmen der in [107] von Aste ermittelten Werte für eine zufällige Packung monodisperser Kugeln in einem Container, die mit einer Packungsdichte von 58% bis 61% präpariert wurden.

Nimmt man nach Stoppen der Fluidisierung kontinuierlich Röntgentomographien auf, so ist es möglich, den Flüssigkeitsgehalt in der Probe mit den in Abschnitt 4.7 beschriebenen Analysemethoden zu jedem Zeitschritt zu messen und seine Entwicklung über die Dauer des Experiments zu beobachten. Abbildung 29 zeigt den typischen Verlauf des Flüssigkeitsgehalts W einer Probe nach Stoppen der Fluidisierung.

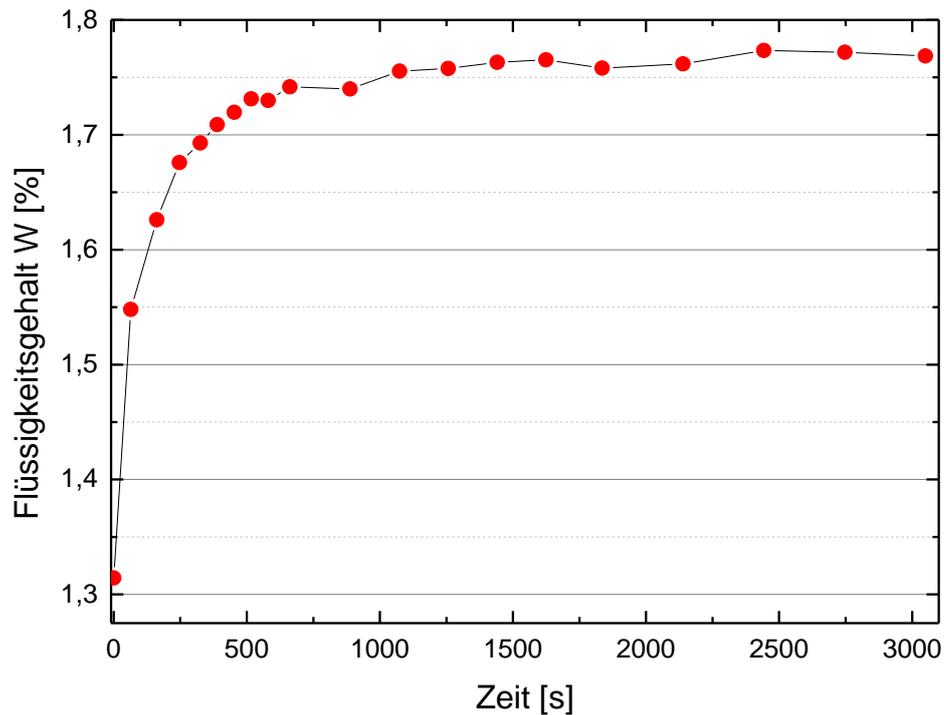


Abbildung 29 Flüssigkeitsgehalt eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit. Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von 5,5 μm /Pixel.

In Abbildung 29 ist deutlich zu erkennen, dass der detektierbare Flüssigkeitsgehalt in der Probe nicht konstant ist, sondern unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung von $W = 0,013$ auf $W = 0,0155$ und schließlich auf $W = 0,01625$ ansteigt, bis er schließlich nach ungefähr 750 Sekunden einen konstanten Wert von $W = 0,0175$ erreicht. Da der Probe über die Dauer des Experiments hinweg keine Flüssigkeit hinzugefügt oder entnommen wird und aufgrund der geschlossenen Probencontainer auch eine Verdunstung oder Kondensation ausgeschlossen werden kann, muss die Flüssigkeit aus Strukturen, die unterhalb der Auflösungsgrenze des Experiments liegen, in größeren Strukturen fließen, die durch die Tomographieaufnahmen detektierbar sind. Die Existenz eines Flüssigkeitsfilms, aus dem die Flüssigkeit zu Beginn des Experiments in größere Strukturen fließt, wurde bereits in [17] von Kohonen et al. durch Interferenzaufnahmen nachgewiesen.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Die Dicke des Flüssigkeitsfilms kann durch das rücklaufende Volumen und die damit einhergehende Änderung des detektierbaren Flüssigkeitsgehalts abgeschätzt werden: Geht man von einer Packung monodisperser Kugeln des Radius $R \approx 550 \mu\text{m}$ mit einer Packungsdichte $\rho \approx 60 \%$ aus, so gilt für das rücklaufende Volumen aus der Änderung des Flüssigkeitsgehaltes in Abbildung 29:

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{ges}}} \approx 0,0045$$

Hieraus lässt sich die Dicke des Flüssigkeitsfilms h berechnen. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich das Flüssigkeitsvolumen im Gesamtvolumen V_{ges} gleichmäßig auf den Oberflächen der Kugeln mit Radius R verteilt:

Für die Oberfläche aller N Kugeln gilt: $O = N4\pi R^2$

Analog ist deren Volumen: $V = N \frac{4}{3} \pi R^3$

Mit der Packungsdichte ρ gilt: $N = \frac{V_{\text{ges}}}{\frac{4}{3}\pi R^3} \rho$ (F1)

Für das Volumen einer Kugelschale gilt: $\Delta V = N \frac{4}{3} \pi ([R + h]^3 - R^3)$ (F2)

Durch Einsetzen von (F1) in (F2), Auflösen nach der Filmdicke h und Einsetzen der experimentellen Werte erhält man für die Filmdicke h :

$$h = R \left(\sqrt[3]{\frac{\Delta V}{\rho V_{\text{ges}}} + 1} - 1 \right) \approx 1,4 \mu\text{m}$$

Da aufgrund der Aufnahmezeit auch die erste Tomographie nicht den Zustand unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung, sondern einige Sekunden später abbildet, stellt dieser Wert eine untere Abschätzung für die Filmdicke h dar.

Im Folgenden wird untersucht, wie sich die Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung im Zuge des Flüssigkeitsrücklaufes verändert. Eine typische Verteilung der Flüssigkeitsstrukturen in einer von Kapillarbrücken dominierten feuchten Kugelpackung ist in Abbildung 30 gezeigt.

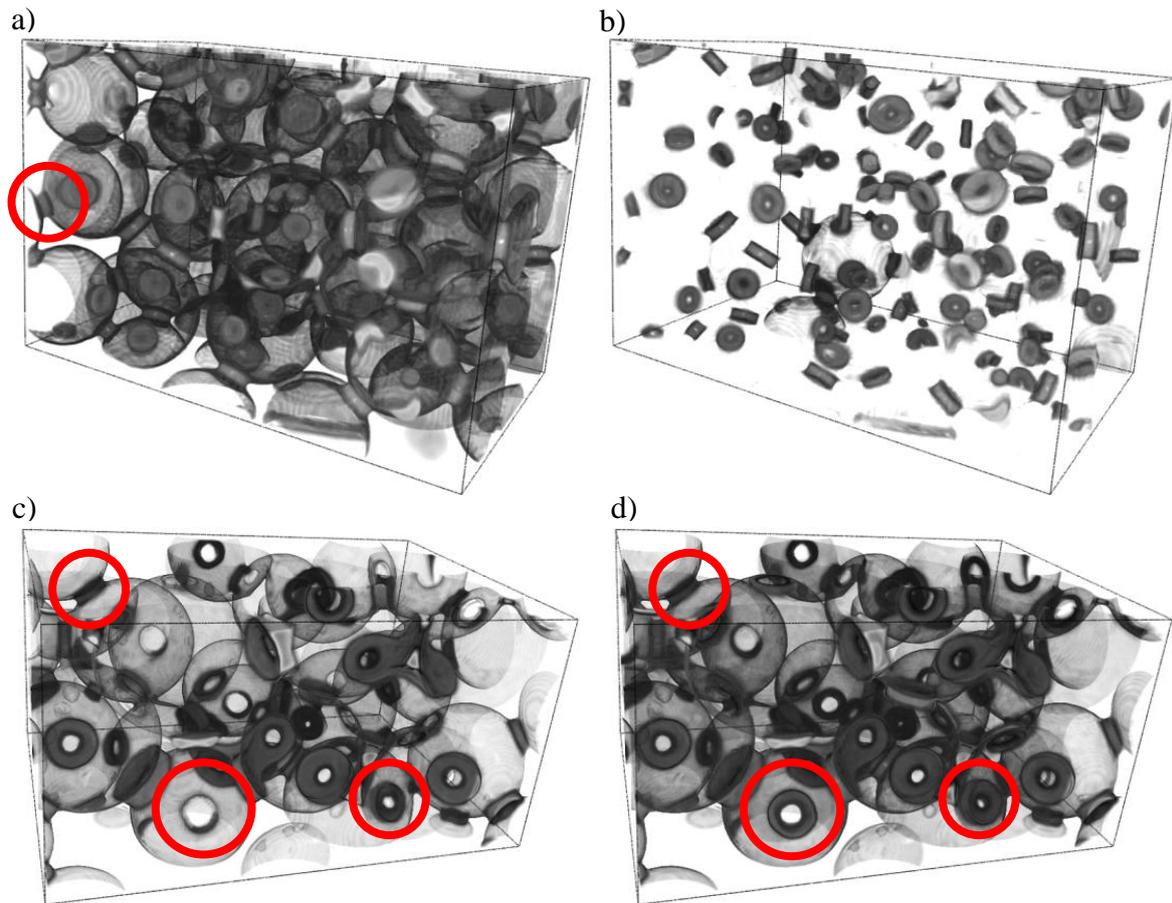


Abbildung 30 Oben: 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glas-Kugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 µm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ purem Ioddodekan. Mit eingblendeten Kugelumrissen (a) und ohne die Kugelumrisse (b). Unten: 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 µm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ mit 1,53 g/ml Wasser-KI-Lösung als Flüssigkeit, zum Zeitpunkt $t = 0$ s (c) und $t = 24$ s (d). Hergestellt mit der Software drishti [106].

In Abbildung 30 ist deutlich zu erkennen, dass die Kugeln (in Abbildung 30 (a) halbttransparent dargestellt) an ihren Kontakten durch Kapillarbrücken verbunden sind. Es existieren aber auch Kapillarbrücken, die zwischen Kugeln ausgebildet werden, die nicht in direktem Kontakt sind (roter Kreis (a)). Bereits bestehende Kapillarbrücken wachsen im Zuge des Rücklaufprozesses deutlich an (rote Kreise (c) & (d)). Einige Kapillarbrücken etablieren sich aber erst im Zuge des Rücklaufprozesses. Um dies zu zeigen, wurde die Anzahl der harten Kontakte einer Kugel mit Nachbarkugeln - die oben ermittelte Koordinationszahl - mit den feuchten Kontakten mit Kugelnachbarn verglichen. Die Anzahl der feuchten Kontakte wurde mit Hilfe des in Kapitel 12.7 vorgestellten *MATLAB*-Skriptes bestimmt. Eine entsprechende Auswertung der feuchten Kontakte ist in Abbildung 31 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

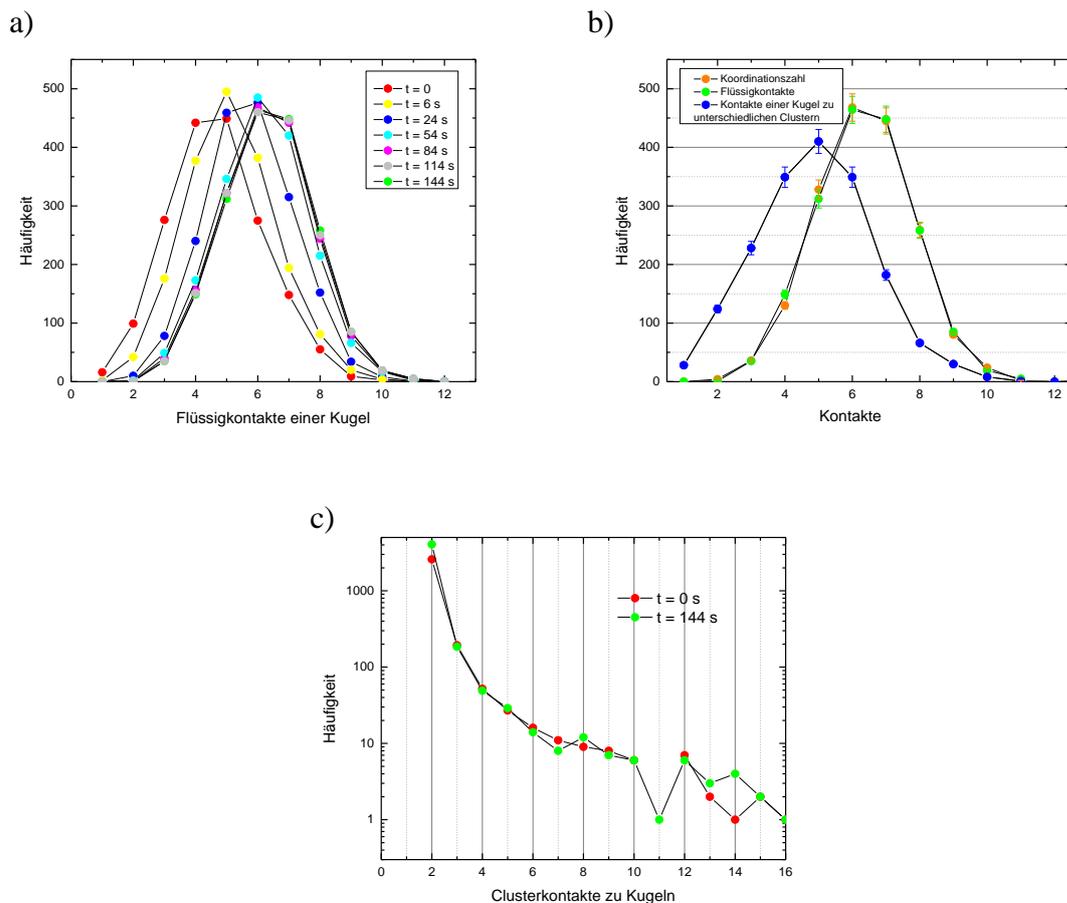


Abbildung 31 (a) Zeitliche Entwicklung der flüssigen Kontakte einer Kugel nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s. (b) Vergleich der Flüssigkontakte (grün) der Kugeln mit den harten Kontakten (orange). (c) Anzahl der Kontakte eines Clusters zu verschiedenen Kugeln zu verschiedenen Zeitpunkten des Experimentes. Alle Messungen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet.

Die Anzahl der feuchten Kontakte einer Kugel mit ihren Nachbarkugeln N_F nimmt im Verlauf des Experiments nach Stoppen der Fluidisierung zu, wie in Abbildung 31 (a) zu erkennen ist. Während zu Beginn des Experimentes $N_F(0\text{s}) = 4,57$ ist, ändert sich die Zahl der flüssigen Kontakte in der Folge bis auf $N_F(144\text{s}) = 6,35$ wobei sich die Halbwertbreite der Verteilung nicht signifikant ändert. Es ist $\Delta N_{F,1/2}(0\text{s}) = 3,53$ und $\Delta N_{F,1/2}(144\text{s}) = 3,48$. Im Zuge des vorgestellten Flüssigkeitsrücklaufs kommt es zur Ausbildung neuer Kapillarbrücken zwischen den Kugeln, bis schließlich alle Kugeln durch einen Flüssigkontakt verbunden sind. Vergleicht man $N_F(144\text{s}) = 6,35$, und den in Abbildung 28 ermittelten Wert $N_K = 6,3$ der Koordinationszahl für den Endzustand im Experiment, so ist zu erkennen, dass sich die Koordinationszahl und die Anzahl der flüssigen Kontakte im Endzustand kaum unterscheiden (Abbildung 31 (b)) und alle harten Kontakte auch feuchte Kontakte darstellen, während zu Beginn des Experimentes noch nicht alle Strukturen an den Kontaktstellen vollständig ausgebildet sind. Die gefundene Anzahl an flüssigen Kontakten zum Ende des Experimentes

entspricht im Rahmen der Messungenauigkeit den in [17] von Kohonen bestimmten Werten für eine RCP-Konfiguration, die ungefähr 6,5 betragen.

Zudem ist für das vorgestellte Experiment zu erkennen, dass bei einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ ein Flüssigkeitscluster mehrere Kugeln verbinden kann (blaue Kurve Abbildung 31 (b)) und nicht mehr ausschließlich Brücken im Probenvolumen enthalten sind. Es kommt, wie in [58] beschrieben, zur Ausbildung von Trimeren, Pentameren und komplexeren Strukturen in der Probe. Abbildung 31 (c) zeigt die Häufigkeitsverteilung der Kontakte eines Clusters zur verschiedenen Kugeln in logarithmischem Auftrag. Die Kapillarbrücken sind in dieser Form des Auftrages auf der x -Achse beim Wert 2 zu finden und haben den deutlich höchsten Anteil in der Verteilung. Zu Beginn des Experiments (rote Kurve) werden 2585 Kapillarbrücken detektiert, dieser Wert steigt nach $t = 144$ s um 36 % auf 4056 (grüne Kurve).

Im Zuge des Rücklaufes der Flüssigkeit werden also Kapillarbrücken zwischen Kugeln gebildet, bis jeder harte Kontakt auch ein Flüssigkeitskontakt ist. Die Kapillarbrücken sind in der vorliegenden Probe stets die dominierende Struktur. Bei den komplexeren Strukturen kommt es im Laufe der Zeit kaum zu Veränderungen in der Häufigkeit, es treten also im Zuge des Rücklaufprozesses nur selten Fusionen von kleinen Strukturen zu größeren oder umgekehrt Spaltungen auf. Der Rückfluss der Flüssigkeit in die Kapillarbrücken und größeren Strukturen nach Beenden der Fluidisierung ist in Abbildung 32 anhand von Schnitten durch Tomographien gezeigt.

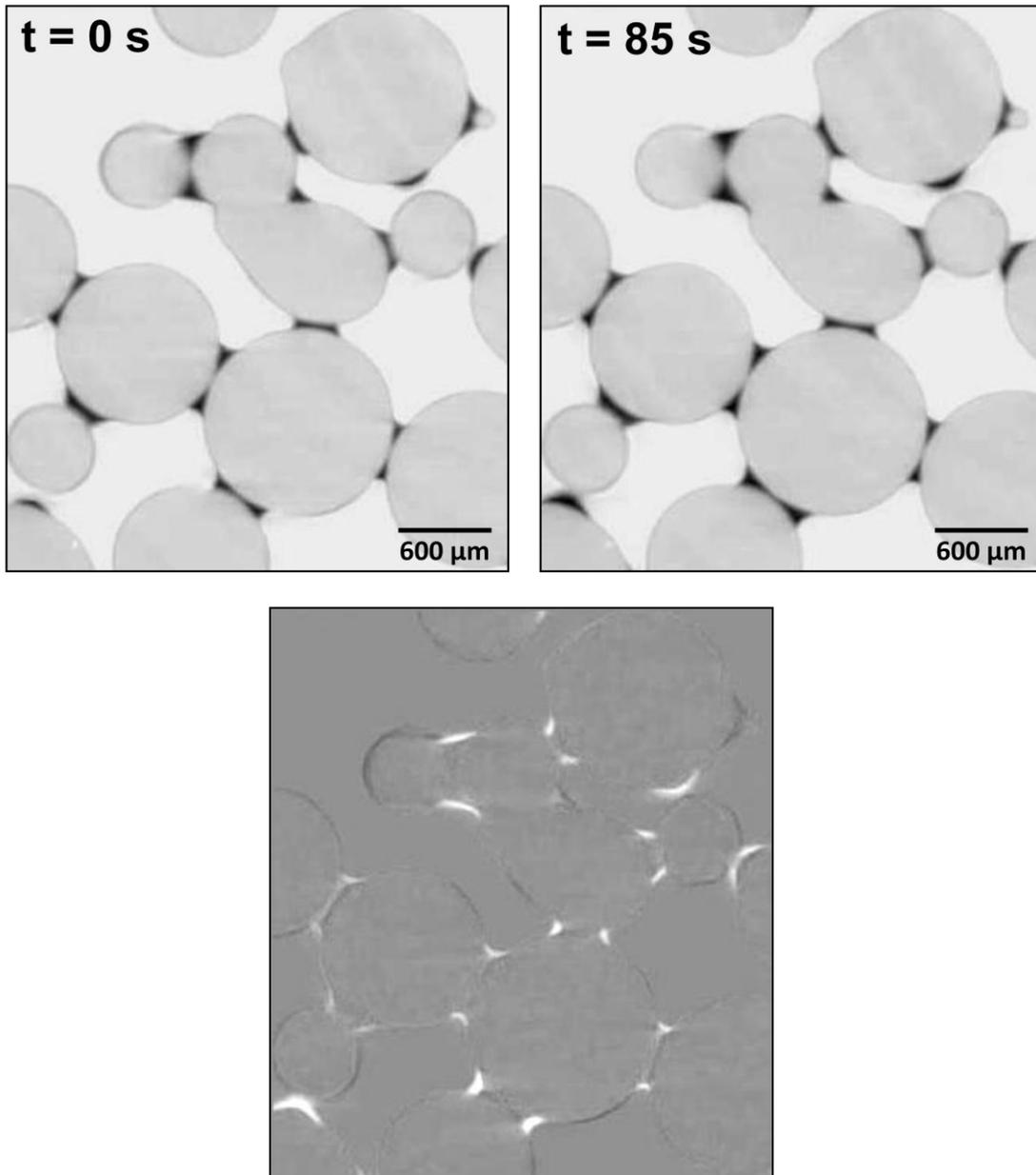


Abbildung 32 Grauwertinvertierte Schnitte durch die xy -Ebene eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $1000 - 1200\text{ }\mu\text{m}$ mit Ioddodekan als Flüssigkeit (oben) sowie das Differenzbild beider Schnitte (unten). Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von $5,5\text{ }\mu\text{m}/\text{Pixel}$ zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ (links) und $t = 85\text{ s}$ (rechts) mit $W = 0,0175$ mit $1,56\text{ g/ml-KI}$ -Lösung als Flüssigkeit.

Die in Abbildung 32 gezeigten Schnitte verdeutlichen, dass die großen Strukturen - in diesem Fall die Kapillarbrücken zwischen den einzelnen Kugeln - an Volumen gewinnen. Zudem stellt man fest, dass die Oberflächen der Kugeln zu Beginn des Experimentes dunkler erscheinen als zum Ende des Experimentes; die Flüssigkeit läuft von dort in die Kapillarbrücken. Im Differenzbild (Abbildung 32 unten) ist der Transportprozess deutlich zu erkennen. Dort erscheinen die Flüssigkeitsstrukturen hell, da sie Volumen aufnehmen, die Kugeloberflächen erscheinen dagegen dunkel. Die stark absorbierende Flüssigkeit sammelt sich also zu Beginn des Experimentes bei $t = 0\text{ s}$ auf den Oberflächen der Kugeln, ehe sie in die größeren Strukturen abfließt. Dadurch steigt auch der detektierte Flüssigkeitsgehalt in der

Probe an. Zur Untersuchung der Abnahme des lokalen Flüssigkeitsgehaltes an der Oberfläche einer Kugel wird das radiale Grauwertprofil einer einzelnen Kugel und dessen Veränderung im Verlauf des Experiments untersucht, wie in Abbildung 33 gezeigt.

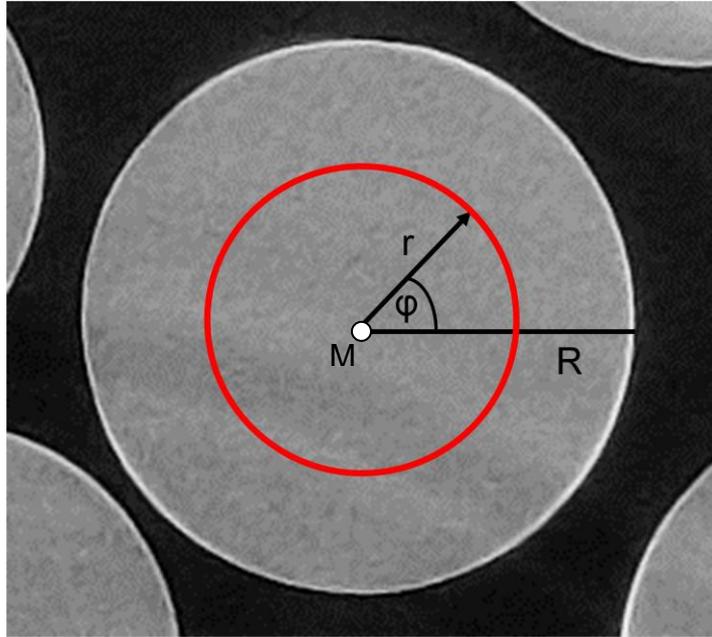


Abbildung 33 Schematische Skizze zur Untersuchung des Grauwertprofils einer Kugel als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt der Kugel mit $W = 0,0175$ mit $1,56 \text{ g/ml-KI-Lösung}$ als Flüssigkeit.

Zunächst werden bei der zu untersuchenden Kugel der Radius R sowie der Kugelmittelpunkt M aus den Bilddaten bestimmt. In einer Kugel mit Radius R wird entlang des in Abbildung 33 gezeigten roten Weges das Grauwertprofil $G(r, \varphi)$ über $\varphi = [0, 2\pi]$ integriert und als radiales Grauwertprofil $G(r)$ dargestellt. Es ist somit

$$G(r) = \int_0^{2\pi} G(r, \varphi) d\varphi$$

das radiale Grauwertprofil entlang des Weges. Die Auswertung erfolgt in einer Ebene, in der das Grauwertprofil an den Rändern der Kugeln nicht durch Flüssigkeitsstrukturen beeinflusst wird. Aus diesem Grund ist auch keine dreidimensionale Auswertung entlang der Kugeloberfläche möglich. Ein solches radiales Grauwertprofil $G(r)$ ist in Abbildung 34 für den in Abbildung 33 gezeigten Datensatz als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt der Kugel aufgetragen.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

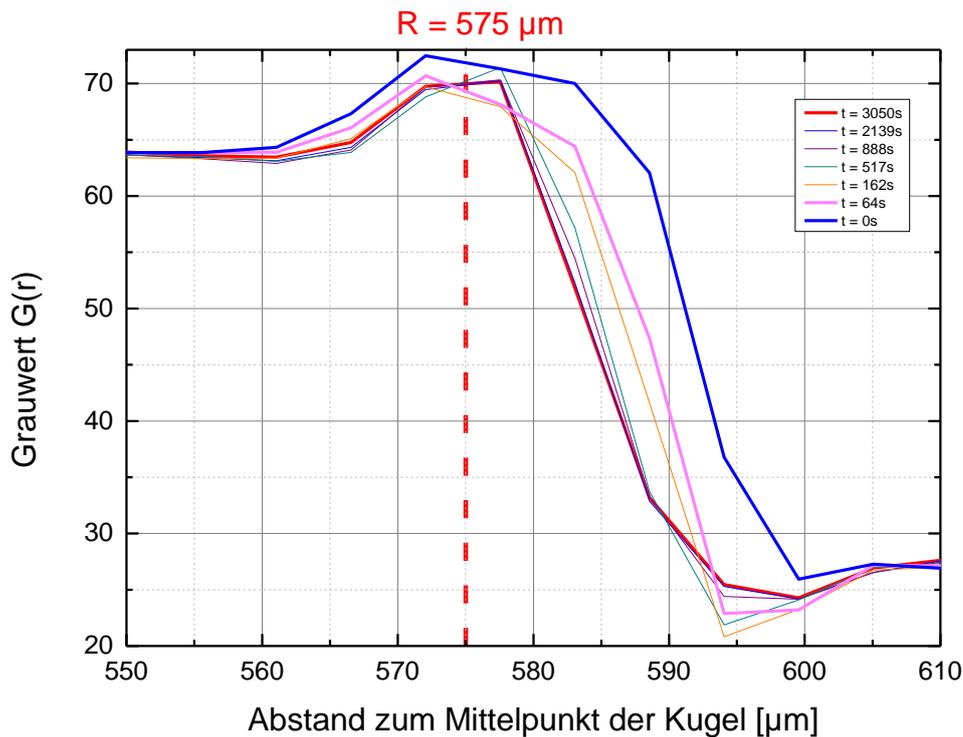


Abbildung 34 Grauwertprofil $G(r)$ einer Kugel in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit. Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ mit $W = 0,0175$. Der Radius der analysierten Kugel beträgt $R = 575 \mu\text{m}$ (gestrichelte Linie).

In Abbildung 34 ist deutlich zu erkennen, dass der Grauwert $G(r)$ am Rand der Kugel bei $r = R = 575 \mu\text{m}$ einen maximalen Wert erreicht. Aufgrund des nicht zu vermeidenden Phasenkontrastes an der Kugeloberfläche ist der Grauwert an der Kugeloberfläche leicht erhöht und daher behält die Verteilung am Kugelrand stets eine Breite von mehr als 20 μm . Der Bereich, in dem der Grauwert deutlich erhöht ist, ist aber zu Beginn des Experiments bei $t = 0 \text{ s}$ und $t = 64 \text{ s}$ um rund 15 μm größer als zum Ende des Experiments. Für $t > 162 \text{ s}$ bleibt das Grauwertprofil $G(r)$ nahezu unverändert. Zu Beginn des Experiments befindet sich also ein Teil der hochabsorbierenden Flüssigkeit an der Oberfläche der Kugeln, verschwindet später von der Kugeloberfläche und fließt im Zuge des in Abbildung 29 gezeigten Anstiegs des detektierbaren Flüssigkeitsgehalts in größere Strukturen zurück.

Aus den in Abbildung 34 gezeigten Grauwertenprofilen kann die Filmdicke durch Vergleich des Grauwertprofils bei $t = 0 \text{ s}$ mit dem Grauwertprofil bei $t = 3050 \text{ s}$ zu $h \approx 10 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Die abgeschätzte Filmdicke ist damit größer als der Wert, der durch die Analyse des Flüssigkeitsgehaltes ermittelt wurde. Eine Überschätzung des Wertes ist bei der Analyse von Schnitten durch Tomographiedaten aber durchaus zu erwarten, liegt die Pixelauflösung im vorliegenden Experiment doch bei 5,5 $\mu\text{m}/\text{Voxel}$, was es unmöglich macht, bei einem zusätzlichen Überstrahlen benachbarter Pixel kleinere Strukturen als 5,5 μm auflösen zu können. Dennoch liegen die Ergebnisse in der gleichen Größenordnung wie die aus der Volumenänderung bestimmten Werte. Aufgrund der begrenzten Pixelauflösung und

der Proportionalität der Filmdicke zum Kugelradius R ist dieser Effekt experimentell nur für große Kugeln mit $R > 500 \mu\text{m}$ mit der vorgestellten Methode zu analysieren.

Durch die kontinuierliche Relativbewegung der Kugeloberflächen und der Flüssigkeitsstrukturen im Zuge der Fluidisierung entsteht auf der Kugeloberfläche ein Flüssigkeitsfilm [17]. Die Dicke eines Flüssigkeitsfilms, der durch Fluidisierung eines feuchten Granulates und die dadurch entstehenden ständigen Stoßprozesse auf den Kugeloberflächen entsteht, wurde von Kohonen et al. [17] auf Basis der Untersuchungen von Quéré et al. [108] durch

$$h \approx r' \left(\frac{\eta v}{\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

abgeschätzt. Hierbei ist für das in Abbildung 34 gezeigte Experiment r' der mittlere Krümmungsradius der Kapillarbrücken an der Flüssig-Luft-Grenzfläche in der Probe, $\eta \approx 1,02 \text{ mPas}$ die Viskosität der Flüssigkeit (Wasser-KI-Lösung), $\gamma \approx 72 \text{ mN/m}$ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und v die Relativgeschwindigkeit zwischen den Kugeln, die es abzuschätzen gilt. Im vorgestellten Experiment, bei dem die Kugeln mit einem Lautsprecher und einer Sinusspannung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ fluidisiert werden, kann die maximale Relativgeschwindigkeit zwischen den Kugeln durch $v < A\omega \approx 0,6 \text{ m/s}$ durch die Geschwindigkeit der Bewegung des Lautsprechers nach oben abgeschätzt werden. Hierbei ist $A \approx 2 \text{ mm}$ die Amplitude und

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = 50 \text{ Hz}$$

die Frequenz der Anregung. Der Krümmungsradius der Kapillarbrücken wird aus den Tomographiedaten zu $r' \approx 82 \mu\text{m}$ bestimmt. Für die Dicke des Flüssigkeitsfilms ergibt sich somit gemäß Formel (13) $h < 3,8 \mu\text{m}$. Dieser Wert liegt im Rahmen der experimentell ermittelten Werte: Aus dem Rücklauf der Flüssigkeit wurde $h > 1,4 \mu\text{m}$ bestimmt, aus den Analysen der Grauwertentwicklung ergab sich $h < 10 \mu\text{m}$. Die Dicke der Flüssigkeitsfilms unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung konnte somit zu einigen Mikrometern abgeschätzt werden.

Die Geschwindigkeit des in Abbildung 29 gezeigten Rückflusses hängt zudem von verschiedenen Parametern ab, die im Folgenden untersucht werden. Ein Maß für die Geschwindigkeit des Rücklaufes ergibt sich aus einer Anpassung der zeitlichen Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes mit der Exponentialfunktion

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

$$W(t) = A - W_0 e^{B_0 t}$$

wie in [17] von Kohonen et al. beschrieben, wobei B_0 im Folgenden als Rücklaufgeschwindigkeit bezeichnet wird. Um den Einfluss der Viskosität η der Flüssigkeit zu untersuchen, wurde der Rücklaufprozess für ein feuchtes Granulat mit 1,59 g/ml KI-Lösung ($\eta_{\text{Wasser}} = 1.02$ mPas) mit dem eines feuchten Granulates mit Ioddodekan ($\eta_{\text{Ioddodekan}} = 3.02$ mPas) als Flüssigkeit verglichen (s. Tabelle 2 zu den Eigenschaften von Ioddodekan). Die Benetzungseigenschaften beider Flüssigkeiten unterscheiden sich, wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, kaum.

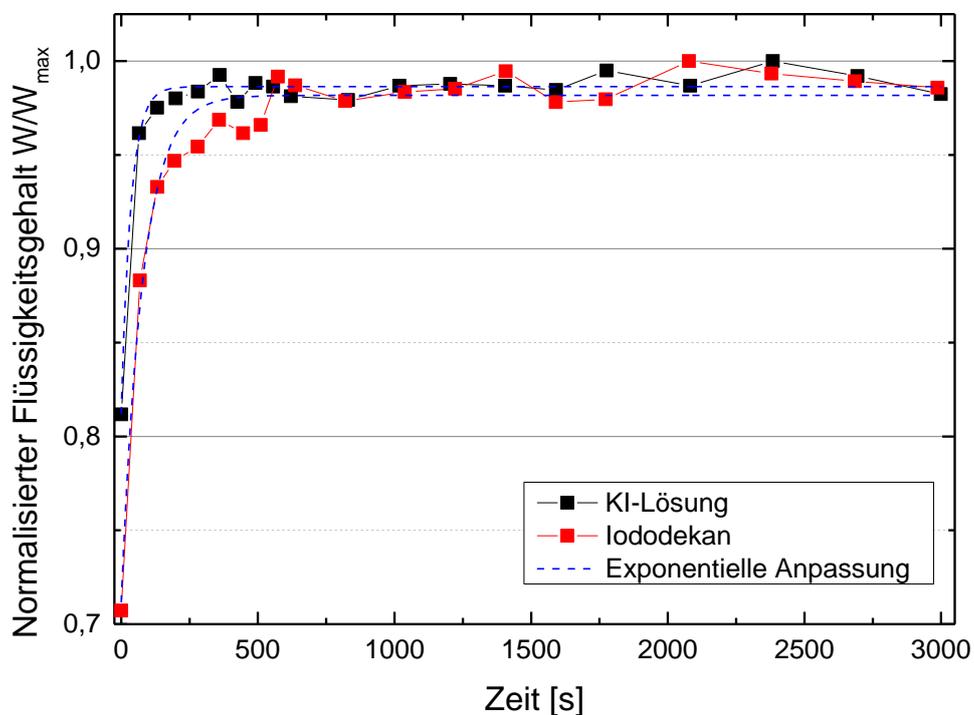


Abbildung 35 Flüssigkeitsrücklauf eines feuchten Granulates bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einer 1,59 g/ml KI-Lösung (schwarze Kurve) und Ioddodekan (rote Kurve) als benetzendem Fluid, jeweils mit einer exponentiellen Anpassung $W(t)$ in blauen gestrichelten Linien.

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass der Flüssigkeitsrücklauf für ein feuchtes Granulat mit Ioddodekan als benetzendem Fluid deutlich langsamer abläuft als im Falle von KI-Lösung. Aus den exponentiellen Anpassungen beider Kurven erhält man $B_{0,\text{Wasser}} = -0,02848$ 1/s und $B_{0,\text{Ioddodekan}} = -0,01282$ 1/s und somit $B_{0,\text{Wasser}} / B_{0,\text{Ioddodekan}} = 2,22$. Dieses Verhältnis der Anpassungsparameter entspricht ungefähr dem reziproken Verhältnis der beiden Viskositäten $\eta_{\text{Ioddodekan}} / \eta_{\text{Wasser}} \approx 3$. Um vor allem schnelle Prozesse abbilden zu können, wird im Folgenden

Ioddodekan als Flüssigkeit verwendet, da die Rücklaufzeiten in diesem System entsprechend größer sind.

Neben der Viskosität der Flüssigkeit hat auch die Größe der verwendeten Kugeln einen Einfluss auf B_0 . In Abbildung 36 ist der Flüssigkeitsrücklauf für mit Ioddodekan benetzte Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern gezeigt.

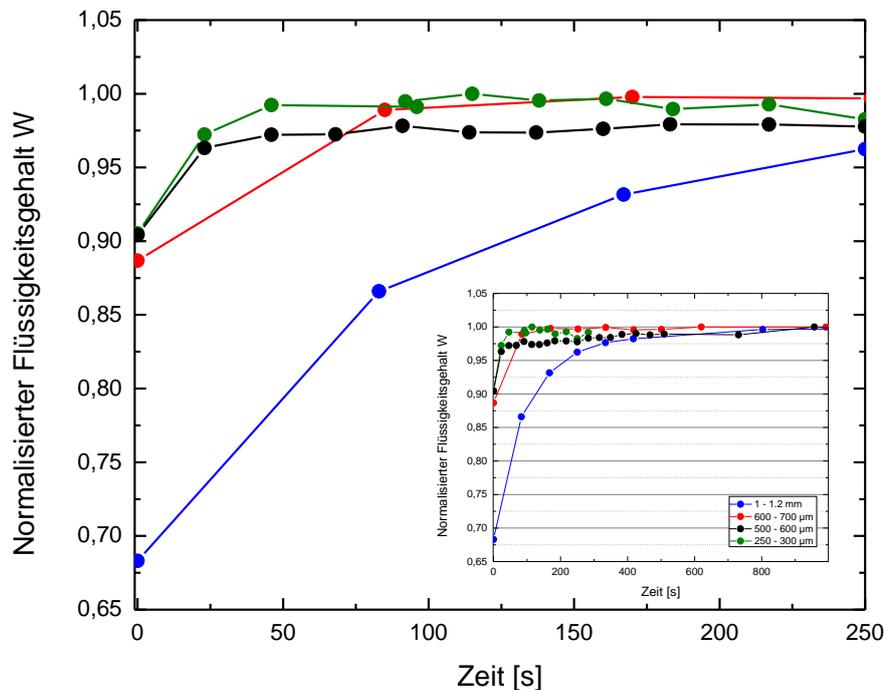


Abbildung 36 Rücklaufprozess für feuchte Granulate mit Ioddodekan für verschiedene Kugeldurchmesser von 250 - 300 µm (grün), 500 - 600 µm (schwarz), 600 - 700 µm (rot) und 1000 - 1200 µm (blau) in den ersten 250 Sekunden des Experiments und in der Langzeitentwicklung (kleiner Graph).

Die in Abbildung 36 gezeigten Rücklaufprofile zeigen, dass die Geschwindigkeit des Rücklaufprozesses mit steigendem Kugeldurchmesser abnimmt. Auch für große Kugeldurchmesser (blaue Datenpunkte) erreicht der Flüssigkeitsgehalt nach 500 bis 600 Sekunden einen konstanten Wert, wie im kleinen Graphen gezeigt. Durch Anpassung der Kurven mit dem oben vorgestellten exponentiellen Profil

$$W(t) = A - W_0 e^{B_0 t}$$

werden die Werte für die Rücklaufgeschwindigkeit B_0 extrahiert und wie in Abbildung 37 gezeigt die Abhängigkeit von B_0 zum mittleren Kugeldurchmesser d dargestellt.

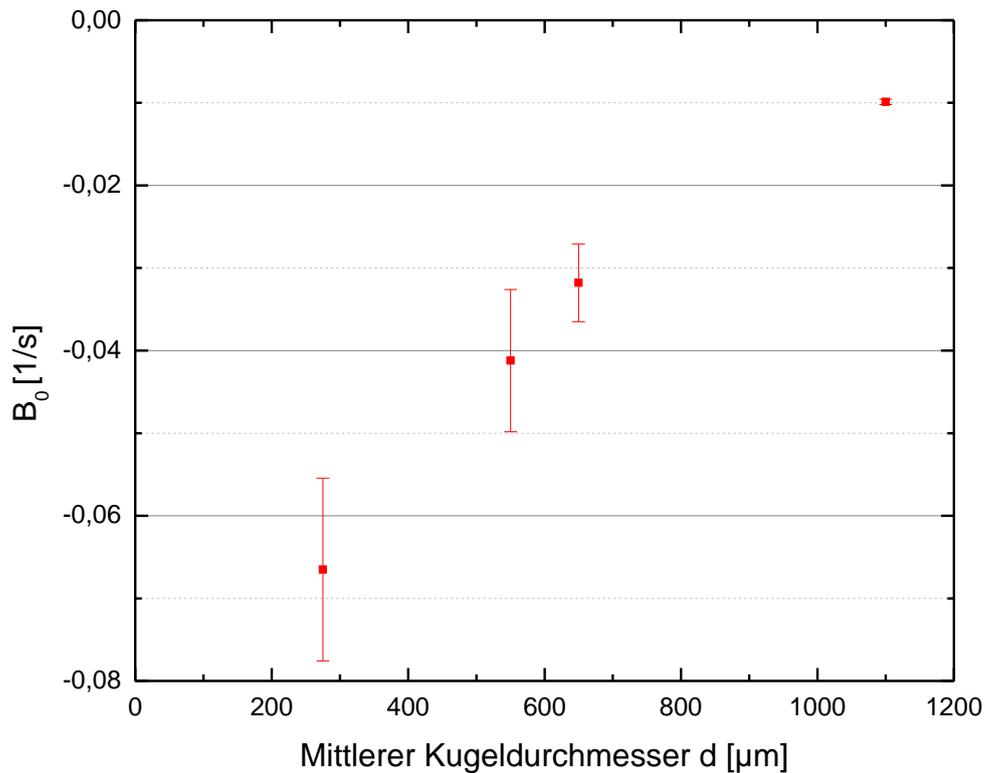


Abbildung 37 Aus exponentiellen Anpassungen extrahierte Rücklaufgeschwindigkeit B_0 in Abhängigkeit vom mittleren Kugeldurchmesser d für mit Ioddodekan benetzte feuchte Granulate aus Glaskugeln.

Abbildung 37 zeigt die Abhängigkeit der Rücklaufgeschwindigkeit B_0 vom mittleren Kugeldurchmesser d . Mit wachsendem Kugeldurchmesser d werden die zu bewältigenden Transportstrecken größer und somit nimmt auch B_0 betragsmäßig ab.

Durch ultraschnelle Röntgentomographie konnte ein erster Prozess bei der Formierung von Flüssigkeitsstrukturen in einem feuchten Granulat nach dessen Fluidisierung untersucht werden. Kommen die Kugeln nach Beenden der Fluidisierung in Kontakt, so läuft der vorhandene Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche der Kugeln in die Flüssigkeitsstrukturen an den Kontaktstellen der Kugeln zurück. Die Dicke eines solchen Flüssigkeitsfilms konnte aus den experimentellen Daten abgeschätzt werden und liegt für die verwendeten Kugeln mit einem Durchmesser von knapp einem Millimeter im Bereich einiger Mikrometer.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieses Effekts von Viskosität, Kugelgröße und Benetzbarkeit der Kugeln konnte eingehend untersucht und quantifiziert werden. Verwendet man Flüssigkeiten mit größerer Viskosität, läuft der Prozess langsamer ab. Gleiches gilt, wenn die Radien der Kugeln vergrößert werden.

Bei den bisherigen Untersuchungen lag der Fokus der Untersuchungen auf der Anfangsphase des Experimentes: Die Flüssigkeit, die während und unmittelbar nach der Fluidisierung auf

den Kugeloberflächen sitzt, fließt zurück in die Flüssigkeitsstrukturen; die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist zum einen von der Viskosität der Flüssigkeit, zum anderen von der Größe der Kugeln in der Kugelpackung abhängig. Beobachtet man ein feuchtes Granulat nach Beenden des beschriebenen Rücklaufprozesses, so stellt man fest, dass es auch danach zu einem Transport der Flüssigkeit innerhalb der Probe kommt, wie in Abbildung 38 anhand von Tomographieaufnahmen gezeigt.

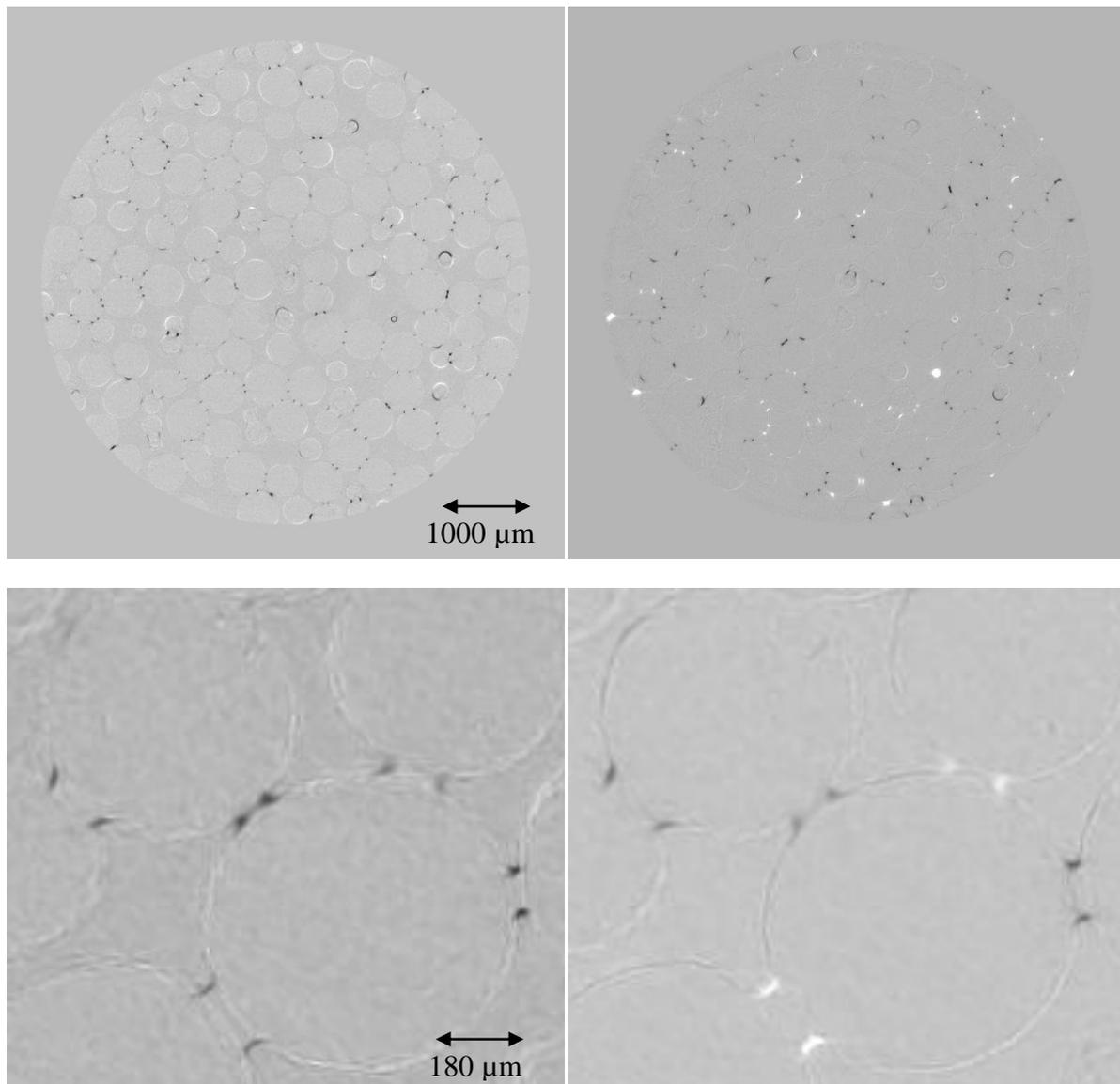


Abbildung 38 Differenzbilder der Schnitte durch die xy-Ebene der Tomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und Iodododekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,18$. Links: Differenzbild zwischen $t = 0$ s und $t = 69$ s; Rechts: Differenzbild zwischen $t = 66$ s und $t = 2983$ s. Die jeweils untere Reihe ist im Ausschnitt vergrößert gezeigt.

In Abbildung 38 sind Differenzbilder zwischen unterschiedlichen Zeitpunkten des Experimentes gezeigt. In der gewählten Darstellung wachsen dunkel dargestellte Strukturen, helle hingegen schrumpfen. Es ist zu erkennen, dass in der ersten Phase nach Stoppen der

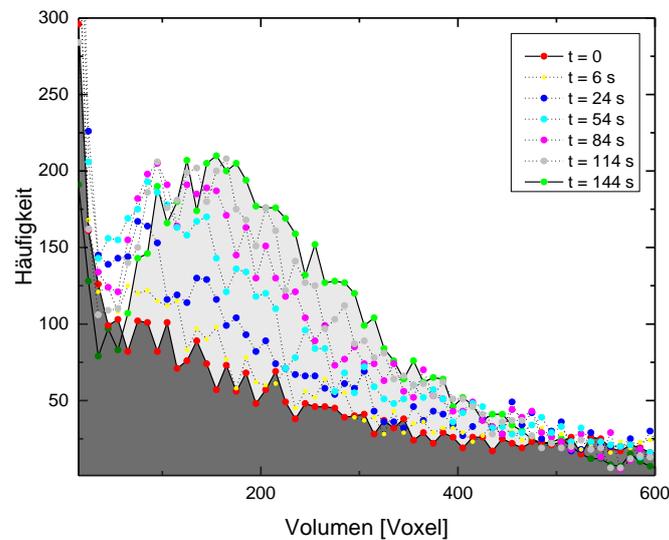
5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Fluidisierung (links) zwischen $t = 0$ s und $t = 66$ s alle Strukturen im Probenvolumen anwachsen, es kommt zum zuvor beschriebenen Rücklaufprozess. Entsprechend sind die Oberflächen der Kugeln, von denen aus die Flüssigkeit in die Flüssigkeitsbrücken zurückfließt, hell umrandet. Im Gegensatz dazu sind in der zweiten Phase zwischen $t = 66$ s und $t = 2983$ s (rechts) sowohl Strukturen zu erkennen, deren Volumen anwächst, als auch solche, deren Volumen schrumpft. Nachdem der Rücklauf in die Flüssigkeitsstrukturen beendet ist, kommt es also zu einem Austauschprozess zwischen den einzelnen Flüssigkeitsstrukturen, der im folgenden Kapitel näher beleuchtet und untersucht wird.

5.2 Grundlegende Prozesse im Zuge der Umverteilung der Flüssigkeit

Haben sich die Flüssigkeitsstrukturen nach dem Ende der Fluidisierung und des sich daran anschließenden Rücklaufprozesses ausgebildet, kommt es, wie bereits gezeigt, zu einem Austausch zwischen einzelnen Strukturen im Probenvolumen. Um die Entwicklung mit hoher Zeitauflösung untersuchen zu können, wurden ultraschnelle Röntgentomographien durchgeführt und untersucht, wie sich die Volumverteilung der Flüssigkeitsstrukturen im Laufe des Experiments ändert. Ein entsprechendes Experiment ist in Abbildung 39 gezeigt.

a)



b)

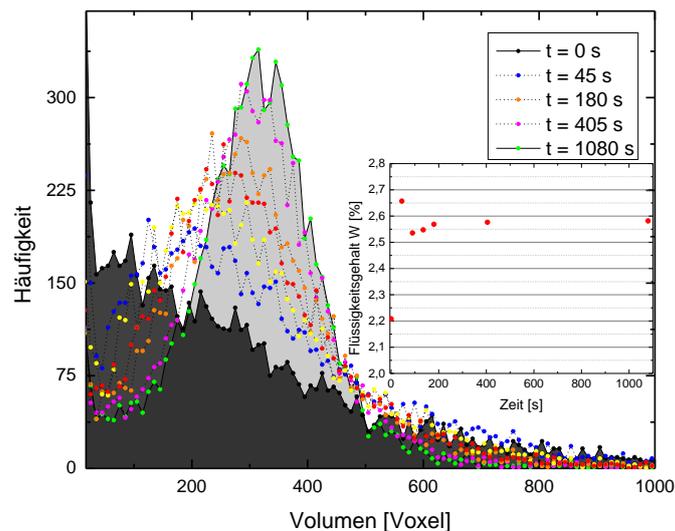


Abbildung 39 Histogramme der Flüssigkeitsverteilung eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s in der Kurzzeit- (a) und Langzeitentwicklung (b). Im Einsatzbild ist die Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes W des gleichen Experiments zu den gezeigten Zeitpunkten dargestellt. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Abbildung 39 zeigt Histogramme der Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Experimentes. In Abbildung 39 (a) ist deutlich zu erkennen, dass die Häufigkeit der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien zunächst monoton mit dem Volumen der Flüssigkeitsmorphologien abnimmt. Schon nach 6 Sekunden (gelbe Datenpunkte in Abbildung 39 (a)) ist aber eine Veränderung in der Verteilung zu beobachten, die sich im Folgenden immer weiter fortsetzt. Es bildet sich nach und nach ein Maximum aus, das sich zu größeren Volumina verschiebt, bis am Ende des Experiments nach 144 Sekunden ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einem Volumen $V_{max} = 185$ Voxel zu erkennen ist.

Die Daten in Abbildung 39 (b) zeigen das Langzeitverhalten der bereits in Abbildung 39 (a) betrachteten Probe, nachdem diese erneut fluidisiert und mit größeren Zeitintervallen von circa 45 Sekunden zwischen zwei Tomographien untersucht wurde. Im Einsatzbild in Abbildung 39 (b) ist zu erkennen, dass der Flüssigkeitsgehalt bereits nach der zweiten Tomographie nach circa 45 Sekunden den konstanten Endwert von $W = 0,026$ erreicht hat. Verglichen mit der Entwicklung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien wird aber deutlich, dass nach 45 Sekunden (blaue Datenpunkte in Abbildung 39 (b)) der Endzustand der Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsvolumina noch nicht erreicht ist. Vielmehr stellt sich der Endzustand erst rund 1000 Sekunden später (grüne Datenpunkte in Abbildung 39 (b)) ein. Das Maximum wird dazwischen zusehends schmaler und wandert zu größeren Volumina, bis es im Endzustand $V_{max} = 315$ Voxel erreicht. Die Anzahl der detektierten Volumina für $V < 150$ Voxel und $V > 600$ Voxel nimmt im Zuge dessen deutlich ab. Es kommt also nach Abschluss des anfänglichen Rücklaufprozesses zu einer Umverteilung zwischen bestehenden Brücken.

Der Vergleich des Flüssigkeitsrücklaufes mit der Umverteilung des Volumens innerhalb der Probe lässt deutlich werden, dass es sich hierbei um zwei unterschiedliche Prozesse der Umverteilung der Flüssigkeit innerhalb der Probe handelt, die auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Während in den ersten Sekunden nach der Fluidisierung (in diesem Fall $t < 45$ s) die Flüssigkeit, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, von den Kugeloberflächen in größere Strukturen zurückläuft, kommt es danach ($45 \text{ s} < t < 1000 \text{ s}$) zu einer Umverteilung der Flüssigkeit zwischen verschiedenen Flüssigkeitsstrukturen in der Probe, die im Folgenden näher untersucht wird. Vergleicht man die Positionen der Maxima der Volumenverteilungen mit den Tomographiebildern, so stellt man fest, dass sich das am Häufigsten auftretende Volumen in den in diesem Abschnitt präsentierten Experimenten den Kapillarbrücken zuordnen lässt. Die Volumina der Kapillarbrücken liegen im Endzustand alle in einem engen Volumenintervall, während sie zu Beginn des Experiments breiter verteilt sind. Im Folgenden werden die Umverteilungsprozesse daher zunächst anhand der Kapillarbrücken untersucht.

Um ein Verständnis des Umverteilungsprozesses zu erlangen, werden die dabei ablaufenden Prozesse detailliert anhand von verschiedenen Systemen untersucht. Je nach verwendeter Flüssigkeit und Kugelart zeigen sich deutliche Unterschiede im Verhalten eines feuchten Granulates nach Beenden der Fluidisierung. Sowohl für die verwendeten Salzlösungen als auch für Ioddodekan sind der fortschreitende Kontaktwinkel und die Kontaktwinkelhysterese auf der Oberfläche der verwendeten Glaskugeln klein. Für Wasser bzw. Wasser-Salzlösungen mit Glaskugeln ergeben sich nach [60] Werte von $\theta_{adv} = 10^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = 5^\circ$, für Ioddodekan wurden mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methoden Kontaktwinkel von $\theta_{adv} = (15 \pm 5)^\circ$

bzw. $\theta_{rec} = (10 \pm 5)^\circ$ gemessen. Im Folgenden wird das bisher untersuchte System mit Glaskugeln mit einem weniger benetzenden System mit Basaltkugeln verglichen, für das sich mit den hier verwendeten Salzlösungen $\theta_{adv} = (74 \pm 4)^\circ$ bzw. $\theta_{rec} = (32 \pm 6)^\circ$ ergeben [95]. Für Ioddodekan wurde auf Basaltkugeln mit der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Methode zur Messung von Kontaktwinkeln auf gekrümmten Oberflächen ein Kontaktwinkel von $\theta_{adv} = (36 \pm 5)^\circ$ und $\theta_{rec} < (15 \pm 5)^\circ$ gemessen. Die Unterschiede in der Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung für Systeme mit Glas- und Basaltkugeln mit Wasser-Salz-Lösung als Flüssigkeit ist in Abbildung 40 in Schnittbildern der zuvor vorgestellten Tomographieexperimente gezeigt, um grundsätzliche Unterschiede in beiden Systemen zu charakterisieren.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

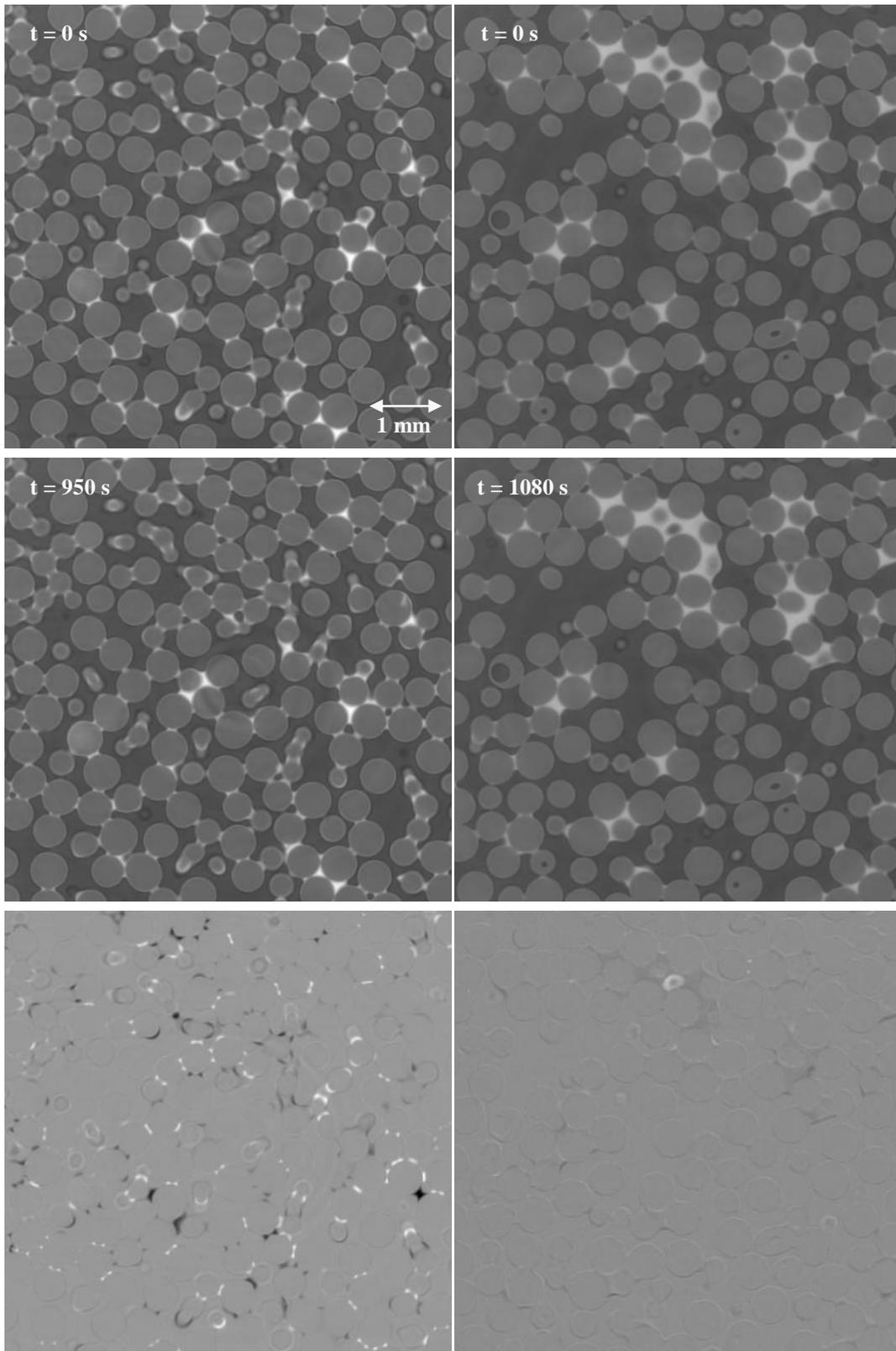


Abbildung 40 Schnittbilder durch die xy -Ebene der Röntgentomographie feuchter Granulate aus Kugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von jeweils $W = 0,04$. Linke Spalte: Feuchtes Granulat aus Glaskugeln zu Beginn und Ende des Experiments bei $t = 0$ s (oben), $t = 1080$ s (Mitte) und das Differenzbild der beiden zuvor gezeigten Bilder (unten). Rechte Spalte: Feuchtes Granulat aus Basaltkugeln zu Beginn und Ende des Experiments bei $t = 0$ s (oben), $t = 950$ s (Mitte) und das Differenzbild der beiden zuvor gezeigten Bilder (unten). In der gewählten Darstellung geben dunkle Bereiche Flüssigkeit ab, helle Bereiche dagegen nehmen Flüssigkeit auf. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Im Falle des feuchten Granulates aus Glaskugeln (linke Spalte) dominieren Kapillarbrücken die Flüssigkeitsverteilung. Im Zuge einer Umverteilung der Flüssigkeit, die im Differenzbild (linke Spalte, untere Zeile) deutlich zu erkennen ist, gleichen sich die Volumina der Kapillarbrücken immer mehr an. In der Endverteilung (linke Spalte, Mitte) haben alle Kapillarbrücken ein vergleichbares Volumen. Die Flüssigkeitsverteilung des feuchten Granulates aus Basaltkugeln unterscheidet sich dagegen deutlich von der entsprechenden Verteilung für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln: Sowohl zu Beginn des Experiments (rechte Spalte, oben) als auch zu dessen Ende (rechte Spalte, Mitte) sind Strukturen mit deutlich unterschiedlichen Volumina zu erkennen. Zwar sind Kapillarbrücken die am häufigsten auftretende Flüssigkeitsmorphologie, es existieren aber deutlich mehr komplexere Strukturen. Ein Flüssigkeitsaustausch zwischen verschiedenen Strukturen findet nicht statt, wie im Differenzbild (rechte Spalte, unten) zu erkennen ist.

Die Umverteilungsverteilungsprozesse in feuchten Granulaten werden in Abbildung 41 anhand der Häufigkeitsverteilungen der Flüssigkeitsmorphologien untersucht. Um die Systeme miteinander vergleichen zu können, werden die Proben mit identischen Kugeldurchmessern von 355 - 425 μm jeweils mit Glas- und Basaltkugeln, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben, präpariert. Die Proben werden mit einem Lautsprecher fluidisiert und die sich ausbildenden Flüssigkeitsmorphologien mit Hilfe ultraschneller Röntgentomographie abgebildet.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

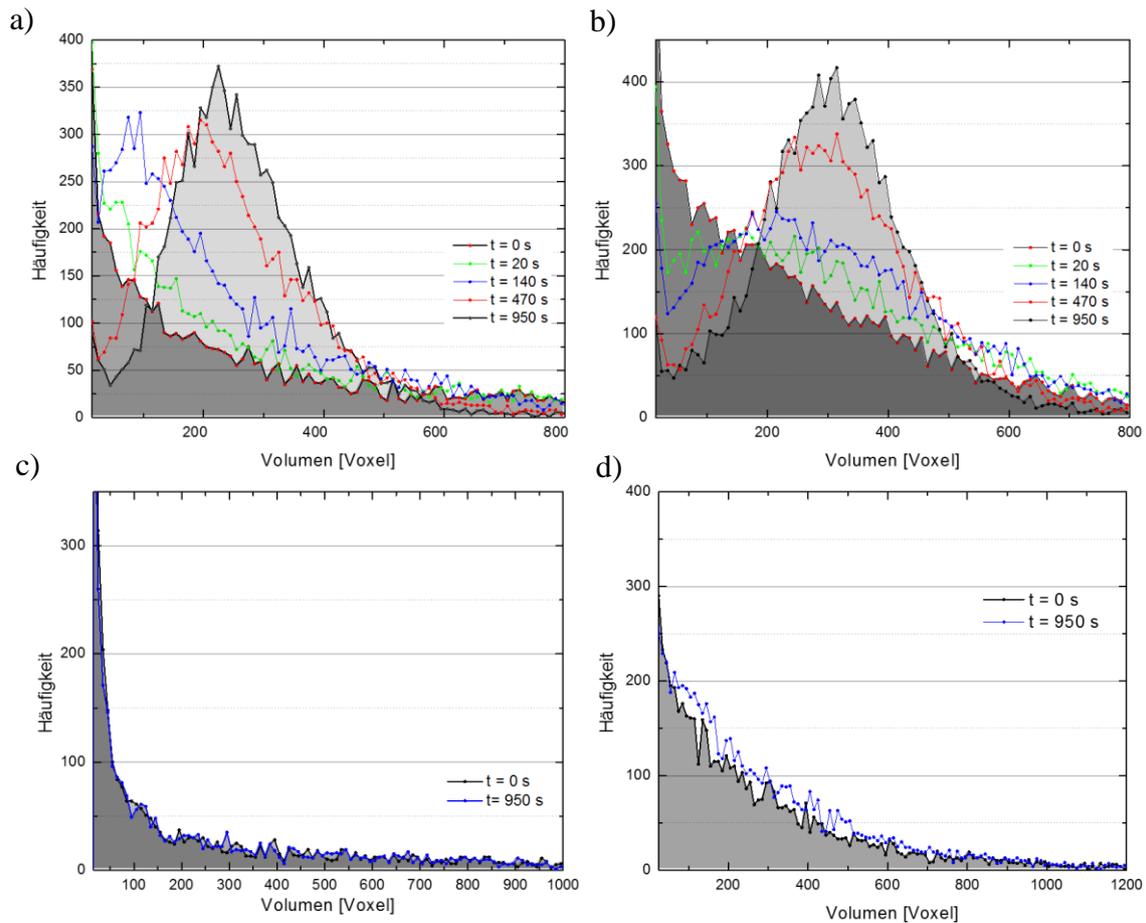


Abbildung 41 Vergleich des Umverteilungsprozesses für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,04$ für Wasser-KI-Lösung 1,59 g/ml (a) und Ioddodekan (b) als Flüssigkeit und ein feuchtes Granulat aus Basaltkugeln mit identischen Kugeln und identischem Flüssigkeitsgehalt nach dem Stoppen der Fluidisierung (schwarze Datenpunkte) und nach 1080 Sekunden (blaue Datenpunkte). Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von 1,5 g/ml (c) und Ioddodekan (d) verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 μm /Pixel].

In Abbildung 41 entsprechen in den Häufigkeitsverteilungen der feuchten Granulate aus Glaskugeln mit KI-Lösung (a) und Ioddodekan (b) gleiche Farben gleichen Zeitpunkten nach dem Beenden der Fluidisierung. Während im Anfangszustand (rot-schwarz) und im Endzustand (schwarz) die globalen Flüssigkeitsverteilungen in beiden Proben kaum zu unterscheiden sind, sind bei den Zwischenschritten deutliche Unterschiede zu erkennen. Während nach 140 Sekunden (blau) für das feuchte Granulat aus Glaskugeln mit Wasser-Salzlösung schon ein deutliches schmales Maximum zu erkennen ist, ist das Maximum beim feuchten Granulat mit Ioddodekan als Flüssigkeit noch sehr breit. Nach 470 Sekunden (rot) ist der Umverteilungsprozess dagegen für beide Proben fast vollständig abgeschlossen. Der Austauschprozess führt also in beiden gezeigten Fällen für ein feuchtes Granulat mit Glaskugeln zum gleichen Endzustand. Der Austausch läuft aber für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit bei vergleichbaren

Benetzungseigenschaften, jedoch höherer Viskosität, deutlich langsamer ab als mit Wasser-Kaliumiodid-Lösung.

In Abbildung 41 (c) und (d) erkennt man, dass für feuchte Granulate aus Basaltkugeln für beide Flüssigkeiten zunächst eine absteigende Häufigkeit für größere Volumina vorliegt. Auch hier nimmt die Häufigkeit, mit der bestimmte Volumina auftreten, zu Beginn des Experimentes mit deren Volumen ab. Im Unterschied zum Experiment mit Glaskugeln (obere Reihe Abbildung 41) ändert sich dieser Verlauf zum Ende des Experiments allerdings nicht. Auch nach 950 Sekunden kommt es es zu keiner Umverteilung der Flüssigkeit innerhalb der Probe und es existiert kein bevorzugtes Volumen der Flüssigkeitsstrukturen, wie es für die Systeme mit Glaskugeln beobachtet werden kann.

Während feuchte Granulate aus Glaskugeln sowohl mit Wasser-Salz-Lösung als auch mit Ioddodekan als Flüssigkeit einen Austauschprozess zeigen, der zu einem bevorzugten Endvolumen der Kapillarbrücken führt, zeigen feuchte Granulate aus Basaltkugeln für keine der beiden Flüssigkeiten einen Austauschprozess. Auch für lange Zeiten stellt sich im Falle von Basaltkugeln kein bevorzugtes Volumen der Kapillarbrücken ein wie in Abbildung 42 gezeigt. Eine Probe mit einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln wurde angemischt und die Volumenverteilung nach 48 Stunden (172800 Sekunden) Verweildauer untersucht. Auch nach dieser langen Wartezeit stellt sich kein bevorzugtes Volumen ein.

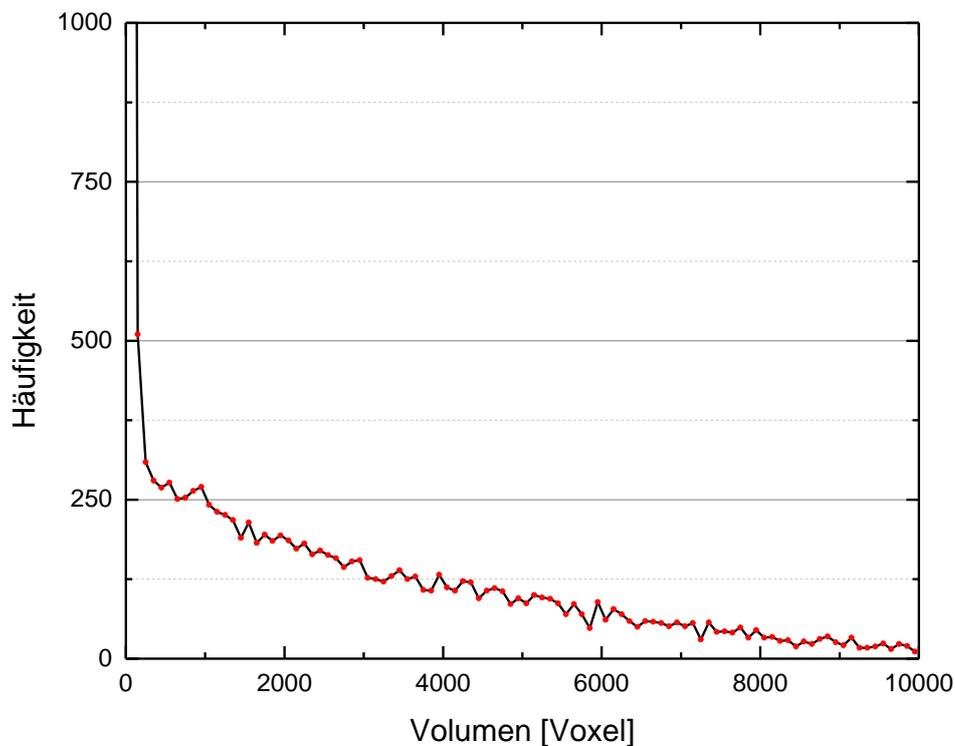


Abbildung 42 Histogramm der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ nach einer Ruhezeit von $t = 48$ h. Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Nachdem bis dahin die Häufigkeitsverteilungen der Flüssigkeitsmorphologien untersucht wurden, wird nun die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsmorphologien abhängig von ihrem Startvolumen analysiert um quantifizieren zu können, wie diese untereinander Volumen austauschen. Hierzu werden die Flüssigkeitsmorphologien nach ihrem Startvolumen unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung eingeteilt. Im Zuge dessen werden die Brückenvolumina V_i der N Cluster gemäß ihres Startvolumens $V_i(t_0)$ zum Zeitpunkt t_0 in ein Volumenintervall ΔV einsortiert und das mittlere Volumen gemäß

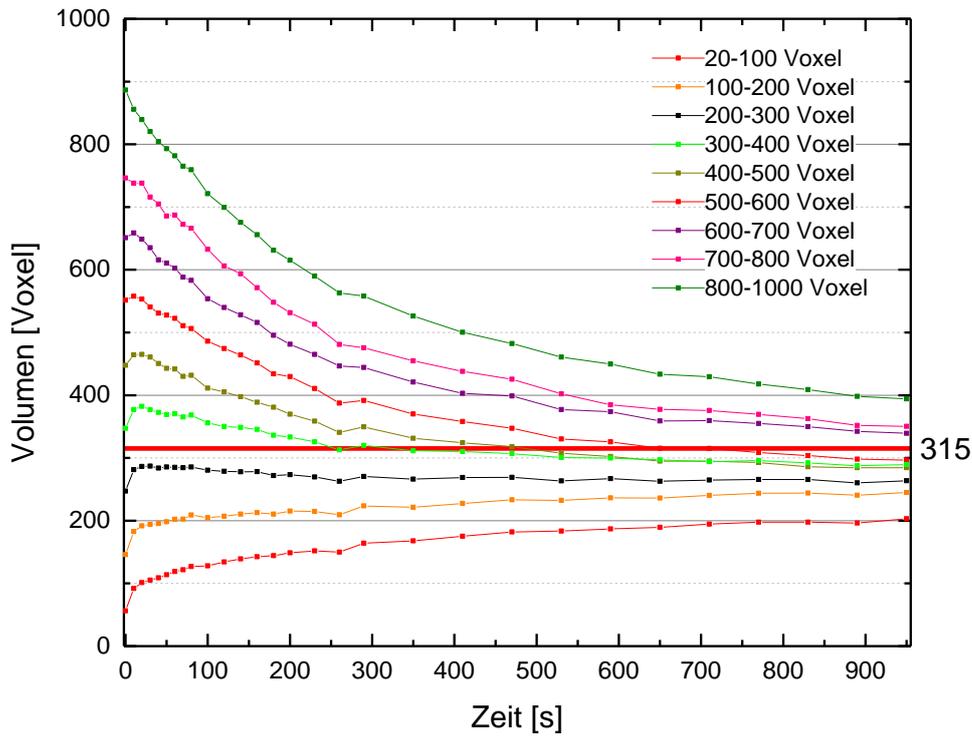
$$\bar{V}(t_0) = \frac{1}{|\Delta V|} \sum_{V_i(t_0) \in \Delta V} V_i(t_0) \quad \text{mit} \quad \Delta V = [V_{Start}, V_{End}]$$

berechnet. $|\Delta V|$ ist hierbei die Anzahl der Volumina, die im Intervall ΔV liegen (Mächtigkeit von ΔV). Somit ist die zeitliche Entwicklung von Strukturen, die sich zum Zeitpunkt t_0 im gleichen Volumenintervall befinden, gegeben durch

$$\bar{V}(t) = \frac{1}{|\Delta V|} \sum_{V_i(t_0) \in \Delta V} V_i(t) \quad \text{mit} \quad \Delta V = [V_{Start}, V_{End}]$$

Eine solche Mittelung führt man für alle Intervalle ΔV zu allen Zeitpunkten t durch. Die dadurch bestimmten zeitlichen Entwicklungen der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien sind in Abbildung 43 für eine feuchtes Granulat aus Glas- und Basaltkugeln gezeigt.

a)



b)

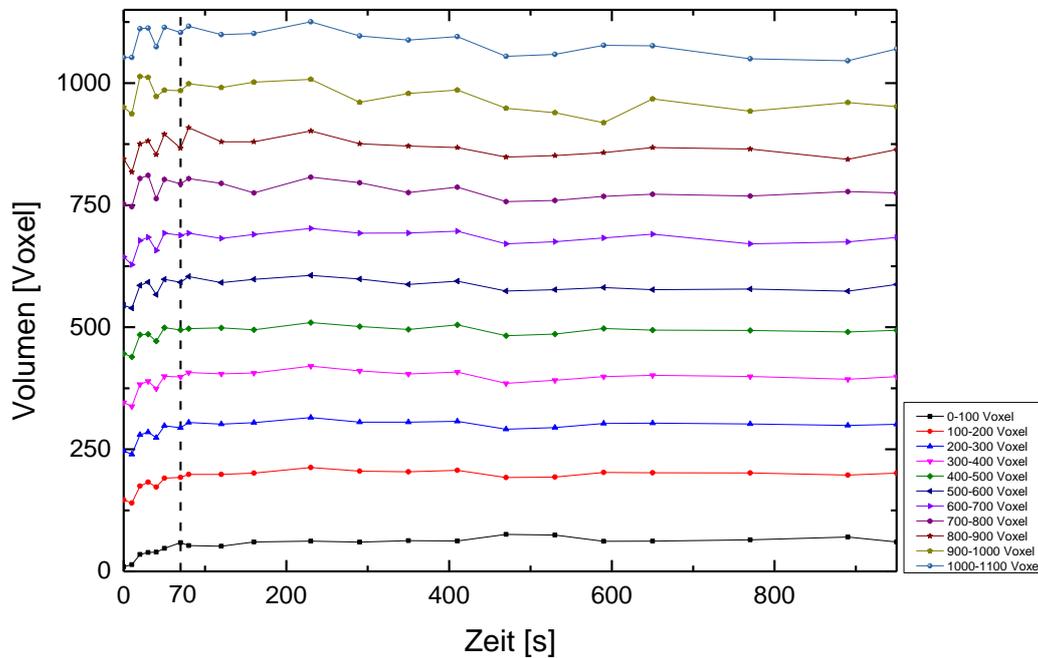


Abbildung 43 (a) Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina der Flüssigkeitsstrukturen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. (b) Zeitliche Entwicklung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$ nach dem Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s. Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Anhand der in Abbildung 43 (a) gezeigten Volumenentwicklungen der Flüssigkeitsmorphologien wird deutlich, dass sich die Volumina der Strukturen in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln im Laufe der Zeit angleichen. Gemäß den vorherigen Untersuchungen lassen sich die Flüssigkeitsmorphologien im gezeigten Volumenintervall den Kapillarbrücken zuordnen (vergleiche Abbildung 40). Im Zuge des Flüssigkeitsrückflusses zu Beginn des Experiments, der in Abschnitt 5.1 beschrieben wurde, nimmt das Flüssigkeitsvolumen der Flüssigkeitsstrukturen mit einem Startvolumen von bis zu 800 Voxel in den ersten 40 Sekunden des Experiments zu. Für große Zeiten nähern sich die Flüssigkeitsstrukturen einem Flüssigkeitsvolumen von circa 315 Voxeln an (rote Linie zur Orientierung). Dies entspricht dem mittleren Brückenvolumen, das im Histogramm der Volumenverteilung der Flüssigkeitsmorphologien aus der Position des Maximums der Verteilung zu $V_{end} = 315$ Voxel bestimmt wurde. Kapillarbrücken, deren Anfangsvolumen kleiner als V_{end} ist, wachsen an, diejenigen, deren Startvolumen größer als V_{end} ist, schrumpfen. Die Kapillarbrücken, deren Anfangsvolumen schon nahe bei V_{end} liegt, nehmen hingegen kaum Flüssigkeitsvolumen auf oder geben Flüssigkeitsvolumen auf.

Abbildung 43 (b) zeigt, dass sich die gemittelten Volumina der Flüssigkeitsmorphologien für ein feuchtes Granulat aus Basaltkugeln unabhängig von ihrem Anfangsvolumen nach dem Zeitpunkt $t = 70$ s (senkrechte gestrichelte Linie in Abbildung 43 (b)) nicht ändern. Weder kommt es zu einem Volumenaustausch, noch streben die Volumina gegen einen gemeinsamen Gleichgewichtswert. Die gemittelten Volumina bleiben unabhängig vom Anfangsvolumen der Strukturen konstant. Bis zum Zeitpunkt $t = 70$ s kommt es allerdings beim betrachteten feuchten Granulat aus Basaltkugeln wie bei Systemen mit kleinen Kontaktwinkeln zu einem Rücklauf der Flüssigkeit von den Kugeloberflächen in die Flüssigkeitsstrukturen und daher zu einem Anstieg der Volumina der einzelnen Strukturen. Dieses Verhalten wurde in Kapitel 5.1 ausführlich anhand feuchter Granulate aus Glaskugeln diskutiert. Der Flüssigkeitsgehalt der in Abbildung 43 (b) gezeigten Probe ändert sich im Zeitintervall von $t = 0$ s bis $t = 70$ s von $W = 0,019$ auf $W = 0,023$ um rund 20 % und bleibt in der Folge weitestgehend konstant.

Es wurde gezeigt, dass sich dem Rücklaufprozess unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung in feuchten Granulaten aus Glaskugeln mit wässriger Salzlösung und Ioddodekan mit jeweils kleinen Kontaktwinkeln und Kontaktwinkelhysteresen ein Austauschprozess anschließt. Im Zuge dessen erreichen bereits bestehende Kapillarbrücken ein bevorzugtes Endvolumen. Feuchte Granulate mit Basaltkugeln mit wässriger Salzlösung und Ioddodekan als Flüssigkeit, die einen höheren Kontaktwinkel und eine größere Kontaktwinkelhysterese aufweisen, zeigen keinen solchen Austauschprozess. Das Volumen einzelner Strukturen ändert sich nach Beenden des Rücklaufprozesses nicht, es kommt nicht zur Ausbildung eines bevorzugten Volumens der Kapillarbrücken.

Die Benetzbarkeit der Kugeln beeinflusst demnach den Transportprozess der Flüssigkeit im Granulat. Bei feuchten Granulaten, die mit der Flüssigkeit einen vergleichsweise hohen Kontaktwinkel besitzen, kommt es nicht zum Flüssigkeitsaustausch zwischen unterschiedlichen Strukturen. Durch die gezielte Variation der Benetzbarkeit konnte gezeigt werden, dass der Austauschprozess innerhalb des Granulats auf einer kurzen Zeitskala nicht über die Luftphase, sondern vielmehr über die Flüssigphase stattfindet. Über einen perkolierten Flüssigkeitsfilm an der Kugeloberfläche sind einzelne Flüssigkeitsmorphologien

miteinander verbunden. Um die Notwendigkeit eines perkolierten Transportfilms an den Kugeloberflächen für den vorgestellten Transportprozess zu demonstrieren, werden Kugeln mit gleichen Radien, aber unterschiedlichen Benetzbarkeiten in unterschiedlichen Volumenverhältnissen $\tau = V_{M1}/V_{M2}$ gemischt, wobei die Indizes M1 und M2 die Materialien 1 und 2 bezeichnen. In den im Folgenden vorgestellten Experimenten werden Glaskugeln (Index G) und Basaltkugeln (Index B) mit den gleichen mittleren Durchmessern gemischt.

Vergleicht man den Endzustand einer reinen Probe mit Glaskugeln mit dem einer reinen Probe aus Basaltkugeln, so erkennt man die in Abschnitt 4.8 vorgestellten Unterschiede, die in Abbildung 44 nochmals dargestellt sind. Während sich bei feuchten Granulaten aus Glaskugeln ein bevorzugtes Volumen einstellt, ist dies bei feuchten Granulaten aus Basaltkugeln nicht der Fall.

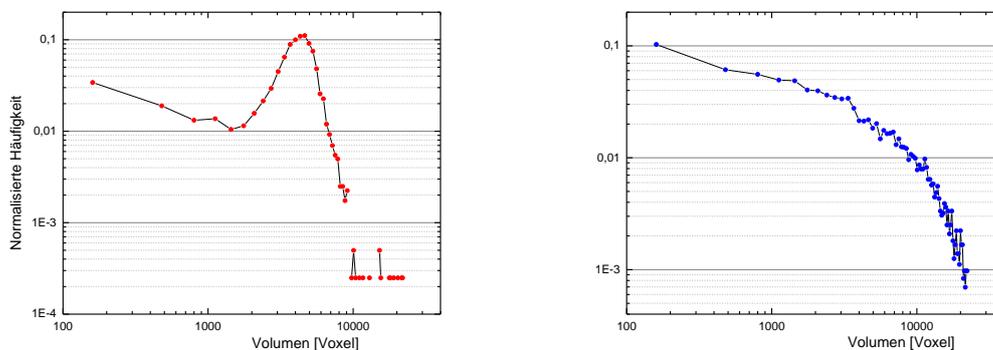


Abbildung 44 Vergleich der Endverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln (rot) und Basaltkugeln (blau) mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 6 μm /Pixel].

Im Folgenden wird untersucht, wie sich eine Mischung aus Glas- und Basaltkugeln mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen τ bezüglich des Flüssigkeitsaustausches verhält. Da Basaltkugeln im Vergleich zu Glaskugeln eine wesentlich höhere Röntgenabsorption aufweisen, müssen die Röntgenparameter für unterschiedliche Mischungsverhältnisse entsprechend angepasst werden. Schnittbilder durch die Röntgentomographien für verschiedene Mischungsverhältnisse sind in Abbildung 45 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

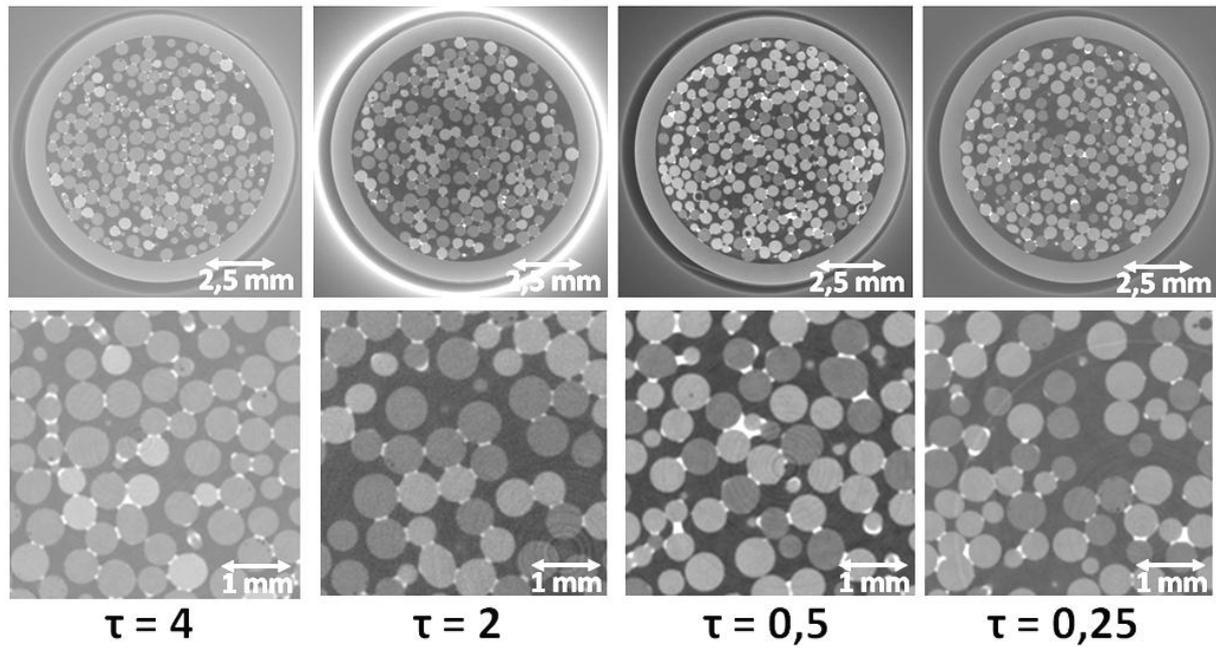


Abbildung 45 Schnitte durch die xy -Ebene einer Röntgentomographie mit einem feuchten Granulat einer Mischung aus Glas- und Basalkugel mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen τ . Aufgenommen am Nanotom in Göttingen. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,3 g/ml verwendet

Abbildung 45 zeigt Schnitte durch die xy -Ebenen von Röntgentomographien von Mischungen aus Glas- und Basalkugeln gleichen Durchmessers mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Basalkugeln erscheinen aufgrund ihrer größeren Röntgenabsorption im Vergleich zu Glaskugeln in den Bildern heller, die Gesamtabsorption der Probe wird also in Abbildung 45 von links nach rechts größer. Zunächst wird untersucht, ob auch feuchte Granulate mit gemischter Benetzbarkeit einen Flüssigkeitsrücklauf unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung zeigen. Die zeitliche Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes einer Probe mit gemischten Benetzbarkeiten ist in Abbildung 46 gezeigt.

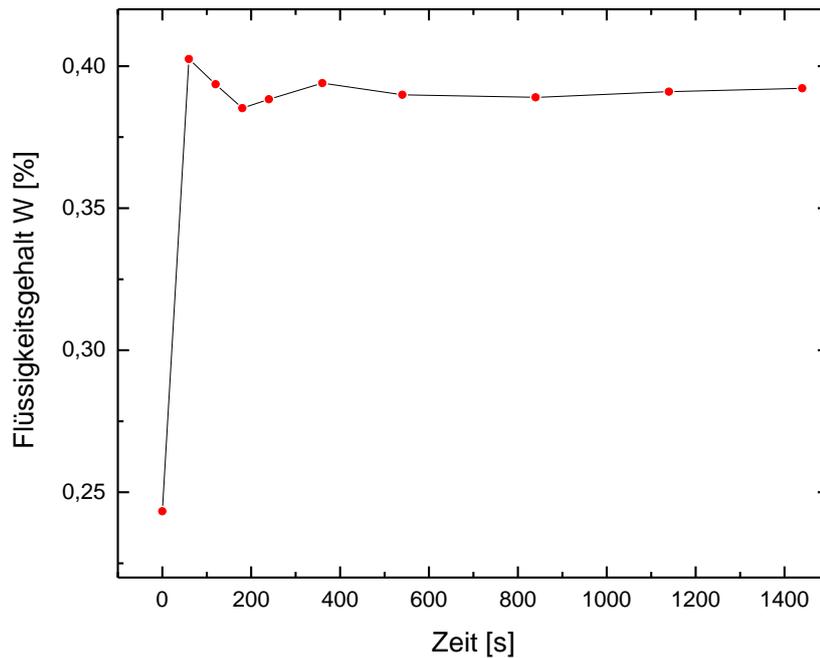


Abbildung 46 Zeitliche Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes in einem feuchten Granulat mit einer Mischung aus Glas- und Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 355 - 425 μm einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,004$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,65 g/ml verwendet. In der vorliegenden Probe ist $\tau = 3$.

Abbildung 46 zeigt, dass auch bei einem feuchten Granulat mit gemischter Benetzbarkeit der Flüssigkeitsgehalt zu Beginn des Experimentes ansteigt, ehe er nach rund 60 Sekunden einen konstanten Wert erreicht. Es kommt also, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, zu einem Rücklauf der Flüssigkeit in größere Strukturen. Ob es auch zu einem Austausch zwischen Flüssigkeitsstrukturen kommt, wird anhand der zeitlichen Entwicklung der Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien, die in Abbildung 47 gezeigt ist, untersucht.

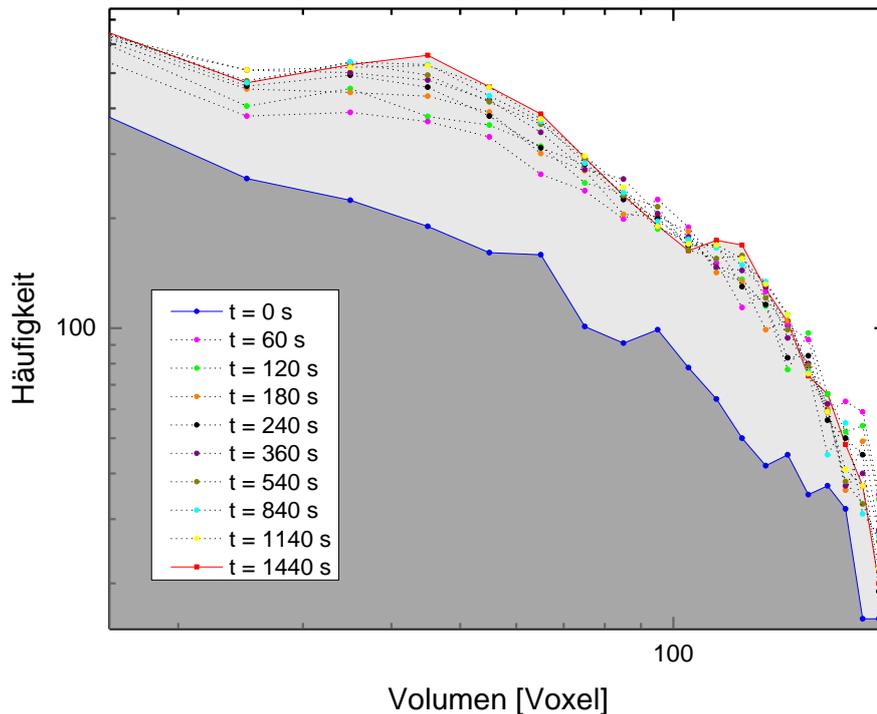


Abbildung 47 Zeitliche Entwicklung der Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat mit einer Mischung aus Glas- und Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 355 - 425 μm einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,004$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,65 g/ml verwendet. In der vorliegenden Probe ist $\tau = 3$. [Laterale Auflösung: 11 μm /Pixel].

In Abbildung 47 ist zu erkennen, dass es auch bei Systemen mit gemischter Benetzbarkeit zu einem Austausch zwischen einzelnen Flüssigkeitsmorphologien kommt, jedoch ist das Maximum im Endzustand nicht so stark ausgeprägt wie in einem System, das nur aus benetzenden Glaskugeln besteht.

Um zu untersuchen, wie sich das Mischungsverhältnis τ auf den Austauschprozess in einem feuchten Granulat auswirkt, wurden Mischungen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis τ hergestellt, gut durchmischt und für die Zeit $T_{\text{Stand}} > 5 \text{ h}$ in Ruhe gelassen, damit sich ein stabiler Endzustand einstellen kann. Nach Ablauf der Wartezeit wurden von den Proben Röntgentomographien angefertigt. Auch für die Endzustände wurde die Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien untersucht. Die zum besseren Vergleich normierten Häufigkeitsverteilungen für verschiedene Mischungsverhältnisse sind in Abbildung 48 gezeigt.

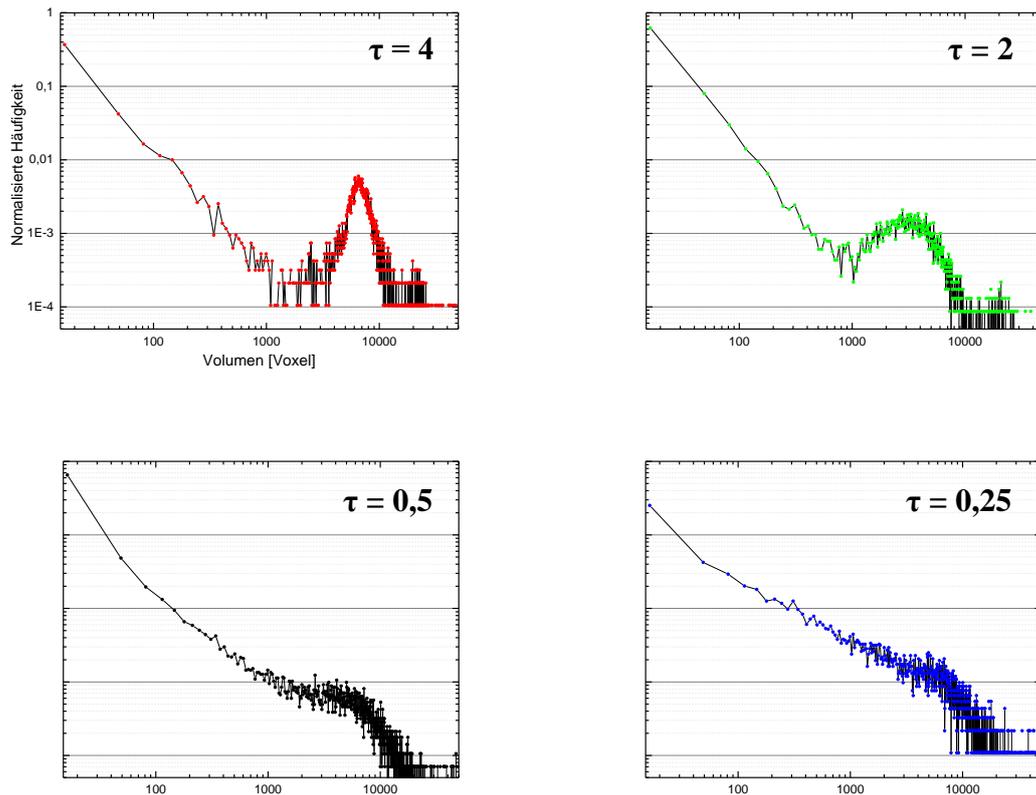


Abbildung 48 Vergleich der Endverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten die Mischungen aus Glaskugeln und Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Dargestellt für Mischungen mit $\tau = 4$ (rot), $\tau = 2$ (grün), $\tau = 0,5$ (schwarz) und $\tau = 0,25$ (blau). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,3 g/ml verwendet.

In den in Abbildung 48 gezeigten Graphen wird deutlich, dass das Maximum der Flüssigkeitsverteilung mit kleiner werdendem Anteil an Glaskugeln immer weniger ausgeprägt ist und auch deutlich breiter wird. Während man für einen Wert von $\tau = 4$ (rote Messkurve, höchster Anteil an Glaskugeln) ein deutlich ausgeprägtes Maximum erkennt, ist die relative Häufigkeit im Maximum für $\tau = 2$ (grüne Messkurve) von 0,0059 auf 0,0017 auf weniger als ein Drittel der ursprünglichen Höhe abgefallen. Reduziert man den Anteil der Glaskugeln weiter auf $\tau = 0,5$ (schwarze Messkurve), ist das Maximum kaum mehr ausgeprägt, bis es schließlich für $\tau = 0,25$ (blaue Messkurve) gänzlich verschwunden ist.

Der Austauschprozess, der zu einem Angleichen der Volumina in den Kapillarbrücken im System führt, wird durch die Hinzugabe von schlecht benetzenden Basaltkugeln offensichtlich unterbrochen. Die hinzugefügten Glaskugeln perkolieren ab einem Mischungsverhältnis von $\tau < 0,5$ nicht mehr und große Bereiche der Probe mit Basaltkugeln sorgen dafür, dass der Flüssigkeitsaustausch über die gesamte Probe unterbrochen wird, da das Netzwerk aus Kugelkontakten zwischen den Glaskugeln dann nicht mehr perkoliert. Der Austauschprozess über einen geschlossenen Flüssigkeitsfilm an den Kugeloberflächen wird damit abgeschirmt. Die Basaltkugeln dominieren das Verhalten des Systems und der Endzustand ähnelt mit steigendem Anteil an Basaltkugeln immer mehr dem in Abbildung 44 gezeigten Endzustand

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

für ein feuchtes Granulat, das einzig aus Basaltkugeln besteht. Ist der Anteil von Basaltkugeln hingegen klein und damit der Anteil an Glaskugeln groß ($\tau > 0,5$), so findet ein Austausch statt und es kommt zur Ausbildung eines bevorzugten Brückenvolumens.

Bei Systemen mit kleinen Kontaktwinkeln bildet sich ein perkolierter Flüssigkeitsfilm auf den Kugeloberflächen aus, die einzelnen Flüssigkeitsstrukturen können darüber Flüssigkeit austauschen und letztlich ihren Laplacedruck angleichen, was sich am einheitlichen Volumen der Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln zeigt. Nachdem der Rücklauf der Flüssigkeit in die Flüssigkeitsstrukturen zu Beginn des Experiments für ein feuchtes Granulat aus Basaltkugeln abgeschlossen ist, tauschen benachbarte Strukturen dagegen keine Flüssigkeit aus, das Endvolumen der Kapillarbrücken gleicht sich nicht an und es gibt somit kein bevorzugtes Kapillarbrückenvolumen im statischen Endzustand. Aufgrund des größeren Kontaktwinkels von Basaltkugeln sowohl mit Wasser-KI-Lösung als auch mit Ioddodekan kommt es nicht zur Ausbildung eines perkolierten Transportfilms, der den Austausch von Flüssigkeit zwischen benachbarten Strukturen über die Flüssigkeitsphase erlaubt.

Im Folgenden wird gezeigt, dass Unterschiede im Laplacedruck der Flüssigkeitsstrukturen die treibende Kraft für den Flüssigkeitsaustausch sind. Für den Laplace-Druck einer Kapillarbrücke spielen, wie in Abschnitt 2 beschrieben, unter anderem die Radien r_1 und r_2 sowie der Öffnungswinkel α der Kapillarbrücke eine Rolle. In Abbildung 49 ist die Entwicklung des Öffnungswinkels α , der mit Hilfe des in Kapitel 12.7 vorgestellten *MATLAB*-Skriptes bestimmt wurde, nach dem Stoppen der Fluidisierung gezeigt. Markierte Kugeldaten aller Tomographiezeiten wurden miteinander verglichen; die Öffnungswinkel der Kapillarbrücken wurden mit geometrischen Analysen bestimmt.

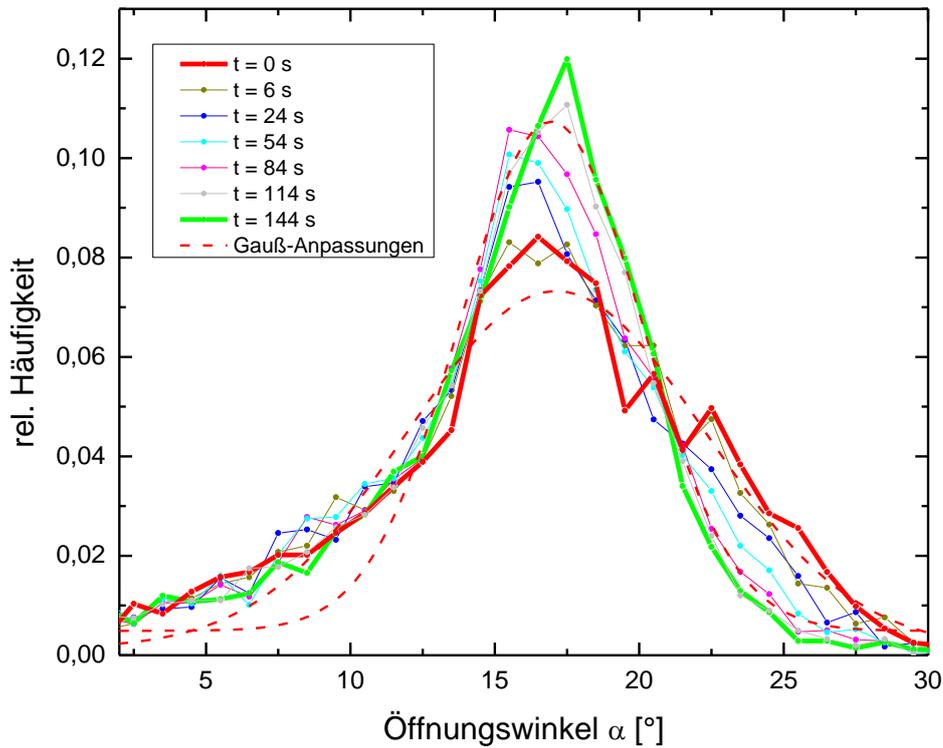


Abbildung 49 Zeitliche Entwicklung des Öffnungswinkels von Kapillarbrücken nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Start- und Endzustand dargestellt [Laterale Auflösung: $11 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 49 wird deutlich, dass die Werte des Öffnungswinkels der Kapillarbrücken zu Beginn des Experiments bei $t = 0$ s stärker streuen als zu dessen Ende bei $t = 144$ s. Auch zu Beginn des Experiments gibt es einen bevorzugten Öffnungswinkel, die Verteilung wird aber mit zunehmender Dauer schmaler und der Flüssigkeitsaustausch innerhalb der Probe führt dazu, dass sich der Öffnungswinkel unterschiedlicher Kapillarbrücken mehr und mehr angleicht. Zu Beginn des Experimentes ist die Halbwertsbreite der Verteilung $\Delta\alpha_{1/2}(0 \text{ s}) = 12,13^\circ$, während $\Delta\alpha_{1/2}(144 \text{ s}) = 7,41^\circ$ beträgt und damit auf 61 % des ursprüngliches Wertes gefallen ist. Die Verteilung wird also deutlich schmaler. Ebenfalls mit Hilfe des in Kapitel 12.7 vorgestellten *MATLAB*-Codes zu geometrischen Analysen innerhalb eines feuchten Granulates konnte der Radius r_2 (vergleiche Definition in Abbildung 4) der Kapillarbrücken bestimmt werden. Die zeitliche Entwicklung der Verteilung des Radius r_2 ist in Abbildung 50 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

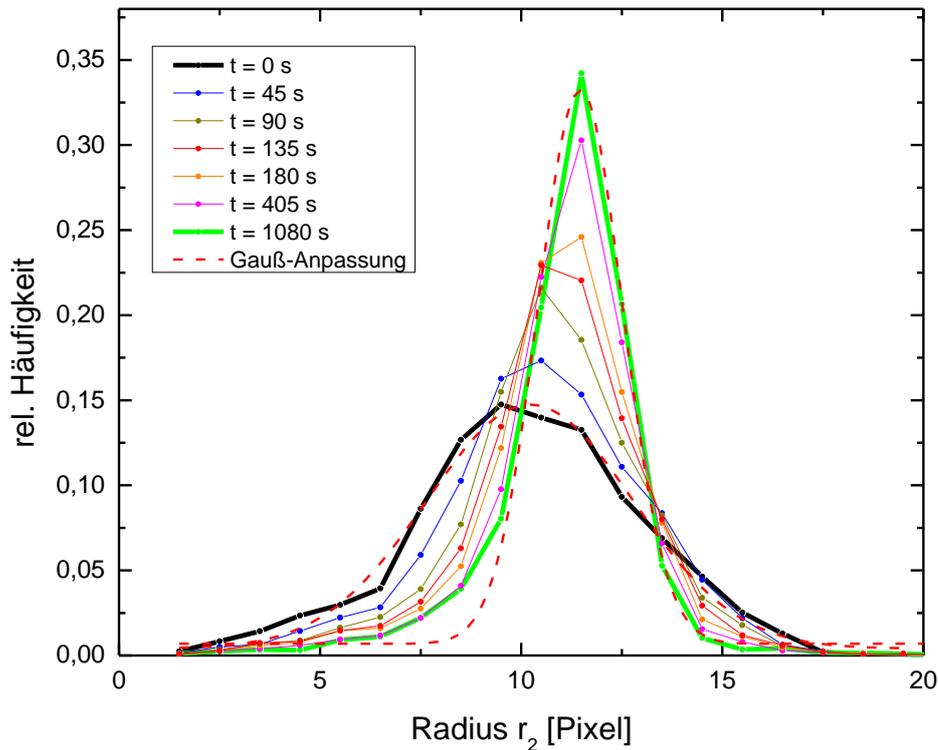


Abbildung 50 Zeitliche Entwicklung des inneren Radius von Kapillarbrücken nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Start- und Endzustand dargestellt [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Die in Abbildung 50 gezeigte Zeitentwicklung macht deutlich, dass das Maximum des Brückenradius r_2 im Verlauf des Experimentes immer weiter ausgeprägt wird, während die Breite der Verteilung abnimmt.

Sowohl der Öffnungswinkel α als auch der Radius r_2 der Kapillarbrücken gleichen sich also im Verlauf des Ausgleichsprozesses einem Endwert an. Damit strebt auch der anfangs unterschiedliche Laplacedruck der Kapillarbrücken gegen einen konstanten Wert. Der anfängliche Unterschied in den Laplacedrücken der Kapillarbrücken wirkt als treibende Kraft eines Ausgleichsprozesses zwischen den Kapillarbrücken in der Probe, die infolgedessen Flüssigkeit austauschen, bis die Laplacedrücke einen gemeinsamen Endwert erreichen. Das Angleichen der Laplacedrücke geht bei monodispersen Kugeln mit einer Flüssigkeit, die eine kleine Kontaktwinkelhysterese aufweist, mit einem Angleichen der Volumina der Kapillarbrücken einher.

Das Angleichen des Laplacedruckes als treibende Kraft des Flüssigkeitstransports lässt sich an bidispersen Kugelmischungen besonders gut demonstrieren. Die Kugeln zweier Größenchargen wurden in einem festgelegten Volumenverhältnis $\tau = V_{\text{klein}}/V_{\text{groß}}$ wie folgt angemischt: Das Volumen beider Kugelschüttungen wurde präzise in einem Container abgemessen, dann wurden beide Kugelgrößen zusammengegeben und durch Schütteln in

einem möglichst großen Container gut durchmischt, woraufhin sich eine Mischung ergab, die in Abbildung 51 in der dreidimensionalen Darstellungen der Tomographie gezeigt ist. Nach Zugabe des definierten Flüssigkeitsgehaltes W wurde die Probe erneut in einem großen Container geschüttelt, ehe das Granulat in den Probencontainer gefüllt wurde.

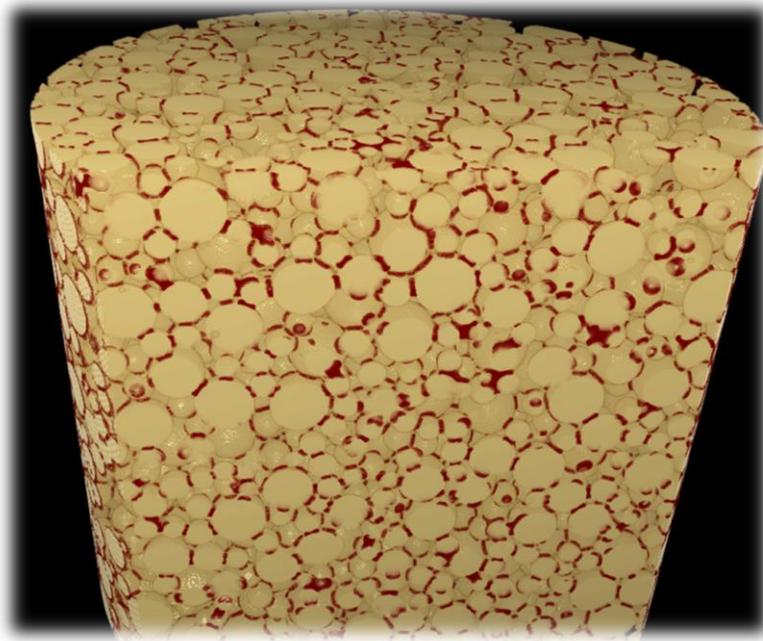


Abbildung 51 3D-Darstellung (hergestellt mit der Software drishti [106]) einer bidispersen Kugelmischung aus Glaskugeln mit Durchmessern von 250 - 500 μm bzw. 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Die Flüssigkeit ist in braun dargestellt, die Kugeln in gelb. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet

Zur Beobachtung der Entwicklung des Flüssigkeitsgehalts und der Verteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien wird die Probe auf einem Lautsprecher fluidisiert. Um bei der Fluidisierung des bidispersen feuchten Granulates einen Paranus-Effekt (in der deutschsprachigen Literatur auch mit dem Anglizismus Brazil-Nut-Effect bezeichnet), wie in [55] von Strandburg et al. beschrieben, zu vermeiden, wird die Probe nur kurz fluidisiert.

Nach Stoppen der Fluidisierung wurde eine Reihe ultraschneller Röntgentomographien durchgeführt, um das Verhalten der Proben zu untersuchen. Im Folgenden wird eine bidisperse Mischung von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 150 - 180 μm und 355 - 425 μm mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$ untersucht. Die Häufigkeitsverteilung der Kugeln ist in Abbildung 52 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

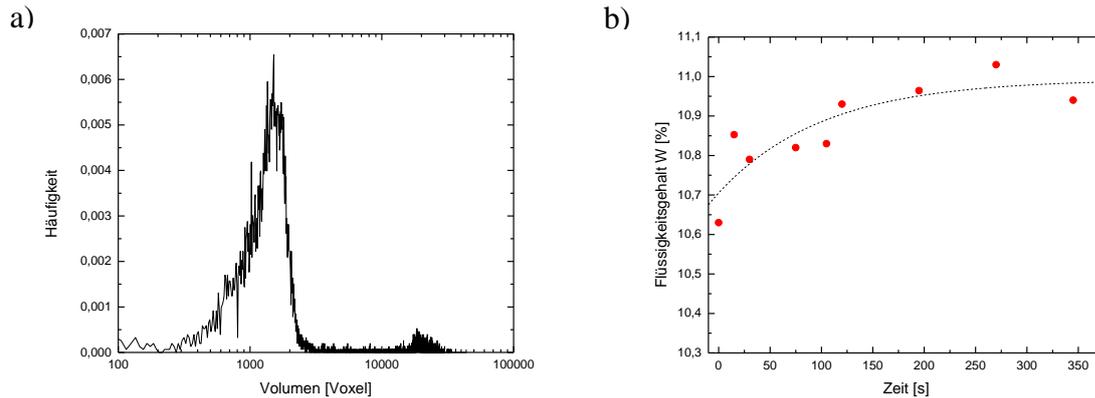


Abbildung 52 (a) Häufigkeitsverteilung der Kugelvolumina in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 150 - 180 μm und 355 - 425 μm mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,49 g/ml verwendet. (b) Zeitliche Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes der links gezeigten Probe. Eine exponentielle Anpassung ist als gestrichelte Linie gezeigt [Laterale Auflösung: 11 μm /Pixel].

Abbildung 52 (a) verdeutlicht, dass ein Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ bei gegebenem Verhältnis der Kugelradien bedeutet, dass sich in der Probe ungefähr 16-Mal so viele kleine wie große Kugeln befinden. Man berechnet die mittleren Kugelradien der verwendeten Glaskugeln zu $\bar{R}_{\text{klein}} = 165 \mu\text{m}$ und $\bar{R}_{\text{groß}} = 390 \mu\text{m}$ und somit:

$$\frac{\bar{R}_{\text{groß}}}{\bar{R}_{\text{klein}}} = 2,36$$

In Abbildung 52 (b) ist der Flüssigkeitsgehalt der Probe als Funktion der Zeit gezeigt. Auch die bidisperse Mischung zeigt den in Abschnitt 5.1 vorgestellten Rückfluss der Flüssigkeit unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung: Der detektierte Flüssigkeitsgehalt nimmt zu Beginn des Experiments zu, bis er später einen annähernd konstanten Wert erreicht. Die Verteilung der Flüssigkeit und Kugeln im Probenvolumen wird anhand von Schnitten durch die Tomographien untersucht. In den in Abbildung 53 gezeigten Schnitten durch die Tomographie ist zu erkennen, dass sich Kugeln sowie Flüssigkeit nicht zufällig im Probenvolumen anordnen.

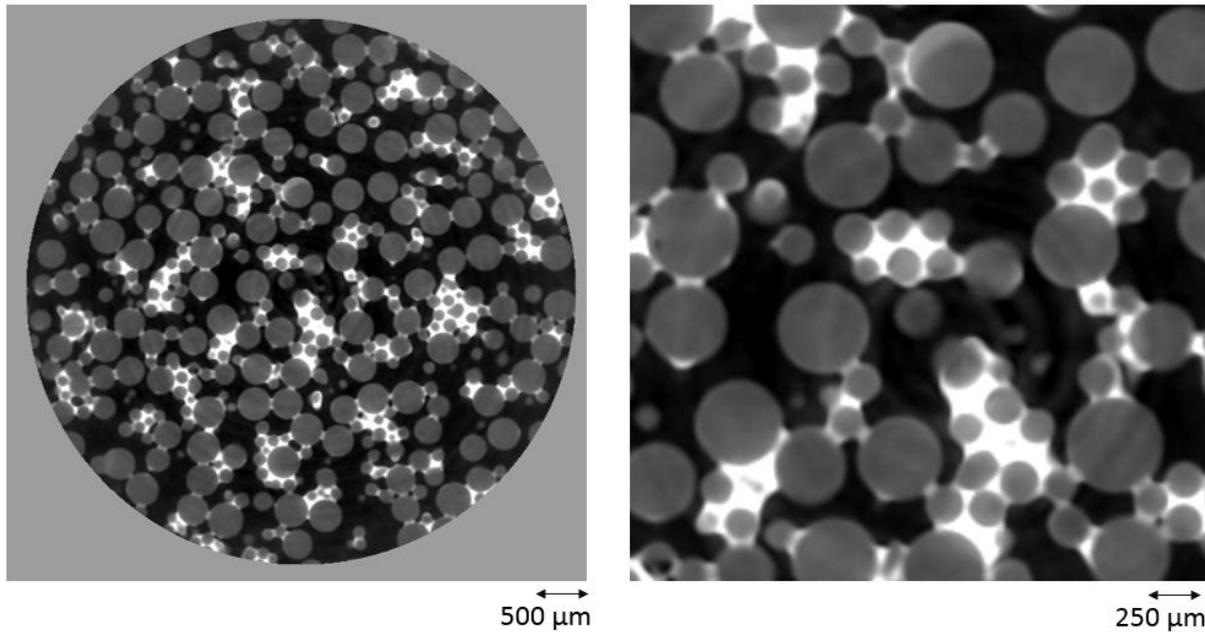


Abbildung 53 Schnitt durch die xy-Ebene einer Tomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 150 - 180 μm und 355 - 425 μm mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,49 g/ml verwendet. Aufgenommen mit einer Auflösung von 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$. Darstellung des kompletten Pobencontainers (links) und eines vergrößerten Ausschnittes aus der Mitte des Containers (rechts).

In Abbildung 53 wird deutlich, dass sich Bereiche in der Probe ausbilden, in denen sich Cluster aus Kugeln mit dem kleineren Kugeldurchmesser in der Matrix der größeren Kugeln bilden. Innerhalb dieser Bereiche mit vorwiegend kleineren Kugeln bilden sich große Flüssigkeitsmorphologien aus, die mehrere Kugeln miteinander verbinden. Die Kugeln mit dem größeren Kugeldurchmesser bilden keine solchen Kugelcluster aus und sind untereinander zumeist nur durch Kapillarbrücken verbunden. Ein Großteil des Flüssigkeitsvolumens befindet sich also in Kontakt mit Kugeln des kleineren Kugelradius. Der betragsmäßig große, aber negative Laplace-Druck innerhalb der Flüssigkeitsstrukturen zwischen den kleinen Kugeln führt dazu, dass sehr viel Flüssigkeit in diese Strukturen gesogen wird und auch dort verbleibt. Abbildung 54 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Stoppen der Fluidisierung.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

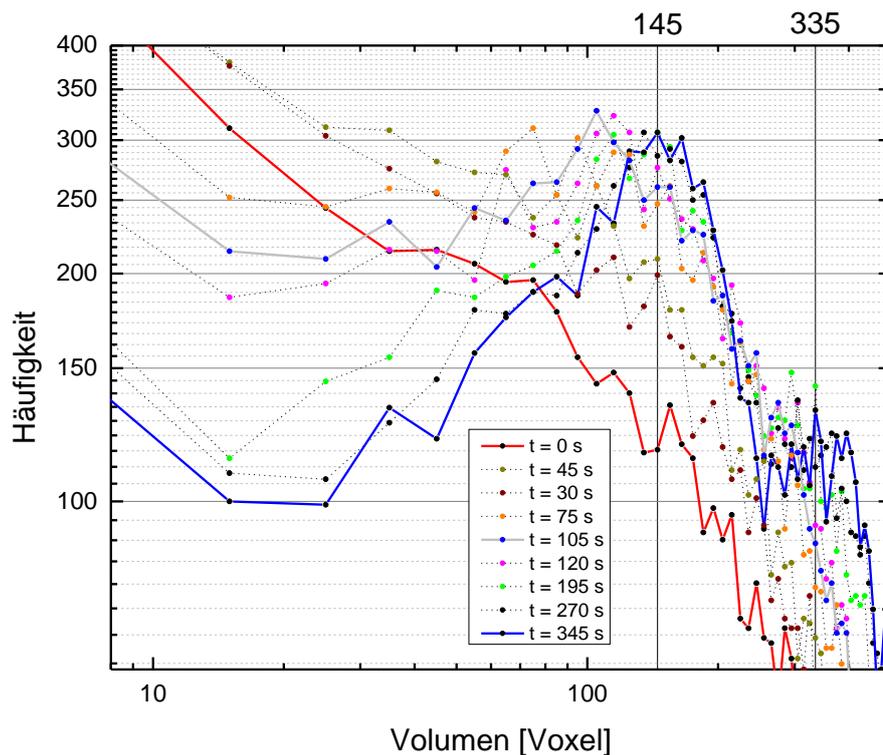


Abbildung 54 Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 150 - 180 μm und 355 - 425 μm mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,49 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 54 ist zu erkennen, dass es zu Beginn des Experimentes unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung bei $t = 0$ s (roter durchgezogener Graph) kein bevorzugtes Volumen für die Flüssigkeitsmorphologien gibt. Im Folgenden kommt es zu einer Umverteilung der Flüssigkeit innerhalb der Probe und es bildet sich bis zur Zeit $t = 105$ s (grauer durchgezogener Graph) zunächst ein Maximum aus, ehe in der Folge mehr und mehr ein zweites scharfes Maximum mit geringerer Höhe entsteht. Bei $t = 345$ s (blauer durchgezogener Graph) sind zwei Maxima zu erkennen: Eines bei $V_{max,1} = 145$ Voxel ($\approx 1,92 \cdot 10^{-13} \mu\text{m}^3$) und ein zweites bei $V_{max,2} = 335$ Voxel ($\approx 4,45 \cdot 10^{-13} \mu\text{m}^3$) (vergleiche senkrechte Linien in Abbildung 54). Betrachtet man die Positionen der Maxima in Abbildung 54, so kann man das Verhältnis der Positionen der Maxima zu

$$\frac{V_{max,2}}{V_{max,1}} = 2,31 = : \omega$$

berechnen.

In monodispersen Kugelmischungen ging eine Angleichung des Laplacedrucks stets mit einem einheitlichen Volumen der Kapillarbrücken einher. Die bidisperse Kugelmischung zeigt im Gegensatz zu monodispersen Mischungen den entscheidenden Unterschied, dass zwei Kapillarbrücken mit dem gleichen Laplacedruck nun nicht zwingend das gleiche Volumen besitzen müssen, da sie zwischen zwei Kugeln mit großen Radius, zwei Kugeln mit gemischten Radien oder zwei Kugeln mit kleinem Radius sitzen können. Im Folgenden wird untersucht, welche bevorzugten Brückenvolumina sich in einer bidispersen Kugelmischung im Gleichgewichtszustand nach erfolgtem Angleichen des Laplacedrucks einstellen.

Der Laplacedruck p_{cb} in einer Kapillarbrücke zwischen Kugeln mit Radius R mit einem Öffnungswinkel β kann laut Formel (9) gemäß

$$p_{cb}(\beta, \theta) = -\frac{\gamma}{R} \left[\frac{\cos(\beta + \theta)}{1 - \cos(\beta)} - \frac{1}{\sin(\beta)} \right]$$

berechnet werden. Hat eine Kapillarbrücke zwischen zwei großen Kugeln den gleichen Laplacedruck wie eine Kapillarbrücke zwischen zwei kleinen Kugeln, so haben beide Kapillarbrücken nach Formel (9) unterschiedliche Öffnungswinkel β und damit auch unterschiedliche Volumina, denn das Volumen einer Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit Radius R mit Öffnungswinkel β ergibt sich nach Cheng und Wang [27] zu

$$V_{cb} = \frac{\pi}{3} R^3 (2 + \cos(\beta))(1 - \cos(\beta))^2. \tag{14}$$

Die Auftragungen der Formeln (9) und (14) als Funktion des Öffnungswinkels β sind in Abbildung 55 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

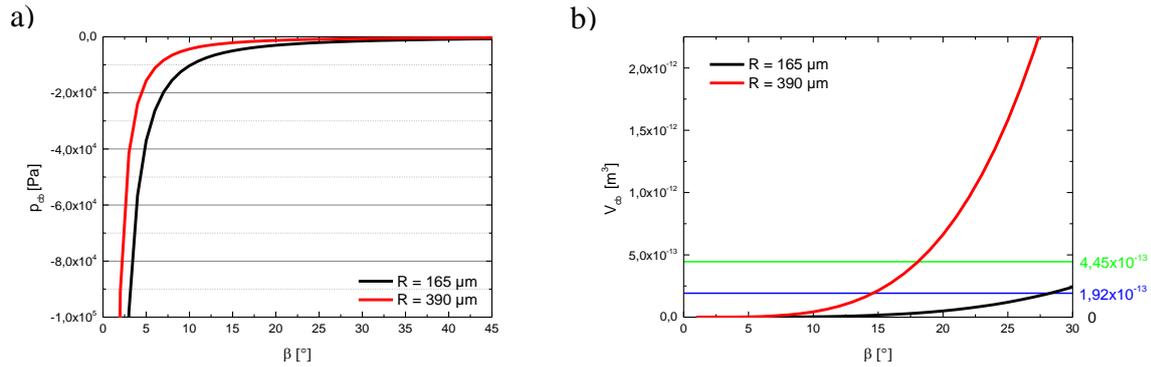


Abbildung 55 Auftragung der Formel (9) (a) und der Formel (14) (b) als Funktion des Öffnungswinkels β . Rote Graphen entsprechen den Kapillarbrücken zwischen zwei großen Kugeln, schwarze Graphen denen zwischen zwei kleinen Kugeln. Die horizontalen Linien im Graphen rechts entsprechen den aus den Tomographien bestimmten bevorzugten Volumina der Kapillarbrücken.

Man bestimmt nun zu bestimmten Laplacedrücken p_{cb} in der Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln des gleichen Radius' den zugehörigen Öffnungswinkel β der Kapillarbrücken so, dass die Laplacedrücke in beiden Fällen gleich sind. So kann man die zugehörigen Volumina der Kapillarbrücken $V_{cb,gro\beta}$ und $V_{cb,klein}$ für Kapillarbrücken zwischen zwei großen und zwei kleinen Kugeln im Druckgleichgewicht berechnen, wobei bei allen Berechnungen der experimentelle Parameter $\bar{R}_{gro\beta} / \bar{R}_{klein} = 2,36$ verwendet wurde.

Führt man diese theoretische Überlegung mit den Formeln (9) und (14) für unterschiedliche Öffnungswinkel durch, so findet man für das Verhältnis der Volumina

$$\omega = \frac{V_{cb,gro\beta}}{V_{cb,klein}} \approx 2,1 \pm 0,3.$$

Es zeigt sich also, dass die theoretische Erwartung für das Volumenverhältnis ω der Kapillarbrücken zwischen zwei großen Kugeln und zwischen zwei kleinen Kugeln $2,1 \pm 0,3$ im Rahmen der Messungenauigkeit dem experimentell in Abbildung 54 bestimmten Wert von $V_{max,2} / V_{max,1} = 2,31$ entspricht.

Entsprechend den gemessenen Werten für $V_{max,1} = (145 \pm 10)$ Voxel ($\approx 1,92 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$) und $V_{max,2} = (335 \pm 10)$ Voxel ($\approx 4,45 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$) aus den Tomographieexperimenten findet man, dass die gemessenen Volumina Öffnungswinkeln von $\beta_1 = (28 \pm 2)^\circ$ für die Kapillarbrücken zwischen zwei kleinen Kugeln (blaue horizontale Linie in Abbildung 55, rechts) und $\beta_2 = (18 \pm 2)^\circ$ für die Kapillarbrücken zwischen zwei großen Kugeln (blaue horizontale Linie in Abbildung 55, links) entsprechen. Diese Werte entsprechen gemäß Abbildung 55 (links) jeweils Laplacedrücken in den Kapillarbrücken von $p_{cb,1} \approx (1,7 \pm 0,3)$ kPa und $p_{cb,2} \approx (1,5 \pm 0,3)$ kPa. Die Tatsache, dass $\beta_1 = (28 \pm 2)^\circ$ sehr nahe am kristischen Winkel $\beta^* = 30^\circ$ liegt, ist gemäß [6] in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass in Bereichen mit

kleinen Kugeln bereits viele größere Flüssigkeitsmorphologien existieren, wie in Abbildung 53 zu erkennen ist. Der Laplacedruck strebt für $\beta = \beta^*$ gegen

$$p^* = - (1 + 2\sqrt{3}) \frac{\gamma}{R} \left(\approx -4,46 \frac{\gamma}{R} \right) \approx 1,95 \text{ kPa}$$

für die Kugeln mit kleinem Radius, wie in Kapitel 2.3 diskutiert wurde.

In bidispersen Mischungen können sich sowohl Kapillarbrücken zwischen zwei gleichgroßen Kugeln als auch zwischen Kugeln mit unterschiedlichen Radien ausbilden. Im Zuge des Angleichens der Laplacebrücke kommt es im Endzustand nicht nur zu einem einzigen Maximum in der Verteilung, sondern zu mehreren Maxima. Der Austauschprozess findet aber statt, bis sich der Laplacedruck in allen Flüssigkeitsmorphologien angeglichen hat: Aus einer Zufallsverteilung der Häufigkeiten der Flüssigkeitsmorphologien zu Beginn des Experiments wird eine Verteilung mit zwei ausgeprägten Maxima; auch kommt es zu Beginn des Experiments zu einem Rücklauf der Flüssigkeit. Ein drittes Maximum für Kapillarbrücken zwischen großen und kleinen Kugeln ist nicht eindeutig auszumachen, da es wohl in den Schultern der beiden ausgeprägten Maxima nicht abzugrenzen ist.

Um ein tieferes Verständnis über den Austauschprozess und die Morphologieänderungen der Flüssigkeitsstrukturen zu erlangen, wurden weitere Geometrieparameter der Flüssigkeitsstrukturen und ihre zeitliche Entwicklung untersucht. In Abbildung 56 ist ein Auftrag der Oberfläche über dem Volumen der Flüssigkeitsmorphologien gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

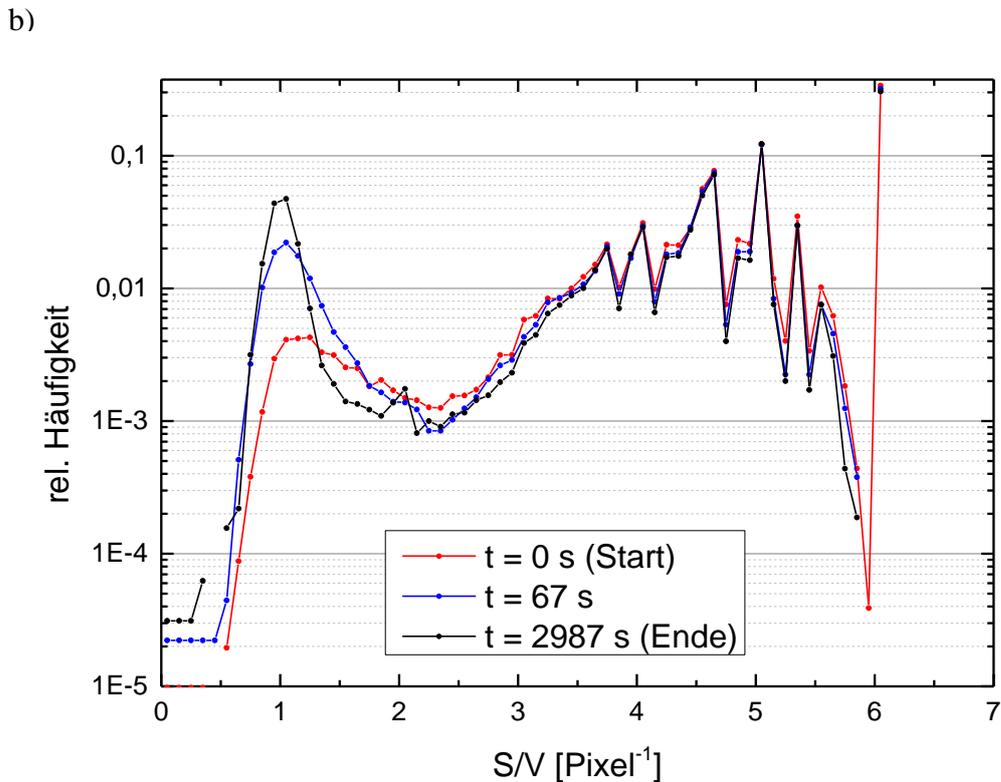
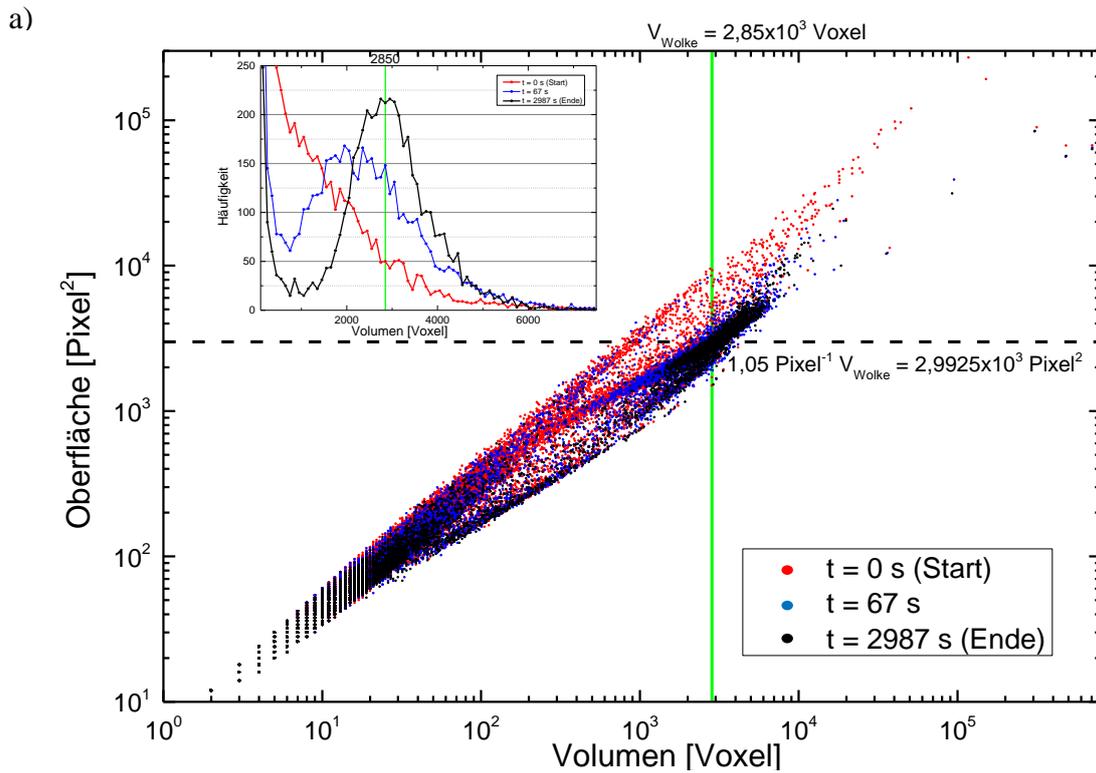


Abbildung 56 (a) Oberflächen-Volumen-Auftrag aller Flüssigkeitsmorphologien eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (rote Datenpunkte), zum Zeitpunkt $t = 67 \text{ s}$ und am Ende des Experiments bei $t = 2987 \text{ s}$. Im Einsatzbild: Volumen-Histogramm aller Flüssigkeitsmorphologien. Als Flüssigkeit wurde Iododekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. (b) Histogramm des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses S/V aller Flüssigkeitsmorphologien für den gleichen Datensatz zu den gleichen Zeitpunkten.

In Abbildung 56 (a) repräsentiert jeder Datenpunkt das Volumen und die Oberfläche einer Flüssigkeitsstruktur. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Datenpunkte unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung (rote Datenpunkte) eine große Streuung aufweisen. Mit fortschreitender Zeit bei $t = 67$ s bildet sich beim Volumen $V_{Wolke} = 2850$ Voxel eine Wolke aus (blaue Datenpunkte), die zum Ende des Experiments bei $t = 2987$ s weiter verdichtet wird (schwarze Datenpunkte), während die Messpunkte in anderen Regionen verschwinden. Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis erreicht also ebenso wie das Volumen einen bevorzugten Wert. Die Position der Wolke auf der V -Achse $V_{Wolke} = 2850$ Voxel entspricht dem bevorzugten Volumen der Flüssigkeitsstrukturen bei $t = 2987$ s in diesem Experiment, das im Einsatzbild gezeigt ist. Das deutliche Maximum der Flüssigkeitsvolumina führt also auch zu einem bevorzugten Oberflächen-Volumen-Verhältnis und in Abbildung 56 (a) entsprechend zur Ausbildung einer deutlich abgegrenzten Wolke im Oberflächen-Volumen-Auftrag. Das enge Volumenintervall der Kapillarbrücken geht also mit einem engen Oberflächenintervall einher, was auf sehr regelmäßige Strukturen innerhalb der Probe nach Abschluss des Umverteilungsprozesses schließen lässt. Berechnet man für alle Strukturen im Probenvolumen das Verhältnis S/V und trägt die so bestimmten Werte in einem Histogramm auf, so erhält man den in Abbildung 56 (b) gezeigten Verlauf. Dort bildet sich bei einem Oberflächen-Volumen-Verhältnis von $S/V = 1,05 \text{ Pixel}^{-1}$ im Laufe der Zeit ein deutliches Maximum aus, das im Laufe des Experiments schmaler wird. Dieses bevorzugte Oberflächen-Volumen-Verhältnis mit $S/V = 1,05 \text{ Pixel}^{-1}$ entspricht in Abbildung 56 (a) gerade der sich ausbildenden Wolke bei $V_{Wolke} = 2850$ Voxel, wie durch die gestrichelte Linie bei

$$S_{Wolke} = 1,05 \text{ Pixel}^{-1} \cdot V_{Wolke}$$

verdeutlicht wird.

Im Folgenden wird untersucht, welche Morphologieänderungen einzelne Kapillarbrücken im Zuge des Flüssigkeitsaustauschs durchlaufen. Die zeitliche Entwicklung des Volumens V und des Verhältnisses S/V jeweils einer einzelnen Flüssigkeitsstruktur und die dazugehörigen dreidimensionalen Darstellungen dieser Strukturen aus den Tomographieaufnahmen sind in Abbildung 57 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

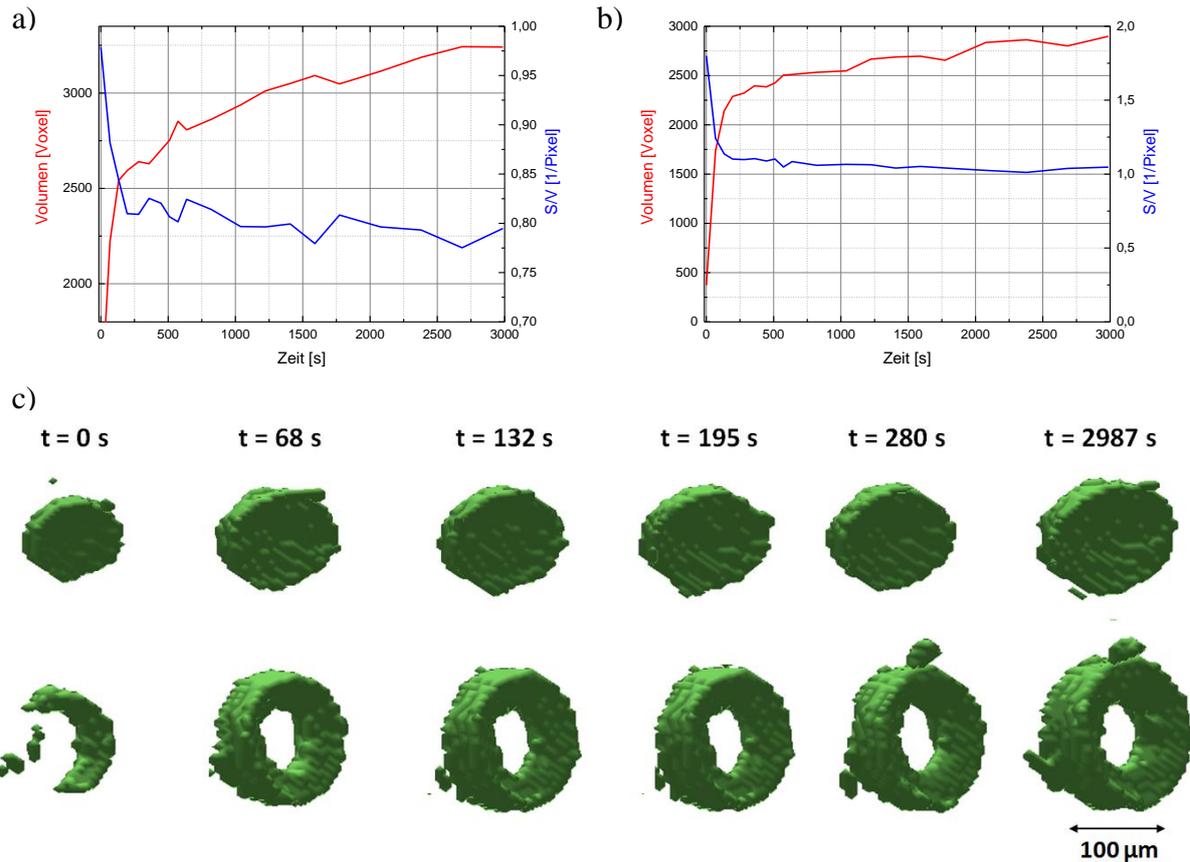


Abbildung 57 (a) & (b) Oberflächen-Volumen-Verhältnisse S/V (blau) und Volumina (rot) zweier wachsender Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$. Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet. (c) Dreidimensionale Darstellung der zuvor untersuchten Kapillarbrücken zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Kapillarbrücke mit $S/V \approx 0,8$ (linker Graph) ist oben gezeigt, die Kapillarbrücke mit $S/V \approx 1,0$ (rechter Graph) ist unten gezeigt [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Beide in Abbildung 57 (a) und (b) gezeigten Kapillarbrücken zeigen im Verlauf des Experiments ein ansteigendes Brückenvolumen, das Oberflächen-Volumen-Verhältnis sinkt dagegen und erreicht schon nach circa 250 Sekunden einen konstanten Endwert, der im Falle der oben gezeigten Kapillarbrücke $S/V(3000 \text{ s}) \approx 0,8 \text{ Pixel}^{-1}$ beträgt, während das Verhältnis S/V im Falle der unten gezeigten Brücke einen Wert von $S/V(3000 \text{ s}) \approx 1,0 \text{ Pixel}^{-1}$ erreicht. Zu Beginn des Experiments misst man Oberflächen-Volumen-Verhältnisse von $S/V(3000 \text{ s}) \approx 0,97 \text{ Pixel}^{-1}$ bzw. $S/V(3000 \text{ s}) \approx 1,8 \text{ Pixel}^{-1}$. Das Volumen beider Kapillarbrücken wächst in der Folge weiter an, das Oberflächen-Volumen-Verhältnis ändert sich demgegenüber nur noch leicht. Besonders beim Ausbilden und anfänglichen Anwachsen der Kapillarbrücken kommt es also zu einem schnellen Abfall im Oberflächen-Volumen-Verhältnis.

In Abbildung 57 (c) wird der Unterschied zwischen beiden Morphologien deutlich: Während die in der Abbildung unten gezeigte Kapillarbrücke mit einem Oberflächen-Volumen-Verhältnis $S/V \approx 1,0$ "Donut-Form" hat, ist die oben gezeigte Kapillarbrücke mit einem Oberflächen-Volumen-Verhältnis $S/V \approx 0,8$ auch in der Mitte gefüllt. Im unteren Fall sind die Kugeln, zwischen denen sich die Kapillarbrücke ausbildet, im direkten Kontakt, während im

oberen Fall ein Abstand d zwischen den beiden vorliegt. Im Oberflächen-Volumen-Auftrag wird deutlich, dass beide in Abbildung 57 gezeigten wachsenden Kapillarbrücken auf dem Weg zu ihrem jeweiligen Endzustand unterschiedliche Wege nehmen, wie in Abbildung 58 gezeigt.

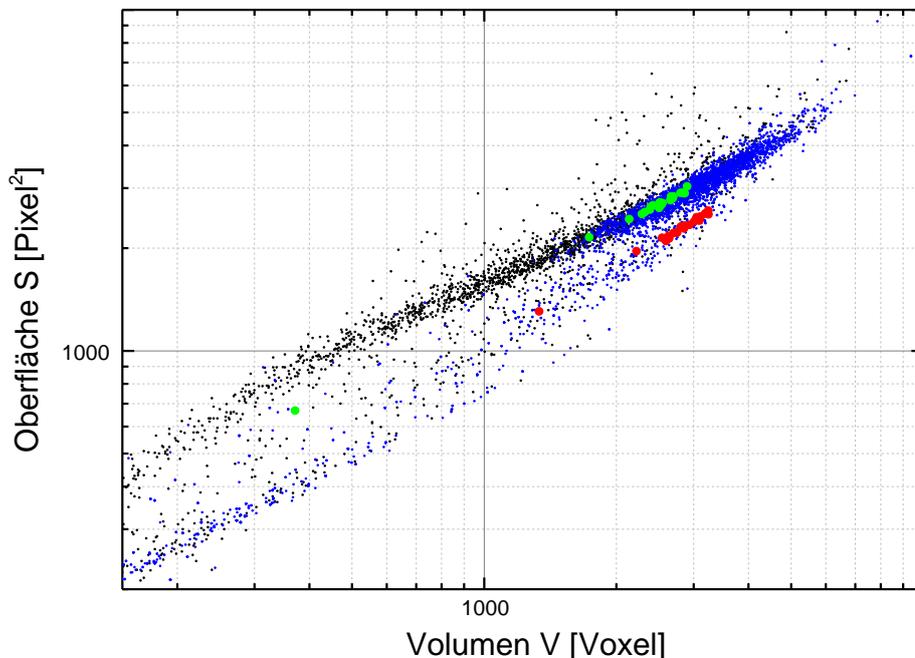


Abbildung 58 Entwicklung der Oberfläche und des Volumens zweier Kapillarbrücken (grüne und rote Datenpunkte) in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ über den Oberflächen-Volumen-Verhältnissen aller Flüssigkeitsmorphologien zu den Zeitpunkten $t = 0$ s (schwarz) und $t = 2987$ s (blau). Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Die in Abbildung 57 gezeigten Kapillarbrücken sind in Abbildung 58 in ihrem zeitlichen Verlauf im Oberflächen-Volumen-Auftrag abgebildet (in Abbildung 57 (a) gezeigter Graph rote Datenpunkte, in Abbildung 57 (b) gezeigter Graph grüne Datenpunkte). Mit fortlaufender Dauer des Experiments wächst das Volumen für beide Kapillarbrücken, wie in Abbildung 57 gezeigt, an, während das Verhältnis S/V weitestgehend konstant bleibt. Die Morphologien bewegen sich also im doppeltlogarithmischen Auftrag in Abbildung 58 von links unten nach rechts oben.

Die in rot gezeichnete Kapillarbrücke nimmt einen Weg unterhalb der grünen Kapillarbrücke. Auch im Endzustand hat die in rot gezeichnete Kapillarbrücke ein kleineres Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Bei gleichen Volumina (x -Achse) weisen die roten Datenpunkte stets eine geringere Oberfläche auf als die grünen Datenpunkte, liegen also im Auftrag unter diesen. Die in rot gezeichneten Kapillarbrücken mit einem Abstand zwischen den Kugeln machen nur weniger als 10 % der Kapillarbrücken in Probenvolumen aus.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Die lokale Packungsgeometrie der Kugeln beeinflusst also die Ausbildung der Kapillarbrücken und auch deren Entwicklung während des Flüssigkeitsaustausches. Welche Wege die Kapillarbrücken im Verlauf des Experiments im Oberflächen-Volumen-Auftrag nehmen, hängt von der lokalen Packungsgeometrie in der Probe ab. Für Kapillarbrücken, die geschlossen sind, ergeben sich kleinere Werte für S/V . Im Falle einer offenen Brücke ist die Oberfläche bei gleichem Volumen größer, der Wert für S/V also höher. Bei schrumpfenden Kapillarbrücken ändert sich das Oberflächen-Volumen-Verhältnis dagegen im Zuge des Umverteilungs- und Rücklaufprozesses nur wenig, wie in Abbildung 58 gezeigt.

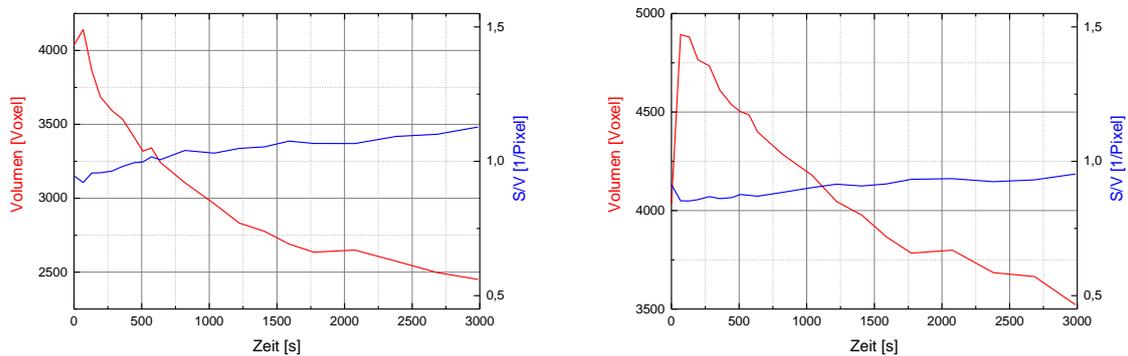


Abbildung 59 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse S/V (blau) und Volumina (rot) zweier schrumpfender Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$. Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Wie bereits in Abschnitt 5.1 diskutiert, zeigen die in Abbildung 59 gezeigten Kapillarbrücken zu Beginn des Experiments aufgrund des Rücklaufes der Flüssigkeit unmittelbar nach Beenden der Fluidisierung ein ansteigendes Volumen, ehe es im Zuge des Austauschprozesses zwischen unterschiedlichen Strukturen in der Probe zu einer Volumenreduzierung von rund 1500 Voxel in beiden Fällen kommt, die selbst nach 3000 Sekunden noch andauert. Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis dagegen ändert sich für die schrumpfenden Kapillarbrücken gleichmäßiger und weniger sprunghaft als für die wachsenden Kapillarbrücken in Abbildung 57 (a) und (b). Es steigt nur noch leicht von $S/V(0\text{ s}) = 0,92\text{ Pixel}^{-1}$ auf $S/V(3000\text{ s}) = 1,12\text{ Pixel}^{-1}$ für die obere in Abbildung 59 gezeigte Struktur bzw. $S/V(0\text{ s}) = 0,85\text{ Pixel}^{-1}$ auf $S/V(3000\text{ s}) = 0,95\text{ Pixel}^{-1}$ für die untere an.

Nach dem Ende der Fluidisierung verändern sich Volumen, Oberfläche und Ausdehnung der einzelnen Flüssigkeitsmorphologien und streben einen Gleichgewichtszustand an, in dem sich die Laplace drücke der einzelnen Morphologien nicht mehr unterscheiden. In diesem Endzustand erreichen die Brückenradien, die Brückenöffnungswinkel, die Volumina und die Oberflächen einen bevorzugten Wert. Es findet also ein Flüssigkeitsaustausch zwischen den einzelnen Morphologien statt, bis diese schließlich eine sehr ähnliche Geometrie besitzen.

Im Vergleich dazu werden die Oberflächen-Volumen-Verhältnisse von feuchten Granulaten mit Basaltkugeln untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 60 dargestellt.

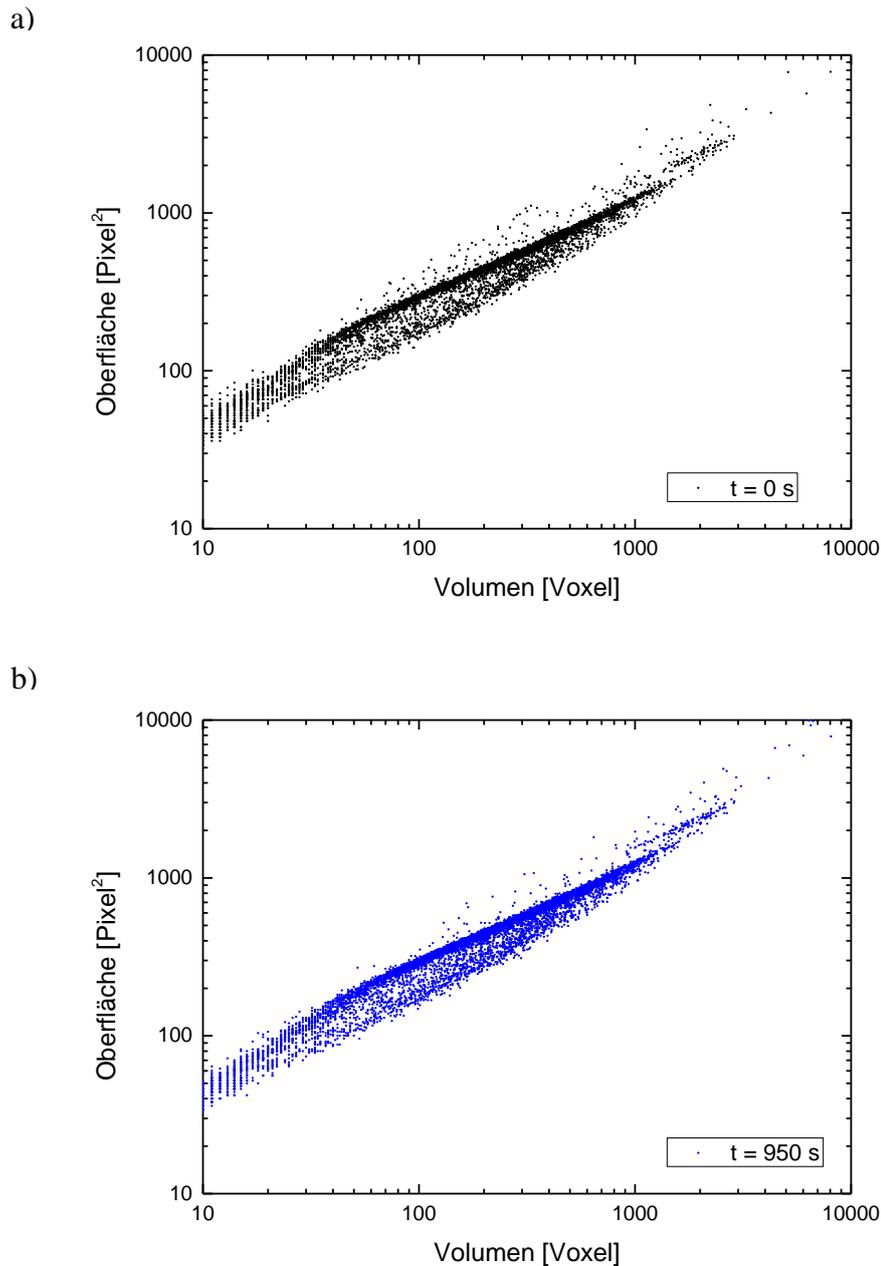


Abbildung 60 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$ unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (a) und nach 950 Sekunden (b). Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Die in Abbildung 60 dargestellten Oberflächen-Volumen-Verhältnisse für feuchte Granulate aus Basaltkugeln zeigen keine Veränderung, vergleicht man den Zustand unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (schwarze Datenpunkte (a)) bei $t = 0$ s mit dem Zustand am Ende des Experiments (blaue Datenpunkte (b)) bei $t = 950$ s. Des Weiteren bilden sich in diesem System keine deutlich abgegrenzten Wolken bevorzugter Oberflächen-Volumen-

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Verhältnisse und damit keine bevorzugten Oberflächen-Volumen-Verhältnisse aus, wie in Abbildung 61 gezeigt.

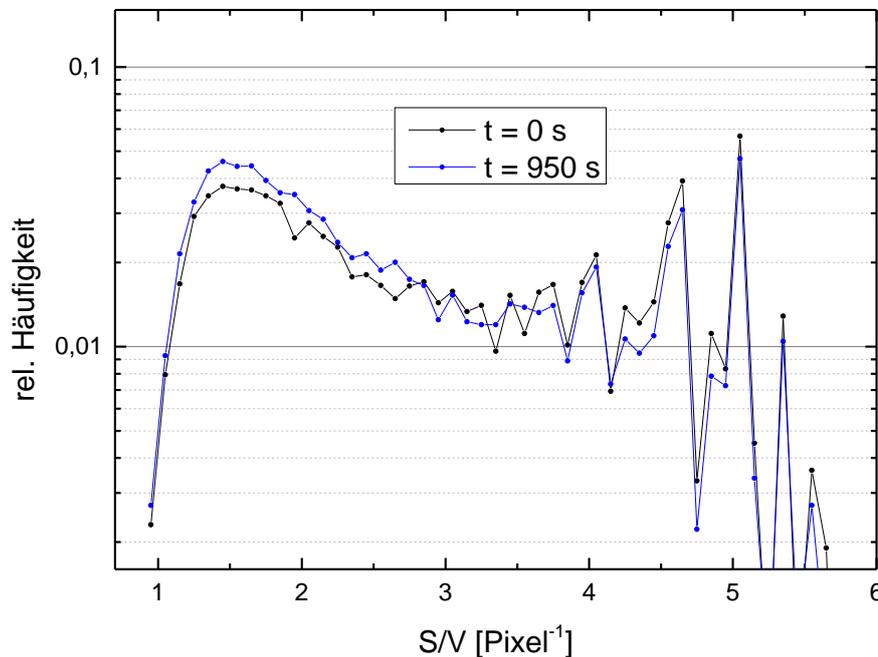


Abbildung 61 Histogramm des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses S/V aller Flüssigkeitsmorphologien eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$, unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (schwarze Datenpunkte) und am Ende des Experiments bei $t = 950$ s (blaue Datenpunkte). Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Im Vergleich zum in Abbildung 56 (b) dargestellten Oberflächen-Volumen-Verhältnis für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln zeigt das Oberflächen-Volumen-Verhältnis in Abbildung 61 für ein feuchtes Granulat aus Basaltkugeln im Rahmen der Messungengenauigkeit kein scharfes Maximum, es kommt nicht zu einer Verschmälerung zwischen den Zeitpunkten $t = 0$ s und $t = 950$ s und die Verteilung bleibt sehr breit. Sowohl das Volumen V , die Oberfläche S als auch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis S/V der Flüssigkeitsmorphologien ändern sich bei feuchten Granulaten aus Basaltkugeln mit Wasser und Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit nicht.

5.2.1 Kurzzusammenfassung

Feuchte Granulate aus Glaskugeln zeigen einen Austauschprozess, bei dem Flüssigkeitsmorphologien über einen dünnen Transportfilm an der Kugeloberfläche Flüssigkeit austauschen. Die treibende Kraft für diesen Transportprozess sind unterschiedliche Laplacedrücke. Im Zuge des Flüssigkeitsaustauschs gleichen die

Kapillarbrücken ihre Volumina an und besitzen am Ende des Austauschprozesses einen einheitlichen Öffnungswinkel, ein einheitliches Volumen und eine einheitliche Oberfläche. In feuchten Granulaten aus Basaltkugeln kommt es nicht zu einem Austausch zwischen unterschiedlichen Flüssigkeitsmorphologien. Gibt man einem feuchten Granulat aus Glaskugeln eine bestimmte Menge an Basaltkugeln hinzu, kommt es nicht mehr zur Ausbildung eines perkolierten Flüssigkeitsfilms; der Transportprozess wird unterbrochen. In feuchten Granulaten aus Basaltkugeln sind die Formen und Volumina der Kapillarbrücken demnach nicht einheitlich.

Im Verlauf der Experimente wurde deutlich, dass die zuvor vorgestellten Austauschprozesse für Systeme mit benetzenden Glaskugeln je nach Kugelgröße, verwendeter Flüssigkeit und Flüssigkeitsgehalt, nicht für alle Proben auf den gleichen Zeitskalen ablaufen. In den folgenden Kapiteln wird daher untersucht, auf welchen Zeitskalen die Umverteilung im Probenvolumen stattfindet und welche Parameter die Geschwindigkeit der Umverteilung beeinflussen.

5.3 Untersuchung der Zeitskalen der Flüssigkeitsumverteilung

Durch die zuvor durchgeführten Analysen der Umverteilung der Flüssigkeit nach Abschluss des Rückflussprozesses wurde gezeigt, dass die Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln innerhalb des Probenvolumens mit zunehmender Zeit ein bevorzugtes Volumen annehmen. Im Folgenden wird untersucht, auf welchen Zeitskalen der Umverteilungsprozess abläuft und wovon diese abhängen.

5.3.1 Zeitentwicklung der globalen Flüssigkeitsverteilungen

Zur Untersuchung der Zeitskalen des Flüssigkeitsaustauschs wird zunächst die Entwicklung des Histogramms des Volumens der Flüssigkeitsstrukturen in der Probe betrachtet. Ein entsprechendes Histogramm ist in Abbildung 62 gezeigt.

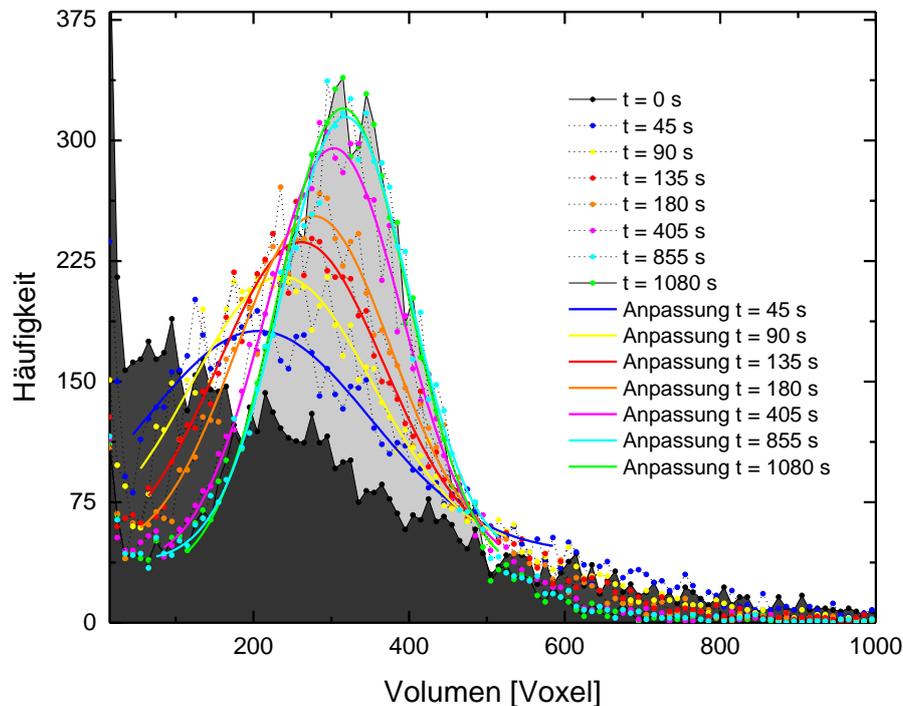


Abbildung 62 Zeitliche Entwicklung der Histogramme der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,03$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 62 ist deutlich zu erkennen, dass sich im Verlauf des Experiments nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s mehr und mehr ein deutlich ausgeprägtes Maximum in der Verteilung der Volumina bei $V_{\text{max}} = 315$ Voxel ausbildet. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Anpassung der Datenpunkte an eine Gaußfunktion der Form

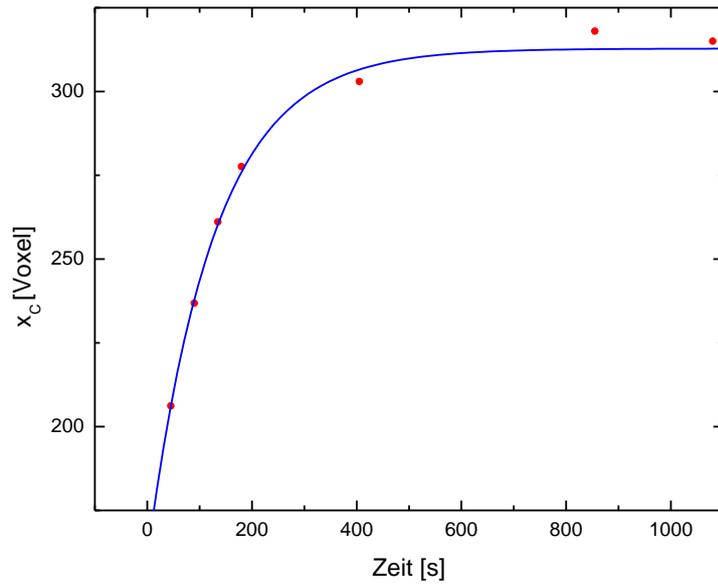
$$y(x) = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e\left(-2 \left\{\frac{(x-x_c)}{w}\right\}^2\right)$$

(15)

Während zum Zeitpunkt $t = 0$ s unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung noch kein bevorzugtes Volumen zu erkennen und daher auch eine Anpassung mit der oben genannten Funktion nicht möglich ist, wurde die Anpassung für alle weiteren Zeitpunkte mit Hilfe der Software *Origin Pro 9G* durchgeführt. So kann die zeitliche Entwicklung der Gaußkurve charakterisiert werden. Hierbei repräsentiert x_C das globale Maximum, also das in der Probe am häufigsten vorkommende Volumen, $\sigma = w/2$ ist ein Maß für die Breite der Verteilung. In Abbildung 63 ist die zeitliche Entwicklung der Anpassungsparameter x_C und $\sigma = w/2$ gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

a)



b)

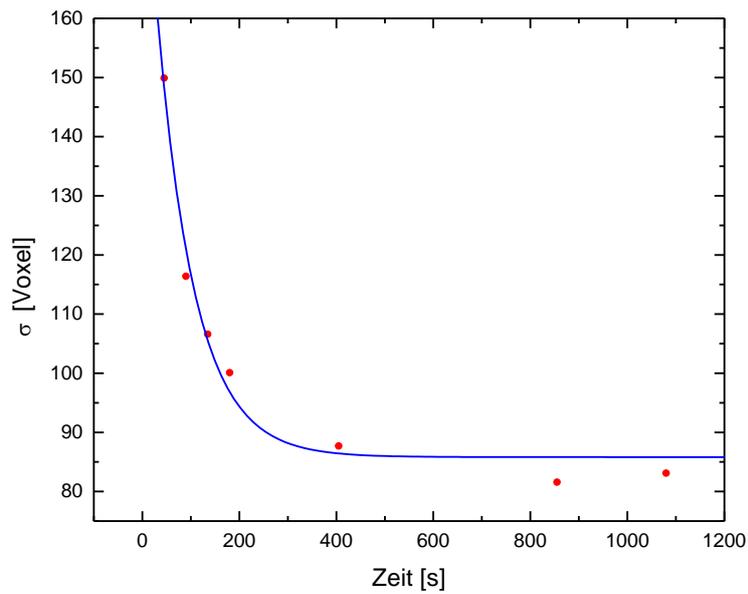


Abbildung 63 Zeitliche Entwicklung der Lage des globalen Maximums (a) und der Breite (b) einer Gauß-Anpassung des Histogramms der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,03$. Eine exponentielle Anpassung der Messwerte ist jeweils in blau gezeigt. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Die Position des globalen Maximums x_C (Abbildung 63 (a)) verschiebt sich im Laufe der Zeit zu größeren Werten, bis sie einen konstanten Wert bei $x_C \approx 312$ Voxel erreicht. Die Breite $\sigma = w/2$ der Verteilung (Abbildung 63 (b)) nimmt mit der Zeit ab, bis auch sie für große Zeiten einen konstanten Wert von $\sigma = w/2 \approx 85$ Voxel annimmt.

Der Flüssigkeitsgehalt der Probe erreicht nach den ersten 100 Sekunden der Messung im Zuge der in Kapitel 5.1 vorgestellten Rücklaufprozesse einen konstanten Wert. Dennoch verschiebt sich das globale Maximum der Kurve in der Folge zu größeren Werten. Dies lässt den Schluss zu, dass viele Kapillarbrücken Flüssigkeitsvolumen aufnehmen. Da in der Probe aber Volumenerhaltung gilt, müssen die Strukturen von großen Strukturen gespeist werden. Der Volumenfluss kann nur in diese Richtung erfolgen, da die größeren Kapillarbrücken einen betragsmäßig kleineren (negativen) Laplacedruck besitzen. In Abbildung 62 ist dies in der blauen Kurve für $t = 45$ s zu erkennen. Die Häufigkeit großer Volumina für $V > 550$ Voxel nimmt für spätere Zeitpunkte gegenüber der Verteilung bei $t = 45$ s deutlich ab.

Auf der anderen Seite nimmt die Breite der Verteilung, charakterisiert durch $\sigma = w/2$, im Laufe der Zeit ab, das Maximum wird also deutlicher ausgeprägt, was auch in Abbildung 62 direkt an der Form der Kurven zu erkennen ist. Der Volumenaustausch zwischen den einzelnen Flüssigkeitsstrukturen führt letztlich zu einem bevorzugten Brückenvolumen, wie schon in Abschnitt 5.2 beschrieben. Mit Hilfe einer exponentiellen Anpassung der in Abbildung 63 gezeigten Kurven mit den beiden Funktionen

$$x_c(t) = x_{c,0} + A_{x_c} e^{R_{x_0} t}$$

bzw.

$$\sigma(t) = \sigma_0 + A_{\sigma} e^{R_{\sigma} t}$$

ist es möglich, durch Auswertung der Exponenten, die ein Maß für die Austauschgeschwindigkeit darstellen, die Zeitskalen für die einzelnen Prozesse abzuschätzen. Die Anpassungen sind in Abbildung 63 durch die blauen durchgezogenen Graphen gezeigt. Im vorliegenden Fall erhält man für die Zeitskalen $R_{x_0} = -0,01284$ 1/s und $R_{\sigma_0} = -0,00788$ 1/s. Die Verschiebung des Maximums der Verteilung und dessen Verschmälerung laufen also auf Zeitskalen der gleichen Größenordnung ab. Im Vergleich zu den in Abschnitt 5.1 bestimmten Werten für den Rücklauf der Flüssigkeit unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung sind die hier ermittelten Werte für den Flüssigkeitsaustausch für vergleichbare Flüssigkeitsgehalte ungefähr um einen Faktor zehn kleiner, laufen also dementsprechend langsamer ab.

Die global ermittelten Zeitskalen erlauben zwar eine Einordnung der Geschwindigkeiten, mit denen es zu einem Austausch kommt, jedoch kann damit nicht überprüft werden, ob der

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Flüssigkeitsaustausch für alle Flüssigkeitsstrukturen gleich schnell abläuft, weshalb zur detaillierten Charakterisierung des Austauschprozesses eine Untersuchung auf Brückenebene notwendig ist. Um einen Einblick in die Zeitskalen des Austauschprozesses auf der lokalen Ebene der Flüssigkeitsmorphologien zu erhalten, wurden neue Auswerteverfahren entwickelt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

5.3.2 Untersuchung der Zeitskalen des Flüssigkeitsaustauschs für einzelne Strukturen

Im Abschnitt 5.3.1 wurde die globale zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina innerhalb der gesamten Probe untersucht. Zur Quantifizierung der Zeitskalen, auf denen der Transportprozess auf der Skala der Kapillarbrücken und Flüssigkeitsstrukturen abläuft, wird im Folgenden neben dem globalen Austauschprozess die zeitliche Volumenentwicklung einzelner Brücken im Detail untersucht, wie in Abbildung 64 gezeigt.

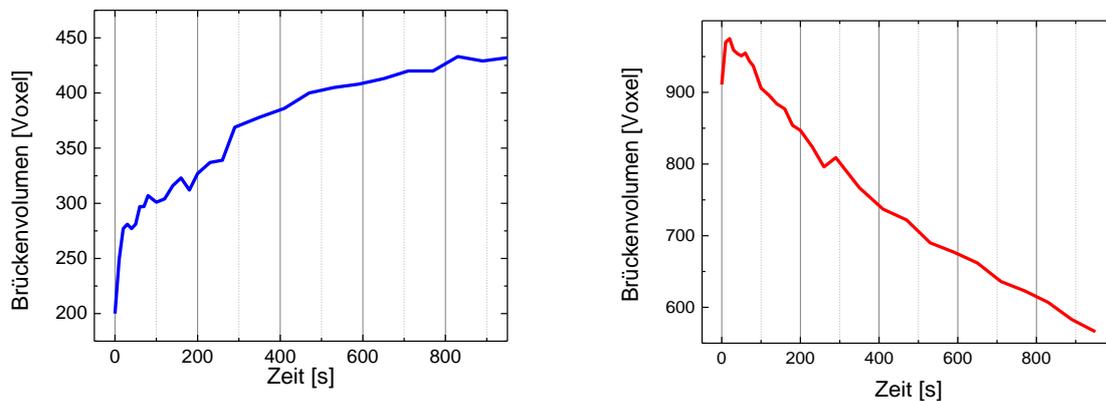


Abbildung 64 Entwicklung des Volumens einzelner Flüssigkeitsstrukturen für ein feuchtes Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ für eine wachsende Flüssigkeitsstruktur (links) und eine schrumpfende Flüssigkeitsstruktur (rechts). Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 μm /Pixel].

In Abbildung 64 ist exemplarisch die zeitliche Entwicklung zweier Flüssigkeitsstrukturen - in diesem Fall zwei Kapillarbrücken - eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm gezeigt. Die in der Abbildung links gezeigte Brücke zeigt ein über die Zeit ansteigendes Volumen $V(t)$. Über die Dauer des Experiments steigt das Volumen der Brücke von anfänglich 200 Voxel auf 432 Voxel zum Endzeitpunkt (950 s) an. Entsprechend steigt das Volumen der in der rechten Abbildung gezeigten Brücke zunächst binnen der ersten 20 Sekunden des Experiments im Zuge des Flüssigkeitsrücklaufs von 911 Voxel auf 975 Voxel an, um dann bis zum Zeitpunkt 950 s auf 577 Voxel abzunehmen.

Zusätzlich wird im Folgenden untersucht, wie sich diejenigen Flüssigkeitsstrukturen zeitlich entwickeln, die in Verbindung mit der gleichen Kugel stehen. Hierzu wird mit Hilfe der Schwerpunktskoordinaten $(x_s, y_s, z_s)(t)$ der Flüssigkeitsstruktur geprüft, ob sie in Kontakt zu einer Kugel mit bekanntem Mittelpunkt $(x_{s,K}, y_{s,K}, z_{s,K})(t) = \text{const.}$ und Radius R in Kontakt

steht. Die zeitliche Entwicklung der Volumina $V(t)$ aller im Kontakt zu einer Kugel stehenden Flüssigkeitsmorphologien ist in in Abbildung 65 exemplarisch für zwei Kugeln im feuchten Granulat dargestellt.

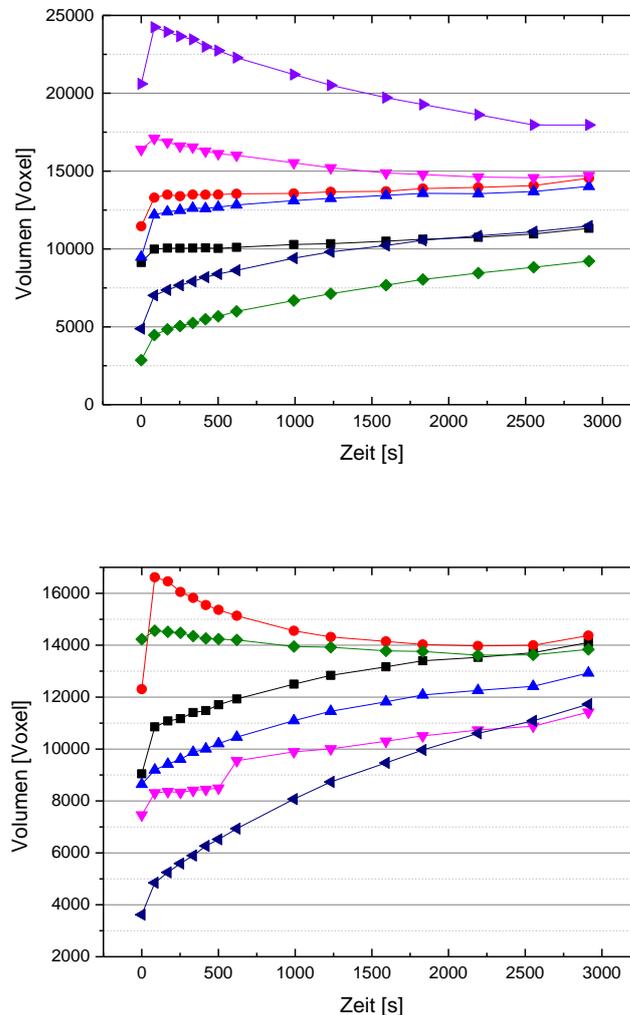


Abbildung 65 Zeitliche Entwicklung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien an zwei verschiedenen Kugeln in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ mit Ioddodekan als Flüssigkeit [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 65 ist zu erkennen, dass insgesamt sieben (oben) bzw. sechs (unten) Flüssigkeitsstrukturen mit den beiden beobachteten Kugeln in Verbindung stehen. Die großen verwendeten Kugeln führen zu hohen Flüssigkeitsvolumina von rund 10.000 Voxeln für eine Kapillarbrücke. Da beim präparierten Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ gemäß den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.3 zu erwarten ist, dass jeder Kugelkontakt auch einen Flüssigkontakt darstellt und eine Koordinationszahl N_k (Anzahl der harten Kontakte) zwischen 5 und 7 nach [8] und den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3 vorhergesagt wird, ist die Anzahl der Flüssigkontakte in Abbildung 65 entsprechend zu erklären.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Nach Beendigung des Rücklaufprozesses nähern sich die Volumina der Kapillarbrücken, die in Kontakt zu einer Kugel stehen, einem gemeinsamen mittleren Endvolumen an. Da der detektierte Flüssigkeitsgehalt in der Probe nach Beendigung des Rücklaufprozesses, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, einen konstanten Wert annimmt, gilt über die gesamte Probe summiert Volumenerhaltung. Bei den Brücken der in Abbildung 60 unten gezeigten Kugel ist zu erkennen, dass die Flüssigkeitsmorphologien, die mit der Kugel in Verbindung stehen, nach Beendigung des Rücklaufprozesses im Mittel anwachsen. Es kommt also nicht nur zu einem Flüssigkeitsaustausch zwischen den einzelnen Flüssigkeitsstrukturen, die mit einer Kugel verbunden sind, sondern auch zu einem Austauschprozess mit Kapillarbrücken an benachbarten Kugeln.

Um die Zeitskalen, auf denen sich der Flüssigkeitsaustausch abspielt, quantifizieren zu können, werden die in Abbildung 64 gezeigten Zeitentwicklungen einzelner Flüssigkeitsstrukturen ab dem Zeitpunkt t_{Start} , ab dem der Rücklaufprozess in die kleineren Strukturen zu Beginn des Experimentes gestoppt ist, mit einer Exponentialfunktion der Form

$$V(t) = V_0 + A e^{R_0 t}$$

angepasst. Die Auswertung für das gesamte Probenvolumen erfolgte mit der in Abschnitt 4.7 vorgestellten Stapelverarbeitung. Eine Anpassung der Volumina der Flüssigkeitsstrukturen mit einem Exponentialgesetz wurde auch in [17] von Kohonen für die zeitliche Entwicklung der Volumina von Kapillarbrücken verwendet. Hierbei ist V_0 das Endvolumen, A die Zu- bzw. Abnahme des Volumens und $V_0 + A$ das Startvolumen $V(0 \text{ s})$. R_0 ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit welcher der Prozess abläuft und hat die Dimension 1/s. Eine solche Anpassung ist in Abbildung 66 anhand der in Abbildung 64 gezeigten Datensätze dargestellt.

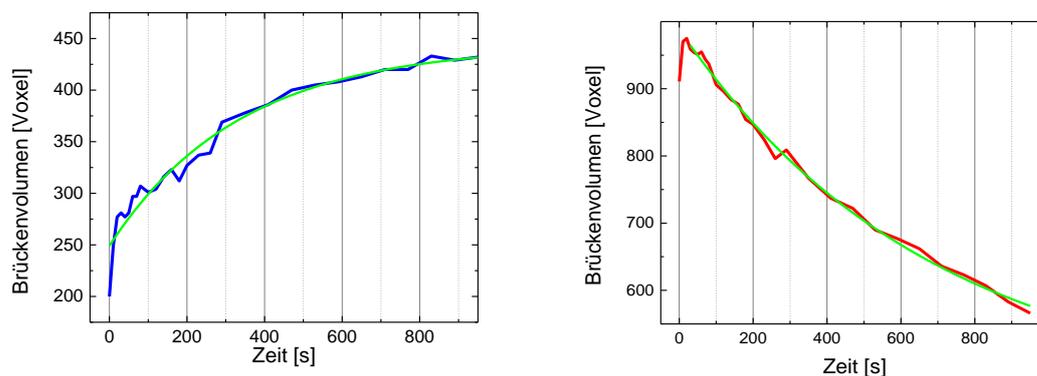


Abbildung 66 Entwicklung des Volumens einer Flüssigkeitsstruktur für ein feuchtes Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ für eine wachsende Flüssigkeitsstruktur (rechts) und eine schrumpfende Flüssigkeitsstruktur (links) mit der dazugehörigen Exponentiellen Anpassung (grün). Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 μm /Pixel].

In Abbildung 66 wird deutlich, dass die exponentielle Anpassung die vorhandenen Messdaten sehr gut beschreibt. Die Anpassungen mit Hilfe der Software *Origin Pro 9G* ergaben Werte von $V_0 = (443,1 \pm 10,8)$ Voxel, $A = (-193,9 \pm 9,8)$ Voxel und $R_0 = (-0,00298 \pm 0,0004)$ 1/s für die wachsende Brücke, $V_0 = (442,1 \pm 23,4)$ Voxel, $A = (+546,36 \pm 20,9)$ Voxel und $R_0 = (-0,00147 \pm 0,0001)$ 1/s für die schrumpfende Brücke. Bei der gezeigten Anpassungsfunktion steht ein positives A für eine Volumenabnahme über die Zeit, ein negatives A für eine Volumenzunahme über die Zeit. Aufgrund der Annäherung an ein konstantes Endvolumen ist der Wert von R_0 immer negativ, ein betragsmäßig großes R_0 steht für einen schnell ablaufenden Prozess. Wir definieren zudem

$$T_0 = \left| \frac{1}{R_0} \right|$$

als Austauschzeit T_0 , um einen Vergleich mit schon zuvor ermittelten Zeitskalen zu ermöglichen.

Zur Quantifizierung der zeitlichen Entwicklung werden die Anpassungsparameter A , V_0 und R_0 ausgewertet. Durch Artefakte bei der Segmentierung und nicht-lückenlose Verfolgung einzelner Flüssigkeitsstrukturen über die Zeit kommt es in weniger als 5 % der Strukturen zu Fehlern bei den Anpassungen. Anpassungen, die nicht konvergieren und damit die relativen Fehler der Größen A , V_0 und R_0 größer als 200 % aufweisen, werden bei den folgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Mit der oben gezeigten Anpassung ist es möglich, die Häufigkeitsverteilungen der einzelnen Parameter in der gesamten Probe zu untersuchen. Das oben beschriebene Analyseverfahren wurde auf verschiedene Proben angewandt, sodass die Auswirkungen einzelner Parameter auf R_0 bzw. die Austauschzeit T_0 untersucht werden konnten. Im Folgenden wird zunächst der Zusammenhang zwischen R_0 zu den weiteren Ausgleichsparametern, wie dem Endvolumen V_0 sowie der Zu- bzw. Abnahme des Volumens A untersucht, um zu quantifizieren, ob sich das Endvolumen oder das ausgetauschte Volumen einer Flüssigkeitsstruktur auf deren Austauschgeschwindigkeit auswirken. In Abbildung 67 ist die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit R_0 vom Endvolumen V_0 einer Flüssigkeitsstruktur gezeigt, jeder Datenpunkt repräsentiert eine einzige Flüssigkeitsstruktur.

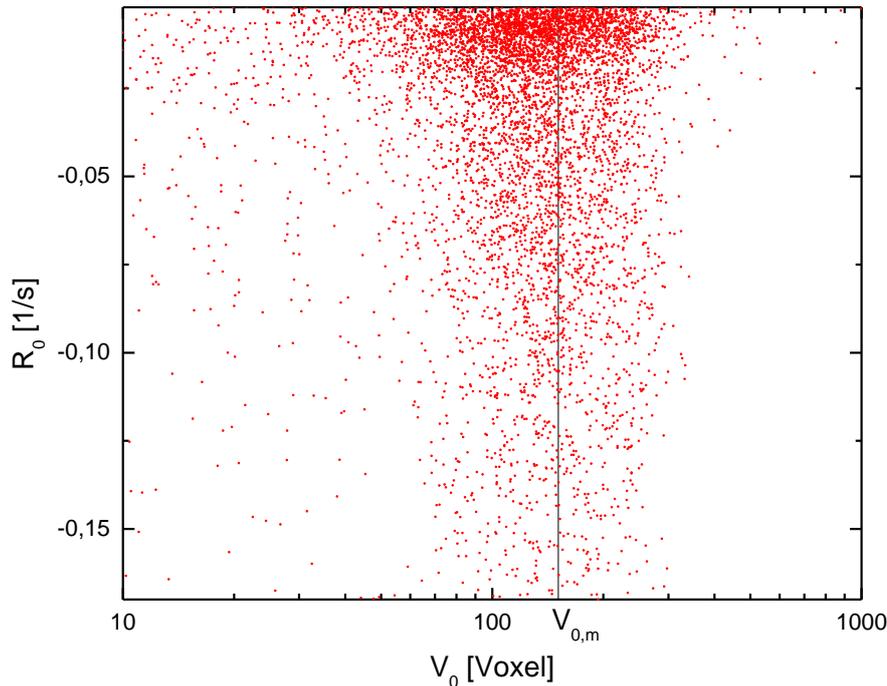


Abbildung 67 Abhängigkeit des Anpassungsparameters R_0 vom Endvolumen V_0 für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,008$ und ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,9 g/ml als benetzender Flüssigkeit [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Aufgrund des Flüssigkeitsgehaltes von $W = 0,008$ befinden sich in der Probe fast ausschließlich Kapillarbrücken und keine größeren Strukturen. Insgesamt wurden in der gezeigten Probe über 15.000 Flüssigkeitsstrukturen und deren zeitliche Entwicklung mit der oben vorgestellten Vorgehensweise analysiert. Das bevorzugte Endvolumen in der gezeigten Probe wurde zu $V_{0,m} = 151$ Voxel bestimmt (senkrechte Linie in Abbildung 67). Entsprechend ist die Punktdichte in der direkten Umgebung von $V_{0,m}$ am größten. Folgerichtig treten absolut gesehen auch deutlich mehr betragsmäßig große Werte für R_0 im Bereich um $V_{0,m}$ auf. Auch für Endvolumina mit $V_0 < V_{0,m}$ treten aber vereinzelt betragsmäßig sehr große Werte für R_0 auf, wenngleich dort die Punktdichte insgesamt geringer ist, da in diesen Volumenintervallen grundsätzlich weniger Flüssigkeitsstrukturen existieren. Kapillarbrücken, die das gleiche Endvolumen erreichen, tauschen also mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten Volumen aus.

Das Endvolumen einer Kapillarbrücke alleine lässt also keinen Rückschluss auf R_0 zu. Brücken, die ein vergleichbares Endvolumen erreichen, können vollkommen unterschiedliche Austauschgeschwindigkeiten aufweisen. Entscheidend für die Austauschgeschwindigkeit ist vielmehr die Differenz zwischen Start -und Endvolumen, was aus dem Auftrag des Anpassungsparameters R_0 als Funktion der Zu- bzw. Abnahme des Volumens in Abbildung 68 hervorgeht.

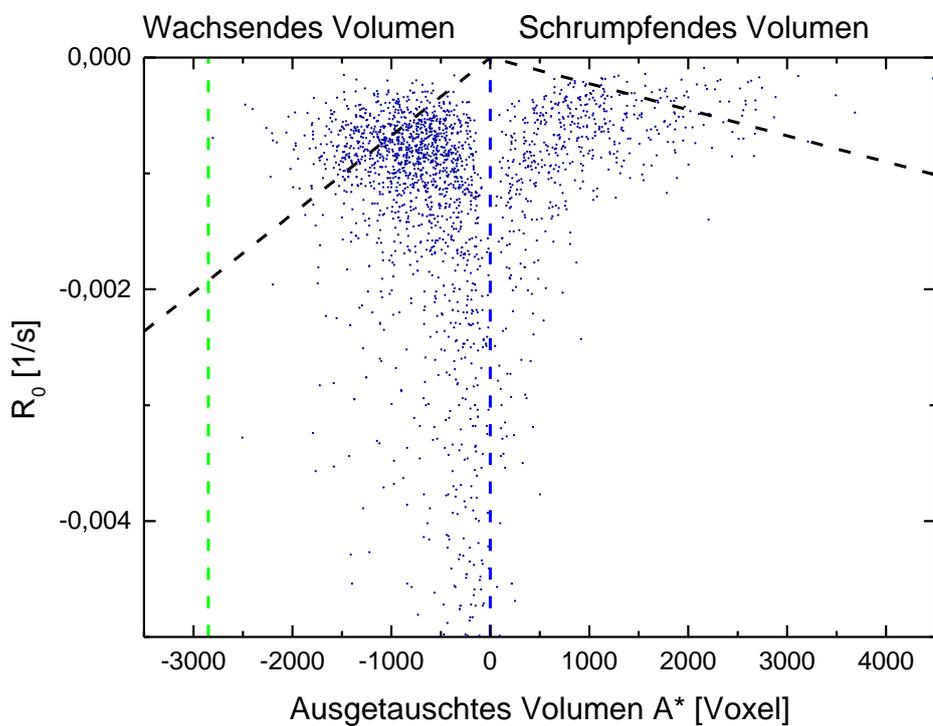
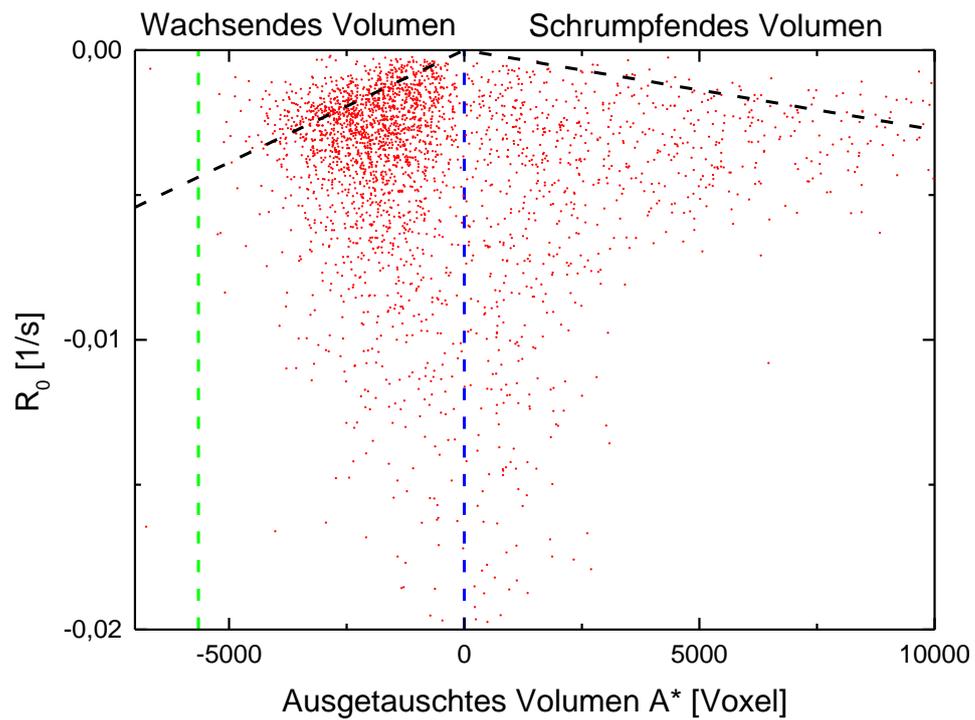


Abbildung 68 Abhängigkeit des Anpassungsparameters R_0 vom ausgetauschten Volumen A für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung 1,59 g/ml als benetzender Flüssigkeit (oben) bzw. einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit (unten) [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Auch in Abbildung 68 repräsentiert jeder Datenpunkt eine Flüssigkeitsstruktur und deren ausgetauschtes Volumen A^* sowie den Anpassungsparameter R_0 . Aufgrund des Flüssigkeitsgehaltes von $W < 0,02$ sind beide Proben von Kapillarbrücken dominiert. Das tatsächlich im Zuge der Umverteilung der Flüssigkeit ausgetauschte Volumen A^* ist in diesem Zusammenhang definiert als

$$A^* = V(t_{end}) - V(t_{start}) = Ae^{R_0 t_{start}},$$

wobei t_{start} der Zeitpunkt ist, an dem die exponentielle Anpassung begonnen wird und der Rücklaufprozess, der in Abschnitt 5.1 vorgestellt wurde, beendet ist. t_{end} ist der Endzeitpunkt des Experimentes.

Bei den oben gezeigten Daten sind $t_{start, KI} = 66$ s und $t_{start, Ioddodekan} = 195$ s. Ab diesen Zeitpunkten dominiert der Flüssigkeitsaustausch das Verhalten der Flüssigkeitsstrukturen im Probenvolumen. Das Maximum der Verteilung der Brückenvolumina liegt bei der vorliegenden Probe bei $V_{max} = 5650$ Voxel (grüne gestrichelte Linie) für KI-Lösung und $V_{max} = 2850$ Voxel für Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit (grüne gestrichelte Linie).

Wie bereits erwähnt, entspricht ein negatives A^* einer Volumenzunahme und ein positives A^* einer Volumenabnahme. Es ist zu erkennen, dass deutlich mehr Flüssigkeitsstrukturen ein ansteigendes Volumen aufweisen und somit links der vertikalen Linie bei $A^* = 0$ liegen. Unter den wachsenden Strukturen gibt es fast keine Strukturen, für die $A^* > V_{max}$ ist. V_{max} bildet trivialerweise die Obergrenze des aufnehmenden Volumens, nehmen doch Strukturen nicht mehr Volumen als ihr späteres Endvolumen auf. Dies ist eine wichtige Konsistenzüberprüfung für die getätigten Analysen.

Für größere ausgetauschte Volumina A^* wird auch der Anpassungsparameter R_0 , der ein Maß für die Geschwindigkeit des Austausches darstellt, im Durchschnitt größer. Bei den schrumpfenden Strukturen gibt es zahlreiche Strukturen, die ein Volumen größer als 5000 Voxel austauschen, bei den wachsenden Strukturen kommt der Austausch eines so großen Volumens deutlich seltener vor.

Um den Zusammenhang zwischen A^* und R_0 näher zu untersuchen, wird im Folgenden für jede Flüssigkeitsstruktur der Quotient R_0/A^* berechnet, dessen Häufigkeitsverteilung in Abbildung 69 gezeigt ist.

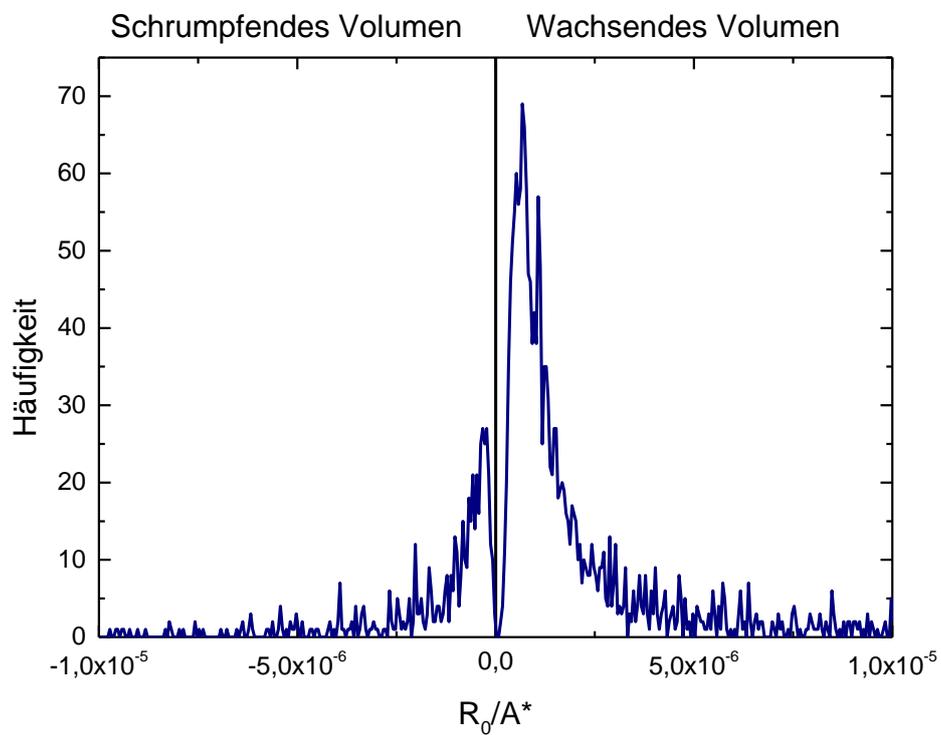
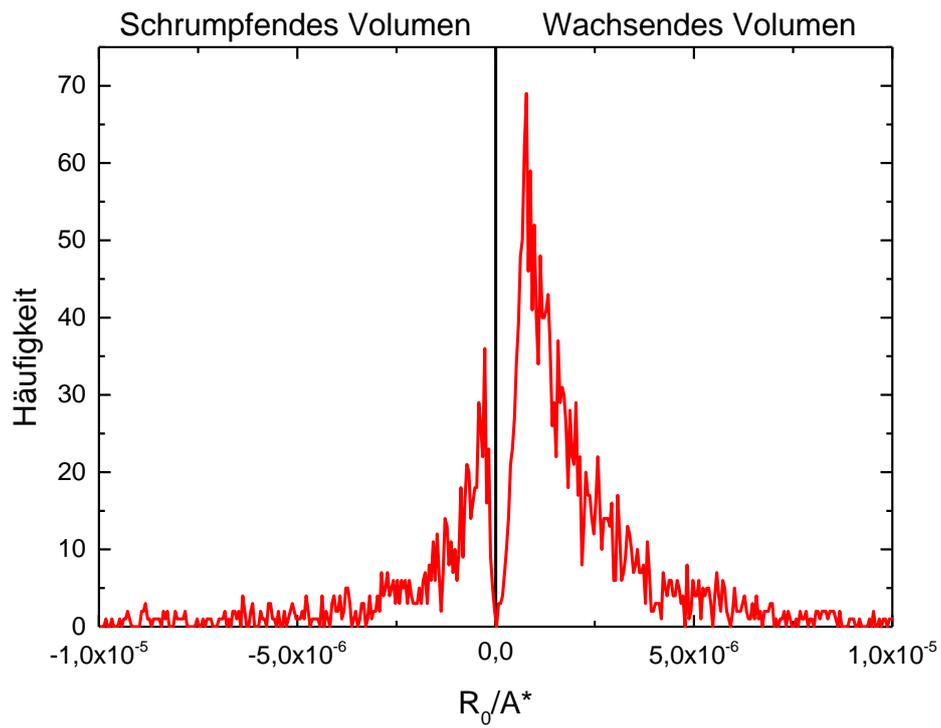


Abbildung 69 Histogramm für den Quotienten R_0/A für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung 1,59 g/ml als benetzender Flüssigkeit (oben) bzw. einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ und Iododekan als benetzender Flüssigkeit (unten) [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

Der Quotient R_0/A^* zeigt, wie in Abbildung 69 zu erkennen, zwei deutliche lokale Maxima bei $R_0/A^* = -2,75 \cdot 10^{-7} 1/(\text{Voxel} \cdot \text{s})$ auf Seiten der schrumpfenden Morphologien und bei $R_0/A^* = 7,75 \cdot 10^{-7} 1/(\text{Voxel} \cdot \text{s})$ auf Seiten der anwachsenden Morphologien für das System mit KI-Lösung und bei $R_0/A^* = -2,25 \cdot 10^{-7} 1/(\text{Voxel} \cdot \text{s})$ auf Seiten der schrumpfenden Morphologien sowie bei $R_0/A^* = 6,75 \cdot 10^{-7} 1/(\text{Voxel} \cdot \text{s})$ für wachsende Morphologien für das System mit Ioddodekan. Die jeweiligen Werte wurden in Abbildung 68 als Steigungen der gestrichelten schwarzen Geraden übernommen und repräsentieren somit die jeweils bevorzugten Verhältnisse R_0/A^* für wachsende und schrumpfende Morphologien.

Sowohl für schrumpfende als auch für wachsende Flüssigkeitsstrukturen existiert ein ausgezeichnetes Verhältnis R_0/A^* und somit eine bevorzugte Austauschzeit $T_0 = |1/R_0|$ für ein bestimmtes ausgetauschtes Volumen A^* . Je größer das ausgetauschte Volumen, desto größer ist auch T_0 im Durchschnitt. Bei gleichem ausgetauschten Volumen A^* ist die Austauschzeit T_0 für wachsende Morphologien im Durchschnitt größer als für schrumpfende.

Je größer das ausgetauschte Volumen A^* einer Flüssigkeitsmorphologie, desto weiter ist sie zu Beginn des Experiments nach Stoppen der Fluidisierung vom Gleichgewichtsvolumen entfernt. Die treibende Kraft - der Laplacedruckunterschied - ist demnach für diese Morphologien bei vergleichbaren Kugelgrößen besonders groß (vergleiche auch Abbildung 74), wie von Mani et al. [67] vorhergesagt, und der Austauschprozess läuft mit größerer Geschwindigkeit ab.

Bei Proben mit hohem Flüssigkeitsgehalt existieren neben reinen Kapillarbrücken auch komplexere Strukturen, die mehrere Kugeln miteinander verbinden und daher große Volumina besitzen. Ab einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ können erste Trimere in der Probe vorhanden sein, die Anzahl komplexerer Strukturen steigt ab einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,025$ an [60]. Solche Strukturen geben im Laufe des Austausches, wie in Abbildung 70 zu erkennen, viel Flüssigkeitsvolumen an kleinere Strukturen ab.

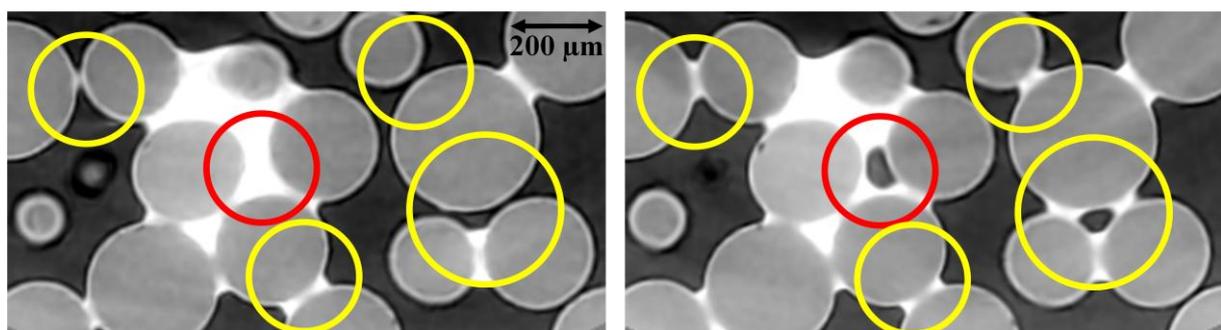


Abbildung 70 Schnitte durch eine Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit Durchmessern von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu den Zeitpunkten $t = 0$ s (links) und $t = 1095$ s (rechts). Aufgenommen am ESRF in Grenoble. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet.

In Abbildung 70 ist ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Flüssigkeitsstrukturen je nach ihrem Volumen zu erkennen: Die große Struktur hat zum Zeitpunkt $t = 1095$ s deutlich Volumen verloren und ist sogar aufgebrochen (roter Kreis), während die Kapillarbrücken im

Umfeld der großen Struktur an Volumen gewinnen (gelbe Kreise). Eine Flüssigkeitsstruktur mit großem Anfangsvolumen kann also mehrere Strukturen im Umfeld mit Flüssigkeit versorgen. Im Folgenden wird statistisch erfasst, wie viele Flüssigkeitsmorphologien Volumen abgeben und wie viele Volumen aufnehmen. Abbildung 71 zeigt die Anzahl schrumpfender und wachsender Morphologien für verschiedene Systeme bei gleichem Kugeldurchmesser.

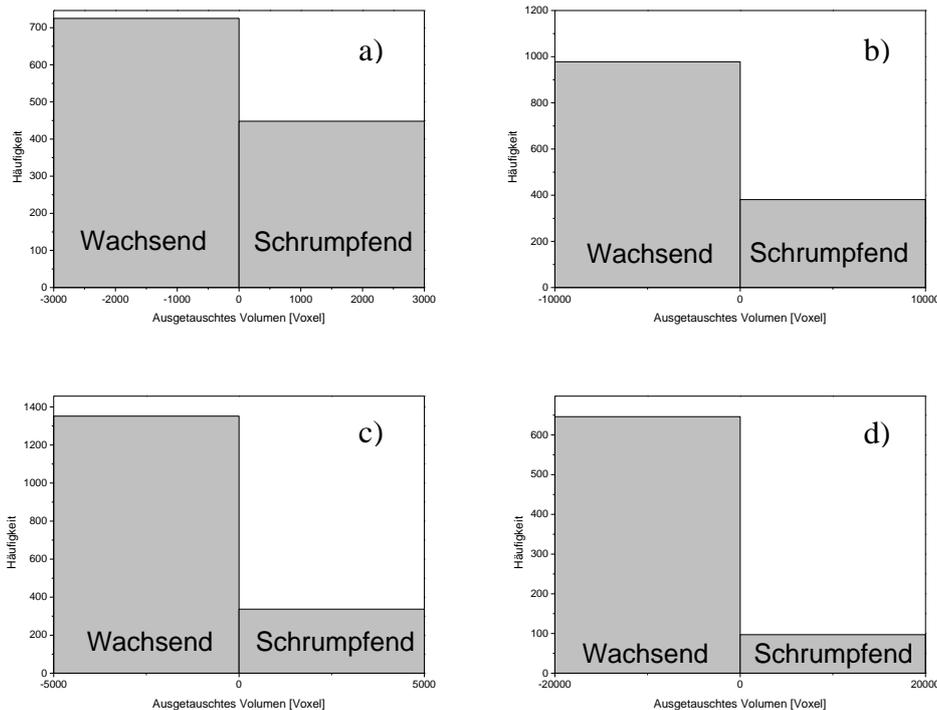


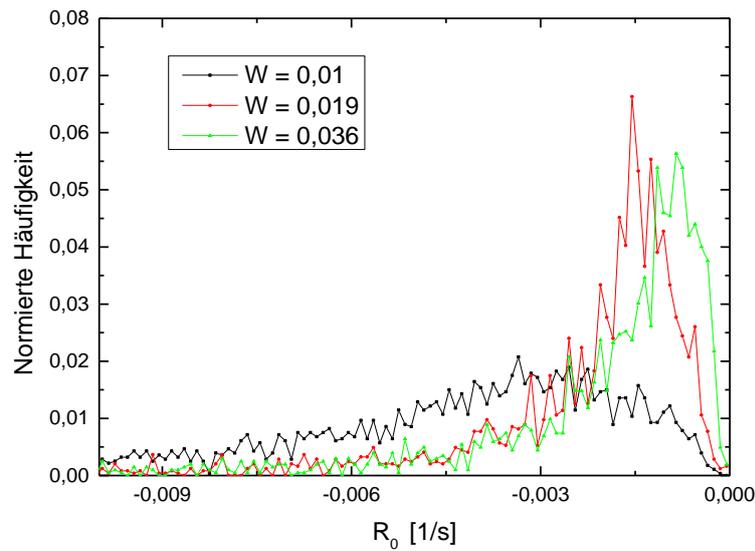
Abbildung 71 Histogramm für die Häufigkeit wachsender und schrumpfender Strukturen für feuchte Granulate bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten und Flüssigkeiten: (a) $W = 0,01$ Ioddodekan pur, (b) $W = 0,045$ Ioddodekan pur, (c) $W = 0,03$ KI-Lösung 1,59 g/ml und (d) $W = 0,05$ KI-Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 71 ist zu erkennen, dass es in allen gezeigten Systemen mehr wachsende als schrumpfende Flüssigkeitsmorphologien gibt. Aus den Häufigkeiten N wird das Verhältnis $N_{\text{wachsend}}/N_{\text{schrumpfend}}$ bestimmt. Für größere Flüssigkeitsgehalte (Abbildung 71 rechte Spalte) wird $N_{\text{wachsend}}/N_{\text{schrumpfend}}$ im Vergleich zu kleineren Flüssigkeitsgehalten (Abbildung 71 linke Spalte) bei sonst gleichen Bedingungen also größer. Einige große Strukturen speisen also offensichtlich viele kleinere Strukturen, daher wird der Quotient $N_{\text{wachsend}}/N_{\text{schrumpfend}}$ für größere Flüssigkeitsgehalte zunehmend größer.

Nachdem untersucht wurde, wie sich die Volumina der Flüssigkeitsstrukturen und deren ausgetauschtes Volumen auf die Geschwindigkeit des Austausches auswirken, wird im Folgenden quantifiziert, wie R_0 von Systemparametern wie dem Flüssigkeitsgehalt und dem Kugeldurchmesser abhängt. In Abbildung 72 ist die normierte Häufigkeitsverteilung von R_0 für verschiedene Flüssigkeitsgehalte für zwei unterschiedliche Kugelgrößen gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

a)



b)

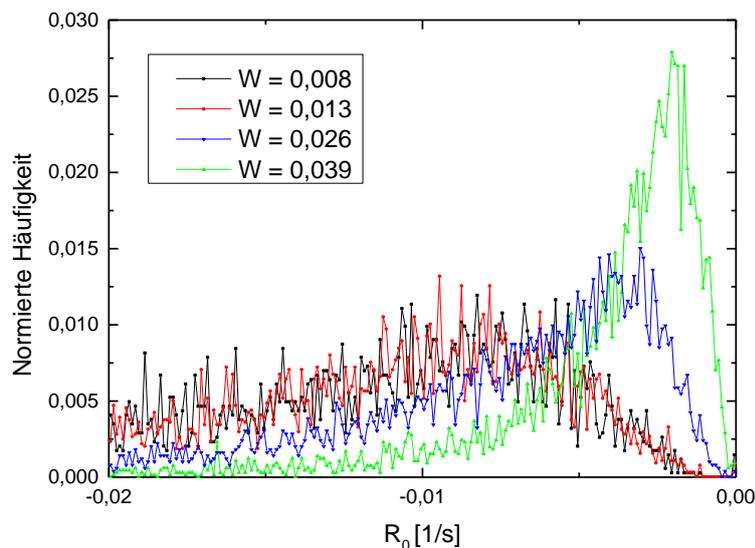


Abbildung 72 Normierte Häufigkeitsverteilung des Anpassungsparameters R_0 für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm (a) und 355 - 425 μm (b) mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet.

Abbildung 72 (a) zeigt die normierte Häufigkeitsverteilung für den Anpassungsparameter R_0 in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm bei unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten W . Für den kleinsten Flüssigkeitsgehalt (schwarz) ist die Verteilung deutlich breiter und das Maximum weniger deutlich ausgeprägt als für die höheren Flüssigkeitsgehalte (rot bzw. grün). Mit steigendem Flüssigkeitsgehalt werden $|R_{0,max}|$ und damit die häufigste im Probenvolumen vertretene Austauschgeschwindigkeit kleiner, der Austauschprozess erfolgt im Durchschnitt langsamer. Für kleinere Kugeldurchmesser von 355 - 425 μm , wie in Abbildung 72 (b) gezeigt, sieht man grundsätzlich das gleiche Verhalten: Das Maximum verschiebt sich mit steigendem

Flüssigkeitsgehalt W in Richtung Null. Für steigenden Flüssigkeitsgehalt wird der Betrag von $R_{0,max}$ auch in diesem Fall kleiner und der Austausch erfolgt langsamer. Außerdem wird die Verteilung mit steigendem Flüssigkeitsgehalt schmaler. Ein Überblick über den Anpassungsparameter R_0 und die Halbwertsbreite $\Delta R_{1/2}$ in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsgehalt für die beiden verwendeten Kugelgrößen wird in Abbildung 73 gegeben.

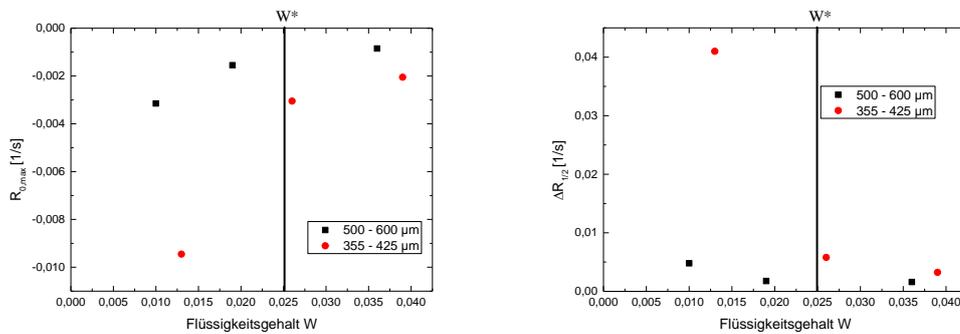


Abbildung 73 Anpassungsparameter $R_{0,max}$ (links) und $\Delta R_{1/2}$ (rechts) für verschiedene Flüssigkeitsgehalte und Kugelgrößen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet.

Für wachsende Flüssigkeitsgehalte wird die häufigste Austauschgeschwindigkeit R_0 , wie in Abbildung 73 zu erkennen, betragsmäßig kleiner, zudem ist R_0 für kleinere Kugeln für vergleichbare Flüssigkeitsgehalte betragsmäßig größer als für größere Kugeln. Die Breite der Verteilungen nimmt mit steigendem Flüssigkeitsgehalt ab und ist für größere Kugeln betragsmäßig größer als für kleine.

Erhöht man den Flüssigkeitsgehalt, so wachsen die Kapillarbrücken zwischen den Kugeln an, der Wert des (negativen) Laplacedrucks steigt. Erreicht man den kritischen Wert des Flüssigkeitsgehaltes von $W^* = 0,025$, so koaleszieren erste Kapillarbrücken und der Laplacedruck nimmt wie in Kapitel 2.2 und von Scheel et al. in [6] experimentell gezeigt einen konstanten Wert p^* an, wie in Formel (11) diskutiert. Der qualitative Verlauf des Laplacedrucks in den Kapillarbrücken p_{cb} (Formel (10)) in Abhängigkeit vom Brückenvolumen, das nach nach Cheng und Wang [27] für Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln gleichen Radius' durch

$$V_{cb} = \frac{\pi}{3} R^3 (2 + \cos(\beta))(1 - \cos(\beta))^2$$

gegeben ist, ist schematisch in Abbildung 74 gezeigt.

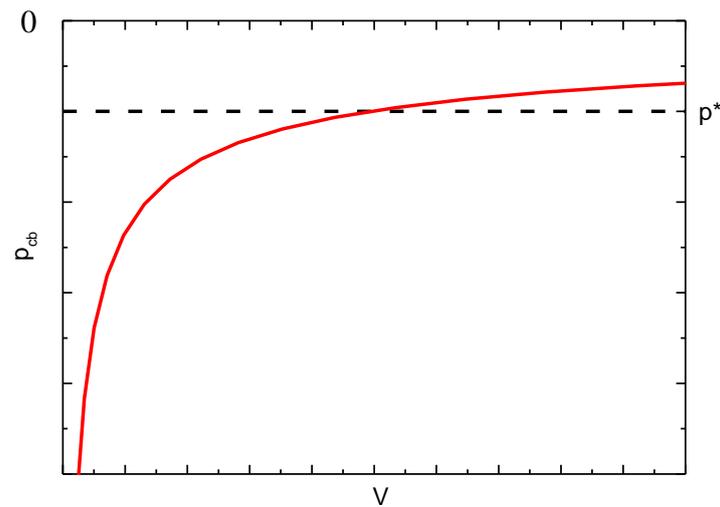


Abbildung 74 Qualitativer Verlauf des Laplacedrucks einer Kapillarbrücke p_{cb} in Abhängigkeit von deren Volumen V . Der kritische Druck p^* nach [6] ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

Nicht nur p_{cb} nimmt, wie in Abbildung 74 zu erkennen, für steigenden Flüssigkeitsgehalt zu, sondern auch die Ableitung des Laplacedrucks nach dem Volumen dp_{cb}/dV ab. Um eine vergleichbare Veränderung Δp_{cb} des Laplacedrucks herbeizuführen, muss also für größere Kapillarbrücken ein wesentlich größeres Flüssigkeitsvolumen ΔV transportiert werden. Die treibenden Kräfte des Flüssigkeitsaustauschs nehmen somit für steigenden Flüssigkeitsgehalt immer mehr ab, der Austausch wird entsprechend langsamer, dies ist in Übereinstimmung mit den in Abbildung 73 gezeigten Werten des Anpassungsparameters $R_{0,max}$, der ab dem kritischen Flüssigkeitsgehalt W^* (senkrechte Linie in Abbildung 73) deutlich abnimmt, sich für größere Flüssigkeitsgehalte dagegen nur noch leicht ändert.

Mani et al. haben in [67] den Flüssigkeitsaustausch in feuchten Granulaten in Simulationen untersucht und im Zuge dessen theoretische Vorhersagen hinsichtlich der Abhängigkeit der Austauschzeit von verschiedenen Parametern getroffen. Um diese Abhängigkeiten gezielt untersuchen zu können, werden im Folgenden verschiedene Systeme mit unterschiedlichen Kugelgrößen und benetzenden Flüssigkeiten untersucht. Die Proben werden jeweils wie in Abschnitt 4 beschrieben vorbereitet, fluidisiert und mit unterschiedlichen Zeitintervallen am *ESRF in Grenoble* mit ultraschneller Röntgentomographie dreidimensional abgebildet. Anschließend erfolgt die Auswertung mit den exponentiellen Anpassungen in der Stapelverarbeitung für jede einzelne Flüssigkeitsstruktur, wie sie in Abschnitt 5.3.2 vorgestellt wurde.

Um die Abhängigkeit des Flüssigkeitsaustausches von der Kugelgröße zu untersuchen, werden Glaskugeln der Firma *Whitehouse Scientific Ltd in Chester (UK)* in folgenden Größenintervallen der jeweiligen Durchmesser verwendet:

- 250 - 300 μm
- 355 - 425 μm
- 500 - 600 μm
- 600 - 700 μm
- 1000 - 1200 μm

Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Kugelradien ist es notwendig, sowohl die Aufnahmeintervalle der Röntgentomographien als auch die laterale Auflösung geschickt zu wählen, um einerseits eine hohe Auflösung, andererseits aber eine genügend große Statistik zu erhalten. Die vorgestellten Auswertetechniken machen es möglich, einzelne Flüssigkeitsstrukturen zu untersuchen und somit auch für Proben mit vergleichsweise wenigen Kugelkontakten (und damit Flüssigkeitsmorphologien) aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Besonders bei Systemen mit großen Kugeldurchmessern ist die Anzahl der zu analysierenden Flüssigkeitsstrukturen durch die Detektorgröße limitiert.

Im Folgenden werden alle Flüssigkeitsmorphologien im Probenvolumen, wie bereits vorgestellt, durch exponentielle Anpassung der zeitlichen Entwicklung des Volumens der Flüssigkeitsstrukturen analysiert. Man erhält somit für jede Flüssigkeitsstruktur in der Probe eine Austauschzeit $T_0 = |1/R_0|$. Um eine für die Probe charakteristische Austauschzeit zu erhalten, wird $\overline{R_0}$ als arithmetisches Mittel aller in der Probe vorkommenden Anpassungsparameter R_0 gebildet; die Werte nichtkonvergierender Anpassungen wurden, wie zuvor beschrieben, bei der Analyse nicht berücksichtigt. Die Varianz der Messreihe wird als Maß für die Streuung der Messwerte angegeben und durch die jeweiligen Fehlerbalken repräsentiert. In Abbildung 75 ist der mittlere Wert für den Anpassungsparameter R_0 für verschiedene Kugelgrößen gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

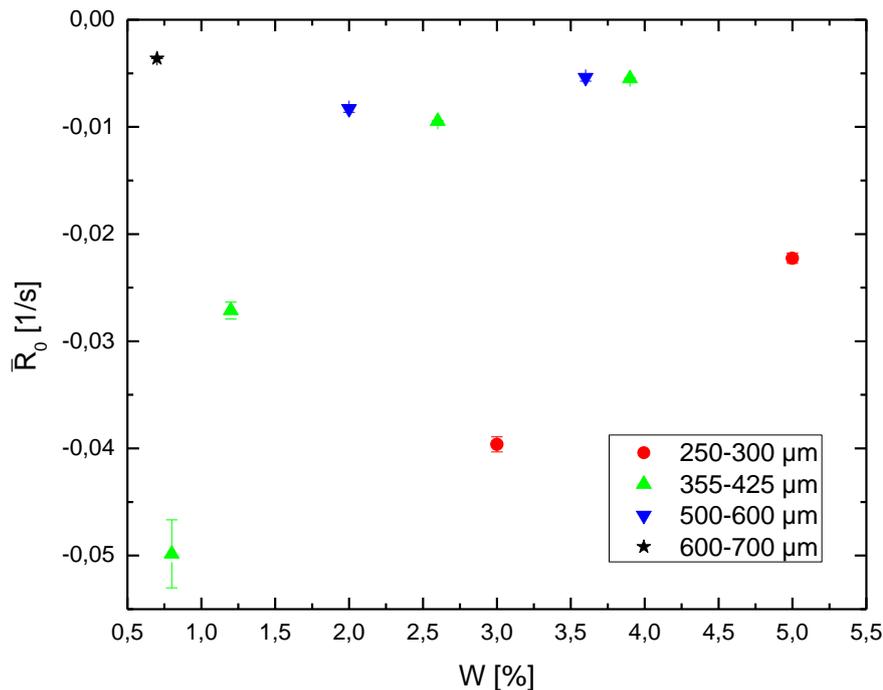


Abbildung 75 Vergleich des Anpassungsparameters \bar{R}_0 für verschiedene Kugelgrößen für feuchte Granulate aus Glaskugeln mit KI- bzw. ZnI_2 -Lösung als benetzender Flüssigkeit.

Abbildung 75 zeigt das Verhalten von \bar{R}_0 für Glaskugeln unterschiedlicher mittlerer Kugelradien. Mit wachsendem Kugelradius wird \bar{R}_0 betragsmäßig kleiner, das heißt der Austausch erfolgt langsamer. Erhöht man den Radius der Kugeln, so wird auch der Abstand zwischen den Flüssigkeitsstrukturen in der Probe und damit die zu bewältigende Transportstrecke größer, es ist daher zu erwarten, dass der Austausch mit wachsender Kugelgröße immer langsamer erfolgt. Zudem wird für größere Kugeln der Laplace-Druck in den Kapillarbrücken als treibende Kraft für den Austausch kleiner (vergleiche Formel (9)). Des Weiteren ist zu erkennen, dass für kleinere Kugeln bei größer werdenden Flüssigkeitsgehalten eine Tendenz zum schnelleren Austausch vorliegt, wie bereits im Rahmen von Abbildung 73 diskutiert.

Um den Einfluss der Viskosität auf den Flüssigkeitstranport im feuchten Granulat zu untersuchen, wird bei gleichen Kugelgrößen ein Modellsystem mit Wasser-Kaliumiodidlösung als benetzende Flüssigkeit mit einem Modellsystem mit Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit verglichen. Bereits in Abschnitt 5.1 wurde im Rahmen der Untersuchungen des Flüssigkeitsgehaltes der Probe festgestellt, dass der Rücklaufprozess in größere Strukturen unmittelbar nach Stoppen der Fluidisierung für ein feuchtes Granulat mit Wasser-Salzlösung als Fluid schneller abläuft als für ein feuchtes Granulat, das mit Ioddodekan angemischt wurde. Eine Übersicht der Anpassungsparameter \bar{R}_0 für verschiedene Experimente mit Glaskugeln mit unterschiedlichen Kugelradien und unterschiedlichen benetzenden Flüssigkeiten ist in Abbildung 76 gezeigt.

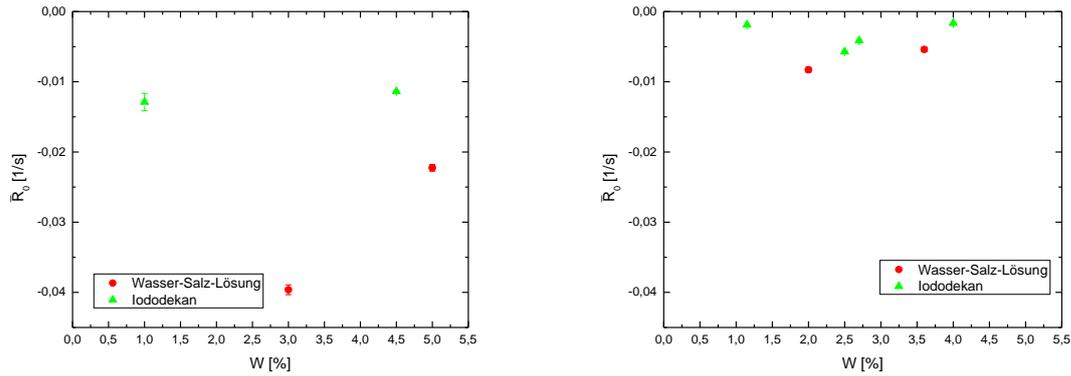


Abbildung 76 Vergleich der Anpassungsparameter R_0 für unterschiedliche Flüssigkeiten für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm (links) und 500 - 600 μm (rechts).

Die Werte von $\overline{R_0}$ sind, wie in Abbildung 76 zu erkennen, für die Messungen, die mit Ioddodekan durchgeführt wurden, stets betragsmäßig kleiner als die jeweils vergleichbaren Werte für Wasser-Salz-Lösungen, zeigen aber sonst gleiches Verhalten: Mit steigendem Kugelradius werden die Werte von $\overline{R_0}$ betragsmäßig kleiner, der Austausch erfolgt also langsamer. Für kleinere Flüssigkeitsgehalte ist dieselbe Tendenz zu betragsmäßig größeren Werten für $\overline{R_0}$ zu erkennen, die bereits im Zusammenhang mit Abbildung 72 diskutiert wurde.

Die experimentell ermittelten Abhängigkeiten werden nun mit den theoretisch in [67] ermittelten Abhängigkeiten verglichen. Mani et al. haben in [67] den in [58] von Scheel et al. vorgestellten Austauschprozess in feuchten Granulaten durch Simulationen beschrieben. Dort wurde gezeigt, dass die Austauschzeit T_0 in einem feuchten Granulat monodisperser Kugeln mit dem Radius R , benetzt mit einer Flüssigkeit der Oberflächenspannung γ und der Viskosität η , beim Transport durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm mit

$$T_0 \sim \frac{\epsilon \eta R}{\gamma}$$

skaliert, wobei der dimensionslose Vorfaktor

$$\epsilon = \left(\frac{R}{h}\right)^3$$

die viskose Dissipation in einem dünnen Film der Dicke h charakterisiert, wie in [109] von de Gennes beschrieben.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

In [31] wurde von Herminghaus der Transport über einen perkulierten Flüssigkeitsfilm vorhergesagt, der sich in der Oberflächenrauigkeit der Kugeln ausbildet. In [67] wurden die Simulationsdaten an experimentelle Daten von Scheel [58] angepasst, deren Austauschzeiten vergleichbar mit den in Abbildung 76 vorgestellten Zeiten sind. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms ergab sich dort zu $h = 74$ nm, auch für die hier vorgestellten Austauschzeiten ist durch Vergleich der Größenordnungen der Austauschzeiten $h < 100$ nm und damit im Bereich der Oberflächenrauigkeit der Kugeln, die in Kapitel 4.2.3 charakterisiert wurde. Damit ist der Transportfilm deutlich dünner als der anfänglich auf der Kugel befindliche Flüssigkeitsfilm unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung. Dieser wurde im Abschnitt 5.1 auf einige Mikrometer abgeschätzt und ist damit rund einen Faktor zehn dicker als der Flüssigkeitsfilm, der sich als Transportfilm in den Oberflächenrauigkeiten der Glaskugeln, nicht aber der deutlich glatteren Basaltkugeln ausbildet.

Zum Vergleich der oben dargestellten Abhängigkeiten der Austauschzeiten mit den Ergebnissen von Mani et al. aus [67] wurden in Abbildung 77 der Quotient $R_{0,Wasser}/R_{0,Ioddodekan}$ sowie $T_0^{1/4}$ über dem mittleren Kugeldurchmesser aufgetragen. Die gezeigten Werte für R_0 sind jeweils die arithmetischen Mittel aller für diesen Kugelradius mit dieser Flüssigkeit ermittelten Werte für R_0 über ein breites Intervall an verschiedenen Flüssigkeitsgehalten.

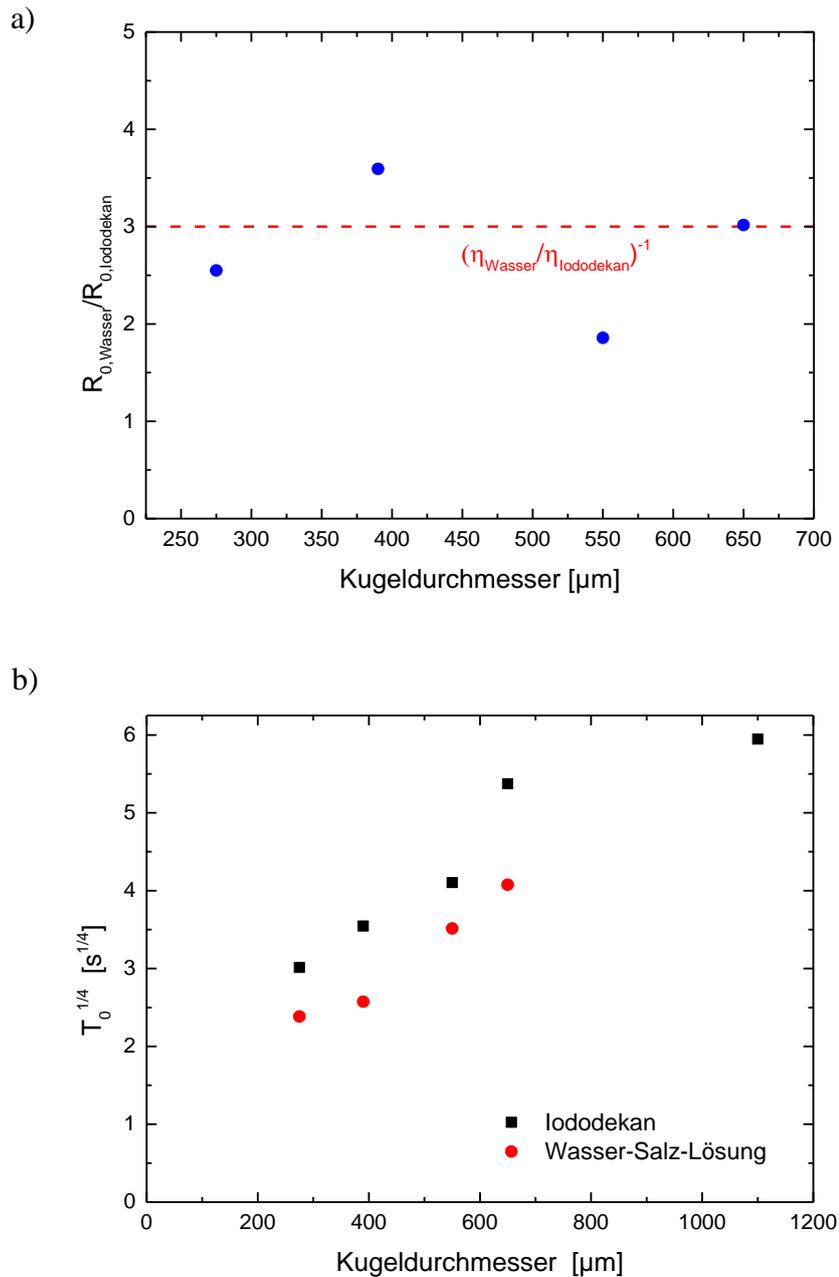


Abbildung 77 Überprüfung der Abhängigkeit der Zeitskalen des Flüssigkeitsaustausches in Abhängigkeit von der Viskosität (a) und des Kugeldurchmessers (b).

Abbildung 77 (a) zeigt den Quotienten $R_{0,Wasser}/R_{0,Ioddodekan}$ für unterschiedliche Kugeldurchmesser, die gestrichelte rote Linie zeigt das Verhältnis $\eta_{Ioddodekan}/\eta_{Wasser} \approx 3$ der Viskositäten von Ioddodekan und Wasser. Der experimentell bestimmte Wert für $R_{0,Wasser}/R_{0,Ioddodekan}$ schwankt um den Wert der Verhältnisse der Viskositäten von Ioddodekan und Wasser, was nach [67] zu erwarten ist, wenn der Koeffizient

$$c = \frac{1}{\gamma h^3}$$

als konstant angesehen wird. Dieser ist in den vorliegenden Experimenten nicht direkt zu bestimmen, weil keine exakte Aussage über die Filmdicke h möglich ist, da diese aufgrund der begrenzten Auflösung experimentell nicht direkt zugänglich ist. Die Filmdicke h ist kleiner als 100 nm, die Auflösungsgrenze der Tomographie liegt je nach experimenteller Anordnung bei 1 bis 15 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$.

Nimmt man dagegen aufgrund der konstanten Oberflächenrauigkeit der Kugeln in allen Experimenten ein konstantes h an, so würde man aufgrund der Verhältnisse der Viskositäten und Oberflächenspannungen $R_{0,Wasser}/R_{0,Ioddodekan} \approx 6$ erwarten, der experimentell ermittelte Wert für $R_{0,Wasser}/R_{0,Ioddodekan}$ ist allerdings stets kleiner als 4.

In Abbildung 77 (b) ist die Austauschzeit $T_0^{1/4}$ über dem Kugeldurchmesser aufgetragen. Die Datenpunkte zeigen in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen sowohl für die Experimente mit Ioddodekan (schwarze Datenpunkte) als auch für die Experimente mit Wasser-Salz-Lösung (rote Datenpunkte) einen linearen Anstieg. Damit ist $T_0 \sim R^4$, wie in [67] im theoretischen Modell gezeigt. Der Punkt für Ioddodekan-Experimente mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm weicht gegenüber der erwarteten Abhängigkeit $T_0 \sim R^4$ deutlich nach unten ab. Dies passt jedoch in die Erwartung, da für diese experimentellen Parameter die Größe der Flüssigkeitsmorphologien in den Bereich der Kapillarlänge von 2,7 mm für Wasser (vergleiche Formel (5)) gelangt und das zugrunde liegende theoretische Modell von Mani et al. aus [67] nicht mehr vorbehaltlos anwendbar ist.

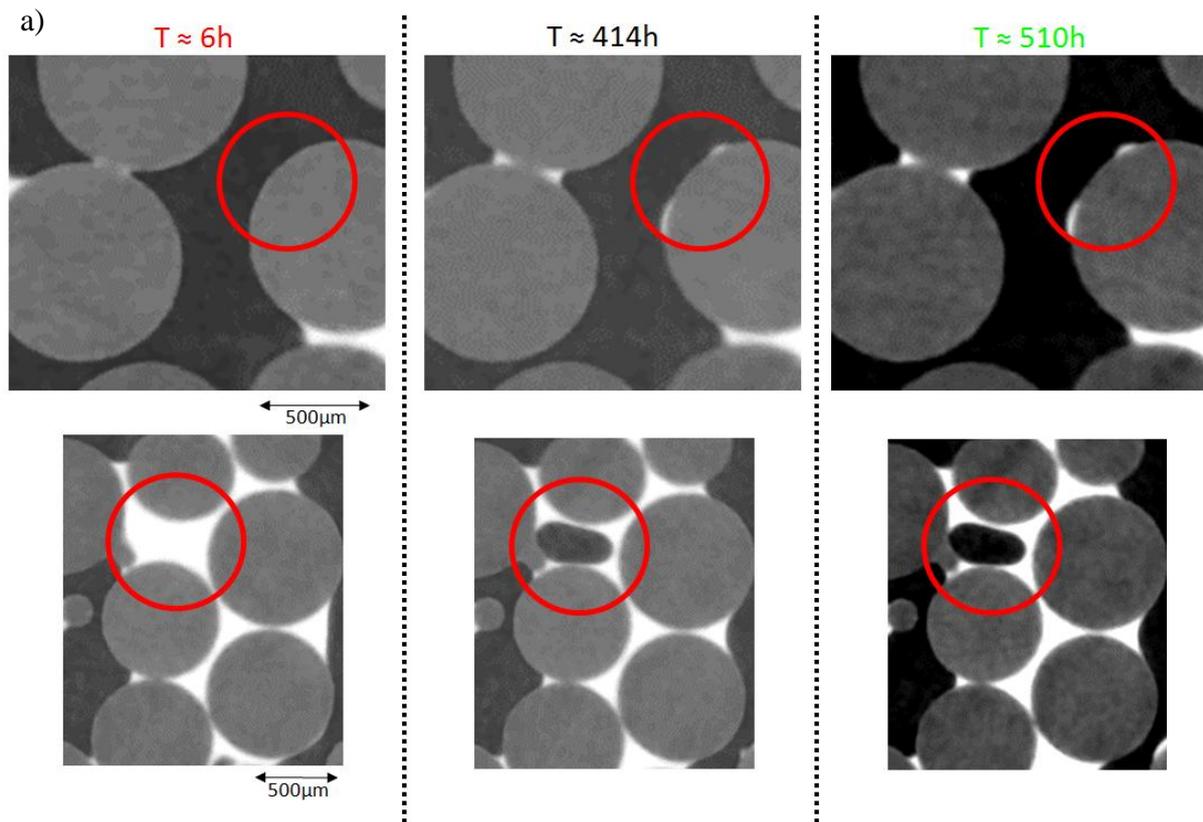
Der Austausch der Flüssigkeit in einem feuchten Granulat erfolgt in mehreren Prozessen und auf mehreren unterschiedlichen Zeitskalen. Dem schnellen Rücklaufprozess der Flüssigkeit, der in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, schließt sich ein ungefähr um einen Faktor 10 langsamerer Flüssigkeitsaustauschprozess an, der in den Abschnitten 5.2 und 5.3 analysiert wurde. Es konnten Abhängigkeiten des Flüssigkeitsaustauschs in feuchten Granulaten von einzelnen Parametern untersucht werden, die in Übereinstimmung mit den bestehenden theoretischen Modellen sind: Der Austausch erfolgt mit wachsenden Viskositäten langsamer, es gilt in Übereinstimmung mit der Theorie $T_0 \sim \eta$. Ebenso wirkt sich eine Vergrößerung der Kugeldurchmesser und damit der zurückzulegenden Transportstrecken auf die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsaustausches aus. Für feuchte Granulate aus kleineren Kugeln erfolgt der Austauschprozess schneller, es gilt $T_0 \sim R^4$. Für kleinere Flüssigkeitsgehalte ist eine Tendenz zum schnellerem Austausch zu erkennen. Neben den zuvor untersuchten Austauschprozessen auf kurzen Zeitskalen werden im Folgenden Veränderungen der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien auf längeren Zeitskalen von einigen Tagen untersucht.

5.3.3 Transportprozesse auf längeren Zeitskalen

Um das Verhalten von Flüssigkeitsmorphologien in Granulaten auf einer langen Zeitskala zu untersuchen, wurden Experimente mit OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem sehr hohen Kontaktwinkel durchgeführt. Die Entwicklung der Flüssigkeitsmorphologien im feuchten Granulat wurde in einem Langzeitexperiment untersucht. Zur Erhöhung des Kontaktwinkels der Kugeln wurden die Oberflächen der Glaskugeln mit Octadecyltrichlorsilan (kurz OTS) der Firma *ABCR* hydrophobisiert. Das OTS bildet eine selbstanordnende Molekül-Einzellage aus, die kovalent gebunden ist, wie durch Sagiv et al. in [110] beschrieben. Der Kontaktwinkel der OTS-beschichteten Kugeln wurde aus den Tomographiedaten zu $\theta > 60^\circ$ bestimmt.

Um den aufgetragenen Monolayer auf den beschichteten Glaskugeln nicht zu zerstören, wurden die Kugeln vorsichtig in das Probengefäß gefüllt und die Flüssigkeit hinzugegeben. Durch leichtes Schütteln wurden Granulat und Flüssigkeit durchmischt und danach circa drei Stunden in Ruhe gelassen. Die Proben wurden anschließend im *ProCon CT-Alpha* untersucht. Bei den verwendeten Röntgen- und Belichtungsparametern dauerte eine vollständige Tomographie circa 3 Stunden. Die Probe wurde, ohne die Stellmotoren im *CT-Alpha* zu verfahren, in Ruhe belassen, ehe nach 414 bzw. 510 Stunden (17,25 bzw. 21,25 Tage) jeweils eine weitere Tomographie gestartet wurde. Somit war gewährleistet, dass auf allen Tomographien die Koordinaten von Kugeln und Flüssigkeitsmorphologien unverändert blieben und somit die zeitliche Entwicklung einzelner Strukturen abgebildet und untersucht werden konnte. Schnitte durch die *xy*-Ebene dieser Tomographien sind in Abbildung 78 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung



b)

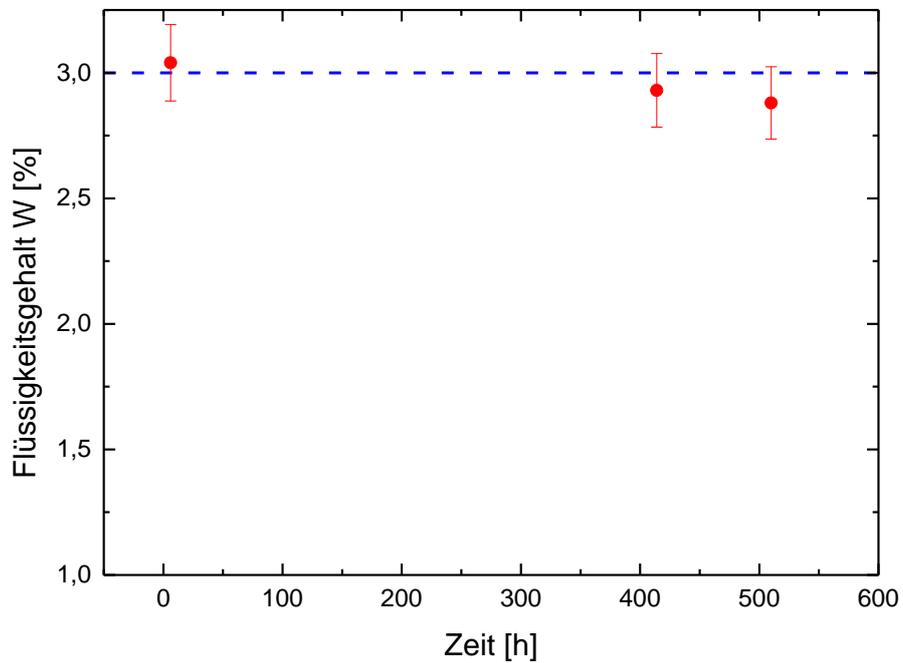


Abbildung 78 (a) Schnitte durch die xy-Ebene einer Tomographie eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μ m mit Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten. (b) Flüssigkeitsgehalt eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μ m mit Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten.

In Abbildung 78 (a) ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum Anfangszustand (linke Spalte) zu den späteren Zeitpunkten des Experiments nach 414 h bzw. 510 h Veränderungen in den Flüssigkeitsmorphologien auftreten. Einerseits kommt es, wie in der oberen Zeile gezeigt, zu einem Anwachsen der kleineren Kapillarbrücken, andererseits entstehen auf den Oberflächen der Kugeln kleine Tropfen (roter Kreis, obere Zeile). Während die kleineren Flüssigkeitsmorphologien im Verlauf des Experiments anwachsen und neue Morphologien entstehen, schrumpfen viele der großen Morphologien und brechen sogar auf (roter Kreis, untere Zeile). Insgesamt bleibt der Flüssigkeitsgehalt über den gesamten Aufnahmezeitraum von über 500 h konstant, wie in Abbildung 78 (b) gezeigt; ein eventueller schneller Rücklaufprozess zu Beginn des Experimentes konnte aber mangels Zeitauflösung in dieser Versuchsanordnung nicht aufgelöst werden. Der Flüssigkeitsgehalt in der Probe bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit bei $W \approx 0,03$ konstant, die Verteilung der Flüssigkeit ändert sich hingegen, wie in Abbildung 79 in der Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsmorphologien verdeutlicht wird.

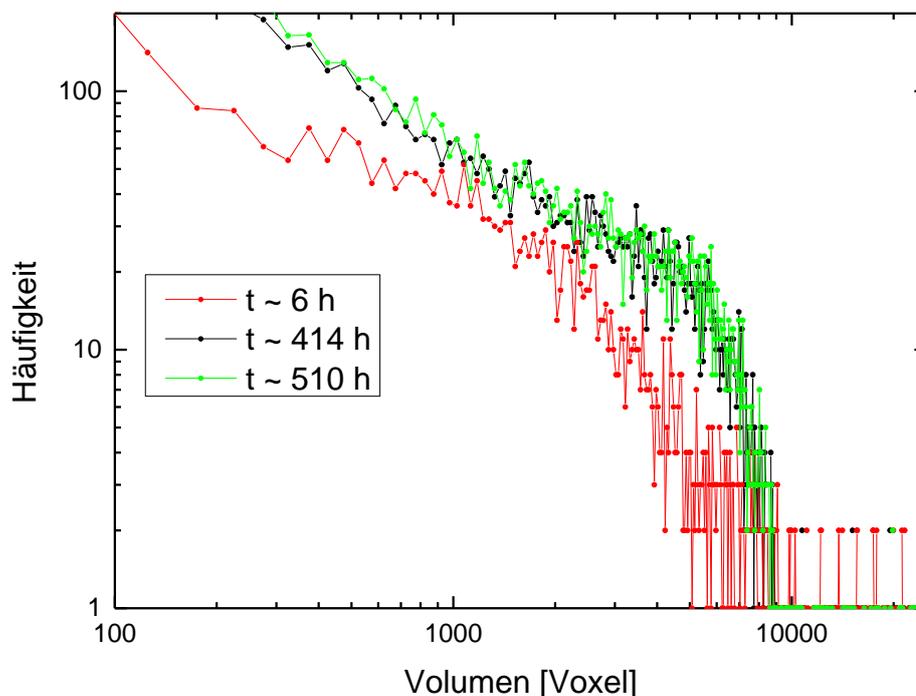


Abbildung 79 Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsvolumina eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μm mit Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten.

Abbildung 79 zeigt die Entwicklung der Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus OTS-beschichteten Glaskugeln. Es ist zu erkennen, dass sich gegenüber der Anfangsverteilung (roter Graph) zu späteren Zeitpunkten Veränderungen ergeben (schwarzer und grüner Graph). Die Schulter des Graphen wird mit fortschreitender Zeit immer ausgeprägter, allerdings entsteht im Gegensatz zu den benetzenden Systemen, die

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

in Abschnitt 5.2 vorgestellt wurden, kein deutliches ausgeprägtes Maximum bei einem ausgezeichneten Volumen; des Weiteren läuft der Prozess auf einer viel größeren Zeitskala ab, was die Frage nach dem Austauschprozess aufkommen lässt.

Während bei den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimenten aufgrund einer Flüssigkeitsumverteilung über einen dünnen Transportfilm an den Kugeloberflächen ein deutlich ausgeprägtes Maximum in der Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien nach 500 bis 5000 Sekunden (0,13 bis 1,38 Stunden) erreicht war, findet ein solch schneller Transport hier nicht statt. Vielmehr kommt es nach 414 Stunden noch zu einem Austausch zwischen unterschiedlichen Flüssigkeitsmorphologien.

Aufgrund des großen Kontaktwinkels kommt es bei den OTS-beschichteten Glaskugeln nicht zum Flüssigkeitstransport über einen perkolierten Transportfilm. Der Austausch der Flüssigkeit erfolgt demnach über die Gasphase und ist um einen Faktor 50 bis 1000 langsamer als der in Abschnitt 5.2 vorgestellte Austauschprozess für benetzende Systeme.

In [67] wurde von Mani et al. die dimensionslose charakteristische Zahl J eingeführt, die das Verhältnis der Zeitskalen zwischen dem viskosen Transport über die Flüssigkeitsphase und dem über die Gasphase beschreibt. Es ist

$$J = \frac{D\eta n_v^{*2} R}{p_D n_l^{*2} h^3} \quad (16)$$

wobei n_v^* die molare Dichte der Gasphase, n_l^* die molare Dichte der Flüssigkeitsphase, p_D der Dampfdruck der Gasphase und D die Diffusionskonstante der Moleküle in der Gasphase ist. R ist hierbei der Kugelradius, η die Viskosität der Flüssigkeit und h die Dicke des Transportfilms.

Für ein wasserbenetztes System mit Kugeln mit einem Radius von 280 μm wurde in [67] $J = 3,23 \cdot 10^{-3}$ gefunden und somit der viskose Transport deutlich schneller erwartet als der durch die Gasphase. Im vorliegenden Experiment wäre eine Gleichgewichtsverteilung, wie sie in den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimenten mit benetzenden Glaskugeln nach rund 1200 Sekunden auftritt, somit erst nach über einem Monat zu erwarten, sofern der Transport ausschließlich über die Gasphase erfolgt. Der Transport über die flüssige Phase wird durch Hydrophobisierung der Kugeloberflächen mit OTS-Beschichtung gehemmt. Es kommt in diesem System zu einem Austausch über die Gasphase, der deutlich langsamer abläuft als der über die Flüssigkeitsphase.

Nachdem die Zeitskalen des Flüssigkeitsrücklaufes und des Flüssigkeitsumverteilungsprozesses charakterisiert wurden, wird im Folgenden untersucht,

wie groß die Reichweite des Austauschprozesses ist und wie das Verhalten einer Flüssigkeitsstruktur das Verhalten der direkten Nachbarn beeinflussen kann.

5.4 Reichweite des Austauschprozesses

Nach den Abhängigkeiten der Zeitskalen, auf denen der Flüssigkeitsaustausch abläuft, von Parametern wie der Kugelgröße und den Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten, wird im Folgenden untersucht, wie der Austausch zwischen benachbarten Flüssigkeitsstrukturen geometrisch abläuft, wie diese sich gegenseitig beeinflussen und über welche Entfernungen innerhalb der Probe ein solcher Flüssigkeitsaustausch zu beobachten ist. Hierzu wird analysiert, wie sich benachbarte Flüssigkeitsstrukturen beim Flüssigkeitsaustausch verhalten und ob eine Beziehung der Austauschprozesse zwischen einzelnen Strukturen abhängig von ihrem Nachbarschaftsverhältnis beobachtet werden kann.

Zunächst wird überprüft, ob im gesamten Probenvolumen Flüssigkeit ausgetauscht wird, oder ob ein gerichteter Prozess von einem Bereich der Probe in einen anderen vorliegt. Dazu wird in Abbildung 80 jedem Cluster sein aufgenommenes bzw. abgegebenes Volumen zugeordnet, das aus den Anpassungen, die in Kapitel 5.2 beschrieben wurden, bestimmt wurde. Das Ergebnis wird dreidimensional in der Kugelmatrix dargestellt.

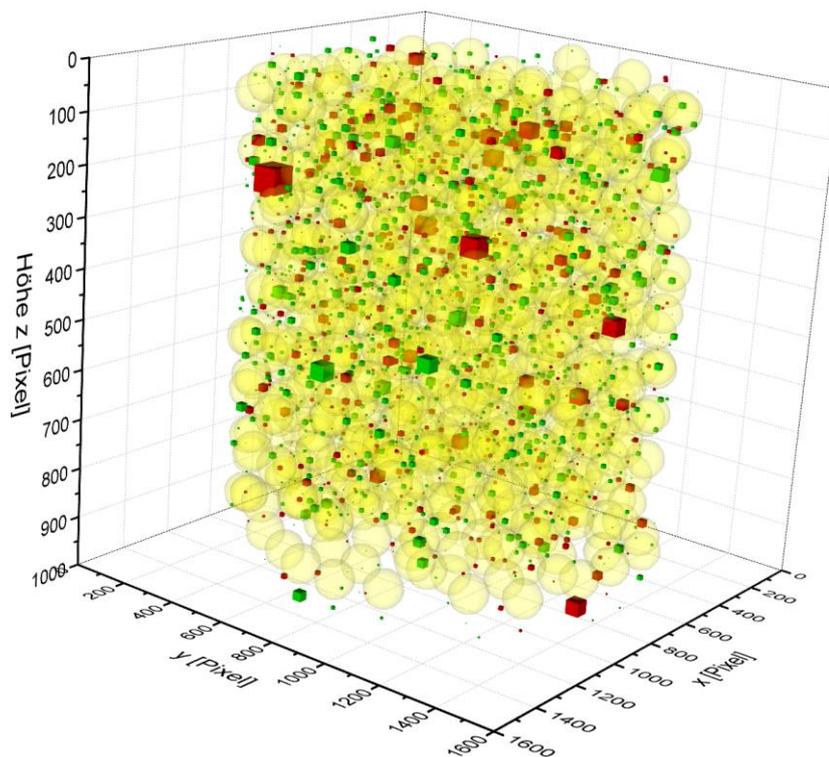


Abbildung 80 Abgegebenes (rote Würfel) und aufgenommenes Volumen (grüne Würfel) aller Cluster in der Probe überlagert mit der Kugelmatrix (gelb) in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und Iodododekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$. Das Volumen der Würfel ist proportional zum ausgetauschten Volumen [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In der in Abbildung 80 gewählten Darstellung ist für jede Flüssigkeitsmorphologie im System das ausgetauschte Volumen proportional zum Volumen des dargestellten Würfels am jeweiligen Ort der Flüssigkeitsstruktur. In grün dargestellte Würfel nehmen Volumen auf, während in rot dargestellte Würfel Volumen abgeben. Die Kugeln selbst sind halbtransparent in gelber Farbe dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im gesamten Probenvolumen wachsende und schrumpfende Strukturen zu finden sind und auch das ausgetauschte Volumen keine Ortsabhängigkeit aufweist. Der Austausch ist also global gesehen weder örtlich begrenzt und auf bestimmte Bereiche der Probe beschränkt, noch von einem Bereich der Probe in einen anderen gerichtet.

Zur Überprüfung einer möglichen Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens einer Flüssigkeitsstruktur von deren Position innerhalb der Probe wird in Abbildung 81 das ausgetauschte Volumen über die Höhenposition (Koordinate auf der z-Achse) der Struktur (links) und dem Abstand zur Symmetrieachse des zylinderförmigen Probencontainers (rechts) aufgetragen.

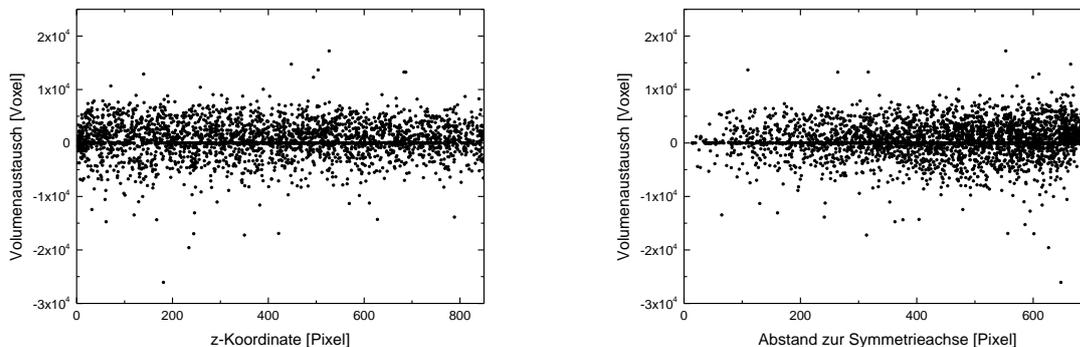


Abbildung 81 Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens einzelner Flüssigkeitsstrukturen von der Position in der Probe in der Höhe (links) und dem Abstand zur Symmetrieachse (rechts) in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und Iodododekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Abbildung 81 (links) zeigt keine Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens von der Höhenposition. Aufgrund der Geometrie des Probencontainers sind, wie in Abbildung 81 (rechts) zu erkennen, mehr Kugeln und damit auch mehr Strukturen mit einem großen Radialabstand zur Symmetrieachse zu finden, eine systematische Abhängigkeit der radialen Position zum ausgetauschten Volumen ist aber nicht zu erkennen. Der Austausch erfolgt in der gesamten Probe, in allen Bereichen der Probe sind sowohl wachsende als auch schrumpfende Brücken zu erkennen, die zudem unterschiedliche Flüssigkeitsvolumina aufnehmen bzw. abgeben. Es ist keine Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens von der Position einer Flüssigkeitsstruktur im Volumen zu beobachten. In [67] wurde der Einfluss der Gravitation von Mani et al. für ähnliche Probengeometrien untersucht und abgeschätzt. Die Gravitation spielt demnach nur dann eine Rolle, wenn der hydrostatische Druck größer wird als $\frac{\gamma}{R}$, wobei γ die Oberflächenspannung und R der mittlere Kugelradius ist. Dies ist nur dann der Fall, wenn das System die kritische Länge

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

$$L_{krit} = \frac{\gamma}{\Delta\rho g R}$$

(17)

überschreitet, wobei $\Delta\rho = \rho_F - \rho_G$ in Formel (17) die Differenz der Dichten der Flüssigkeit ρ_F und der Gasphase ρ_G darstellt. In Systemen mit Luft und wässriger Salzlösung ist mit den jeweiligen Systemparametern $L_{krit} \approx 1\text{cm}$ und damit ist L_{krit} größer als das analysierte Blickfeld von ungefähr 4 - 6 mm. Aufgrund dieser Dimensionsabschätzung sind daher keine Einflüsse der Gravitation auf den Austauschprozess zu erwarten.

Auch wenn keine globale Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens vom Ort der Flüssigkeitsmorphologie in der Probe zu erkennen ist, wird im Folgenden untersucht, wie die jeweils benachbarten Flüssigkeitsstrukturen das Austauschverhalten einer Flüssigkeitsstruktur beeinflussen, welchen Einfluss also die lokalen Nachbarschaftsverhältnisse auf den Austauschprozess haben. Beobachtet man benachbarte Kapillarbrücken, so ist zu erkennen, dass jeweils eine Brücke Flüssigkeit abgibt, während die andere Flüssigkeit aufnimmt. Abbildung 82 zeigt das oben beschriebene Austauschverhalten.

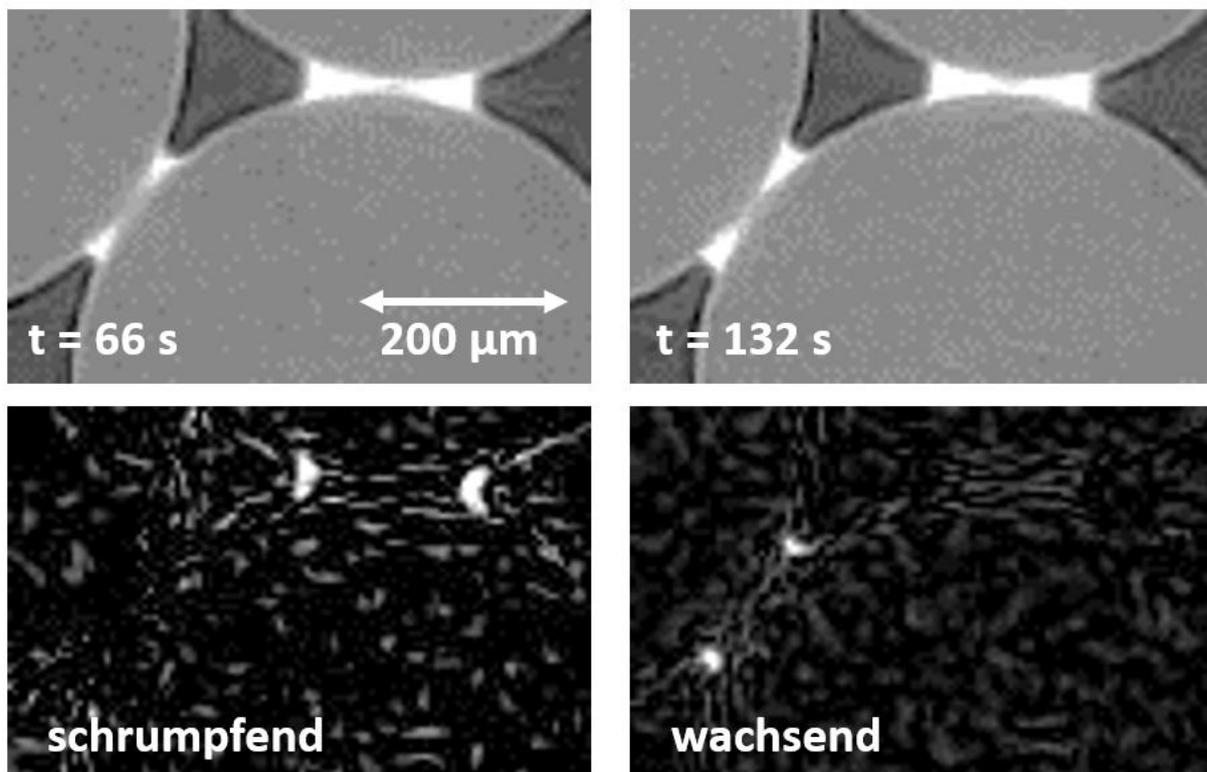


Abbildung 82 Schnitte durch die xy-Ebene einer Röntgentomographie für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit. Gezeigt sind zwei benachbarte Brücken zu verschiedenen Zeitpunkten (oben) und Differenzbilder zur Analyse ihrer Entwicklung (unten).

In Abbildung 82 ist zu erkennen, dass die linke untere Kapillarbrücke Flüssigkeit aufnimmt, die rechte obere dagegen Flüssigkeit abgibt. Dies wird durch die darunter gezeigten Differenzbilder verdeutlicht: Links stellen helle Bereiche das Schrumpfen der einen Brücke dar, rechts das Wachsen der anderen (vergleiche hierzu auch Abbildung 38 für eine vergleichbare Geometrie). Um solche Korrelationen quantifizieren zu können, wurde ein spezieller Analysemechanismus entwickelt. Hierzu werden die zeitlichen Entwicklungen der Volumina der Flüssigkeitsstrukturen mit einem *MATLAB*-Skript zunächst mit der Funktion

$$V(t) = ae^{bt} + ce^{dt}$$

angepasst. Die Anpassung erfolgt für Zeiten, zu denen der Rücklaufprozess, der in Abschnitt 5.1 beschrieben ist, bereits beendet ist und der Volumenaustausch zwischen Strukturen von Statten geht. Diese Anpassung ermöglicht durch die vier freien Parameter a , b , c und d eine besonders glatte Anpassung der Kurve an die Messdaten, vor allem ist es aber möglich, auch die zeitliche Ableitung von $V(t)$ gut zu modellieren, da diese im weiteren Verlauf der Analyse von großer Bedeutung ist. Für alle Zeitpunkte wird die Änderungsrate des Volumens $V(t)$ als Ableitung $\dot{V}(t)$ aus den Anpassungsparametern berechnet.

Zur Beurteilung der Güte der Anpassung, wird mit dem *Goodness of fit* Attribut (*gof*) in *MATLAB* der Root-mean-square-error (im Folgenden kurz RMSE) der Anpassung für alle Datensätze überprüft und, wie in Abbildung 83 gezeigt, in einem Histogramm aufgetragen. Je kleiner der Wert des RMSE umso besser beschreibt die Anpassungskurve die Messwerte.

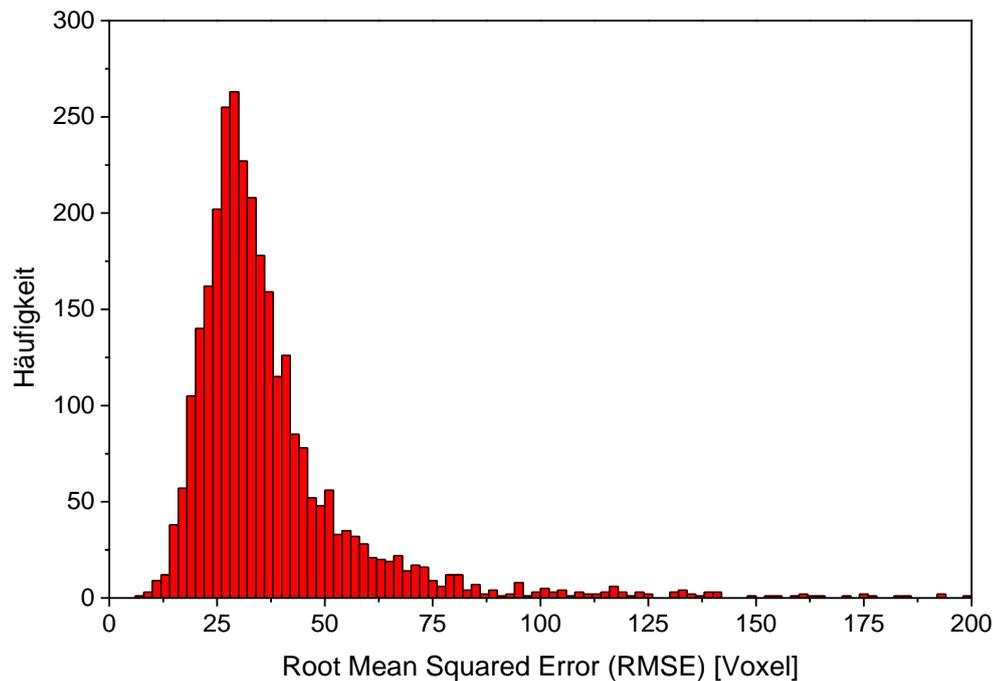


Abbildung 83 Verteilung des Root Mean Square Error (RMSE) für die Anpassung der Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina einzelner Flüssigkeitsstrukturen über die Zeit in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und 1,5 g/ml KI-Lösung als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 83 ist deutlich zu erkennen, dass es nur wenige Anpassungskurven gibt, deren RMSE größer als 100 Voxel ($\cong 4,25 \% V_{mean}$) ist. Das Gleichgewichtsvolumen der Flüssigkeitsbrücken liegt zum Vergleich bei $V_{mean} = 2350$ Voxel. Das Maximum liegt im gezeigten Datensatz mit insgesamt über 3000 Anpassungskurven bei 30 Voxel ($\cong 1,3 \% V_{mean}$). Die Anpassungskurven beschreiben die zeitlichen Verläufe der Flüssigkeitsentwicklungen im Volumen also größtenteils sehr gut, nur 328 von insgesamt 3235 Anpassungskurven weisen einen RMSE größer als 100 Voxel auf. Damit haben rund 90 % der Anpassungskurven einen RMSE, der kleiner als 100 Voxel ist.

Zusammen mit den Ortskoordinaten (x,y,z) der Flüssigkeitsstrukturen, die zu Beginn des Experiments bestimmt werden, kann somit die Korrelationsfunktion

$$X_{i,j}(t) = \langle (\dot{V}_i(t) - \langle \dot{V}_i(t) \rangle) \cdot (\dot{V}_j(t) - \langle \dot{V}_j(t) \rangle) \rangle \quad (18)$$

berechnet werden, die ein Maß dafür darstellt, wie weit die Austauschgeschwindigkeiten einer Flüssigkeitsstruktur von der mittleren Austauschgeschwindigkeit in der Probe abweichen und

wie sich die Austauschgeschwindigkeiten benachbarter Strukturen verhalten. Hierbei wurden zuvor die euklidischen Abstände aller Flüssigkeitsstrukturen im Probenvolumen zu einer Referenzstruktur mit den Ortskoordinaten $(x_{ref}, y_{ref}, z_{ref})$ als

$$d = \sqrt{(x_{ref} - x)^2 + (y_{ref} - y)^2 + (z_{ref} - z)^2}$$

berechnet und diese nach aufsteigendem euklidischem Abstand d sortiert. Der Cluster j in der Korrelationsfunktion $X_{i,j}$ ist der j -te Cluster in dieser Sortierung, der Cluster i entsprechend der i -te. Ist $X_{i,j} < 0$ so sind die Cluster j und i antikorreliert und zeigen gegensätzliches Verhalten was die Zu- oder Abnahme des Volumens angeht. Ist $X_{i,j} > 0$ sind sie korreliert und zeigen gleiches Verhalten die Zu- oder Abnahme des Volumens betreffend.

Um jeweils die Nachbarn eines Referenzclusters untersuchen zu können, wird im Folgenden gemäß Formel (18) die Korrelationsfunktion in der Form $X_{i=0,j}$ untersucht, also für jeden Referenzcluster ein Mal die Korrelation zu allen Nachbarn berechnet, die, wie zuvor beschrieben, nach ihrem euklidischen Abstand sortiert sind. Zunächst wird überprüft, in welchen Abständen die Nachbarn einer Flüssigkeitsstruktur auftreten. Die Häufigkeitsverteilung der Abstände der Flüssigkeitsstrukturen ist in Abbildung 84 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

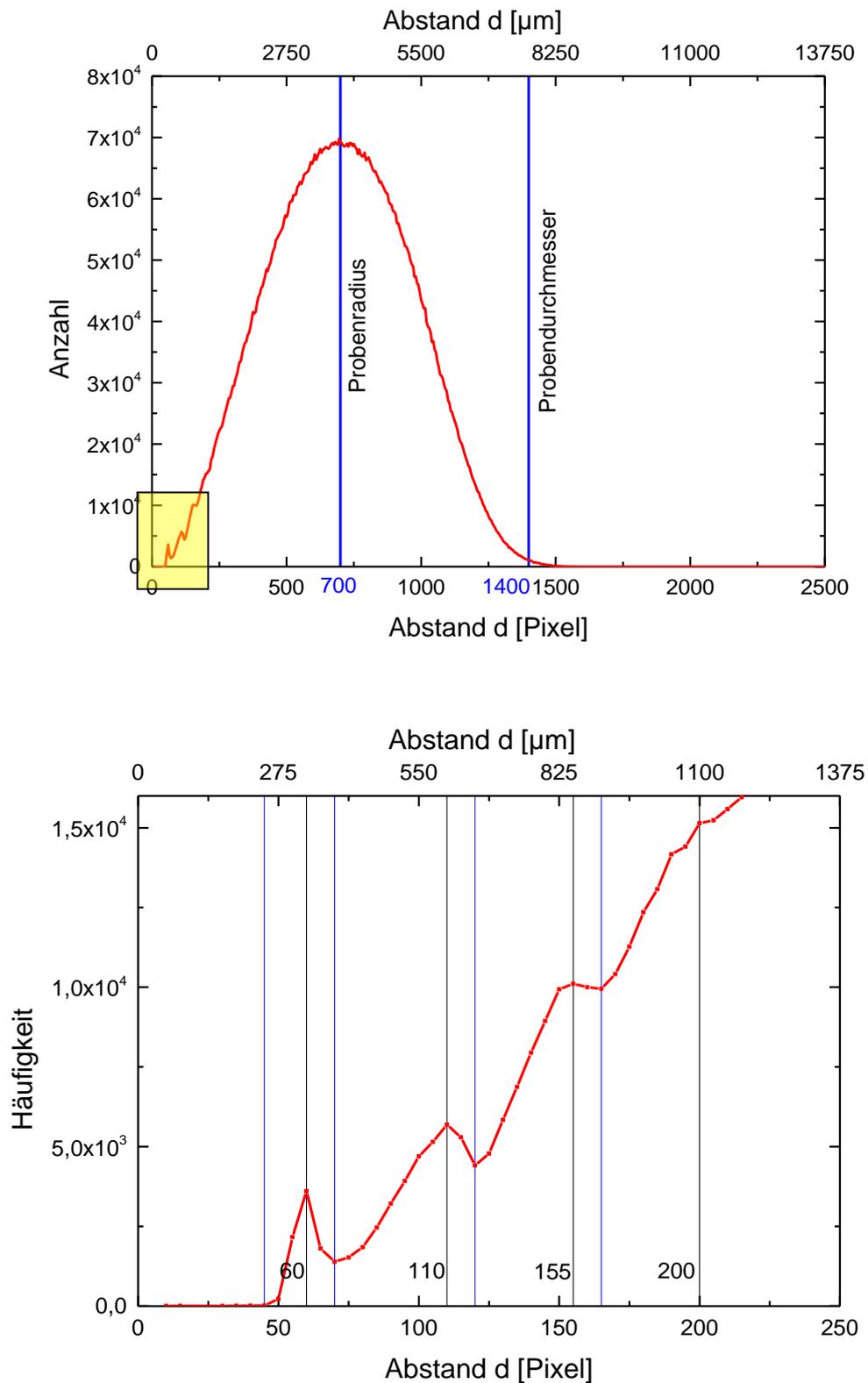
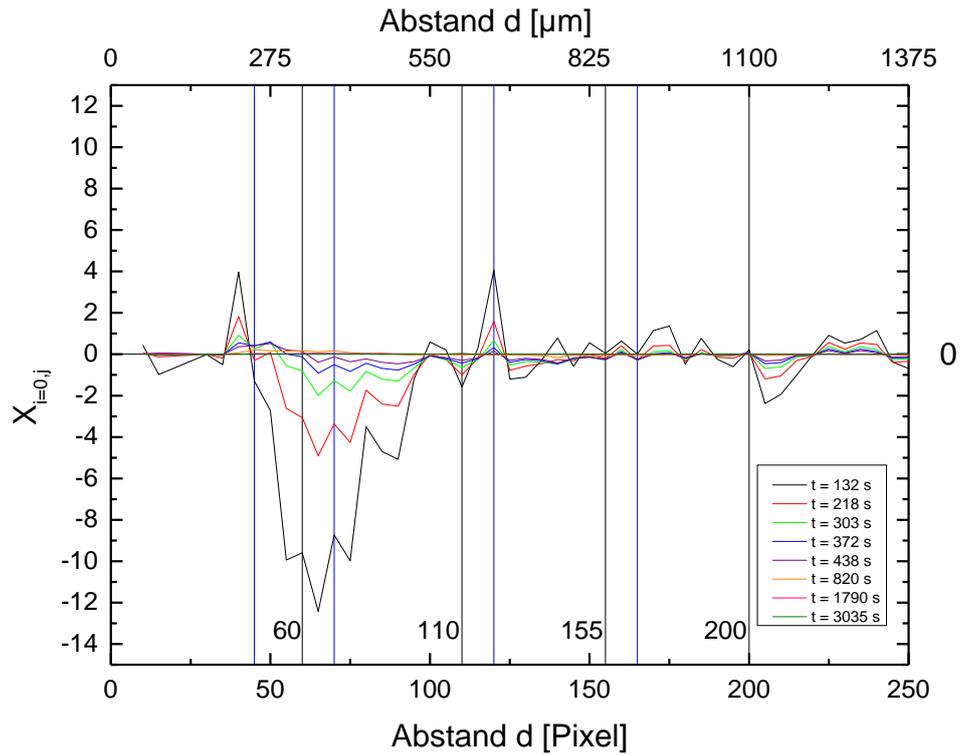


Abbildung 84 Oben: Abstände der Flüssigkeitsstrukturen in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. Unten: Gelber Bereich der oberen Abbildung vergrößert dargestellt.

In Abbildung 84 wird deutlich, dass die Häufigkeit der detektierten Flüssigkeitsstrukturen für kleine Abstände bis $d \approx 250$ Pixel zunächst näherungsweise mit d^2 anwächst. Man erkennt deutliche lokale Maxima bei $d = 60$ Pixel, $d = 110$ Pixel und $d = 155$ Pixel. Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit, Nachbarn in diesen Abständen zu finden, was Rückschlüsse auf die Nahordnung der Flüssigkeitsstrukturen hinsichtlich der in 5.2 untersuchten räumlichen Anordnung der Flüssigkeitsstrukturen und der Kugeln in der Kugelpackung zulässt. Wie in [60] von Scheel et al. beschrieben, ist der bevorzugte Winkel zwischen zwei benachbarten Kapillarbrücken $\beta \approx 60^\circ$. Für diesen Winkel ist bei Kugeln des Radius R_{Kugel} ein euklidischer Schwerpunktabstand der Flüssigkeitsstrukturen von $d_{60^\circ} = R_{Kugel}$ zu erwarten. Bei einer Pixelauflösung von $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ für den vorliegenden Datensatz und einem mittleren Kugeldurchmesser von $R_{Kugel,mittel} \approx 275 \mu\text{m}$ ist $d_{60^\circ} \approx 50$ Pixel, was ungefähr der Position des ersten lokalen Maximums entspricht. Die sich daran anschließenden Maxima sind entsprechend der jeweils nächsten Generation von Nachbarn in der Probe zuzuordnen. Diese Zuordnung ist für Abstände $d < 250$ Pixel gut vorzunehmen. Aufgrund der begrenzten Ausdehnung des Probencontainers mit Radius R_C wird die Verteilung für $(250 \text{ Pixel}) < d < R_C$ immer flacher, ehe sie bei $d = R_C$ ein absolutes Maximum erreicht und für $d > R_C$ schließlich abfällt. Für Abstände $d > 2R_C$ werden erwartungsgemäß keine Strukturen detektiert. Im Folgenden wird die Struktur der Häufigkeitsverteilung aus Abbildung 84 für Abstände mit $d < 250$ Pixel (gelber Kasten in Abbildung 84) untersucht, da in diesem Bereich eine direkte Zuordnung der Maxima zu lokalen Packungsgeometrien möglich ist. In Abbildung 85 wird untersucht, wie die Werte von $X_{i=0,j}$ aus Formel (18) vom euklidischen Abstand d zu einem Referenzcluster $i = 0$ abhängen.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

a)



b)

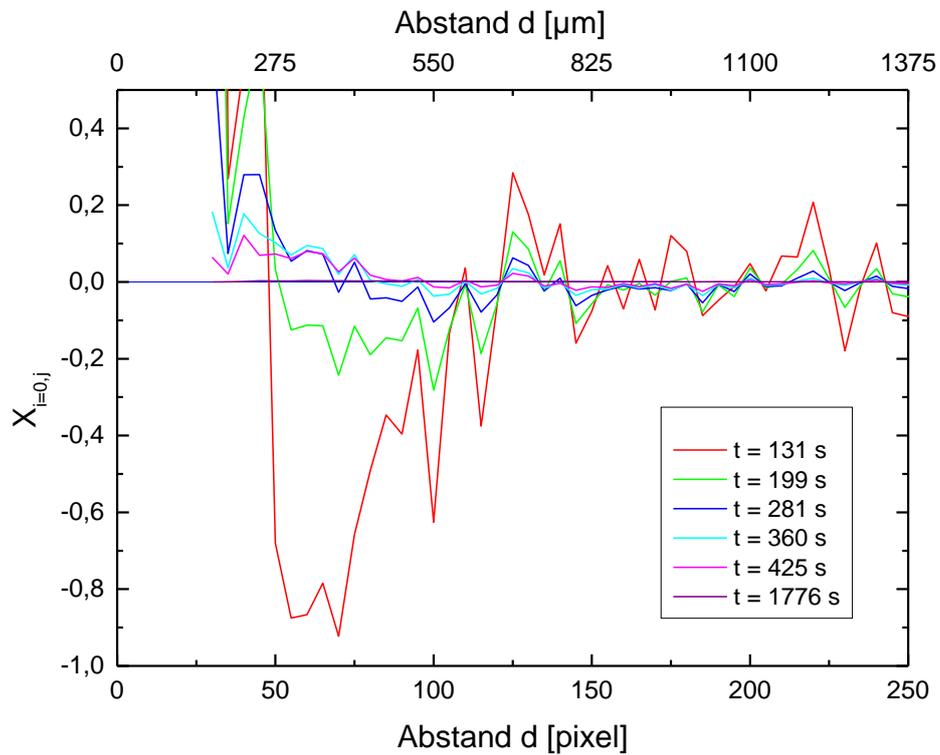


Abbildung 85 Oben: Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $X_{i=0,j}$ vom Abstand zum Referenzcluster für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ (a) und $W = 0,01$ (b) und KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit [Laterale Auflösung: 5,5 μm /Pixel].

In Abbildung 85 (a) sind die lokalen Maxima der Abstände der Flüssigkeitsstrukturen aus Abbildung 84 in schwarz eingezeichnet, die lokalen Minima in blau. Die Klassengröße für die Auftragung beträgt 5 Pixel. Die Verteilung zeigt ein ausgeprägtes Extremum in der Antikorrelation bei $d = 65$ Pixel, die Nulldurchgänge links und rechts dieses Maximums liegen bei $d = 45$ Pixel und $d = 110$ Pixel. Der Funktionswert von $X_{i=0,j}$ im Maximum nimmt mit der Zeit ab, bis das Maximum und damit die Antikorrelation bei $t = 438$ s (lila Graph in Abbildung 85 (a)) nicht mehr aus dem Rauschen zu erkennen ist. Für größere Abstände finden sich zu keinem Zeitpunkt signifikante Korrelationen oder Antikorrelationen, die über mehr als zwei Unterteilungsintervalle des Histogramms (hier 5 Pixel) bestehen. Die Probe mit leicht reduziertem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,01$, die in Abbildung 85 (b) gezeigt ist, zeigt im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die Probe mit $W = 0,018$, die in Abbildung 85 (a) dargestellt ist. Es existiert ein deutlich ausgeprägtes Antikorrelationsmaximum, das sich von $d = 45$ Pixel bis $d = 110$ Pixel erstreckt. Für größere Abstände ist keine Korrelation zu erkennen. Mit zunehmender Zeit verschwindet die Korrelation, der Austauschprozess kommt zur Ruhe. Für Abstände nahe des ersten Maximums der Abstandshäufigkeit (blaue Linie bei $d = 60$ Voxel) nimmt $X_{i=0,j}$ negative Werte an, die Brücken sind also antikorreliert. Dies entspricht ungefähr $d_{60^\circ} \approx 50$ Pixel und damit dem jeweils nächsten Brückennachbarn.

Wächst eine Kapillarbrücke an, so verliert ihr nächster Nachbar Volumen; schrumpft sie, gewinnt ihr nächster Nachbar Volumen. Für größere Abstände d im Probenvolumen konnte keine Korrelation oder Antikorrelation festgestellt werden, der Transport über große Strecken ist also weitestgehend unkorreliert, während der Transport über kurze Distanzen korreliert ist. Der Abstand der Schwerpunkte der beiden Brücken aus Abbildung 82 beträgt $d \approx 55$ Pixel, die Beziehung der beiden Nachbarbrücken ist demnach im deutlichen Antikorrelationsmaximum in Abbildung 85 zu finden, was zu den Beobachtungen passt, dass eine Brücke Volumen abgibt, die andere Volumen aufnimmt.

Zusätzlich wurde bei denselben Kugeln Ioddodekan als benetzendes Fluid eingesetzt und auch für diese Konfigurationen wurden zwei unterschiedliche Flüssigkeitsgehalte mit den vorgestellten Methoden untersucht; die Ergebnisse sind in Abbildung 86 gezeigt.

5. Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung

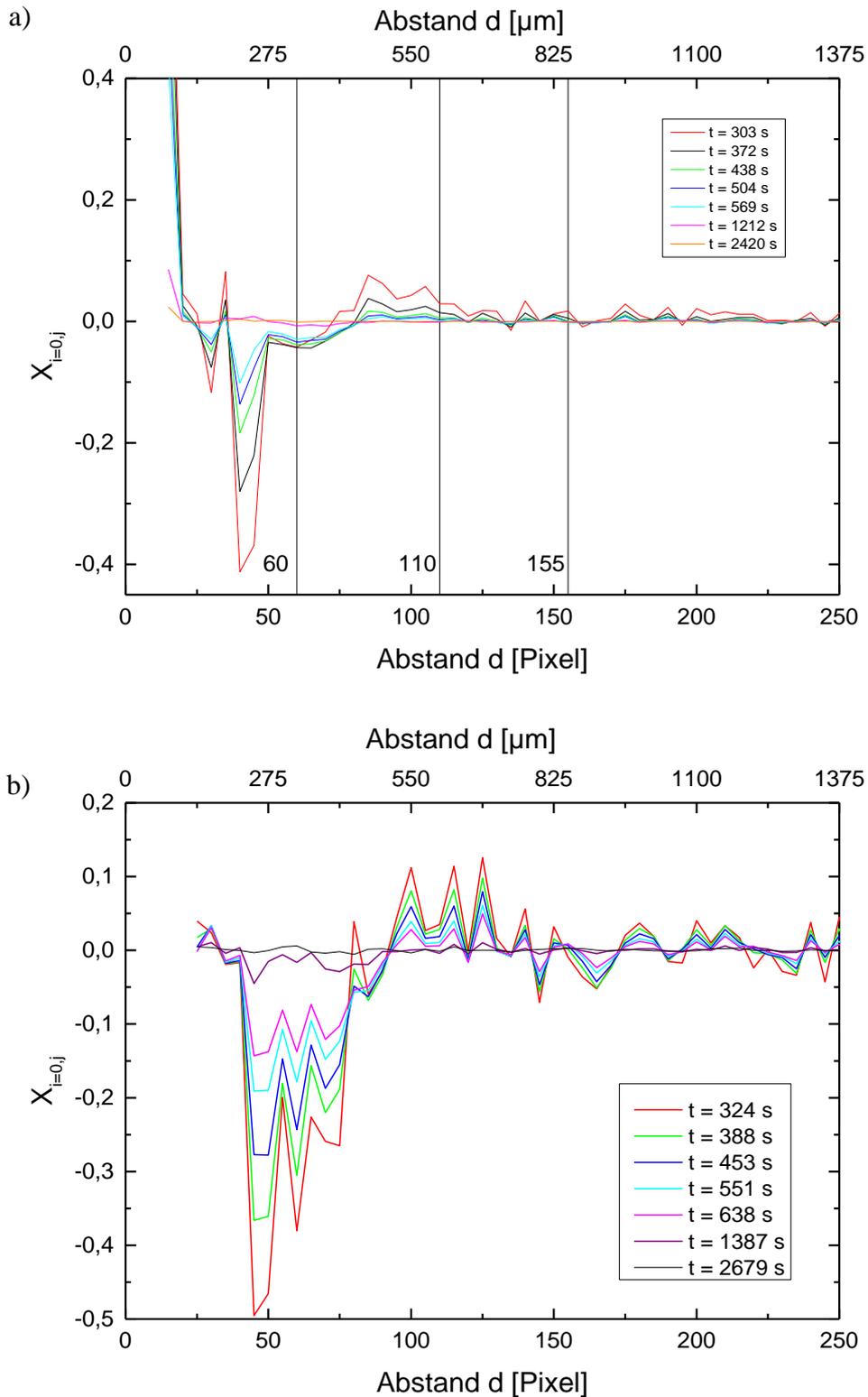


Abbildung 86 Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $X_{i=0,j}$ vom Abstand zum Referenzcluster für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit Ioddodekan als benetzendem Fluid und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ (a) bzw. $W = 0,02$ (b) [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

Für die in Abbildung 86 gezeigten Daten mit Ioddodekan als benetzendem Fluid ist, wie bei den zuvor gezeigten Daten, ein deutliches Antikorrelationsmaximum zu erkennen. Dieses erstreckt sich allerdings von $d = 45$ Pixel bis $d = 90$ Pixel und ist damit etwas schmaler als für Wasser-Salz-Lösung. Des Weiteren schließt sich nun ein deutlicher ausgeprägtes Korrelationsmaximum von $d = 90$ Pixel bis $d = 145$ Pixel an. Auch für die in Abbildung 86 gezeigten Daten verschwinden die Maxima, sind aber bei $t \approx 600$ s noch deutlich zu erkennen und erst bei $t \approx 1200$ s verschwunden. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 diskutiert, laufen die Austauschprozesse also für Ioddodekan aufgrund der höheren Viskosität langsamer ab als im wasserbenetzenden Fall; dies schlägt sich nun auch im Abklingen der Korrelationsmaxima nieder. Die Zeit bis zum vollständigen Abklingen des Antikorrelationsmaximums ist beim System mit Ioddodekan ungefähr dreimal so hoch wie beim System mit KI-Lösung. Daher ist auch das sich in Abbildung 86 anschließende Korrelationsmaximum in Abbildung 85 im Rauschen nicht so deutlich ausgeprägt. Die Erhöhung des Flüssigkeitsgehaltes von $W \approx 0,01$ (a) auf $W \approx 0,02$ (b) hat keine Auswirkung auf die Korrelation zwischen benachbarten Brücken. Stets ist eine starke Antikorrelation zwischen direkt benachbarten Strukturen festzustellen, über große Entfernungen mit $d > 4R_{Kugel}$ sind keine ausgeprägten Korrelationen mehr nachzuweisen.

Der Transport der Flüssigkeit findet also zunächst zwischen benachbarten Kapillarbrücken statt. Diese gleichen ihr Volumen an, bis der Laplacedruck in beiden Strukturen gleich groß ist. Bei diesem Volumenaustausch gibt eine Kapillarbrücke Flüssigkeitsvolumen ab, die andere nimmt es auf. Benachbarte Kapillarbrücken sind somit antikorreliert. Für die jeweils übernächsten Nachbarn ist zumeist eine leichte Korrelation zu finden, während für Strukturen in großen Abständen für die untersuchten Zeitintervalle keine Abhängigkeit zum Volumenaustausch des Referenzclusters festzustellen ist.

5.5 Kapitelzusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel konnten zwei grundlegende Prozesse beim Flüssigkeitsaustausch in einem feuchten Granulat voneinander abgegrenzt werden: Einem Rücklaufprozess unmittelbar nach der Fluidisierung schließt sich ein Umverteilungsprozess an. Die Geschwindigkeit dieses Umverteilungsprozesses nimmt mit steigendem Flüssigkeitsgehalt ab und ist in feuchten Granulaten mit größeren Kugeln kleiner. Hierbei ist die Austauschzeit T in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen proportional zu R^4 . Auch eine steigende Viskosität verlangsamt den Umverteilungsprozess. Für feuchte Granulate aus Basalkugeln mit einem höheren Kontaktwinkel findet zwar ein Flüssigkeitsrücklauf, aber keine sich diesem Rücklauf anschließende Umverteilung statt.

Die Mechanismen des Austauschprozesses wurden ebenso untersucht wie die Reichweite des Austauschprozesses im feuchten Granulat. Eine starke Antikorrelation beim Austauschprozess besteht zwischen direkt benachbarten Kapillarbrücken, die Volumen austauschen. In größerer Entfernung besteht keine ausgeprägte Korrelation.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

In [95] wurden von Karmakar die mechanischen Eigenschaften von gescherten feuchten Granulaten untersucht. Zum einen wurde dabei festgestellt, dass für feuchte Granulate aus Glaskugeln eine Scherverdünnung bei großen Scherraten zu beobachten ist, zum anderen wurde beobachtet, dass solche gescherten feuchten Granulate auch bei verschwindendem äußeren Druck Energie dissipieren. Beide Beobachtungen werden im Folgenden durch Tomographiexperimente dahingehend untersucht, wie sich die Flüssigkeitsmorphologien im Zuge der Scherung verändern und wie diese Veränderungen die Scherverdünnung und die Energiedissipation im gescherten System beeinflussen.

Zeitaufgelöste Röntgentomographien von gescherten feuchten Granulaten wurden zusammen mit Anna-Lena Hippler und Somnath Karmakar am *ESRF in Grenoble* an der *Beamline 15A* durchgeführt. Durch die Analysen, die zusammen mit Anna-Lena Hippler im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeit ([111],[112]) durchgeführt wurden, konnte in Verbindung mit den mechanischen Daten, die von Karmakar erhoben wurden, ein Einblick in das Verhalten der einzelnen Granulatbestandteile und der Flüssigkeitsmorphologien im Laufe eines Scherzyklus gewonnen werden und daraus ein tieferes Verständnis der den mechanischen Eigenschaften zugrunde liegenden Prozesse gewonnen werden.

6.1 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften eines feuchten Granulates unter Scherung wurde eine zylindrische Scherzelle verwendet, ähnlich wie von Fournier et al. in [5] sowie von Scheel in [60] vorgestellt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 87 gezeigt. Beide Membranen sind an ein Flüssigkeitsreservoir angeschlossen. Durch spezielle Pumpen, die mit Präzisionspritzen (*Hamilton - 1002 TLL*) bestückt sind, ist es möglich, ein definiertes Flüssigkeitsvolumen ΔV an einer Membran abzupumpen und an der jeweils anderen Membran hinzu zu pumpen. Mit der vorliegenden Anordnung kommt es zu einer homogenen Deformation, welche die Ausbildung von Scherbändern in der Probe verhindern soll.

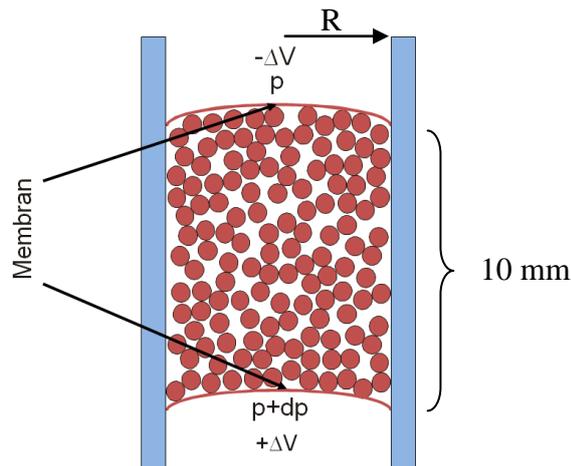


Abbildung 87 Schematische Darstellung einer Scherzelle mit zwei Membranen gefüllt mit einem monodispersen feuchten Granulat.

Die Drücke in den beiden Flüssigkeitsreservoirs sowie der Differenzdruck beider Membranen werden mit *Honeywell* Differenzdrucksensoren (*24 PCD*, Sensitivität: 11 mV pro psi), bezogen über *RS Components GmbH*, gemessen, die an eine *NI DAQPAD-6015*-Messkarte von *National Instruments* angeschlossen sind.

Messungen der mechanischen Eigenschaften gescherter Granulate wurden von Karmakar mit einer Scherzelle mit einem Innenradius R von 15 mm und einer Höhe von 10 mm durchgeführt [95] (im Folgenden als Anordnung *SC1* bezeichnet). Um zeitaufgelöste Röntgentomographieaufnahmen durchzuführen, wurde eine zweite verkleinerte Version dieser Scherzelle angefertigt, die mit einem Innenradius von 4 mm und einer Höhe von 4,5 mm der Strahlgeometrie an der *ID 15A* am *ESRF in Grenoble* entspricht (im Folgenden als Anordnung *SC2* bezeichnet). Die wichtigsten Kenngrößen beider Anordnungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

	Anordnung SC1	Anordnung SC2
Radius [mm]	15	4
Höhe [mm]	10	4,5
Kugeldurchmesser [μm]	~ 140	~ 275
Kontrastmittel	keines	KI-Lösung (1,5 g/ml)
	$\gamma = 72 \text{ mN/m}$	$\gamma_{KI,1,5\text{g/ml}} = (80,80 \pm 0,25) \text{ mN/m}$
	$\eta \approx 1 \text{ mPas}$	$\eta_{KI,1,5\text{g/ml}} \approx 0,9 \text{ mPas}$
Maximaler Scherwinkel [$^\circ$]	3	10
Scheramplitude [μm]	800	660
Scherrate [1/s]	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7,3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3 Vergleich wichtiger Kenngrößen der Scherzellenexperimente für die Anordnungen SC1 zur Aufnahme der mechanischen Daten in [95] und SC2 zur Durchführung der Tomographieexperimente am ESRF in Grenoble.

Die Scherzelle *SC2* wurde bei der Anordnung am *ESRF in Grenoble* über Schläuche mit den hochpräzisen Spritzenpumpen verbunden und auf einem Rotationstisch befestigt. Wichtig hierbei war, die Schläuche so zu befestigen, dass sie bei Rotation der Probe im Zuge der Aufnahme der Tomogramme zum einen nicht den Strahlengang der Röntgenstrahlung kreuzen, zum anderen aber über den Messzeitraum von oft einigen Stunden keine Zugkräfte auf die fest montierte Probe ausüben. Die Aufnahmeparameter und der grundsätzliche experimentelle Aufbau bei der Röntgentomographie am *ESRF in Grenoble* sind in Kapitel 4.4.2 ausführlich beschrieben. Zur Charakterisierung der Scherung wird die Scherrate κ im Folgenden unter der Annahme eines weitestgehend linearen Scherprofils als

$$\kappa = \frac{h}{(T/4)} \frac{1}{R} \quad (19)$$

definiert, wobei h die Scheramplitude, T die Periodendauer und R den Innenradius der Scherzelle darstellen. Man definiert im Folgenden zum besseren Vergleich unterschiedlicher Scherzellen und -geometrien den geometrieunabhängigen Scherwinkel β , wie in Abbildung 88 gezeigt.

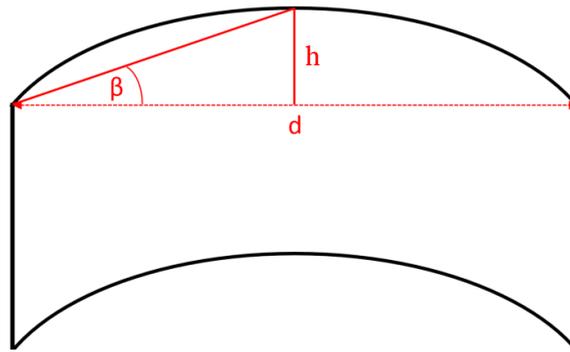


Abbildung 88 Definition des Scherwinkels β in einer zylindrischen Scherzelle mit Durchmesser d mit einem parabolischen Scherprofil.

Gemäß der in Abbildung 88 gezeigten Geometrie der in den vorgestellten Experimenten verwendeten Scherzelle ist

$$\beta = \tan^{-1}\left(\frac{h}{d/2}\right)$$

wobei d den Durchmesser der Scherzelle und h die Scheramplitude darstellen. Der Scherwinkel für die vorgestellten Tomographie-Experimente beträgt circa 10° . Nach Starten des Scherzyklus der Dauer T wird in festen Zeitintervallen Δt eine 3D-Tomographie der Scherzelle aufgenommen. Die nun entstandene Zeitserie kann wie in Abschnitt 4.7 beschrieben analysiert werden. Zwischen den einzelnen Tomographien wird die Probe durch einen speziellen Verschlussmechanismus (*tomo-fast shutter*) vor Röntgenstrahlung und somit vor etwaigen Strahlenschäden geschützt.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

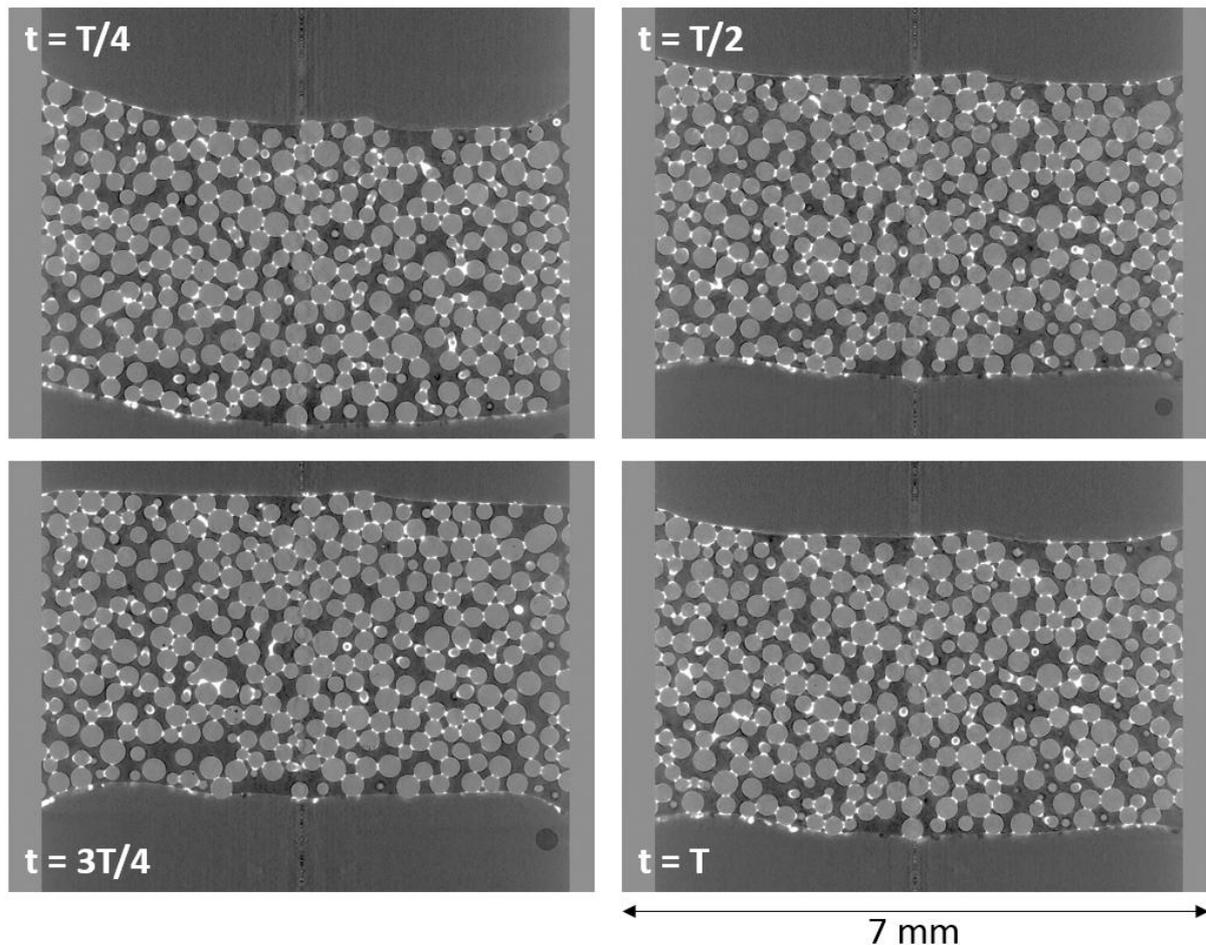


Abbildung 89 Schnitte durch die xz -Ebene einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. In der vorliegenden Probe wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml als Flüssigkeit verwendet, die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten, die Scherrate $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s.

In Abbildung 89 sind Schnitte durch die xy -Ebene der Röntgentomographien eines gescherten feuchten Granulates gezeigt. Zu den Zeitpunkten $t = T/4$ und $t = 3T/4$ kommt es im Scherzyklus zu einer Umkehrung der Bewegungsrichtung, bei $t = T/2$, $t = T$ und auch bei $t = 0$ steht ein Nulldurchgang an. Da die Tomographien aufgrund der feststehenden Zeitintervalle von $\Delta t \approx 104$ s zwischen zwei Tomographien nicht exakt zu den ausgezeichneten Positionen des Scherzyklus aufgenommen werden können, ist die Position der Nulldurchgänge in Abbildung 89 um ein halbes Bild verschoben und die Membranen daher nicht in exakt horizontaler Stellung. Insgesamt wurden in diesem Experiment 44 Tomographien aufgenommen.

6.2 Datenanalyse

Die Tomographiedaten der Scherzellenexperimente werden nach der Rekonstruktion mit den in Abschnitt 4.7 vorgestellten Methoden auf die Analyse vorbereitet. Durch einen speziellen *MATLAB*-Algorithmus, der zusammen mit Anna-Lena Hippler im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeit in [111] sowie [112] entwickelt wurde, ist man in der Lage, die Kugeln über den gesamten Scherzyklus zu verfolgen und so ihre Bewegung sowie ihre lokale Packungsgeometrie zu analysieren, wie in Abbildung 90 schematisch gezeigt.

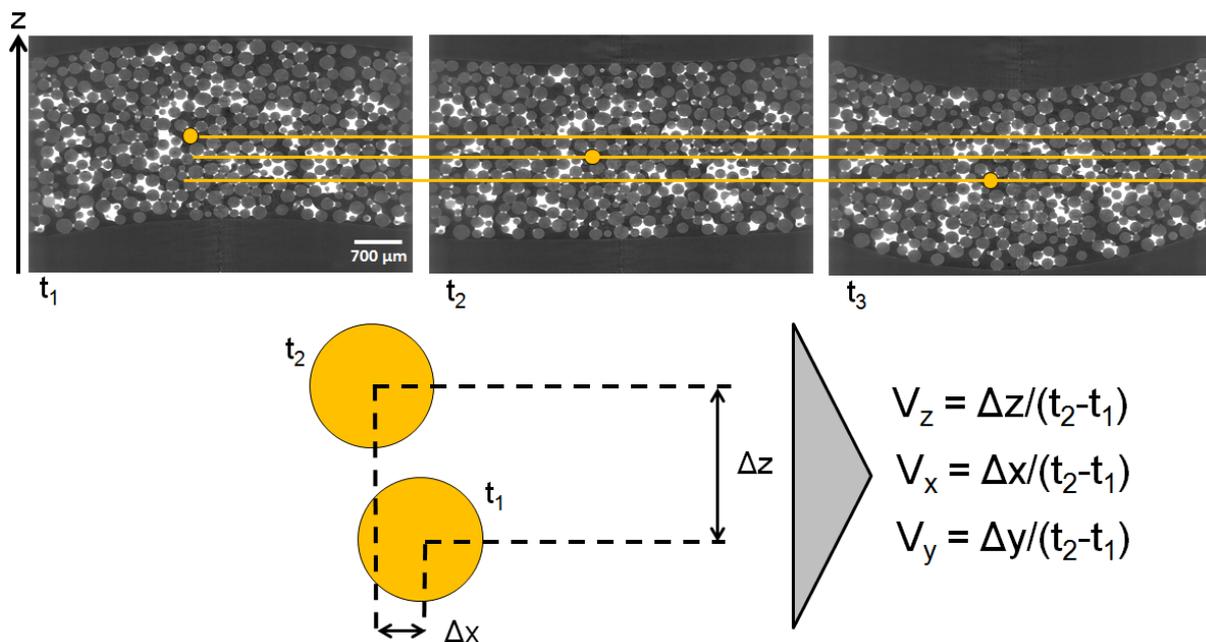


Abbildung 90 Oben: Schnitte durch die xz -Ebene einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $250 - 300 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet. Unten: Schematische Darstellung der Bewegungsverfolgung in einem gescherten feuchten Granulat, illustriert anhand der Verfolgung einer Kugel über einen halben Scherzyklus.

Jede einzelne Kugel und Flüssigkeitsstruktur kann anhand ihres Volumens und ihrer Position, wie in Abbildung 90 dargestellt, über den gesamten Scherzyklus identifiziert und verfolgt werden. So können die Geschwindigkeitsvektoren

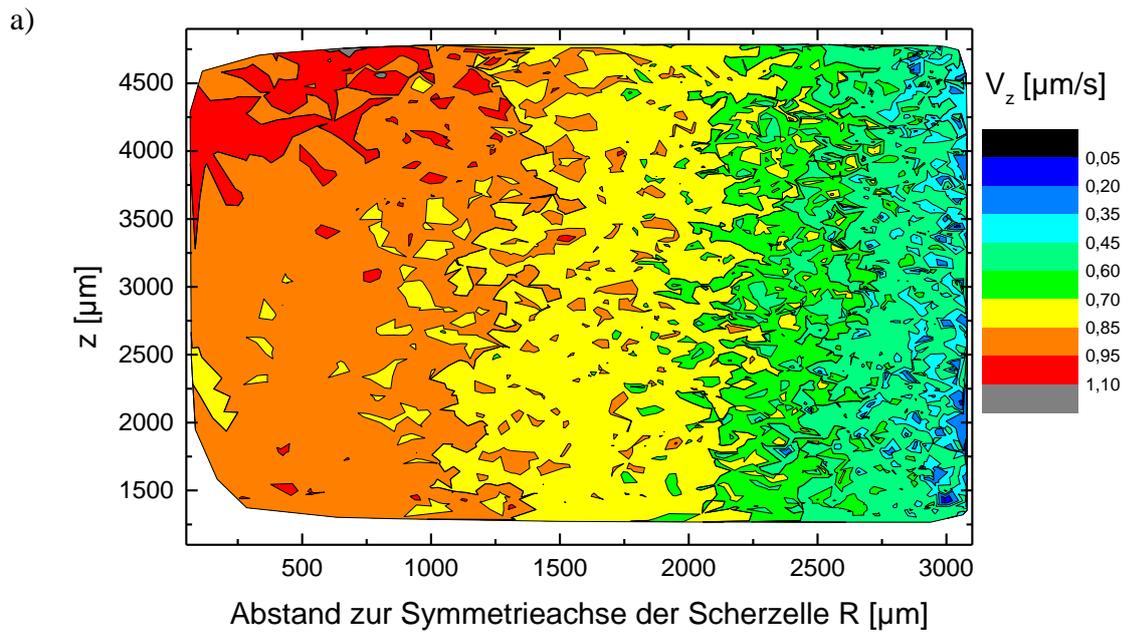
$$\vec{v}(t) = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} (t)$$

für jede einzelne Kugel zu jedem Tomographiebild ermittelt werden. Darüber hinaus ist es möglich, Flüssigkeitsstrukturen eindeutig den jeweils angrenzenden Kugeln zuzuordnen und zu detektieren, wenn Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei Kugeln aufbrechen, weil die

Abreißdistanz S_c^* überschritten wird (vergleiche Kapitel 2.3). Mit dieser Methode kann die Anzahl der reißenden Brücken in jedem Tomographiebild untersucht werden, ebenso können neu-gebildete Brücken detektiert werden.

6.3 Geschwindigkeitsprofile in gescherten Granulaten

Aus der Beobachtung der Ortskoordinaten der Kugelmittelpunkte, wie sie in Abschnitt 6.2 beschrieben wurde, ist es möglich, die Trajektorien aller im Granulat befindlichen Kugeln über den gesamten Scherzyklus zu verfolgen und deren Geschwindigkeiten zu analysieren. In Abbildung 91 sind typische Geschwindigkeitsprofile in einem gescherten feuchten Granulat gezeigt.



b)

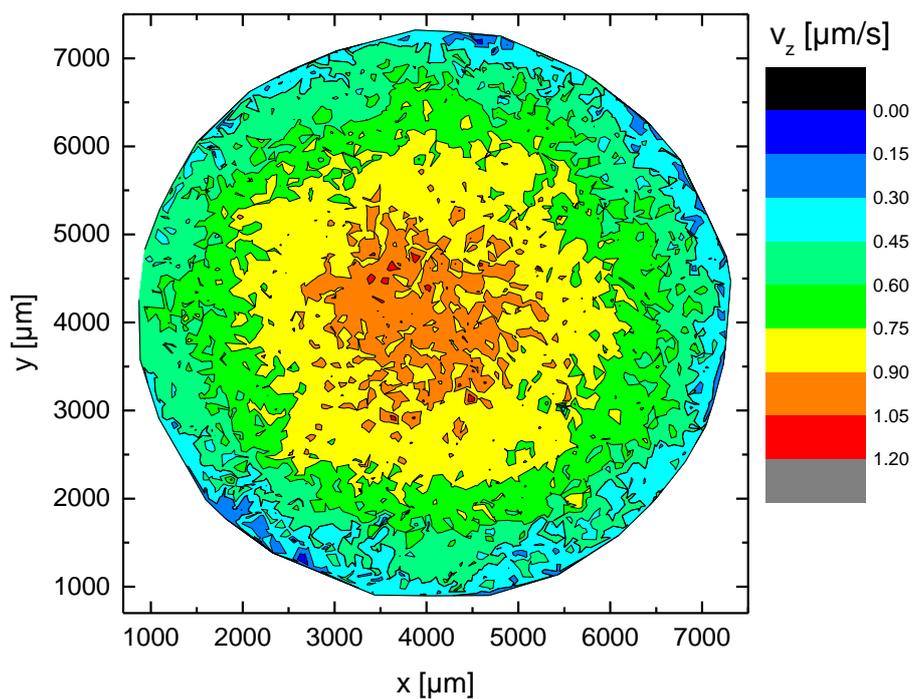


Abbildung 91 (a) Radial gemittetes Geschwindigkeitsprofil in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. (b) Über die Höhenkoordinate z gemittetes Geschwindigkeitsprofil in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

In Abbildung 91 (a) sind je nach Position in der Scherzelle deutliche Unterschiede in der radialen Verteilung von v_z zu erkennen: Nahe der Symmetrieachse treten die größten Geschwindigkeiten auf; diese sind fast dreimal größer als die am Rand der Scherzelle. Während nahe der Symmetrieachse Geschwindigkeiten von bis zu $1,1 \mu\text{m/s}$ auftreten, sind die mittleren Geschwindigkeiten am äußeren Rand der Scherzelle in einem Abstand von $2,5 \text{ mm}$ von der Symmetrieachse kleiner als $0,5 \mu\text{m/s}$. Die Geschwindigkeiten in z -Richtung fallen also von der Symmetrieachse der Scherzelle nach außen ab. Die größten Geschwindigkeiten werden an der oberen Membran gemessen. Das radiale Verhalten der Geschwindigkeiten ist auch bei einem über die Höhenkoordinate z gemittelten Geschwindigkeitsprofil zu beobachten. In Abbildung 91 (b) wurden die Geschwindigkeiten über die Höhenachse z gemittelt und die Geschwindigkeitsverteilung in der xy -Ebene gezeigt. Auch in diesem Auftrag ist deutlich zu erkennen, dass die Geschwindigkeit in z -Richtung v_z radial nach außen hin abfällt und nahe der Symmetrieachse die größten Geschwindigkeitsbeträge auftreten. Trägt man die Geschwindigkeit in z -Richtung als Funktion des Abstandes zur Symmetrieachse r auf, so kann man erkennen, dass der Verlauf einem parabolischen Scherprofil gut folgt, wie in Abbildung 92 gezeigt.

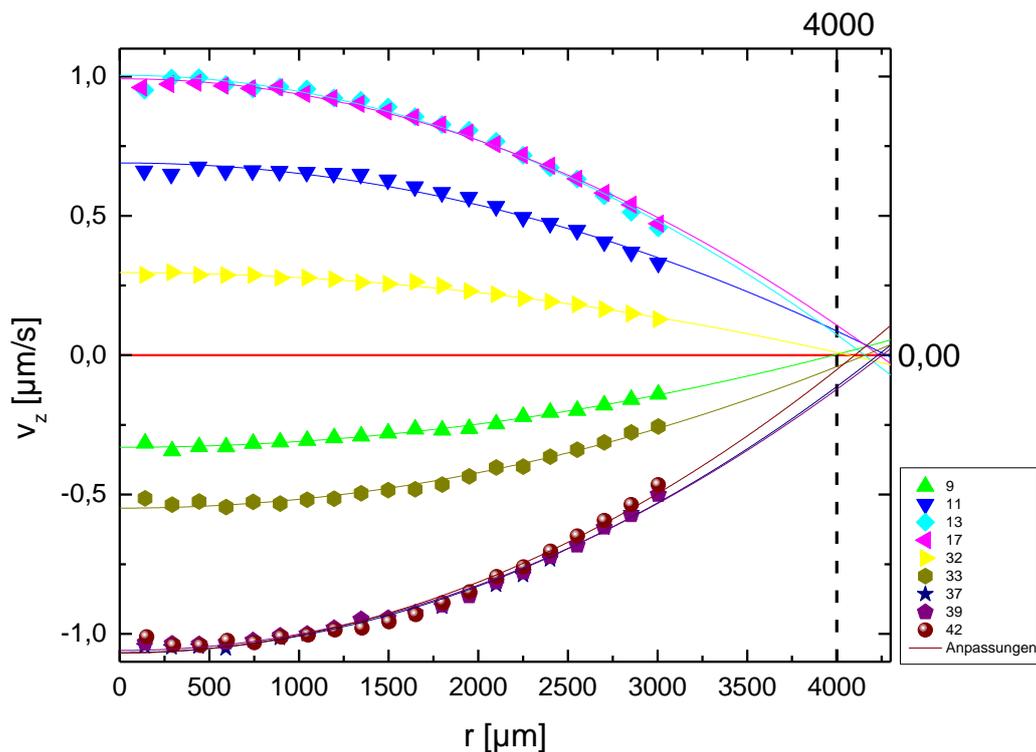


Abbildung 92 Geschwindigkeit v_z als Funktion des Abstandes zur Symmetrieachse r in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $250 - 300 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Scherzyklus. Die Anpassungskurven sind als durchgezogene Linien in der jeweiligen Farbe gezeichnet. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet.

In Abbildung 92 wurden die Geschwindigkeiten in z -Richtung $v_z(r)$ als Funktion des Radius mit Parabeln der Form

$$v_z(r) = A + Br^2$$

angepasst. Die angepasste Parabel beschreibt den Geschwindigkeitsverlauf gut und erreicht ihren Nulldurchgang ungefähr am Rand der Scherzelle bei $r = 4$ mm. Durch Interpolation kann man Rückschlüsse auf die Geschwindigkeiten am Rand der Scherzelle ziehen: Die Geschwindigkeit verschwindet in guter Näherung am Rand der Scherzelle bei $r = R$. Die Kugeln am Rand der Scherzelle sind also weitestgehend in Ruhe. Die Scherung wird insgesamt durch ein parabolisches Scherprofil gut beschrieben. Im Folgenden wird untersucht, wie sich die Geschwindigkeit als Funktion der Höhenkoordinate z im Verlauf des Scherzyklus verändert. Die Entwicklung von $v_z(z)$ im Verlauf des Experiments ist in Abbildung 93 gezeigt.

6. Flüssigkeitsverteilungen in geschernten Granulaten

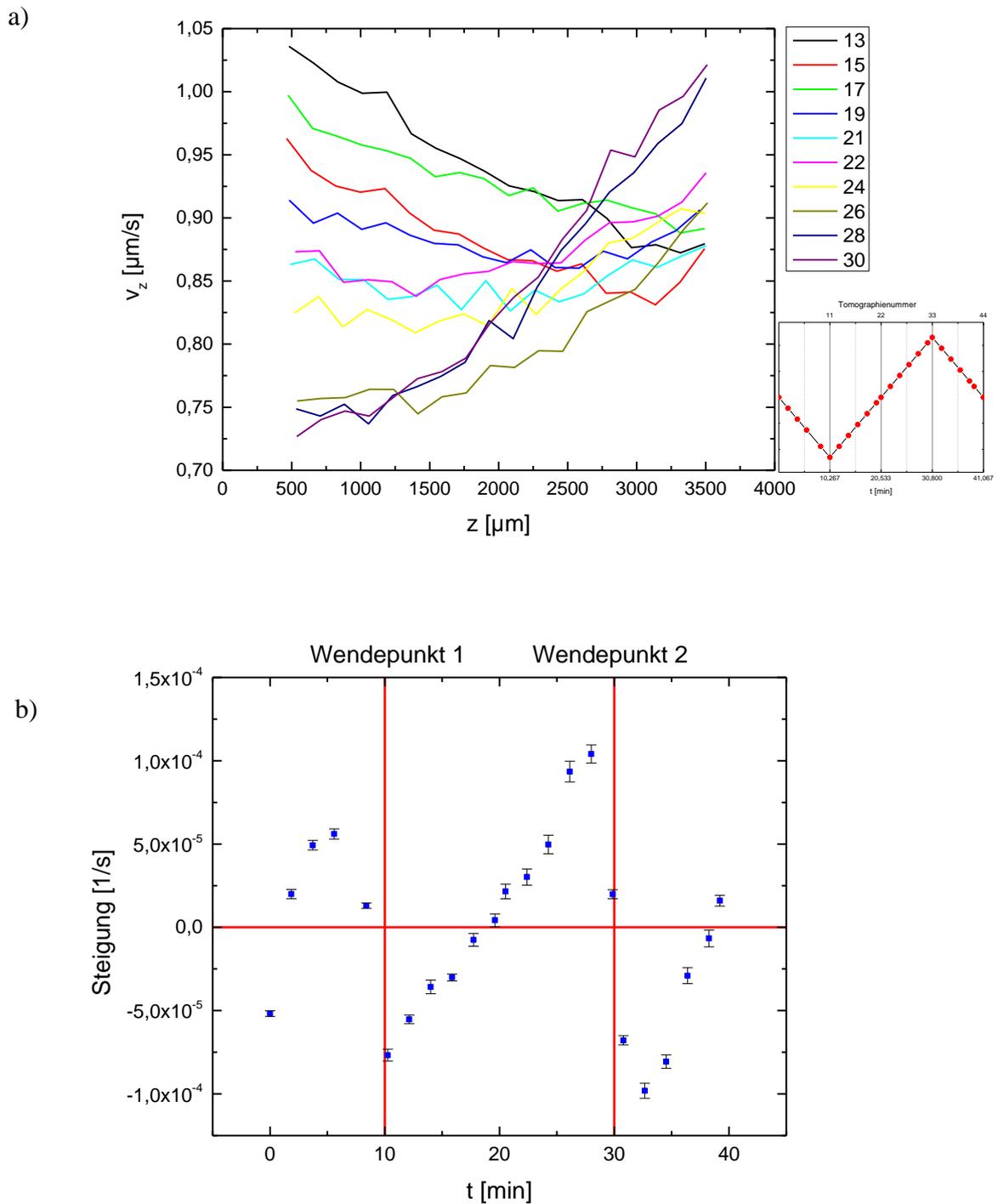


Abbildung 93 (a) Geschwindigkeit v_z als Funktion der z -Position in der Probe in einem geschernten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Scherzyklus für verschiedene Punkte des Scherzyklus. Die Zuordnung der Tomographienummern zu den Positionen im Scherzyklus ist im Einsatz gezeigt. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. (b) Gradient der Geschwindigkeit v_z als Funktion der Zeit für die zuvor vorgestellten Daten.

In Abbildung 93 (a) wird deutlich, dass die Geschwindigkeit $v_z(z)$ einen deutlichen Gradienten zeigt. Je nach Position der Membran im Scherzyklus (vergleiche Einsatz in Abbildung 93 (a)) ist die Geschwindigkeit $v_z(z)$ an der oberen oder unteren Membran am größten. Um die Entwicklung des Gradienten der Geschwindigkeit $v_z(z)$ zu untersuchen, wurden die Geschwindigkeitsprofile in Abbildung 93 (a) linear angepasst und der Gradient

$$m = \frac{\partial}{\partial z} v_z(z)$$

aus den Anpassungen als Steigung der Geraden bestimmt. Die zeitliche Entwicklung von m über den Scherzyklus hinweg ist in Abbildung 93 (b) gezeigt. Anhand der Steigungen m aus der linearen Anpassung der Kurven wird deutlich, dass der Gradient der Geschwindigkeit an den Wendepunkten seine Extremwerte erreicht und bei den Nulldurchgängen sein Vorzeichen wechselt. In einem gescherten Granulat treten somit, wie in Abbildung 91 bis Abbildung 93 gezeigt, große Gradienten in der Geschwindigkeitsverteilung auf, die sich zeitlich im Verlauf des Scherzyklus ändern. Durch die in Abbildung 93 gezeigten Unterschiede der Geschwindigkeit in z -Richtung ist eine gewisse Veränderung der lokalen Packungsdichte in der Probe zu erwarten. Mangels Auflösung ist es allerdings nicht möglich, dadurch entstehende kleine lokale Unterschiede in der Packungsdichte der Probe ortsabhängig aufzulösen. Um solche Analysen durchführen zu können, ist es notwendig, zukünftig durch Verbesserung der Rekonstruktionsalgorithmen höhere Orts- und Zeitaufösungen zu erreichen, die eine exaktere Bestimmung der lokalen Packungsdichte ermöglichen.

Je größer der Gradient der Geschwindigkeiten in einer Raumrichtung ist, umso größer ist der Geschwindigkeitsunterschied benachbarter Kugeln und damit deren Relativgeschwindigkeit. Lokale Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den Kugeln führen dazu, dass sich Kugeln aufeinander zu oder voneinander weg bewegen. Im Zuge dieser Relativbewegungen zwischen den Kugeln werden auch Kapillarbrücken im gescherten Granulat ständig gestaucht oder gedehnt.

6.4 Veränderungen im Netzwerk der Kapillarbrücken

In [95] wurde gemeinsam mit Karmakar gezeigt, dass für ein geschertes Granulat aus Glaskugeln eine Scherverdünnung beobachtet werden kann, wenn das System mit einer genügend großen Scherrate geschert wird. Für ein geschertes Granulat aus Basaltkugeln tritt dagegen keine Scherverdünnung auf. Dieser experimentelle Befund wird im Folgenden anhand der Auswirkungen der Scherrate auf die Flüssigkeitsverteilung im feuchten Granulat untersucht. Betrachtet man, wie in den vorherigen Kapiteln vorgestellt, die Häufigkeitsverteilung der Volumina der Kapillarbrücken in der Probe in Abhängigkeit von der Zeit, so werden im Verlauf des Scherzyklus Veränderungen deutlich, wie in Abbildung 94 gezeigt.

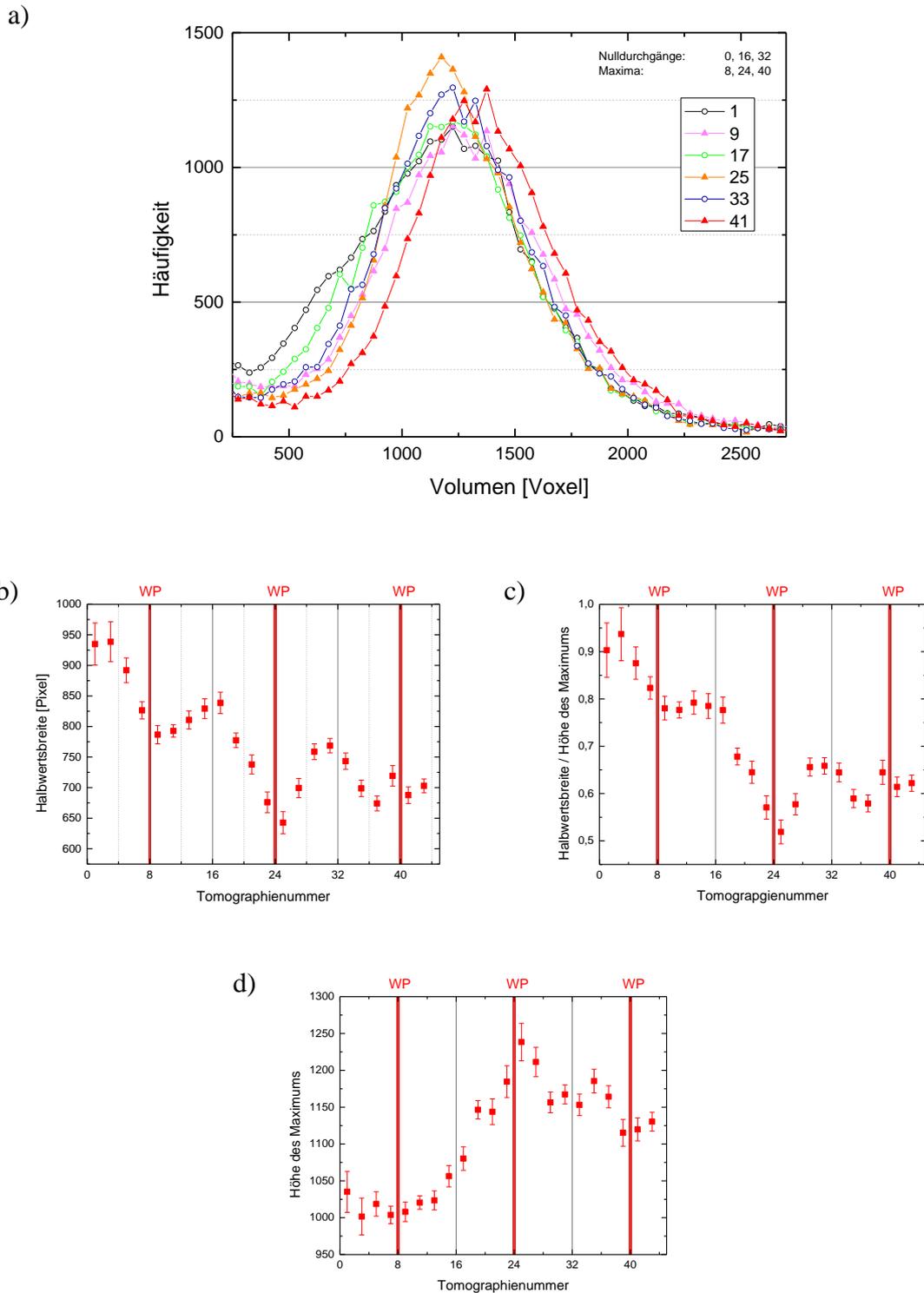


Abbildung 94 (a) Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ zu verschiedenen Tomographien 1 bis 41. Nulldurchgänge sind als offene Symbole gezeigt, Maxima als Dreiecke. Die Scherrate beträgt $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet und die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. (b) - (d) Anpassungsparameter der Gaußverteilung für die oben gezeigte zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung. Wendepunkte sind jeweils durch rote vertikale Linien dargestellt.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

In Abbildung 94 (a) ist deutlich zu erkennen, dass die Volumenverteilung der Flüssigkeit im gescherten Granulat ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Die Höhe des Maximums ändert sich aber, ebenso wie die Breite der Verteilung, im Laufe des Scherzyklus. Die Verteilung ist zu einigen Zeitpunkten im Scherzyklus deutlich breiter. Um dies quantitativ zu überprüfen, wurden die Verteilungen mit einer Gauß-Kurve der Form

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \left\{ \frac{(x-x_c)}{w} \right\}^2} \quad (20)$$

angepasst, die Höhe des Maximums $y(x_c)$ sowie die Halbwertsbreite der Verteilung und der Quotient beider Größen sind in Abbildung 94 (b) bis (d) für verschiedene Zeitpunkte im Scherzyklus gezeigt.

Die in Abbildung 94 (b) bis (d) als Funktion der Tomographienummer aufgetragenen Anpassungsparameter zeigen deutliche Veränderungen über den Scherzyklus hinweg: Bei Tomographie 24 (Wendepunkt) ist die Höhe des Maximums am größten (d), die Halbwertsbreite ist dort absolut über den gesamten Scherzyklus hinweg am kleinsten (b). Die Volumenverteilung der Kapillarbrücken hat dort also das schärfste Maximum, d.h. die Kapillarbrücken das einheitlichste Volumen. Im Vergleich zu den in Abschnitt 5 untersuchten Endverteilungen ist die relative Breite des Maximums mit ungefähr 53 % ähnlich den relativen Breiten für ein equilibriertes feuchtes Granulat, die zwischen 30 % und 60 % liegen. Das Volumen der Kapillarbrücken ist also ähnlich einheitlich wie nach einer langen Wartezeit beim Equilibrieren der Flüssigkeitsverteilung eines feuchten Granulates. Beim ersten Nulldurchgang (Tomographie 0) ist die die Höhe des Maximums dagegen am geringsten (d) und die Breite der Verteilung absolut am größten (b). Das Volumen der Kapillarbrücken ist dort am uneinheitlichsten. Besonders in Abbildung 94 (b) und (c) ist ein Drift zu kleineren Werten für größere Zeiten zu erkennen, der sich möglicherweise durch einen leichten Druckabfall in der Scherzelle über die Dauer des Experiments und lokale Veränderungen in der Packungsdichte erklären lässt. Dieses unerwartete Verhalten wurde bei den detaillierten Analysen der Brückenverteilung erstmals beobachtet. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, sind weitere Experimente mit höherer lateraler und Zeitauflösung notwendig.

Über den Scherzyklus hinweg kommt es also zu einer Veränderung der Brückenvolumina und zu einer Umverteilung des Flüssigkeitsvolumens innerhalb der Probe. Wird die Probenzelle geschert, kommt es, wie zuvor gezeigt, zu Geschwindigkeitsgradienten innerhalb der Probe, Kapillarbrücken werden gedehnt und verändern damit die Krümmung sowie den Laplacedruck bei zunächst gleichbleibendem Volumen. Infolgedessen kommt es, getrieben durch die entstehenden Laplacedruckunterschiede in den Flüssigkeitsmorphologien, zu einem Austausch der Flüssigkeit, wie er in Abschnitt 5 ausführlich diskutiert wurde.

Die in Abschnitt 5 vorgestellten Umverteilungsprozesse zwischen den Flüssigkeitsmorphologien laufen also auch in einem gescherten Granulat ab, jedoch wird von Mani et al. in [96] vorhergesagt, dass sich die Kapillarbrücken in einem gescherten Granulat bei genügend hohen Scherraten von 10^{-2} s^{-1} bis 10^3 s^{-1} nie im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, das Reißen und Dehnen von Kapillarbrücken wird als Ursache für einen Umverteilungsprozess der Flüssigkeit innerhalb des gescherten Granulates angesehen. Bei der Fusion mehrerer Strukturen im Zuge der Scherung erfolgt der Druckausgleich innerhalb der neuen Struktur auf einer wesentlich kleineren Zeitskala als der Ausgleichsprozess zwischen getrennten Strukturen [6]. Kommen zwei Kugeln mit ausreichendem Flüssigkeitsvolumen in Kontakt, so bildet sich sofort eine Kapillarbrücke zwischen beiden aus, die dann langsam anwächst. In Abbildung 94 (a) bildet sich aufgrund der vergleichsweise kleinen Scherraten zwar ein Maximum aus, dessen Breite sich aber im Verlauf des Scherzyklus ändert.

Um den Austauschprozess in einem gescherten feuchten Granulat im Kontext der Untersuchungen des Flüssigkeitsaustauschs in Abschnitt 5 zu analysieren, wurde die Auswirkung einer Erhöhung der Scherrate auf die Flüssigkeitsverteilung untersucht. Schert man ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln sehr schnell, so stellt man fest, dass sich die Volumenverteilung der Flüssigkeitsmorphologien innerhalb der Probe ändert. Erhöht man die Scherrate κ , so wird die Breite der Häufigkeitsverteilung der Kapillarbrücken größer, wie in Abbildung 95 gezeigt.

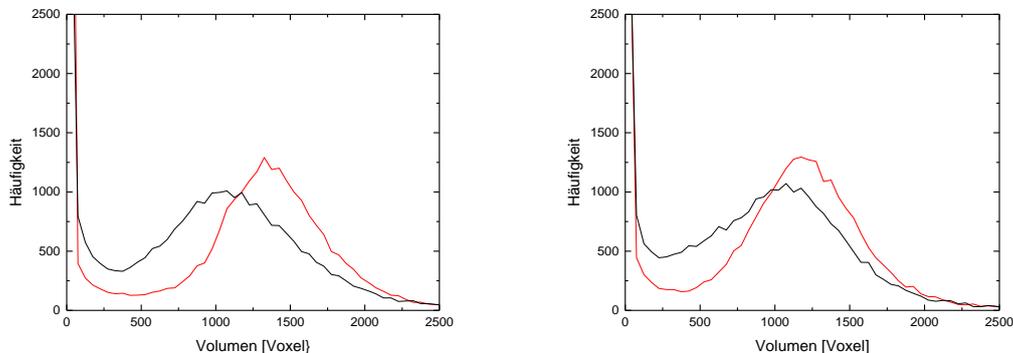


Abbildung 95 Vergleich der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ mit jeweils einer Scherrate von $1,98 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ (rot) bzw. $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ (schwarz) am jeweiligen Wendepunkt (links) und am Nulldurchgang (rechts). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].

In Abbildung 95 ist zu erkennen, dass sich eine Erhöhung der Scherrate von $1,98 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ auf $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ in einer Verbreiterung der Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien niederschlägt. Passt man die Breiten der Verteilungen zu allen Zeitpunkten im Scherzyklus wie zuvor vorgestellt mit einer Gaußfunktion an und vergleicht beide Scherraten, so erkennt man, dass die Halbwertsbreite bei größerer Scherrate über den gesamten Scherzyklus zumeist breiter ist, wie in Abbildung 96 gezeigt.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

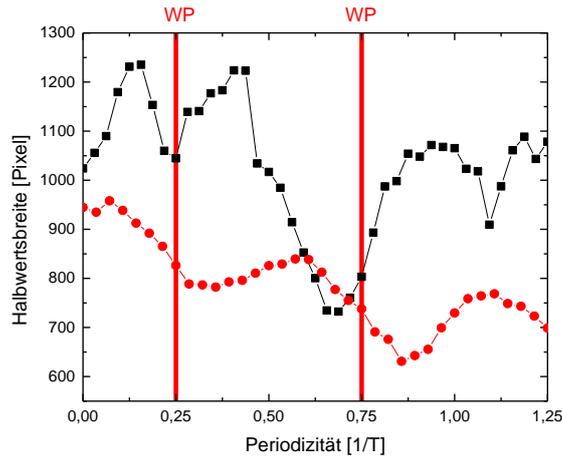


Abbildung 96 Anpassungsparameter einer Gaußverteilung für die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ für eine Scherrate von $1,98 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ (schwarz) bzw. $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ (rot). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. Wendepunkte sind mit senkrechten roten Linien markiert.

Abbildung 96 zeigt deutlich, dass eine Erhöhung der Scherrate zu einer Verbreiterung der Verteilungsfunktionen führt. Lediglich an drei Messpunkten ist die Verteilung beim schnelleren Scheren schmäler als beim langsamen Scheren. Im Schnitt ist die Halbwertsbreite für das schnelle Scheren um circa 20 % größer als für das langsame Scheren und damit das Volumen der Kapillarbrücken im gescherten Granulat uneinheitlicher. Die relative Breite der Verteilung liegt im Falle der schnellen Scherung bei 88 % gegenüber 53 % im langsam gescherten Granulat.

In Abschnitt 5 wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Austauschprozesses zwischen Kapillarbrücken von der Viskosität η sowie dem Kugelradius R abhängt. Beide Parameter sind in den oben genannten Experimenten konstant. Man erwartet gemäß der Untersuchungen aus Abschnitt 5 eine Austauschzeit von $T_0 \approx 25 \text{ s}$ für ein Granulat mit der verwendeten Kugelgröße von 250 - 300 μm und dem angemischten Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Mit dem zur Quantifizierung des Umverteilungsprozesses in Abschnitt 5.2 verwendeten exponentiellen Zusammenhang kann die Zeitskala bis zum vollständigen Angleichen der Volumina abgeschätzt werden. In Abschnitt 5.2 wurde als Anpassungsfunktion

$$V(t) = V_0 + A e^{R_0 t}$$

verwendet. Entsprechend dieses Zusammenhangs sind rund 95 % des Austauschprozesses nach einer Zeit

$$T_{0,95} = \ln(0,05) \cdot T_0 \approx 3 \cdot T_0 \approx 75 \text{ s}$$

abgelaufen.

Bei zu großen Scherraten kann dieser Flüssigkeitsaustausch gemäß der Beobachtungen aus Abbildung 96 nicht mehr schnell genug erfolgen, um eine Gleichgewichtsverteilung der Flüssigkeitsmorphologien herbeizuführen. Wird die Kapillarbrücke innerhalb von $3 \cdot T_0$ gedehnt, gestaucht oder sogar zum Reißen gebracht, kann sich das Brückenvolumen nicht mehr vollständig angleichen. Wie in [96] diskutiert, befinden sich die Kapillarbrücken also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit wachsender Scherrate wird dieser Effekt immer ausgeprägter.

Im Folgenden wird untersucht, wie viele Kapillarbrücken aufgrund der Scherung zerstört und später wieder neu gebildet werden und in welcher Frequenz es zu einem Brechen von Kapillarbrücken kommt. Hierzu wird zwischen zwei Tomographiebildern jede Flüssigkeitsmorphologie zwischen den Kugeln analysiert und es wird detektiert, wenn eine neue Kapillarbrücke entsteht oder aber eine bereits ausgebildete Kapillarbrücke bricht.

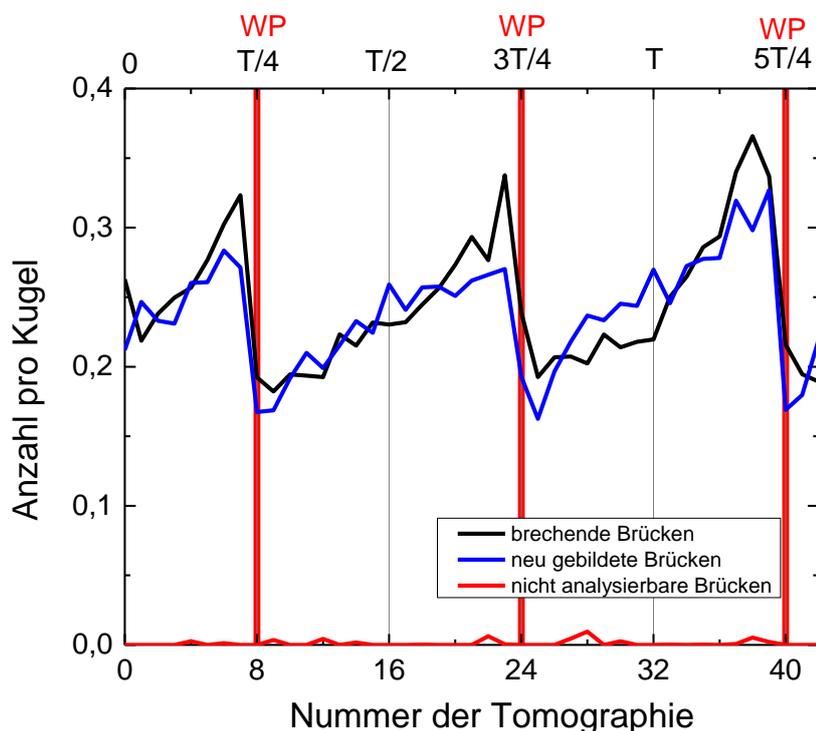


Abbildung 97 Analyse der brechenden (schwarz) und neu gebildeten Brücken (blau) einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm . Es wurde ein Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ angemischt. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet und die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten. Wendepunkte sind durch rote vertikale Linien gekennzeichnet.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

In Abbildung 97 sind in schwarz die brechenden Brücken pro Kugel zu einem bestimmten Zeitpunkt des Scherzyklus gezeigt. Zudem ist die Anzahl der Kugeln und Brücken gezeigt, die mit dem oben vorgestellten Verfahren nicht analysiert werden können, entweder, weil eine Verfolgung nicht möglich war oder es zu Problemen bei der Segmentierung gekommen ist. Durch eine stets vorangetriebene Optimierung der Algorithmen wurde erreicht, dass dieser Wert im Durchschnitt 0,43 % der analysierten Brücken nicht überschreitet und vernachlässigt werden kann. Aus den in Abbildung 97 gezeigten Ergebnissen kann die Anzahl der über einen Scherzyklus brechenden Brücken $N_{brechend,total}$ mittels Integration bzw. Summation der brechenden Brücken aus Abbildung 97 über einen vollen Scherzyklus berechnet werden.

Es ist zu erkennen, dass lokale Maxima bei den Tomographien 6, 23 und 39 unmittelbar vor den Wendepunkten auftreten, während bei den Tomographien 8, 25 und 40 unmittelbar nach den Wendepunkten die Zahl der brechenden Brücken pro Kugel ein lokales Minimum zeigt. Ebenso zeigt die Anzahl der neu gebildeten Brücken pro Kugel bei den Tomographien 7, 23 und 38 unmittelbar vor den Wendepunkten lokale Maxima und bei den Tomographien 9 und 25 lokale Minima. Zwischen den lokalen Minima und Maxima nimmt die Anzahl der brechenden Brücken sowie der neu gebildeten Brücken in guter Näherung linear zu. Die lokalen Maxima der neu gebildeten Brücken treten im Schnitt eine Tomographie später auf als bei den brechenden Brücken, die lokalen Minima zeigen ein ähnliches Verhalten.

Die ermittelten Zeitpunkte für die lokalen Maxima fallen ungefähr mit den Wendepunkten des Scherzyklus zusammen. An den Wendepunkten brechen demnach die meisten Brücken, kurz später werden die meisten Brücken neu gebildet. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen im Rahmen der Diskussionen von Abbildung 93. Dort wurde gezeigt, dass die Gradienten der Geschwindigkeit $v_z(z)$ an den Wendepunkten am größten sind. Aufgrund der durch die großen Geschwindigkeitsgradienten großen Relativgeschwindigkeiten benachbarter Kugeln reißen in diesem Zeitintervall viele Kapillarbrücken. Zu Zeitpunkten mit geringeren Geschwindigkeitsgradienten brechen weniger Kapillarbrücken und die Flüssigkeit hat die Zeit, sich zu equilibrieren.

Anhand Abbildung 97 kann man für das Experiment mit einer Scherrate von $\kappa = 1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s abschätzen, in welchen Zeitabständen Brücken an einer Kugel brechen. Bei einer Scherrate von $T = 55,6$ Minuten liegt bei 44 aufgenommenen Tomographien eine Zeitspanne von rund 76 Sekunden zwischen zwei Tomographien. Da zwischen zwei Aufnahmen im Schnitt rund 0,3 Brücken pro Kugeln brechen, kann man konstatieren, dass es an einer Kugel im Mittel alle 227 Sekunden zum Brechen einer Brücke kommt. Für das schnellere Experiment (schwarze Datenpunkte/Graphen in Abbildung 95 und Abbildung 96) mit der Scherrate von $\kappa = 7,3 \cdot 10^{-4}$ 1/s kann man diese Zeitspanne auf ungefähr 60 Sekunden skalieren. Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Brücken für die schnellere Scherung gemäß Abbildung 95 ein geringeres mittleres Volumen aufweisen, weil sie weniger equilibriert sind, kann man zusätzlich argumentieren, dass diese sogar früher reißen und es sich bei den 60 Sekunden um eine obere Abschätzung handelt. Diese Zeitspanne liegt für das Experiment mit der größeren Scherrate aber im Bereich der kritischen Zeit

$$T_{0,95} = \ln(0,05) \cdot T_0 \approx 3 \cdot T_0 \approx 75 \text{ s}$$

die zuvor bestimmt wurde und demnach liegt es nahe, dass die Kapillarbrücken in diesem System ihr Volumen nicht vollständig angleichen können, wie dies in einer statischen Probe der Fall wäre und in Abschnitt 5 quantifiziert wurde. Je schneller die Scherung erfolgt, umso weiter sind die Kapillarbrücken von ihrem Gleichgewichtsvolumen entfernt und der Austauschprozess der Flüssigkeit kann gegenüber dem Brechen der Brücken und deren Neubildung nicht schnell genug erfolgen. Dies ist konsistent mit der Beobachtung von Karmakar [95], dass bei großen Scherraten für feuchte Granulate aus Glaskugeln eine Scherverdünnung zu beobachten ist. Bei feuchten Granulaten aus Basaltkugeln, die generell keinen Umverteilungsprozess der Flüssigkeit aufweisen (vergleiche Kapitel 5.2), kommt es nicht zu einer Scherverdünnung bei großen Scherraten.

6.5 Energiedissipation in gescherten Granulaten

In [95] wurde von Karmakar die Abhängigkeit der im Scherzyklus dissipierten Energie vom externen Druck P_{cf} untersucht. Im Zuge dieser experimentellen Studien wurde deutlich, dass die dissipierte Energie eines feuchten Granulates mit wachsendem externen Druck anwächst, allerdings für ein feuchtes Granulat einen von Null verschiedenen y-Achsenabschnitt aufweist, während die Kurve für ein trockenes Granulat in guter Näherung eine Ursprungsgerade darstellt. Auch für verschwindende externe Drücke wird also eine gewisse Energie dissipiert. Dies ist für ein geschertes trockenes Granulat nicht der Fall, wie ebenfalls in [95] von Karmakar gezeigt wurde und in Abbildung 98 dargestellt ist.

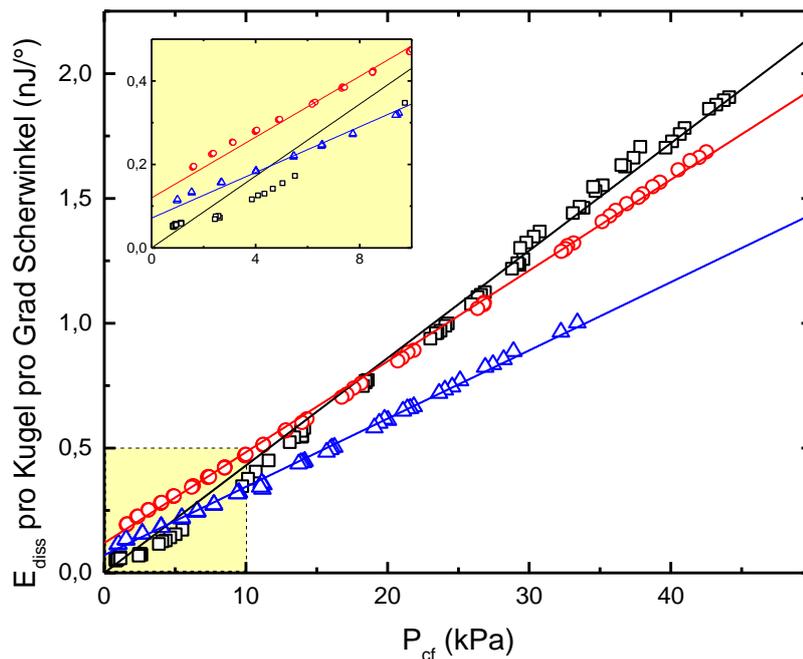


Abbildung 98 Pro Kugel und Scherwinkel dissipierte Energie in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 125 - 150 μm für ein trockenes Granulat (schwarze Quadrate), ein feuchtes Granulat mit Wasser als benetzender Flüssigkeit und $W = 0,03$ (rote Kreise) und ein feuchtes Granulat mit einer Wasser-Glycerol-Mischung (70:30 wt.%) als benetzender Flüssigkeit und $W = 0,03$ (blaue Dreiecke) nach [95].

Für größere externe Drücke ist die dissipierte Energie, wie in Abbildung 98 zu erkennen, vor allem von der Reibung zwischen den Granulatbestandteilen abhängig und steigt linear mit dem externen Druck P_{cf} an. Zur Variation der Viskosität und der Benetzungseigenschaften wurde neben der Wasser-Salz-Lösung zusätzlich eine Wasser-Glycerol-Mischung verwendet. Für die Wasser-Glycerol-Mischung für ein Mischungsverhältnis von 70:30 wt. % ergibt sich nach Cheng [113] für die Oberflächenspannung $\gamma = 65 \text{ mN/m}$ und für die Viskosität $\eta = 0,89 \text{ mPas}$. Der Kontaktwinkel einer solchen Mischung wurde in [95] von Karmakar zu $\theta_{rec} \approx (18 \pm 5)^\circ$ und $\theta_{adv} \approx (30 \pm 5)^\circ$ bestimmt. Man findet durch lineare Anpassung der Messwerte in Abbildung 98 für das trockene Granulat eine Steigung von $m_{trocken} = 0,72 \text{ nJ}/(^\circ \text{ Pa})$, für das feuchte Granulat mit Wasser als Flüssigkeit $m_{Wasser} = 1,95 \text{ nJ}/(^\circ \text{ Pa})$ und für das Granulat mit der Wasser-Glycerol-Mischung $m_{Wasser-Glycerol} = 1,15 \text{ nJ}/(^\circ \text{ Pa})$. Die Steigung ist hierbei für das trockene Granulat höher als für das feuchte, die Flüssigkeit wirkt als eine Art Schmiermittel und reduziert die Energiessipation durch die Reibung zwischen den Kugeln. In [95] wurden die Reibungskoeffizienten für die einzelnen Mischungen zu $\alpha_{trocken} = 0,29 \pm 0,05$, $\alpha_{Wasser} = 0,25 \pm 0,04$ und $\alpha_{Wasser-Glycerol} = 0,23 \pm 0,05$ bestimmt. Dies stützt die Vermutung, dass die verminderte Reibung zwischen den Granulatbestandteilen für die reduzierte Energiedissipation in feuchten Granulaten verantwortlich ist.

Für verschwindende externe Drücke verschwindet der Einfluss der Reibungskräfte an den Kugeloberflächen immer mehr und schließlich beeinflussen nur noch die Kapillarbrücken im System den Wert der dissipierten Energie. Dies spiegelt sich in der Tatsache wider, dass der y -Achsenabschnitt für ein trockenes Granulat, in dem keine Flüssigkeitsstrukturen und Kapillarbrücken zwischen den Kugeln existieren, Null wird, während er für die Systeme mit feuchten Granulaten einen endlichen Wert annimmt. Nach den Untersuchungen von Scheel [58] beträgt der durch eine Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln der hier verwendeten Kugelgröße ($R \approx 70 \mu\text{m}$) verursachte innere Binnendruck ungefähr 0,8 kPa. Dieser wurde von Scheel in einer Zentrifuge mit Kugeln des Radius $R \approx 140 \mu\text{m}$ experimentell zu 0,4 kPa bestimmt und entsprechend der Proportionalität zu $1/R$ skaliert. Auch das Rumpf-Modell [93] schätzt den Binnendruck zu maximal 2 kPa ab. Im Rumpf-Modell skaliert der Binnendruck linear mit der Oberflächenspannung und invers zum Kugelradius. Die Abhängigkeiten des Rumpf-Modells wurden von Scheel in [60] mit der verwendeten Zentrifugenanordnung überprüft. Für Drücke dieser Größenordnung erwartet man gemäß Abbildung 98 selbst für ein trockenes Granulat eine dissipierte Energie, die unter $0,05 \text{ nJ}^\circ$ liegt. Der Wert für ein feuchtes Granulat liegt aufgrund der Schmierwirkung noch tiefer. Der y -Achsenabschnitt und damit die dissipierte Energie bei verschwindendem äußeren Druck kann also nicht vollends aus dem internen Druck zwischen zwei Kugeln, die durch eine Kapillarbrücke verbunden sind, und der daraus resultierenden Reibung erklärt werden. Im Folgenden wird mit Hilfe der vorliegenden Tomographiedaten gescherter Granulate untersucht, welchen Einfluss brechende Kapillarbrücken auf die dissipierten Energie in einem feuchten Granulat haben.

Werden zwei Kugeln sukzessive voneinander entfernt, so erhöht sich deren Oberflächenabstand S . Befindet sich zwischen beiden Kugeln eine Kapillarbrücke, so wirkt zwischen beiden Kugeln eine attraktive Kraft $F(S)$, deren Verlauf sich gemäß Formel A1 in Willet [23] und Formel (7) ergibt und in Abbildung 99 dargestellt ist.

6. Flüssigkeitsverteilungen in gescherten Granulaten

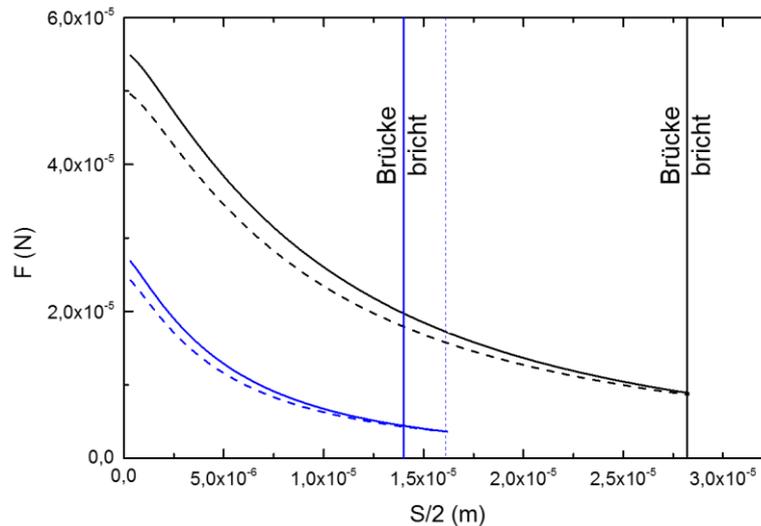


Abbildung 99 Theoretischer Verlauf der Kraft einer Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln im Abstand S nach [19] für Glaskugeln mit mittleren Radien von $141\ \mu\text{m}$ (schwarz) und $70\ \mu\text{m}$ (blau) für Wasser als benetzendes Fluid (durchgezogene Linien) und Wasser-Glycerol-Mischung als benetzendes Fluid (gestrichelte Linien).

In Abbildung 99 ist zu erkennen, dass die Kraft $F(S)$ zwischen zwei durch eine Kapillarbrücke verbundenen Kugeln nach Willet et al. [19] mit größer werdendem Oberflächenabstand S der Kugeln abnimmt, bis die Abreißdistanz S_c erreicht ist und die Kapillarbrücke schließlich reißt, wie bereits in Abschnitt 2.2 diskutiert. In der gewählten Darstellung ist zudem zu erkennen, dass die Kraft unter anderem vom Kontaktwinkel bzw. der Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit sowie dem Radius der verwendeten Kugeln abhängt. Bei der Trennung zweier sich im direkten Kontakt befindlicher Kugeln bis hin zur Abreißdistanz S_c wird die Energie

$$E_{diss} = \int_0^{S_c} F(S) dS$$

(21)

für das Brechen einer Brücke dissipiert. Berücksichtigt man die Kontaktwinkelhysterese in Abbildung 99 bei der in Formel (22) beschriebenen Integration von der Berührung hin zum Abreißabstand, so erhält man eine Abweichung von rund 13 % in der dissipierten Energie für die Wasser-Glycerol-Mischung und 4 % für das System mit reinem Wasser. Der Einfluss der Kontaktwinkelhysterese wird daher für die Systeme mit reinem Wasser und Wasser-Salzlösungen im Folgenden vernachlässigt. Die insgesamt durch brechende Brücken im Zeitintervall Δt dissipierte Energie kann mit Hilfe von Formel (21) mittels

$$E_{diss,total} = N_{brechend,\Delta t} \cdot \int_0^{s_c} F(S) dS \quad (22)$$

berechnet werden, wobei $N_{brechend,\Delta t}$ sich aus Abbildung 97 bestimmen lässt: Hierzu passt man die linearen Abschnitte mit einer Anpassungsgeraden $N_{brechend}(t)$ an und berechnet entsprechend

$$N_{brechend,\Delta t} = \int_t^{t+\Delta t} N_{brechend}(t) dt \quad (23)$$

die Anzahl der brechenden Brücken für das gewählte Zeitintervall Δt . Um die Anzahl der brechenden Brücken bei einer Scherung um den Scherwinkel β_m zu berechnen, definiert man die Zeitpunkte t_0 in der Nulllage bei $\beta = 0$ sowie $t_0 + \Delta t_m$ bei $\beta = \beta_m$ und kann $N_{brechend,\beta}$ berechnen als

$$N_{brechend,\beta} = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t_m} N_{brechend}(t) dt. \quad (24)$$

Die dabei dissipierte Energie $E_{diss,total,\beta}$ kann durch Multiplikation mit der pro brechender Brücke dissipierten Energie gemäß Formel (22) aus

$$E_{diss,total,\beta} = N_{brechend,\beta} \cdot \int_0^{s_c} F(S) dS$$

berechnet werden.

Im Folgenden werden die aus Anordnung *SC1* gewonnen mechanischen Daten für die dissipierte Energie mit denen aus den Tomographie-Experimenten in der oben genannten Methode aus Anordnung *SC2* bestimmten Daten verglichen. Da beide Scherzellen unterschiedliche Abmessungen besitzen, werden zur Vergleichbarkeit Scherungen mit gleichen Scherwinkeln β_m untersucht.

Die durch brechende Kapillarbrücken dissipierte Energie $E_{diss,total,\beta}$ lässt sich, wie zuvor beschrieben, aus den Tomographiedaten extrahieren. Man vergleicht nun $E_{diss,total,\beta}$ mit dem Wert für den y -Achsenabschnitt der feuchten Granulate $E_{diss,\beta}$ aus Abbildung 98 bzw. [95]. Hierzu ist es erforderlich, zum einen den gleichen Scherwinkel β für beide Systeme zu betrachten, zum anderen zu berücksichtigen, dass für die mechanischen Tests Glaskugeln mit einem kleineren Durchmesser ($\sim 70 \mu\text{m}$) verwendet wurden, was sich auf die beim Brechen von Brücken dissipierte Energie auswirkt und zudem durch die größere Probenzelle mehr Kugeln im Schervolumen vorhanden sind. Durch entsprechende Skalierungen können beide Werte, wie in [112] ausführlich beschrieben, verglichen werden.

$N_{brechend,total,\beta}$ lässt sich linear auf das größere Volumen der Scherzelle skalieren. Zudem ist zu berücksichtigen, dass sich nach Willet [19] die dissipierte Energie pro brechender Brücke mit dem Kugelradius ändert, auch hängt diese vom Brückenvolumen ab. Variiert man in der in [19] von Willet hergeleiteten Beziehung bei konstanten Brückenvolumen den Kugelradius R , so stellt man fest, dass in guter Näherung $E_{diss}/\beta \sim R^2$ ist [112]. Variiert man andererseits bei konstantem Kugelradius das mittlere Brückenvolumen V^* , so ist ebenfalls in guter Näherung $E_{diss}/\beta \sim (V^*)^{2/5}$. Berücksichtigt man alle notwendigen Skalierungen, kann der Wert E_{diss}/β für beide Systeme berechnet werden. In Abbildung 98 bestimmt man den Achsenabschnitt für das mit Wasser benetzte feuchte Granulat durch lineare Anpassung zu $E_{diss,Wasser}/\beta = 0,12 \text{ nJ}/^\circ$ und zu $E_{diss,Wasser-Glycerol}/\beta = 0,07 \text{ nJ}/^\circ$.

Demgegenüber ergibt sich aus der Analyse der brechenden Brücken in [112] eine durch brechende Brücken dissipierte Energie von $E'_{diss,Wasser} = 0,13 \pm 0,03 \text{ nJ}/^\circ$. Die Fehlerschranken in diesem Resultat repräsentieren zum einen die bereits erwähnte Vernachlässigung der Kontaktwinkelhysterese, zum anderen aber weitere Effekte, wie die Ungenauigkeit in der Segmentierung, eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Abreißdistanz und des Volumens der reißen Kapillarbrücken aufgrund der begrenzten Zeitauflösung und die Fehler der linearen Anpassungsprozedur in Abbildung 97. Ein Teil der dissipierten Energie bei verschwindendem äußeren Druck kann also durch brechende Kapillarbrücken erklärt werden. Die durch Brechen von Kapillarbrücken dissipierte Energie kann quantifiziert werden und liefert eine gute Übereinstimmung zu den von Karmakar in [95] ermittelten mechanischen Daten. Durch verbesserte Orts- und Zeitauflösung könnte der Wert der dissipierten Energie bei zukünftigen Experimenten noch exakter bestimmt werden und gegenüber der Energiedissipation aufgrund des Binnendrucks eingeordnet werden.

Da Wasser-Glycerol-Mischungen im Röntgenstrahl sehr instabil sind und daher keine Tomographieexperimente mit einer solchen Mischung durchgeführt werden können, wurden die Daten mit Hilfe der vorhandenen Daten für Wasser-Systeme skaliert, um eine Abschätzung für die im Wasser-Glycerol-System durch brechende Brücken dissipierte Energie und damit einen Vergleich zu den mechanischen Daten zu erhalten. Für die Wasser-

Glycerol-Mischung erhält man, mit entsprechender Skalierung des Kontaktwinkels gemäß Abbildung 99, aus den Tomographiedaten $E'_{diss,Wasser-Glycerol} = (0,11 \pm 0,05) \text{ nJ/}^\circ$, was deutlich über dem aus den mechanischen Daten bestimmten Wert liegt. Hierbei ist zu beachten, dass der aus den Analysen der Tomographiedaten erhaltene Wert für die durch brechende Brücken dissipierte Energie im Wasser-Glycerol-System zusätzlich fehlerbehaftet ist: Die Analyse der brechenden Brücken wurde mit Hilfe der Ergebnisse eines feuchten Granulats aus Glaskugeln mit Wasser durchgeführt. Ersetzt man das Wasser durch Glycerol, vergrößert sich gemäß Abbildung 99 und Willet [19] der Abreißabstand. Die größere Kontaktwinkelhysterese im Vergleich zu reinem Wasser wirkt sich auf die durch eine brechende Brücke dissipierte Energie aus. Daher ist der Wert für die dissipierte Energie durch brechende Kapillarbrücken im Fall der Wasser-Glycerol-Mischung nur eine obere Abschätzung für die tatsächlich bei der Scherung dissipierte Energie durch brechende Brücken.

6.6 Kapitelzusammenfassung & Diskussion

Mit den vorgestellten Analysen wurde gezeigt, dass die dissipierte Energie in feuchten gescherten Granulaten für große externe Drücke von Reibungseffekten zwischen den einzelnen Granulatbestandteilen dominiert wird, jedoch für kleine externe Drücke durch die Energiedissipation durch brechende Kapillarbrücken bestimmt wird.

Durch Analyse von Tomographiedaten eines gescherten feuchten Granulates konnte die durch brechende Kapillarbrücken dissipierte Energie bei einem gescherten Granulat quantifiziert und mit dem aus mechanischen Daten bestimmten Wert der dissipierten Energie bei verschwindenden äußeren Drücken verglichen werden.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsvolumina in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit wachsender Scherrate breiter wird, der Flüssigkeitsaustausch zwischen den Kapillarbrücken der Veränderung in der Probe durch die Scherung also nur noch schwer folgen kann. Die Beobachtungen bezüglich der Flüssigkeitsumverteilung in einem gescherten Granulat konnten mit den in Kapitel 5 gewonnen Erkenntnissen über den Austauschprozess in feuchten Granulaten erklärt und damit eine Ursache für die von Karmakar in [95] beobachtete Scherverdünnung in feuchten Granulaten aus Glaskugeln gefunden werden.

7. Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten die Umverteilungsprozesse in feuchten Granulaten, die zu einer finalen Konfiguration der Flüssigkeitsmorphologien führen, detailliert untersucht und zugrunde liegende Mechanismen aufgeklärt werden. Nach der Fluidisierung eines feuchten Granulats kommt es zunächst zu einem Flüssigkeitsrücklauf von einem Flüssigkeitsfilm in die Morphologien, dem sich ein Umverteilungsprozess innerhalb der Morphologien anschließt. Im Zuge des Rücklaufprozesses werden neue Flüssigkontakte gebildet; harte Kontakte werden zu feuchten Kontakten. Ein zunächst einige Mikrometer dicker Flüssigkeitsfilm wird unmittelbar nach Beginn des Experiments dünner und die Flüssigkeit läuft in Flüssigkeitsstrukturen zwischen den einzelnen Kugeln zurück. Schließlich ist jeder Kontakt auch ein flüssiger Kontakt. Mit dem Rücklaufprozess zu Beginn des Experiments und dem daran angeschlossenen Umverteilungsprozess konnten zwei Mechanismen hinsichtlich der zugrunde liegenden Zeitskalen des Flüssigkeitsaustauschs voneinander abgegrenzt werden.

An den schnellen Rücklaufprozess schließt sich ein ungefähr um einen Faktor 10 langsamerer Austauschprozess der Flüssigkeitsstrukturen an. Durch Variation der Benetzungseigenschaften konnte gezeigt werden, dass der Austauschprozess auf kleinen Zeitskalen über einen perkolierten Flüssigkeitsfilm in den Oberflächenrauigkeiten der Kugeln abläuft; über eine größere Zeitskala ist auch ein Austauschprozess über die Gasphase zu beobachten. Ein gemischtes System aus Glas- und Basaltkugeln unterschiedlicher Zusammensetzung zeigt, wie der Austauschprozess mit steigendem Anteil an schlecht benetzenden Basaltkugeln mehr und mehr unterdrückt wird. Durch die vorliegende Arbeit konnten Systeme mit feuchten Granulaten hinsichtlich ihrer Flüssigkeitsverteilungen verstanden werden, eine Einordnung der Auswirkung gewisser Parameter wie der Kugelgröße, der Viskosität und des Flüssigkeitsgehaltes auf die Zeitskala der Umverteilung der Flüssigkeitsmorphologien und deren Weg zu dieser statischen Endverteilung ist möglich.

Eine detaillierte Parameterstudie der Abhängigkeiten der Zeitskalen des Austauschprozesses der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat konnte theoretische Vorhersagen hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit bestätigen und bietet eine Möglichkeit, diese für eine gegebene Granulatprobe abzuschätzen. Anhand einer bidispersen Kugelmischung konnte die Wirkungsweise des Laplace-Drucks als treibende Kraft des Flüssigkeitsaustauschs demonstriert werden. Der Austauschprozess in einem feuchten Granulat monodisperser Kugeln wurde zusätzlich hinsichtlich seiner Reichweite in der Probe untersucht und festgestellt, dass benachbarte Strukturen eine Antikorrelation aufweisen und der Flüssigkeitsaustausch im Wesentlichen auf der Längenskala eines Kugeldurchmessers abläuft.

Der Weg hin zu komplexeren Systemen mit nicht rein monodispersen Kugelmischungen, beschichteten Kugeln und gemischter Benetzbarkeit wurde in dieser Arbeit begonnen; hinsichtlich der Komplexität der sich dadurch ergebenden, neuen Parameterräume sind noch weitere Studien möglich und notwendig, um schließlich auch für solch unregelmäßige Systeme ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erlangen. Ziel muss es sein, durch geschickte Variation des Systems hinsichtlich der Porosität, Korngröße und

Benetzbarkeit zu zeigen, dass die an unserem Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse auch das wesentliche Verhalten realer Systeme wie beispielsweise Sand beschreiben.

Die Ergebnisse bezüglich des Austauschprozesses und der zeitlichen Entwicklung von Flüssigkeitsmorphologien konnten dazu verwendet werden, die Entwicklung der Flüssigkeitsmorphologien im komplexeren System einer Scherzelle mit parabolischem Scherprofil zu verstehen. Die Bewegungen der Kugeln und Flüssigkeitsmorphologien in einem gescherten Granulat wurden mit neu-entwickelten Analyseverfahren untersucht. Hierdurch konnte ein Mechanismus, der das Auftreten der Scherverdünnung in feuchten Granulaten aus Glaskugeln verursacht, verstanden werden: Bei großen Scherraten ist das Volumen der Kapillarbrücken uneinheitlicher, die Equilibration der Kapillarbrücken ist nicht vollständig abgeschlossen. Es wurde gezeigt, inwiefern brechende Kapillarbrücken die dissipierte Energie in einem gescherten feuchten Granulat beeinflussen und welche Auswirkungen eine Erhöhung der Scherrate auf die Flüssigkeitsmorphologien im Granulat hat. Brechende Kapillarbrücken sorgen dafür, dass in einem gescherten feuchten Granulat auch bei verschwindendem äußeren Druck Energie dissipiert wird.

Im gescherten System sind hinsichtlich möglicher Dillatanzeffekte und lokaler Veränderungen der Packungsgeometrien im Zuge der Analysen noch einige weitere Fragen entstanden. Neue Rekonstruktions- und Aufnahmemethoden im Zuge eines Upgrades am *ESRF in Grenoble* könnten höhere Zeit- und Ortsauflösung liefern und könnten es so möglich machen, lokale Packungsgeometrien zu untersuchen und offene Fragen zu beantworten. Auch stehen Studien aus, in denen die Viskosität der Flüssigkeit, die Größenverteilungen der Kugeln und die Drücke bei Tomographieexperimenten gezielt variiert und die Auswirkungen dieser Parameter auf die mechanischen Eigenschaften quantifiziert werden können.

8. Danksagung

Die erfolgreiche Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe und die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

An erster Stelle möchte ich dem Betreuer dieser Arbeit *Prof. Dr. Ralf Seemann* dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gab, unter perfekten Bedingungen meine Untersuchungen durchzuführen und mir über die gesamte Zeit, in der diese Arbeit angefertigt wurde, stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Es wurden über die gesamte Zeit meiner Promotion keine Kosten und Mühen gescheut, um eine erfolgreiche Fertigstellung dieser Arbeit zu ermöglichen. Dafür vielen herzlichen Dank.

Des Weiteren geht ein Dank an *Prof. Dr. Karin Jakobs* dafür, dass sie seinerzeit den Kontakt zur Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Ralf Seemann* für mich hergestellt hat und dafür dass es stets zu einem lebhaften Austausch zwischen beiden Arbeitsgruppen gekommen ist.

Danken möchte ich auch in besonderem Maße *Prof. Dr. Roland Bennewitz*, der das Zweitgutachten dieser Arbeit übernommen hat.

Ein weiterer Dank geht an die derzeitigen und ehemaligen Mitglieder der *AG Seemann* *Dr. Stefan Bommer*, *Dr. Jean-Baptiste Fleury*, *Dr. Somnath Karmakar*, *Dr. Michael Hein*, *Anna-Lena Hippler* und *Dr. Kamalith Singh*, die mich stets unterstützt haben und mir in vielen Diskussionen und bei technischen Problemen und Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Ein besonderer Dank geht an *Judith Rech* und *Monika Schuck*, die uns alle stets nach Kräften unterstützten.

Bei *Carsten Herrmann* und *Dr. Michael Jung*, die mich über meine gesamte Studienzeit und die Zeit meiner Promotion begleitet haben, möchte ich mich besonders für die vielen schönen Diskussionen und die schöne Zeit in den vergangenen über zehn Jahren bedanken. Es freut mich umso mehr, dass wir nun alle zusammen unsere Promotion fertiggestellt haben. *Dr. Hagen Scholl* möchte ich auf diesem Wege besonders für die vielen effektiven Messzeiten in Grenoble zu jeder Uhrzeit auch nach langen Messtagen danken, die maßgeblich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank geht auch an *Dr. Martin Brinkmann* für die vielen Diskussionen, die immer wieder für neue Ideen und Einsichten gesorgt haben.

Ein weiterer Dank geht an *Dr. Marco Di Michiel*, der uns als Beamline-Techniker an der ID 15A am *ESRF in Grenoble* unterstützt hat. Ebenfalls danke ich *Dr. Mario Scheel*, der mir als Beamline-Techniker bei meinen Tomographie-Experimenten eine große Hilfe war und sein umfangreiches Wissen und seine Erfahrung stets bereitwillig an mich weitergegeben hat.

Ebenfalls danken möchte ich *Anna Plocher-Haas* für die vielen Tipps bei der sprachlichen Darstellung.

Die Liste der Menschen, denen ich meinen großen Dank aussprechen möchte, wäre unvollständig, ohne meinen Eltern, Großeltern, Rudi und meiner gesamten Familie zu danken, ohne die diese Arbeit nie entstanden wäre und die mir stets Inspiration und Unterstützung

gaben. Ein besonderer Dank geht an *Daniela Seegmüller*, die mich in den vergangenen Jahren in allen Lebenslagen stets nach Kräften unterstützt hat und aus meinem Leben nicht mehr wegzudenken ist.

Danke

Marc

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Aufnahme eines Sandschlusses bei einer Sandburgen-Ausstellung am Strand von Ostende (Belgien) im August 2015.	1
Abbildung 2 Schlammlawine durch ein Wohngebiet in Oberstdorf (Deutschland) nach zuvor heftigen Regenfällen im Juni 2015 aus [4].	2
Abbildung 3 Kontaktwinkel θ an einer Grenzfläche ($0^\circ < \theta < 180^\circ$). γ_{LV} , γ_{SV} sowie γ_{SL} sind die Oberflächenspannungen.	5
Abbildung 4 Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit gleichem Radius R in Kontakt. Die Radien r_1 und r_2 sind die Krümmungsradien der Kapillarbrücke.	7
Abbildung 5 Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit gleichem Radius R . Der Abstand der Oberflächen der Kugeln voneinander wird mit s bezeichnet.	8
Abbildung 6 Messung des Kontaktwinkels von Ioddodekan an einer Basaltkugel mit einem Durchmesser von 1,8 mm am <i>OCA20</i> von <i>DataPhysics</i>	20
Abbildung 7 Lichtmikroskopaufnahmen zur Überprüfung der Kugelgröße am Mikroskop. Mit Image Pro Plus 6.3 angepasste Kugelummrisse sind in Rot gezeichnet.	21
Abbildung 8 Verteilung der Kugeldurchmesser für Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm laut Herstellerangaben von Whitehouse Scientific Ltd in Chester (UK). Die Kugeldurchmesser wurden am Lichtmikroskop ermittelt.	22
Abbildung 9 Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der Kugeloberfläche von Glaskugeln (linke Spalte) und Basaltkugeln (rechte Spalte) mit einem Durchmesser von 2 mm für einen Ausschnitt von $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ (obere Zeile) bzw. $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ (untere Zeile).	24
Abbildung 10 Überblick über den Aufbau des ESRF mit Vorbeschleunigern und Speicherring in einem 3D-Modell des ESRF [102].	28
Abbildung 11 Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der Röntgentomographie an der ID15A am ESRF in Grenoble. Der Röntgenstrahl kommt von links in die Versuchsanordnung.	29
Abbildung 12 Versuchsaufbau im Messraum am ESRF an der Beamline ID15A im Gesamtaufbau (oben) und mit Strahlengang (Strahl von links kommend) und Kamera (unten). Die Lage einiger Bestandteile, die durch andere Bauteile verdeckt sind, wurde schematisch eingezeichnet.	30
Abbildung 13 Experimenteller Aufbau der Fluidisierungsexperimente am ESRF in Grenoble Beamline ID15A. Die Kamera zur Aufnahme ist nicht im Bild und befindet sich links der Anordnung.	32
Abbildung 14 Typische variable Zeitskala bei ultraschnellen Röntgentomographien am ESRF in Grenoble mit einer Änderung des Zeitintervalls nach 10 und 15 Tomographien.	34
Abbildung 15 Schematische Darstellung und Fotografie des CT-Alpha gemäß [103]. Eine Bewegung entlang der z-Achse im konischen Strahl (gelb) erzeugt eine Vergrößerung.	35
Abbildung 16 (a) Radiogramme der mit Zinkiodid-Lösungen gefüllten Küvetten aus Experimenten die im Rahmen von [103] durchgeführt wurden. Aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung $U = 160 \text{ kV}$, einer Anodenstromstärke $I = 170 \mu\text{A}$ und einer Belichtungszeit $t = 3,5 \text{ s}$. Die Dichten der Lösungen betragen von links nach rechts in g/ml: 1,182; 1,205; 1,379; 1,446; 1,538; 1,588; 1,708; 1,821; 1,908; 1,971; 2,075; 2,129; 2,212; 2,347; 2,430. (b) Dazugehörige Analyse der Grauwerte im Bild.	37
Abbildung 17 Röntgentomographien am ESRF (links) und am Nanotom (rechts), jeweils von feuchten Granulaten aus Basaltkugeln mit Durchmessern von 500 - 600 μm mit deutlich erkennbaren Ringartefakten.	40
Abbildung 18 Vergleich eines ungefilterten Tomographiebildes (links) mit einem mit dem 3D-Anisotrope-Diffusionsfilter gefilterten Bild (rechts).	42
Abbildung 19 Grauwertprofil jeweils entlang der gelben Linie aus Abbildung 18 durch Luft, zwei Flüssigkeitsstrukturen und drei Kugeln.	42
Abbildung 20 Geometrische zylinderförmige Maske eines Tomographiedatensatzes mit Glaskugeln mit einem Radius von 500 - 600 μm mit einer wässrigen Kaliumiodidlösung als benetzende Flüssigkeit.	43
Abbildung 21 Histogramm eines Tomographiedatensatzes mit Glaskugeln mit einem Radius von 500 - 600 μm mit einer wässrigen Kaliumiodidlösung als benetzende Flüssigkeit.	44

Abbildung 22 Originalschnittbild einer Tomographie (links), segmentierte Flüssigkeitsstrukturen (Mitte) und markierte und getrennte Flüssigkeitsstrukturen (rechts). Im markierten und getrennten Bild (rechts) entsprechen unterschiedliche Farben unterschiedlichen Markierungswerten.....	45
Abbildung 23 Originalschnittbild einer Tomographie (links), Euclidian-distance-Map (zweites Bild von links), Wasserscheiden Segmentierung (zweites Bild von rechts) und Cluster-Region-Merge-Filter (rechts)....	46
Abbildung 24 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glas-Kugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm . Die Probe hat einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$, als Flüssigkeit wurde pures Ioddodekan verwendet. 3D-Darstellung hergestellt mit der Software drishti [106].....	48
Abbildung 25 Volumenverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln (rot) und Basaltkugeln (blau) bei einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ und Kugeldurchmessern von 500 - 600 μm aufgenommen am ESRF in Grenoble mit einer Pixelauflösung von 18 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$	50
Abbildung 26 Oberflächen-Volumen-Verhältnis für ein feuchtes Granulat bestehend aus Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,19$ (blau) sowie das Oberflächen-Volumen-Verhältnis für einen kompakten Cluster (gestrichelte rote Linie) [Laterale Auflösung: 18 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	52
Abbildung 27 Phasen des Flüssigkeitstransports in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ mit ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml als Flüssigkeit. Schnitte durch Röntgentomographien aufgenommen am ESRF in Grenoble zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$ s, (b) $t = 20$ s und (c) $t = 890$ s, wobei (d) das Differenzbild aus den Bildern (a) und (b) darstellt, (e) ist das Differenzbild aus den Bildern (b) und (c).....	53
Abbildung 28 Zeitliche Entwicklung der Koordinationszahl nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s eines feuchten Granulates bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Endzustand gezeigt.	55
Abbildung 29 Flüssigkeitsgehalt eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit. Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$	56
Abbildung 30 Oben: 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glas-Kugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ purem Ioddodekan. Mit eingeblendeten Kugelumrissen (a) und ohne die Kugelumrisse (b). Unten: 3D-Darstellung der Flüssigkeitsmorphologien einer Kugelmischung aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ mit 1,53 g/ml Wasser-KI-Lösung als Flüssigkeit, zum Zeitpunkt $t = 0$ s (c) und $t = 24$ s (d). Hergestellt mit der Software drishti [106].	58
Abbildung 31 (a) Zeitliche Entwicklung der flüssigen Kontakte einer Kugel nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s. (b) Vergleich der Flüssigkontakte (grün) der Kugeln mit den harten Kontakten (orange). (c) Anzahl der Kontakte eines Clusters zu verschiedenen Kugeln zu verschiedenen Zeitpunkten des Experimentes. Alle Messungen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet.	59
Abbildung 32 Grauwertinvertierte Schnitte durch die xy-Ebene eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm mit Ioddodekan als Flüssigkeit (oben) sowie das Differenzbild beider Schnitte (unten). Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ zum Zeitpunkt $t = 0$ s (links) und $t = 85$ s (rechts) mit $W = 0,0175$ mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit.	61
Abbildung 33 Schematische Skizze zur Untersuchung des Grauwertprofils einer Kugel als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt der Kugel mit $W = 0,0175$ mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit.	62
Abbildung 34 Grauwertprofil $G(r)$ einer Kugel in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1000 - 1200 μm mit 1,56 g/ml-KI-Lösung als Flüssigkeit. Aufgenommen am ESRF in Grenoble bei einer Pixelauflösung von 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ mit $W = 0,0175$. Der Radius der analysierten Kugel beträgt $R = 575$ μm (gestrichelte Linie).	63
Abbildung 35 Flüssigkeitsrücklauf eines feuchten Granulates bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einer 1,59 g/ml KI-Lösung (schwarze Kurve) und Ioddodekan (rote Kurve) als benetzendem Fluid, jeweils mit einer exponentiellen Anpassung $W(t)$ in blauen gestrichelten Linien.	65

9. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 36 Rücklaufprozess für feuchte Granulate mit Ioddodekan für verschiedene Kugeldurchmesser von 250 - 300 μm (grün), 500 - 600 μm (schwarz), 600 - 700 μm (rot) und 1000 - 1200 μm (blau) in den ersten 250 Sekunden des Experiments und in der Langzeitentwicklung (kleiner Graph). 66
- Abbildung 37 Aus exponentiellen Anpassungen extrahierte Rücklaufgeschwindigkeit B_0 in Abhängigkeit vom mittleren Kugeldurchmesser d für mit Ioddodekan benetzte feuchte Granulate aus Glaskugeln. 67
- Abbildung 38 Differenzbilder der Schnitte durch die xy-Ebene der Tomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und Ioddodekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,18$. Links: Differenzbild zwischen $t = 0$ s und $t = 69$ s; Rechts: Differenzbild zwischen $t = 66$ s und $t = 2983$ s. Die jeweils untere Reihe ist im Ausschnitt vergrößert gezeigt. 68
- Abbildung 39 Histogramme der Flüssigkeitsverteilung eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s in der Kurzzeit- (a) und Langzeitentwicklung (b). Im Einsatzbild ist die Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes W des gleichen Experiments zu den gezeigten Zeitpunkten dargestellt. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 11 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 70
- Abbildung 40 Schnittbilder durch die xy-Ebene der Röntgentomographie feuchter Granulate aus Kugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von jeweils $W = 0,04$. Linke Spalte: Feuchtes Granulat aus Glaskugeln zu Beginn und Ende des Experiments bei $t = 0$ s (oben), $t = 1080$ s (Mitte) und das Differenzbild der beiden zuvor gezeigten Bilder (unten). Rechte Spalte: Feuchtes Granulat aus Basaltkugeln zu Beginn und Ende des Experiments bei $t = 0$ s (oben), $t = 950$ s (Mitte) und das Differenzbild der beiden zuvor gezeigten Bilder (unten). In der gewählten Darstellung geben dunkle Bereiche Flüssigkeit ab, helle Bereiche dagegen nehmen Flüssigkeit auf. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 73
- Abbildung 41 Vergleich des Umverteilungsprozesses für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,04$ für Wasser-KI-Lösung 1,59 g/ml (a) und Ioddodekan (b) als Flüssigkeit und ein feuchtes Granulat aus Basaltkugeln mit identischen Kugeln und identischem Flüssigkeitsgehalt nach dem Stoppen der Fluidisierung (schwarze Datenpunkte) und nach 1080 Sekunden (blaue Datenpunkte). Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von 1,5 g/ml (c) und Ioddodekan (d) verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 75
- Abbildung 42 Histogramm der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ nach einer Ruhezeit von $t = 48$ h. Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 76
- Abbildung 43 (a) Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina der Flüssigkeitsstrukturen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. (b) Zeitliche Entwicklung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von 355 - 425 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$ nach dem Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0$ s. Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 78
- Abbildung 44 Vergleich der Endverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln (rot) und Basaltkugeln (blau) mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 6 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. 80
- Abbildung 45 Schnitte durch die xy-Ebene einer Röntgentomographie mit einem feuchten Granulat einer Mischung aus Glas- und Basaltkugel mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen τ . Aufgenommen am Nanotom in Göttingen. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,3 g/ml verwendet 81
- Abbildung 46 Zeitliche Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes in einem feuchten Granulat mit einer Mischung aus Glas- und Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 355 - 425 μm einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,004$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,65 g/ml verwendet. In der vorliegenden Probe ist $\tau = 3$ 82
- Abbildung 47 Zeitliche Entwicklung der Verteilung der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat mit einer Mischung aus Glas- und Basaltkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 355 - 425 μm einem

- Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,004$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,65 \text{ g/ml}$ verwendet. In der vorliegenden Probe ist $\tau = 3$. [Laterale Auflösung: $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 83
- Abbildung 48 Vergleich der Endverteilung der Flüssigkeitsmorphologien in feuchten Granulaten die Mischungen aus Glaskugeln und Basaltkugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Dargestellt für Mischungen mit $\tau = 4$ (rot), $\tau = 2$ (grün), $\tau = 0,5$ (schwarz) und $\tau = 0,25$ (blau). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von $1,3 \text{ g/ml}$ verwendet. 84
- Abbildung 49 Zeitliche Entwicklung des Öffnungswinkels von Kapillarbrücken nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0 \text{ s}$ eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Start- und Endzustand dargestellt [Laterale Auflösung: $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 86
- Abbildung 50 Zeitliche Entwicklung des inneren Radius von Kapillarbrücken nach Stoppen der Fluidisierung bei $t = 0 \text{ s}$ eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$. Als Kontrastmittel wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet. In gestrichelten Linien sind die Gauß-Anpassungen für den Start- und Endzustand dargestellt [Laterale Auflösung: $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 87
- Abbildung 51 3D-Darstellung (hergestellt mit der Software drishti [106]) einer bidispersen Kugelmischung aus Glaskugeln mit Durchmessern von $250 - 500 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $500 - 600 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. Die Flüssigkeit ist in braun dargestellt, die Kugeln in gelb. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von $1,53 \text{ g/ml}$ verwendet. 88
- Abbildung 52 (a) Häufigkeitsverteilung der Kugelvolumina in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $150 - 180 \text{ }\mu\text{m}$ und $355 - 425 \text{ }\mu\text{m}$ mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,49 \text{ g/ml}$ verwendet. (b) Zeitliche Entwicklung des Flüssigkeitsgehaltes der links gezeigten Probe. Eine exponentielle Anpassung ist als gestrichelte Linie gezeigt [Laterale Auflösung: $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 89
- Abbildung 53 Schnitt durch die xy-Ebene einer Tomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $150 - 180 \text{ }\mu\text{m}$ und $355 - 425 \text{ }\mu\text{m}$ mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,49 \text{ g/ml}$ verwendet. Aufgenommen mit einer Auflösung von $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$. Darstellung des kompletten Pobencontainers (links) und eines vergrößerten Ausschnittes aus der Mitte des Containers (rechts). 90
- Abbildung 54 Häufigkeitsverteilung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $150 - 180 \text{ }\mu\text{m}$ und $355 - 425 \text{ }\mu\text{m}$ mit einem Mischungsverhältnis von $\tau = 2$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,1$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,49 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $11 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 91
- Abbildung 55 Auftragung der Formel (9) (a) und der Formel (14) (b) als Funktion des Öffnungswinkels β . Rote Graphen entsprechen den Kapillarbrücken zwischen zwei großen Kugeln, schwarze Graphen denen zwischen zwei kleinen Kugeln. Die horizontalen Linien im Graphen rechts entsprechen den aus den Tomographien bestimmten bevorzugten Volumen der Kapillarbrücken. 93
- Abbildung 56 (a) Oberflächen-Volumen-Auftrag aller Flüssigkeitsmorphologien eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (rote Datenpunkte), zum Zeitpunkt $t = 67 \text{ s}$ und am Ende des Experiments bei $t = 2987 \text{ s}$. Im Einsatzbild: Volumen-Histogramm aller Flüssigkeitsmorphologien. Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. (b) Histogramm des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses S/V aller Flüssigkeitsmorphologien für den gleichen Datensatz zu den gleichen Zeitpunkten. 95
- Abbildung 57 (a) & (b) Oberflächen-Volumen-Verhältnisse S/V (blau) und Volumina (rot) zweier wachsender Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$. Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet. (c) Dreidimensionale Darstellung der zuvor untersuchten Kapillarbrücken zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Kapillarbrücke mit $S/V \approx 0,8$ (linker Graph) ist oben gezeigt, die Kapillarbrücke mit $S/V \approx 1,0$ (rechter Graph) ist unten gezeigt [Laterale Auflösung: $5,5 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$]. 97
- Abbildung 58 Entwicklung der Oberfläche und des Volumens zweier Kapillarbrücken (grüne und rote Datenpunkte) in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \text{ }\mu\text{m}$ und

9. Abbildungsverzeichnis

einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ über den Oberflächen-Volumen-Verhältnissen aller Flüssigkeitsmorphologien zu den Zeitpunkten $t = 0$ s (schwarz) und $t = 2987$ s (blau). Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	98
Abbildung 59 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse S/V (blau) und Volumina (rot) zweier schrumpfender Kapillarbrücken in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $500 - 600 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$. Als Flüssigkeit wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	99
Abbildung 60 Oberflächen-Volumen-Verhältnisse der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Basaltkugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$ unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (a) und nach 950 Sekunden (b). Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	100
Abbildung 61 Histogramm des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses S/V aller Flüssigkeitsmorphologien eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,024$, unmittelbar nach dem Stoppen der Fluidisierung (schwarze Datenpunkte) und am Ende des Experiments bei $t = 950$ s (blaue Datenpunkte). Als Kontrastmittel wurde Ioddodekan verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	101
Abbildung 62 Zeitliche Entwicklung der Histogramme der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,03$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,59 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $11 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	103
Abbildung 63 Zeitliche Entwicklung der Lage des globalen Maximums (a) und der Breite (b) einer Gauß-Anpassung des Histogramms der Flüssigkeitsmorphologien in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt $W = 0,03$. Eine exponentielle Anpassung der Messwerte ist jeweils in blau gezeigt. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,59 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $11 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	105
Abbildung 64 Entwicklung des Volumens einzelner Flüssigkeitsstrukturen für ein feuchtes Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ für eine wachsende Flüssigkeitsstruktur (links) und eine schrumpfende Flüssigkeitsstruktur (rechts). Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	107
Abbildung 65 Zeitliche Entwicklung der Volumina der Flüssigkeitsmorphologien an zwei verschiedenen Kugeln in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $600 - 700 \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ mit Ioddodekan als Flüssigkeit [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	108
Abbildung 66 Entwicklung des Volumens einer Flüssigkeitsstruktur für ein feuchtes Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,04$ für eine wachsende Flüssigkeitsstruktur (rechts) und eine schrumpfende Flüssigkeitsstruktur (links) mit der dazugehörigen Exponentiellen Anpassung (grün). Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,5 \text{ g/ml}$ verwendet [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	109
Abbildung 67 Abhängigkeit des Anpassungsparameters R_0 vom Endvolumen V_0 für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,008$ und ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von $1,9 \text{ g/ml}$ als benetzender Flüssigkeit [Laterale Auflösung: $11 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	111
Abbildung 68 Abhängigkeit des Anpassungsparameters R_0 vom ausgetauschten Volumen A für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung $1,59 \text{ g/ml}$ als benetzender Flüssigkeit (oben) bzw. einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit (unten) [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	112
Abbildung 69 Histogramm für den Quotienten R_0/A für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $355 - 425 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung $1,59 \text{ g/ml}$ als benetzender Flüssigkeit (oben) bzw. einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ und Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit (unten) [Laterale Auflösung: $5,5 \mu\text{m}/\text{Pixel}$].....	114
Abbildung 70 Schnitte durch eine Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit Durchmessern von $250 - 300 \mu\text{m}$ mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu den Zeitpunkten $t = 0$ s (links) und $t = 1095$ s (rechts). Aufgenommen am ESRF in Grenoble. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von $1,53 \text{ g/ml}$ verwendet.....	115

Abbildung 71 Histogramm für die Häufigkeit wachsender und schrumpfender Strukturen für feuchte Granulate bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten und Flüssigkeiten: (a) $W = 0,01$ Ioddodekan pur, (b) $W = 0,045$ Ioddodekan pur, (c) $W = 0,03$ KI-Lösung 1,59 g/ml und (d) $W = 0,05$ KI-Lösung mit einer Dichte von 1,59 g/ml [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	116
Abbildung 72 Normierte Häufigkeitsverteilung des Anpassungsparameters R_0 für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm (a) und 355 - 425 μm (b) mit unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet.	117
Abbildung 73 Anpassungsparameter $R_{0,\text{max}}$ (links) und $\Delta R_{1/2}$ (rechts) für verschiedene Flüssigkeitsgehalte und Kugelgrößen für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet.	118
Abbildung 74 Qualitativer Verlauf des Laplacedrucks einer Kapillarbrücke p_{cb} in Abhängigkeit von deren Volumen V . Der kritische Druck p^* nach [6] ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.	119
Abbildung 75 Vergleich des Anpassungsparameters R_0 für verschiedene Kugelgrößen für feuchte Granulate aus Glaskugeln mit KI- bzw. ZnI_2 -Lösung als benetzender Flüssigkeit.	121
Abbildung 76 Vergleich der Anpassungsparameter R_0 für unterschiedliche Flüssigkeiten für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm (links) und 500 - 600 μm (rechts).	122
Abbildung 77 Überprüfung der Abhängigkeit der Zeitskalen des Flüssigkeitsaustausches in Abhängigkeit von der Viskosität (a) und des Kugeldurchmessers (b).	124
Abbildung 78 (a) Schnitte durch die xy-Ebene einer Tomographie eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μm mit Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten. (b) Flüssigkeitsgehalt eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μm mit Ioddodekan als benetzender Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten.	127
Abbildung 79 Häufigkeitsverteilung der Flüssigkeitsvolumina eines feuchten Granulates aus OTS-beschichteten Glaskugeln mit einem Durchmesser von 700 - 800 μm mit Ioddodekan als benetzende Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$ zu verschiedenen Zeitpunkten.	128
Abbildung 80 Abgegebenes (rote Würfel) und aufgenommenes Volumen (grüne Würfel) aller Cluster in der Probe überlagert mit der Kugelmatrix (gelb) in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und Ioddodekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$. Das Volumen der Würfel ist proportional zum ausgetauschten Volumen [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	131
Abbildung 81 Abhängigkeit des ausgetauschten Volumens einzelner Flüssigkeitsstrukturen von der Position in der Probe in der Höhe (links) und dem Abstand zur Symmetrieachse (rechts) in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und Ioddodekan als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,03$. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,53 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	132
Abbildung 82 Schnitte durch die xy-Ebene einer Röntgentomographie für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ und KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit. Gezeigt sind zwei benachbarte Brücken zu verschiedenen Zeitpunkten (oben) und Differenzbilder zur Analyse ihrer Entwicklung (unten).	133
Abbildung 83 Verteilung des Root Mean Square Error (RMSE) für die Anpassung der Entwicklung der Flüssigkeitsvolumina einzelner Flüssigkeitsstrukturen über die Zeit in einem feuchten Granulat mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 600 - 700 μm und 1,5 g/ml KI-Lösung als benetzendem Fluid mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,01$ [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	135
Abbildung 84 Oben: Abstände der Flüssigkeitsstrukturen in einem feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. Unten: Gelber Bereich der oberen Abbildung vergrößert dargestellt.	137
Abbildung 85 Oben: Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $X_{i=0,j}$ vom Abstand zum Referenzcluster für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,018$ (a) und $W = 0,01$ (b) und KI-Lösung 1,53 g/ml als benetzender Flüssigkeit [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	139

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 86 Abhängigkeit der Korrelationsfunktion $X_{i=0,j}$ vom Abstand zum Referenzcluster für ein feuchtes Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 500 - 600 μm mit Ioddodekan als benetzendem Fluid und einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,012$ (a) bzw. $W = 0,02$ (b) [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	141
Abbildung 87 Schematische Darstellung einer Scherzelle mit zwei Membranen gefüllt mit einem monodispersen feuchten Granulat.	144
Abbildung 88 Definition des Schwerwinkels β in einer zylindrischen Scherzelle mit Durchmesser d mit einem parabolischen Scherprofil.	146
Abbildung 89 Schnitte durch die xz -Ebene einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$. In der vorliegenden Probe wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml als Flüssigkeit verwendet, die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten, die Scherrate $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s.	147
Abbildung 90 Oben: Schnitte durch die xz -Ebene einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. Unten: Schematische Darstellung der Bewegungsverfolgung in einem gescherten feuchten Granulat, illustriert anhand der Verfolgung einer Kugel über einen halben Scherzyklus.	148
Abbildung 91 (a) Radial gemittelt Geschwindigkeitsprofil in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. (b) Über die Höhenkoordinate z gemittelt Geschwindigkeitsprofil in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet.	150
Abbildung 92 Geschwindigkeit v_z als Funktion des Abstandes zur Symmetrieachse r in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Scherzyklus. Die Anpassungskurven sind als durchgezogene Linien in der jeweiligen Farbe gezeichnet. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet.	151
Abbildung 93 (a) Geschwindigkeit v_z als Funktion der z -Position in der Probe in einem gescherten feuchten Granulat bestehend aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,05$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Scherzyklus für verschiedene Punkte des Scherzyklus. Die Zuordnung der Tomographienummern zu den Positionen im Scherzyklus ist im Einsatz gezeigt. Als Flüssigkeit wurde ZnI_2 -Lösung mit einer Dichte von 1,5 g/ml verwendet. (b) Gradient der Geschwindigkeit v_z als Funktion der Zeit für die zuvor vorgestellten Daten.	153
Abbildung 94 (a) Zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ zu verschiedenen Tomographien 1 bis 41. Nulldurchgänge sind als offene Symbole gezeigt, Maxima als Dreiecke. Die Scherrate beträgt $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet und die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. (b) - (d) Anpassungsparameter der Gaußverteilung für die oben gezeigte zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung. Wendepunkte sind jeweils durch rote vertikale Linien dargestellt.	156
Abbildung 95 Vergleich der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ mit jeweils einer Scherrate von $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s (rot) bzw. $7,3 \cdot 10^{-4}$ 1/s (schwarz) am jeweiligen Wendepunkt (links) und am Nulldurchgang (rechts). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$].	158
Abbildung 96 Anpassungsparameter einer Gaußverteilung für die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsverteilung in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm mit einem Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ für eine Scherrate von $1,98 \cdot 10^{-4}$ 1/s (schwarz) bzw. $7,3 \cdot 10^{-4}$ 1/s (rot). Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56 g/ml verwendet [Laterale Auflösung: 5,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$]. Wendepunkte sind mit senkrechten roten Linien markiert.	159
Abbildung 97 Analyse der brechenden (schwarz) und neu gebildeten Brücken (blau) einer Röntgentomographie eines feuchten Granulates aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von 250 - 300 μm . Es wurde ein Flüssigkeitsgehalt von $W = 0,02$ angemischt. Als Flüssigkeit wurde KI-Lösung mit einer Dichte von 1,56	

g/ml verwendet und die Periodendauer betrug $T = 55,6$ Minuten. Wendepunkte sind durch rote vertikale Linien gekennzeichnet.	160
Abbildung 98 Pro Kugel und Scherwinkel dissipierte Energie in einem gescherten feuchten Granulat aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $125 - 150 \mu\text{m}$ für ein trockenes Granulat (schwarze Quadrate), ein feuchtes Granulat mit Wasser als benetzender Flüssigkeit und $W = 0,03$ (rote Kreise) und ein feuchtes Granulat mit einer Wasser-Glycerol-Mischung (70:30 wt.%) als benetzender Flüssigkeit und $W = 0,03$ (blaue Dreiecke) nach [95].	163
Abbildung 99 Theoretischer Verlauf der Kraft einer Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln im Abstand S nach [19] für Glaskugeln mit mittleren Radien von $141 \mu\text{m}$ (schwarz) und $70 \mu\text{m}$ (blau) für Wasser als benetzendes Fluid (durchgezogene Linien) und Wasser-Glycerol-Mischung als benetzendes Fluid (gestrichelte Linien).	165

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Abhängigkeit der Viskosität einer KI-Lösung von der Dichte der Lösung nach [104] bei Normalbedingungen.	38
Tabelle 2 Eigenschaften von Wasser und Ioddodekan bei Normalbedingungen im Vergleich.....	39
Tabelle 3 Vergleich wichtiger Kenngrößen der Scherzellenexperimente für die Anordnungen SC1 zur Aufnahme der mechanischen Daten in [95] und SC2 zur Durchführung der Tomographieexperimente am ESRF in Grenoble.	145

11. Literaturverzeichnis

- [1] P. Richard, M. Nicodemi, R. Delannay, P. Ribière, and D. Bideau, “Slow relaxation and compaction of granular systems.,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 121–128, 2005.
- [2] H. Elbelrhiti, P. Claudin, and B. Andreotti, “Field evidence for surface-wave-induced instability of sand dunes.,” *Nature*, vol. 437, no. 7059, pp. 720–3, Sep. 2005.
- [3] P. Schiffer, “Granular physics: A bridge to sandpile stability,” *Nat. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 21–22, 2005.
- [4] “Schlammlawine in Oberstdorf: Erdbeben am Faltenbach,” *Spiegel ONLINE*, 2015. [Online]. Available: <http://www.spiegel.de/fotostrecke/oberstdorf-schlammlawine-am-faltenbach-fotostrecke-127495.html>.
- [5] Z. Fournier, D. Geromichalos, S. Herminghaus, M. M. Kohonen, F. Mugele, M. Scheel, M. Schulz, B. Schulz, C. Schier, R. Seemann, and a Skudelný, “Mechanical properties of wet granular materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 9, pp. S477–S502, Mar. 2005.
- [6] M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach, and S. Herminghaus, “Morphological clues to wet granular pile stability.,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 189–193, Mar. 2008.
- [7] D. Geromichalos, M. M. Kohonen, M. Scheel, and S. Herminghaus, “The number of capillary bridges in a wet granular medium,” Jul. 2003.
- [8] T. Aste, *The pursuit of perfect packing (Secound Edition)*. 2008.
- [9] G. D. Scott, “Packing of spheres,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 188, pp. 908–909, 1960.
- [10] G. D. Scott and D. M. Kilgour, “The density of random close packing of spheres,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 2, no. 6, pp. 863–866, 2002.
- [11] T. C. Halsey and A. J. Levine, “How Sandcastles Fall,” pp. 3141–3144, 1998.
- [12] D. J. Hornbaker, R. Albert, I. Albert, A.-L. Barabasi, and P. Schiffer, “What keeps sandcastles standing?,” *Nature*, vol. 387, no. 6635, p. 765, 1997.
- [13] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. New York: Academic Press, 1992.
- [14] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, vol. 95, p. 65, 1805.
- [15] N. Mitarai and F. Nori, “Wet granular materials,” *Adv. Phys.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 1–45, Jan. 2006.
- [16] S. Herminghaus, “Dynamics of wet granular matter,” vol. 54, 2005.

-
- [17] M. M. Kohonen, D. Geromichalos, M. Scheel, C. Schier, and S. Herminghaus, “On capillary bridges in wet granular materials,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 7–15, Aug. 2004.
- [18] T. Mason, A. Levine, D. Ertas, and T. Halsey, “Critical angle of wet sandpiles,” *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 5, pp. R5044–R5047, Nov. 1999.
- [19] C. D. Willett, M. J. Adams, S. a. Johnson, and J. P. K. Seville, “Capillary bridges between two spherical bodies,” *Langmuir*, vol. 16, no. 24, pp. 9396–9405, Nov. 2000.
- [20] H. J. Herrmann, “Granular matter,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 188–210, Oct. 2002.
- [21] S. Herminghaus *, “Dynamics of wet granular matter,” *Adv. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 221–261, May 2005.
- [22] M. J. A. Guoping Lian, Colin Thornton, “A Theoretical Study of the Liquid Bridge Forces between Two Rigid Spherical Bodies,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 161, no. 1, pp. 138–147, 1993.
- [23] C. D. Willett, M. J. Adams, S. A. Johnson, and J. P. K. Seville, “Capillary bridges between two spherical bodies,” *Langmuir*, vol. 16, no. 24, pp. 9396–9405, Nov. 2000.
- [24] C. D. Willett, M. J. Adams, S. A. Johnson, and J. P. K. Seville, “Effects of wetting hysteresis on pendular liquid bridges between rigid spheres,” *Powder Technol.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 63–69, Feb. 2003.
- [25] S. J. R. Simons and R. J. Fairbrother, “Direct observations of liquid binder–particle interactions: the role of wetting behaviour in agglomerate growth,” *Powder Technol.*, vol. 110, no. 1–2, pp. 44–58, May 2000.
- [26] S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, and B. J. Ennis, “Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review,” *Powder Technol.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 3–39, Jun. 2001.
- [27] T.-L. Cheng and Y. U. Wang, “Spontaneous Formation of Stable Capillary Bridges for Firming Compact Colloidal Microstructures in Phase Separating Liquids: A Computational Study.”
- [28] R. A. Fisher, “On the capillary forces in an ideal soil; correction of formulae given by W. B. Haines,” *J. Agric. Sci.*, vol. 16, no. 03, pp. 492–505, 1926.
- [29] A. Mehta, *Granular Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [30] R. M. Nedderman, *Statics and Kinematics of Granular Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [31] S. Herminghaus, *Wet Granular Matter: A Truly Complex Fluid (Series in Soft Condensed Matter)*. World Scientific, 2013.
- [32] H. Hinrichsen and D. E. Wolf, *The Physics of Granular Media*. Wiley, 2006.

- [33] I. Aranson and L. Tsimring, *Granular Patterns*. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [34] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, and R. P. Behringer, “Granular solids, liquids, and gases,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 68, no. 4, pp. 1259–1273, 1996.
- [35] N. Lu, T.-H. Kim, S. Sture, and W. J. Likos, “Tensile Strength of Unsaturated Sand,” *J. Eng. Mech.*, vol. 135, no. 12, pp. 1410–1419, 2009.
- [36] H. Huang, T. Bo, and X. Zheng, “Numerical modeling of wind-blown sand on Mars.,” *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 37, no. 9, p. 36, Sep. 2014.
- [37] P. Claudin and B. Andreotti, “A scaling law for aeolian dunes on Mars, Venus, Earth, and for subaqueous ripples,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 30–44, Nov. 2006.
- [38] E. Teunou and D. Poncelet, “Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art,” *J. Food Eng.*, vol. 53, no. 4, pp. 325–340, Aug. 2002.
- [39] L. S. C. Wan, P. W. S. Heng, and C. G. H. Chia, “Spray Drying as a Process for Microencapsulation and the Effect of Different Coating Polymers,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 18, no. 9, pp. 997–1011, Jan. 1992.
- [40] X. Zhao, M. J. Blunt, and J. Yao, “Pore-scale modeling: Effects of wettability on waterflood oil recovery,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 71, no. 3–4, pp. 169–178, Apr. 2010.
- [41] S. Iglauer, M. A. Fernø, P. Shearing, and M. J. Blunt, “Comparison of residual oil cluster size distribution, morphology and saturation in oil-wet and water-wet sandstone,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 375, no. 1, pp. 187–192, Jun. 2012.
- [42] H. Zheng, X.-T. Feng, and X. Hao, “A creep model for weakly consolidated porous sandstone including volumetric creep,” *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 78, pp. 99–107, Sep. 2015.
- [43] J. Sun, J. Deng, B. Yu, and C. Peng, “Model for fracture initiation and propagation pressure calculation in poorly consolidated sandstone during waterflooding,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 22, pp. 279–291, Jan. 2015.
- [44] P. Richard, L. Oger, J. P. Trodec, and a Gervois, “Geometrical characterization of hard-sphere systems.,” *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, vol. 60, no. 4 Pt B, pp. 4551–4558, 1999.
- [45] C. Radin, “Random Close Packing of Granular Matter,” *J. Stat. Phys.*, vol. 131, no. 4, pp. 567–573, Mar. 2008.
- [46] T. Aste, M. Saadatfar, and T. Senden, “Geometrical structure of disordered sphere packings,” *Phys. Rev. E*, vol. 71, no. 6, p. 061302, Jun. 2005.
- [47] E. Nowak, J. Knight, E. Ben-Naim, H. Jaeger, and S. Nagel, “Density fluctuations in vibrated granular materials,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, no. 2, pp. 1971–1982, Feb. 1998.

-
- [48] J. B. Knight, C. G. Fandrich, C. N. Lau, H. M. Jaeger, and S. R. Nagel, “Density relaxation in a vibrated granular material,” *Phys. Rev. E*, vol. 51, no. 5, pp. 3957–3963, May 1995.
- [49] A. E. R. Westman, “The packing of particles: empirical equations for intermediate diameter ratios,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 1–12, pp. 127–129, 1936.
- [50] S. Torquato and Y. Jiao, “Dense packings of the Platonic and Archimedean solids,” *Nature*, vol. 460, no. 7257, pp. 876–9, Aug. 2009.
- [51] E. R. Chen, “A dense packing of regular tetrahedra,” *Discret. Comput. Geom.*, vol. 40, no. 2, pp. 214–240, Aug. 2008.
- [52] L. Shui-Xiang, Z. Jian, and Z. Xuan, “Numerical Simulation of Random Close Packing with Tetrahedra,” *Chinese Phys. Lett.*, vol. 25, no. 5, pp. 1724–1726, 2008.
- [53] J. H. Conway and S. Torquato, “Packing, tiling, and covering with tetrahedra,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 28, pp. 10612–10617, 2006.
- [54] A. Kudrolli, “Size separation in vibrated granular matter,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 67, no. 3, pp. 209–247, Mar. 2004.
- [55] K. Strandburg, F. Prinz, and R. H. Swendsen, “Why the Brazil Nuts are on Top: Size Segregation of Particulate Matter by Shaking,” *Physical Rev. Lett.*, vol. 58, no. 10, pp. 1038–1040, 1987.
- [56] D. C. Hong, P. V. Quinn, and S. Luding, “Reverse Brazil Nut Problem: Competition between Percolation and Condensation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 15, pp. 3423–3426, Apr. 2001.
- [57] J. M. Ottino and D. V. Khakhar, “Mixing and segregation of granular material,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 32, pp. 55–91, 2000.
- [58] M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, and S. Herminghaus, “Liquid distribution and cohesion in wet granular assemblies beyond the capillary bridge regime,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 49, p. 494236, Dec. 2008.
- [59] A. Kudrolli, “Sticky sand,” vol. 7, no. March, pp. 7–8, 2008.
- [60] M. Scheel, “Eigenschaften feuchter Granulate Experimental investigations of the mechanical properties of wet granular matter Dissertation Mario Scheel,” 2009.
- [61] M. Schwamberger, “Wetting morphologies in random assemblies of spheres,” 2008.
- [62] M. Schaber, “Flüssigkeitsverteilung in feuchten Granulaten mit großem Kontaktwinkel,” 2010.
- [63] E. Shahraeeni and D. Or, “Pore-scale analysis of evaporation and condensation dynamics in porous media,” *Langmuir*, vol. 26, no. 17, pp. 13924–13936, Sep. 2010.

- [64] E. Shahraeeni and D. Or, “Pore scale mechanisms for enhanced vapor transport through partially saturated porous media,” *Water Resour. Res.*, vol. 48, no. 5, p. n/a–n/a, May 2012.
- [65] T. S. Silverman, “A pore scale experiment to evaluate enhanced vapor diffusion in porous media,” 1999.
- [66] A. V. Lukyanov, M. M. Sushchikh, M. J. Baines, and T. G. Theofanous, “Superfast Nonlinear Diffusion: Capillary Transport in Particulate Porous Media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 21, p. 214501, Nov. 2012.
- [67] R. Mani, C. Semperebon, D. Kadau, J. Hans, M. Brinkmann, and S. Herminghaus, “The Role of Contact Angle Hysteresis for Fluid Transport in Wet Granular Matter,” *Phys. Rev. E*, vol. 91, p. 2015, 2013.
- [68] D. G. Bika, M. Gentzler, and J. N. Michaels, “Mechanical properties of agglomerates,” *Powder Technol.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 98–112, Jun. 2001.
- [69] S. Helmar, “Tensile strength of agglomerates,” *Powder Technol.*, vol. 11, no. 2, 1975.
- [70] V. Richefeu, F. Radjaï, and M. S. El Youssoufi, “Stress transmission in wet granular materials,” *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 21, no. 4, pp. 359–69, Dec. 2006.
- [71] V. Richefeu, M. El Youssoufi, and F. Radjaï, “Shear strength properties of wet granular materials,” *Phys. Rev. E*, vol. 73, no. 5, p. 051304, May 2006.
- [72] P. Pierrat, D. K. Agrawal, and H. S. Caram, “Effect of moisture on the yield locus of granular materials: theory of shift,” *Powder Technol.*, vol. 99, no. 3, pp. 220–227, Oct. 1998.
- [73] P. Pierrat and H. S. Caram, “Tensile strength of wet granular materials,” *Powder Technol.*, vol. 91, pp. 83–93, 1997.
- [74] D. J. Hornbaker, R. Albert, I. Albert, A.-L. Barabasi, and P. Schiffer, “What keeps sandcastles standing?,” *Nature*, vol. 387, no. 6635, p. 765, 1997.
- [75] S. Nowak, A. Samadani, and A. Kudrolli, “Maximum angle of stability of a wet granular pile,” *Nat. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 50–52, Oct. 2005.
- [76] D. M. Newitt and J. M. Conway-Jones, “A CONTRIBUTION TO THE THEORY AND PRACTICE OF GRANULATION,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 36a, pp. 422–442, 1958.
- [77] A. Samadani and A. Kudrolli, “Angle of repose and segregation in cohesive granular matter,” *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, vol. 64, no. 5 Pt 1, p. 051301, Oct. 2001.
- [78] B. Andreotti and S. Douady, “Selection of velocity profile and flow depth in granular flows,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, no. 3, p. 031305, Feb. 2001.

-
- [79] R. Albert, I. Albert, D. Hornbaker, P. Schiffer, and A.-L. Barabási, “Maximum angle of stability in wet and dry spherical granular media,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, no. 6, pp. R6271–R6274, 1997.
- [80] F. Restagno, L. Bocquet, and E. Charlaix, “Where does a cohesive granular heap break?,” *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 14, no. 2, pp. 177–83, Jun. 2004.
- [81] P. Tegzes, T. Vicsek, and P. Schiffer, “Avalanche Dynamics in Wet Granular Materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 9, p. 094301, Aug. 2002.
- [82] B. Turnbull, “Scaling Laws for Melting Ice Avalanches,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 25, p. 258001, Dec. 2011.
- [83] M. Scheel, D. Geromichalos, and S. Herminghaus, “Wet granular matter under vertical agitation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 38, pp. S4213–S4218, Sep. 2004.
- [84] S. Nasuno, A. Kudrolli, and J. Gollub, “Friction in Granular Layers: Hysteresis and Precursors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 5, pp. 949–952, Aug. 1997.
- [85] N. Mueggenburg, H. Jaeger, and S. Nagel, “Stress transmission through three-dimensional ordered granular arrays,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 3, p. 031304, Sep. 2002.
- [86] G. Ovarlez, E. Kolb, and E. Clément, “Rheology of a confined granular material,” *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 6, p. 060302, Nov. 2001.
- [87] A. Fall, B. Weber, M. Pakpour, N. Lenoir, N. Shahidzadeh, J. Fiscina, C. Wagner, and D. Bonn, “Sliding Friction on Wet and Dry Sand,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 17, p. 175502, Apr. 2014.
- [88] J.-C. Géminard, W. Losert, and J. P. Gollub, “Frictional mechanics of wet granular material,” *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 5, pp. 5881–5890, May 1999.
- [89] S. Nasuno, A. Kudrolli, A. Bak, and J. Gollub, “Time-resolved studies of stick-slip friction in sheared granular layers,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 2, pp. 2161–2171, Aug. 1998.
- [90] P. W. Rowe, “The Stress-Dilatancy Relation for Static Equilibrium of an Assembly of Particles in Contact,” *R. Soc. Publ. Preceedings A*, vol. 269, no. 1339, 1962.
- [91] R. G. Wan and P. J. Guo, “A simple constitutive model for granular soils: Modified stress-dilatancy approach,” *Comput. Geotech.*, vol. 22, no. 2, pp. 109–133, Jan. 1998.
- [92] P. C. F. Møller and D. Bonn, “The shear modulus of wet granular matter,” *Europhys. Lett.*, vol. 80, no. 3, p. 38002, Nov. 2007.
- [93] H. Rumpf, *The Strength of Granules and Agglomerates*. Agglomeration, Interscience, New York, 1962, pp. 379–413.

11. <<Literaturverzeichnis

- [94] J. E. Fiscina, M. Pakpour, A. Fall, N. Vandewalle, C. Wagner, and D. Bonn, “Dissipation in quasistatically sheared wet and dry sand under confinement,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 2, p. 020103, Aug. 2012.
- [95] S. Karmakar, “Experimental Investigations of Mechanical Properties of Wet Granular Materials,” *Dissertation*, 2014.
- [96] R. Mani, D. Kadau, and H. J. Herrmann, “Liquid migration in sheared unsaturated granular media,” *Granul. Matter*, vol. 15, no. 4, pp. 447–454, Dec. 2012.
- [97] S. Utermann, P. Aurin, M. Benderoth, C. Fischer, and M. Schröter, “Tailoring the frictional properties of granular media,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, no. 3, p. 031306, Sep. 2011.
- [98] A. Beer, “Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 86, pp. 78–88, 1852.
- [99] R. A. Brooks and G. Di Chiro, “Beam hardening in X-ray reconstructive tomography,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 21, no. 3, pp. 390–398, May 1976.
- [100] A. C. Kak and Malcolm Slaney, *Principles of Computerized Tomographic Imaging*. IEEE Press, 1998.
- [101] M. Di Michiel, J. M. Merino, D. Fernandez-Carreiras, T. Buslaps, V. Honkimäki, P. Falus, T. Martins, and O. Svensson, “Fast microtomography using high energy synchrotron radiation,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 4, p. 043702, 2005.
- [102] ESRF, “ESRF Website.” [Online]. Available: esrf.eu.
- [103] D. Seegmüller, “Experimente zur Röntgentomographie und deren didaktische Aufbereitung,” *Staatsexamensarbeit*, 2013.
- [104] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry an Physics*. CRC Press.
- [105] A. P. Sheppard, R. M. Sok, and H. Averdunk, “Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 145–151, Aug. 2004.
- [106] Y. I. Rabinovich, M. S. Esayanur, and B. M. Moudgil, “Capillary forces between two spheres with a fixed volume liquid bridge: Theory and experiment,” *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 10992–10997, Nov. 2005.
- [107] T. Aste, “Variations around disordered close packing,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 24, pp. S2361–S2390, Jun. 2005.
- [108] D. Quéré, “Fluid coating on a fiber,” *Annu. Rev. Fluid Mech*, vol. 31, pp. 347–84, 1999.
- [109] D. de Gennes, Pierre-Gilles, Brochard-Wyart, Françoise, Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2004.

- [110] J. Sagiv, "Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 399, no. 1976, pp. 92–98, 1980.
- [111] A.-L. Hippler, "Untersuchungen von gescherten feuchten Kugelpackungen mit Hilfe der zeitaufgelösten Röntgentomographie," Universität des Saarlandes, 2012.
- [112] A.-L. Hippler, "Energiedissipation in gescherten feuchten Kugelpackungen," Universität des Saarlandes, 2015.
- [113] N. Cheng, "Formula for the Viscosity of a Glycerol-Water Mixture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 7, pp. 3285–3288, 2008.

12. Anhang

Im Folgenden werden einige *MATLAB*-Skripte, die zur Datenanalyse und Weiterverarbeitung der Tomographiedaten in der zuvor vorgestellten Analyse eingesetzt wurden, kurz vorgestellt. Die vorgestellten Skripte wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und gezielt auf die Bedürfnisse der Analysen angepasst.

Mit vorgestelltem "%" grün markierte Passagen sind auskommentierter Quellcode oder aber Kommentare zum besseren Verständnis des Quelltextes. Einige Passagen im Quellcode sind durch Quelltext-Hervorhebungen farblich gekennzeichnet.

12.1 Erstellen von Eingabedateien für die Anpassung in Origin

Das folgende *MATLAB*-Skript dient dazu, für jede Flüssigkeitsstruktur in einem definierten Probenvolumen eine Textdatei zu erstellen, die später in *Origin* eingelesen und angepasst werden kann. Nach dem Einlesen erfolgt eine Überprüfung der Daten, ob die Flüssigkeitsstrukturen durchgehend verfolgt werden konnten, ehe für jede Flüssigkeitsmorphologie eine zweispaltige Textdatei erzeugt wird. In der 1. Spalte ist der Zeitstempel und in der 2. Spalte das zugehörige Flüssigkeitsvolumen der Struktur zu finden.

Als Eingabeparameter sind dem Skript der Dateiname (filename), die Größe der Ausgangsdatei (size), der Zeitschritt, an dem der Rücklaufprozess beendet ist und damit die Umverteilung angepasst werden kann (cut) und die Anzahl der aufgenommenen Zeitschritte (times) vorzugeben.

```
function result = datread(filename,size,cut,times)

count = 0;    % Bilderzähler

%Erklärung der Eingabeparameter

%cut = Zeit bis zum Anstieg ab dem exponentiell gefittet werden soll
%size = Anzahl der Spalten also Brücken + 1 (Zeitskala)
%times = Anzahl der Zeitschritte

folder='ac12-8/'; %verzeichnis
d = '.dat';    %Endung

%Einlesen der Eingabedatei

ausgabe = strcat(filename,d);

fid = fopen(ausgabe, 'r');

B = fscanf(fid, '%F' , [size times]); %Matrix einlesen

Z (:,:) = transpose(B); %Matrix transponieren und in Z schreiben

for(i = 2 : size)

    zero = 0; %Zähler für Nullen im Datensatz

A(1:(times-cut),1) = Z((cut+1):times,1)
A(1:(times-cut),2) = Z((cut+1):times,i)

ii = num2str(i);

%Ausfiltern von Datensätzen, bei denen Brückenverfolgung nicht gelingt
%(Ausfiltern von Nullen)
```

12. Anhang

```
for(k = 1 : (times-cut))

    if(A(k,2) == 0)

        zero = zero + 1;

    end

end

%Erstellen der Ausgabedatei

if (zero < 3)

    filename_datei=strcat(ii, '.txt');
    save(filename_datei, 'A', '-ASCII');

end

end
result = A;
```

12.2 Skript zum Einlesen der Tomographiedaten des CT-Alpha in die MANGO-Software

Das folgende Skript wurde zusammen mit Dr. Hagen Scholl an der Universität des Saarlandes erstellt und benutzt, um die aus der *VOLEX*-Software des *Procon-CT-Alpha* exportierten *.raw-Dateien in ein in die *MANGO*-Software einlesbares *.stck-File umzuwandeln und somit eine Analyse und Filterung wie in Abschnitt 4.7 zu ermöglichen. Als Eingabedatei dient die rekonstruierte Datei aus der *VOLEX*-Software in Form von Einzelbildern als Schnitten im *.raw-Format. Der Name des Verzeichnisses, die Dimensionen der Einzelbilder sowie die fortlaufende Nummer des Start- und Endbildes dienen als Eingabeparameter.

```
function [V2] = ReadRawFolder2(foldername,dims,init,final) % scaling: 1.0 or 0.5 headerlength
= 1024;

disp(['*** ReadVolFile, Reading: ' foldername]);
disp(['*** Headerlength: ' int2str(headerlength)]);
disp(['Volume dims input: ' num2str(dims)]);

fsize = dims(1)*dims(2)*dims(3)+headerlength

f1 = dir(foldername);
sf1 = size(f1);

for ii = init+2:final+2

disp(['*** ReadRawFile, Reading: ' f1(ii).name]);
disp(['slice number:' int2str(ii-2) '_of_' int2str(sf1(1)-2)])

if ~(exist('biglittle','var')||isempty(biglittle))
    biglittle='ieee-le';
end

    fid=fopen(strcat(foldername,'/',f1(ii).name),'r');

    v = zeros(fsize,1,'uint16');
    v = fread(fid,fsize,'*uint16');

    v1 = reshape(v(headerlength+1:end),dims);

    clear v;iii = ii-2-init+1;
    v2(:, :, iii) = v1;
    clear v1;

    fclose(fid);

end

    stckfile = strcat('tomo_float_',f1(init+2).name,'.stck');
    disp(['writting volume ...: ']);
    fid = fopen(stckfile,'a');
```

12. Anhang

```
myheader = sprintf('{\nHeader          = 1024 bytes;\nImage format      =
float32;\nNumber of images = %4d;\nImage size        = %4d x %4d pixels;\nScaling vector    =
[%f %f];\n',final,dims(1),dims(1),0,0);
for ii=1:1021
    length = size(myheader);
    if length(2) < 1021
        myheader = sprintf('%s ',myheader);
    end
end
myheader = sprintf('%s\n}\n',myheader);
fprintf(fid,myheader);
for a = 1:final-init+1
    fwrite(fid,v2(:, :, a), 'float32');
end
fclose(fid);
```

12.3 Skript zur Analyse der Zeitentwicklung einzelner Flüssigkeitsstrukturen

Mit dem folgenden Skript ist es möglich, die Zeitentwicklung einzelner Flüssigkeitsmorphologien über das gesamte Zeitintervall zu verfolgen und zu analysieren. Wie in Abschnitt 4.7 beschrieben, werden markierte Daten von Flüssigkeitsmorphologien sowie der Kugelmatrix jeweils zu einem Zeitpunkt des Experiments erstellt und eingelesen. Im vorliegenden Fall sind die experimentellen Daten so groß (> 4GB), dass die Datensätze von der *MANGO*-Software in Blöcke (üblicherweise 2 - 4 GB) geteilt werden, die zunächst zu einem lesbaren Format umgewandelt und zusammengesetzt wurden. Hierzu wird die in MATLAB programmierte Funktion 'netcdf' benutzt.

Das Skript gibt eine Tabelle mit Volumina und Koordinaten der Flüssigkeitsmorphologien zu den eingelesenen Zeitpunkten aus, die weiter analysiert werden können. Zu Beginn des Skriptes müssen einige probenspezifische feste Parameter eingestellt werden.

```
function bridgesonbeadcluster()

%Festgesetzte Variablen für gesamtes Skript

time = clock
a=num2str(time(1));
b=num2str(time(2));
c=num2str(time(3));
d=num2str(time(4));
e=num2str(time(5));

prefix = 'AC_14_04'; %Prefix für die Ausgabedateien zur eindeutigen Zuordnung
tol = 6; % Toleranzwert für Vergleich der Positionen

starttomo = 0; %Nummer der Starttomo

% tomos = [2,3]; %Tomos legt fest welches Menge an Dateien
% untersucht wird

checklimit =2; %Limt wie viele Nuller in der Ausgabedatei toleriert werden (2
entspricht 1)

Radius = 100; %Grenzradius (untere Grenze für den Radius)
dist = 300; %Grenzwert für den Abstand der Cluster die in File geschrieben
werden
vol = 100; %Grenzwert für Volumen (Endvolumen) wann Cluster als Cluster und
nicht Artefakte angesehen werden

% tomos = [2,3,4,5,6,7,8,11,13,16,18,21,24,27];

tomos = [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19];

% tomos = 2:12 %Auswählen sofern lückenlose Schritte
```

```
    folder = '/media/localdisk01/marc/AC_14_12/labels';           %HIER
STAMMVERZEICHNIS ANGEBEN in dem die Ordner liegen
%    foldercache = strcat(folder,'labels1');                     %wiederkehrender
Ordnername
    folderfinal = strcat(folder,num2str(starttomo))

    dir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC_14_12/labels');   %Verzeichnis Labels

    beadsdir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC_14_12/labels'); %Verzeichnis Labels
Watershed Beads

    %Feld der gelabelten tomos, die untersucht werden sollen

fprintf('Folgebnde Tomos werden verglichen \n');

    %Festlegen der zu vergleichenden Files:

    fprintf('Referenztomo: \n');

    %Einlesen der Referenz-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
    %der Blöcke

    fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 0... \n');

    clusternc = netcdf([dir '/block0000000.nc'])
    cluster_1 = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

    fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 1... \n');

    clusternc1 = netcdf([dir '/block00000001.nc'])
    cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
    x = size(cluster_1,3);
    cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

    fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 2... \n');

    clusternc1 = netcdf([dir '/block00000002.nc'])
    cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
    x = size(cluster_1,3);
    cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

    size(cluster_1)
```

```

%Einlesen der Kugel-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
%der Blöcke

%Zwingen, dass Verzeichnisauswahl kommt

dir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC_14_12/labels');           %Verzeichnis Labels

beadsdir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC_14_12/labels')     %Verzeichnis Labes
Watershed Beads

%Einlesen

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugel-Datei Block 0... \n');

clusternc = netcdf([beadsdir 'block00000000.nc'])
cluster_beads = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugel-Datei Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([beadsdir 'block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_beads,3);
cluster_beads(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugel-Datei Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([beadsdir 'block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_beads,3);
cluster_beads(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

size(cluster_beads)

%CLUSTER

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_1 = size(cluster_1);

for z = 1:1:clustersize_1(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask aus MANGO
for y = 1:1:clustersize_1(2)
for x = 1:1:clustersize_1(1)

if cluster_1(x,y,z) == 2147483647

```

```

        cluster_1(x,y,z) = 0;

        end

    end

end

maxcluster_1 = max(max(max(cluster_1)))

clusterid_1 = zeros (maxcluster_1,5+length(tomos));

%Feldinhalte Cluster 1 (Volumen, X-wert-Schwerpunkt,Y-wert-Schwerpunkt, Z-wert-Schwerpunkt,
Volumen zur späteren Zeit für alle k in k-ter Spalte)

%Cluster_1

for z = 1:1:clustersize_1(3)
%Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize_1(2)
        for x = 1:1:clustersize_1(1)
            value = cluster_1(x,y,z);

            if value ~= 0

                clusterid_1(value,1) = clusterid_1(value,1)+1;
                clusterid_1(value,2) = clusterid_1(value,2)+x;
                clusterid_1(value,3) = clusterid_1(value,3)+y;
                clusterid_1(value,4) = clusterid_1(value,4)+z;

            end

        end

    end

end

%Schwerpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster_1

    clusterid_1(value,2) = (clusterid_1(value,2)/clusterid_1(value,1));
    clusterid_1(value,3) = (clusterid_1(value,3)/clusterid_1(value,1));
    clusterid_1(value,4) = (clusterid_1(value,4)/clusterid_1(value,1));

end

% for k = 1:1:length(tomos)
%fprintf('Vergleich folgender Tomographie läuft: \n');

% folderfinal = strcat(folder,num2str(tomos(k)))

```

```

% dir = uigetdir(folderfinal);

%KUGELN

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_beads = size(cluster_beads);

for z = 1:1:clustersize_beads(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask der MANGO-Software
    for y = 1:1:clustersize_beads(2)
        for x = 1:1:clustersize_beads(1)

            if cluster_beads(x,y,z) == 2147483647

                cluster_beads(x,y,z) = 0;

            end

        end

    end

end

maxcluster_beads = max(max(max(cluster_beads)))

clusterid_beads = zeros (maxcluster_beads,5);

%Felderinhalte Cluster Beads (Volumen, x-wert-Schwerpunkt,Y-wert-Schwerpunkt, Z-wert-
Schwerpunkt, Radius)

%Cluster_beads

for z = 1:1:clustersize_beads(3)
% Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize_beads(2)
        for x = 1:1:clustersize_beads(1)
            value = cluster_beads(x,y,z);

            if value ~= 0

                clusterid_beads(value,1) = clusterid_beads(value,1)+1;
                clusterid_beads(value,2) = clusterid_beads(value,2)+x;
                clusterid_beads(value,3) = clusterid_beads(value,3)+y;
                clusterid_beads(value,4) = clusterid_beads(value,4)+z;
            end
        end
    end
end

```

```

                end
            end
        end
    end

    %Scherpunktsberechnung aller Cluster (hier Kugeln)

    for value = 1 : 1 : maxcluster_beads

        clusterid_beads(value,2) =
(cclusterid_beads(value,2)/clusterid_beads(value,1));
        clusterid_beads(value,3) =
(cclusterid_beads(value,3)/clusterid_beads(value,1));
        clusterid_beads(value,4) =
(cclusterid_beads(value,4)/clusterid_beads(value,1));

        Radiuscalc = ((3/(4*pi))*clusterid_beads(value,1))^(1/3);

        clusterid_beads(value,5) = Radiuscalc;

    end

    %Schleife für die Vergleichsfiles der Cluster starten

    for k = 1:length(tomos)
        fprintf('Vergleich folgender Tomographie läuft: \n');

        folderfinal = strcat(folder,num2str(tomos(k)))

        dir = uigetdir(folderfinal);

        %Einlesen der Vergleichs-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
        %der Blöcke

        fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 0... \n');

        clusternc = netcdf([dir '/block00000000.nc'])
    end
end
```

```

cluster_2 = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_2,3);
cluster_2(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_2,3);
cluster_2(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

%imagesc(cluster(:,:,100))
%imagesc(beads(:,:,100))

size(cluster_2)
tomos(k)

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_2 = size(cluster_2);

for z = 1:1:clustersize_2(3) %
Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask
    for y = 1:1:clustersize_2(2)
        for x = 1:1:clustersize_2(1)

            if cluster_2(x,y,z) == 2147483647

                cluster_2(x,y,z) = 0;

            end

        end

    end

end

maxcluster_2 = max(max(max(cluster_2)))

%Erstellen einer Volumen- und Mittelpunktsdatei (Schwerpunktsdatei) für
%Cluster 1 und Cluster 2

```

12. Anhang

```
clusterid_2 = zeros (maxcluster_2,15);

%Felderinhalte Cluster 2 (Volumen, x-Wert-Scherpunkt,Y-Wert-Schwerpunkt, Z-Wert-Schwerpunkt)

%Cluster_2 ist die zu vergleichende Datei mit der das Referenzfile
%verglichen wird

for z = 1:1:clustersize_2(3) %
Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize_2(2)
        for x = 1:1:clustersize_2(1)
            value = cluster_2(x,y,z);

            if value ~= 0

                clusterid_2(value,1) = clusterid_2(value,1)+1;
                clusterid_2(value,2) = clusterid_2(value,2)+x;
                clusterid_2(value,3) = clusterid_2(value,3)+y;
                clusterid_2(value,4) = clusterid_2(value,4)+z;

            end

        end
    end
end

%Scherpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster_2

    clusterid_2(value,2) = (clusterid_2(value,2)/clusterid_2(value,1));
%Eintagen der Schwerpunktswerte in die ID-Matrix
    clusterid_2(value,3) = (clusterid_2(value,3)/clusterid_2(value,1));
    clusterid_2(value,4) = (clusterid_2(value,4)/clusterid_2(value,1));

end

%ERSTELLEN DER ZEITENTWICKLUNG FÜR ALLE CLUSTER IN EINEM VOLUMEN (die
%einen Startwert haben)

% Überprüfen welche Cluster zusammen gehören (Mittelpunktsüberprüfung),
% durchlaufen aller Cluster im Referenzfeld und aller Cluster im zu
% überprüfendem Feld

for i = 1:1:maxcluster_2
```

```

    for j = 1:1:maxcluster_1

        if clusterid_1(j,2)-tol < clusterid_2(i,2) && clusterid_2(i,2) <
clusterid_1(j,2)+tol

            if clusterid_1(j,3)-tol < clusterid_2(i,3) && clusterid_2(i,3) <
clusterid_1(j,3)+tol

                if clusterid_1(j,4)-tol < clusterid_2(i,4) && clusterid_2(i,4) <
clusterid_1(j,4)+tol

                    clusterid_1(j,4+k) = clusterid_2(i,1);    %Schreiben des Volumens in
die Spalte für den nächsten Zeitschritt

                end

            end

        end

    end

    end

    end

    end

    %Ende der Schleife die durch alle Zeitschritte die Clustergrößen
zuordnet

    %ÜBERPRÜFEN DER CLUSTER DIE AN EINER KUGEL SITZEN UND DEREN
    %ZEITENTWICKLUNG

    beadcount = 0;                %Zähler für die beadmatrix
    labelcount = 0;              %Zähler für ID der Kugel

    %Einsortieren der Brücken, die zu einer Kugel gehören

    %Durchlaufen aller Kugeln im ID-Feld der Kugel

    for i = 1:1:maxcluster_beads

        fprintf('Untersuchen der Kugel %d von %d: \n',i,maxcluster_beads);

        if (clusterid_beads(i,5) > Radius)                %Nur Kugeln
prüfen, die nicht geteilt sind und ausblenden von kleineren Clustern

```

12. Anhang

```
        beadcount = beadcount + 1; %Zählen der
Kugeln, die analysiert werden
        labelcount = labelcount + 1; %Zähler für ID
der Kugel

        % fprintf('Prozentangabe Fortschritt Kugeluntersuchung: \n');
        i/maxcluster_beads*100;

        n = 1; % Hier 1 setzen sonst wird die Zeile mit den Koordinaten überschrieben

        clustertrace = zeros (length(tomos),8); %Anlegen der
Clustertrace-Datei (25 ist ein Randwert da keine Kugel mehr als 25 Cluster haben sollte)

        %Besetzen der ersten Spalte der Matrix mit den Informationen über die Kugel
selbst

        clustertrace(1,1) = clusterid_beads(i,1);
        clustertrace(2,1) = clusterid_beads(i,2);
        clustertrace(3,1) = clusterid_beads(i,3);
        clustertrace(4,1) = clusterid_beads(i,4);
        clustertrace(5,1) = clusterid_beads(i,5);

        %Besetzen einer Kugelmatrix mit allen relevanten
        %Informationen über Kugeln

        beadmatrix(beadcount,1) = labelcount; %ID-
Der Kugel, die auch in Dateinamen geschrieben
        beadmatrix(beadcount,2) = clusterid_beads(i,1); %Volumen
der Kugel
        beadmatrix(beadcount,3) = clusterid_beads(i,2); %x-
Koordinate
        beadmatrix(beadcount,4) = clusterid_beads(i,3); %y-
Koordinate
        beadmatrix(beadcount,5) = clusterid_beads(i,4); %z-
Koordinate
        beadmatrix(beadcount,6) = clusterid_beads(i,5); %Radius

        %Durchlaufen aller Cluster

        for ii = 1:1:maxcluster_1

                %Berechnen des Abstandes des Clusters zum Mittelpunkt der Kugel

                distance = sqrt((clusterid_beads(i,2)-clusterid_1(ii,2))^2+(clusterid_beads(i,3)-
clusterid_1(ii,3))^2+(clusterid_beads(i,4)-clusterid_1(ii,4))^2);

                %Überprüfen ob der Abstand der Kugelmitte zum Schwerpunkt des
                %Clusters kleiner ist als eine vorgegebene Schranke also ob der
                %Cluster wirklich an der Kugel liegt oder an einer anderen

                if distance < (clusterid_beads(i,5)*1.2)
```

```

        check = 1; %Checkvariable die
        zählt, wie viele Nullen vorkommen

        for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
        Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 0

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 1

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

        if check < checklimit %Nur
        schreiben, wenn nicht zu viele Nullen gefunden werden

            n = n + 1; %zählt wie viele Cluster einer Kugel zugeordnet wurden
            (genutzt als Spaltenindex für Matrix Clustertrace)

            clustertrace(1,n) = clusterid_1(ii,1);

            for j = 1:1:(length(tomos))

                clustertrace(j+1,n) = clusterid_1(ii,4+(j));
                %Einordnen der einzelnen volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
                zugehörige Spalte in der Datei der Kugel

            end

        end

    end

end

%Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (für jede Kugel eine Datei mit
Dateiname Kugel-'id')

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

number = num2str(i);

filename_beads=strcat('Kugel',number, '.txt')

```

```
save(filename_beads,'clustertrace','-ASCII');

end

end

%UNTERSUCHUNG DER JEWEILS NÄCHSTEN CLUSTER ZU EINEM REFERENZCLUSTER
%(BESTIMMEN DER NÄCHSTEN NACHBARN)

%Einsortieren der Brücken, die zu einer Kugel gehören

%Durchlaufen aller Kugeln im ID-Feld der Kugel

for i = 1:1:maxcluster_1

    if clusterid_1(i,length(tomos)+4) > vol

        fprintf('Untersuchen des clusters %d von %d: \n',i,maxcluster_1);

        n = 2; % Hier 2 setzen sonst wird die Zeile mit den Koordinaten überschrieben
                % In Koordinate 2 wird die Zeitentwicklung des
                % Referenzclusters geschrieben

        clustertrace_c = zeros (length(tomos),8);
        %Anlegen der Clustertrace Datei (25 ist ein Randwert da keine Kugel mehr als 25 Cluster haben
        sollte)

                %Besetzen der ersten Spalte der Matrix mit den Informationen über den
        Referenzcluster1 selbst

                clustertrace_c(2,1) = clusterid_1(i,2);
        %Übertragen der x-Koordinate
                clustertrace_c(3,1) = clusterid_1(i,3);
        %Übertragen der y-Koordinate
                clustertrace_c(4,1) = clusterid_1(i,4);
        %Übertragen der z-Koordinate

                %Schreiben der Zeitentwicklung des Referenzclusters

                clustertrace_c(1,n) = clusterid_1(i,1);
        %übernehmen des Anfangsvolumens
```

```

        for j = 1:1:(length(tomos))

            clustertrace_c(j+1,n) = clusterid_1(i,4+(j));
            %Einordnen der einzelnen Volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
            %zugehörige Spalte in der Datei der Kugel

        end

        %Durchlaufen aller Cluster

        for ii = 1:1:maxcluster_1

            %Berechnen des Abstandes des Clusters zum Mittelpunkt des
            %Referenzclusters

            distance = sqrt((clusterid_1(i,2)-clusterid_1(ii,2))^2+(clusterid_1(i,3)-
            clusterid_1(ii,3))^2+(clusterid_1(i,4)-clusterid_1(ii,4))^2);

            %Überprüfen des Abstandes der beiden Cluster
            %(Schwerpunktsabstand) und prüfen ob der Abstand kleiner als
            %eine gesetzte Grenze ist und ob der Cluster am Ende größer als
            %ein Grenzvolumen ist

            if distance < dist && clusterid_1(ii,length(tomos)+4) > vol

                check = 1; %Checkvariable die
                zählt, wie viele Nullen vorkommen

                for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
                Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

                    if clusterid_1(ii,4+(j)) == 0

                        check = check + 1; %Erhöht Variable
                        check wenn Nullvolumen gefunden wird

                    end

                    if clusterid_1(ii,4+(j)) == 1

                        check = check + 1; %Erhöht Variable
                        check wenn Nullvolumen gefunden wird

                    end

                end

            end

            if check < checklimit %Nur
            schreiben, wenn nicht zu viele Nullen gefunden werden

```

```
        n = n + 1;           %zählt wie viele Cluster dem Referenzcluster
                             zugeordnet wurden (genutzt als Spaltenindex für Matrix Clustertrace)

        clustertrace_c(1,n) = clusterid_1(ii,1);

        for j = 1:1:(length(tomos))

            clustertrace_c(j+1,n) = clusterid_1(ii,4+(j));
            %Einordnen der einzelnen Volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
            zugehörige Spalte in der Datei der Kugel

        end

    end

        clustertrace_c(length(tomos)+2,n) = distance;           %Eintragen des
Abstandes in letzte Zeile

    end

end

        %Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (für jede Kugel eine Datei mit
Dateiname Kugel-'id')

        fprintf('Schreiben der Datei: \n');

        number = num2str(i);

        filename_beads=strcat('Cluster',number, '.txt')
        save(filename_beads, 'clustertrace_c', '-ASCII');

    end

end

        %Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (mit Datumstempel versehen)

        % Ausgabe des Feldes clusterid (alle volumenschritte der einzelnen
        % Cluster die im ClusterID-Feld erfasst wurden
```

```

%Bereinigen der Textdatei um Nullen (schlecht segmentierte Cluster)

lauf = 1; %Laufvariable
zählt zu schreibende Cluster

for i = 1:1:maxcluster_1

    check = 1; %Checkvariable die
zählt, wie viele Nullen vorkommen %Laufvariable zum
Einordnen in die Sammeldatei

        for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(i,4+(j)) == 0

                check = check + 1; %Erhöht Variable
check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

        for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(i,4+(j)) == 1

                check = check + 1; %Erhöht Variable
check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

    if check < checklimit
%Schreiben der Datei ohne die Nullzeilen

        cluster_clean(lauf,1) = clusterid_1(i,1); %Eintragen der
Anfansvolumina
        cluster_clean(lauf,2) = clusterid_1(i,2); %Eintragen der x-
Komponente des Schwerpunktes
        cluster_clean(lauf,3) = clusterid_1(i,3); %Eintragen der y-
Komponente des Schwerpunktes
        cluster_clean(lauf,4) = clusterid_1(i,4); %Eintragen der z-
Komponente des Schwerpunktes

    for j = 1:1:(length(tomos))

```

12. Anhang

```
        cluster_clean(lauf,4+j) = clusterid_1(i,4+(j));           %Eintragen der
restlichen Volumina aus den Vergleichsvolumen

    end

        lauf = lauf + 1;                                         %Erhöhung des
Laufindex der zu schreibende Cluster zählt

    end

    end

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-Kugeln-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'beadmatrix', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-clusterid-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'clusterid_1', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-clusterid-clean-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'cluster_clean', '-ASCII');

fprintf('FeRtIg! \n');

end % Ende der do-Anweisung
```

12.4 Zeitaufgelöstes Oberflächen-Volumen-Verhältnis

Mit dem folgenden Skript ist es möglich, die Oberfläche und das Volumen aller Flüssigkeitsstrukturen im Probenvolumen zeitaufgelöst zu untersuchen. Eine einzige Struktur kann verfolgt werden und in jedem Zeitschritt die Oberfläche oder das Volumen bestimmt werden. Die Ausgabe erfolgt über Textdateien.

```
function bridgesonbeadcluster()

%Festgesetzte Variablen für gesamtes Skript

time = clock
a=num2str(time(1));
b=num2str(time(2));
c=num2str(time(3));
d=num2str(time(4));
e=num2str(time(5));

prefix = 'AC_14_03'; %Prefix für die Ausgabedateien zur eindeutigen Zuordnung
tol = 10;           % Toleranzwert für Vergleich der Positionen

starttomo = 0; %Nummer der Starttomo

% tomos = [1];

checklimit =2;           %Limt wie viele Nullen toleriert werden (2 entspricht 1)

    Radius = 50;           %Grenzradius (untere Grenze für den Radius)
    dist = 100;           %Grenzwert für den Abstand der Cluster die in File geschrieben
werden
    vol = 100;           %Grenzwert für Volumen (Endvolumen) wann Cluster als Cluste rund
nicht Artefakte angesehen werden

% tomos = [2,3,4,5,6,7,8,11,13,16,18,21,24,27];

    tomos = [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19];

% tomos = 2:12           %Auswählen sofern lückenlose Schritte

    folder = '/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels';           %HIER
STAMMVERZEICHNIS ANGEBEN in dem die Ordner liegen
%    foldercache = strcat(folder,'labels1');           %wiederkehrender
Ordnername
    folderfinal = strcat(folder,num2str(starttomo))

    dir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels');           %Verzeichnis
Labels
```

12. Anhang

```
beadsdir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels'); %verzeichnis
Labels Watershed Beads

%Feld der gelabelten tomos, die untersucht werden sollen

fprintf('Folgebnde Tomos werden verglichen \n');

%Festlegen der zu vergleichenden Files:

fprintf('Referenztomo: \n');

%Einlesen der Referenz-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
%der Blöcke

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 0... \n');

clusternc = netcdf([dir '/block0000000.nc'])
cluster_1 = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_1,3);
cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_1,3);
cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

dim = size(cluster_1)

%Einlesen der Kugel-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
%der Blöcke

%Zwingen, dass Verzeichnisauswahl kommt

dir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels'); %verzeichnis Labels

beadsdir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels') %verzeichnis Labes
Watershed Beads
```

```

%Einlesen

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugelfile Block 0... \n');

clusternc = netcdf([beadsdir '/block0000000.nc'])
cluster_beads = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugelfile Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([beadsdir '/block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_beads,3);
cluster_beads(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Kugelfile Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([beadsdir '/block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_beads,3);
cluster_beads(:,:,x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

size(cluster_beads)

%CLUSTER

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_1 = size(cluster_1);

for z = 1:1:clustersize_1(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask
    for y = 1:1:clustersize_1(2)
        for x = 1:1:clustersize_1(1)

            if cluster_1(x,y,z) == 2147483647

                cluster_1(x,y,z) = 0;

            end

        end

    end

end

maxcluster_1 = max(max(max(cluster_1)))

```

```

clusterid_1 = zeros (maxcluster_1,5+length(tomos));

%Felderinhalte Cluster 1 (Volumen, x-Wert-Schwerpunkt,Y-Wert-Schwerpunkt, Z-Wert-Schwerpunkt,
Volumen zur späteren Zeit für alle k in k-ter Spalte)

%Cluster_1

for z = 1:1:clustersize_1(3)
%Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
for y = 1:1:clustersize_1(2)
for x = 1:1:clustersize_1(1)
value = cluster_1(x,y,z);

if value ~= 0

clusterid_1(value,1) = clusterid_1(value,1)+1;
clusterid_1(value,2) = clusterid_1(value,2)+x;
clusterid_1(value,3) = clusterid_1(value,3)+y;
clusterid_1(value,4) = clusterid_1(value,4)+z;

%Berechnen der Clusteroberfläche

if(x > 1)&&(x<dim(1))
xtest = x+1;
if (cluster_1(xtest,y,z) ~= value)
clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
end
xtest = x-1;
if (cluster_1(xtest,y,z) ~= value)
clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
end
end

if(y > 1)&&(y<dim(2))
ytest = y+1;
if (cluster_1(x,ytest,z) ~= value)
clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
end

ytest = y-1;
if (cluster_1(x,ytest,z) ~= value)
clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
end
end

if(z > 1)&&(z<dim(3))
ztest = z+1;
if (cluster_1(x,y,ztest) ~= value)

```

```

        clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
    end
    ztest = z-1;
    if (cluster_1(x,y,ztest) ~= value)
        clusterid_1(value,5) = clusterid_1(value,5)+1;
    end

end

end

end

end
end
end

%Schwerpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster_1

    clusterid_1(value,2) = (clusterid_1(value,2)/clusterid_1(value,1));
    clusterid_1(value,3) = (clusterid_1(value,3)/clusterid_1(value,1));
    clusterid_1(value,4) = (clusterid_1(value,4)/clusterid_1(value,1));

    %Übertragen in zeitfeld für oberflächen

    clusterid_time(value,1) = clusterid_1(value,1);
    clusterid_time(value,2) = clusterid_1(value,2);
    clusterid_time(value,3) = clusterid_1(value,3);
    clusterid_time(value,4) = clusterid_1(value,4);
    clusterid_time(value,5) = clusterid_1(value,5);

end

% for k = 1:1:length(tomos)
%fprintf('vergleich folgender Tomographie läuft: \n');

% folderfinal = strcat(folder,num2str(tomos(k)))

% dir = uigetdir(folderfinal);

%KUGELN

%Bestimmung der größten und der jeweils größten Markierungswerte für cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_beads = size(cluster_beads);

```

12. Anhang

```
for z = 1:1:clustersize_beads(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask
    for y = 1:1:clustersize_beads(2)
        for x = 1:1:clustersize_beads(1)

            if cluster_beads(x,y,z) == 2147483647

                cluster_beads(x,y,z) = 0;

            end

        end
    end
end

maxcluster_beads = max(max(max(cluster_beads)))

clusterid_beads = zeros (maxcluster_beads,5);

%Felderinhalte Cluster Beads (Volumen, X-wert-Schwerpunkt,Y-wert-Schwerpunkt, Z-wert-
Schwerpunkt, Radius)

%Cluster_beads

for z = 1:1:clustersize_beads(3)
%Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize_beads(2)
        for x = 1:1:clustersize_beads(1)
            value = cluster_beads(x,y,z);

            if value ~= 0

                clusterid_beads(value,1) = clusterid_beads(value,1)+1;
                clusterid_beads(value,2) = clusterid_beads(value,2)+x;
                clusterid_beads(value,3) = clusterid_beads(value,3)+y;
                clusterid_beads(value,4) = clusterid_beads(value,4)+z;

            end

        end
    end
end

%Schwerpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster_beads

    clusterid_beads(value,2) =
(cclusterid_beads(value,2)/clusterid_beads(value,1));
    clusterid_beads(value,3) =
(cclusterid_beads(value,3)/clusterid_beads(value,1));
    clusterid_beads(value,4) =
```

```

(clusterid_beads(value,4)/clusterid_beads(value,1));

        Radiuscalc = ((3/(4*pi))*clusterid_beads(value,1))^(1/3);

        clusterid_beads(value,5) = Radiuscalc;

end

%Schleife für die Vergleichsfiles der Cluster starten

for k = 1:1:length(tomos)
fprintf('Vergleich folgender Tomographie läuft: \n');

    folderfinal = strcat(folder,num2str(tomos(k)))

    dir = uigetdir(folderfinal);

%Einlesen der Vergleichs-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
%der Blöcke

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 0... \n');

clusternc = netcdf([dir '/block00000000.nc'])
cluster_2 = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_2,3);
cluster_2(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Vergleichsfile Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_2,3);
cluster_2(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

```

12. Anhang

```
%imagesc(cluster(:,:,100))
%imagesc(beads(:,:,100))

size(cluster_2)
tomos(k)

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

clustersize_2 = size(cluster_2);

for z = 1:1:clustersize_2(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask der MANGO-Software
    for y = 1:1:clustersize_2(2)
        for x = 1:1:clustersize_2(1)

            if cluster_2(x,y,z) == 2147483647

                cluster_2(x,y,z) = 0;

            end

        end

    end
end

maxcluster_2 = max(max(max(cluster_2)))

%Erstellen einer Volumen- und Mittelpunktsdatei (Schwerpunktsdatei) für
%Cluster 1 und Cluster 2

clusterid_2 = zeros (maxcluster_2,15);

%Felderinhalte Cluster 2 (Volumen, X-Wert-Scherpunkt,Y-Wert-Schwerpunkt, Z-Wert-Schwerpunkt)

%Cluster_2 ist die zu vergleichende Datei mit der das Referenzfile
%verglichen wird

for z = 1:1:clustersize_2(3)
%Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize_2(2)
```

```

for x = 1:1:clustersize_2(1)
    value = cluster_2(x,y,z);

    if value ~= 0

        clusterid_2(value,1) = clusterid_2(value,1)+1;
        clusterid_2(value,2) = clusterid_2(value,2)+x;
        clusterid_2(value,3) = clusterid_2(value,3)+y;
        clusterid_2(value,4) = clusterid_2(value,4)+z;

        %Berechnen der Clusteroberfläche

    %Berechnen der Clusteroberfläche

    if(x > 1)&&(x<dim(1))
        xtest = x+1;
        if (cluster_2(xtest,y,z) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end
        xtest = x-1;
        if (cluster_2(xtest,y,z) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end
    end

    if(y > 1)&&(y<dim(2))
        ytest = y+1;
        if (cluster_2(x,ytest,z) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end

        ytest = y-1;
        if (cluster_2(x,ytest,z) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end
    end

    if(z > 1)&&(z<dim(3))
        ztest = z+1;
        if (cluster_2(x,y,ztest) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end
        ztest = z-1;
        if (cluster_2(x,y,ztest) ~= value)
            clusterid_2(value,5) = clusterid_2(value,5)+1;
        end
    end

end

end

```

12. Anhang

```

        end
    end
end

%Schwerpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster_2

    clusterid_2(value,2) = (clusterid_2(value,2)/clusterid_2(value,1));
%Eintagen der Schwerpunktswerte in die ID-Matrix
    clusterid_2(value,3) = (clusterid_2(value,3)/clusterid_2(value,1));
    clusterid_2(value,4) = (clusterid_2(value,4)/clusterid_2(value,1));

end

%ERSTELLEN DER ZEITENTWICKLUNG FÜR ALLE CLUSTER IN EINEM VOLUMEN (die
%einen Startwert haben)

%Überprüfen welche Cluster zusammen gehören (Mittelpunktsüberprüfung),
%durchlaufen aller Cluster im Referenzfeld und aller Cluster im zu
%Überprüfendem Feld

for i = 1:1:maxcluster_2

    for j = 1:1:maxcluster_1

        if clusterid_1(j,2)-tol < clusterid_2(i,2) && clusterid_2(i,2) <
clusterid_1(j,2)+tol

            if clusterid_1(j,3)-tol < clusterid_2(i,3) && clusterid_2(i,3) <
clusterid_1(j,3)+tol

                if clusterid_1(j,4)-tol < clusterid_2(i,4) && clusterid_2(i,4) <
clusterid_1(j,4)+tol

                    clusterid_time(j,5+(2*k-1)) = clusterid_2(i,1);    %Schreiben des
Volumens in die Spalte für den nächsten Zeitschritt
                    clusterid_time(j,5+(2*k)) = clusterid_2(i,5);    %Schreiben der
Oberfläche in die Spalte für den nächsten Zeitschritt
                    clusterid_1(j,5+k) = clusterid_2(i,1);    %Schreiben des Volumens in
die Spalte für den nächsten Zeitschritt

                end

            end

        end

    end

end
```

```

end

end

end                                     %Ende der Schleife die durch alle Zeitschritte die Clustergrößen
zuordnet

%ÜBERPRÜFEN DER CLUSTER DIE AN EINER KUGEL SITZEN UND DEREN
%ZEITENTWICKLUNG

beadcount = 0;                           %Zähler für die Beadmatrix
labelcount = 0;                          %Zähler für ID der Kugel

%Einsortieren der Brücken, die zu einer Kugel gehören

%Durchlaufen aller Kugeln im ID-Feld der Kugel

for i = 1:1:maxcluster_beads

    fprintf('Untersuchen der Kugel %d von %d: \n',i,maxcluster_beads);

    if (clusterid_beads(i,5) > Radius)           %Nur Kugeln
prüfen, die nicht geteilt sind und ausblenden von kleineren Clustern

        beadcount = beadcount + 1;             %Zählen der
Kugeln, die analysiert werden
        labelcount = labelcount + 1;          %Zähler für ID
der Kugel

        % fprintf('Prozentangabe Fortschritt Kugeluntersuchung: \n');
        i/maxcluster_beads*100;

        n = 1; % Hier 1 setzen sonst wird die Zeile mit den Koordinaten überschrieben

        clustertrace = zeros (length(tomos),8); %Anlegen der
Clustertrace Datei (25 ist ein Randwert da keine Kugel mehr als 25 Cluster haben sollte)

        %Besetzen der ersten Spalte der Matrix mit den Informationen über die Kugel
selbst

        clustertrace(1,1) = clusterid_beads(i,1);
        clustertrace(2,1) = clusterid_beads(i,2);
        clustertrace(3,1) = clusterid_beads(i,3);
        clustertrace(4,1) = clusterid_beads(i,4);
        clustertrace(5,1) = clusterid_beads(i,5);

        %Besetzen einer Kugelmatrix mit allen relevanten

```

12. Anhang

```
%Informationen über die Kugeln

    beadmatrix(beadcount,1) = labelcount; %ID-
Der Kugel, die auch in Dateinamen geschrieben
    beadmatrix(beadcount,2) = clusterid_beads(i,1); %Volumen
der Kugel
    beadmatrix(beadcount,3) = clusterid_beads(i,2); %x-
Koordinate
    beadmatrix(beadcount,4) = clusterid_beads(i,3); %y-
Koordinate
    beadmatrix(beadcount,5) = clusterid_beads(i,4); %z-
Koordinate
    beadmatrix(beadcount,6) = clusterid_beads(i,5); %Radius

%Durchlaufen aller Cluster

for ii = 1:1:maxcluster_1

    %Berechnen des Abstandes des Clusters zum Mittelpunkt der Kugel

    distance = sqrt((clusterid_beads(i,2)-clusterid_1(ii,2))^2+(clusterid_beads(i,3)-
clusterid_1(ii,3))^2+(clusterid_beads(i,4)-clusterid_1(ii,4))^2);

    %Überprüfen ob der Abstand der Kugelmitte zum Schwerpunkt des
    %Clusters kleiner ist als eine vorgegebene Schranke also ob der
    %Cluster wirklich an der Kugel liegt oder an einer anderen

    if distance < (clusterid_beads(i,5)*1.2)

        check = 1; %Checkvariable die
        zählt, wie viele Nullen vorkommen

        for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
        Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 0

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 1

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

    end

    if check < checklimit %Nur
```

schreiben, wenn nicht zu viele Nullen gefunden werden

```
n = n + 1;           %zählt wie viele Cluster einer Kugel zugeordnet wurden
                    (genutzt als Spaltenindex für Matrix Clustertrace)
```

```
clustertrace(1,n) = clusterid_1(ii,1);
```

```
for j = 1:1:(length(tomos))
```

```
    clustertrace(j+1,n) = clusterid_1(ii,4+(j));
```

```
%Einordnen der einzelnen Volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
zugehörige Spalte in der Datei der Kugel
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

```
%Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (für jede Kugel eine Datei mit
Dateiname Kugel-'id')
```

```
fprintf('Schreiben der Datei: \n');
```

```
number = num2str(i);;
```

```
filename_beads=strcat('Kugel',number, '.txt')
```

```
save(filename_beads, 'clustertrace', '-ASCII');
```

```
end
```

```
end
```

```
%UNTERSUCHUNG DER JEWEILS NÄCHSTEN CLUSTER ZU EINEM REFERENZCLUSTER
%(BESTIMMEN DER NÄCHSTEN NACHBARN)
```

```
%Einsortieren der Brücken, die zu einer Kugel gehören
```

```
%Durchlaufen aller Kugeln im ID-Feld der Kugel
```

```
for i = 1:1:maxcluster_1
```

```
    if clusterid_1(i,length(tomos)+4) > vol
```

12. Anhang

```
fprintf('Untersuchen des Clusters %d von %d: \n',i,maxcluster_1);

n = 2; % Hier 2 setzen sonst wird die Zeile mit den Koordinaten überschrieben
      % In Koordinate 2 wird die Zeitentwicklung des
      % Referenzclusters geschrieben

clustertrace_c = zeros (length(tomos),8);
%Anlegen der Clustertrace Datei (25 sind ein Randwert da keine Kugel mehr als 25 Cluster haben
sollte)

      %Besetzen der ersten Spalte der Matrix mit den Informationen über den
Referenzcluster1 selbst

      clustertrace_c(2,1) = clusterid_1(i,2);
%Übertragen der x-Koordinate
      clustertrace_c(3,1) = clusterid_1(i,3);
%Übertragen der y-Koordinate
      clustertrace_c(4,1) = clusterid_1(i,4);
%Übertragen der z-Koordinate

      %Schreiben der Zeitentwicklung des Referenzclusters

      clustertrace_c(1,n) = clusterid_1(i,1);
%übernehmen des Anfangsvolumens

      for j = 1:(length(tomos))

          clustertrace_c(j+1,n) = clusterid_1(i,4+(j));
%Einordnen der einzelnen Volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
zugehörige Spalte in der Datei der Kugel

      end

%Durchlaufen aller Cluster

for ii = 1:1:maxcluster_1

      %Berechnen des Abstandes des Clusters zum Mittelpunkt des
Referenzclusters

      distance = sqrt((clusterid_1(i,2)-clusterid_1(ii,2))^2+(clusterid_1(i,3)-
clusterid_1(ii,3))^2+(clusterid_1(i,4)-clusterid_1(ii,4))^2);

      %Überprüfen des Abstandes der beiden Cluster
      %(Schwerpunktsabstand) und prüfen ob der Abstand kleiner als
```

```

%eine gesetzte Grenze ist und ob der Cluster am Ende größer als
%ein Grenzvolumen ist

    if distance < dist && clusterid_1(ii,length(tomos)+4) > vol

        check = 1; %Checkvariable die
        zählt, wie viele Nullen vorkommen

        for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
        Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 0

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

            if clusterid_1(ii,4+(j)) == 1

                check = check + 1; %Erhöht Variable
                check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

        if check < checklimit %Nur
        schreiben, wenn nicht zu viele Nullen gefunden werden

            n = n + 1; %zählt wie viele Cluster dem Referenzcluster
            zugeordnet wurden (genutzt als Spaltenindex für Matrix Clustertrace)

            clustertrace_c(1,n) = clusterid_1(ii,1);

            for j = 1:1:(length(tomos))

                clustertrace_c(j+1,n) = clusterid_1(ii,4+(j));
                %Einordnen der einzelnen volumenschritte (die zuvor bestimmt wurden) eines Clusters in die
                zugehörige Spalte in der Datei der Kugel

            end

        end

        clustertrace_c(length(tomos)+2,n) = distance; %Eintragen des
        Abstandes in letzte Zeile

    end

```

```
end

    %Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (für jede Kugel eine Datei mit
Dateiname Kugel-'id')

    fprintf('Schreiben der Datei: \n');

    number = num2str(i);

    filename_beads=strcat('Cluster',number, '.txt')
    save(filename_beads, 'clustertrace_c', '-ASCII');

end

end

%Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (mit Datumstempel versehen)

% Ausgabe des Feldes clusterid (alle volumenschritte der einzelnen
% Cluster die im ClusterID-Feld erfasst wurden)

%Bereinigen der Textdatei um Nullen (schlecht segmentierte Cluster)

lauf = 1; %Laufvariable
zählt zu schreibende Cluster

    for i = 1:1:maxcluster_1

        check = 1; %Checkvariable die
zählt, wie viele Nullen vorkommen %Laufvariable zum
Einordnen in die Sammeldatei

            for j = 1:1:(length(tomos)) %Streichen von
Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

                if clusterid_1(i,4+(j)) == 0

                    check = check + 1; %Erhöht Variable
check wenn Nullvolumen gefunden wird

                end

            end

        end

    end
```

```

        for j = 1:1:(length(tomos))                %Streichen von
Nullen, die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_1(i,4+(j)) == 1

                check = check + 1;                %Erhöht Variable
check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

        if check < checklimit
%Schreiben der Datei ohne die Nullzeilen

            cluster_clean(lauf,1) = clusterid_1(i,1);    %Eintragen der
Anfangsvolumina
            cluster_clean(lauf,2) = clusterid_1(i,2);    %Eintragen der x-
Komponente des Schwerpunktes
            cluster_clean(lauf,3) = clusterid_1(i,3);    %Eintragen der y-
Komponente des Schwerpunktes
            cluster_clean(lauf,4) = clusterid_1(i,4);    %Eintragen der z-
Komponente des Schwerpunktes

            for j = 1:1:(length(tomos))

                cluster_clean(lauf,4+j) = clusterid_1(i,4+(j));    %Eintragen der
restlichen Volumina aus den Vergleichsvolumen

            end

            lauf = lauf + 1;                        %Erhöhung des
Laufindex der zu schreibende Cluster zählt

        end

    end

    %Bereinigen der Textdatei mit Oberflächen und Volumina um Nullen (schlecht
segmentierte Cluster)

    lauf = 1;                                        %Laufvariable
zählt zu schreibende Cluster

    for i = 1:1:maxcluster_1

```

12. Anhang

```
    check = 1; %Checkvariable die
zählt, wie viele Nullen vorkommen %Laufvariable zum
Einordnen in die Sammeldatei

    slength = 2*length(tomos); %Surface-Datensatz
hat doppelten Länge (Oberfläche + Volumen)
    checklimits = 1*checklimit; %Toleranz aufgrund
doppelter Daten verdoppeln (wenn V=0 auch S=0)

        for j = 1:1:(slength) %Streichen von Nullen,
die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_time(i,4+(j)) == 0

                check = check + 1; %Erhöht Variable
check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

        for j = 1:1:(slength) %Streichen von Nullen,
die entstehen, wenn einzelne Pixel segmentiert werden

            if clusterid_time(i,4+(j)) == 1

                check = check + 1; %Erhöht Variablen
check wenn Nullvolumen gefunden wird

            end

        end

    if check < checklimits
%Schreiben der Datei ohne die Nullzeilen

        cluster_clean_time(lauf,1) = clusterid_time(i,1); %Eintragen
der Anfangsvolumina
        cluster_clean_time(lauf,2) = clusterid_time(i,2); %Eintragen
der x-Komponente des Schwerpunktes
        cluster_clean_time(lauf,3) = clusterid_time(i,3); %Eintragen
der y-Komponente des Schwerpunktes
        cluster_clean_time(lauf,4) = clusterid_time(i,4); %Eintragen
der z-Komponente des Schwerpunktes
        cluster_clean_time(lauf,5) = clusterid_time(i,5); %Eintragen
der Anfangsoberfläche

    for j = 1:1:(length(tomos))
```

```

        cluster_clean_time(lauf,5+(2*j-1)) = clusterid_time(i,5+(2*j-1));
%Eintragen der restlichen Volumina aus den Vergleichsvolumen
        cluster_clean_time(lauf,5+(2*j)) = clusterid_time(i,5+(2*j));
%Eintragen der restlichen Oberflächen

        end

        lauf = lauf + 1; %Erhöhung des
Laufindex der zu schreibende Cluster zählt

    end

end

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-Kugeln-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'beadmatrix', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-clusterid-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'clusterid_1', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-volsurface-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'clusterid_time', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-volsurface-clean-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'cluster_clean_time', '-ASCII');

fprintf('Schreiben der Datei: \n');

filename_2=strcat(prefix, '-clusterid-clean-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt')
save(filename_2, 'cluster_clean', '-ASCII');

fprintf('FeRTig! \n');

end % Ende der do-Anweisung

```

12.5 Analyse von Korrelationen zwischen einzelnen Flüssigkeitsstrukturen

Um die Korrelationen zwischen einzelnen Flüssigkeitsstrukturen zu untersuchen, wurden zunächst die Entwicklungen der Volumina aller Flüssigkeitsstrukturen über die Zeit des Experiments hinweg verfolgt und dann angepasst. Aus den Volumenänderungsraten konnte, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, das Nachbarschaftsverhältnis der Volumenentwicklungen einzelner Flüssigkeitsstrukturen untersucht werden.

12.5.1 Anpassung durch Exponentialfunktionen

Im ersten Analyseschritt werden die Zeitentwicklungen der Volumina einzelner Flüssigkeitsstrukturen durch eine Exponentialfunktion angepasst. Als Eingabeparameter müssen neben dem Dateinamen die Anzahl der Strukturen und das Zeitintervall, in dem die Anpassung erfolgen soll vorgegeben werden:

```
function [result,gut] = kor(filename,sizes,cut,times)

count = 0;    % Bilderzähler

th = 250; %Treshold (untere Grenze ab welcher Endgröße des Clusters ein Fit durchgeführt wird)
d = '.txt'; % Endung

timesteps =
[0,65,131,199,281,360,425,491,556,621,830,1018,1204,1405,1591,1776,2082,2384,2694,2999];

Z = filename;

%Besetzen der Matrix aus Textdatei (1-3: x,y,z; 4-Ende: volumina)

for(i = 1 : times)

    if(i == 1)

        A(:,4) = Z(:,1);
        A(:,1) = Z(:,2);
        A(:,2) = Z(:,3);
        A(:,3) = Z(:,4);
```

```
end

if(i > 1)

    A(:,i+3) = Z(:,i+3);

end

end

%Anfitten der Volumenentwicklung mit einer Summe aus zwei
%Exponentialfunktionen

limits = size(A);
line = 1;
for (h = 1 : limits(1))

    for(j = 1 : (times-cut))

        T(j) = timesteps(j+cut);

    end

    for(j = 1 : (times-cut))

        F(j) = A(h, cut+j+3);

    end

    G = transpose(F);
    H = transpose(T);

    %Fittet alle Brücken mit einer Linearkombination zweier
    %Exponentialfunktionen an

    if(A(h,times+3) > th)

        [fitted, gof] = fit(H,G, 'exp2');
```

12. Anhang

```
plot(fitted,H, G);
coeffvals = coeffvalues(fitted)

A(h,times+3+1) = coeffvals(1);
A(h,times+3+2) = coeffvals(2);
A(h,times+3+3) = coeffvals(3);
A(h,times+3+4) = coeffvals(4);

R(line,:) = A(h,:);
line = line + 1;

gof
gut(h,1) = gof.rmse;
gut(h,2) = gof.rsquare;
hstr = num2str(h);
name = strcat(hstr, '.jpg');
print( figure(1), '-djpeg', name);

end

%Sollte Fit nicht möglich sein, da es sich nicht um eine Brücke handelt
%(Check ueber volumenkriterium) werden Fitwerte genullt und Fit nicht
%durchgeführt

if(A(h,times+3) < (th+1))

A(h,times+3+1) = 0;
A(h,times+3+2) = 0;
A(h,times+3+3) = 0;
A(h,times+3+4) = 0;

end

end

result = R;
```

12.5.2 Abstandsabhängigkeiten der Änderungsraten

Die Nachbarn der einzelnen Flüssigkeitsstrukturen werden nach ihrem euklidischen Abstand sortiert, die Anpassungsdaten aus dem vorherigen Analyseschritt werden jeweils übernommen. Als Eingabewerte dienen die Fitparameter aus der Analyse im Skript aus Abschnitt 12.5.1, die Anzahl der Strukturen und das Zeitintervall, in dem die Anpassung erfolgen soll:

```
function [erg1 erg2] = correlation(fitfile,sizes,cut,times)

fitvalues = fitfile;

timesteps =
[0,65,131,199,281,360,425,491,556,621,830,1018,1204,1405,1591,1776,2082,2384,2694,2999];

for(j = 1 : (times-cut))

    T(j)= timesteps(j+cut);

end

%Besetzen der Matrix aus Textdatei (1-3: x,y,z; 4-Ende: volumina)

limits = size(fitvalues);

for(h = 1 : limits(1))

    vpunkt(h,1) = fitvalues(h,1);
    vpunkt(h,2) = fitvalues(h,2);
    vpunkt(h,3) = fitvalues(h,3);

    a = fitvalues(h,times+3+1);
    b = fitvalues(h,times+3+2);
    c = fitvalues(h,times+3+3);
    d = fitvalues(h,times+3+4);

    sort(h,1) = h;
    sort(h,2) = fitvalues(h,1);
    sort(h,3) = fitvalues(h,2);
    sort(h,4) = fitvalues(h,3);
    sort(h,5) = 1;

    for(i = 1 : times-cut)

        x = T(i);
        vpunkt (h,i+3) = a*b*exp(b*x) + c*d*exp(d*x);

    end

end
```

12. Anhang

```
end

dim = size(vpunkt);

%Berechnet die Abstände zum Referenzcluster

for(h = 1 : limits(1))

    h

    for(k = 1 : limits(1))

        distance = sqrt((vpunkt (h,1) - vpunkt (k,1))^2 + (vpunkt (h,2) - vpunkt
(k,2))^2 + (vpunkt (h,3) - vpunkt (k,3))^2);

        sort(k,5) = distance;

    end

    sorted = sortrows(sort,5);
    korr(h, :, :) = sorted;

end

erg1 = vpunkt;
erg2 = korr;
end
```

12.5.3 Korrelationen in Abhängigkeit vom euklidischen Abstand

Für einen Referenzcluster wird untersucht, wie sich die Flüssigkeitsänderungen in Abhängigkeit vom Abstand verhalten. Die Korrelationsfunktion wird wie in Abschnitt 5.4 definiert berechnet und zur späteren grafischen Darstellung in Origin vorbereitet. Als Eingabeparameter dienen die Ableitungen, die in den Skripten in Abschnitt 12.5.1 und 12.5.2 bestimmten Anpassungsparameter, die größensortierte Liste der Flüssigkeitsmorphologien, die Anzahl der Strukturen und das Zeitintervall, in dem die Anpassung erfolgen soll:

```
function erg = corcal(vpunkt,sorted,times,cut,time)

%Eingaben: vpunkt - Matrix mit Änderungsraten, sorted = Matrix mit sortierten Abständen aller
Cluster

timesteps =
[0,65,131,199,281,360,425,491,556,621,830,1018,1204,1405,1591,1776,2082,2384,2694,2999];

for(j = 1 : (times-cut))

    T(j)= timesteps(j+cut);

end

%Mittelwerte berechnen / Berechnet den Mittelwert der Ableitung von V zu
%dem gegebenen Zeitpunkt

limits = size(vpunkt);
mean = 0;

for(h = 1 : limits(1))

    mean = mean + vpunkt(h,time+3);

end

mittel = mean/limits(1)

Chi = zeros(limits(1),limits(1));

%Berechnet die Korrelationsfunktion Chi für alle Abstände in der Probe

for(z = 1 : limits(1))

    z;

    findk = z;

    for(h = 1 : limits(1))
```

12. Anhang

```
        findh = sorted(z,h,1);

        value = ((vpunkt(findk,time+3)-mittel)*(vpunkt(findh,time+3)-mittel));
        Chi(z,h) = value;

    end

end

%Ordnet die Werte den Deltas

bingrenze = 3500; %Wert gibt an wie viele bins benötigt werden
binned = zeros(bingrenze,4);
bins = 5;

for(k = 1 : limits(1))

    for(h = 1 : limits(1))

        f = sorted(k,h,5);
        bin = round(f/bins)+1;
        binned(bin,1) = binned(bin,1) + Chi(k,h);
        binned(bin,2) = binned(bin,2) + 1;

    end

end

for(k = 1 : bingrenze)

    binned(k,3) = binned(k,1)/binned(k,2);
    binned(k,4) = k*bins;

end

end
```

```
erg = binned;
```

```
end
```

12.6 Visualisierung einzelner Strukturen

Mit dem folgenden Skript ist es möglich, einzelne Flüssigkeitsstrukturen im Volumen herauszugreifen, über eine gewisse Zeitspanne zu verfolgen und zu visualisieren, um Änderungen in der Morphologie der Struktur mit einer 3D-Darstellung feststellen zu können.

```
function picture = cut3d()

%Festgesetzte Variablen für gesamtes Skript

time = clock
a=num2str(time(1));
b=num2str(time(2));
c=num2str(time(3));
d=num2str(time(4));
e=num2str(time(5));

prefix = 'AC_14_03'; %Prefix für die Ausgabedateien zur eindeutigen Zuordnung
tol = 10;           %Toleranzwert für Vergleich der Positionen

starttomo = 0; %Nummer der Starttomo

% tomos = [1];

checklimit =2;           %Limit wie viele Nuller toleriert werden (2 entspricht 1)

    Radius = 50;           %Grenzradius (untere Grenze für den Radius)
    dist = 100;           %Grenzwert für den Abstand der Cluster die in File geschrieben
werden
    vol = 100;           %Grenzwert für Volumen (Endvolumen) wann Cluster als Cluster und
nicht als Artefakt angesehen werden kann

% tomos = [2,3,4,5,6,7,8,11,13,16,18,21,24,27];

    tomos = [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19];

% tomos = 2:12           %Auswählen sofern lückenlose Schritte

    folder = '/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels';           %HIER
STAMMVERZEICHNIS ANGEBEN in dem die Ordner liegen
%    foldercache = strcat(folder,'labels1');           %wiederkehrender
Ordnername
    folderfinal = strcat(folder,num2str(starttomo))
```

```

    dir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels');           %verzeichnis
Labels

    beadsdir = uigetdir('/media/localdisk01/marc/AC12_2_24_labels');   %verzeichnis
Labels Watershed Beads

    %Feld der gelabelten tomos, die untersucht werden sollen

fprintf('Folgebnde Tomos werden verglichen \n');

%Festlegen der zu vergleichenden Files:

    fprintf('Referenztomo: \n');

%Einlesen der Referenz-Datei in MATLAB (*.nc-Files) und Zusammensetzen
%der Blöcke

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 0... \n');

clusternc = netcdf([dir '/block0000000.nc'])
cluster_1 = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 1... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000001.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_1,3);
cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

fprintf('Einlesen der Verzeichnisse für Referenzfile Block 2... \n');

clusternc1 = netcdf([dir '/block00000002.nc'])
cluster_cut = permute(clusternc1.VarArray.Data,[2 3 1]);
x = size(cluster_1,3);
cluster_1(:, :, x+1:x+size(cluster_cut,3))=cluster_cut;

dim = size(cluster_1)

%CLUSTER

%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster
%von Feld 1 (statisches Feld)

```

12. Anhang

```
%Mittelpunktskoordinaten

xc = 245;
yc = 852;
zc = 213;
delta = 30;

clustersize_1 = size(cluster_1);

xmin = xc - delta;
xmax = xc + delta;
ymin = yc - delta;
ymax = yc + delta;
zmin = zc - delta;
zmax = zc + delta;

sizecut = 2*delta+1;

picture = zeros(sizecut,sizecut,sizecut);

    for z = zmin:1:zmax                                     %Entfernt
den hohen Marker am Rand durch Geometric Mask der MANGO-Software
        for y = ymin:1:ymax
            for x = xmin:1:xmax

                if cluster_1(x,y,z) ~= 0

                    x3d = x - xmin+1;
                    y3d = y - ymin+1;
                    z3d = z - zmin+1;

                    picture(x3d,y3d,z3d) = 1;

                end
            end
        end
    end

bla = isosurface(picture,1);

end % Ende der do-Anweisung
```

12.7 Skript zu Bestimmung von Koordinationszahlen, Flüssigkontakten und Brückengeometrieparametern

Mit dem vorliegenden Skript ist es möglich, die Anzahl der flüssigen und trockenen Kontakte in einem feuchten Granulat zu bestimmen. Des Weiteren ist es möglich, die Kontakte eines Clusters mit verschiedenen Strukturen zu analysieren und zudem die Öffnungswinkel und Radien von Kapillarbrücken zu bestimmen. Die Ausgabe erfolgt jeweils in Textdateien:

```
function [beadsid,clusterid,schachbeads,schachcluster,schachwinke]= newlaplaceadv()

%Festgesetzte Variablen für gesamtes Skript

    prefix = 'ac_22_fast_025'; %Prefix für die Ausgabedateien zur eindeutigen Zuordnung

filename_cluster='labelsfiltered_ac_22_fast__000_0025_0001_0420_IMP_CTUS_AD_GM_STneu2_LC.nc';
%Dateiname des *.nc Files mit den segmentierten Clustern (gelabelt)

filename_beads='labelsfiltered_ac_22_fast__000_0025_0001_0420_IMP_CTUS_AD_GM_STbeads_EDT_WS_RM
.nc'; %Dateiname des *.nc Files mit den segmentierten Kugeln (gelabelt + watershed)
    circletol = 2; %Toleranzvolumen für Abrastern der Kugeloberfläche (wird beidseitig
nach innen und außen angewandt)
    bridgedown = 50; %Untere Volumengrenze für Brücken aus den Histogrammen
    bridgeup = 1000; %Obere Volumengrenze für Brücke aus den Histogrammen
    Radius = 12; %Radiusgrenze der kleineren Kugeln
    voldown = 0.8*(4/3)*pi*Radius*Radius*Radius; %Untere Volumengrenze für eine Kugel
in Voxel (Abschätzung aus Kugelvolumen abgerundet auf 80 Prozent des Volumens von
Radiusvorgabe)
    midx = 359; %Mittelpunkt des subset in x-Richtung
    midy = 359; %Mittelpunkt des subset in y-Richtung
    rsub = 290; %Radius des Subset
    next = 1.05; %Toleranz für nächsten Nachbarn bei Koordinationzahl (Abweichung
Abstand / Summe der Radien)
    nextbridge = 1.1; %Toleranz für nächsten Nachbarn bei Brückenüberprüfungen (Abweichung
Abstand / Summe der Radien)

    do = 3; %Legt fest was gemacht wird 1=Schachbrett besetzen;
2=Winkelberechnung

%Einlesen der Dateien in MATLAB (*.nc-Files)

    clusternc = netcdf(filename_cluster);
    cluster = permute(clusternc.VarArray.Data,[2 3 1]);

    beadsnc = netcdf(filename_beads);
    beads = permute(beadsnc.VarArray.Data,[2 3 1]);

    %imagesc(cluster(:,:,100))
    %imagesc(beads(:,:,100))
```

12. Anhang

```
%Bestimmung der Größen und der jeweils größten Markierungswerte für Cluster und Kugel

clustersize = size(cluster);

    for z = 1:1:clustersize(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand
        for y = 1:1:clustersize(2)
            for x = 1:1:clustersize(1)

                if cluster(x,y,z) == 2147483647

                    cluster(x,y,z) = 0;

                end

            end

        end

    end

maxcluster = max(max(max(cluster)))

beadsizesize = size(beads);

    for z = 1:1:beadsizesize(3)
%Entfernt den hohen Marker am Rand
        for y = 1:1:beadsizesize(2)
            for x = 1:1:beadsizesize(1)

                if beads(x,y,z) == 2147483647

                    beads(x,y,z) = 0;

                end

            end

        end

    end

    end

maxbeads = max(max(max(beads)))

%Erstellen einer Volumen- und Mittelpunktsdatei (Schwerpunktsdatei) für
%Cluster und Kugel

clusterid = zeros (maxcluster,15);
beadsid = zeros (maxbeads,15);

%Zuordnungsschachbretter für Kugel-Kugel- und Kugel-Cluster-Kontakberechnungen

schachcluster = zeros (maxbeads,maxcluster,'int8'); %Belegt mit 1 wenn Kontakt zwischen
Kugel und Cluster besteht
schachbeads = zeros (maxbeads,maxbeads,'int16'); %Belegt mit ID des Clusters, der den
Kontakt zwischen den beiden Kugeln herstellt
schachdurchmesser = zeros (maxbeads,maxbeads); %Belegt mit Durchmesser der Brücken, die
sich zwischen den beiden Kugeln befinden
```

```

schachwinkel = zeros (maxbeads,maxcluster,2); %Belegt mit Winkel des Clusters mit Kugel
(Innenwinkel) in Ebene 1 die geprüfte Referenzkugel und Ebene 2 die geprüften i-Kugeln
winkel = zeros (10000,3); %Winkelmatrix für Textausgabe
durchmesser = zeros (10000,3); %Durchmessermatrix für Textausgabe

%Felderinhalte Cluster (Volumen, X-wert-Schwerpunkt,Y-wert-Schwerpunkt, Z-wert-Schwerpunkt,
Anzahl der Kontaktpunkte zu Kugeln)
%Felderinhalte Beads (Volumen, X-wert-Schwerpunkt,Y-wert-Schwerpunkt, Z-wert-Schwerpunkt,
Radius, Anzahl der Kontaktpunkt zu anderen Kugeln, Anzahl der Cluster mit Kontakt, Anzahl der
Flüssigkontakte zu anderen Kugeln)

for z = 1:1:clustersize(3)
%Misst das Volumen von Clustern aus und bestimmt ihre Schwerpunkte
    for y = 1:1:clustersize(2)
        for x = 1:1:clustersize(1)
            value = cluster(x,y,z);

            if value ~= 0

                clusterid(value,1) = clusterid(value,1)+1;
                clusterid(value,2) = clusterid(value,2)+x;
                clusterid(value,3) = clusterid(value,3)+y;
                clusterid(value,4) = clusterid(value,4)+z;

            end

        end
    end
end

%Scherpunktsberechnung aller Cluster

for value = 1 : 1 : maxcluster

    clusterid(value,2) = (clusterid(value,2)/clusterid(value,1));
    clusterid(value,3) = (clusterid(value,3)/clusterid(value,1));
    clusterid(value,4) = (clusterid(value,4)/clusterid(value,1));

end

for z = 1:1:beadsizes(3) %Misst
das volumen von Kugeln aus und bestimmt ihre Schwerpunkt
    for y = 1:1:beadsizes(2)
        for x = 1:1:beadsizes(1)
            value = beads(x,y,z);

            if value ~= 0

                beadsid(value,1) = beadsid(value,1)+1;
                beadsid(value,2) = beadsid(value,2)+x;
                beadsid(value,3) = beadsid(value,3)+y;
                beadsid(value,4) = beadsid(value,4)+z;

            end

        end
    end
end

```

12. Anhang

```
end
end

%Schwerpunktberechnung aller Kugeln

for value = 1 : maxbeads

    beadsid(value,2) = (beadsid(value,2)/beadsid(value,1));
    beadsid(value,3) = (beadsid(value,3)/beadsid(value,1));
    beadsid(value,4) = (beadsid(value,4)/beadsid(value,1));

%Berechnung der Radien der Kugeln

    beadsid(value,5) = (((3*beadsid(value,1))/(4*pi))^(1/3)); %Radius
unter der Annahme runder Kugeln

end

%Überprüfung der Abstände und Kontakte zwischen Kugeln

%Erster Durchlauf: Besetzen des Schachbrettes

if do > 0

for ref = 1 :1: maxbeads

    fortschritt = ref
    maxbeads;

    contact = 0;

    mittel = sqrt((midx-beadsid(ref,2))^2 + (midy-beadsid(ref,3))^2); %Blendet die
Randeefekte bei runden subsetsz aus, schneidet die äußere Kugellage bei den Referenzkugeln ab

    if beadsid(ref,1) > voldown && beadsid(ref,4) > 3*Radius && beadsid(ref,4) <
(cclustersize(3)-3*Radius) && mittel < (rsub-3*Radius)

        for i = 1 :1: maxbeads

            %Ausschließen dass Kugel mit sich selbst gemessen wird

            if i ~= ref && beadsid(i,1) > voldown

                distance = sqrt((beadsid(ref, 2) - beadsid(i, 2))^2 + (beadsid(ref, 3) -
beadsid(i, 3))^2 + (beadsid(ref, 4) - beadsid(i, 4))^2); %Abstand Kugel zu Referenzkugel

                raiussum = (beadsid(ref, 5) + beadsid(i, 5)); %Summe der beiden
Kugelradien
```

```

%Test ob Überprüfung der Kugel überhaupt nötig ist

if distance < nextbridge * radiussum

    if distance < next * radiussum

        contact = contact + 1;          %Kontaktwert wird um 1 erhöht wenn
unterhalb Schwellwert, denn dann nächster Nachbar der Kugel

    end

%Überprüfung ob der Kontakt flüssig ist

%Verbindungsvektor zwischen beiden Kugelmittelpunkten, Vektor
%zeigt von Referenzkugel zu anderer

verbindung1 = beadsid(i, 2) - beadsid(ref, 2);
verbindung2 = beadsid(i, 3) - beadsid(ref, 3);
verbindung3 = beadsid(i, 4) - beadsid(ref, 4);

%Verbindungsvektor zwischen beiden Kugelmittelpunkten auf 1
%normieren (Einheitsvektor in Richtung von Kugel ref zu Kugel i)

sizeverbindung = sqrt(verbindung1^2 + verbindung2^2 + verbindung3^2);
verbindungnorm1 = verbindung1 / sizeverbindung;
verbindungnorm2 = verbindung2 / sizeverbindung;
verbindungnorm3 = verbindung3 / sizeverbindung;

%Aufpunkte auf den beiden Kugeloberflächen

radiusref1 = (verbindungnorm1 * beadsid(ref,5)) + beadsid(ref,2);  %Referenzkugel
Ortsvektor
radiusref2 = (verbindungnorm2 * beadsid(ref,5)) + beadsid(ref,3);
radiusref3 = (verbindungnorm3 * beadsid(ref,5)) + beadsid(ref,4);

radiusref1n = (verbindungnorm1 * beadsid(ref,5));  %Referenzkugel Richtungsvektor
radiusref2n = (verbindungnorm2 * beadsid(ref,5));
radiusref3n = (verbindungnorm3 * beadsid(ref,5));

radiusi1 = ((-1)*verbindungnorm1 * beadsid(i,5)) + beadsid(i,2);  %Zu
überprüfende Kugel Ortsvektor
radiusi2 = ((-1)*verbindungnorm2 * beadsid(i,5)) + beadsid(i,3);
radiusi3 = ((-1)*verbindungnorm3 * beadsid(i,5)) + beadsid(i,4);

radiusi1n = ((-1)*verbindungnorm1 * beadsid(i,5));  %Zu überprüfende Kugel
Richtungsvektor
radiusi2n = ((-1)*verbindungnorm2 * beadsid(i,5));
radiusi3n = ((-1)*verbindungnorm3 * beadsid(i,5));

%Berechnung des Punktes zwischen beiden Kugeln (Mittelpunkt auf
%Verbindungsachse zwischen beiden Kugeln

mittelpunkt1 = (radiusi1 - radiusref1);  %Vektor der die
Kugeloberflächen verbindet
mittelpunkt2 = (radiusi2 - radiusref2);
mittelpunkt3 = (radiusi3 - radiusref3);

```

12. Anhang

```
    sizemittelpunkt = sqrt (mittelpunkt1^2 + mittelpunkt2^2 + mittelpunkt3^2); %Abstand
der beiden Kugeloberflächen durch Vektorlänge aus gedrückt

%Berechnung des Mittelpunktsvektors aus Verbindungsvektor

mittelpunktvek1 = (mittelpunkt1 / 2);
mittelpunktvek2 = (mittelpunkt2 / 2);
mittelpunktvek3 = (mittelpunkt3 / 2);

%Berechnung des Ortsvektors des Mittelpunktes

mpvek1 = round(mittelpunktvek1 + beadsid(ref,2) + radiusref1n);
mpvek2 = round(mittelpunktvek2 + beadsid(ref,3) + radiusref2n);
mpvek3 = round(mittelpunktvek3 + beadsid(ref,4) + radiusref2n);

%beadsid(ref,2)
%beadsid(ref,3)
%beadsid(ref,4)

%beadsid(i,2)
%beadsid(i,3)
%beadsid(i,4)

%Abrastern einer Ebene zwischen den Kugeln

%Box einführen mit Größe Vierfache des Abstandes

boxsize = round(sizeverbindung/15);

for x = (mpvek1-boxsize) :1: (mpvek1+boxsize)
    for y = (mpvek2-boxsize) :1: (mpvek2+boxsize)
        for z = (mpvek3-boxsize) :1: (mpvek3+boxsize)

            %Jetzt Boxabfrage Ebene funktionierte nicht!

            %Ebenengleichung für z-Wert aus Normalengleichung
            %x;
            %y;
            %z = round(((mittelpunkt1*(x - mpvek1)) + (mittelpunkt2*(y - mpvek2))) /
(-mittelpunkt3) + mpvek3);

            %Cluster überprüfen

            if x>0 && y>0 && z>0 && x<clustersize(1) && y<clustersize(2) &&
z<clustersize(3)

                if cluster(x,y,z) ~= 0

                    schachcluster(ref, cluster(x,y,z),1) = 1; %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster
                    schachbeads(ref,i) = cluster(x,y,z); %In Schachbrett
markieren welcher Cluster kontakt zwischen zwei Kugeln hat "0" ist kein Cluster ansonsten die
```

```

Markierungswerte setzen
        schachcluster(ref, cluster(x,y,z),2) = 1;      %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster (zählt Randkugeln
mit)
        schachcluster(i, cluster(x,y,z),2) = 1;      %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster (zählt Randkugeln
mit)

        end
    end

        end
    end
end %Ende for Box

%Entlanglaufen des Verbindungsvektors zwischen beiden Kugeln und
%überprüfen ob Cluster dazwischen liegt

for gap = 1:1:round(sizeverbindung)

    %Abrastern der Verbindungslinie in Richtung des
    %Verbindungsvektors der beiden Kugelmittelpunkte
    %verbindet von ref-Kugel aus gemessen

    x = round(beadsid(ref,2) + gap*verbindungnorm1);
    y = round(beadsid(ref,3) + gap*verbindungnorm2);
    z = round(beadsid(ref,4) + gap*verbindungnorm3);

    %Cluster überprüfen

    if x>0 && y>0 && z>0 && x<clustersize(1) && y<clustersize(2) &&
z<clustersize(3)

        if cluster(x,y,z) ~= 0

            schachcluster(ref, cluster(x,y,z),1) = 1;      %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster
            schachbeads(ref,i) = cluster(x,y,z);          %In Schachbrett
markieren welcher Cluster kontakt zwischen zwei Kugeln hat "0" ist kein Cluster ansonsten die
Markierungswerte setzen
            schachcluster(ref, cluster(x,y,z),2) = 1;      %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster (zählt Randkugeln
mit)
            schachcluster(i, cluster(x,y,z),2) = 1;      %In Schachbrettern
markieren "1" ist Kontakt "0" ist ohne Kontakt sowohl bei beads und Cluster (zählt Randkugeln
mit)

                end
            end

        end
    end %Ende der Gap-Abfrage auf Verbindungslinie

```

```

        end %Ende if- Bedingung Radius Abstand
    end %Ende if-Bedingung Volumenabfrage i-Kugel
end %Ende if-Bedingung Volumenabfrage ref-Kugeln

end % Ende der for-i-Schleife für zu überprüfende Kugeln

    beadsid(ref, 6) = contact; %Fügt die oben ermittelte
    Koordinationszahl in die beadsid Datenbank ein
    beadsid(ref,7) = sum(schachcluster(ref,:,1)); %Zählt alle markierten
    Cluster die Kontakt mit dier Referenzkugel hatten

    for j = 1:1:maxbeads

        if schachbeads(ref,j) ~= 0 %Zählt alle Flüssigkontakte einer
        Referenzkugel

            beadsid(ref,8) = beadsid(ref,8) + 1 ;

        end

    end

end %Ende der ref-Schleife für die Referenzkugel

    for i = 1:1:maxcluster

        clusterid(i,5) = sum(schachcluster(:,i,2)); %Summieren alle Kontakte, die
        ein Cluster mit allen Kugeln hat

    end

end %Ende der do-Anweisung

%Zweiter Durchlauf mit Radien nun mit besetzten Schachbrettern auf die
%zugegriffen werden kann

if do > 1

    ti = 1; %variable zum Abzählen der Winkel

    for ref = 1 :1: maxbeads

        fortschritt = ref
        maxbeads
        run =0;

        %Volumenabfrage für die Referenzkugel

```

```

if beadsid(ref,1) > voldown

for i = 1 :1: maxbeads

    %Kontrollausgabe Test

    i;
    ref;
    beadsid(ref,:);
    beadsid(i,:);
    run = run + 1;          %Referenzkugel nur einmal überprüfen

    %Ausschließen dass Kugel mit sich selbst gemessen wird &
    %Volumenabfrage für die zu überprüfende Kugel i

if i ~= ref && beadsid(i,1) > voldown

%Referenz-Kugel außen abrastern um Clusterkontaktpunkte zu bekommen
%(nur einmal daher run-Check)

if run == 1

    %Nullen der Maximalmarker auf die Extrempositionen dann
    %verschieben in Richtung des kleineren Wertes mit
    %Vorzugrichtung in z-Richtung aufgrund der Symmetrie aber
    %unerheblich

    zmax = 0;
    zmin = clustersize(3);
    xmax=0;
    xmin=0;
    ymin=0;
    ymax=0;

%Überprüfung der Randwerte an den echten Rändern der Probe

if (beadsid(ref,4)-beadsid(ref,5)) > 0+circletol

    zdown = round((beadsid(ref,4)-beadsid(ref,5))-circletol);

end

if (beadsid(ref,4)-beadsid(ref,5)) < 0+circletol

    zdown = 0;

end

if (beadsid(ref,4)+beadsid(ref,5)) < clustersize(3)-circletol

    zup = round((beadsid(ref,4)+beadsid(ref,5))+circletol);

end

if (beadsid(ref,4)+beadsid(ref,5)) > clustersize(3)-circletol

```

```

        zup = clustersize(3);

    end

    if (beadsid(ref,2)-beadsid(ref,5)) > 0+circletol

        xdown = round((beadsid(ref,2)-beadsid(ref,5))-circletol);

    end

    if (beadsid(ref,2)-beadsid(ref,5)) < 0+circletol

        xdown = 0;

    end

    if (beadsid(ref,2)+beadsid(ref,5)) < clustersize(1)-circletol

        xup = round((beadsid(ref,2)+beadsid(ref,5))+circletol);

    end

    if (beadsid(ref,2)+beadsid(ref,5)) > clustersize(1)-circletol

        xup = clustersize(1);

    end

    % ti = 1; %Abzählen zum Tabellieren der Winkel

    for z = zdown : 1 : zup
        for x = xdown : 1 : xup

            for ii= (-1)*circletol:1:circletol

                tolrاد = (-1)*((x-beadsid(ref,2))^2 + (z-beadsid(ref,4))^2 -
                (beadsid(ref,5) + ii)^2); %Toleranzwert bei Radius

                if x>0 && z>0 && y>0 && tolrاد > 0

                    y=round(sqrt(tolrad)+beadsid(ref,3));

                    if cluster(x,y,z) == schachbeads(ref,i) && cluster(x,y,z) ~= 0 &&
                    clusterid(cluster(x,y,z),1)<bridgeup && clusterid(cluster(x,y,z),1)>bridgedown

                        %Überprüfung ob Cluster der Cluster zwischen den
                        %Kugeln ist, ob er dort ist und ob er die
                        %volumengrenzen der Brücken erfüllt und somit die
                        %Winkelberechnung Sinn machen kann

                        if z>zmax
                            zmax = z;
                            ymax = y;
                            xmax = x;
                        end

                        if z<zmin

```



```
%Nullen der Maximalmarker auf die Extrempositionen dann
%verschieben in Richtung des kleineren Wertes

zmax = 0;
zmin = clustersize(3);
xmax=0;
xmin=0;
ymin=0;
ymax=0;

zmax2=0;
zmin2=clustersize(3);
xmax2=0;
xmin2=0;
ymin2=0;
ymax2=0;

distance = sqrt((beadsid(ref, 2) - beadsid(i, 2))^2 + (beadsid(ref, 3) - beadsid(i,
3))^2 + (beadsid(ref, 4) - beadsid(i, 4))^2); %Abstand Kugel zu Referenzkugel

radiussum = (beadsid(ref, 5) + beadsid(i, 5)); %Summe der beiden
Kugelradien

%Test ob Überprüfung der Kugel überhaupt nötig (naher Nachbar oder
%weit entferntes Objekt)

if distance < nextbridge * radiussum

%Überprüfung der Randwerte an den echten Rändern der Probe

if (beadsid(i,4)-beadsid(i,5)) > 0+circletol

    zdown = round((beadsid(i,4)-beadsid(i,5))-circletol);

end

if (beadsid(i,4)-beadsid(i,5)) < 0+circletol

    zdown = 1;

end

if (beadsid(i,4)+beadsid(i,5)) < clustersize(3)-circletol

    zup = round(beadsid(i,4)+beadsid(i,5))+circletol;

end

if (beadsid(i,4)+beadsid(i,5)) > clustersize(3)-circletol

    zup = clustersize(3);
```

```

end

if (beadsid(i,2)-beadsid(i,5)) > 0+circletol

    xdown = round(beadsid(i,2)-beadsid(i,5))-circletol;

end

if (beadsid(i,2)-beadsid(i,5)) < 0+circletol

    xdown = 1;

end

if (beadsid(i,2)+beadsid(i,5)) < clustersize(1)-circletol

    xup = round(beadsid(i,2)+beadsid(i,5))+circletol;

end

if (beadsid(i,2)+beadsid(i,5)) > clustersize(1)-circletol

    xup = clustersize(1);

end

if (beadsid(i,3)+beadsid(i,5)) < clustersize(2)-circletol

    yup = round(beadsid(i,3)+beadsid(i,5))+circletol;

end

if (beadsid(i,3)+beadsid(i,5)) > clustersize(2)-circletol

    yup = clustersize(2);

end

if (beadsid(i,3)-beadsid(i,5)) > 0+circletol

    ydown = round(beadsid(i,3)-beadsid(i,5))-circletol;

end

if (beadsid(i,3)-beadsid(i,5)) < 0+circletol

    ydown = 1;

end

% ti = 1; %Abzählen zum Tabellieren der Winkel

for z = zdown : 1 : zup
    for x = xdown : 1 : xup

        for ii= (-1)*circletol:1:circletol

            tolrاد = (-1)*((x-beadsid(i,2))^2 + (z-beadsid(i,4))^2 - (beadsid(i,5) +

```

12. Anhang

```
ii)^2);      %Toleranzwert bei Radius

        if x>0 && z>0 && y>0 && tolrad > 0

            %Randkugeln ausblenden (eine Kugellage nach oben, eine Kugellage zum
            Rand des runden Subsets)
            y=round((sqrt(tolrad))+beadsid(i,3));

            if cluster(x,y,z) == schachbeads(ref,i) && cluster(x,y,z) ~= 0 &&
            clusterid(cluster(x,y,z),1)<bridgeup && clusterid(cluster(x,y,z),1)>bridgedown

                %Überprüfung ob Cluster der Cluster zwischen den
                %Kugeln ist, ob er dort ist und ob er die
                %Volumengrenzen der Brücken erfüllt und somit die
                %Winkelberechnung Sinn machen kann

                if z>zmax
                    zmax = z;
                    ymax = y;
                    xmax = x;
                end

                if z<zmin
                    zmin = z;
                    xmin = x;
                    ymin = y;
                end

            end

        end

    end

    if do >2      %Berechnung der Durchmesser der Cluster zwischen zwei
    Brücken

        for y = ydown : 1 : yup

            %Abstände zwischen Kugelmittelpunkten und der
            %aktuellen Position dadurch Überprüfung, ob der
            %Punkt auf der Mittelebene zwischen beiden liegt

            distref = sqrt((beadsid(ref,2)-x)^2 + (beadsid(ref,3)-y)^2 +
            (beadsid(ref,4)-z)^2);
            disti = sqrt((beadsid(i,2)-x)^2 + (beadsid(i,3)-y)^2 + (beadsid(i,4)-
            z)^2);

            if x >0 && y>0 && z>0 && cluster(x,y,z) ~= 0

                %Überprüfung ob i Mittelebene, dann Test möglich auf Durchmesser der
                Brücke

                if (distref-dist) < 1 && cluster(x,y,z) == schachbeads(ref,i) &&
                clusterid(cluster(x,y,z),1)<bridgeup && clusterid(cluster(x,y,z),1)>bridgedown
```


12. Anhang

```
ti = ti+1; %Erhöhung des Zählwertes um 1

end

%Schreiben der Durchmesser der Cluster in eine Datenbank die diese
%aufnimmt

if xmin2 > 0 && ymin2 > 0 && zmin2 > 0 && xmax2 < clustersize(1) && ymax2 <
clustersize(2) && zmax2 < clustersize(3)

    %Berechnung des Cluster-Durchmessers

    D = sqrt((xmin2-xmax2)^2 + (ymin2-ymax2)^2 + (zmin2-zmax2)^2);

    durchmesser(ti,3) = D; %Durchmesser nochmals in separate Datenbank
zur Ausgabe schreiben
    durchmesser(ti,2) = distance - radiussum; %Abstand der Kugeln
(Aproximiert durch Abstand - Summe der Radien)
    durchmesser(ti,1) = clusterid(cluster(xmin2,ymin2,zmin2),1); %Volumen des
Clusters als Vergleichswert ausgeben
    schachdurchmesser(ref,i) = D; %Schreiben in Schach Durchmesser

end

end %Ende der Volumenabfrage

end % Ende der Abstandsabfrage

end %Ende der i-Schleife für die zu untersuchende Kugel

%Erstellen der Clusterkontakte pro Kugel für die Referenzkugel

end %Ende der ref-Schleife für die zu untersuchende Kugel

time = clock;
a=num2str(time(1));
b=num2str(time(2));
c=num2str(time(3));
d=num2str(time(4));
e=num2str(time(5));

%Ausgabe des Feldes winkel (nur besetzt wenn do mindestens 2 ist!)

filename_2=strcat(prefix, '-winkel-',c,'-',b,'-',a,'-',d,'-',e, '.txt');
save(filename_2, 'winkel', '-ASCII');
```

```
%Ausgabe des Feldes Durchmesser (nur besetzt wenn do mindestens 3 ist!)

if do > 2

filename_2=strcat(prefix, '-durchmesser-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt');
save(filename_2, 'durchmesser', '-ASCII');

end

%Ausgabe der Dateien in Textform für Origin Export (mit Datumstempel versehen)

time = clock;
a=num2str(time(1));
b=num2str(time(2));
c=num2str(time(3));
d=num2str(time(4));
e=num2str(time(5));

%Ausgabe des Feldes beadsid

filename_2=strcat(prefix, '-beadsid-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt');
save(filename_2, 'beadsid', '-ASCII');

%Ausgabe des Feldes clusterid

filename_2=strcat(prefix, '-clusterid-',c, '-',b, '-',a, '-',d, '-',e, '.txt');
save(filename_2, 'clusterid', '-ASCII');

end %Ende der do-Anweisung
```

12.8 Übersicht der zeitaufgelösten Experimente

Im Folgenden ist eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit am *ESRF in Grenoble* durchgeführten zeitaufgelösten Experimente gezeigt. Neben dem internen Versuchsnamen sind wichtige Kerngrößen wie die Flüssigkeit, die Kugelart und die Auflösung angegeben.

Experiment (intern)	Flüssigkeit	Kugeln	Kugeldurchmesser [μm]	Zeitskala	Auflösung [$\mu\text{m}/\text{Pixel}$]]
ac12-5	ZnI ₂	Glas	500-600	variabel	11
ac12-2	Ioddodekan	Glas	355-425	variabel	11
ac12-3	Ioddodekan	Basalt	355-425	variabel	11
ac12-4	ZnI ₂	Basalt	355-425	variabel	11
ac12-1	Ioddodekan	Glas	355-425	variabel	11
ac12-2b	ZnI ₂	Glas	355-425	variabel	11
ac21-slow	ZnI ₂	Glas	355-425 & 150-180	statisch	11
ac22-fast	ZnI ₂	Glas	355-425	statisch	11
ac21-medium	ZnI ₂	Glas	355-425 & 150-180	statisch	11
ac23-slow	ZnI ₂	Glas- Basalt 3:1	355-425	statisch	11
ac11	ZnI ₂	Glas	355-425	statisch	11
ac22-slowb	ZnI ₂	Glas	355-425	statisch	11
ac10	ZnI ₂	Glas	355-425	statisch	11
ac12-6	ZnI ₂	Glas	500-600	variabel	11
ac12-8	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	11
ac12-9	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	11
ac12-10	Ioddodekan	Glas	1000-1200	variabel	11
ac12-11	ZnI ₂	Glas	1000-1200	variabel	11
ac12_2_04	KI	Glas	250-300	variabel	3 5,5

					Sätze	
ac12_2_05	KI	Glas	250-300	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_06	Ioddodekan	Glas	250-300	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_07	Ioddodekan	Glas	250-300	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_08	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_09	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_22	Ioddodekan	Glas	1000-1200	variabel	3	5,5
					Sätze	
ac12_2_23	KI	Glas	600-700	variabel	2	5,5
					Sätze	
ac12_2_24	Ioddodekan	Glas	600-700	variabel	2	5,5
					Sätze	
ac23-fast	ZnI ₂	Glas- Basalt 3:1	355-425	statisch	11	
ac21-fast	ZnI ₂	Glas	355-425 & 150-180	statisch	11	
ac8	ZnI ₂	Glas- Basalt 1:1	355-425	statisch	11	
ac9	ZnI ₂	Glas- Basalt 1:1	355-425	statisch	11	
ac14-1	KI	Glas	500-600	variabel	5,5	
ac14-2	KI	Glas	500-600	variabel	5,5	
ac14-3	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	5,5	
ac14-4	Ioddodekan	Glas	500-600	variabel	5,5	
ac14-5	KI	Glas	600-630	variabel	5,5	

12. Anhang

ac14-6	Ioddodekan	Glas	600-630	variabel	5,5
ac14-8	KI	Glas	250-300	variabel	5,5
ac14-9	KI	Glas	250-300	variabel	5,5
ac14-10	Ioddodekan	Glas	250-300	variabel	5,5
ac14-11	Ioddodekan	Glas	250-300	variabel	5,5
ac14-12	KI	Glas	1000-1200	variabel	5,5
ac14-13	KI	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-14	Ioddodekan	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-15	KI	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-16	Ioddodekan	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-19	KI	Glas	500-600 & 250-300 1:1	variabel	5,5
ac14-A	KI	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-B	Ioddodekan	Glas	355-425	variabel	5,5
ac14-11-fast	Ioddodekan	Glas	250-300	statisch schnell	5,5
ac14-13-fast	KI	Glas	355-425	statisch schnell	5,5

"Das bedeutet, dass deine Zukunft bis jetzt noch nicht geschrieben ist! Wie bei allen Menschen. Deine Zukunft ist immer das, was du daraus machst! Also gebt euch ein bisschen Mühe."

Dr. Emmett „Doc“ Brown
Zurück in die Zukunft III, 1990