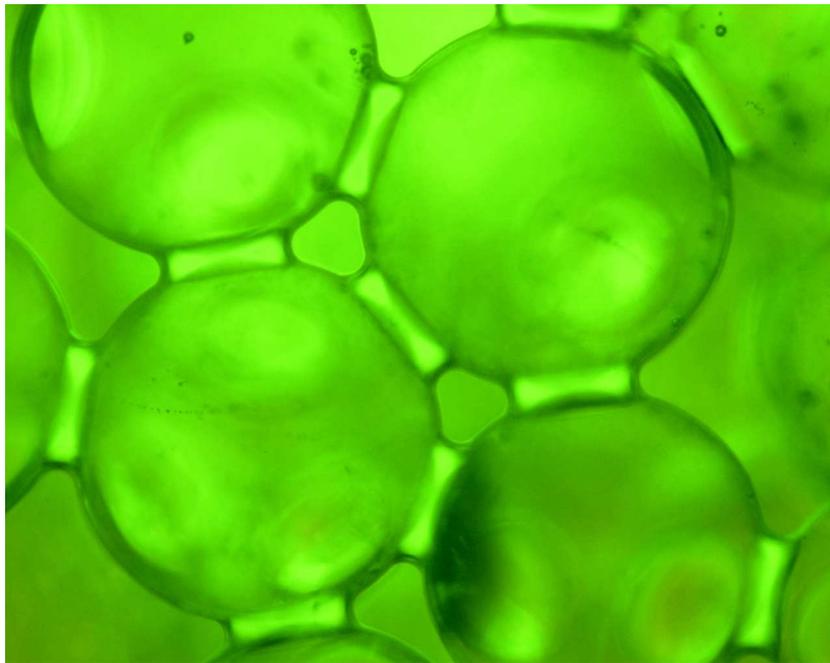


Dynamik feuchter Granulate

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm



vorgelegt von

Dimitrios Geromichalos, geboren in Neu-Ulm

Abteilung Angewandte Physik

Universität Ulm

2004

Amtierender Dekan: Prof. Dr. R. J. Behm

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Herminghaus

Zweitgutachter: PD Dr. M. Schulz

Tag der Promotion: 20.01.2004

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Flüssigkeitsdynamik in granularen Medien	3
1.1 Benetzung	3
1.1.1 Die Oberflächenspannung	3
1.1.2 Die Grenzflächenspannung	4
1.2 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in granulare Medien	6
1.2.1 Theoretische Modelle	6
1.2.1.1 Das Washburn-Gesetz	7
1.2.1.2 Skaleneigenschaften von Flüssigkeitsfronten	8
1.2.1.3 Diskrete Modelle	9
1.2.1.4 Die KPZ-Gleichung	11
1.2.1.5 Nicht-lokale Modelle	11
1.2.2 Experimentelle Untersuchung	13
1.2.2.1 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein zwei- dimensionales Modell-Granulat	14
1.2.2.1.1 Aufbau	14
1.2.2.1.2 Diskussion	16
1.2.2.2 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein drei- dimensionales Granulat	21
1.2.2.2.1 Aufbau	21
1.2.2.2.2 Diskussion	22
1.3 Verteilung der Flüssigkeit in einem feuchten granularen Medium	25
1.3.1 Verteilung an der Partikel-Oberfläche	25
1.3.2 Bildung von Kapillarbrücken	26
1.3.2.1 Das Halsey-Levine-Modell	28
1.3.2.2 Die Anzahl der Kapillarbrücken	30
1.3.2.2.1 Die zufällige Kugelpackung	30
1.3.2.2.2 Experimentelle Untersuchung	31
1.3.2.3 Diskussion	33
1.3.2.4 Alterungseffekte	37

1.3.3	Bildung von Clustern	37
1.3.3.1	Vorhersagen der Perkolationsstheorie	40
1.3.3.2	Experimentelle Untersuchung	40
1.3.3.3	Diskussion	41
2	Dynamik feuchter Granulate	43
2.1	Scher-Eigenschaften eines feuchten granularen Mediums	45
2.1.1	Scherung eines Granulats	45
2.1.1.1	Theoretische Modelle	45
2.1.1.2	Der Einfluss der Kapillarbrücken	46
2.1.1.3	Bisherige Experimente	47
2.1.2	Experimentelle Untersuchung	47
2.1.2.1	Aufbau	47
2.1.2.2	Durchführung	48
2.1.2.3	Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Absolutdruck	50
2.1.2.4	Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Flüssigkeitsanteil	51
2.1.2.5	Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Schergeschwindigkeit	54
2.1.3	Diskussion	55
2.2	Fluidisierung eines feuchten granularen Mediums	57
2.2.1	Fluidisierung	57
2.2.1.1	Vertikales Schütteln	58
2.2.1.2	Horizontales Schütteln	58
2.2.2	Experimentelle Untersuchung	59
2.2.2.1	Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung vom Flüssigkeitsanteil	60
2.2.2.2	Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung von der Partikelgröße	63
2.2.2.3	Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung von der Frequenz	64
2.2.2.4	Betrachtung für verschiedene Partikelformen	66
2.2.2.4.1	Würfelförmige Teilchen	67
2.2.2.4.2	Weitere Partikelformen	69
2.2.3	Diskussion	71
2.3	Segregation in einem feuchten granularen Medium	74
2.3.1	Der Paranuss-Effekt	74
2.3.1.1	Segregations-Mechanismen	74
2.3.1.1.1	Das granulare Gas	75
2.3.2	Segregation in feuchten Granulaten	76

2.3.3	Experimentelle Untersuchung	76
2.3.3.1	Aufbau	77
2.3.3.2	Abhängigkeit der Segregation vom Anteil der Flüssigkeit	78
2.3.3.2.1	Kondensation in einem binären Gra- nulat	80
2.3.3.2.2	Das gasförmige Regime	81
2.3.4	Diskussion	82
A	Bestimmung der Kapillarbrücken-Wahrscheinlichkeit	84
	Zusammenfassung	87
	Summary	91
	Literaturverzeichnis	95
	Danksagung	100

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Benetzung eines Festkörpers . . .	5
1.2	Schematische Darstellung des Aufsteigens von Flüssigkeit in einer Kapillare	7
1.3	Schematisches Aufräumen einer Front	9
1.4	Vordringen einer Flüssigkeitsfront zwischen zwei Glasplatten .	14
1.5	Topographie der aufgerauten Oberfläche einer Glasplatte [23] .	15
1.6	Fourier-Transformation Glasplattentopographie	16
1.7	Vordringen einer Flüssigkeitsfront	17
1.8	Räumliche Korrelationsfunktion und Crossoverlänge im zweidimensionalen Fall	18
1.9	Beispiel für eine zeitliche Korrelationsfunktion $C(\tau)$ [23] . . .	19
1.10	Links: Wachs-Sand-Block mit der eingefrorenen Front Rechts: Mikroskopische Aufnahme des dafür verwendeten Sandes [23]	21
1.11	Topographie einer dreidimensionalen eingefrorenen Flüssigkeitsfront [23]	22
1.12	Oben: Räumliche Korrelationsfunktion $C(r)$ Unten: Ableitungen der doppellogarithmischen Auftragung [26, 23]	23
1.13	Die Verteilung der Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche für $W = 0,055\%$ (Kugelradius R : 188 μm)	25
1.14	Die Bildung von Kapillarbrücken	27
1.15	Fluoreszenzaufnahme bei $W = 0,2\%$ (R : 188 μm) [25]	27
1.16	Der Verlauf der modifizierten Halsey-Levine-Kurve	29
1.17	Oberflächentopographie einer typischen Glaskugel	32
1.18	Mittlere Kapillarbrückenanzahl N in Abhängigkeit vom Wasseranteil W [25]	33
1.19	Vergleich der Messungen mit dem Caging-Modell	34
1.20	Die kleinstmöglichen Flüssigkeitscluster	37
1.21	Flüssigkeitscluster für verschiedene Wasseranteile W	38

1.22	Clusterfläche und -anzahl in Abhängigkeit vom Wasseranteil W (zweidimensionaler Schnitt)	39
1.23	Vergleich der gemessenen Größen-Verteilung der Flüssigkeitscluster mit der Vorhersage der Perkolations- theorie	41
2.1	Schematische Darstellung des Scher-Experiments	48
2.2	Beispiel für eine Hysterese-Kurve eines gescherten Granulats	50
2.3	Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Absolutdruck p	51
2.4	Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Wasseranteil W	52
2.5	Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp von der Schergeschwindigkeit v	54
2.6	Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Wasser-Anteil W unter Dijodmethan	56
2.7	Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ vom Wasseranteil W [27]	61
2.8	Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ von der Füllhöhe [27]	62
2.9	Abhängigkeit von $\Gamma - \Gamma_0$ vom Kugelradius R für verschiedene Frequenzen Die Sternchen stellen die Radius-Abhängigkeit der Steigung ζ dar.	63
2.10	Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ von der Frequenz ν [27]	65
2.11	„Kapillarbrücken“ bei NaCl-Würfeln	66
2.12	Fluidisierungsbeschleunigung von NaCl-Würfeln	68
2.13	Verschiedene Partikelformen	69
2.14	Anstieg von $\Gamma(\nu)$ für verschiedene Partikelformen bei $W = 0$	70
2.15	Segregation bei verschiedenen Flüssigkeitsanteilen W	77
2.16	Abhängigkeit der auf die Gesamthöhe H_t normierten Mischzonenhöhe H_m vom Flüssigkeitsanteil W	78
2.17	Segregations-Phasendiagramm	79
A.1	Abstand zwischen zwei Kugeln	84

Einleitung

Das wesentliche Kennzeichen granularer Medien ist, dass sie aus Partikeln (*granulum*, lat. „Körnchen“) bestehen, deren Größe im „makroskopischen“ Bereich, also oberhalb von etwa $10\ \mu\text{m}$, liegt. Somit kann eine thermische Anregung der Teilchen aufgrund ihrer hohen Masse nicht durch die Raumtemperatur stattfinden. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sind zudem inelastisch, also mit Energieverlusten verbunden. Werden die Partikel eines Granulats durch eine externe Anregung in Bewegung gesetzt, so kommen sie nach Wegfall dieser Anregung nach einer *endlichen* Zeitspanne vollständig zur Ruhe (*inelastischer Kollaps*). Dies ist der Hauptgrund für viele spezifische Eigenschaften von Granulaten, die sie von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern unterscheiden. Diese Eigenschaften, auf die in dieser Dissertation noch näher eingegangen wird, machen die Physik granularer Medien zu einem interessanten und vielversprechenden Forschungsgebiet [16, 41].

Die Erforschung granularer Medien ist zudem insbesondere von großer wirtschaftlicher Relevanz, aber auch für weitere wissenschaftliche Tätigkeitsfelder, wie z.B. die Geologie, von Bedeutung. Die weite Verbreitung von Granulaten in den verschiedensten Bereichen macht dies besonders deutlich. Als Beispiele hierfür seien Sand, Kies und Schnee sowie Medikamente, Kosmetika und Lebensmittel, wie z.B. Getreide und Tierfutter, genannt ¹. In der Tat werden etwa 10% der weltweiten Energieproduktion für die Gewinnung und Verarbeitung von Granulaten verwendet. Hierbei ist besonders der Bergbau zu nennen, aber auch die Weiterverarbeitung und der Transport granularer Medien, etwa in der Bauindustrie und in der Landwirtschaft, sind mit teils hohen Kosten verbunden. Ein besseres Verständnis der Physik von Granulaten ist weiterhin für die Herstellung verschiedener Hochtechnologieprodukte wichtig, wie etwa Hochleistungsbeton oder leistungsstarken Magneten [16].

Fügt man zu einem Granulat zudem eine benetzende Flüssigkeit hinzu, so verändern sich dessen mechanische Eigenschaften dramatisch. Dies ist unmittelbar aus der Alltagserfahrung bekannt. So kann man häufig feststellen,

¹Auch ungewöhnlichere Systeme wie das Packeis im Polarmeer oder die Saturnringe können als Granulate aufgefasst werden [16].

dass die Partikel feuchter granularer Medien recht gut aneinander haften, was man z.B. beim Bau von Sandburgen ausnutzt. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die Effekte, die durch die zugegebene Flüssigkeit hervorgerufen werden, auch für viele Produktionsprozesse von Bedeutung sind. Die Wirkung hinzugefügter Flüssigkeit ist oftmals erwünscht, wie z.B. beim Mischen von Zement. Andererseits kann eingedrungene Flüssigkeit² auch stark beeinträchtigend sein, etwa beim Transport feinkörniger Granulate durch Rohrsysteme. Auch in der Geologie spielen feuchte Granulate eine wichtige Rolle. So kann der Feuchtigkeitsgrad eines Hangs darüber entscheidend sein, ob ein Erdbeben auftritt oder nicht.

Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist die experimentelle Untersuchung der dynamischen Aspekte eines feuchten Granulats. Hierzu muss man sich darüber im Klaren sein, dass es sich bei einem feuchten granularen Medium um ein komplexes und aus unterschiedlichen Teilkomponenten bestehendes System handelt: Zum einen das Granulat selbst und zum anderen die hinzugegebene Flüssigkeit. Die Partikel-Dynamik wird dabei von Kräften beeinflusst, die durch die Flüssigkeit ausgeübt werden. Die Flüssigkeit spürt natürlich nach dem Prinzip *actio gleich reactio* ihrerseits Kräfte, die von den Partikeln ausgehen. Die Dynamik der Flüssigkeit wird ferner durch die geometrischen Rahmenbedingungen diktiert, die durch die Partikel gegeben sind. Wegen dieses hohen Komplexitätsgrades ist es somit vernünftig, das dynamische Verhalten der Flüssigkeit und des Granulats soweit wie möglich getrennt zu betrachten. Diese Dissertation trägt dem Rechnung und ist entsprechend gegliedert: Das erste Kapitel behandelt die Dynamik einer Flüssigkeit in einem Granulat. Die sich hierbei einstellenden Flüssigkeitsstrukturen sind dabei unter anderem für die Dynamik der Partikel von wesentlicher Bedeutung. Diese Partikel-Dynamik wird im zweiten Kapitel besprochen. Dabei wird zunächst auf die Scherfestigkeit eines feuchten Granulats eingegangen und anschließend auf die Fluidisierung sowie die Segregation.

²Da die Atmosphäre stets eine gewisse Luftfeuchtigkeit aufweist, lässt sich eine Kondensation oft nicht vermeiden.

Kapitel 1

Flüssigkeitsdynamik in granularen Medien

Der Untersuchung der Dynamik eines System, das aus einem granularen Material und einer Flüssigkeit besteht, sind aufgrund der hohen Komplexität dieses Systems Grenzen gesetzt. Daher ist eine getrennte Untersuchung der dynamischen Aspekte der Flüssigkeit in einer ungeordneten Matrix, beziehungsweise der granularen Partikel, erforderlich.

Daher werden in diesem Kapitel zunächst die dynamischen Aspekte einer Flüssigkeit in einem Granulat untersucht. Im Einzelnen wird dabei zuerst auf das Eindringen von Flüssigkeitsfronten in ein statisches und anschließend auf die Verteilung der Flüssigkeit in einem zur Ruhe gekommenen Granulat eingegangen.

1.1 Benetzung

Für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen zur Dynamik des Systems Granulat-Flüssigkeit ist die sogenannte *Benetzung*, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird, von grundlegender Bedeutung. Nur wenn Benetzung vorliegt, kann Flüssigkeit spontan in ein Granulat eindringen (siehe 1.2), Oberflächenfilme (siehe 1.3.1) und Kapillarbrücken bilden (siehe 1.3.2) sowie die Adhäsion des Granulats erhöhen (siehe Kapitel 2).

1.1.1 Die Oberflächenspannung

Die Moleküle in einer Flüssigkeit bewegen sich nicht frei wie in einem idealen Gas, sondern ziehen sich über Van der Waals-Kräfte an, die bis zu einem Ab-

stand von etwa 10^{-9} m von Bedeutung sind. Während innerhalb der Flüssigkeit die Moleküle im Mittel von allen Seiten gleich stark angezogen werden, ergibt sich daraus für die Moleküle an der Flüssigkeits-Oberfläche eine resultierende Kraft zum Inneren der Flüssigkeit hin. Die Oberflächen-Moleküle haben also eine höhere Energie als die Moleküle im Inneren. Makroskopisch wird dies durch die Oberflächenenergie

$$W_{Ob} = \gamma O_{Fl} \quad (1.1)$$

der Flüssigkeit beschrieben, wobei γ die Oberflächenspannung ist. Im energetisch günstigsten Fall ist also die Oberfläche minimal. Um die Oberfläche zu vergrößern, muss man eine Kraft aufbringen, die durch den Laplace-Druck p_L bestimmt wird. Dieser resultiert direkt aus der sogenannten mittleren Krümmung \tilde{K} der Oberfläche, die für den Fall, dass die kartesischen Oberflächen-Koordinaten durch eine eindeutige Funktion $z(x, y)$ beschrieben werden können, für den Fall kleiner Variationen näherungsweise durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\tilde{K} = \frac{d^2z}{dx^2} + \frac{d^2z}{dy^2}$$

Der Laplace-Druck lautet generell

$$p_L = \gamma \tilde{K}$$

Potentialfreie Flüssigkeitsoberflächen weisen also stets eine konstante Krümmung auf. Für den Spezialfall eines kugelförmigen Tropfens ergibt sich

$$p_L = \frac{4\gamma}{R}$$

wobei R der Kugelradius ist. [28]

1.1.2 Die Grenzflächenspannung

In einem feuchten Granulat ist die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Festkörper, auf welche hier näher eingegangen wird, von fundamentaler Bedeutung. Zur näheren Beschreibung der Adhäsion zwischen zwei Körpern i und k wird, analog zur Oberflächenspannung, die Grenzflächenspannung γ_{ik} definiert. Abbildung 1.1 illustriert den Fall eines Festkörper-Flüssigkeits-Luft-Kontaktes. Dabei wird die betrachtete Flüssigkeit mit **2** und der Festkörper mit **3** bezeichnet. **1** steht für die „Luft“, bzw. ein anderes Gas oder eine andere, mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit, die als *Gegenphase* bezeichnet wird [28].

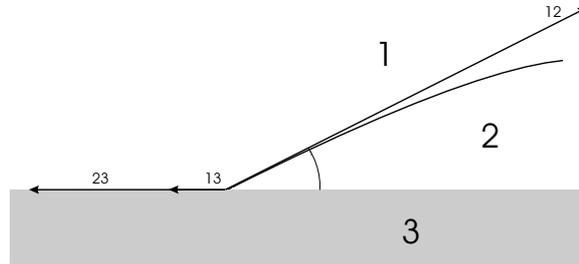


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Benetzung eines Festkörpers

Aus dem Zusammenspiel der verschiedenen Grenzflächenspannungen stellt sich nun ein Kontaktwinkel θ zwischen Flüssigkeit und Festkörper derart ein, dass

$$\gamma_{23} - \gamma_{13} = -\gamma_{12} \cos(\theta) \quad (1.2)$$

gilt. γ_{12} entspricht dabei im Falle von Luft als Phase **1** der Oberflächenspannung γ . Aus Gleichung 1.2 ist unmittelbar ersichtlich, dass θ nur dann kleiner als 90° ist, wenn $\gamma_{23} < \gamma_{13}$ ist. In diesem Falle spricht man von der *Benetzung* des Festkörpers durch Phase **2**. Ist $\gamma_{13} - \gamma_{23}$ größer als γ_{12} , kann Gleichung 1.2 durch kein θ erfüllt werden. In diesem Falle der *vollständigen Benetzung* ist $\theta = 0$, was z.B. dazu führt, dass sich ein Tropfen zu einem dünnen Film ausbreitet ¹.

Beim zweidimensionalen Fall einer *Grenzlinie* kann man auf analoge Weise eine Grenzlinienspannung γ_{2d} als Energie pro Länge definieren. Generell bewirkt eine Grenzlinie eine zu ihrer Krümmung \tilde{K}_g proportionale Kraft pro Länge p_{2d} :

$$p_{2d} = \gamma_{2d} \tilde{K}_g$$

Betrachtet man nun eine dünne zylindrische Kapillare mit Radius r_K , so stellt man fest, dass eine benetzende Flüssigkeit aufgrund der Kapillarkraft in sie eindringt (siehe 1.2.1.1). Der Grund hierfür ist der Laplace-Druck, der durch die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche entsteht und diese vorantreibt. Für $\theta = 0$ hat die Oberfläche, die unter den gegebenen Randbedingungen minimal ist, die Form einer Halbkugel, so dass gilt:

$$p_L = \frac{2\gamma}{R}$$

¹Die Minimierungsbedingung der Oberfläche (vorheriger Abschnitt) bildet zusammen mit den Randbedingungen, die von der Geometrie der festen Phasen sowie den Grenzflächenspannungen gegeben sind, ein vollständiges Randwertproblem.

Liegt keine vollständige Benetzung vor ($0 < \gamma < 90^\circ$), so folgt aus geometrischen Überlegungen, dass ein Krümmungsradius $r'_K = \frac{r_K}{\cos(\theta)}$ betrachtet werden muss, womit sich ein Druck von $p_L = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R}$ ergibt [28].

1.2 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in granulare Medien

Aufgrund dessen überaus großer Bedeutung in wirtschaftlichen Prozessen wie der Bewässerung in der Landwirtschaft, der Ölförderung und der Benetzung granularer Materialien in der chemischen Industrie hat das Vordringen von Flüssigkeitsfronten in granulare Medien (engl.: *imbibition*) großes theoretisches und experimentelles Interesse hervorgerufen.

Die entsprechenden in der Vergangenheit durchgeführten Experimente, die aus praktischen Gründen hauptsächlich an zweidimensionalen Modellsystemen durchgeführt wurden [1], kann man dabei in zwei Klassen einteilen. Zum einen wurde als granulares, bzw. „zufällig gestörtes“, Material Papier verwendet [36, 4, 38]. Dies ist allerdings durch das Aufquellen des Papiers, die schlecht definierte zufällige Unordnung der Papierfasern und das Verdampfen der Flüssigkeit problematisch [13]. In anderen Experimenten wurden sogenannte Hele-Shaw-Zellen verwendet. Dabei handelt es sich um zwei planparallele Platten mit einem fest vorgegeben Abstand, zwischen denen sich, zur Modellierung der Unordnung, zufällig verteilte Kügelchen befinden [37, 58]. Dabei treten allerdings starke Pinning-Effekte der Flüssigkeitsfront an den Kügelchen auf. Außerdem sind die intrinsischen Längenskalen der Flüssigkeit möglicherweise von der Ordnung der Kugeldurchmesser, was dazu führen kann, dass einige statistischen Eigenschaften der Flüssigkeitsfront nicht beobachtet werden können.

Demgegenüber wurden im Rahmen dieser Arbeit Modell-Granulate verwendet, deren „Zufälligkeit“ viel näher an einem Gaußschen Rauschen liegt (siehe unten). Bevor darauf eingegangen wird, werden zunächst die theoretischen Grundlagen des Vordringens von Flüssigkeitsfronten in granulare Medien skizziert.

1.2.1 Theoretische Modelle

Im folgenden wird zunächst auf die Dynamik eines Kapillarflusses eingegangen. Anschließend werden Ansätze skizziert, mit denen der Effekt einer statistischen Unordnung auf eine vordringende Flüssigkeitsfront beschrieben werden kann.

1.2.1.1 Das Washburn-Gesetz

Der Ansatz zur Beschreibung der Dynamik einer Flüssigkeit, die in einer zylindrischen Kapillare aufsteigt, stammt von E. W. Washburn [81]. Ausgehend von einer einfachen Kräftebetrachtung erhält man dabei die Differentialgleichung

$$8\pi\eta H \frac{dH}{dt} = 2\pi R\gamma \cos(\theta) - \pi R^2 \rho g H$$

wobei H die Höhe der Flüssigkeitssäule, η die Viskosität, γ die Oberflächenspannung und ρ die Dichte der Flüssigkeit ist. θ ist der Kontaktwinkel zwischen der Grenzfläche Atmosphäre-Flüssigkeit und der Kapillarwand. R beschreibt den Radius der Kapillare (siehe Abbildung 1.2). Die Hauptaussage

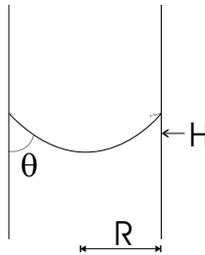


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Aufstiegs von Flüssigkeit in einer Kapillare

dieser Gleichung ist, dass man für kleine Zeiten t den Einfluss der Schwerkraft vernachlässigen kann, woraus sich eine wurzelförmige Abhängigkeit der Höhe von der Zeit ergibt (Anfangsbedingung: $H(t = 0) = 0$):

$$H \propto \sqrt{\frac{R\gamma}{2\eta}} \sqrt{t}$$

Für große Zeiten und vollständiger Benetzung nähert sich die Höhe hingegen asymptotisch der Gleichgewichtshöhe $H_{eq} = \frac{2\gamma}{R\rho g}$.

Betrachtet man das Aufsteigen von Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand d erhält man auf analoge Weise für den Fall vollständiger Benetzung

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{12} \frac{d^2}{\eta H} \left(\frac{2\gamma}{d} - \rho g H \right)$$

und $H_{eq} = \frac{2\gamma}{d\rho g}$ sowie

$$H(t) \approx \frac{d\gamma}{3\eta} \sqrt{t} \quad (1.3)$$

für kleine Zeiten.

Obwohl sich der Kapillarfluss durch poröse Medien komplizierter gestaltet, kann gezeigt werden [65], dass auch hier ein verallgemeinertes Washburn-Gesetz, das Darcy-Gesetz, gültig ist:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{k}{\eta}(\nabla p - \rho g) \quad (1.4)$$

wobei \mathbf{v} die Geschwindigkeit, k die sogenannte Permeabilität und p der die Front antreibende Druck ist². Das Verhalten $H \propto \sqrt{t}$ und das Erreichen einer Sättigungshöhe wurde sowohl für den zweidimensionalen [69] als auch für den dreidimensionalen Fall [45] experimentell bestätigt.

1.2.1.2 Skaleneigenschaften von Flüssigkeitsfronten

Um ein besseres Verständnis des Vordringens von Flüssigkeitsfronten in ein Granulat zu erlangen, ist es notwendig die Auswirkung der granularen Partikel auf die Fronten zu untersuchen.

Generell führt eine Unordnung, wie sie in einem Granulat oder einem porösen Material gegeben ist, zu einer Aufrauung der eindringenden Flüssigkeitsfronten. Zunächst wird davon ausgegangen, dass die aufgerauten Fronten eine selbst-affine Form aufweisen. Selbstaffinität hat man sich dabei analog zur Selbstähnlichkeit, wie sie bei Fraktalen auftritt, vorzustellen. Bei einem selbstähnlichen System lassen sich die Verteilungsfunktionen der geometrischen Maße durch eine einfache homogene Skalentransformation aufeinander abbilden, d.h. die geometrischen Eigenschaften des Objektes sind für alle Größenskalen gleich. Das kann im Falle einer eindimensionalen Front wie folgt dargestellt werden: $H(x) \sim H(b^*x)$ (H : Höhe; x : Ort; b^* : (beliebiger) Streckfaktor; „ \sim “ bezeichnet die Skaleninvarianz). Im Falle der Selbstaffinität erfolgt die Skalentransformation anisotrop: $H(x) \sim b^{*\chi}H(b^*x)$ mit dem Rauigkeitsexponenten χ . Bei einem selbstaffinen Objekt müssen die Raumachsen unterschiedlich gestreckt werden, wenn dessen geometrischen Eigenschaften unverändert bleiben sollen.

Ferner soll die zeitabhängige Aufrauung der Front

$$b(L, t) := \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (H(x, t) - \bar{H}(t))^2 dx} \quad \text{mit} \quad \bar{H}(t) := \frac{1}{L} \int_0^L H(x, t) dx$$

²Das Darcy-Gesetz trägt der Tatsache Rechnung, daß der *Massenfluß* der Flüssigkeit durch ein Granulat durch einen Druckgradienten bewerkstelligt wird. Dieser Druckgradient ergibt sich aus der Differenz der Gradienten des Antriebs- sowie des hydrostatischen Drucks [13].

(L : Systemgröße, $H(x, t)$: lokale Höhe bei einer bestimmten Zeit; siehe Abbildung 1.3) zunächst einem sogenannten „Power Law“-Verhalten genügen, also proportional zu t^β verlaufen, wobei β der sogenannte Wachstumsexponent ist. Die dem zugrunde liegende Annahme ist, dass die Aufrauung unabhängig von

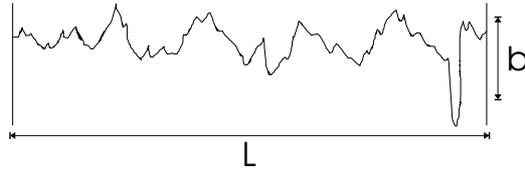


Abbildung 1.3: Schematisches Aufrauen einer Front

der Zeitskala erfolgt. Das führt zwangsläufig zu einem Power Law-Verhalten, da nur Potenzgesetze skaleninvariant sind. Anschließend sättigt sich $b(t)$ auf einen konstanten Wert, der durch die Systemgröße gegeben ist. Daraus ergibt sich zusammenfassend die sogenannte Family-Vicsek-Skalierung [18] für die Frontbreite $b(t)$:

$$b(L, t) \approx L^\chi f(t/L^z) \quad z = \chi/\beta$$

χ ist dabei der Rauigkeitsexponent, z der dynamische Exponent und $f(u)$ eine Funktion mit $f(u) \propto u^\beta$ für $u \ll 1$ und $f(u) = \text{const}$ für $u \gg 1$.

Da die Sättigung der Frontbreite lokal viel schneller erreicht wird als global, bestimmt man die Exponenten in der Praxis durch Ablesen der Steigung aus der doppellogarithmischen Auftragung der folgenden räumlichen und zeitlichen Korrelationsfunktionen:

$$C(l) := C(l, 0) \propto l^\chi \quad C(\tau) := C(0, \tau) \propto \tau^\beta$$

mit

$$C(l, \tau) := \sqrt{\langle (\tilde{H}(l+x, \tau+t) - \tilde{H}(x, t))^2 \rangle}$$

sowie

$$\tilde{H}(t) := H(x, t) - \bar{H}(t)$$

Die Durchschnittsbildung erfolgt dabei über alle Orte x und Zeiten t , sowie über mehrere Experimente.

1.2.1.3 Diskrete Modelle

Zur Beschreibung des Wachstums einer rauen Oberfläche existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle [1]. Im Falle der Propagation einer Flüssigkeitsfront durch ein Granulat ist dabei die Klasse von Modellen interessant, die

sich mit dem statischen Rauschen (engl.: *quenched noise*)³ befassen. Im folgenden wird auf die *lokalen Modelle* eingegangen. Hierbei handelt es sich um Modelle, welche die Volumenerhaltung der vordringenden Flüssigkeit und damit die Tatsache, dass Flüssigkeit von einem Ort zum anderen *transportiert* werden muss, nicht berücksichtigen. Die Modelle können weiterhin in diskrete und kontinuierliche (analytische) Modelle unterteilt werden.

Bei den diskreten Modellen spielt sich die zu untersuchende Dynamik zumeist auf einem Gitter ab. Diese Modelle werden im Allgemeinen numerisch behandelt.

Das gebräuchlichste und einfachste diskrete Modell zur Beschreibung des Vordringens einer Flüssigkeitsfront in ein granulares Medium ist das DPD-Modell (*directed percolation depinning*) oder Invasionsperkolationsmodell [1, 76]. Dabei sind die Plätze eines betrachteten quadratischen bzw. kubischen Gitters mit einer Wahrscheinlichkeit $p < p_c$ für die eindringende Flüssigkeit „gesperrt“, die übrigen Plätze sind mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - p$ „frei“. p_c ist dabei die Perkolationschwelle, d.h. die Wahrscheinlichkeit, ab der die besetzten Plätze einen „unendlich“ großen Cluster bilden, wodurch im zweidimensionalen Fall ein Vordringen der Front nicht mehr möglich ist, sobald sie diesen Cluster erreicht hat. Bei der Zeit $t = 0$ bildet die Front eine horizontale Linie (im zweidimensionalen Fall) bzw. Fläche (im dreidimensionalen Fall) an der Unterseite des Gitters. Bei jedem diskreten Zeitintervall wird nun ein zufällig ausgewählter „freier“, an der Front angrenzender, Gitterplatz mit Flüssigkeit gefüllt, wodurch sich die Front ausdehnt. Befinden sich unterhalb dieses neubesetzten Platzes nicht besetzte Plätze, werden diese ebenfalls besetzt, gleich ob sie „gesperrt“ sind oder nicht. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur stellt man ein Aufrauen der Front fest, ähnlich dem Aufrauen einer realen Flüssigkeitsfront. Geht man von einer durch die „gesperrten“ Plätze zumindest lokal festgepinnten Front aus erhält man mittels einer Skalenanalyse sowie einer umfangreichen Rechnung folgende Rauigkeitsexponenten (siehe 1.2.1.2) für den zwei-, bzw. dreidimensionalen Fall [1]:

$$\chi_{2d} = 0,633 \quad \chi_{3d} = 0,48$$

Numerische Untersuchungen haben zudem folgende Exponenten (siehe 1.2.1.2) für den Fall nicht-gepinnter Fronten in zwei Dimensionen ergeben [1]:

$$\chi = 0,70 \pm 0,05 \quad \beta = 0,70 \pm 0,05$$

³Dabei handelt es sich im konkreten Falle eines Flüssigkeitsstromes durch ein Granulat um die statistische Verteilung der Partikel und Lücken, die diesen Strom beeinflussen. Im Gegensatz zum statischen Rauschen steht das thermische Rauschen.

1.2.1.4 Die KPZ-Gleichung

Das Wachstum von rauen Oberflächen kann nicht nur mit diskreten, sondern auch mit Kontinuums-Modellen beschrieben werden. Zunächst nimmt man dabei an, dass die „Unordnung“ des Granulats als Gaußsches, nichtkorreliertes Rauschen vorliegt. Die Beschreibung des Rauschens erfolgt mittels der stochastischen Variablen $\eta(x, t)$ (bzw. $\eta(x, H)$ für das statische Rauschen, siehe unten) mit $\langle \eta(x, t) \rangle = 0$ und $\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2\mathcal{D}\delta^{d^*}(x - x')\delta(t - t')$. Die Entwicklung der Höhe H ist dann durch folgende stochastische Differentialgleichung gegeben:

$$\frac{\partial H(x, t)}{\partial t} = \tilde{G}(H, x, t) + \eta(x, t)$$

wobei \tilde{G} eine zunächst unbekannte Funktion ist. Dabei bezeichnet d^* die Dimension des Systems und \mathcal{D} einen Normierungsfaktor. Nach verschiedenen Symmetrieüberlegungen⁴ sowie Einfügen eines zusätzlichen Termes $\frac{\lambda}{2}(\nabla H)^2$, der das laterale Wachstum beschreibt, erhält man ein Modell, das eine allgemeine Beschreibung für einen derartigen Prozess liefert und durch die Gleichung von Kardar, Parisi und Zhang (KPZ-Gleichung) gegeben ist [42]:

$$\frac{\partial H(x, t)}{\partial t} = \tilde{\gamma}\nabla^2 H + \frac{\lambda}{2}(\nabla H)^2 + \eta(x, t) \quad (1.5)$$

Hierbei ist $\tilde{\gamma}$ eine effektive Oberflächenspannung und λ ein Term, der das laterale Wachstum charakterisiert. Die weitere Analyse der KPZ-Gleichung erfolgt mittels Renormierungsgruppentheorie und liefert für den zwei-, bzw. dreidimensionalen Fall die Exponenten (siehe 1.2.1.2) [1]

$$\chi_{2d} \approx 0,6 \quad \beta_{2d} \approx 0,3 \quad \chi_{3d} \approx 0,3$$

Bei einem realen Granulat ergibt sich die Zeitabhängigkeit von η lediglich aus der zeitlichen Entwicklung der Fronten. Daher ist $\eta(x, t)$ durch $\eta(x, H)$ zu ersetzen. In diesem Falle der *statischen Unordnung* ($\eta(x, H)$; *quenched noise*) erhält man die sogenannte QKPZ-Gleichung mit χ_{2d} zwischen 0,6 und 0,7.

1.2.1.5 Nicht-lokale Modelle

Es sollte erwähnt werden, dass die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen lokalen Modelle das Washburn-Gesetz (siehe 1.2.1.1) nicht liefern. Außerdem waren die bisher experimentell bestimmten Rauigkeitsexponenten χ

⁴Im einzelnen werden dabei für das statistische Mittel eine zeitliche und räumliche Translationsinvarianz, eine Rotations- und Inversionssymmetrie um die Wachstumsrichtung, sowie eine Spiegelsymmetrie um den Front-Mittelwert angenommen.

(siehe 1.2.1.2) kaum reproduzierbar und lagen zwischen 0,6 für Papierbenetzungs- und 0,8 für Hele-Shaw-Experimente [1]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die lokalen Modelle die Massenerhaltung innerhalb einer Flüssigkeit, die zu nicht-lokalen Effekten führen kann, nicht berücksichtigen. Daher lag ein Hauptaugenmerk der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte in der theoretischen Beschreibung des Vordringens von Flüssigkeitsfronten in granulare Medien auf den nichtlokalen Effekten [22, 14, 46, 34].

Es ist zunächst unmittelbar einleuchtend, dass die nichtlokalen Effekte insbesondere auf kleinen Längenskalen eine wichtige Rolle spielen, während auf größeren Längenskalen lokale Effekte dominieren sollten. Wie in 1.2.2.1.2 erläutert wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Tat ein Übergang von einem Rauigkeitsexponenten bei kleinen Skalen, χ_1 , zu einem Exponenten für große Skalen, χ_2 , beobachtet. Solch ein Übergang ist bereits von nichtlokalen Modellen vorausgesagt worden [22, 14].

Eine Art dieser Modelle berücksichtigt nichtlokale Effekte mittels lateraler Druckgradienten nahe an der Flüssigkeitsfront [22]. Dabei geht man zunächst vom Darcy-Gesetz (siehe Gl. (1.4)) unter Vernachlässigung der Schwerkraft aus und berücksichtigt ferner die Inkompressibilität der Flüssigkeit. Die anhand dieser Überlegungen erhaltene Gleichung $\nabla^2 p = 0$ wird mittels Fourier-Transformation gelöst. Um die Fourier-Komponenten zu berechnen, bestimmt man den Grinstein-Ma-Ausdruck für die innere Energie \mathcal{H} [30]⁵ für ein Zufallsfeld-Ising-Modell⁶

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = F + \tilde{\gamma} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial x^2} + \eta(x, H)$$

(F bezeichnet die Antriebskraft, mit der die Front in das Granulat „hineingepreßt“ wird.) [22]. Obwohl die von Ganesan und Brenner erhaltene nicht-lokale Gleichung [22] nichtlinear und kompliziert ist, ist für kleine $H - \bar{H}$ eine Skalenanalyse möglich. Die Autoren geben für den Fall des mittels eines externen Druckes erzwungenen Vordringens einer Flüssigkeitsfront $\chi_{1,2d} = 0,75$ und für den Fall des spontanen Vordringens einen Rauigkeitsexponenten von 0,633 an, welcher mit dem des DPD-Modells (siehe 1.2.1.3) übereinstimmt.

Ein anderes nichtlokales Modell stellt das Phasensfeld-Modell [14, 15] dar, welches das Vordringen der Flüssigkeitsfront mittels der Ginzburg-Landau-Theorie beschreibt. In diesem Modell wird zunächst ein sogenanntes Phasensfeld $\phi(\mathbf{x}, t)$ eingeführt ($\mathbf{x} = \{x, H\}$), das im trockenen Zustand den Wert -1

⁵Unter Vernachlässigung der Entropie geht man hier davon aus, dass das Funktional der inneren Energie minimal ist, wenn sich die Fronten nicht zu schnell bewegen und somit Trägheitseffekte vernachlässigbar sind (quasistatischer Fall): $\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta H} = 0$.

⁶Dabei handelt es sich um ein dem KPZ-Modell ähnliches Modell zur Beschreibung des Aufrauens von Fronten.

und im benetzten Zustand den Wert $+1$ annimmt. Das „Rauschen“ wird mit $\alpha(\mathbf{x})$, einer stochastischen ($\langle \alpha(\mathbf{x}) \rangle = \bar{\alpha}$) und nichtkorrelierten ($\langle \alpha(\mathbf{x})\alpha(\mathbf{x}') \rangle = \bar{\alpha}^2 + (\Delta\alpha)^2\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$) Variablen modelliert. Dem Phasenfeld und dem Rauschen wird ein Potential

$$V(\phi(\mathbf{x}, t)) = -\phi(\mathbf{x}, t)^2/2 + \phi(\mathbf{x}, t)^4 - \alpha(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x}, t)$$

zugeordnet, welches für $\alpha = 0$ eine gerade Funktion von ϕ ist und zwei Minima an $\phi = -1$ und $\phi = +1$ aufweist. In einem weiteren Schritt wird das Funktional der freien Energie

$$\mathcal{F}\{\phi(\mathbf{x}, t)\} = \int [(\nabla\phi(x, t))^2/2 + V(\phi(x, t))] dx$$

konstruiert. Vernachlässigt man Trägheitseffekte, d.h. liegt der quasistatische Fall vor, so ist $\mathcal{F}\{\phi(\mathbf{x}, t)\}$ minimal: $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\phi} = 0$.

Das Phasenfeld-Modell liefert das Washburn-Gesetz (siehe 1.2.1.1) für den Fall ohne granulare Unordnung ($\alpha(\mathbf{x}) \equiv \bar{\alpha}$) und einer geeigneten Variablen α_0 [14, 15]:

$$\dot{H} \propto \frac{\bar{\alpha} - \alpha_0}{H}$$

Außerdem sagt es einen Übergang von *nichtlokalem* Verhalten bei *kleinen* zu *lokalem* Verhalten bei *großen* Längenskalen vorher, der durch die Crossoverlänge ξ gegeben ist:

$$\xi = \sqrt{\frac{\gamma}{6\eta(\bar{\alpha}v)}}d \propto t^{1/4} \quad (1.6)$$

(Bezeichnungen siehe 1.2.1.1; $\bar{\alpha}$ trägt der Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Rauschen Rechnung.). Auf Längenskalen kleiner als ξ , also im nichtlokalen Bereich, erfolgt die Glättung der Front dabei hauptsächlich durch die Oberflächenspannung, im lokalen Bereich hingegen im Wesentlichen über den Kapillarfluss [14, 15]. Mit dem Washburn-Gesetz ($v = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{d\gamma}{3\eta}}\frac{1}{\sqrt{t}}$) erhält man ferner

$$\xi = \sqrt{\frac{\bar{H}d}{\bar{\alpha}}} \propto \sqrt{d} \quad (1.7)$$

d.h. die Crossoverlänge steigt mit steigendem Plattenabstand d [26, 23] (siehe 1.2.2.1.2).

1.2.2 Experimentelle Untersuchung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Vordringen von Flüssigkeitsfronten sowohl für den zwei- als auch für den dreidimensionalen Fall unter-

sucht. Dabei wurden im zweidimensionalen Fall insbesondere die Zeitabhängigkeit der mittleren Höhe $\bar{H}(t)$ und die räumlichen und zeitlichen Korrelationsfunktionen $C(l)$ bzw. $C(\tau)$ untersucht. Im zweidimensionalen Fall wurde im Wesentlichen die räumliche Korrelationsfunktion $C(r)$ betrachtet.

1.2.2.1 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein zweidimensionales Modell-Granulat

1.2.2.1.1 Aufbau Im zweidimensionalen Fall wurde das spontane Vordringen einer Flüssigkeitsfront zwischen zwei aufgerauten parallelen Glasplatten mit einem fest vorgegebenen Plattenabstand d beobachtet [26, 23], wie in Abbildung 1.4 zu sehen ist.

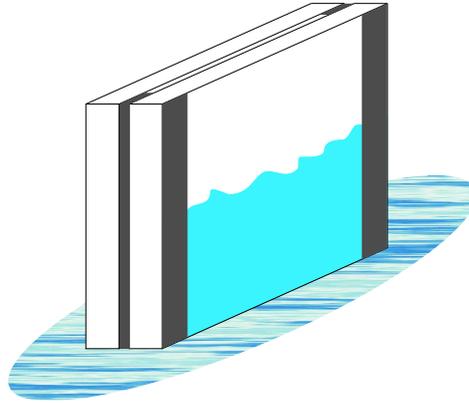


Abbildung 1.4: Vordringen einer Flüssigkeitsfront zwischen zwei Glasplatten

Die Geometrie entsprach dabei der einer Hele-Shaw-Zelle [36], wobei sich die Rauigkeit allerdings auf einer viel kleineren Längenskala befand und näher an einem nichtkorrelierten Gaußschen Rauschen lag. Die Platten waren planparallel, mit einer Abweichung von etwa einem μm auf 10 cm. Ferner waren sie etwa 8 mm dick, was ausreichend war, um eine eventuelle Verbiegung durch Kapillarkräfte zu verhindern [26, 23]. Jeweils eine Plattenoberfläche wurde durch Lappen mit Saphir-Pulver (Partikeldurchmesser ca. $15 \mu\text{m}$) aufgeraut, wodurch die Platten auf großer Skala plan blieben [26, 23]. Die Rauigkeitsspezifikationen waren $R_a \approx 0,55 \mu\text{m}$ und $R_z \approx 3,5 \mu\text{m}$ ⁷. Die

⁷Die Rauigkeitsspezifikationen sind durch die DIN-Normen wie folgt definiert: Mittlere Rauigkeit: $R_a := \frac{1}{X} \int |y(x)| dx$, mittlere Spitze-zu-Tal (engl.: *peak-to-valley*) Rauigkeit: $R_z := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{zi}$ und einzelne Spitze-zu-Tal-Rauigkeit: $R_{zi} := y(\text{Spitze}) - y(\text{Nächstes Tal})$. $y(x)$ ist hierbei die lokale Höhe der Oberfläche, X die Größe der Probe und n die Anzahl der Spitzen.

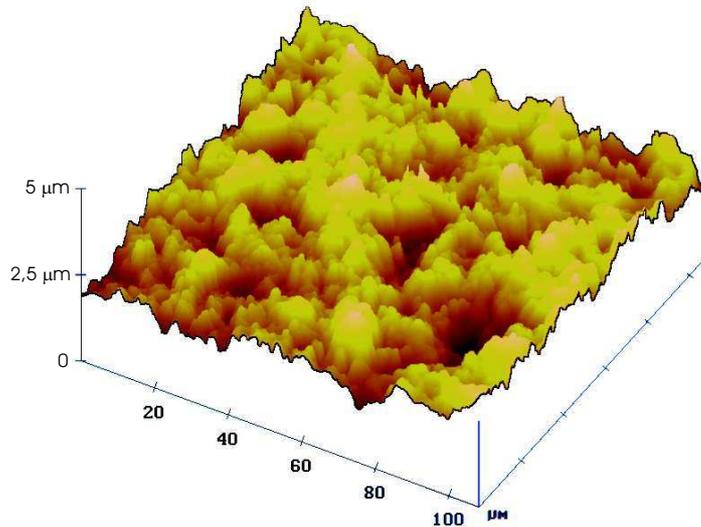


Abbildung 1.5: Topographie der aufgerauten Oberfläche einer Glasplatte [23]

maximale Höhenvariation der Topographie betrug etwa $5\ \mu\text{m}$, wie man in der mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) erhaltenen Abbildung 1.5 sehen kann [26, 23]. Die Fourier-Transformation der Topographie (Abbildung 1.6 (links) ⁸) zeigt, dass die Rauigkeit homogen und isotrop ist [26, 23]. Um dies auf einer größeren Längenskala zu überprüfen, wurde auch eine optische Fourier-Transformation mit einem aufgefächerten Laserstrahl durchgeführt, der hierzu wieder auf einen CCD-Chip fokussiert wurde [26, 23]. Die Intensitätsverteilung, die in Abbildung 1.6 (rechts) zu sehen ist, repräsentiert das Quadrat der zweidimensionalen Fourier-Transformation der rauen Seite der Glasplatte [33, 26, 23]. Auch in diesem Falle beobachtet man eine isotrope und homogene Rauigkeit. Vor den Experimenten wurden die Platten in ein Ultraschallbad mit Aceton, Ethanol und dann Wasser gebracht und anschließend mit Stickstoff trockengeblasen. Um eventuelle organische Verunreinigungen zu entfernen, wurden sie anschließend für mehrere Stunden in konzentrierte Schwefelsäure mit einem Oxidationsmittel gegeben, mit deionisiertem Wasser abgewaschen und wieder mit Stickstoff trockengeblasen.

Die Montage der Platten erfolgte mit den rauen Seiten zueinander. Dabei dienten Stahlbänder mit einer Dicke zwischen 10 und $50\ \mu\text{m}$ als Abstandhalter. Danach wurden die Platten in die Flüssigkeit getaucht, wo-

⁸Das Kreuz auf diesem Bild ist lediglich ein Artefakt, welches von den Bildrändern des Topographiebildes herrührt.

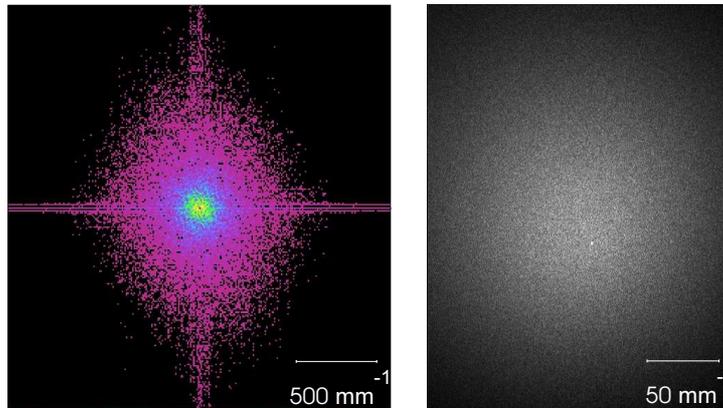


Abbildung 1.6: Fourier-Transformation Glasplattentopographie
 Links: Transformation der Daten aus Abbildung 1.5
 Rechts: Optische Fourier-Transformation [23]

durch die Flüssigkeitsfront aufgrund von Kapillarkräften zu steigen begann (siehe Abbildung 1.4). Die Beleuchtung der Platten erfolgte mittels einer weißen Leuchtplatte in Transmission und die Beobachtung mittels einer hochauflösenden CCD-Kamera, wobei aufgrund der optischen Immersion der Rauigkeit durch die Flüssigkeit ein guter Kontrast erhalten wurde. Um eine bessere Statistik zu erhalten, wurden die Experimente für jeden Parametersatz jeweils fünf mal durchgeführt [26, 23]. Die aufgenommene Front wurde digitalisiert und anschließend numerisch analysiert.

Bei den verwendeten Flüssigkeiten handelte es sich um Wasser und 1-Undekanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$), letzteres hauptsächlich deswegen, weil es glattere und somit leichter zu analysierende Fronten liefert und langsamer steigt, wodurch mehr Bilder aufgenommen werden konnten.⁹

1.2.2.1.2 Diskussion Abbildung 1.7 (oben) zeigt eine typische, aufsteigende Undekanol-Front [26, 23]. Generell entwickelten sich die Fronten mit größer werdendem Plattenabstand d wegen des größer werdenden Einflusses der Oberflächenspannung, die direkt proportional zum Plattenabstand ist,

⁹Im Falle des Wassers kam es oft zu Überhängen und Luftpinschlüssen. Die so entstandenen Luftblasen blieben eine Zeitlang an ihrem Ort festgepinnt, bewegten sich aber, nachdem sie durch einen Wasserfilm an der Glasplattenoberfläche „geschmiert“ wurden, mit dem Flüssigkeitsstrom. Die genaue Beschreibung dieser Beobachtungen ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da man hierfür unter anderem noch die genauen Eigenschaften von dünnen Flüssigkeitsfilmen sowie von Luftblasen in einem Granulat berücksichtigen müsste.

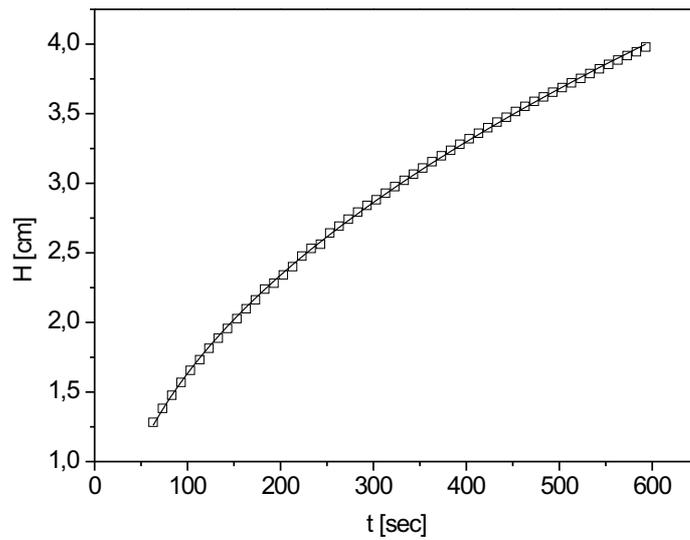
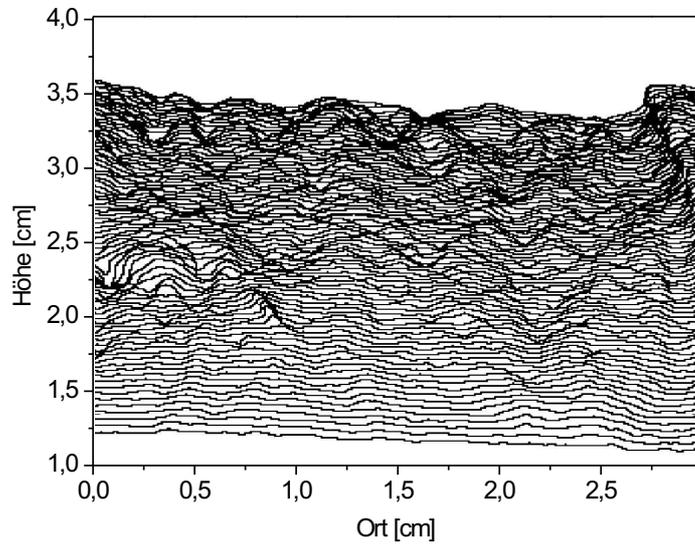


Abbildung 1.7: Vordringen einer Flüssigkeitsfront
 Oben: Der Verlauf einer Front bei verschiedenen, äquidistanten Zeiten
 Unten: Die daraus berechnete mittlere Höhe \bar{H} als Funktion der Zeit [26, 23]

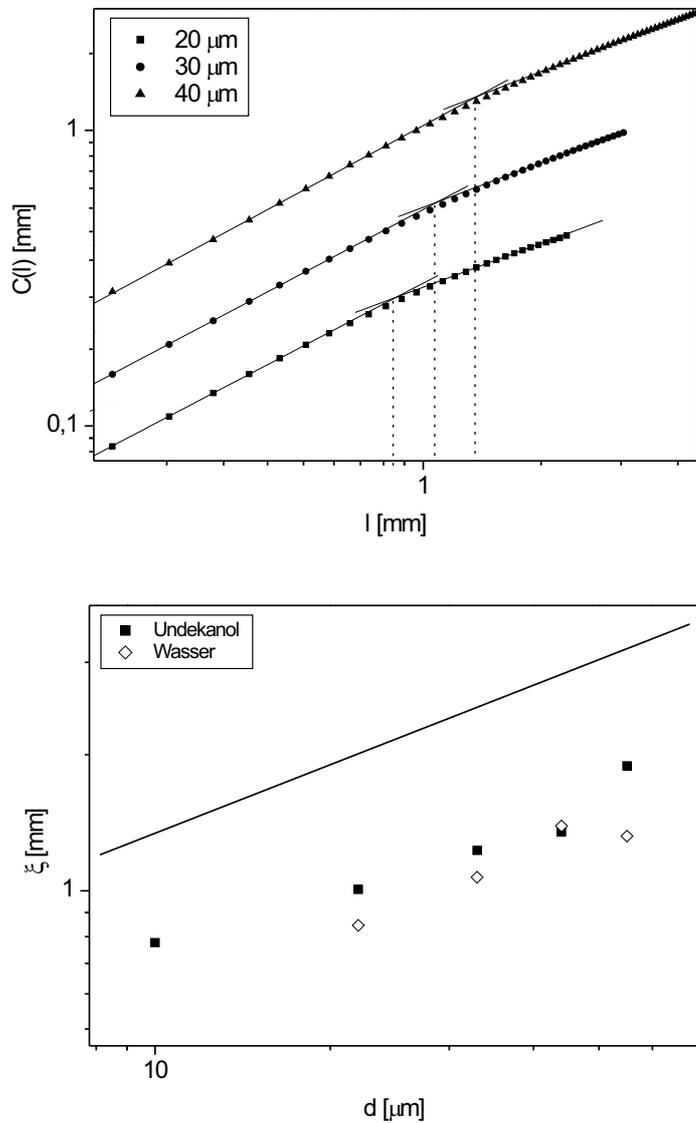


Abbildung 1.8: Räumliche Korrelationsfunktion und Crossoverlänge im zwei-dimensionalen Fall

Oben: Bestimmung der Crossoverlänge ξ aus der räumlichen Korrelationsfunktion $C(l)$ für verschiedene Plattenabstände

Unten: Abhängigkeit der Crossoverlänge ξ vom Plattenabstand d [26, 23]

glatter. Verglichen mit Gleichgewichtshöhe H_{eq} war die Höhe der betrachteten Fronten klein, so daß sich die mittlere Höhe gemäß Gleichung 1.3 verhalten sollte. Eine Zeitabhängigkeit proportional zu \sqrt{t} ist, wie Abbildung 1.7 (unten) demonstriert [26, 23], in der Tat beobachtet worden. Der Vorfaktor war allerdings etwa um den Faktor zwei kleiner als Gleichung 1.3 vorher sagt, was sich aber damit erklären läßt, dass die Rauigkeit die hydrodynamischen Randbedingungen der Front ändert; auch kleine lokale Variationen der Oberflächenenergie des Glases können eine Rolle spielen und zu einem Kontaktwinkel $\theta \geq 0$ führen.

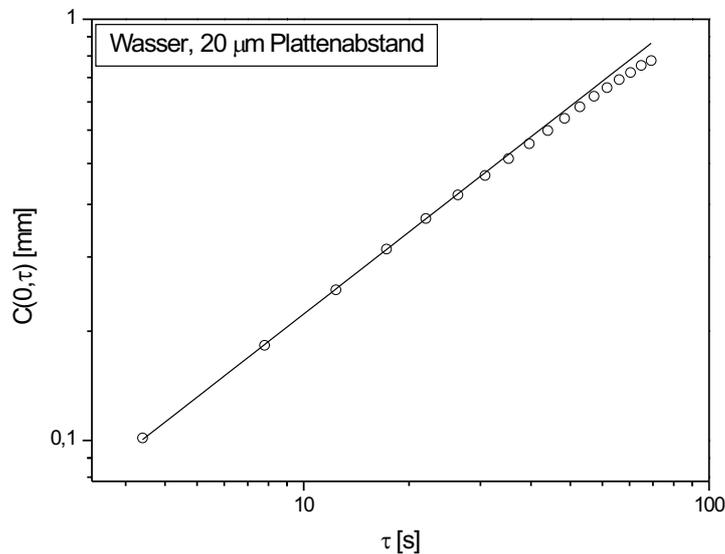


Abbildung 1.9: Beispiel für eine zeitliche Korrelationsfunktion $C(\tau)$ [23]

Der Rauigkeitsexponent χ wurde auf die in 1.2.1.2 beschriebene Weise aus der Korrelationsfunktion $C(l)$ bestimmt. Abbildung 1.8 (oben) zeigt typische Beispiele solcher Korrelationsfunktionen für den Fall von Wasser [26, 23]. Es ist deutlich zu sehen, dass bei der Crossoverlänge ξ ein Übergang der Exponenten stattfindet. Für Längenskalen kleiner als ξ erhält man $\chi_1 \approx 0,8$, für Längenskalen größer als ξ $\chi_2 \approx 0,6$, was dem Wert aus der QKPZ-Gleichung (siehe 1.2.1.4) bzw. des DPD-Modells (siehe 1.2.1.3) entspricht ¹⁰.

¹⁰Wie bereits erwähnt (siehe Seite 12), dominieren auf Längenskalen größer ξ lokale Effekte, im Gegensatz zu den *nichtlokalen* Effekten auf kleinen Skalen. Dies kann man an-

Letzteres Regime ist für eine lokale Dynamik bezeichnend (siehe 1.2.1.3). Ähnliche Crossover-Effekte sind zwar bereits beobachtet worden, konnten aber als Pinning-Effekte identifiziert werden [36].

Wie aus dem doppellogarithmischen Plot in Abbildung 1.8 (unten) ersichtlich ist, nimmt der Wert von ξ mit größer werdendem Plattenabstand d zu. Die durchgezogene Linie in Abbildung 1.8 (unten) entspricht dabei einer Wurzelfunktion, so dass unmittelbar klar wird, dass sich die gemessenen Daten innerhalb der experimentellen Streuung im Einklang mit der aus dem Phasenfeldmodell bestimmten Gleichung 1.7 befinden. Mittels des Phasenfeldmodells (Gleichung 1.6; gemessen wurde die mittlere Geschwindigkeit ($\tilde{a}v$) mit $\tilde{a} \approx 0,5$) war es zudem möglich den Wert von ξ aus der gemessenen Frontgeschwindigkeit auf ungefähr 2 mm abzuschätzen [26, 23]¹¹. Wie in Abbildung 1.8 (unten) gezeigt wird, liegt dieser Wert nahe bei den gemessenen Werten.

Außer dem Rauigkeitsexponenten χ konnte auch der Wachstumsexponent β (siehe 1.2.1.2) aus der zeitlichen Korrelationsfunktion $C(\tau)$ bestimmt werden. Die Werte lagen hierbei zwischen 0,5 für Undekanol und 0,6 für Wasser. Eine typische zeitliche Korrelationsfunktion ist in Abbildung 1.9 zu sehen [23]. Obwohl ein solches Verhalten für den Fall des *spontanen* Vordringens von Fronten zunächst erstaunlich ist, da eine zeitliche Invarianz der Front wegen des Washburn-Verhaltens nicht vorliegt, kommen die Werte den mit Hele-Shaw-Zellen gemessenen Werten für ein *erzwungenes* Vordringen [36] sehr nahe. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Werte von β für Wasser und Undekanol ist, dass die beiden Flüssigkeiten durch die Rauigkeit der Glasplatten unterschiedlich stark gepinnt wurden [23]. Während die Undekanol-Fronten weitgehend die in Abbildung 1.7 (oben) zu sehende Form aufwiesen, kam es bei den Wasser-Fronten, insbesondere bei kleinen Plattenabständen, oft zur Ausbildung nach unten zeigender, spitzer Ausläufer der Fronten.

Somit war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, für den Fall des Vordringens von Flüssigkeitsfronten in ein zweidimensionales Modellgranulat einen Übergang von nichtlokalem Verhalten auf kleinen zu lokalem Verhalten auf großen Längenskalen zu beobachten. Im nichtlokalen Regime ist dabei nach [14] hauptsächlich die Grenzlinienspannung für die Glättung der Front verantwortlich, während im lokalen Regime die thermischen Flusseigenschaften

schaulich auch damit erklären, daß die Glättung der Fronten auf großen Skalen nicht mehr durch die Oberflächenspannung, sondern durch die Statistik des viskositätsgedämpften Flusses erfolgt [15].

¹¹Der Wert von ξ hängt zwar noch von der mittleren Höhe \bar{H} ab, aber diese Abhängigkeit entfiel im vorliegenden Fall, da immer über alle Fronten mit einer mittleren Höhe zwischen 2 und 3 cm gemittelt wurde.

die Glättung bewirken. Damit ist auch anschaulich unmittelbar klar, dass sich mit steigendem d die Crossoverlänge zu größeren Werten hin verschieben muss.

1.2.2.2 Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein dreidimensionales Granulat

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch dreidimensionale Flüssigkeitsfronten hergestellt und untersucht.

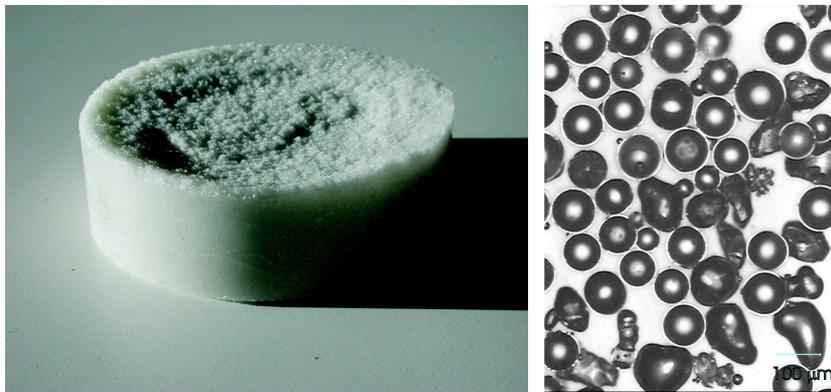


Abbildung 1.10: Links: Wachs-Sand-Block mit der eingefrorenen Front
Rechts: Mikroskopische Aufnahme des dafür verwendeten Sandes [23]

1.2.2.2.1 Aufbau Als Granulat wurde hierfür eine Probe aus Glaskugeln mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ (Abbildung 1.10 (rechts)) verwendet ¹². Die Kugeln wurden in ein Glasrohr (Durchmesser 8 cm) geschüttet, dessen Boden mit einem porösen Tuch versiegelt war, so dass die Kugeln nicht herausfallen konnten. Die Probe mit den Kugeln wurden im Ofen auf 100°C erhitzt und anschließend mit ihrer Unterseite in ein flüssiges Wachs-Reservoir mit der selben Temperatur getaucht. Nach einigen Sekunden wurde sie wieder vom Reservoir entfernt und kühlte ab. Danach war es möglich, den

¹²Der Grund für das Verwenden von Glaskugeln war, dass diese nicht quellen und eine genau charakterisierte Größe haben. Der Rauigkeitsexponent ist zwar unabhängig von der Größe und der Form der Partikel, die Front verbreitet sich bei größeren Partikeln aufgrund der in diesem Falle größeren „Rauigkeit“ jedoch wesentlich stärker als bei kleineren. Daher wurde die Kugelgröße so gewählt, dass die Rauigkeit der resultierenden Front im Messbereich des verwendeten Profilometers lag (siehe unten). Zudem weist eine zufällige Kugelpackung (siehe 1.3.2.2.1) eine Lückenverteilung auf, die in direkter Analogie zur Perkolationsstheorie (siehe 1.2.1.3) steht.

Sand-Wachs-Block herauszudrücken und die überschüssigen Glaskugeln mit Stickstoff abzublasen (siehe Abbildung 1.10 (links)) [23].

Die eingefrorene Front wurde dann mit einem optischen Profilometer aufgenommen.¹³ Abbildung 1.11 zeigt eine solche aufgenommene Front mit der mittleren Höhe $\bar{H} \approx 1$ cm. Um Randeffekte auszuschließen, wurde hierbei ausschließlich der mittlere flache Bereich der Proben analysiert [23].

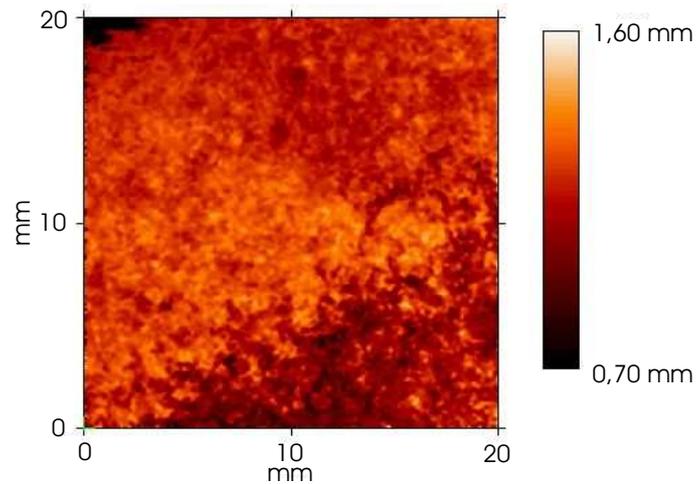


Abbildung 1.11: Topographie einer dreidimensionalen eingefrorenen Flüssigkeitsfront [23]

1.2.2.2 Diskussion Analog dem zweidimensionalen Fall (siehe 1.2.1.2) war es auch bei den dreidimensionalen Fronten möglich, den Rauigkeitsexponenten χ aus der räumlichen Korrelationsfunktion zu bestimmen. Hier wurde aber statt $C(l)$ eine radiale Korrelationsfunktion $C(r)$ verwendet, d.h. es erfolgte eine Mittelung über alle azimutale Winkel. Für kleine Längenskalen wurde hier ein Wert $\chi_1 \approx 1$ erhalten, der für größere Längenskalen den Wert $\chi_2 \approx 0,3$ erreichte (Abbildung 1.12 (oben)), was im Bereich des mittels des DPD-Modells (siehe 1.2.1.3) sowie der KPZ-Gleichung (siehe 1.2.1.4) bestimmten Wertes für den dreidimensionalen Fall liegt [1]. Obwohl der doppellogarithmische Plot im Bereich des Exponenten χ_2 keine gerade Linie aufweist, hat der Absolutwert der zweiten Ableitung dieser Auftragung (und damit die Krümmung der Kurve von Abbildung 1.12 (oben)) an der Stelle ein lokales Minimum, an der die erste Ableitung den Wert 0,3 besitzt (Abbildung 1.12 (unten)) [23].

¹³Obwohl das Wachs beim Gefrieren kontrahiert, zog sich ein Sand-Wachs-Block aufgrund des Widerstandes durch den Sand kaum zusammen.

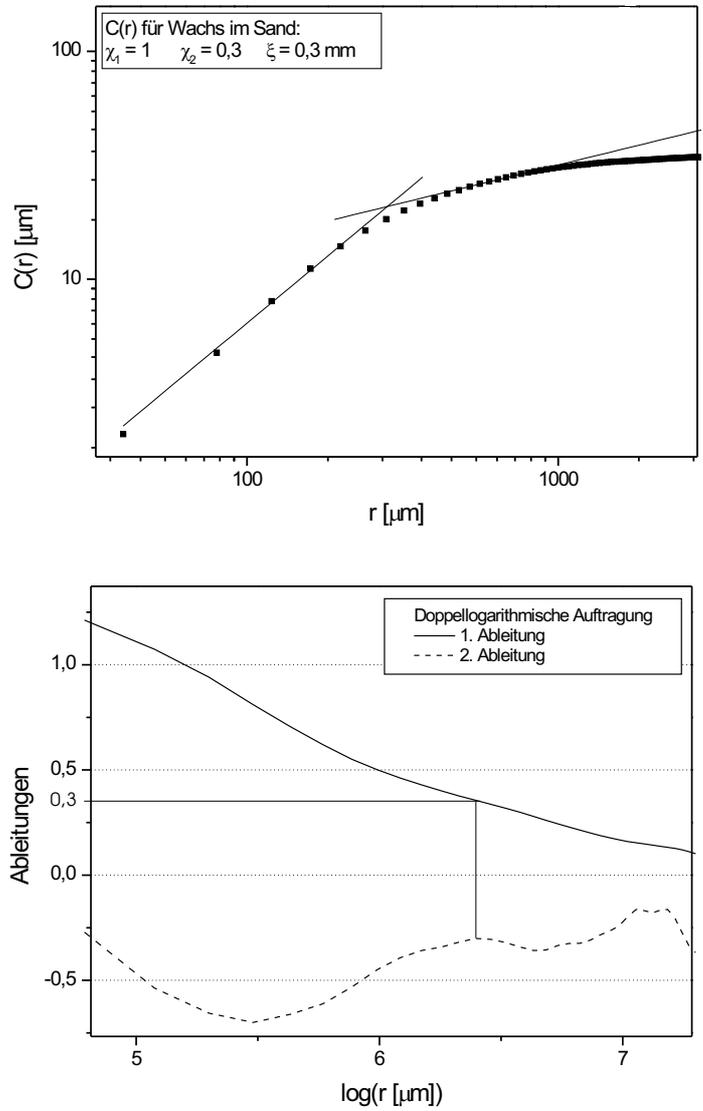


Abbildung 1.12: Oben: Räumliche Korrelationsfunktion $C(r)$
 Unten: Ableitungen der doppellogarithmischen Auftragung [26, 23]

Die aus Abbildung 1.12 (oben) bestimmte Crossoverlänge ξ liegt bei etwa $300\ \mu\text{m}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Partikeldurchmesser des verwendeten Granulats, was auch nach dem Phasefeldmodell (siehe Seite 12) plausibel ist, da der Einfluss der Rauigkeit hier offensichtlich viel größer ist als im zweidimensionalen Fall, was die nichtlokalen Effekte stark behindert [14]. Man kann den Wert von ξ mittels des Phasefeldmodelle auch *sehr* grob abschätzen, wenn man die Lücken zwischen den Kugeln als Kapillaren betrachtet und die Geschwindigkeit der Front als Messwert berücksichtigt (siehe 1.2.1.5). Dann ergibt sich, dass die ungefähre Größenordnung von ξ wie erwartet im mm-Bereich liegt. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das Vordringen von Flüssigkeitsfronten im Wesentlichen durch lokale Theorien beschrieben werden kann und dass nichtlokale Effekte nur auf relativ kleinen Längenskalen in der Nähe der Partikelgröße eine Rolle spielen. Diese Annahme wird durch die in 1.3.3 beschriebenen Messungen noch bestärkt.

1.3 Verteilung der Flüssigkeit in einem feuchten granularen Medium

Im Gegensatz zu dem in 1.2 beschriebenen Problem des Vordringens von Flüssigkeitsfronten in ein Granulat befasst sich dieses Kapitel mit der Verteilung von Flüssigkeit in einem ehemals stark bewegten und dann zur Ruhe gekommenen Granulat. Damit ist unmittelbar klar, dass insbesondere im Falle kleiner Flüssigkeitsmengen keine Flüssigkeitsfronten wie in 1.2 beschrieben existieren können, da die Verteilung der Flüssigkeit zumindest auf einer großen Längenskala homogen ist, sondern dass stattdessen neuartige mikroskopische Flüssigkeitsstrukturen auftreten. Die Art der Flüssigkeitsstrukturen hängt dabei von der Menge der hinzugefügten Flüssigkeit ab, so dass man von verschiedenen Regimen sprechen kann. Im einzelnen handelt es sich dabei um das Oberflächenfilm- (siehe 1.3.1), das Kapillarbrücken- (siehe 1.3.2) und das Flüssigkeitsclusterregime (siehe 1.3.3).

1.3.1 Verteilung an der Partikel-Oberfläche

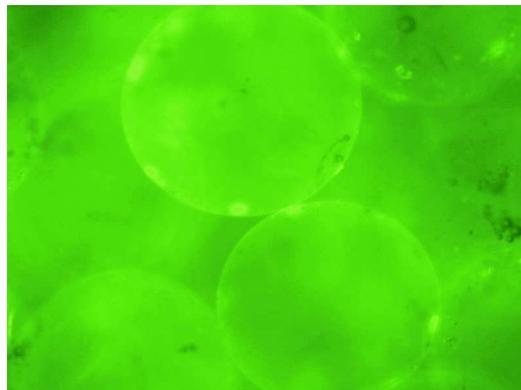


Abbildung 1.13: Die Verteilung der Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche für $W = 0,055\%$ (Kugelradius R : $188 \mu\text{m}$)
Die Bilder wurden mit der Methode der Index-Anpassung aufgenommen (siehe 1.3.2.2.2) [25]

Im folgenden wird ein aus rauen Partikeln bestehendes Granulat betrachtet, dem eine auf das Gesamtvolumen normierte Flüssigkeitsmenge W hinzugefügt wird. Ist diese Flüssigkeitsmenge W kleiner als eine durch die Partikelrauigkeit gegebene Flüssigkeitsmenge W_b , so befindet sich die Flüssigkeit,

nachdem das Granulat hinreichend geschüttelt wurde, im Wesentlichen auf der Partikeloberfläche. Abbildung 1.13 demonstriert diesen Fall.

Die Dynamik des sich dabei bildenden dünnen Filmes wird von dem durch Van der Waals-Kräfte vorgegebenen Grenzflächenpotential des Systems Flüssigkeit-Partikeloberfläche bestimmt [72], wodurch sich die Flüssigkeit auf einer Längenskala, die groß gegen die Partikelrauigkeit ist, annähernd homogen über die Partikeloberfläche verteilt. Auf mikroskopischer Skala betrachtet übt die Rauigkeit einen starken Einfluss auf die genaue Flüssigkeitsverteilung aus, so dass ein Großteil der Flüssigkeit aufgrund von Kapillarwirkung in Oberflächeneinkerbungen festsitzt [35, 31]. Bei solch geringen Flüssigkeitsmengen existieren noch keine Kapillarbrücken zwischen den Partikeln (siehe 1.3.2). Allerdings treten selbst hier *mikroskopische* kapillarbrückenähnliche Gebilde zwischen den Erhebungen der Partikeloberflächen auf [35, 31] und üben einen entsprechenden Einfluss auf die Dynamik des Granulats aus (siehe Kapitel 2).

1.3.2 Bildung von Kapillarbrücken

Wird mehr Flüssigkeit als in 1.3.1 beschrieben Fall hinzugegeben, erreicht der Oberflächenfilm eine Dicke, ab der es für die Flüssigkeit energetisch günstiger ist, Kapillarbrücken zwischen den Partikeln zu formen. Dabei spielt die Oberflächenenergie der Flüssigkeit (siehe Gleichung 1.1), die genau dann minimal ist, wenn die Flüssigkeitsoberfläche O_{Fl} minimal ist, eine entscheidende Rolle [28]. Bei Kapillarbrücken handelt es sich also um geometrische Körper, die innerhalb gewisser Randbedingungen eine minimale Oberfläche aufweisen.

Wie anschaulich unmittelbar einleuchtend, spielt die Partikelrauigkeit als Randbedingung für kleine Kapillarbrücken eine viel größere Rolle als für große Brücken, bei der die Partikelgeometrie entscheidender ist. Somit erwartet man im Falle kugelförmiger Partikel erst ab einem bestimmten Flüssigkeitsanteil rotationssymmetrische Brücken. Dies wurde in der Tat auch so beobachtet, wie in Abbildung 1.14, die Brücken bei verschiedenen Flüssigkeitsanteilen W zeigt, zu sehen ist. Erst ab einer größeren Flüssigkeitsmenge bildet sich ein Netz rotationssymmetrischer Kapillarbrücken wie in Abbildung 1.15 gezeigt wird.

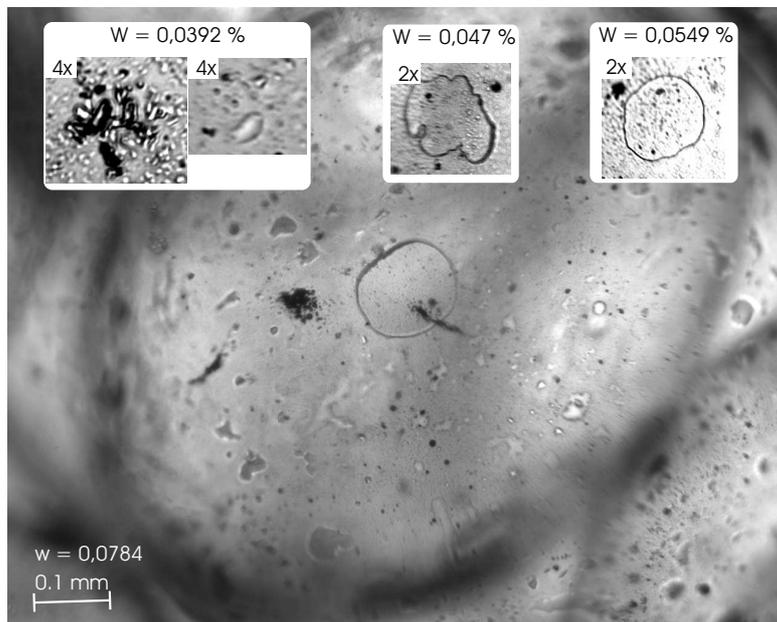


Abbildung 1.14: Die Bildung von Kapillarbrücken

Die Bilder zeigen Flüssigkeitsstrukturen an den Kontaktpunkten zweier Glas-
kugeln (Radius $890 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Wasseranteilen W . Die kleinen
Bilder sind gegenüber dem großen nochmals um den Faktor 4 bzw. 2 ver-
größert.

Das Bild wurde mit der Methode der Index-Anpassung aufgenommen (siehe
1.3.2.2.2)

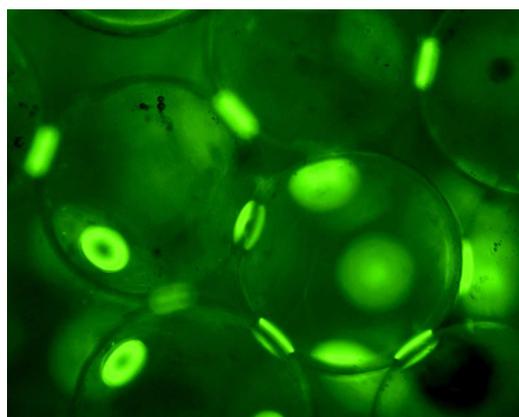


Abbildung 1.15: Fluoreszenzaufnahme bei $W = 0,2\%$ ($R: 188 \mu\text{m}$) [25]

1.3.2.1 Das Halsey-Levine-Modell

Da Kapillarbrücken eine Kraft auf die Partikel ausüben und somit auch die mechanischen Eigenschaften eines Granulates verändern, ist ein genaues Verständnis dieser Kräfte von großer Bedeutung. Dabei ist der besonders einfache und wichtige Fall kugelförmiger und glatter Partikel mittlerweile gut verstanden [50, 82]. So lautet die Kapillarkraft (siehe auch 1.2.1.1) zwischen zwei sich berührenden und gleich großen Kugeln mit Radius R

$$F_{kap} = 2\pi R\gamma \cos(\theta)$$

d.h. die Kraft hängt nicht vom Wasseranteil ab.¹⁴ Da es jedoch experimentell erwiesen ist [53, 39, 35, 31, 2, 21], dass bei kleinen Flüssigkeitsanteilen die mechanischen Eigenschaften eines Granulats stark von W abhängen, sind Modelle entwickelt worden, die die Rauigkeit mitberücksichtigen [35, 31]. Um den Rauigkeits-Effekt zu beschreiben ist dabei zunächst folgender Ansatz sinnvoll:

$$F_{kap}(w) = 2\pi R\gamma \cos(\theta) f(w)$$

mit dem Volumen einer Brücke w . Die Funktion $f(w)$ soll dabei so beschaffen sein, dass sie für kleine w gegen null und für große gegen eins geht. Ein genauer Ausdruck von $f(w)$ ist in [31] gegeben, wofür der Einfluss der Rauigkeit auf die Bildung der Kapillarkäfte explizit berücksichtigt wurde.¹⁵ Darauf aufbauend kann näherungsweise folgender Ausdruck bestimmt werden [24]:

$$f(w) = \left(\frac{w}{w + w_0} \right)^\mu \quad (1.8)$$

mit $w_0 := R\delta^2$. δ stellt dabei die Rauigkeitsamplitude dar¹⁶. Die Sättigung der Kraftkurve in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsgehalt erfolgt also für raue Partikel langsamer. Weiterhin gilt $\mu = (2 - \chi)/(2 + \chi)$, mit dem Rauigkeitsexponenten der Kugeloberfläche χ (siehe auch 1.2.1.2) [31]. Für vollständige Benetzung ($\theta = 0$) und eine typische, aus Kratzspuren bestehende Oberfläche ist $\chi \approx 0$, so dass man folgende modifizierte Halsey-Levine-Formel für

¹⁴Dies mag zunächst erstaunen, da bei größerem W mehr Wasser zur Verfügung steht und somit die Kraft größer sein müsste. Gleichzeitig nimmt aber mit größer werdendem Brückenvolumen und damit kleiner werdender Krümmung der Laplace-Druck ab (siehe 1.1) [28].

¹⁵Im Halsey-Levine-Modell werden drei Regime unterschieden: Zunächst existieren nur einzelne mikroskopische Brücken zwischen den Kugeln, dann unregelmäßige Brücken mit selbstaffiner Oberfläche und schließlich rotationssymmetrische Brücken [31].

¹⁶Es sollte noch erwähnt werden, dass auch andere Ausdrücke, wie etwa $f(w) = (1 - e^{-w/w_0})^\mu$, für eine brauchbare Beschreibung von $f(w)$ verwendet werden können.

Kapillarkräfte erhält (siehe Abbildung 1.16) [24]:

$$F_{kap}(w) = 2\pi R\gamma \frac{w}{w + w_0} \quad (1.9)$$

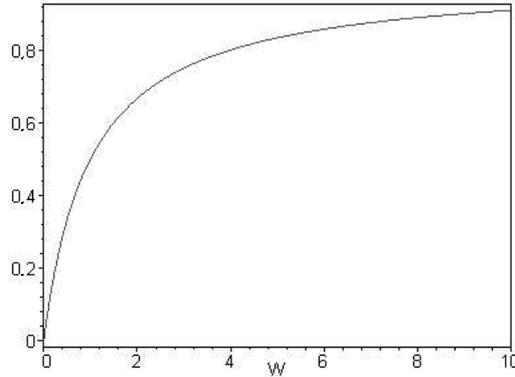


Abbildung 1.16: Der Verlauf der modifizierten Halsey-Levine-Kurve ($w_0 = 1$; willkürliche Einheiten)

Will man nun die Energie einer Brücke bestimmen, so integriert man die Brückenkraft $F_{kap}(w, d) = F_{kap}(w)g(d)$ über die verschiedenen Kugeloberflächenabstände d :

$$E_B(w) = 2\pi R\gamma f(w) \int_0^{d_p} g(d) dd \quad (1.10)$$

$g(d)$ ist dabei eine Funktion, die die Abhängigkeit der Kraft vom Abstand beschreibt und d_p der Abstand, bei dem eine Brücke abreißt [82]:

$$d_p(w) = w^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{10} \frac{w^{\frac{2}{3}}}{R} \quad (1.11)$$

Das Integral kann dabei mit

$$\frac{w^{1/3}}{3}$$

angenähert werden [82, 24].

Um das Brückenvolumen w zu bestimmen, verwendet man die Beziehung $w = \frac{8\pi R^3 W}{3N\rho_p}$ mit der Anzahl der Brücken pro Kugel N und der Packungsdichte der Partikel ρ_p (siehe 1.3.2.2). Messungen von M. M. Kohonen legen zudem nahe, dass

$$w = \alpha R^3 W \quad (1.12)$$

mit $\alpha \approx 0.25$ gilt [44].

1.3.2.2 Die Anzahl der Kapillarbrücken

Wie bereits in 1.3.2.1 angedeutet, ist eine genaue Kenntnis der Brückenzahl pro Kugel N in Abhängigkeit von W für das Verständnis der mechanischen Eigenschaften eines feuchten, aus kugelförmigen Partikeln bestehenden Granulats essentiell. Im folgenden wird, nach einigen allgemeinen Bemerkungen auf ein diesbezügliches Experiment eingegangen, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde.

1.3.2.2.1 Die zufällige Kugelpackung Im Gegensatz zu einem Kristall liegt in einem Granulat, das aus kugelförmigen Teilchen besteht, im Allgemeinen eine *zufällige* Packung vor, d.h. eine Translationssymmetrie, wie sie für einen Kristall charakteristisch ist [28], existiert nicht ¹⁷ Die Eigenschaften solcher zufälliger Kugelpackungen haben sowohl wegen ihrer Anwendungsrelevanz als auch wegen der damit verknüpften mathematischen Fragestellungen großes experimentelles wie theoretisches Interesse hervorgerufen [71, 49, 59].

Dabei hat sich experimentell herausgestellt, dass zwei verschiedene Extremfälle bezüglich der Packungsdichte ρ_p einer zufälligen Kugelpackung vorliegen können: Einerseits die lose Packung mit $\rho_p = 0,60$ und andererseits die dichte Packung mit $\rho_p = 0,64$ [71]. Die lose Packung wird erhalten, indem man Kugeln auf zufällige Art und Weise auf einen Haufen schüttet. Hingegen erfordert die dichte Packung eine weitere Kompaktion, etwa durch Klopfen [71]. Die dichte Packung stellt die dichteste mögliche zufällige Kugelpackung dar, während die lose Packung unterboten werden kann, wenn die Partikel miteinander wechselwirken [19]. Weitere experimentelle Untersuchungen betrafen die mittlere Koordinationszahl sowie die Anzahl der Nachbarkugeln innerhalb eines bestimmten Abstandes (siehe Abb. 1.19 (unten)) [49].

Ein Modell, das sich mit der Anzahl zufälliger Kugel-Kontakte befasst, ist das sogenannte Caging-Modell. Dabei werden um eine Kugel auf zufällige Weise Kugeln angeordnet, die die mittlere Kugel berühren und sich gegenseitig nicht überlappen. Dieses Anfügen geschieht sukzessive und so lange bis eine Translation der zentralen Kugel nicht mehr möglich ist [59]. Nach einigen mengentheoretischen Überlegungen sowie numerischer Rechnung, erhält man als mittlere Anzahl der Nachbarn 4.79, was nah an dem oben genannten experimentellen Wert für N_c liegt. Zudem liefert das Modell eine Häufigkeitsverteilung der Koordinationszahl (siehe Abb. 1.19 (oben)) [59].

¹⁷. Sind alle Kügelchen gleich groß kann es zu einer lokalen oder globalen Kristallisation kommen, indem sich die Teilchen so anordnen, dass sie die dichteste Kugelpackung (fcc oder hcp [28]) mit einer Raumfüllung ρ_p von 74% und einer Koordinationszahl N_c von 12 bilden. Um dies auszuschließen müssen die Kugelradien eine gewisse Polydispersität aufweisen.

1.3.2.2.2 Experimentelle Untersuchung Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mittlere Anzahl der Brücken N in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsanteil W durch Abzählen bestimmt. Um die einzelnen Brücken zu zählen und zu beobachten, wurde die Methode der Index-Anpassung verwendet [40]. Hierfür brachten wir Glaskugeln mit Durchmessern von $375\ \mu\text{m}$ und $555\ \mu\text{m}$, die einen Brechungsindex von 1,51 hatten, in eine Mischung aus 88,1% Toluol und 11,9% Dijodmethan mit dem gleichen Brechungsindex. Dadurch wurde das Granulat transparent und es war möglich, mit dem Mikroskop hindurchzuzoomen. Als Benetzungsflüssigkeit, d.h. als Flüssigkeit, die die Brücken bildet, wurde, um wiederum einen ähnlichen Brechungsindex zu erhalten, eine gesättigte Natriumjodid-Wasser-Lösung verwendet, welcher außerdem der Farbstoff Fluorescein zugesetzt worden war [25].

Das Granulat wurde in eine Küvette gegeben ($0,95 \times 0,95 \times 4$ cm, Füllhöhe: $2,5 - 3$ cm) und wurde einige Minuten lang in kleinen horizontalen Kreisen mit einer Amplitude von 5 mm und einer Frequenz von 30 Hz geschüttelt, bis die Benetzungsflüssigkeit gleichmäßig verteilt war, was durch das hinzugegebene Fluorescein leicht zu sehen war. Um eine Kristallisation (siehe 1.3.2.2.1) zu vermeiden, waren die Kugeln leicht polydispers: Die Verteilung der Durchmesser betrug 10% für die $375\ \mu\text{m}$ und 1% für die $555\ \mu\text{m}$ -Kugeln¹⁸. Nach dem Schütteln betrug die Raumfüllung der Kugeln 0,57, was etwas geringer ist als die der losen zufälligen Packung (siehe 1.3.2.2.1). Nach einigem Klopfen war es zu dem möglich, die Kugeln in etwa bis auf den Wert der dichten zufälligen Packung, nämlich bis auf $\rho_p = 0,62$ (siehe 1.3.2.2.1) zu kompaktieren [25].

Nach Hinzufügen von sehr wenig Wasser waren zunächst aus den in 1.3.1 besprochenen Gründen zunächst keine Brücken sichtbar (siehe Abbildung 1.13). Erst ab einem Flüssigkeitsanteil $W_b = 0,07\%$ waren Brücken zu sehen [25].

Nach Abschnitt 1.3.2.1 ist die Brückenbildung direkt mit der Partikelrauigkeit verknüpft. Betrachtet man die graphische Darstellung von Gleichung 1.9 (Abbildung 1.16), erscheint folgende Abschätzung plausibel:

$$w_b \equiv \alpha R^3 W_b \approx 2R\delta^2 \quad (1.13)$$

mit $\alpha = 0,25$ [24]. Damit erhält man aus $W_b = 0,07\%$ eine Rauigkeitsamplitude $\delta \sim 500$ nm. Dieser Wert konnte in der Tat durch AFM-Messungen an den Kugeloberflächen bestätigt werden, wie Abbildung 1.17 für eine Kugel mit $500\ \mu\text{m}$ Durchmesser demonstriert [25].

¹⁸Solch kleine Dispersionen können im Allgemeinen zu einer Kristallisation führen. Im hier skizzierten Experiment kristallisierte das Granulat aber, vermutlich wegen der verwendeten Proben-Geometrie, dennoch nicht aus.

Die mittlere Anzahl der Brücken pro Kugel N wurde durch Hindurchzoomen mit dem Mikroskop und Abzählen ermittelt. Dies wurde bei verschiedenen Flüssigkeitsanteilen W sowohl für die lose Packung ($\rho_p = 0,57$) als auch für die dichte Packung ($\rho_p = 0,62$) durchgeführt. Um die Statistik zu verbessern wurden bei jedem Wert W die Brücken an jeweils 40 Kugeln für die dichte und 20 Kugeln für die lose Packung gezählt und daraus der Mittelwert N gebildet. Als Fehler für N wurde die Standardabweichung genommen. Da nur Kugeln der zweiten bis sechsten Schicht (von der Küvetten-Oberfläche aus betrachtet) berücksichtigt wurden, ist eine Abschätzung des Effektes des Probenrandes notwendig. Daher wurde N auch für verschiedene Schichten L bestimmt, wobei herauskam, dass $N(L)$ konstant war für $3 \leq L \leq 6$, mit einer geringen Abweichung für $L = 2$, so dass, im Einklang mit früheren Experimenten [61], ein wesentlicher Randeffect ausgeschlossen werden kann [25].

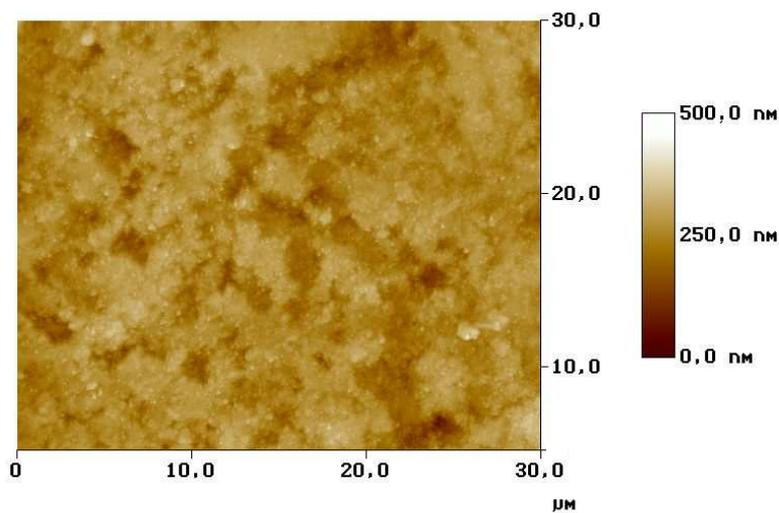


Abbildung 1.17: Oberflächentopographie einer typischen Glaskugel

Die Abhängigkeit von N vom Flüssigkeitsanteil wird in Abbildung 1.18 gezeigt. N ist gleich null für sehr kleine W . Bei einem etwas kleineren Wasseranteil als W_b steigt die Kurve sehr schnell an und wird anschließend flacher, aber es tritt keine Sättigung ein. Ferner kann man sehen, dass $N(W)$ für die dichte Packung um etwa 10% größer ist als für die lose Packung [25].

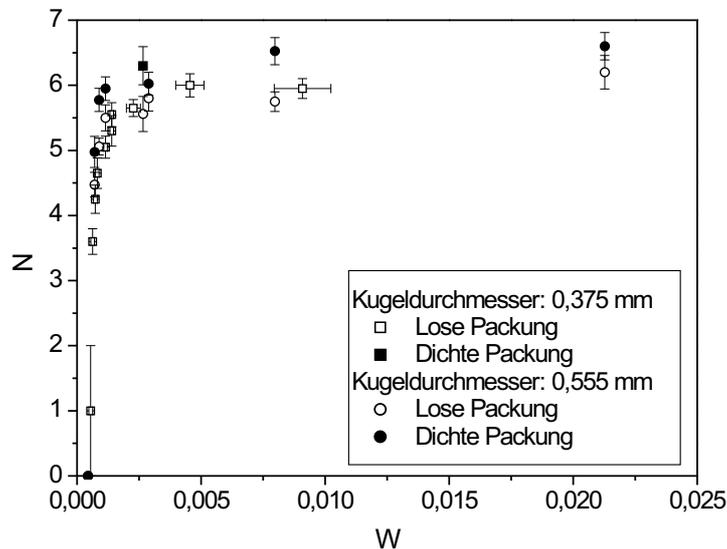


Abbildung 1.18: Mittlere Kapillarbrückenanzahl N in Abhängigkeit vom Wasseranteil W [25]

1.3.2.3 Diskussion

Im folgenden werden die Messung mit dem Caging-Modell [59] sowie der experimentellen Messung der Abstandverteilung von Kugeln in einer zufälligen Packung [49] (siehe auch 1.3.2.2.1) verglichen. Zunächst wird davon ausgegangen, dass das Caging-Modell die Gegebenheiten im vorliegenden Granulat zumindest näherungsweise wiedergibt. Entsprechend wurde die Anzahl der Brücken am Flüssigkeitsanteil W_b mit der Anzahl der tatsächlichen Berührungspunkte zwischen den Kugeln N_c gleichgesetzt: $N_c = N(W_b)$. Die Werte für $N(W < W_b)$ können wie folgt erklärt werden. Der Wasserfilm auf den Kugeln fluktuiert in der Dicke an verschiedenen Stellen der Kugeloberfläche [44]. Daher ist es bei bestimmten Wasseranteilen möglich, dass sich nur an einem gewissen Bruchteil der Kontakte Brücken bilden [25].

Die Annahme, dass das Caging-Modell die Verhältnisse im betrachteten Granulat wiedergibt wird zudem bestärkt, wenn man die gemessene Verteilung der Kapillarbrücken für $W \approx W_b$ für die lose Packung mit der Verteilung, die eine Simulation nach dem Caging-Modell liefert [59] vergleicht.

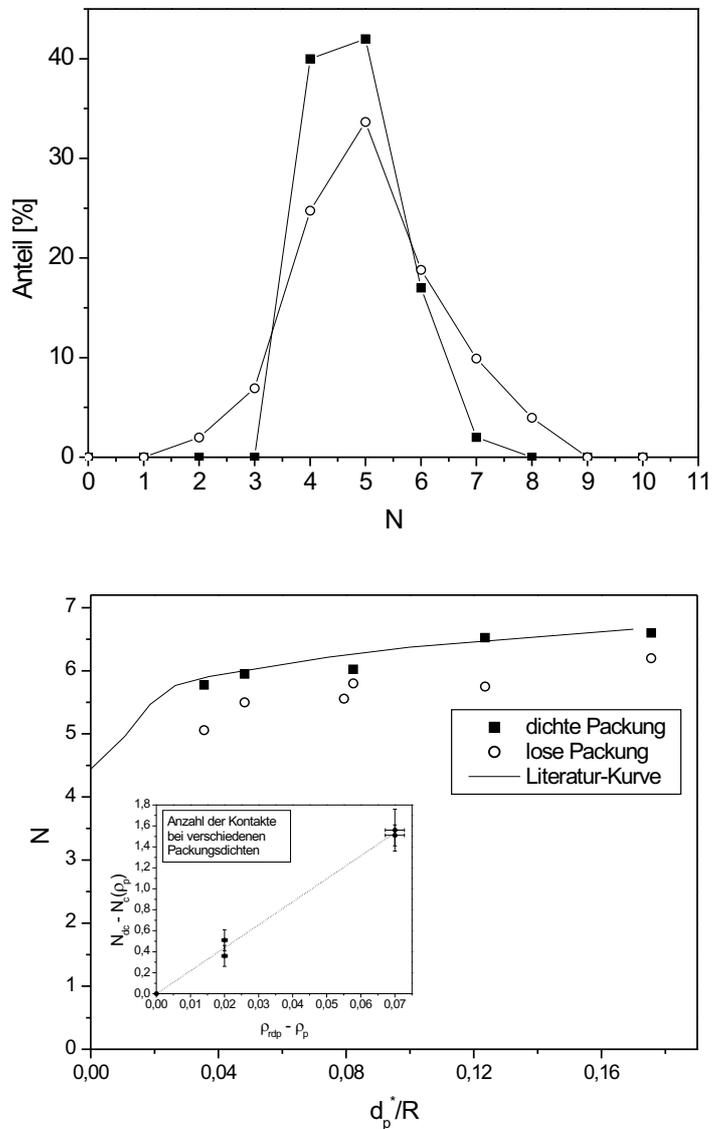


Abbildung 1.19: Vergleich der Messungen mit dem Caging-Modell
 Oben: Verteilung der Brückenanzahl ($W = 0.15\%$, lose Packung; Offene Symbole: gemessene Werte, Geschlossene Symbole: Literaturwerte [59])
 Unten: Vergleich der Brückenanzahl N mit der nach Gleichung 1.14 aus den Literaturwerten [49] bestimmten Kurve
 Einschub: „Optimales“ N_c für verschiedene Packungsdichten [25]

Wie in Abbildung 1.19 (oben) zu sehen, ist die gemessene Kurve der simulierten sehr ähnlich. Insbesondere überschreitet die gemessene Kurve nicht den Wert 9, d.h. sie erfüllt eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit des Caging-Modells [59]. An höheren W wird das Histogramm nach rechts verschoben, aber es wurde nie eine Kugel mit 12 Brücken beobachtet [25].¹⁹

Nun sollen die Messungen von $N(W)$ mit der in [49] beobachteten Abstandsverteilung verglichen werden. Für $W \geq W_b$ existiert zumindest an jeden Berührungspunkt (d.h. an jedem Punkt mit $d = 0$, wobei d der Abstand zweier Kugeloberflächen ist) eine Kapillarbrücke: $N \geq N_c$. Gemäß dem Caging-Modell gilt: $N_c \approx 4, 8$ [59].

Zudem können Brücken auch zwischen Kugeln existieren, die sich nicht berühren, aber genügend nah beieinander liegen [29]. Aufgrund der hysteretischen Natur der Brückenbildung [83] ist es vernünftig anzunehmen, dass sich solche Brücken nur zwischen Kugeln befinden können, die in der Vergangenheit zusammengestoßen sind und sich anschließend voneinander entfernt haben. Ist das Schütteln genügend stark, sollte dies für einen gewissen Anteil $A^*(W)$ der Kugeln der Fall sein [25]:

$$N(W) = N_c + A^*(W)N_n(W)$$

Hier ist N_n die Anzahl der umgebenden Kugeln die eine mittlere Kugel nicht berühren, die aber innerhalb des Abstandes d_p , an dem die Brücken reißen, liegen. Mit Gl. 1.11 und 1.12 erhält man folgende Beziehung:

$$d_p = R \left((\alpha W)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{10}(\alpha W)^{\frac{2}{3}} \right)$$

Die Gesamtanzahl N_t der Kugeln innerhalb des Abstandes d_p ist

$$\begin{aligned} N_t(W) = N_c + N_n(W) &= \frac{1}{A^*(W)}(N(W) - (1 - A^*(W))N_c) \\ \Leftrightarrow N(W) &= A^*N_t(W) + (1 - A^*)N_c \end{aligned} \quad (1.14)$$

Nun ist es möglich, N über d_p aufzutragen und mit der Kurve zu vergleichen, die gemäß Gleichung 1.14 aus den Messungen der Anzahl von Nachbarkugeln innerhalb eines bestimmten Abstandes [49] bestimmt wurde. Bevor dies geschehen kann, muss noch $W^* := W - W_b$ definiert werden, was dem Wasseranteil in den Brücken entspricht, da die Brückenbildung erst ab einem bestimmten Wasseranteil beginnt (siehe 1.3.1). Entsprechend wird $d_p^* := d_p(W^*)$ definiert [25].

¹⁹Bei sehr hohen Wasseranteilen ($W > 3\%$) formen sich Cluster, so dass das Brückenkonzept nicht mehr anwendbar ist (siehe 1.3.3).

Um einen Ausdruck für die Werte von $A^*(W)$ zu erlangen, muss man den Mechanismus der Brückenbildung modellieren. Eine Brücke zwischen zwei sich nicht berührenden Kugeln kann nur existieren, wenn deren Abstand kleiner als d_p ist und wenn sich diese Kugeln in der Vergangenheit berührt haben. Somit würde man für ein eindimensionales System mit sich statistisch bewegendem Teilchen $A^* = 0,5$ erwarten. In einem realen Granulat ist die Situation komplizierter. Es ist möglich, dass sich die Partikel um einen Abstand kleiner als d_p verfehlen, was zu einer Verringerung von A^* führt. Außerdem kann sich eine Kugel einer anderen Kugel zwar bis innerhalb von d_p nähern, aber von anderen Kugeln daran gehindert werden, sich weiter anzunähern, was zu einer weiteren Verringerung von A^* führt. Für den Fall, dass nur der erste dieser beiden Mechanismen eine wesentliche Rolle spielt, kann anhand geometrischer Überlegungen folgende Beziehung hergeleitet werden (siehe Anhang A) [25]:

$$1/A^* \approx 1,447d_p^*/R + 2 \quad \text{für} \quad 0 \leq d_p^*/R \leq 0,2$$

Die Anzahl der Kugelkontakte N_c kann experimentell nur näherungsweise bestimmt werden, da bei diesem Flüssigkeitsanteil die Brücken kaum ausgeprägt sind. Zudem ist wegen der Schwerkraft und den Kapillarbrücken eine Abweichung des Wertes von N_c vom Wert zu erwarten, der vom Caging-Modell vorhergesagt wird. Daher wurde N_c als (innerhalb gewisser Grenzen) freier Parameter betrachtet und so gewählt, dass die aus den Messungen bestimmten N_t möglichst nahe an den Literaturwerten [49] liegen [25].

Abbildung 1.19 (unten) zeigt die Auftragung der gemessenen N für die Kugeln mit einem Durchmesser von $555 \mu\text{m}$ über d_p^*/R , sowie die aus der Literatur [49] bestimmte Kurve für den Fall der dichten Packung. Wie man Abbildung 1.19 (unten) entnehmen kann, liegen die berechneten Werte nahe denen aus [49] für $N_c \approx 3,5$ für die lose und für $N_c \approx 4,5$ für die dichte Packung für $R = 555 \mu\text{m}$. Im Einschub der Abbildung 1.19 (unten) ist der Unterschied zwischen der Kontaktanzahl für die dichteste zufällige Packung nach dem Caging-Modell ($N_{dc} := 0,64$) und der verwendeten Kontaktzahl N_c über die entsprechende Differenz zwischen der dichten Packung $\rho_{rdp} := 0,64$ der tatsächlich vorliegenden Packungsdichte ρ_p aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die gemessenen Werte folgender Beziehung genügen [25]:

$$N_c(\rho_p) \approx N_{dc} - 22(\rho_{rdp} - \rho_p)$$

Der Koordinaten-Ursprung entspricht dabei dem Caging-Modell [59]. Die naheliegende Folgerung daraus ist, dass die Anzahl tatsächlicher Kugel-Kontakte mit der Packungsdichte zumindest im betrachteten Bereich linear zunimmt und für die dichteste Packung dem Wert des Caging-Modells entspricht [25].

1.3.2.4 Alterungseffekte

Insbesondere im Zusammenhang mit feuchten Granulaten werden oft sogenannte Alterungseffekte (engl.: *aging*) aufgeführt, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Darunter versteht man die zeitliche Änderung der mechanischen Eigenschaften eines ruhenden Granulats im Laufe der Zeit, wobei für gewöhnlich eine Verfestigung beobachtet wird [2, 12]. Ein Grund für Alterungseffekte ist z.B. das irreversible Rearrangieren von Partikeln, was auch in trockenen Granulaten vorkommt [32, 48] oder die Verfestigung von Mikrokontakten im Laufe der Zeit [48]. Der für feuchte Granulate weitaus wichtigste Grund für eine mechanische Verfestigung ist aber die Bildung und das Wachstum von Brücken, das nach Gleichung 1.9 zu größeren Kapillarkräften führt. M. M. Kohonen hat für die Zunahme des Brückenvolumens w folgenden empirischen Zusammenhang beobachtet [44]:

$$w \propto 1 - e^{-\frac{t}{t_0}} \quad (1.15)$$

Hierbei ist t_0 eine Zeitkonstante, die von Parametern wie der Oberflächenspannung und der Viskosität der Flüssigkeit, sowie der Partikelrauigkeit und -größe abhängt. Nach [44] liegt die Größenordnung von t_0 bei wenigen Minuten.

1.3.3 Bildung von Clustern

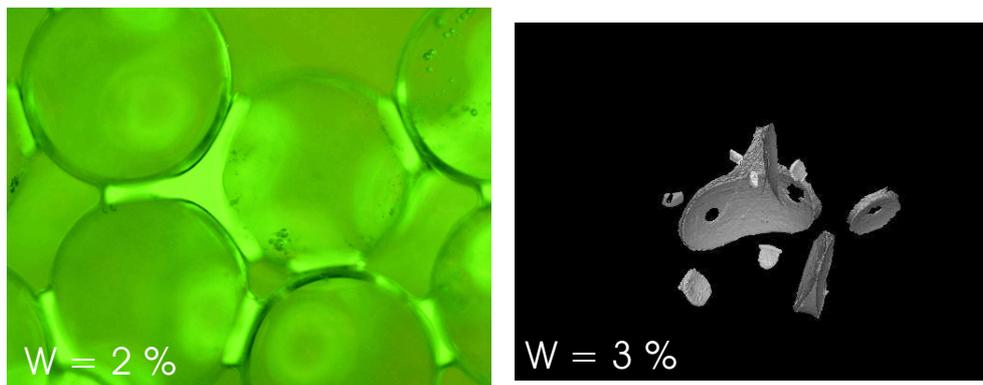


Abbildung 1.20: Die kleinstmöglichen Flüssigkeitscluster
Das rechte Bild wurde aus mehreren konfokalen Fluoreszenzbildern zusammengesetzt.

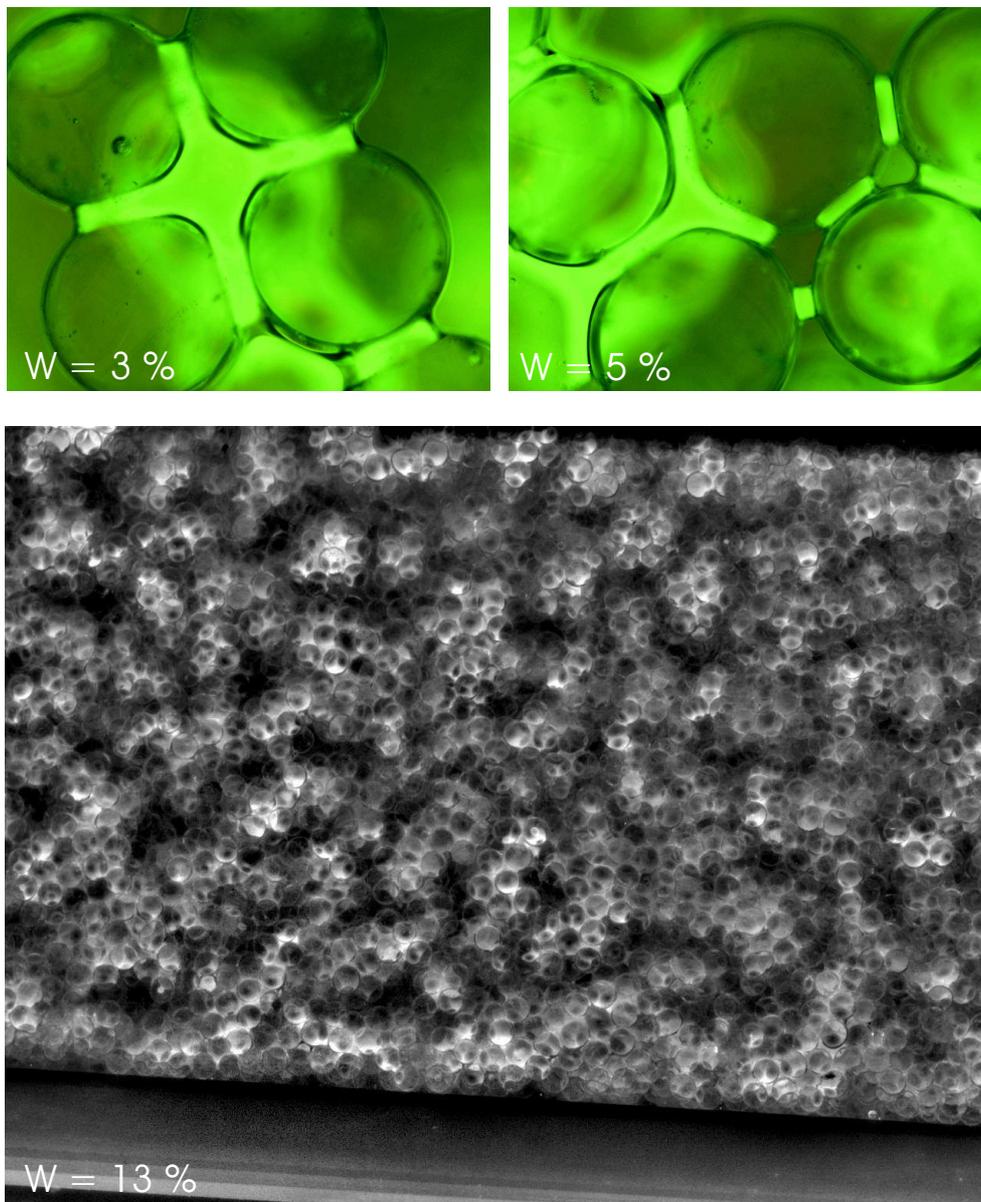


Abbildung 1.21: Flüssigkeitscluster für verschiedene Wasseranteile W

Wird zu dem aus kugelförmigen Partikeln bestehenden Granulat mehr und mehr Flüssigkeit hinzugefügt, so werden zunächst nur die Kapillarbrücken größer. Ab einem bestimmten Flüssigkeitsanteil W_c werden jedoch einige der Brücken so groß, dass sie sich mit Nachbarbrücken zu sogenannten Flüssigkeits-Clustern zusammenschließen, wie in Abbildungen 1.20 und 1.21 zu sehen ist.

Bei den kleinstmöglichen dieser Cluster handelt es sich *nicht* um Tetra-

eder, wie man zunächst annehmen könnte, sondern tatsächlich um Flüssigkeitsstrukturen, die sich lediglich in der „Ebene“ zwischen drei Kugeln befinden (siehe Abbildung 1.20 (rechts)).

Die genaue Struktur eines solchen „Dreierclusters“ zeigt das rechte Bild von Abbildung 1.20, das aus mehreren Schnitten zusammengesetzt ist, die mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop aufgenommen wurden. Mit noch größerem W werden die Cluster im Schnitt ebenfalls größer, wie man an Abbildung 1.21 sieht, bis im „Unter-Wasser-Fall“ sämtliche Zwischenräume mit der benetzenden Flüssigkeit aufgefüllt sind.

Abbildung 1.22 zeigt die Bildung der Cluster in Abhängigkeit von W . Es ist deutlich zu sehen, dass die Clusterbildung bei etwa $W_c = 3\%$ verstärkt einsetzt. Die Anzahl der Cluster nimmt dann zwar relativ schnell wieder ab, was aber daran liegt, dass die Cluster zunehmend größer werden, wobei mehrere kleine Cluster zusammenwachsen. Es muss angemerkt werden, dass hier lediglich die zweidimensionale Küvettenoberfläche und keine dreidimensionalen Cluster betrachtet wurden, so dass Abb. 1.22 eher als qualitativer Leitfaden zu verstehen ist.

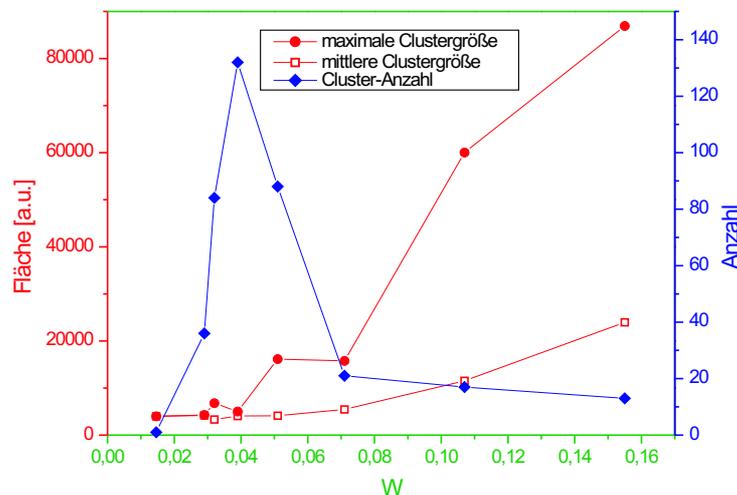


Abbildung 1.22: Clusterfläche und -anzahl in Abhängigkeit vom Wasseranteil W (zweidimensionaler Schnitt)

1.3.3.1 Vorhersagen der Perkolationstheorie

Um zu einer quantitativen Beschreibung der Clusterbildung in einem Granulat zu gelangen, benötigt man die Ergebnisse der Perkolationstheorie [76]. Dafür stellt man sich die Zwischenräume zwischen den Partikeln als ein Gitter vor, dessen Gitterplätze mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit p besetzt werden.^{20 21} Zudem wird davon ausgegangen, dass die Besetzung eines Platzes, zumindest bei nicht benachbarten Plätzen voneinander statistisch unabhängig ist. Diese Annahme wird durch das Ergebnis aus 1.2.2.2.2 nahegelegt, nach welchem nichtlokale Effekte in einem Granulat lediglich bis zu etwa 3 Partikeldurchmessern eine Rolle spielen.

Unter diesen Annahmen liefert die Perkolationstheorie anhand statistischer Überlegungen für die Häufigkeit $N_{Cluster}$ der Clustervolumina $v_{Cluster}$ in der Nähe der Perkolationsschwelle p_c (siehe 1.2.1.3) [76]:

$$N_{Cluster} \propto v_{Cluster}^{-\tau}$$

Hierbei hängt τ *nur von der Dimension des Systems und nicht von der Gitterstruktur ab*. Für den dreidimensionalen Fall gilt $\tau = 2,18$ [76].

Die Perkolationsschwelle p_c hängt hingegen vom Gitter ab [76]. Nach den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beträgt der Flüssigkeitsanteil W , bei dem die Perkolationsschwelle erreicht wird, etwa 10 – 13% (siehe 1.3.3.2).

1.3.3.2 Experimentelle Untersuchung

Um die Häufigkeitsverteilung der Clustervolumina in der Nähe der Perkolationsschwelle experimentell zu bestimmen, wurde Wachs in ein aus Glaskugeln (Durchmesser: 1,78 mm) bestehendes Granulat (Volumen: $\sim 0,1$ l) eingebracht und anschließend mitsamt Behälter in einem Ofen auf 100°C erhitzt. Dann wurde das Granulat mit dem noch flüssigen Wachs einige Minuten geschüttelt und zum Abkühlen gebracht. Schließlich war es möglich, einen Block des eingefrorenen Granulats herauszunehmen und mit einer Pinzette die einzelnen Cluster herauszulösen und abzuzählen. Dabei sind zwar einige

²⁰ Die Wahrscheinlichkeit p hängt dabei vereinfacht betrachtet davon ab, wie viele Kapillarbrücken mit einem Volumen $w \geq w_c$, die sich zu Clustern zusammenschließen, entstehen. Da die Brücken nicht alle gleich groß sind, sondern eine gewisse Verteilung aufweisen [44], bilden sich nicht auf Anhieb überall Cluster. Mit steigendem W verschiebt sich die Häufigkeitsverteilung der Brückenvolumina nach rechts, wodurch mehr Brücken entstehen. Ab der Perkolationsschwelle p_c wird das ganze komplizierter, da dann ein Großteil der Flüssigkeit in das Wachstum des unendlichen Clusters eingeht.

²¹ Alternativ kann man statt der Gitterplätze auch deren „Verbindungsstücke“, d.h. die Kugeln, betrachten [76].

der großen Cluster zu Bruch gegangen, was aber kaum ins Gewicht fiel, da ohnehin nur Cluster gezählt wurden, die maximal aus 30 Kugeln bestanden. Für die $W = 6\%$ und $W = 9\%$ sind auf diese Art und Weise jeweils hunderte von Clustern gezählt worden.

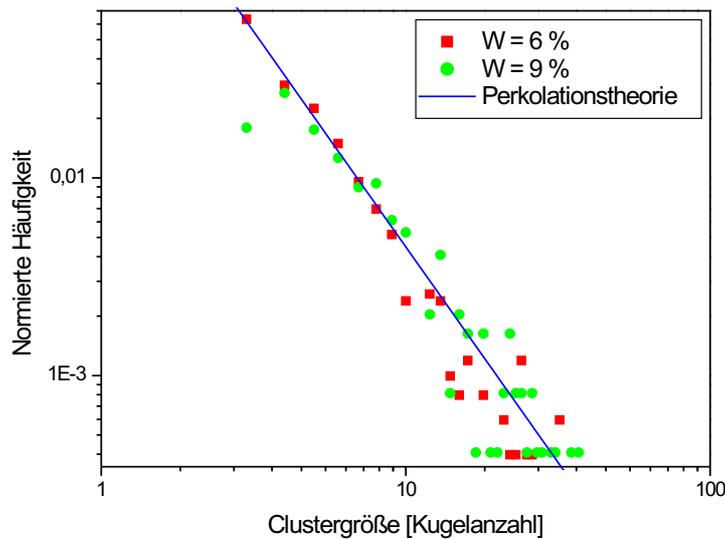


Abbildung 1.23: Vergleich der gemessenen Größen-Verteilung der Flüssigkeitscluster mit der Vorhersage der Perkolationstheorie

Abbildung 1.23 zeigt die so bestimmten und auf die Gesamtanzahl normierten Häufigkeitsverteilungen. Die durchgezogene Linie stellt dabei die Theoriekurve 1.3.3.1 mit $\tau = 2,18$ dar. Im Rahmen des Messfehlers ist diese Theoriekurve nicht von einem Fit zu unterscheiden.

1.3.3.3 Diskussion

Wie bereits in 1.3.3.2 erwähnt, stimmen die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Häufigkeitsverteilungen der Clustergrößen in der Nähe der Perkolationsschwelle im Rahmen der Streuung der Daten mit der entsprechenden Vorhersage der Perkolationstheorie überein. Das lässt den Schluss zu, dass die Perkolationstheorie den Prozess der Bildung von Flüssigkeitsclustern in einem Granulat richtig beschreibt. Daraus folgt wiederum, dass

nichtlokale Effekte hierbei kaum eine Rolle spielen, so wie es auch beim Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein reales Granulat für Längenskalen oberhalb der dreifachen Partikelgröße der Fall war (siehe 1.2.2.2.2). Effektiv liegt der Clusterbildung also eine rein stochastische und durch die Perkolationstheorie beschreibbare Gesetzmäßigkeit zugrunde.

Wie in 1.2.2.2.2 kann man allerdings auch hier eine Abweichung von der Perkolationstheorie für sehr kleine Längenskalen feststellen. Betrachtet man nämlich Abbildung 1.23 genauer, so stellt man für $W = 9\%$ fest, dass es weniger Cluster mit drei als mit vier Kugeln gibt, was darauf zurückzuführen ist, dass letztere energetisch stabiler sind und somit bevorzugt entstehen.

Kapitel 2

Dynamik feuchter Granulate

Auf den ersten Blick weisen Granulate viele Gemeinsamkeiten mit Flüssigkeiten auf. So handelt es sich bei beiden System um Viel-Teilchen-Systeme, bei denen (zumindest annähernd) Volumenerhaltung gilt [41]. Außerdem sind beide makroskopisch beliebig formbar [41]. Auf großen Längenskalen bleiben zudem sowohl die Teilchenanzahl (Kontinuitätsgleichung) als auch der Gesamtimpuls erhalten, d.h. es gelten die hydrodynamischen Bilanzgleichungen.

Es gibt jedoch auch viele Unterschiede zwischen einem Granulat und einer Flüssigkeit, wodurch eine Beschreibung mittels der Hydrodynamik für Granulate unmöglich wird. Der Hauptgrund hierfür ist, dass die Stöße zwischen den Teilchen eines Granulats inelastisch sind:

$$v'_n = -\varepsilon v_n \quad (2.1)$$

Hier ist v_n die Geschwindigkeit eines Teilchens vor und v'_n die Geschwindigkeit nach einem Stoß, ε steht für den Restitutionskoeffizienten [41]. Analog zum Fall eines Gases kann man für ein Granulat, dessen Teilchen sich aufgrund einer externen Anregung ungeordnet bewegen, eine „granulare Temperatur“ einführen (siehe 2.3.1.1.1). Im Gegensatz zu einem Gas bestehen die Partikel aber nicht aus einzelnen Atomen bzw. kleinen Molekülen. Sie stellen stattdessen ein Konglomerat aus Atomen dar, deren Anzahl größenordnungsmäßig bei 10^{20} liegt. Dementsprechend liegt die Temperatur, die notwendig wäre um die Teilchen eines Granulats *thermisch* in Bewegung zu setzen, im Terakelvin-Bereich [24]. Es handelt sich hier um höchst dissipative Systeme, d.h. ein Granulat, dessen Partikel durch eine externe Anregung in Bewegung versetzt werden, gibt permanent Energie in Form von Wärme ab. Bleibt die externe Anregung aus, kommt das Granulat in einer endlichen Zeit zur Ruhe [41]. Ein weiterer Unterschied zur Flüssigkeit liegt im Fehlen einer Oberflächenspannung, d.h. die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sind lokal. Außerdem ist das Verhalten eines Granulats stark von seiner

Geschichte abhängig [41].

Fügt man einem Granulat zusätzlich eine benetzende Flüssigkeit hinzu, so verändern sich seine mechanischen Eigenschaften dramatisch [31]. Deshalb kann z.B. nur trockener Sand durch eine Sanduhr rieseln. Die Abhängigkeit einiger für granulare Medien besonders charakteristischer Eigenschaften vom Flüssigkeitsanteil ist Gegenstand dieses Kapitels. Im ersten Abschnitt wird dabei auf die Schersteifigkeit und in den folgenden beiden Abschnitten auf die Fluidisierungs- und Segregationseigenschaften eines feuchten Granulats eingegangen.

2.1 Scher-Eigenschaften eines feuchten granularen Mediums

Die aus der Alltagserfahrung bekannteste Änderung, die in einem Granulat nach Zugabe einer bestimmten Flüssigkeitsmenge auftritt, betrifft die Schersteifigkeit des Granulats. So ist es z.B. unmöglich mit trockenem Sand eine Sandburg zu bauen. Im folgenden wird nach einigen einleitenden Erläuterungen auf die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit eben dieser Schersteifigkeit eines Granulats vom Flüssigkeitsanteil eingegangen.

2.1.1 Scherung eines Granulats

Schert man eine Flüssigkeit, so benötigt man eine Kraft, die proportional zum Produkt aus Schergeschwindigkeit und Viskosität ist, d.h. ein wenn auch langsamer Scherfluss lässt sich mit einer beliebig kleinen Kraft bewirken. Im Gegensatz hierzu verhalten sich Granulate bis zu einer gewissen *kritischen Kraft* wie Festkörper: Die Scherung ist elastisch und es tritt kein Scherfluss auf, was einer unendlich großen Viskosität entspricht [10]. Erst ab einer kritischen Kraft tritt ein Scherfluss mit endlich großer Viskosität ein [10]. Der Übergang zwischen beiden Zuständen verläuft dabei diskontinuierlich [10].

2.1.1.1 Theoretische Modelle

Aufgrund der großen Bedeutung des Scherverhaltens granularer Medien für Industrie und Geologie sind eine Vielzahl von Modellen zu dessen Beschreibung ausgearbeitet worden. Die bisher vorhandenen Modelle konzentrieren sich dabei hauptsächlich auf die kritische Scherspannung (oder Scherkraft), die nötig ist, um einen Scherfluss in Gang zu setzen bzw. eine *Instabilität* des Granulats zu bewirken. Dabei lassen sich im Allgemeinen zwei Herangehensweisen unterscheiden: Der diskrete und der Kontinuums-Ansatz [12].

Beim *Kontinuums-Ansatz* [75], der das Granulat auf eine makroskopische Weise behandelt, wird davon ausgegangen, dass die Stabilitätsbedingung dann nicht mehr erfüllt ist, wenn entlang einer Bruchzone¹ die Tangentialspannung τ_f größer wird als die Reibung des Materials [12]:

$$\tau_f > \mu_s \sigma + c_a$$

Hierbei ist σ die Normalspannung, μ_s der Reibungskoeffizient und c_a eine eventuell vorhandene, durch die Adhäsion zusätzlich bewirkte Spannung.

¹Diese ist für den Fall, in dem das Granulat zwischen zwei parallelen Platten geschert wird, eine Ebene. Im Allgemeinen wird die Bruchzone durch die Geometrie des Experiments bestimmt.

Mittels der Mohr-Coulomb-Analyse besteht nun die Möglichkeit, genauere Aussagen etwa zur Größe eines Schüttwinkels (siehe 2.1.1.3) zu treffen.

Trotz des Erfolges des Kontinuums-Ansatzes bei der Beschreibung von Experimenten [12] und der anschaulichen Erklärung von Ereignissen wie Lawinenabgängen haben Untersuchungen der Kraftverteilung in einem Granulat auf mesoskopischer Skala ein anderes Bild geliefert. Auf dieser Skala verläuft demnach eine am Granulat anliegende Kraft keinesfalls gleichmäßig, sondern entlang sogenannter *Kraftlinien* aus [54, 32]. Dabei existiert in einem Granulat ein Netzwerk von Partikeln, an denen nahezu die gesamte Kraft anliegt, während andere Partikel dazwischen praktisch kräftefrei bleiben. Die theoretische Beschreibung dieser Kraftlinien erfolgt mittels des sogenannten *Jamming*-Modells [6]² bzw. mittels des Q-Modells [8]³.

Weitere Experimente haben zudem ergeben, dass ein granularer Fluss bei nicht zu hohen Geschwindigkeiten keineswegs gleichmäßig vonstatten geht, sondern dass das Granulat sogenannte *Stick-Slip-Phasen* durchläuft [55, 70]. In den Stick-Phasen ruht das Granulat und es baut sich eine zunehmend größere Spannung auf, die sich in den kurzzeitigen Slip-Phasen, in der sich das Granulat bewegt und die Kraftlinien sich umordnen, entlädt [55]. Für das Stick-Slip-Regime ist zudem charakteristisch, dass man eine umso größere Scherkraft benötigt, je kleiner die Schergeschwindigkeit ist [57]. Im Falle großer Schergeschwindigkeiten erfolgt ein Übergang ins *freie Gleitregime* (engl.: *free sliding regime*) über, in dem die Bewegung des Granulats einigermaßen homogen erfolgt und die benötigte Scherspannung mit steigender Geschwindigkeit wieder zunimmt [57].

Der oben erwähnte *diskrete Ansatz* berücksichtigt das Auftreten von Kraftlinien sowie das Stick-Slip-Verhalten und liefert ausgehend davon Aussagen über τ_f .

2.1.1.2 Der Einfluss der Kapillarbrücken

In feuchten Granulaten üben die Kapillarbrücken (siehe 1.3.2) eine zusätzliche Kraft auf die Partikel aus, die im einfachen Fall kugelförmiger Teilchen mit Gleichung 1.9 beschrieben werden kann. Aufgrund der großen technischen Relevanz dieses Falles sind schon frühzeitig theoretische Beschreibungen versucht worden, die sich aber zumeist wegen falsch angenommenen Eigenschaften des Systems wie der Brückenzahl [5] oder der Brückenkraft [7, 60] als

²Hierbei wird von einer inhärenten Fragilität des Granulats ausgegangen, d.h. die Stabilität baut sich erst durch Anlegen eines Druckes und der damit verbundenen Entstehung von Kraftlinien auf.

³In diesem Modell wird die Verteilung der Anteile betrachtet, mit der ein Partikel die Kraft an seine Nachbarn weitergibt.

ungeeignet erwiesen. Eine mit der Beobachtung in Einklang stehende und einleuchtende Beschreibung der Brückenkräfte (siehe 1.3.2.1) wurde erst mit [35] und [31] gegeben. Die weitere Beschreibung erfolgt nun wie im trockenen Fall mit 2.1.1.1, wobei jetzt c_a aber im Wesentlichen durch die Kapillarkräfte bestimmt wird.

2.1.1.3 Bisherige Experimente

Die meisten bisher durchgeführten Experimente, bei denen die Scherfestigkeit eines Granulats eine Rolle spielte, befassten sich mit dem Schüttwinkel zwischen einem granularen Haufen und dem ebenen Untergrund [21, 51]. Dem insbesondere für die Industrie wichtigen Fall des Schüttwinkels in einer Mischtrommel galt ebenfalls ein großes experimentelles und theoretisches Interesse [56]. Diese Experimente sind prinzipiell relativ leicht durchzuführen. Ein großes Problem ist dabei aber, dass die System-Parameter sich nur sehr schwer allgemeingültig definieren lassen. So hängt der Schüttwinkel von der Größe des Haufens ab und die Geometrie einer Mischtrommel wirkt sich ebenfalls auf das Ergebnis aus. Außerdem treten im feuchten Fall verstärkt Lawinen bzw. ein verstärktes Stick-Slip-Verhalten auf [20], was eine quantitative Analyse zusätzlich erschwert.

Der Fluss eines feuchten Granulats in einer Mischtrommel ist in [78] näher untersucht worden. Dabei ist mit steigendem Flüssigkeitsanteil W ein Übergang von einem *granularen* Regime in dem sich die einzelnen Partikel annähernd frei bewegen zu einem *korrelierten* Regime in dem die Partikel Klumpen bilden beobachtet worden [78]. Schließlich wird bei noch höherem W ein *viskoplastisches* Regime erwähnt, bei dem die einzelnen Kapillarbrücken nicht mehr reißen und die Dynamik des Granulates der von Knetmasse ähnelt [78].

2.1.2 Experimentelle Untersuchung

Hauptprobleme bei der Untersuchung der Scher-Eigenschaften eines feuchten Granulats sind die bereits in 2.1.1.1 und 2.1.1.3 genannten Lawinen-Effekte, die die Interpretation der Messungen erschweren. Um dies zu vermeiden wurde das Granulat im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine wohldefinierte und homogene Weise geschert (siehe unten).

2.1.2.1 Aufbau

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den für die Scher-Messungen verwendeten Aufbau. Das granulare Material wurde in eine horizontal liegende zylindrische

Zelle gefüllt, die einen Durchmesser von 2 cm und eine Länge von 1 cm hatte. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, bestanden die zwei Deckflächen der Zelle aus zwei dünnen Latex-Membranen mit einer Dicke von je 300 μm .

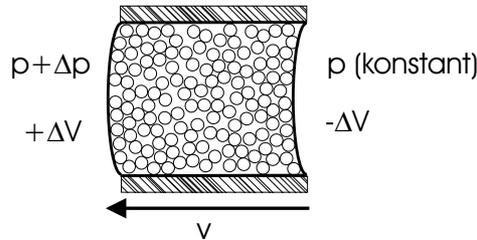


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Scher-Experiments
Das Granulat wird mit einer mittleren Schergeschwindigkeit v geschert, der Differenzdruck Δp wird mit einer Messkarte aufgenommen.

Die Membranen waren auf wasserdichte Art und Weise über ein hydraulisches Rohrsystem mit jeweils zwei gläsernen Spritzen verbunden. Das komplette Rohrsystem sowie die Spritzen waren dabei komplett mit Wasser gefüllt.⁴ Dadurch wurde jede Volumenänderung der Spritzen direkt auf die Membranen übertragen. Das Volumen der Spritzen und damit die Deformation der Membranen konnte über zwei Schrittmotoren eingestellt werden. Die Steuerung der Schrittmotoren erfolgte über einen Computer. Da die Volumenänderungen bei den durchgeführten Messungen relativ klein waren, war das Membranprofil ungefähr parabolisch, so dass es möglich war, das Granulat durch simultanes Bewegen beider Schrittmotoren in die selbe Richtung mit einer bestimmten Geschwindigkeit v zu scheren (siehe Abbildung 2.1).

Das hydraulische System war zudem wasserdicht mit zwei differentiellen Drucksensoren verknüpft. Einer dieser Sensoren maß den differentiellen Druck zwischen der linken und der rechten Membran. Der andere Sensor ermittelte den Absolutdruck, d.h. den Differenzdruck zur Atmosphäre, an der rechten Membran. Die Aufnahme der Messwerte erfolgte rechnergesteuert.⁵

2.1.2.2 Durchführung

Als Granulat wurden Glaskugeln mit einem Durchmesser von 175 μm verwendet. Um eine Kristallisation (siehe Seite 30, Fußnote 17) zu vermeiden, waren

⁴Dies wurde dadurch erreicht, dass die einzelnen Teile in einer Wanne unter Wasser zusammengesetzt wurden.

⁵Sowohl für die Steuerung der Schrittmotoren als auch für die Aufnahme der Druckwerte wurde das Programm LabView verwendet.

die Kugeln leicht polydispers, mit einer Variation der Durchmesser von 10%. Das Granulat wurde über eine verschließbare Öffnung an der Oberseite der Zelle in diese eingefüllt. Danach wurde die Packungsdichte ρ_p durch Klopfen an der Apparatur erhöht ⁶, bis schließlich ungefähr die der dichten Zufallspackung ($\rho_p = 0,64$, siehe 1.3.2.2.1) erreicht war. Als Benetzungsflüssigkeit wurden bestimmte Mengen von Wasser in das Granulat gegeben. Zudem wurden Kontrollmessungen durchgeführt, bei denen das Granulat unter Dijodmethan gesetzt wurde, wobei die Benetzungsflüssigkeit ebenfalls Wasser war. Um das Wasser homogen zu verteilen, wurden die Kugeln in der Zelle zunächst mit einem speziell hierfür angefertigten Teflon-Rührer umgerührt. Danach wurde das Granulat durch wiederholte parallele Bewegung der Membranen etwa eine halbe Stunde „geknetet“. Wie durch Herausnehmen der Zelle aus der Apparatur überprüft werden konnte, war diese Prozedur hinreichend, um eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung im Granulat zu gewährleisten. Für jede Messung mit einem neuen Wasseranteil W wurde das Granulat entfernt und die komplette Prozedur erneut durchgeführt.

Vor Messbeginn wurde der Absolutdruck durch antiparalleles Bewegen der Schrittmotoren eingestellt. Danach wurde das Granulat mit einer mittleren Schergeschwindigkeit v durch wiederholtes paralleles Vor- und Zurückbewegen der Motoren geschert. Die mittlere Schergeschwindigkeit v ist dabei $v := \frac{\Delta V}{tA}$ mit der Volumenänderungsrate der Membrandeformation $\Delta V/t$, die direkt durch die Bewegung der Spritzen gegeben war, und der Membranfläche A . Während dieser Bewegung wurden der differenzielle und der Absolutdruck, sowie die Motorpositionen und die Zeit kontinuierlich aufgenommen. Die variierten Parameter waren der Flüssigkeitsanteil W , die Schergeschwindigkeit v und der Absolutdruck p .

Abbildung 2.2 zeigt eine typische Messkurve. Dabei ist der gemessene Differenzdruck Δp über die mittlere Scherung $\frac{\Delta V}{A}$ aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass eine Hysterese auftritt. Der Grund für die Hysterese ist die Steifigkeit des Granulats, das sich der Scherung mit einer gewissen Kraft (die einem bestimmten Druck entspricht) entgegensetzt. Um den im Folgenden als Differenzdruck bezeichneten durch das Granulat hervorgerufenen Druck zu bestimmen, wurde der Differenzwert zwischen dem oberen und dem unteren Ast der Hysteresekurve bei der Scherung null bestimmt und halbiert. Die mittlere Scherung betrug etwa $\pm 300 \mu\text{m}$, um das elastische Regime, das bei kleinen Scherungen auftritt, zu überwinden. Die Scherung war also groß genug, um irreversible Partikelbewegungen zu ermöglichen.

⁶Die Kompaktion durch Anregungen wie Klopfen ist wohlbekannt, näheres findet sich z.B. in [63]

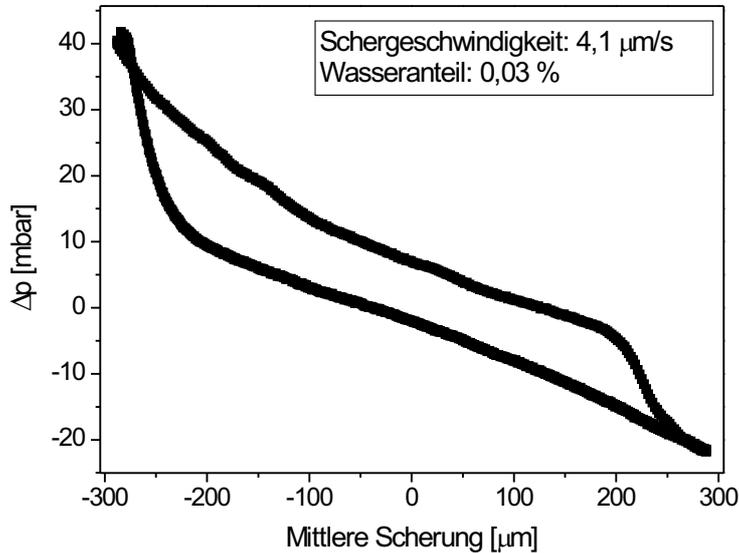


Abbildung 2.2: Beispiel für eine Hysterese-Kurve eines gescherten Granulats

2.1.2.3 Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Absolutdruck

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Absolutdruck p untersucht (siehe Abbildung 2.3). Generell wurde dabei ein klarer Anstieg von Δp mit p festgestellt, was vernünftig ist, da die Reibung zwischen den Partikeln mit steigendem Druck ebenfalls ansteigt [7]. Dies macht das Scheren schwieriger, da dann mehr Kraft benötigt wird, um die Kraftlinien im Granulat umzuordnen (siehe 2.1.1.1). Für $0 \leq p \leq 35$ mbar wurde ein allgemeiner Anstieg von Δp um nur ungefähr $(0,7 \pm 0,3)$ mbar beobachtet (siehe Abbildung 2.3). Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass im feuchten Granulat nur die durch die Kapillarbrücken verursachten Kräfte eine wesentliche Rolle spielen.

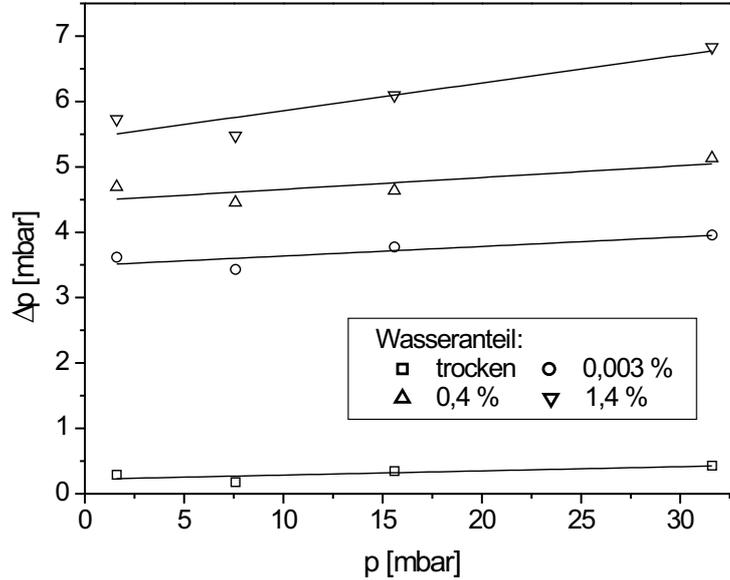


Abbildung 2.3: Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Absolutdruck p Schergeschwindigkeit $v = 16,5 \mu\text{m/s}$

Mit steigendem p wurde die Streuung der Messwerte immer größer. Für $p \geq 60$ mbar waren die erhaltenen Messdaten nicht mehr reproduzierbar. Der Grund dafür ist, dass die Abmessungen der mikroskopischen Lawinen und der Kraftlinien-Umordnungen ähnlich denen der Zelle wurden, d.h. es lag kein granulares Regime mehr vor.

2.1.2.4 Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Flüssigkeitsanteil

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des aus der Hysterese bestimmten Differenzdrucks Δp vom Flüssigkeitsanteil W diskutiert. Die Schergeschwindigkeit und der Absolutdruck sind dabei konstant. Die Abhängigkeit vom Wasserteil ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Der obere und der untere Graph zeigen hier dieselbe Messung, jedoch mit unterschiedlicher W -Skala, wobei das obere Bild die Abhängigkeit für sehr kleine W zeigt, während der untere Plot den Gesamtverlauf bis hin zum Unter-Wasser-Fall demonstriert.

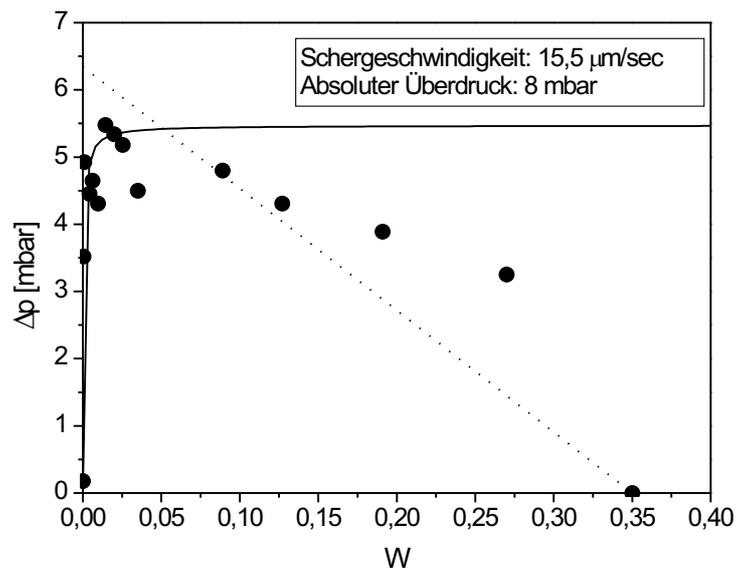
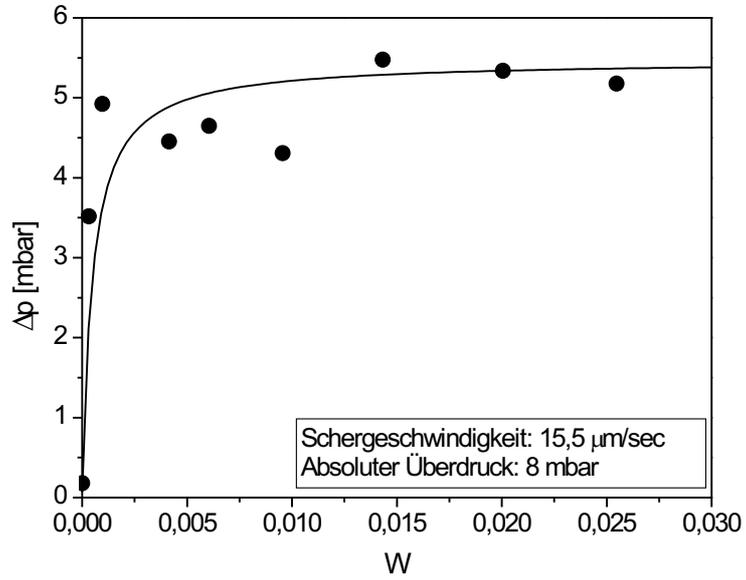


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Wasseranteil W

Die Abhängigkeit der Schersteifigkeit vom Flüssigkeitsanteil lässt sich in direkter Verbindung mit der Kraft, die eine Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln ausübt (siehe 1.3.2.1), setzen. Abbildung 2.4 (oben) demonstriert dies für kleine W . Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich hierbei um eine der modifizierten Halsey-Levine-Gleichung 1.9 proportionalen Kurve. Lediglich der Proportionalitätsfaktor ist dabei angepasst worden. Die Sättigung der Kurve entspricht auch hier einer Rauigkeitsamplitude δ (siehe 1.3.2.1) von 500 nm, wie sie auch durch die Messungen der Kapillarbrückenanzahl in 1.3.2.2.2 nahegelegt und durch AFM-Aufnahmen von Kugeloberflächen (siehe Abbildung 1.17) bestätigt wird.

Wie in Abbildung 2.4 (unten) sehen kann, erfolgt nach dem raschen Anstieg und der anschließenden Sättigung der Scherfestigkeit, die mit dem Halsey-Levine-Modell für Kapillarbrücken beschrieben werden kann, ab einem bestimmten Flüssigkeitsanteil $W \approx 3\%$ eine Abnahme. Das Material wird also ab diesem Wasseranteil weicher, bis es sich im Unterwasser-Fall fast ohne Kraftaufwand scheren lässt. Auch dieses Verhalten lässt sich mit Flüssigkeitsstrukturen im Granulat assoziieren, bei denen es sich in diesem Fall um die in 1.3.3 beschriebenen Flüssigkeitscluster handelt. Der Wasseranteil, ab dem das Granulat anfängt weicher zu werden, entspricht in der Tat ziemlich genau dem Wasseranteil W_c , an dem eine verstärkte Clusterbildung einsetzt (siehe Abbildung 1.22)⁷. Den Effekt der Cluster hat man sich wie folgt vorzustellen. Sobald sich ein Cluster bildet, werden die entsprechenden Brücken „eliminiert“, was zu einer kleineren Grenzfläche „Luft“-„Wasser“ führt. Damit nimmt auch die auf die Partikel ausgeübte Kraft ab. Innerhalb eines großen Clusters wirken keine Oberflächenspannungskräfte auf die Partikel.

Wie in Fußnote 20, Seite 40 näher erläutert hängt die Bildung der Cluster wesentlich von der Größenverteilung der Kapillarbrücken ab. Würde man davon ausgehen, dass die Brückenradien in einem bestimmten Intervall gleichverteilt sind und dass die Cluster keine Kraft ausüben, so käme man auf einen linearen Abfall der Scherfestigkeit, wie ihn die gestrichelte Linie in Abbildung 2.4 (oben) zeigt. Die deutliche Abweichung der Messwerte von dieser Kurve zeigt allerdings, dass die obigen Annahmen zu stark vereinfachen. Hier sollte noch angemerkt werden, dass für große W eine homogene Flüssigkeitsverteilung nur schwer zu erreichen ist und dass sich damit automatisch der Messfehler vergrößert.

⁷Obwohl die Probenpräparation in 1.3.3 etwas anders erfolgte als in diesem Fall, sollte W_c für beiden Fälle ungefähr gleich sein, da beide Male zunächst ein mechanisch angeregtes und später ruhendes Granulat vorlag.

2.1.2.5 Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Schergeschwindigkeit

Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp von der Schergeschwindigkeit v für einen fest vorgegebenen Absolutdruck p . Daraus ist unmittelbar ersichtlich, dass Δp nur für den feuchten Fall deutlich von v abhängt. Für den trockenen Fall ist keine eindeutige Abhängigkeit ersichtlich, was nicht weiter verwundert, da der Absolutdruck in den durchgeführten Experimenten relativ klein war (siehe 2.1.2.3). In diesem Falle existiert weder für das freie Gleit-Regime, noch für das Stick-Slip-Regime (siehe Schertheorie) eine klare $\Delta p(v)$ -Abhängigkeit [57]. Für die Messungen unter Wasser wurde ein leichter Anstieg von Δp mit v für die größeren Geschwindigkeiten beobachtet. Dies ist wahrscheinlich ein Viskositäts-Effekt des umgebenden Wassers, das während des Scherens durch das granulare Medium gedrückt wird.

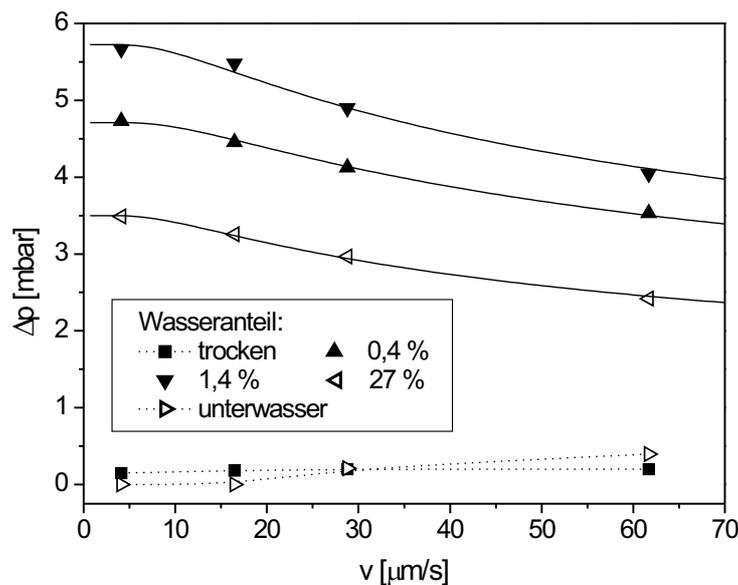


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp von der Schergeschwindigkeit v
(Absolutdruck $p = 7,6$ mbar)

Wie bereits erwähnt, gab es nur für die feuchten Fälle eine klare Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Schergeschwindigkeit. Hier wurde eine allge-

meine Abnahme von Δp mit v beobachtet. Dieses Verhalten kann direkt mit der zeitlichen Entwicklung der Kapillarbrücken (siehe 1.3.2.4) erklärt werden. Dabei wird in Betracht gezogen, dass während des Scherens eine konstante Anzahl von Brücken reißt und dass den Brücken immer nur eine bestimmte Zeit zur Verfügung steht um sich zu formen, die umso kleiner wird, je größer die Schergeschwindigkeit ist. Mit $E_B \propto \Delta p$ und Gleichung 1.15 sowie der W -Abhängigkeit von E_B aus 1.3.2.1 erhält man

$$\Delta p \propto \left(1 - e^{-\frac{t}{t_0}}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(1 - e^{-\frac{1}{v_s}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

mit der Scherrate v_s . Wie man anhand der drei oberen Kurven von Abbildung 2.5 sehen kann, sind die gemessenen Kurven im Einklang mit den Fit-Kurven. Das t_0 aus den Fitkurven stimmt ebenfalls mit der Zeitkonstante der Kapillarbrückenbildung gut überein [44].

2.1.3 Diskussion

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Schersteifigkeit eines feuchten granularen Mediums wurde deren Abhängigkeit vom Flüssigkeitsanteil, von der Schergeschwindigkeit und vom Absolutdruck untersucht. Die Abhängigkeit vom Absolutdruck war bei den betrachteten Absolutdrücken verglichen mit Δp relativ gering (siehe 2.1.2.3). Wie man durch Extrapolation der Kurven in Abbildung 2.3 auf den Wert $\Delta p = 0$ unmittelbar erkennen kann, sind bei den im Experiment vorliegenden Absolutdrücken im Falle des feuchten Granulats lediglich die Kapillarkräfte der Brücken von Bedeutung. Diese Kräfte hängen nämlich nicht vom Absolutdruck ab und sind daher auch bei $\Delta p = 0$ vorhanden. Somit sind in diesem Falle die komplexen, durch Kraftlinien hervorgerufenen Effekte (siehe 2.1.1.1) unbedeutend.

Für die Abhängigkeit von Δp vom Flüssigkeitsanteil konnte eine direkte Verknüpfung mit den in 1.3.2.1 beschriebenen Kapillarkräften gefunden werden. So findet zunächst ein Anstieg und dann eine Sättigung von Δp mit W gemäß Gleichung 1.9 statt. Das anschließende Weicherwerden des Granulats kann mittels der Clusterbildung (siehe 1.3.3) und der damit erfolgenden Eliminierung von Brücken erklärt werden.

Bei der Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, hat sich ein Weicherwerden des Granulats mit steigender Geschwindigkeit herausgestellt. Das kann damit erklärt werden, dass sich die Brücken nicht instantan bilden, sondern eine gewisse Zeit dafür benötigen (siehe 1.3.2.4). Ein schnell geschertes feuchtes Granulat verhält sich demnach (für nicht zu große W) so, als ob weniger Flüssigkeit darin vorhanden wäre als es bei einer langsamen Scherung

der Fall ist. Es muss noch angemerkt werden, dass bei der v -Abhängigkeit eine Energiebetrachtung der Kapillarbrücken bessere Fitkurven liefert als eine Kräftebetrachtung, während es bei der W -Abhängigkeit umgekehrt ist. Dies lässt den Schluss zu, dass das quantitative Verhalten des feuchten Granulats durch eine komplexe Interaktion von Kraft- und Energie-Termen bestimmt wird.

Die selben Experimente wurden auch unter Dijodmethan durchgeführt (siehe Abbildung 2.6), welches schlechter benetzt als Wasser, das als Benetzungsflüssigkeit diente. Die Ergebnisse waren dabei in guter Übereinstimmung mit den in diesem Kapitel besprochenen Resultaten für das System Glaskügelchen-Luft-Wasser. Unter Dijodmethan ist eine gleichmäßige Druckverteilung garantiert, da es sich hierbei um eine inkompressible Flüssigkeit handelt. Daher können Effekte durch eine inhomogene Verteilung des von den Membranen ausgeübten Drucks vernachlässigt werden.

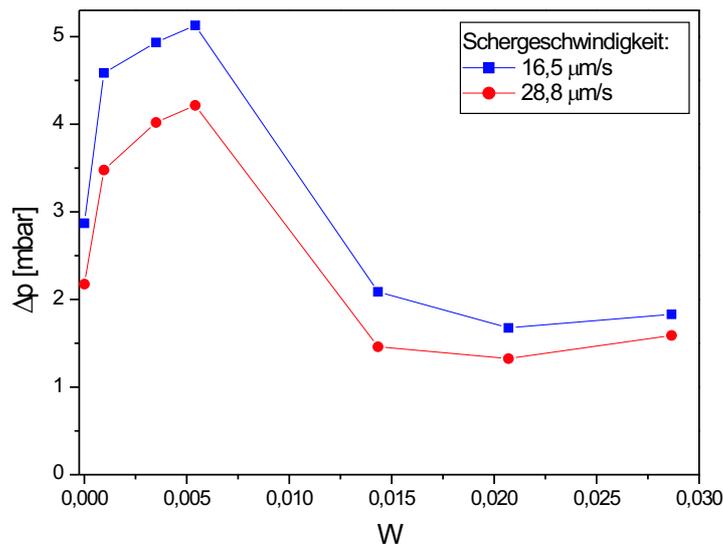


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Differenzdrucks Δp vom Wasser-Anteil W unter Dijodmethan
 Absolutdruck $p = 15$ mbar

2.2 Fluidisierung eines feuchten granularen Mediums

Regt man ein granulares Medium auf mechanische Art und Weise, etwa mittels Vibrationen⁸, genügend stark an, so verändern sich dessen mechanische Eigenschaften rapide. In gewisser Weise ähnelt solch ein angeregtes Granulat dann eher einer Flüssigkeit als einem ruhenden granularen Medium [16, 63, 62, 52]. In diesem Falle spricht man von *Fluidisierung*.

Im Folgenden wird zunächst der Effekt der Fluidisierung etwas näher erläutert. Dann wird auf die im Rahmen dieser Arbeit hierzu durchgeführten Experimente für ein feuchtes Granulat eingegangen.

2.2.1 Fluidisierung

Wird ein Granulat vibriert, so vergrößern sich zunächst durch ein Wechselspiel der durch die Behälterwände ausgeübten Kräfte sowie der Trägheits- und Reibungskräfte der Partikel die mittleren Partikelabstände, d.h. die Packungsdichte verringert sich. Damit der als *Fluidisierung* bezeichnete Effekt einsetzen kann, muss zunächst infolge der Vibrationen die Packungsdichte auf einen Wert abnehmen, der leicht unterhalb des Wertes beim ruhenden Material liegt (siehe 1.3.2.2.1) [63]. Dies ermöglicht dann eine relativ freie Bewegung der Partikel und somit ein „flüssigkeitsähnliches“ Verhalten des angeregten Granulats. Im Falle eines aus kristallisierten Kügelchen bestehenden Granulats beträgt diese Volumenänderung 27%, wie unmittelbar aus geometrischen Überlegungen folgt [63], bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente etwa 10%. Die Fluidisierung tritt im Allgemeinen ab einem bestimmten Anregungs-Parametersatz schlagartig ein [63], so dass der Übergang vom nicht-fluidisierten zum fluidisierten Zustand einem Phasenübergang ähnelt.

Die Festigkeit eines fluidisierten Granulats liegt weit unterhalb der des ruhenden. Daher entstehen z.B. Konvektionsströmungen (siehe unten). Ferner kann ein fluidisiertes Granulat ähnlich einer Flüssigkeit durch Rohrsysteme fließen, in welchen das nicht-fluidisierte Granulat aufgrund seiner Scherfestigkeit (siehe 2.1) stecken bleiben würde. Da ein Großteil der industriellen Güter in granularer Form vorliegt und diese während eines Produktionszyklus auf effiziente Weise transportiert werden müssen, ist ein besseres Verständnis der Fluidisierung von großer wirtschaftlicher Bedeutung [63].

⁸Fluidisierung kann auch durch andere Anregungen erreicht werden, wie z.B. dem Hindurchblasen von Gas von der Unterseite des Behälters her. Solch eine Messung für den Fall eines feuchten Granulats wird in [74] beschrieben.

Da angeregte Granulate aufgrund von Selbstorganisations-Effekten häufig zur Bildung komplexer Strukturen neigen, etwa bei den Konvektionsmustern oder der Dichte-Verteilung, ist es zur Untersuchung der Fluidisierung notwendig, das System so einfach wie möglich zu halten. Deshalb beschränkt sich diese Arbeit ebenso wie der Großteil der in der Literatur genannten Arbeiten [63] auf sinusförmige Anregungen

$$A_g(t) = A_{g0} \sin(2\pi\nu t) \equiv A_{g0} \sin(\omega t)$$

mit der Amplitude A_{g0} , der Frequenz ν bzw. der Kreisfrequenz ω .

2.2.1.1 Vertikales Schütteln

Die am ausführlichsten untersuchte und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete sinusförmige Anregung erfolgte durch *vertikale Vibrationen*. Dabei haben Experimente für verschiedene Amplituden und Frequenzen für ein aus Glaskügelchen bestehendes System gezeigt [17], dass die Fluidisierung im Wesentlichen dann erreicht ist, wenn die Beschleunigung

$$\Gamma_f := \frac{A_{g0}\omega^2}{g} \quad (2.2)$$

einen bestimmten Wert Γ , die sogenannte Fluidisierungsbeschleunigung, überschreitet. $g = 9,81\text{m/s}^2$ ist dabei die Erdbeschleunigung. Für den Fall eines aus Kügelchen bestehenden Granulats haben sowohl Experimente [17], als auch Simulationen [77] einen Wert von $\Gamma_f = 1,2$ ergeben. Ein Wert etwas über eins ist auch anschaulich plausibel, da sich bei vertikalen Vibrationen die Partikel nur dann umordnen können, wenn sie in der „Äbwärtsphase“ frei fallen, wobei sie dann noch mit den Nachbarpartikeln kollidieren.

Ferner treten bei der Fluidisierung durch vertikales Schütteln Konvektionen auf, deren Richtung von der Wand des Behältes, in welchem sich das Granulat befindet, abhängt. Ist dabei die Reibung zwischen Partikeln und Behälterwand größer als die zwischen den Partikeln, so sinken die Partikel an den Behälterwänden hinab und steigen in der Mitte des Behältes hoch. Ist die Reibung zwischen Partikeln und Behälterwand kleiner als die zwischen den Partikeln, so verläuft die Konvektion umgekehrt. Bei sehr dünnen Schichten von Granulaten treten hingegen komplizierte Konvektionsmuster auf [63].

2.2.1.2 Horizontales Schütteln

Außer der Fluidisierung durch vertikales, wird in der Literatur oft auch die Fluidisierung durch horizontales Schütteln genannt [63]. Hierbei müssen die

Partikel der obersten Schichten nur über diejenigen der jeweils darunter liegenden gelangen, so dass man im Allgemeinen Fluidisierungsbeschleunigungen kleiner als eins erwartet. In der Tat lagen hier im Falle von Glaskügelchen die kleinsten Werte bei $\Gamma = 0,23$ [63].

Im Gegensatz zur vertikalen Fluidisierung ist hier der Wert von Γ nicht sehr gut definiert und hängt stark davon ab, wie tief die betrachteten Partikel im Granulat liegen. Dies kommt daher, dass die weit unten liegenden Partikel durch den durch die über ihnen liegenden Partikel ausgeübten Druck viel stärker mit ihren Nachbarn reiben.

Zudem trat bei den im Rahmen dieser Dissertation betrachteten *feuchten* Granulaten bei zirkulären horizontalen Vibrationen folgender Effekt auf: Der obere Teil des Granulats löste sich vom unteren und rotierte, aufgrund der durch die Kapillarkräfte hervorgerufenen Kohäsion, wie ein starrer Block, während der untere Teil sich nicht bewegte. Die Tiefe wuchs dabei mit der Frequenz. Dieses Verhalten kann man in Analogie zu der Lawinenentstehung unmittelbar anhand von Gleichung 2.1.1.1 verstehen. Die Vibrationen üben eine gewisse Kraft auf das Granulat aus, die der Reibung plus der Kohäsion entgegenwirkt. Die Reibung nimmt mit der Tiefe aufgrund des hydrostatischen Drucks zu, was den Verlauf der Grenzschicht erklärt.

2.2.2 Experimentelle Untersuchung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist das Einsetzen der Fluidisierung für feuchte granulare Medien untersucht worden. Hierbei wurden vertikale Vibrationen verwendet, da sich horizontales Schütteln aufgrund der in 2.2.1.1 beschriebenen Effekte als ungeeignet herausgestellt hat.

Bei den Messungen wurde ein kleiner zylindrischer Glasbehälter (Durchmesser: 2,5 cm; Höhe: 4 cm), der zu etwa drei Vierteln mit dem Granulat gefüllt war, auf einen induktiven Vertikal-Schüttler montiert. Die Proben wurden vertikal mit Amplituden zwischen 1 μm und 1 mm und Frequenzen zwischen 20 Hz und 333 Hz geschüttelt. Die Proben bestanden jeweils aus Glaskügelchen mit Radien zwischen 138 μm und 500 μm . Um eine Kristallisation (siehe Seite 30, Fußnote 17) zu vermeiden, waren die Kugeln leicht polydispers, wobei ihre Radius-Variation 10% bis 20% betrug. Nach dem Hinzufügen bestimmter Flüssigkeitsmengen wurde die Probe per Hand einige Minuten geschüttelt, um eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung zu erreichen [27].

Für die hier präsentierten Resultate wurde hauptsächlich Wasser als Benetzungsflüssigkeit verwendet, sowie bei einer Kontrollmessung ferner Nonan, um eventuelle Effekte von im Wasser gelösten Ionen auszuschließen [56].

Die Fluidisierungsschwelle wurde wie folgt bestimmt: Die Schüttelfrequenz ν wurde auf einen bestimmten Wert eingestellt. Anschließend wurde die Amplitude A_{g0} so lange erhöht, bis eine schwache Bewegung der Partikel durch die Glaswand des Behältes sichtbar war. Diese Amplitude wurde dann als Fluidisierungsamplitude notiert⁹. Es hat sich herausgestellt, dass diese Methode hinreichend genau war, da an der Fluidisierungsschwelle sehr kleine Änderungen in A_{g0} (unterhalb $\pm 5\%$) eine große Änderung in der Partikelbewegung bewirken. Die Fluidisierungsbeschleunigung wurde dann nach Gleichung 2.2 berechnet [27].

Die variierten Parameter waren dabei die Amplitude A_{g0} , die Frequenz ν , der Flüssigkeitsanteil W und der Kugelradius R . Neben Kugeln wurden zur Untersuchung der Formabhängigkeit unter anderem auch Kochsalz-Würfel verwendet (siehe 2.2.2.4).

2.2.2.1 Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung vom Flüssigkeitsanteil

Die Fluidisierungsamplitude Γ hängt für kugelförmige Partikel wie folgt vom Flüssigkeitsanteil W ab (siehe Abbildung 2.7). Γ steigt nach Hinzugabe sehr kleiner Flüssigkeitsmengen zunächst rapide aber dennoch gleichmäßig an. Nach diesem starken Anstieg sättigt sich Γ bei einem bestimmten Plateauwert (siehe Abbildung 2.7). Dieser Wert hängt vom Kugelradius R und von der Frequenz ν ab, wie später erläutert wird (2.2.2.2 bzw. 2.2.2.3). Dabei betrug der Flüssigkeitsanteil, bei dem die Sättigung erfolgte, ungefähr $W = 0,1\%$. Bei höheren W bis $W = 10\%$ bleibt Γ in etwa konstant [27].

Dieses Verhalten kann, wie es auch beim Scheren der Fall war (siehe 2.1.2.4), direkt mit den sich bildenden Kapillarbrücken (siehe 1.3.2) assoziiert werden. Dazu wird zunächst davon ausgegangen, dass die durch die vertikalen Vibrationen auf das feuchte Granulat ausgeübte Kraft groß genug sein muss, um die Brücken zumindest in einer Ebene im feuchten Granulat zu brechen, bzw. etwas zu dehnen¹⁰. Die Kraft ist hierbei direkt durch das Newtonsche Gesetz gegeben [27]:

$$F_0 = (\Gamma - \Gamma_0)mg \quad (2.3)$$

⁹Die Messung der Amplitude erfolgte mittels induktivem Wegaufnehmer und Oszilloskop.

¹⁰Müssten Brücken für die Fluidisierung *reißen*, dann sollte mit Energie- statt Krafttermen argumentiert werden. Allerdings haben im Rahmen dieser Dissertation durchgeführte stroboskopische Filmaufnahmen an der Fluidisierungsschwelle gezeigt, dass sich die Partikel relativ zueinander selbst im Falle einer deutlichen Konvektion kaum bewegen. Dadurch kann angenommen werden, dass für die Fluidisierung die Brücken lediglich um einen bestimmten, durch die Geometrie gegebenen, Bruchteil des Kugelradius gedehnt werden müssen.

m ist dabei die Gesamtmasse des Granulats, das sich oberhalb der Ebene befindet, g die Erdbeschleunigung und $\Gamma_0 := \Gamma(W = 0) \approx 1,2$ die Fluidisierungsamplitude für den trockenen Fall.

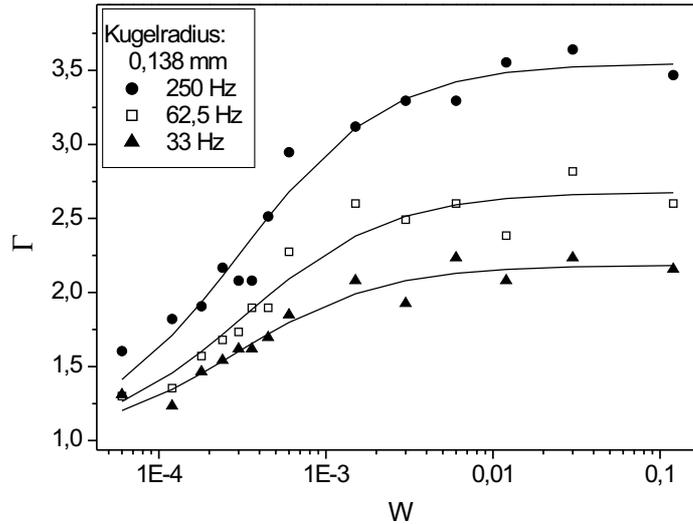


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ vom Wasseranteil W [27]

Die Masse einer (zylindrischen) granularen Probe ist dabei durch

$$m = \rho_g \rho_p H G \quad (2.4)$$

gegeben. Hierbei ist ρ_g die Dichte des Partikel-Materials, ρ_p die granulare Packungsdichte (siehe 1.3.2.2.1), H die Höhe der Probe und G deren Grundfläche. Der Ausdruck für die Kraft in der betrachteten horizontalen Ebene, die durch Kapillarkräfte ausgeübt wird, lautet

$$F_{pl} = \frac{G}{R^2} \rho_{2D} F_{kap}(w)$$

mit ρ_{2D} als zweidimensionaler „Brückendichte“. $F_{kap}(w)$ ist durch Gl. 1.9 gegeben. Nach Gleichsetzen von Gl. 2.3 und Gl. 2.4 erhält man

$$\Gamma(W) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{\tilde{c}f(w)}{HR} \right) \quad (2.5)$$

mit $\tilde{c} = \frac{2\pi\gamma\rho_2 D}{\Gamma_0 \rho_g \rho_p g}$. Eine Vorhersage dieser Theorie ist, dass die Fluidisierungsbeschleunigung im Falle eines feuchten Granulates auch von der Füllhöhe abhängt. Für große Füllhöhen ist die Fluidisierung einfacher, da in diesem Falle das Material mehr Masse besitzt und somit die Brücken in einer bestimmten Ebene leichter zerreißen bzw. dehnen kann als bei kleineren Füllhöhen. Wie Abbildung 2.8 zeigt, konnte diese Vorhersage zumindest qualitativ bestätigt werden. Die Werte aus Abbildung 2.8 konnten gut mit

$$\Gamma(W) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{\tilde{c}f(w)}{R} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{H_c} \right) \right) \quad (2.6)$$

gefittet werden, mit $H_c \approx 4$ mm. Der Grund für die Abweichung von Gl. 2.5 ist, dass die Anfangs-Fluidisierung in Proben mit großem H in horizontalen Schichten mit einer Dicke $H_c < H$ erfolgt. Dies konnte auch optisch beobachtet werden [27].

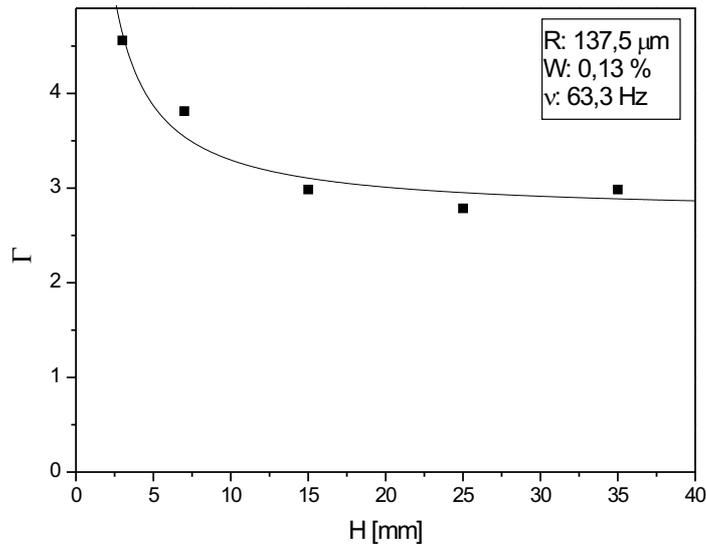


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ von der Füllhöhe [27]

Vergleicht man nun Gleichung 2.6 mit der gemessenen W -Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung, so stellt man bis auf den Faktor $\frac{\tilde{c}}{HR}$ eine gute Übereinstimmung fest, wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist.

Die Funktion $f(w)$ verknüpft die Brückenbildung direkt mit der Oberflächenrauigkeit der Glaskugeln (siehe 1.3.2.1). Aus den Fit-Kurven in Abbildung 2.7 bekommt man damit eine Rauigkeit von $\delta \sim 500$ nm, was in der Tat der mittels AFM gemessenen Oberflächentopographie entspricht (siehe Abbildung 1.17). Zudem stimmt der bestimmte Wert des Flüssigkeitsanteils an dem sich $\Gamma(W)$ sättigt, sowohl mit dem Wert, an dem die Brückenbildung einsetzt (siehe Abbildung 1.18) als auch mit dem Wert an dem sich die Schersteifigkeit sättigt (siehe Abbildung 2.4 (oben)) gut überein.

2.2.2.2 Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung von der Partikelgröße

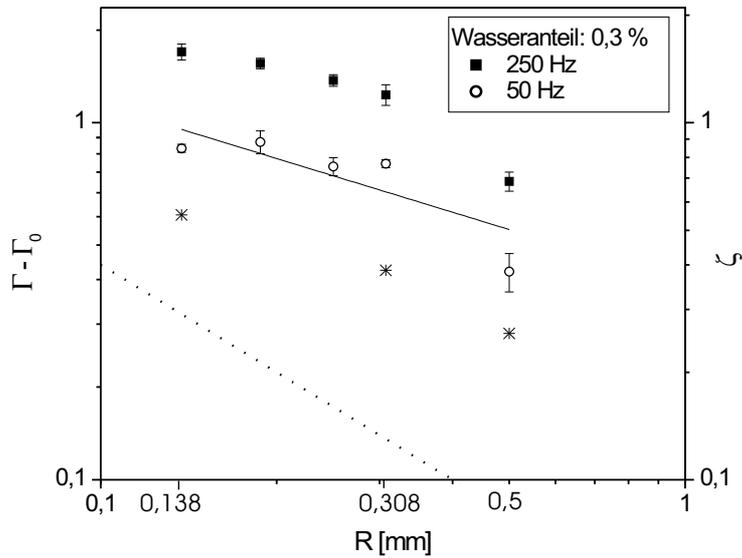


Abbildung 2.9: Abhängigkeit von $\Gamma - \Gamma_0$ vom Kugelradius R für verschiedene Frequenzen

Die Sternchen stellen die Radius-Abhängigkeit der Steigung ζ dar.

(im Text beschrieben; siehe Abbildung 2.10)

Die durchgezogene Linie ist proportional zu $R^{-\iota}$ mit $\iota = 0,5$, die gepunktete Linie ist proportional zu R^{-1} [27].

Wie bereits in 2.2.2.1 erwähnt, hat sich die Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ vom Kugelradius R als nichttrivial herausgestellt. $\Gamma(W, R)$ –

Γ_0 ist dabei proportional zu $\frac{1}{R^\iota}$ mit $\iota \approx 0,5$, wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist ($H \approx 3$ cm). Somit liefert anstelle von Gleichung 2.6 erst die modifizierte Gleichung

$$\Gamma(W, R) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{\tilde{c}f(w)}{R^\iota R_0^{1-\iota}} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{H_c} \right) \right) \quad (2.7)$$

mit $\iota = 0,5$ eine brauchbare Beschreibung der Messdaten. Da die Abweichung der Messdaten von Gleichung 2.6 umso größer ist, je kleiner die Kugelradien sind, wurde $R_0 = 0,5$ mm gesetzt. Bei diesem Wert liefern Gleichung 2.6 und Gleichung 2.7 den gleichen Wert für Γ ¹¹. Damit erhält man ein ρ_{2D} , das zwischen 3 und 4 liegt, was ein vernünftiger Wert ist [27].

Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten ist, dass aus mehreren Partikeln bestehende (statistische und temporäre) Cluster¹² eine wichtige Rolle im Fluidisierungsprozess eines feuchten Granulats spielen. Da die Geschwindigkeiten der einzelnen Partikel in einem fluidisierten Granulat eine bestimmte Verteilung aufweisen ist es wahrscheinlich, dass sie an manchen Stellen so klein sind, dass die Partikel aneinander „kleben“ bleiben und somit kleine Cluster formen, die schwerer als die einzelnen Partikel sind. Dieser Effekt sollte für kleine Radien besonders groß sein, da das Verhältnis von Kugelmasse zu Kapillarkraft (siehe 1.3.2.1) proportional zu R^2 ist. Ferner kann das Innere von Clustern aufgrund der Kapillarität als Senke für die Flüssigkeit dienen (siehe 1.2.2.2), was zu einem reduzierten W außerhalb des Partikel-Clusters führt [27].

2.2.2.3 Abhängigkeit der Fluidisierungs-Beschleunigung von der Frequenz

Es hat sich herausgestellt, dass die Fluidisierungsamplitude Γ auch von der Schüttelfrequenz ν abhängt. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da die Messungen bei hohen Frequenzen und kleinen Amplituden stattfanden (siehe Seite 59). Generell wurde beobachtet, dass Γ eine konkave und monoton steigende Funktion von ν ist. Die Frequenz-Abhängigkeit war dabei bei kleinen Radien und hohen Flüssigkeitsanteilen besonders groß. Abbildung 2.10 zeigt einige

¹¹Für $R < R_0$ ist die gemessene Fluidisierungsbeschleunigung kleiner als die von Gleichung 2.6 vorhergesagte, da $\iota = 0,5 < 1$. Unter der Annahme, dass Partikel mit $R \geq R_0$ keine Cluster bilden, würde man für diesen Fall $\iota = 1$ erwarten.

¹² Diese Partikel-Cluster sind nicht mit den in 1.3.3 beschriebenen Flüssigkeitsclustern zu verwechseln. Hier muss der Raum zwischen den Partikeln nicht mit Flüssigkeit ausgefüllt sein, die Clusterung bezieht sich lediglich auf das dynamische Verhalten der Partikel. Zudem entstehen und zerbrechen permanent neue Partikel-Cluster, so dass das Bild nicht überinterpretiert, sondern lediglich als statistische Beschreibung betrachtet werden sollte, wie entsprechende Film-Aufnahmen gezeigt haben (siehe Seite 60, Fußnote 10).

Beispiel-Kurven.

Die Frequenzabhängigkeit kann für die vorliegenden Frequenzen mit

$$\Gamma(\nu) = \Gamma_0(1 + \zeta \ln(1 + \nu/\nu_0))$$

und

$$\zeta := \frac{C_1 \tilde{c}f(w)}{R^\iota R_0^{1-\iota}} \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{H_c} \right)$$

beschrieben werden, wie man anhand der durchgezogenen Linien in Abbildung 2.10 sieht. ι (bzw. C_1) und ν_0 sind hierbei Fit-Parameter, wobei ν_0 in der Größenordnung von 1 Hz liegt. Die Frequenzabhängigkeit ist bei den kleinen Kugeln ausgeprägter, d.h. $\zeta(R)$ fällt monoton mit steigendem ν und kann mit einer Funktion proportional zu $R^{-\iota}$ ($\iota = 0,5$) angefitet werden (siehe Abbildung 2.9) [27].

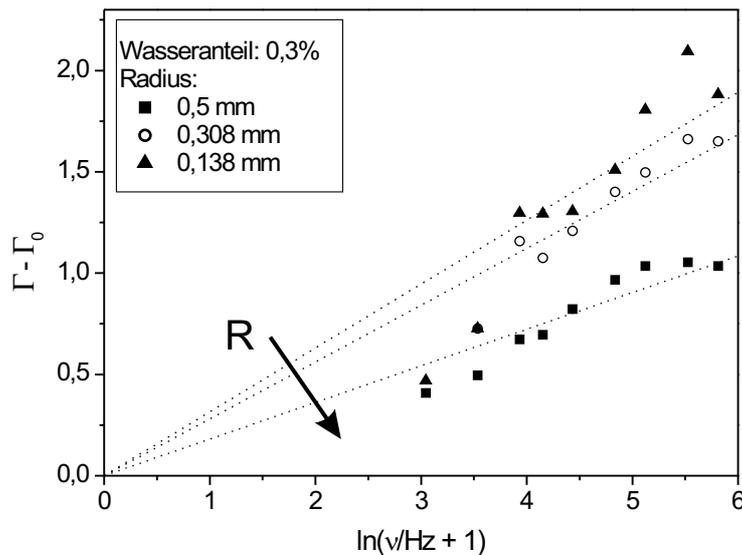


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ von der Frequenz ν [27]

Im Folgenden wird eine Erklärung für das beobachtete Verhalten gegeben. Die Größenordnung der den Frequenzen ν entsprechenden Amplituden A_{g0} betrug nur etwa 1 μm und lag somit weit unter den Kugelradien R . Weiterhin waren die Amplituden umso kleiner, je höher die Frequenzen waren.

Das bedeutet, dass eine Translationsbewegung der Glaskugeln für höhere Frequenzen immer schwieriger wird und nur über Mehrteilchenstöße erfolgen kann. Daher werden die Rotations-Freiheitsgrade der Kugeln für hohe Frequenzen immer wichtiger. Dies führt wiederum zu einer konkaven Form von $\Gamma(\nu)$, da eine Rotation im Gegensatz zu einer Translation durch kleine Amplituden A_{g0} nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Wie bereits erwähnt treten im fluidisierten feuchten Granulat möglicherweise Partikel-Cluster auf. Da diese Cluster unregelmäßig sind, ist deren Rotation schwierig. Daher ist für die kleinen Kugeln, bei denen die Tendenz zur Cluster-Bildung größer ist, eine deutlichere Frequenzabhängigkeit, d.h. ein größeres ζ , zu erwarten. Dies stimmt qualitativ mit den Messungen überein [27].

Ein weiterer wesentlicher Parameter, der die Rotation bremsen kann, ist die Rauigkeit der Kugeloberfläche. Anhand dieses Bildes müsste $\Gamma(\nu)$ für nicht-kugelförmige Partikel eine andere, stärker ansteigende Form aufweisen, da Rotationen in diesem Falle schwieriger sind. In der Tat wurde ein solches Verhalten für Würfel beobachtet [27].

2.2.2.4 Betrachtung für verschiedene Partikelformen



Abbildung 2.11: „Kapillarbrücken“ bei NaCl-Würfeln ($W = 1\%$; vgl. Abbildung 1.15)

In Granulaten, die aus Partikeln bestehen, die keine Kügelchen sind, spielt nicht nur die Lage, sondern auch die Orientierung der Partikel eine wichtige Rolle. So ist es möglich, dass sich die Partikel in einem solchen Granulat „verhaken“, was zu weitaus stärkeren Lawineneffekten führt, als es bei kugelförmigen Partikeln der Fall ist. Ferner neigen insbesondere Stäbe dazu, sich parallel auszurichten, was zu einer Vielzahl neuer Effekte führt [80]. Daher beschränkt man sich für gewöhnlich auf den kugelförmigen Fall [63].

Fügt man dem Granulat zusätzlich noch Flüssigkeit hinzu, wird das ganze noch viel komplexer, da sich sehr verschiedenartige „Kapillarbrücken“ bilden (siehe Abbildung 2.11), die zudem Drehmomente auf die Partikel ausüben.

Da der Fall kugelförmiger Partikel jedoch ein sehr spezieller ist, ist es dennoch wünschenswert, den Einfluss der Partikelform im Falle eines feuchten Granulates zu überprüfen. Hierfür bieten sich die Fluidisierungsexperimente an, da sie zum einen einfach durchzuführen sind und zum anderen hierfür eine theoretische Vorhersage für den Fall nicht-kugelförmiger Partikel existiert (2.2.2.3).

2.2.2.4.1 Würfelförmige Teilchen Für die durchgeführten Experimente wurden zunächst NaCl-Würfel mit einer Seitenlänge zwischen 200 und 400 μm verwendet. Abbildung 2.11 zeigt mit Wasser benetztes Kochsalz. Im Gegensatz zum Fall kugelförmiger Teilchen (siehe Abbildung 1.15) ist dabei deutlich zu sehen, dass sich die einzelnen Brücken stark voneinander unterscheiden, je nachdem, ob sie sich an Spitzen, Kanten oder Flächen befinden.

Da sich NaCl in Wasser löst, wurde für die Fluidisierungsexperimente n-Nonan als Benetzungsflüssigkeit verwendet. Analog zu 2.2.2.1 wurde dabei zunächst $\Gamma(W)$ untersucht. Abbildung 2.12 (oben) zeigt dies exemplarisch für drei verschiedene Frequenzen für NaCl-Würfel und gleich große Glas-Kugeln (Durchmesser: 275 μm ; Die Benetzungsflüssigkeit ist auch hier Nonan.). Dabei ist deutlich zu sehen, dass

$$\Gamma(W; \text{Würfel}) > \Gamma(W; \text{Kugeln}) \quad \forall W$$

was zum einen daran liegt, dass sich die Partikel schon im trockenen Fall verhaken und die Fluidisierung dadurch erschwert wird. Andererseits scheint auch die Flüssigkeit einen viel größeren Effekt zu haben. Vor allem sättigt sich $\Gamma(W; \text{Würfel})$ nicht, sondern wird immer größer. Dies ist nicht allzu erstaunlich, da Gleichung 1.9 explizit für Kugeln hergeleitet wurde [31].

Betrachtet man die Frequenzabhängigkeit von Γ (siehe Abbildung 2.12 (unten)), so stellt man einen größeren Anstieg fest als im Falle der Glaskugeln (siehe Abbildung 2.10). Zudem ist $\Gamma(\nu)$ nicht konkav. Dies kann ebenfalls durch die Anisotropie der Würfel erklärt werden. Bei diesen sind die Rotationsfreiheitsgrade nämlich gekoppelt (siehe 2.2.2.3). Bei kleinen ν ist die Amplitude A_{g0} relativ groß, so dass sowohl Translationen als auch Rotationen von Partikeln relativ einfach sind. Bei größeren Frequenzen und somit kleineren Amplituden wird jedoch im Falle von Würfeln, im Gegensatz zum Fall von Kugeln, nicht nur die Translation, sondern auch die Rotation erheblich erschwert [27].

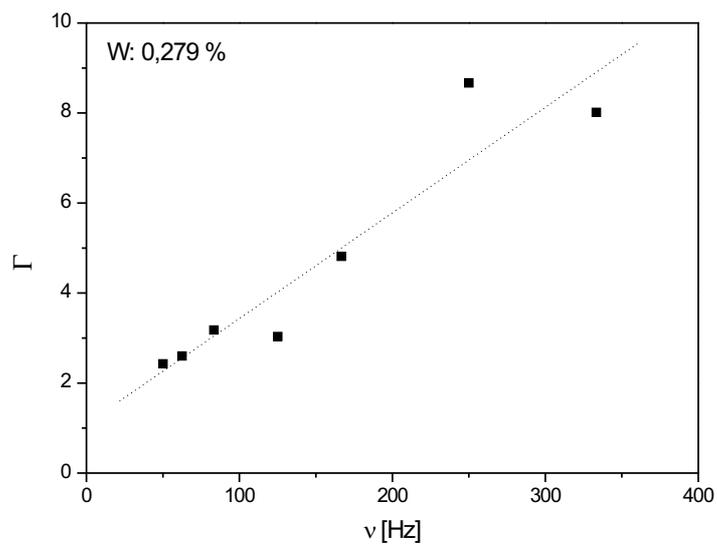
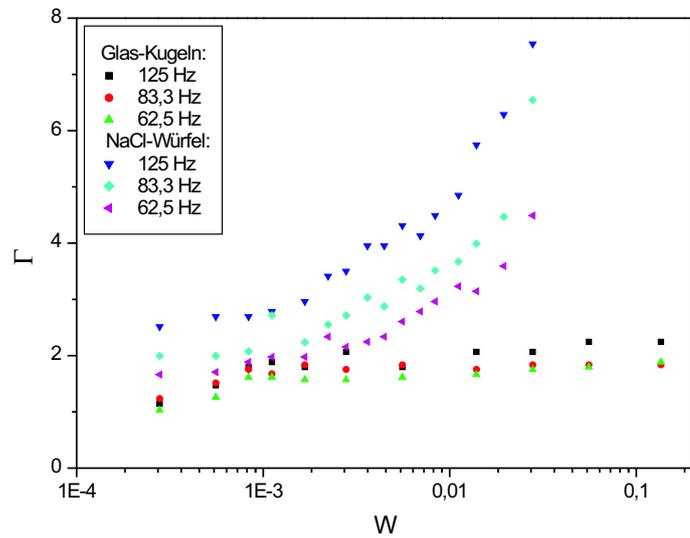


Abbildung 2.12: Fluidisierungsbeschleunigung von NaCl-Würfeln
 Oben: Abhängigkeit vom Nonan-Anteil W
 Unten: Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω

Daher können die Teilchen nicht durch Rotation fluidisiert werden, wodurch Γ viel stärker ansteigt als im Falle der Kugeln.

2.2.2.4.2 Weitere Partikelformen Zusätzlich zu den Untersuchungen mit NaCl wurden auch Fluidisierungs-Experimente mit weiteren Granulaten durchgeführt. Bei diesen Granulaten handelte es sich um Sand aus der Friedrichsau/Ulm sowie um Granulate, die aus Kunststoff-Rollen bzw. Foraminiferen bestanden. Abbildung 2.13 zeigt die verschiedenen Partikel. Der Flusssand und die Foraminiferen wurden gesiebt, so dass die Partikel etwa eine Größe von 500 μm hatten. Der Durchmesser der Rollen lag bei etwa 2 mm.

Prinzipiell ließ sich bei alle Partikelformen ein Anstieg von $\Gamma(W)$ mit W feststellen. Eine Sättigung wie im Falle der Glaskugeln (siehe 2.2.2.1) wurde nicht beobachtet, was damit erklärt werden kann, dass die Sättigung dort letztlich aus der für die Kugelgeometrie charakteristischen Kapillarkraft (siehe 1.3.2.1) herrührt.

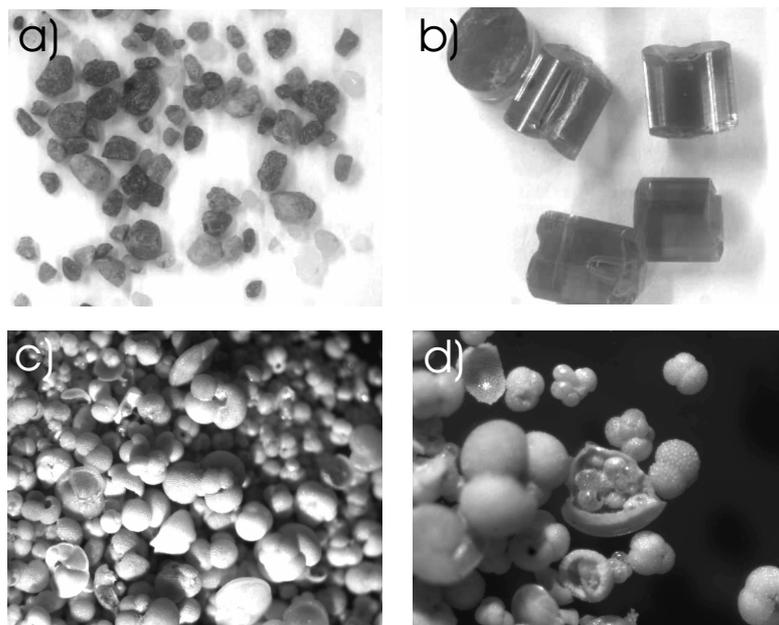


Abbildung 2.13: Verschiedene Partikelformen
a): Sand; b): Rollen; c) und d): Foraminiferen

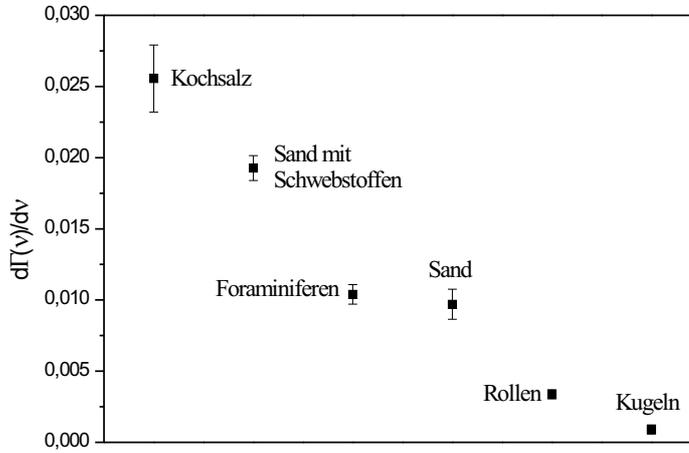


Abbildung 2.14: Anstieg von $\Gamma(\nu)$ für verschiedene Partikelformen bei $W = 0$

Im Falle der Foraminiferen fiel zudem auf, dass der Anstieg von $\Gamma(W)$ erst ab $W \approx 10\%$ einsetzte. Dies würde gemäß dem Halsey-Levine-Modell (siehe 1.3.2.1) einer Rauigkeit von $15 \mu\text{m}$ entsprechen. In der Tat ist die Rauigkeit der Foraminiferen sehr groß wie man an Abbildung 2.13 c) erkennen kann. Außerdem sind sie innen größtenteils hohl (siehe Abbildung 2.13 d)), was ihre Fähigkeit Flüssigkeit aufzunehmen erheblich vergrößert.

Der Flusssand (siehe Abbildung 2.13 a)) wurde sowohl ungereinigt, d.h. mit Schwebstoffen, als auch gereinigt verwendet. Dabei hat sich gezeigt, dass der Einfluss der adhäsiven Schwebstoffe auf das Fluidisierungs-Verhalten dem einer zugefügten benetzenden Flüssigkeit sehr ähnlich ist. Dementsprechend war beim „schmutzigen“ Sand der Unterschied zwischen feuchtem und trockenem Granulat weniger stark ausgeprägt als beim gereinigten Sand.

Eine weiter untersuchte Partikelform waren die zylinderförmigen Kunststoffrollen, die in Abbildung 2.13 b) zu sehen sind. Hier wurde ein Anstieg von $\Gamma(W)$ mit W festgestellt, der sich zwar nicht sättigte, aber dennoch abflachte. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da die Zylinder um eine, die Kugeln um alle und die übrigen verwendeten Partikel um keine Achse rotationssymmetrisch sind.

Der Einfluss der Partikelform auf die Fluidisierung kann am besten für den trockenen Fall und verschiedene Frequenzen, d.h. für $\Gamma(\nu)$, untersucht werden. Dabei fällt auf, dass die Graphen von $\Gamma(\nu)$ unterschiedlich stark

ansteigen¹³, wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist. Generell fällt in Abbildung 2.14 auf, dass der Anstieg $\frac{d\Gamma(\nu)}{d\nu}$ umso größer ist, je „eckiger“ die Partikel sind, d.h. je leichter sie sich ineinander verhaken und in ihrer Rotation hemmen können. So lassen sich die NaCl-Würfel mit steigender Frequenz am schwersten fluidisieren, während sich das Fluidisierungsverhalten der Rollen, die um eine Achse frei rotieren können, kaum von dem der um alle Achsen rotationssymmetrischen Kugeln unterscheidet [27]. Der Fluss- und der Foraminiferensand nehmen wie erwartet eine Zwischenstellung ein. Es sollte noch erwähnt werden, dass sich feuchte Granulate, bzw. der „schmutzige“ Flusssand (siehe Abbildung 2.14) wie Partikel mit einer größeren effektiven „Eckigkeit“ verhalten. Dies liegt daran, dass sich die Partikel aufgrund der Kapillarkräfte zumindest temporär zu größeren unregelmäßigen Gebilden zusammenschließen können. Diese weisen dann eine größere „Eckigkeit“ auf als die Einzelteilchen, was die Zunahme von $\frac{d\Gamma(\nu)}{d\nu}$ mit W (bzw. nach einer Zugabe von Schwebstoffen) erklärt.

2.2.3 Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist (für den Fall kugelförmiger Partikel) die W -Abhängigkeit der Fluidisierungsbeschleunigung Γ vom Flüssigkeitsanteil W , vom Kugelradius R und von der Frequenz ν für den Fall des vertikalen Schüttelns untersucht worden.

Dabei hat sich gezeigt, dass die W -Abhängigkeit im Wesentlichen durch die modifizierte Halsey-Levine-Gleichung 1.9 multipliziert mit einem Vorfaktor und plus dem Wert Γ_0 für den trockenen Fall [63] gegeben ist. Den Grund hierfür liefert ein einfaches Modell, das davon ausgeht, dass für die Fluidisierung die Trägheitskraft des Granulates stark genug sein muss, um die Kapillarbrücken in mindestens einer Ebene stark genug zu dehnen bzw. zu zerreißen (siehe 2.2.2.1).

Dieses Modell liefert zudem eine Aussage über die Abhängigkeit von Γ von der Füllhöhe des Granulats (siehe 2.2.2.1). Diese Beziehung konnte in der Tat qualitativ bestätigt werden. Die Sättigung von $\Gamma(W)$ ist gemäß der Gleichung 1.9 durch die Oberflächenrauigkeit gegeben. Dies konnte anhand des AFM-Bildes 1.17 bestätigt werden.

Außerdem konnte der Flüssigkeitsgehalt, an dem sich Γ sättigt, direkt mit dem Flüssigkeits-Wert der vollständigen Bildung von Kapillarbrücken (siehe 1.3.2.2.2) sowie dem Wert, an dem sich die Schersteifigkeit (siehe 2.4) sättigt,

¹³Die Steigung $\frac{d\Gamma(\nu)}{d\nu}$ nimmt mit steigendem W zu, da sich die Teilchen aufgrund der Kapillarkräfte besser ineinander verhaken und sich dann effektiv wie größere unregelmäßige Teilchen verhalten.

identifiziert werden. Somit ist unmittelbar klar, dass die durch die Kapillarbrücken ausgeübte Kraft nicht nur für den Großteil der Schersteifigkeit eines feuchten Granulats, sondern auch für dessen Fluidisierungsverhalten von entscheidender Bedeutung ist. Würde man annehmen, dass für die Fluidisierung ein bestimmter Anteil der Brücken reißen müßte, so sollte man die Energie der Brücken betrachten. Diese sättigt sich aber im Gegensatz zur Kapillarkraft nicht (siehe 1.3.2.1). Daher muss man davon ausgehen, dass zumindest für große W die Brücken nicht reißen, sondern nur um einen bestimmten Betrag gedehnt werden müssen, so dass hier zunehmend Kraftterme eine Rolle spielen. Im Gegensatz zur Schersteifigkeit nimmt Γ bei höherem W nicht ab, sondern bleibt konstant. Dies kann damit erklärt werden, dass die für die Abnahme der Schersteifigkeit als Erklärung herangezogene Bildung von Flüssigkeits-Clustern (siehe 1.3.3) nur im annähernd *statischen* Granulat erfolgen kann, während im dynamischen Fall der Fluidisierung die Flüssigkeit viel gleichmäßiger auf die Kapillarbrücken verteilt ist. Zudem kommen bei sehr hohen W noch Viskositäts- und Auftriebs-Effekte hinzu.

Weiterhin wurde die R -Abhängigkeit von Γ für die Plateau-Werte untersucht (siehe 2.2.2.2). Dabei wurde eine Abweichung vom erwarteten Wert festgestellt, die umso größer war, je kleiner die Partikel waren, wobei die Fluidisierungsbeschleunigung kleiner war als angenommen. Eine qualitative Erklärung hierfür bietet die Annahme, dass Partikel-Cluster auftreten, die sich wie größere Partikel verhalten und Flüssigkeit in sich aufnehmen können. In der Tat kann der in Gleichung 2.7 vorkommende Exponent ι als Indiz für eine Clusterbildung gewertet werden, da ein skaleninvariantes Power Law-Verhalten für solche Fälle typisch ist [76].

Γ steigt zudem, insbesondere für $0 < W < 0,35\%$, mit der Frequenz ν an, wobei der Anstieg bei großen ν schwächer wird (siehe 2.2.2.3). Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass bei den hohen Frequenzen, denen geringe Amplituden entsprechen, Translationen zunehmend erschwert, Rotationen hingegen praktisch nicht beeinträchtigt werden. Somit erfolgt mit steigendem ν bei kugelförmigen Partikeln die Fluidisierung zunehmend über den „Rotationskanal“. Diese Annahme konnte durch zusätzliche Versuche mit unterschiedlichen Partikel-Formen erhärtet werden. Hier stieg Γ nämlich, je nach Form der Partikel, viel stärker an als bei den Kugeln und sättigte sich nicht, was durch die Einschränkung von Translationen *und* Rotationen erklärt werden kann.

Die oben beschriebenen Abhängigkeiten von Γ können nun für den Fall der Kugeln wie folgt zusammengefasst werden:

$$\Gamma(W, H, R, \nu) = \Gamma_0(1 + \tilde{G}(W, H, R, \nu))$$

Wie sich gezeigt hat, kann die Funktion $\tilde{G}(W, H, R, \nu)$ in faktorisierte Form

dargestellt werden, d.h.

$$\tilde{G}(W, H, R, \nu) = \tilde{c}f(w)\tilde{G}_R(R)\tilde{G}_H(H)\tilde{G}_\nu(\nu)$$

mit $\tilde{G}_R(R) := \frac{1}{R^\iota R_0^{1-\iota}}$, $\tilde{G}_H(H) := \frac{1}{H} + \frac{1}{H_c}$ und $\tilde{G}_\nu(\nu) := C_1 \ln(1 + \nu/\nu_0)$. Die verschiedenen Abhängigkeiten können also getrennt betrachtet werden [27].

2.3 Segregation in einem feuchten granularen Medium

Wird ein Granulat, dessen Partikeln hinsichtlich ihrer Größe, ihrer Form, ihrer Elastizität oder ihrer Dichte verschiedenartig sind, mechanisch so stark angeregt, dass es zumindest zeitweise fluidisiert ist (siehe 2.2), so tritt häufig eine sogenannte *Segregation* auf. Dabei reichern sich an verschiedenen Orten Teilchen mit jeweils gleichen Eigenschaften an, d.h. es kommt zu einer Entmischung [63]. Im folgenden wird zunächst dieser genannte Effekt erläutert. Danach wird auf die im Rahmen dieser Dissertation hierzu durchgeführten Experimente für ein feuchtes Granulat eingegangen.

2.3.1 Der Paranuss-Effekt

Die Segregation, die sowohl am ausgeprägtesten auftritt, als auch am besten untersucht und verstanden ist, ist die bezüglich der *Partikelgröße* [63]. Liegen dabei zwei verschiedene Partikelarten vor, so spricht man von einer *binären Mischung*. Im Rahmen des vorliegenden Kapitels wurden ausschließlich solche binären Mixturen kugelförmiger Partikel mit unterschiedlichen Radien betrachtet.

2.3.1.1 Segregations-Mechanismen

Die Segregation von Teilchen, die sich lediglich bezüglich ihrer Größe unterscheiden, erfolgt im Allgemeinen derart, dass in einem Schwerfeld die großen Teilchen nach oben und die kleinen nach unten wandern.¹⁴ In diesem Falle spricht man vom *Paranuss-Effekt*¹⁵. Trotz seiner scheinbaren Einfachheit liegen diesem Effekt eine Vielzahl verschiedenen Mechanismen zugrunde [63].

Der am häufigsten genannte Mechanismus ist dabei der Folgende [64]. Während der Anregung des Granulats entstehen immer wieder Lücken, indem sich Teilchen ein Stück weit nach oben bewegen. Bewegt sich nun ein großes Teilchen nach oben, so ist die Wahrscheinlichkeit recht hoch, dass die entstehende Lücke von einem oder mehreren kleinen Teilchen eingenommen wird. Damit ist dem großen Teilchen der Weg nach unten versperrt. Haben sich nun in der Lücke unter dem großen Teilchen mehrere kleine eingefunden,

¹⁴Unterscheiden sich die Partikel zusätzlich noch in ihrer Dichte, kann auch das umgekehrte Verhalten beobachtet werden [73, 3].

¹⁵Die Bezeichnung kommt von einem im Transportwesen wohlbekannten Effekt. Fährt z.B. ein Lastwagen mit einer Ladung Paranüsse längere Zeit über eine holprige Straße, so liegen nach der Fahrt die größten Paranüsse oben [63].

müssten, damit das große Teilchen nach unten gelangen kann, umgekehrt alle kleinen Teilchen *gleichzeitig* zur Seite weichen, was sehr unwahrscheinlich ist. Somit werden große Teilchen nach mehreren Schüttelperioden sukzessive nach oben gedrückt [64, 68].

Ein weiterer Mechanismus, der dann auftritt, wenn sich die Partikelradien sehr stark voneinander unterscheiden ist der Sieb-Effekt [63, 68]. Dabei wirken die großen Partikel mit ihren Lücken wie ein Sieb, durch das die kleinen Partikel nach unten gelangen.

Ist die Anregung stark genug, so dass Konvektionen (siehe 2.2.1.1 und 2.2.1.2) einsetzen, tritt häufig der folgende Effekt auf. Während der Aufwärtsphase einer Konvektion steigt das gesamte Material nach oben. Anschließend können die großen Partikel an der Oberfläche aber nicht mehr mit der Konvektion nach unten gelangen, da sich kleine Partikel nach unten leichter „hindurchdrängen“ können [43]. Somit reichern sich nach und nach die großen Partikel oben an.

2.3.1.1.1 Das granulare Gas Ist schließlich die Anregung so stark, dass sich die Teilchen zwischen den Stößen ähnlich wie bei einem Gas annähernd frei bewegen, so erfolgt die Beschreibung mittels einer effektiven Gleichgewichts-Thermodynamik¹⁶ [11, 79]. Hierzu wird in Analogie zur herkömmlichen Thermodynamik zunächst die granulare Temperatur:

$$T_{gran} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{2} (v_i - \langle v \rangle)^2$$

mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit

$$\langle v \rangle \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i$$

eingeführt. m_i sind hierbei die Teilchenmassen und n die Teilchenanzahl. Ein weiteres Charakteristikum eines solchen granularen „Gases“ ist, dass die Stöße zwischen den Teilchen, wie in Gleichung 2.1 beschrieben, inelastisch sind. Mittels thermodynamischer Überlegungen kann nun gezeigt werden, dass in einer binären Mischung eines solchen „Gases“ die größeren bzw. schwereren Teilchen eine höhere granulare Temperatur als die kleineren haben¹⁷ [11, 79].

¹⁶Tatsächlich liegt ein Nichtgleichgewicht vor, da die Partikel eines Granulat verglichen mit Gasmolekülen sehr massereich sind. Um die Partikel im Granulat thermisch anzuregen bräuchte man daher eine Temperatur von einigen Terakelvin [24].

¹⁷Dies kann anschaulich damit erklärt werden, dass die großen Teilchen ein bestimmtes Volumen einnehmen, innerhalb dessen keine Stöße stattfinden und somit keine kinetische

Damit kann nun nach dem Modell von Trujillo und Herrmann [79] die Segregation wie folgt erklärt werden. Die großen Teilchen, die „heißer“ sind als die kleinen, sind von einer Schicht ebenfalls „heißer“ kleiner Teilchen umgeben, da in ihrer Umgebung weniger Stöße stattfinden. Damit ist das granulare Gas um ein großes Partikel auch weniger dicht, was zu einem „Auftriebs-Effekt“ führt [79, 24]. Dies führt schließlich zu einer Segregation der großen Teilchen nach oben. Der hier beschriebene Effekt wird außerdem umso stärker, je kleiner der Restitutionskoeffizient ε aus Gleichung 2.1 ist, da mit kleinerem ε die Stöße inelastischer sind, was zu einer größeren Temperaturdifferenz zwischen großen und kleinen Teilchen führt [79, 24].

Letztlich kommt es zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen dem hydrostatischen Druck der großen Partikel, die sich oben angesammelt haben, und dem „Auftrieb“, der von einer „Mischzone“ stammt, in der sich große Partikel befinden, die von einer Blase „heißer“ kleiner Partikel umgeben sind [79, 24]. Die Höhe der Mischzone ist dabei ein Maß für die Stärke des Auftriebs, d.h. je schwächer der Auftrieb einzelner „Blasen“, desto höher muss die Mischzone sein und umgekehrt. Unterhalb dieser „Mischzone“ sollten sich nur kleine Partikel befinden.

2.3.2 Segregation in feuchten Granulaten

Der Segregationseffekt für den Fall von feuchten Granulaten ist experimentell bisher kaum untersucht worden. In [66, 67] wurde dabei eine binäre feuchte Mischung, die aus Partikeln zweier verschiedener Größen bestand, durch eine Öffnung geschüttet. Anschließend wurde die Segregation quantitativ gemessen. Generell wurde dabei eine mit dem Flüssigkeitsanteil W besser werdende Mischung festgestellt. Ab einem bestimmten W trat schließlich überhaupt keine Segregation auf [66, 67].

Ein weiteres Experiment (zeitlich nach den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen [24]) untersuchte den Fall in einer Mischtrommel mit Partikeln, die sich unterschiedlich benetzen ließen [47]. Hier zeigte sich, dass sich die Segregation je nach Kontaktwinkel mit steigendem W auch verstärken kann [47].

2.3.3 Experimentelle Untersuchung

Im Gegensatz zu den in 2.3.2 genannten Experimenten erfolgte die Anregung bei den Untersuchungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch-

Energie in Wärme umgewandelt wird. Hingegen halten sich in einem gleichgroßen Volumen mehrere kleine Teilchen auf, die ständig inelastisch miteinander zusammenstoßen. Dies führt dazu, dass die großen Teilchen „heißer“ sind als die kleinen.

geführt wurden, in einer homogeneren Weise [24]. Dadurch war auch T_{gran} einigermaßen wohldefiniert, was eine Interpretation der Resultate auf theoretischer Basis ermöglichte [24].

2.3.3.1 Aufbau

Die Proben bestanden aus jeweils 150 ml Glaskugeln zweier verschiedener Größen. Die großen Kugeln hatten dabei stets den selben Radius $R_1 = 2,5$ mm. Die Radien der kleinen Kugeln R_2 betrug zwischen 50 und 500 μm . Um eine Kristallisation (siehe Seite 30, Fußnote 17) zu vermeiden, waren die kleinen Kugeln zudem polydispers, mit einer Durchmesserschwankung von 10 bis 20%. Die Proben wurden in Gläser mit einem Durchmesser von 8 cm eingefüllt, wie in Abbildung 2.15 zu sehen ist. Als Benetzungsflüssigkeit wurden bestimmte Mengen Wasser verwendet. Zudem wurden Kontrollmessungen mit Ethanol durchgeführt, um eventuell durch Ionen hervorgerufene Effekte auszuschließen [24, 23].



Abbildung 2.15: Segregation bei verschiedenen Flüssigkeitsanteilen W
 $R_1 : 2,5$ mm; $R_2 : 0,5$ mm
links: $W = 0$; rechts: $W = 0,03\%$ [24]

Nach der gründlichen Durchmischung der Probe per Hand, wurde sie auf einen Schüttler montiert und etwa eine halbe Stunde geschüttelt, bis sich das Segregationsmuster nicht mehr veränderte. Die Schüttelbewegung bestand dabei aus kleinen horizontalen Kreisen mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Frequenz von 20 Hz, was einer Geschwindigkeit der Glaswand von 0,38 m/s entspricht. Die Beschleunigung lag also deutlich über der

Fluidisierungsschwelle (siehe 2.2). Danach wurden die Proben photographiert (siehe Abbildung 2.15) und die Bilder ausgewertet [24, 23]. Um die Statistik zu verbessern, wurden stets je vier Bilder ausgewertet.

2.3.3.2 Abhängigkeit der Segregation vom Anteil der Flüssigkeit

Die variierten Parameter während der Messungen waren also der Flüssigkeitsanteil W und der Radius der kleinen Kugeln R_2 , während die auf die Gesamthöhe des Granulats H_t normierte Höhe der Mischzone

$$\bar{H}_m = H_m / H_t$$

gemessen wurde. H_m wurde dabei direkt aus den Bildern bestimmt und war als die Zone definiert, in der sowohl große als auch kleine Kugeln auftraten (siehe Abbildung 2.15).

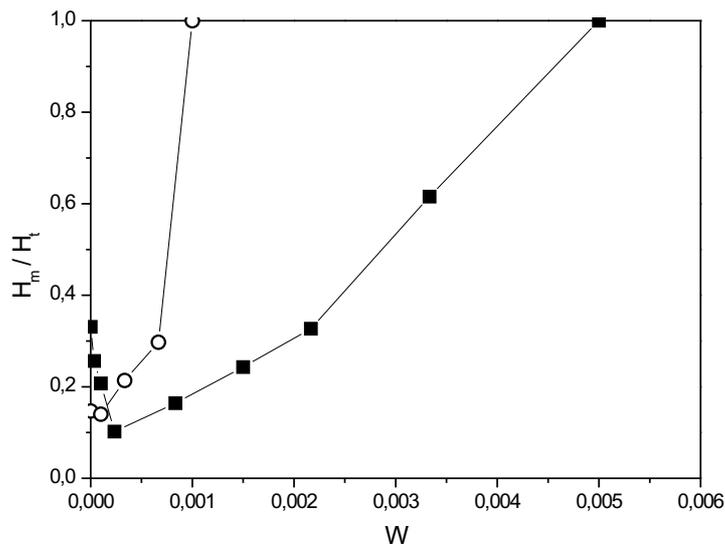


Abbildung 2.16: Abhängigkeit der auf die Gesamthöhe H_t normierten Mischzonenhöhe H_m vom Flüssigkeitsanteil W

Offene Symbole: $R_2 = 140 \mu\text{m}$; Geschlossene Symbole: $R_2 = 240 \mu\text{m}$ [24]

Die Untersuchung horizontaler Schnitte¹⁸ von einzelnen Proben hat eine kleine radiale Abweichung des Mischungsverhältnisses gezeigt, welches die

¹⁸Dazu wurde die binäre Mixtur in einen beidseitig wasserdicht verschließbaren

Bilder nicht wiedergeben. Am qualitativen Verlauf der Messdaten ändert sich dadurch jedoch nichts [24, 23].

Im Gegensatz zu dem, was man anhand früherer Messungen (siehe 2.3.2, [66, 67]) erwarten könnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine nicht-monotone Abhängigkeit von \bar{H}_m vom Flüssigkeitsanteil W entdeckt. Abbildung 2.16 zeigt den Verlauf von $\bar{H}_m(W)$ für zwei verschiedene kleine Kugelradien R_2 . Hierbei sieht man deutlich, dass sich die Segregation mit steigendem Flüssigkeitsanteil zunächst nicht abschwächt, sondern *verstärkt* [24]. Dieser Effekt war zudem umso größer, je größer R_2 war. Bei $R_2 = 0,5$ mm ging \bar{H}_m von 0,7 bei $W = 0$ auf 0,08 bei $W = 0,03\%$ zurück (siehe Abbildung 2.15) [24, 23]. Bei kleineren R_2 trat der Effekt hingegen schwächer auf (siehe Abbildung 2.16), bei $R_2 = 50$ μm war er überhaupt nicht festzustellen.

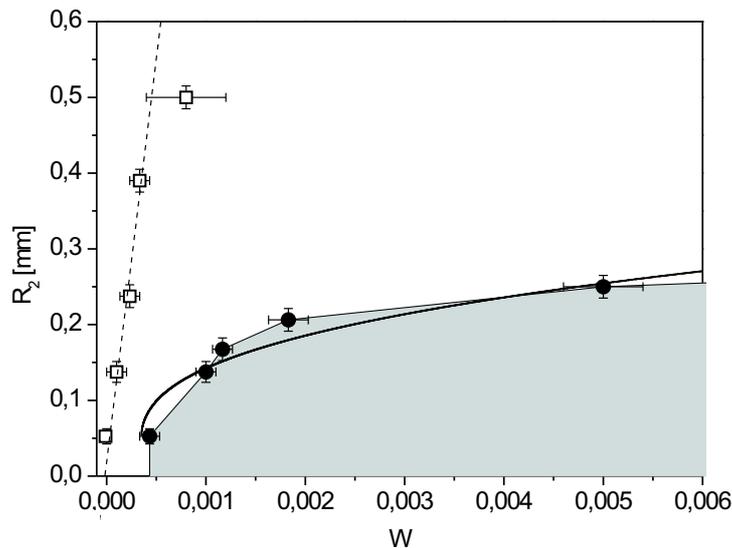


Abbildung 2.17: Segregations-Phasendiagramm

In der grauen Zone findet keine Segregation statt. Links von der gestrichelten Linie verbessert sich die Segregation mit steigendem W , rechts davon verschlechtert sie sich [24].

Plexiglas-Zylinder eingebracht und anschließend geschüttelt. Nach dem Schütteln konnte die feuchte Mixtur mit einem speziell dafür angefertigten Kolben stückweise herausgedrückt und zerteilt werden.

Mit steigendem W wurde die Mischzone nach dem Durchlaufen eines Minimums bei W_{min} in allen gemessenen Fällen außer $R_2 = 0,5$ mm wieder größer. Bei den $R_2 < 0,39$ mm fand schließlich ab einem bestimmten W_{mix} eine vollständige Mischung statt. Hier änderte sich zudem der Charakter der Bewegung. Bei $W < W_{mix}$ war die Bewegung der Partikel innerhalb der Gesamt-Konvektion einigermaßen frei bzw. „gasartig“. Bei $W \geq W_m$ hingegen erinnerte die Bewegung des Granulats eher an das Kneten von Rosinenteig. Die mittleren Abstände zwischen zwei beliebigen Teilchen variierten kaum [24, 23]. Man kann daher von einem Phasenübergang sprechen. Die vollständige Mischung blieb auch bei größeren Wasseranteilen erhalten. Erst im Unterwasser-Fall konnte wieder eine Segregation beobachtet werden.

Ausgehend von mehreren Messungen für verschiedene R_2 , konnte das in Abbildung 2.17 zu sehende Phasendiagramm bestimmt werden [24, 23]. Dabei entsprechen die offenen Symbole den Flüssigkeitsanteilen W_{min} , an denen die Höhe der Mischzone minimal, bzw. die Segregation maximal waren. Die gestrichelte Linie verdeutlicht dabei den Verlauf dieser Kurve. Die geschlossenen Symbole entsprechen den Flüssigkeitsanteilen W_{mix} , an dem die vollständige Mischung stattfindet. Auf die durchgezogene Theorie-Kurve wird in 2.3.3.2.1 eingegangen [24].

Das gewonnene Phasendiagramm lässt sich in folgende Zonen unterteilen. Zunächst wird das Gebiet links von der gestrichelten Kurve als *gasförmiges Regime* definiert. Dieses Regime ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Erhöhung von W zu einer verstärkten Segregation führt und wird in 2.3.3.2.2 näher besprochen. Das Gebiet zwischen der gestrichelten und der durchgezogenen Linie ist das *Zwischen-Regime*, in dem sich die Segregation mit steigendem W wieder verschlechtert. Im Gegensatz zu den eben genannten Regimen, in denen Segregation stattfindet, ist das Granulat im *viskoplastischen Regime* vollständig gemischt. Auf den Übergang zu diesem Regime wird in 2.3.3.2.1 eingegangen.

2.3.3.2.1 Kondensation in einem binären Granulat Der Übergang zum viskoplastischen Regime, das in Abbildung 2.17 grau eingefärbt ist, trat sehr plötzlich auf. In der Nähe dieses Übergangs haben schon sehr geringe Flüssigkeitsmengen ausgereicht, um vom Zwischenregime (siehe 2.3.3.2.2), in dem noch Segregation stattfand, zum viskoplastischen Regime, in dem das Granulat vollständig gemischt war, überzugehen. Im Folgenden wird dieser Übergang als Phasenübergang betrachtet, der auftritt, wenn die granulare Temperatur T_{gran} (siehe 2.3.1.1.1), bzw. die kinetische Energie der Partikel, nicht mehr ausreicht, um Kapillarbrücken zu brechen. In diesem Falle kann man deshalb von durch Kapillarkräfte bewirkter *Kondensation* in einem Gra-

nulat sprechen [24].

Um zu einer quantitativen Aussage über den Verlauf der Phasengrenze zu gelangen, die das Phasendiagramm in Abbildung 2.17 in eine Zone mit (grau) und eine ohne Kondensation (weiß) unterteilt, wird zunächst die Brückenenergie $E_B = \frac{2\pi}{3}R_2\gamma w^{1/3}f(w)$ (siehe Gleichung 1.10) mit der kinetischen Energie $E_K := \frac{m}{2}\langle v^2 \rangle = \frac{2\pi}{3}R_2^3\rho\langle v^2 \rangle$ gleichgesetzt [24]. Löst man diese Gleichung nach R_2 auf, so erhält man mit Gleichung 1.12 sowie $w_0 = R_2\delta^2$ (siehe 1.3.2.1) und $l := \frac{\gamma}{\rho\langle v^2 \rangle}$ den Zusammenhang

$$R^2 - (\alpha W)^{1/3}lR + \frac{\delta^2}{\alpha W} = 0$$

und somit

$$R = \frac{l}{2}(\alpha W)^{1/3} + \sqrt{\frac{l^2}{4}(\alpha W)^{2/3} - \frac{\delta^2}{\alpha W}}$$

Diese Kurve „schneidet“¹⁹ die W -Achse im Punkt

$$W_e = \frac{1}{\alpha}(2\delta/l)^{6/5} \quad (2.8)$$

der von der Rauigkeitsamplitude der Kugeloberfläche δ (siehe 1.3.2.1) abhängt [24]. Damit erhält man für den Radius der kleinen Partikel

$$R_2 = \frac{l}{2}\alpha^{1/3}W^{1/3} \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{W_e}{W}\right)^{5/3}} \right) \quad (2.9)$$

mit $\alpha \approx 0.25$ (siehe 1.3.2.2) (Im Falle von Glas gilt: $\rho = 2500\text{kg/m}^3$) [24]. Diese Funktion ist die durchgezogene Kurve in Abbildung 2.17, die den Phasenübergang zur vollständigen Mischung angibt. Aus dieser Fit-Kurve erhält man $\delta \approx 500$ nm, was sehr gut mit der in Abbildung 1.17 gezeigten typischen AFM-Messung übereinstimmt. Ferner wurde für die mittlere Partikelgeschwindigkeit $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ ein Wert von 0,11 m/s bestimmt, der wie erwartet in derselben Größenordnung der Geschwindigkeit der Glaswand (0,38 m/s; siehe 2.3.3.1) liegt [24].

2.3.3.2 Das gasförmige Regime Wie in diesem Abschnitt ausgeführt wird, kann das Auftreten des gasförmigen Regimes mit dem Modell von Trujillo und Herrmann (siehe 2.3.1.1.1) [79] erklärt werden [24]. Dies wird durch die Beobachtung bestärkt, dass die Abstände zwischen den großen Kugeln in

¹⁹Für Werte $W < W_e$ ist R_2 nicht definiert und kann in diesem Fall gleich null gesetzt werden.

der Mischzone einigermaßen gleich sind (siehe Abbildung 2.15 (links)), was der doppelten Dicke einer „Blase“ mit reduzierter Dichte entsprechen könnte (siehe 2.3.1.1.1) [79, 24].

Erhöht man in diesem Regime den Flüssigkeitsanteil W , so verkleinert man effektiv den Restitutionskoeffizienten ε aus Gleichung 2.1, d.h. die Stöße werden mit steigendem W inelastischer. Dies lässt sich damit begründen, dass die durch die Kapillarbrücken ausgeübte Kraft hysteretisch [9, 82, 83] und damit dissipativ ist. Mit steigendem W nimmt daher ε ab, da die Brückenenergie zunimmt (siehe 1.3.2.1). Damit wird jedoch auch der Temperaturunterschied zwischen den großen und kleinen Kugeln sowie zwischen der „Blase“ heißer kleiner Kugeln und den restlichen Kugeln größer, wie in Abschnitt 2.3.1.1.1 beschrieben [79]. Dies wiederum vergrößert den Auftrieb der heißen Blasen, was zu einer kleineren Mischzone führt (siehe 2.3.1.1.1) [79]. Mit steigendem W sollte also aufgrund verstärkt inelastischer Kollisionen die Segregation stärker werden, wie es für das gasförmige Regime beobachtet wurde [24].

Mit den obigen Annahmen ist es zudem möglich, den Restitutionskoeffizienten für den trockenen Fall ε_0 abzuschätzen. Die Brückenenergie E_B ist gleich dem Energieverlust durch den Stoß, wenn $E_B = (1 - \varepsilon_0^2)E_K$ ist. Mit $l \propto E_K^{-1}$ und Gleichung 2.8 erhält man für den entsprechenden Flüssigkeitsanteil $W_{PNE}(1 - \varepsilon^2)^{6/5}W_e$ [24]. Da W_{PNE} ungefähr den offenen Symbolen von Abbildung 2.17 entspricht, kann man für den Restitutionskoeffizienten folgende Abschätzung treffen: $\varepsilon_0 \approx 0,95 \pm 0,03$ [24]. Dies stimmt sehr gut mit dem Literaturwert für Glaskugeln überein [63].

Erhöht man nun den Flüssigkeitsanteil W weiter, wird die durchschnittliche Brückenenergie größer, so dass nicht mehr alle Brücken reißen. Dadurch bilden sich Partikel-Cluster (siehe Seite 64, Fußnote 12), die sich wie größere Partikel verhalten, d.h. sie werden von den Brückenkräften weniger beeinflusst, und können zudem Flüssigkeit in sich aufnehmen. Dies führt zu einer besseren Mischung mit steigendem W [24]. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestärkt, dass sich das generelle Verhalten des Systems mit steigendem W nicht ändert. Mit steigendem W wachsen lediglich die Partikel-Cluster, d.h. die zusätzliche Flüssigkeit wird in den Clustern gespeichert und trägt nichts zu den dissipativen Prozessen bei [24].

2.3.4 Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Segregationsverhalten eines feuchten, aus Glaskügelchen mit zwei verschiedenen Radien bestehenden Granulates untersucht. Die Anregungsbeschleunigung, die nicht variiert wurde, war dabei für alle Flüssigkeitsanteile W viel größer als die erforderliche Flui-

disierungsbeschleunigung (siehe 2.2.1). Außer dem Flüssigkeitsanteil wurde noch der Radius R_2 der kleinen Partikel variiert, während der Radius der großen Partikel, R_1 , konstant gehalten wurde [24].

Dabei hat sich gezeigt, dass das Segregationsverhalten in nichttrivialer Weise von W abhängt. Für kleine W verstärkt sich die Segregation mit steigendem W . Dies kann damit erklärt werden, dass W effektiv den Restitutionskoeffizienten erniedrigt. Nach einem thermodynamischen Kontinuumsmodell [79] wirkt sich in einem binären „granularen Gas“ eine solche Erniedrigung in einer Verstärkung der Segregation aus. Mittels dieses Modells war es zudem möglich, anhand der durchgeführten Messungen einen Wert für den Restitutionskoeffizienten für $W = 0$ zu bestimmen, der gut mit den in der Literatur genannten Werten übereinstimmte [24].

Mit weiter steigendem W wurde, bei nicht zu großen R_2 , nach einer Abschwächung der Segregation ein Phasenübergang ins viskoplastische Regime beobachtet, in dem keine Segregation mehr auftrat. Anhand energetischer Betrachtungen war es möglich, diesen Übergang quantitativ zu beschreiben. Dabei war die Partikel-Rauigkeitsamplitude δ ein wesentlicher Fitparameter. Der hierfür bestimmte Wert stimmte sehr gut mit extra durchgeführten AFM-Messungen überein [24].

Hier sollte noch erwähnt werden, dass der Wert der Rauigkeit, die sich gemäß dem Halsey-Levine-Modell (siehe 1.3.2.1) auf die Kapillarbrückenkraft und -energie und damit auch auf die makroskopischen Eigenschaften des Granulats auswirkt, mit den unabhängig berechneten Werten im Falle der Fluidisierung (siehe 2.2.2.1) und des Scherens eines feuchten Granulats (siehe 2.1.2.4) sowie der Brückenbildung (siehe 1.3.2.2.2) übereinstimmt. Das Halsey-Levine-Modell liefert also die korrekte Beschreibung der mechanischen Eigenschaften für ein aus Kügelchen bestehendes feuchtes Granulat bei einem nicht zu großem Flüssigkeitsanteil.

Anhang A

Bestimmung der Kapillarbrücken-Wahrscheinlichkeit

In diesem Abschnitt wird eine quantitative Beziehung für die Wahrscheinlichkeit $A^*(W)$ (siehe 1.3.2.3), dass eine Kapillarbrücke zwischen zwei Kugeln mit Oberflächen-Abstand $0 < \mathcal{S} \leq d_p^*$ existiert, hergeleitet.

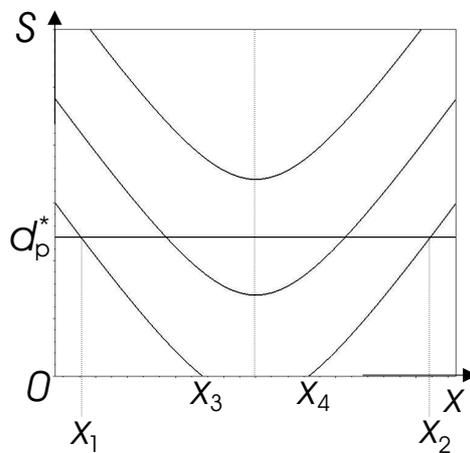


Abbildung A.1: Abstand zwischen zwei Kugeln

Dazu wird zunächst eine Kugel mit Radius R betrachtet. Auf diese Kugel bewegen sich nun geradlinig und auf zufällige Art und Weise Kugeln zu, die ebenfalls den Radius R besitzen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird dabei davon ausgegangen, dass sich die ruhende Kugel im Ursprung befindet und sich die übrigen Kugeln ausschließlich entlang der x -Koordinate bewegen. Der Abstand der sich bewegenden Kugeln zur x -Achse wird dabei

mit p^* bezeichnet. Für $p^* = 0$ fliegt die eine Kugel somit frontal auf die andere zu. Je nach x -Position der sich bewegenden Kugel ergibt sich somit für den Abstand der Kugeloberflächen:

$$\mathcal{S} = \sqrt{x^2 + p^{*2}} - 2R$$

Zu einem beliebigen Zeitpunkt, an dem die Brückenzahl gemessen wird, hat man sich die Kugeln als „eingefroren“ vorzustellen. Dabei ist deren Häufigkeit der Bogenlänge von \mathcal{S} proportional. Man kann nun, entsprechend dem Wert von p^* , drei Fälle unterscheiden.

Ist $0 < p^* \leq 2R$, so stoßen die Kugeln zusammen. Dies entspricht der unteren, unterbrochenen¹ Kurve in Abbildung A.1. Für diesen Fall wird angenommen, dass eine Kapillarbrücke dann existiert, wenn die Kugeln bereits zusammengestoßen sind und sich voneinander entfernen. Die Entfernung darf dabei aber nicht größer werden als $2R + d_p^*$, da dann die Brücke wieder reißt. Diesen Kugeln entspricht in Abbildung A.1 die durch x_4 und x_2 eingegrenzte untere Abstands-Kurve. Die x_i mit $i = 1..4$ genügen dabei folgenden Gleichungen:

$$x_{1/2} = \mp \sqrt{(d_p^* + 2R)^2 - p^{*2}} \quad \text{und} \quad x_{3/4} = \mp \sqrt{(2R)^2 - p^{*2}}$$

Wäre nur der obige Fall relevant, würde der Wert von A^* gleich 0,5 sein, da die untere Kurve aus Abbildung A.1 eine gerade Funktion von x ist. Tatsächlich ist A^* geringer, da es einen bestimmten Anteil von Kugeln mit $2R < p^* \leq 2R + d_p^*$ gibt (siehe Abbildung A.1, mittlere Kurve). Diese Kugeln bilden keine Brücken, da sie nie mit der Kugel im Mittelpunkt zusammenstoßen. Die Kugeln, die durch die mittlere und durch x_1 und x_2 eingegrenzte Kurve aus Abbildung A.1 repräsentiert werden, sind daher gesondert zu betrachten. x_1 und x_2 sind durch obige Gleichung gegeben. Der dritte, irrelevante, Fall betrifft die Kugeln mit $2R + d_p^* < p^*$ [25].

Für die Bogenlänge eines Kurvenstücks $Y(x)$ mit $x \in [x_a, x_b]$ gilt allgemein

$$\mathcal{B} = \int_{x_a}^{x_b} \sqrt{1 + \left(\frac{dY(x)}{dx} \right)^2} dx$$

Damit erhält man für die Bogenlänge der unteren Kurve aus Abbildung, der

¹Die Kurve ist deswegen unterbrochen, weil sich die Kugeln nicht gegenseitig durchdringen können. Die x -Achse zwischen x_3 und x_4 ist also im angenommenen Fall eines quasi-elastischen Stoßes irrelevant.

die Kugeln mit Brücke entsprechen [25]:

$$B_1(p^*) = \int_{x_4}^{x_2} \sqrt{1 + \frac{x^2}{x^2 + p^{*2}}} dx$$

Für die Bogenlänge der mittleren Kurve innerhalb des Abreißabstandes mit analog definiertem x_2 ergibt sich [25]

$$B_2(p^*) = 2 \int_0^{x_2} \sqrt{1 + \frac{x^2}{x^2 + p^{*2}}} dx$$

Da es sich bei den Kugeln um dreidimensionale Objekte handelt, muss noch über alle Einfallswinkel integriert werden. Aus Symmetriegründen entspricht dies einer Multiplikation der B_i mit dem Faktor $2\pi p^*$. Schließlich integriert man noch über alle p^* , die für die jeweiligen Fälle (untere bzw. mittlere Kurve aus Abbildung A.1) erlaubt sind. Damit folgt für die entsprechenden (unnormierten) Kugel-Anteile [25]:

$$I_1 = 2\pi p^* \int_0^{2R} B_1(p^*) dp^* \quad \text{sowie} \quad I_2 = 2\pi p^* \int_{2R}^{2R+d_p^*} B_2(p^*) dp^*$$

Für die Kapillarbrücken-Wahrscheinlichkeit A^* folgt somit unmittelbar [25]

$$A^*(d_p^*) = \frac{I_1}{2I_1 + I_2}$$

Für $0 \leq d_p^*/R \leq 0,2$ läßt sich $1/A^*$ mit einer Genauigkeit von unter 1% schließlich wie folgt nähern [25]:

$$\frac{1}{A^* \left(\frac{d_p^*}{R} \right)} = 1,447 \frac{d_p^*}{R} + 2$$

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Dissertation ist das dynamische Verhalten feuchter granularer Medien. Bei diesen handelt es sich um Systeme, die aus mesoskopischen Partikeln sowie einer benetzenden Flüssigkeit und einer weniger stark benetzenden Gegenphase zusammengesetzt sind.

Zur quantitativen Beschreibung der dynamischen Vorgänge und Eigenschaften eines solchen Systems ist eine getrennte Untersuchung der Flüssigkeits- und der Partikel-Dynamik erforderlich. Der Grund hierfür ist die hohe Komplexität des Systems. Die vorliegende Arbeit trägt dem Rechnung und ist entsprechend aufgegliedert.

Bezüglich der Flüssigkeits-Dynamik wurden zum einen Flüssigkeits-Fronten untersucht, die spontan in ein Granulat eindringen. Zum anderen wurden auch die Flüssigkeitsstrukturen analysiert, die sich einstellen, nachdem ein mechanisch angeregtes, feuchtes Granulat zur Ruhe gekommen ist.

Für die Untersuchung der Dynamik vordringender Flüssigkeitsfronten wurde zunächst ein zweidimensionales Modell-Granulat verwendet. Dieses bestand aus zwei aufgerauten und parallelen Glasplatten, in die die Flüssigkeit (Wasser oder Undekanol) eindrang. Dabei war die Rauigkeit der Flüssigkeitsfronten, die durch den Rauigkeitsexponenten charakterisiert ist, von besonderem Interesse. Hier wurde folgender Übergang festgestellt: Während auf relativ großen Längenskalen ein Rauigkeitsexponent vorzufinden ist, der von lokalen Theorien, wie etwa der Perkolationstheorie [76], vorhergesagt wird, tritt bei kleinen Skalen ein von diesem verschiedener Exponent auf. Damit konnte eine Vorhersage *nichtlokaler* Modelle, d.h. in diesem Falle Modelle, die die Volumenerhaltung der Flüssigkeit berücksichtigen, experimentell bestätigt werden. Zudem hat sich herausgestellt, dass sich der Übergangsbereich zwischen den beiden Rauigkeitsexponenten durch Variieren des Plattenabstandes verschieben lässt, was mit der Vorhersage des nichtlokalen Phasenfeldmodells [13] übereinstimmt [26].

Der Rauigkeitsexponent konnte auch für den Fall des Vordringens einer Flüssigkeit in ein dreidimensionales tatsächliches Granulat bestimmt werden. Hierfür wurde flüssiges Wachs als Flüssigkeit verwendet. Als Granulat

dienten Glaskügelchen. Nach dem Erstarren konnten die Fronten digitalisiert und ausgewertet werden. Wie anhand der Untersuchungen für das zweidimensionale Granulat zu erwarten, lag die Längenskala, in der der Übergang zwischen den beiden Rauigkeitsexponenten auftrat, im Bereich der Partikelgröße. Der Schluss hieraus ist, dass das Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein Granulat gut durch die Perkolationstheorie, also durch stochastische Prozesse, beschrieben wird, solange die betrachtete Längenskala größer als der Durchmesser der Partikel ist.

Regt man ein feuchtes Granulat an, indem man es z.B. schüttelt, und lässt es anschließend ruhen, so lassen sich charakteristische Flüssigkeitsstrukturen beobachten. Die Art dieser Strukturen hängt dabei in erster Linie vom Flüssigkeitsgehalt ab, der dem Granulat zugeführt wurde. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich für den Fall eines aus Glaskügelchen bestehenden Granulates untersucht worden.

Im Falle sehr geringer Flüssigkeitsmengen hat sich gezeigt, dass die Flüssigkeit zunächst einen dünnen Film auf den Partikeloberflächen bildet. Bei solch geringen Flüssigkeitsmengen existieren an den Kugelkontakten allenfalls unregelmäßige Vorstufen der Kapillarbrücken. Ab einem im Wesentlichen durch die Partikelrauigkeit bestimmten Flüssigkeitsgehalt bilden sich schließlich die Kapillarbrücken aus. Deren Volumen nimmt dann mit steigendem Flüssigkeitsgehalt zu. Die Brücken sowie deren Vorstufen bei geringeren Flüssigkeitsanteilen üben eine Kraft auf die Partikel aus, die durch das Halsey-Levine-Modell [31] beschrieben wird.

Als nächstes wurde die Anzahl der Brücken pro Kugel in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsgehalt untersucht. Dies geschah mittels der Index-Anpassungs-Methode [40]. Hierzu wurde eine Flüssigkeit mit ähnlichem Brechungsindex wie dem der Glaskugeln als Gegenphase verwendet, was ein Hindurchzoomen durch das Granulat ermöglichte. Es hat sich herausgestellt, dass die Anzahl der Brücken hauptsächlich durch geometrische Faktoren bestimmt wird. Mittels eines einfachen Modells war es möglich, einen Zusammenhang zwischen der Brücken-Anzahl mit der in [49] bestimmten Abstandsverteilung der Kugeln in einer zufälligen Packung [75] zu demonstrieren.

Mit weiter steigendem Flüssigkeitsanteil bilden sich Flüssigkeits-Cluster, d.h. Bereiche zwischen den Kugeln werden mit Flüssigkeit ausgefüllt. Der kleinstmögliche Cluster tritt hierbei zwischen drei sich berührenden Kugeln auf, was mittels konfokaler Fluoreszenzaufnahmen bestätigt werden konnte. Die Cluster werden mit größer werdendem Flüssigkeitsgehalt im Schnitt ebenfalls größer, bis die Perkolationsschwelle erreicht ist, bei der sich ein zusammenhängender Cluster bildet. Die Größenverteilung der Cluster knapp unterhalb der Perkolationsschwelle konnte mit folgender Methode bestimmt werden: Ein erhitztes Granulat mit einem bestimmten Anteil flüssigen Wach-

ses wurde geschüttelt und anschließend die Größenverteilung der erstarrten Cluster manuell bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Clusterbildung, wie auch das oben genannte Vordringen einer Flüssigkeitsfront in ein dreidimensionales Granulat, im Falle nicht zu kleiner Cluster durch die Perkolationstheorie beschrieben wird.

Der Einfluss zugefügter Flüssigkeit auf die Partikel-Dynamik eines Granulats wurde zunächst anhand dessen Scherfestigkeit untersucht. Weitere experimentelle Untersuchungen bezogen sich auf das Fluidisierungs- und Segregationsverhalten feuchter granularer Medien. Im Allgemeinen bestanden die hierfür verwendeten Granulate aus Glaskügelchen.

Für die Messungen der Schereigenschaften feuchter Granulate wurde eine Scherzelle angefertigt, mit der es möglich war, das Granulat mit einer fest vorgegebenen Geschwindigkeit bei einem bestimmten Absolutdruck zu scheren. Es wurden mehrere Messungen bei verschiedenen, jedoch relativ kleinen Absolutdrücken durchgeführt. Generell nimmt dabei die Scherfestigkeit mit dem Absolutdruck zu. Diese Zunahme ist bei den verwendeten Absolutdrücken jedoch wesentlich kleiner als der durch die Kapillarbrücken hervorgerufene Effekt, der sich für den Fall feuchter Granulate als dominierend herausstellte. Nach Zugabe kleiner Wassermengen steigt die Scherfestigkeit des Granulats deutlich an. Dieser Anstieg korrespondiert direkt mit der durch die Kapillarbrücken gemäß dem Halsey-Levine-Modell [31] ausgeübten Kraft. Bei größeren Wasseranteilen wird das Granulat schließlich wieder weicher, bis es dem Scheren im Unterwasser-Fall praktisch keinen Widerstand mehr entgegensetzt. Der Grund für dieses Weicherwerden ist, dass sich bei hohen Flüssigkeitsanteilen die oben erwähnten Flüssigkeits-Cluster bilden und dabei Kapillarbrücken eliminieren. Mit steigender Schergeschwindigkeit werden die Granulate außerdem weicher. Dies wurde auf quantitativ schlüssige Weise damit erklärt, dass die Kapillarbrücken eine gewisse Zeit brauchen, um sich zu bilden.

Die Fluidisierung der Granulate erfolgte mittels senkrechter Vibrationen. Gemessen wurde hierbei die Fluidisierungsbeschleunigung. Die variierten Parameter waren der Flüssigkeitsgehalt, der Partikelradius und die Frequenz. Generell ließen sich aus Kügelchen bestehende Granulate mit steigendem Wasseranteil schwerer fluidisieren. Der Anstieg der Fluidisierungsbeschleunigung ist dabei bei kleinen Wassermengen sehr stark, bei großen Wasseranteilen bleibt die Fluidisierungsbeschleunigung hingegen einigermaßen konstant. Dieser Verlauf entspricht direkt den Kapillarkräften, die durch das Halsey-Levine-Modell [31] beschrieben werden. Ein wichtiger Parameter hierbei ist die Partikelrauigkeit, deren Wert durch AFM-Messungen bestätigt wurde. Die Fluidisierungsbeschleunigung nimmt bei feuchten Granulaten mit steigendem Partikelradius ab. Diese hat sich jedoch als schwächer als erwar-

tet herausgestellt. Dies lässt sich damit erklären, dass sich insbesondere die kleinen Partikel im feuchten Granulat statistisch gesehen zu Clustern zusammenschließen. Diese verhalten sich wie größere Teilchen. Mit steigender Frequenz lässt sich im Falle kugelförmiger Partikel ein leichter Anstieg der Fluidisierungsbeschleunigung feststellen. Dies kann damit erklärt werden, dass bei den kleinen Amplituden, die den hohen Frequenzen entsprechen, die Translationsbewegungen der Kugeln stark erschwert werden, wohingegen Rotationen noch leicht möglich sind. Um dies zu überprüfen, wurden auch Granulate (wie z.B. Kochsalz) untersucht, deren Partikel anders geformt waren und dadurch weniger leicht rotieren konnten. Hier ist die Frequenzabhängigkeit wie erwartet wesentlich stärker.

Bei der Untersuchung des Segregationsverhaltens feuchter Granulate wurde eine binäre Mischung aus Glaskügelchen verwendet. Der Radius der größeren Teilchen wurde dabei stets konstant gehalten, während der der kleineren Kügelchen variiert wurde. Die Anregung erfolgte über horizontales und kreisförmiges Schütteln, wodurch in den meisten Fällen die großen Partikel nach oben und die kleinen nach unten segregierten. Außerdem wurden dem Granulat kontrollierte Mengen an Wasser zugegeben. Das Maß der Durchmischung wurde anhand der Breite der Zone bestimmt, in der beide Partikelarten auftraten. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei großen Radien der kleineren Kügelchen die Durchmischung mit steigendem Wasseranteil zunächst abnimmt. Dies kann quantitativ mittels eines thermodynamischen Modells, das eine Weiterentwicklung des Konzeptes der granularen Temperatur darstellt,[79] erklärt werden. Mit weiter steigendem Wasseranteil nimmt die Mischintensität im Allgemeinen wieder zu. Bei kleinen Radien der kleineren Kügelchen tritt schließlich ab einem bestimmten Wassergehalt eine vollständige Durchmischung ein. Aus den Messdaten konnte ein entsprechendes Phasendiagramm gewonnen werden [24]. Für die Phasengrenze, die die Segregation von der vollständigen Durchmischung trennt, lässt sich zudem mittels des auch in diesem Falle anwendbaren Halsey-Levine-Modells [31] eine quantitativ richtige Theoriekurve bestimmen.

Summary

This dissertation deals with the dynamical behavior of wet granular matter. These concern systems consisting of mesoscopical particles as well as a wetting liquid and a less strongly wetting paraphase.

For the quantitative description of the dynamical events and the properties of such a system it is necessary to analyze the dynamics of the liquid and the particles separately. The reason for this is the high complexity of the system. The work on hand takes this into account and is itemized appropriately.

Regarding the dynamics of the liquid there were analyzed imbibition fronts initially. Additionally, the liquid structures which form after a mechanically activated wet granulate comes to rest were researched.

For the analysis of the imbibition dynamics a two-dimensional model granulate was used at first. This was made up of two roughened and parallel glass plates which were intruded by the liquid (water or undecanol). Here the roughness of the imbibition fronts which is characterized by the roughness exponent was of an especially high interest. The following crossover was determined: while at relatively big length scales the roughness exponent was found to be consistent with the prediction of non-local theories, as e.g. the percolation theory [76], the exponent at small length scales is different. These results confirm the prediction of *non-local* models, i.e. in this case models which consider the volume conservation of liquid. Additionally, it emerged that the crossover area between the two exponents could be tuned by varying the plate separation [26]. This is in accord with the prediction of the phase field model [13].

The roughness exponent could be also determined in the case of the imbibition into a real three-dimensional granulate. The fluid used here was liquid wax. The granulate consisted of glass beads. After the fronts had frozen, they could be digitalized and analyzed. As expected from the experiments made on two-dimensional granulates, the crossover length between the two exponents lied within the area of the particle size. From these results it follows that imbibition can be described by the percolation theory, i.e. by stochastical

processes, as long as the observed length scale is bigger than the particle diameter.

When a wet granulate is first activated, e.g. by shaking, and then comes to rest there can be observed characteristic liquid structures. The character of these structures depends mainly on the liquid content of the wet granular matter. This was analyzed within the scope of the work on hand mainly for the case of a granulate consisting of small glass beads.

It turned out that in the case of very small liquid amounts added the liquid forms initially a thin film on the particle surfaces. At such low liquid amounts there exist at best irregular pre-stages of capillary bridges at the bead contacts. After a certain liquid content given basically by the particle roughness, there form capillary bridges at last; their volume then increases with rising liquid content. The bridges as well as their pre-stages at lower liquid contents exert a force on the particles which is described by the Halsey-Levine model [31].

At next, there was analyzed the number of bridges per bead in dependency on the liquid content. This happened via the index matching method [40]. For this experiment there was used a liquid as paraphase whose refractive index is similar to that of glass. This allowed a zooming through the granulate. It turned out that the number of the bridges is determined basically by geometrical factors. It was possible, via a simple model, to demonstrate a connection between the number of bridges and the measured distance distribution of beads [75] in a random packing described in [49].

With further increasing water content liquid clusters form, i.e. the areas between the beads are filled with liquid. Here, the smallest possible cluster occurs between three touching beads as it could be confirmed by confocal fluorescence photographs. The mean cluster size increases with increasing water content until the percolation threshold is reached at which a coherent cluster forms. The size distribution of the clusters, marginally below the percolation threshold, could be determined via the following method: a heated granulate with a certain amount of liquid wax was shaken. The size distribution of the frozen clusters was determined manually afterwards. It has shown here that the cluster formation can be described with the percolation theory as it is the case for the imbibition into a three-dimensional granulate mentioned above.

The influence of added liquid on the particle dynamics of a granulate was at first analyzed by means of its shearing cohesiveness. Further experimental investigations refer to the fluidization and segregation behavior of wet granular media consisting generally of small glass beads.

For the measurements of the shearing properties of wet granular matter a shearing cell was built which enabled the shearing of the granulate with

predetermined velocity and absolute pressure. There were conducted several measurements at different but relatively small absolute pressures. In general, the shearing cohesiveness increases with the absolute pressure. However, this increase is, at the small pressures used, much smaller than the effect resulting from the capillary bridges which turned out to be dominating in the case of wet granular matter. After adding small water amounts the shearing cohesiveness of the granulate clearly increases. This increase corresponds directly to the capillary bridge force described by the Halsey-Levine model [31]. With higher water contents being added the granulate gets softer again, until the resistance drops practically to zero in the underwater case. The reason for this softening is that the above-mentioned liquid clusters occur at high liquid contents and eliminate capillary bridges. Additionally, the wet granular matter becomes softer with increasing shearing velocity. This was explained in a quantitatively conclusive way by the fact that capillary bridges need a certain time to form.

The fluidization of the granulates occurred via vertical vibrations. Here the fluidization acceleration was measured. The varied parameters were the liquid content, the particle radius, and the frequency. With increasing water content the granulates (which consisted of beads) were in general harder to fluidize. Here, the fluidization acceleration increases strongly at small water contents, while at higher water contents it remains nearly constant. This corresponds directly to the capillary bridge forces described by the Halsey-Levine model [31]. An important parameter is the particle roughness whose value was confirmed via AFM measurements. The fluidization acceleration of wet granular matter decreases with increasing bead radii. However, this decrease turned out to be less pronounced than expected. This can be explained by the fact that particles are merging to particle clusters in a fluidized wet granular matter. This happens especially at the smaller particle sizes. Particle clusters behave like bigger particles. With increasing frequency a slight increase of the fluidization acceleration can be observed in the case of spherical particles. This can be explained as following: at small amplitudes corresponding to high frequencies the translational motions of the beads are hampered severely, whereas rotations are still easily possible. In order to check this, there were analyzed also granulates (e.g. common salt) which consisted of non-spherical particles and hence could not rotate so easily. As expected, the frequency dependence here was considerably stronger.

In order to analyze the segregation behavior of wet granular matter there was used a binary mixture of small glass beads. Here the radius of the bigger particles was kept always constant while that of the smaller particles was varied. The agitation resulted from horizontal and circular shaking which led in the most cases to a segregation of the bigger particles to the

top and the smaller ones to the bottom. Additionally, controlled amounts of water were added to the granulate. The degree of the mixing was determined by the width of the zone in which both particle sorts occurred. Here it has shown that at bigger radii of the smaller beads the mixing at first decreases with increasing water content. This can be explained quantitatively via a thermodynamic model which is an enhancement of the granular temperature concept [79]. With further rising water content the mixing tendency generally increases again. At last, it was observed that in the case of the smaller beads having small radii, and above a certain water content, there occurs a total mixing. It was possible to extract an adequate phase diagram from the measured data [24]. The phase boundary which separates the segregation from the total mixing can be described quantitatively by a theory curve. This theory curve was deduced from the Halsey-Levine model [31] which is appropriate in this case, too.

Literaturverzeichnis

- [1] Barabási A.-L. und H. E. Stanley: *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [2] Bocquet, L., E. Charlaix, S. Ciliberto und J. Crassous. *Nature*, 396:735, 1998.
- [3] Breu, A. P. J., H.-M. Ensner, C. A. Kruelle und I. Rehberg. *Phys. Rev. Lett.*, 90:014304, 2003.
- [4] Buldyrev, S. V., A. Barabási, F. Caserta, S. Havlin, H. E. Stanley und T. Vicsek. *Phys. Rev. A*, 45:R8313, 1992.
- [5] Carr, J. F. *Nature*, 213:1158, 1967.
- [6] Cates, M. E., J. P. Wittmer, J. Bouchaud und P. Claudin. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1841, 1998.
- [7] Clark, W. C. und G. Mason. *Nature*, 216:826, 1967.
- [8] Coppersmith, S. N., C. Liu, S. Majumdar, O. Narayan und T. A. Witten. *Phys. Rev. E*, 53:4673, 1996.
- [9] Crassous, J., E. Charlaix und J. Loubet. *Europhys. Lett.*, 28:37, 1994.
- [10] Cruz, F. D., F. Chevoir, D. Bonn und P. Coussot. *Phys. Rev. E*, 66:051305, 2002.
- [11] Dahl, S. R., C. M. Hrenya, V. Garzó und J. W. Dufty. *Phys. Rev. E*, 66:041301, 2002.
- [12] D'Anna, G. *Phys. Rev. E*, 62:982, 2000.
- [13] Dubé, M., M. Rost und M. Alava. *Eur. Phys. J. B*, 15:691, 2000.
- [14] Dubé, M., M. Rost, K. R. Elder, M. Alava, S. Majaniemi und T. Ala-Nissila. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1628, 1999.

- [15] Dubé, M., M. Rost, K. R. Elder, M. Alava, S. Majaniemi und T. Ala-Nissila. *Eur. Phys. J. B*, 15:701, 2000.
- [16] Duran, J.: *Sands, Powders, and Grains*. Springer-Verlag, New York, 2000.
- [17] Evesque, P., E. Szmatala und J.-P. Denis. *Europhys. Lett.*, 12:623, 1990.
- [18] Family, F. und T. Vicsek. *J. Phys. A*, 18:L75, 1985.
- [19] Feng, C. L. und A. B. Yu. *J. Colloid Interface Sci.*, 231:136, 2000.
- [20] Forsyth, A. J., S. Hutton und M. J. Rhodes. *Powder Technology*, 126:150, 2002.
- [21] Fraysse, N., H. Thomé und L. Petit. *Eur. Phys. J. B*, 11:615, 1999.
- [22] Ganesan, V. und H. Brenner. *Phys. Rev. Lett.*, 81:578, 1998.
- [23] Geromichalos, D., M. M. Kohonen, F. Mugele und S. Herminghaus. In: Donskoi, A. A., M. A. Shashkina und G. E. Zaikov (Hrsg.): *Contact Angle, Wettability & Adhesion*, Nr. 3, S. 385 ff., Zeist, Niederlande, 2003. VSP.
- [24] Geromichalos, D., M. M. Kohonen, F. Mugele und S. Herminghaus. *Phys. Rev. Lett.*, 90:168702, 2003.
- [25] Geromichalos, D., M. M. Kohonen, M. Scheel und S. Herminghaus. *arXiv:cond-mat/0307762*; eingereicht bei *New Journal of Physics*, 31. Juli, 2003.
- [26] Geromichalos, D., F. Mugele und S. Herminghaus. *Phys. Rev. Lett.*, 89:104503, 2002.
- [27] Geromichalos, D., M. Scheel und S. Herminghaus. *arXiv:cond-mat/0309038*; eingereicht bei *Phys. Rev. E*, 1. September, 2003.
- [28] Gerthsen, C., H. O. Kneser und H. Vogel: *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage, 1989.
- [29] Gröger, T., U. Tüzün und D. M. Heyes. *Powder Technol.*, 133:203, 2003.
- [30] Grinstein, G. und S. K. Ma. *Phys. Rev. B*, 28:2588, 1983.
- [31] Halsey, T. C. und A. J. Levine. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3141, 1998.

- [32] Hartley, R. R. und R. P. Behringer. *Nature*, 421:928, 2003.
- [33] Hecht, E.: *Optics*. Springer-Verlag, New York, 2. Auflage, 1998.
- [34] Hernández-Machado, A., J. Soriano, A. M. Lacasta, M. A. Rodriguez, L. Ramirez-Piscina und J. Ortin. *Europhys. Lett.*, 55:194, 2001.
- [35] Hornbaker, D. J., R. Albert, I. Albert, A. Barabasi und P. Schiffer. *Nature*, 387:765, 1997.
- [36] Horváth, V. K., F. Family und T. Vicsek. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3207, 1991.
- [37] Horváth, V. K., F. Family und T. Vicsek. *J. Phys. A*, 24:L25, 1991.
- [38] Horváth, V. K. und H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 52:5166, 1995.
- [39] Israelachvili, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic, London, 2. Auflage, 1991.
- [40] Jain, N., D. V. Khakhar, R. M. Lueptow und J. M. Ottino. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3771, 2001.
- [41] Kadanoff, L. P. *Rev. Mod. Phys.*, 71:435, 1999.
- [42] Kardar, M., G. Parisi und Y. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, 56:889, 1986.
- [43] Knight, J. B. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3728, 1993.
- [44] Kohonen, M. M., D. Geromichalos, F. Mugele und S. Herminghaus. *in Vorbereitung*, 2003.
- [45] Lago, M. und M. Araujo. *Physica A*, 289:1, 2001.
- [46] Lam C.-H. und V. K. Horváth. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1238, 2000.
- [47] Li, H. und J. J. McCarthy. *Phys. Rev. Lett.*, 90:184391, 2003.
- [48] Losert, W., J. Geminard, S. Nasuno und J. P. Gollub. *Phys. Rev. E*, 61:4060, 2000.
- [49] Mason, G. *Nature*, 217:733, 1968.
- [50] Mason, G. und W. C. Clark. *Chem. Engin. Sci.*, 20:859, 1965.
- [51] Mason, T. G., A. J. Levine, D. Ertas und T. C. Halsey. *Phys. Rev. E*, 60:R5044, 1999.

- [52] Metcalfe, G., S. G. K. Tennakoon, L. Kondic, D. G. Schaeffer und R. P. Behringer. *Phys. Rev. Lett.*, 65:031302, 2002.
- [53] Mikami, T., H. Kamiya und M. Horio. *Chem. Eng. Sci.*, 53:1927, 1998.
- [54] Mueggenburg, N. W., H. M. Jaeger und S. R. Nagel. *Phys. Rev. E*, 66:031304, 2002.
- [55] Nasuno, S., A. Kudrolli, A. Bak und J. P. Gollub. *Phys. Rev. E*, 58:2161, 1998.
- [56] Olivi-Tran, N., N. Fraysse, P. Girard, M. Ramonda und D. Chatain. *Eur. Phys. J. B*, 23:217, 2002.
- [57] Ovarlez, G., E. Kolb und E. Clement. *Phys. Rev. E*, 64:060302(R), 2001.
- [58] Paterson, A., M. Fermigier, P. Jenffer und L. Limat. *Phys. Rev. E*, 51:1291, 1995.
- [59] Peters, E. A. J. F., M. Kollmann, T. M. A. O. M. Barenbrug und A. P. Philipse. *Phys. Rev. E*, 63:021404, 2001.
- [60] Pietsch, W. B. *Nature*, 217:736, 1967.
- [61] Pinson, D., R. P. Zou, P. Zulli und M. J. McCarthy. *J. Phys. D*, 31:457, 1998.
- [62] Ristow, G. H. *Europhys. Lett.*, 40:625, 1997.
- [63] Ristow, G. H.: *Pattern Formation in Granular Materials*. Springer, Berlin, 2000.
- [64] Rosato, A., K. J. Strandburg, F. Prinz und R. H. Swendsen. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1038, 1987.
- [65] Sahimi, M. *Rev. Mod. Phys.*, 65:1393, 1993.
- [66] Samadani, A. und A. Kudrolli. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5102, 2000.
- [67] Samadani, A. und A. Kudrolli. *Phys. Rev. E*, 64:051301, 2001.
- [68] Savage, S. B. und C. K. K. Lun. *J. Fluid Mech.*, 189:311, 1988.
- [69] Schäffer, E. und P. Wong. *Phys. Rev. E*, 61:5257, 2000.
- [70] Schulz, M., B. M. Schulz und S. Herminghaus. *Phys. Rev. E*, 67:052301, 2003.

- [71] Scott, D. *Nature*, 188:908, 1960.
- [72] Seemann, R., W. Mönch und S. Herminghaus. *Europhys. Lett.*, 55:698, 2001.
- [73] Shinbrot, T. und F. J. Muzzio. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4365, 1998.
- [74] Simons, S. J. R., J. P. K. Seville und M. J. Adams. *Sixth International Symposium on Agglomeration, Nagoya, Japan*, S. 117, 1993.
- [75] Smalley, V. und I. J. Smalley. *Nature*, 202:168, 1964.
- [76] Stauffer, D. und A. Aharony: *Perkolationstheorie*. VCH, Weinheim, 1995.
- [77] Taguchi, Y. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1367, 1990.
- [78] Tegzes, P., T. Vicsek und P. Schiffer. *Phys. Rev. Lett.*, 89:094301, 2002.
- [79] Trujillo, L. und H. J. Herrmann. *arXiv:cond-mat/0202484*, 26. Februar, 2002.
- [80] Villarruel, F. X., B. E. Lauderdale, D. M. Mueth und H. M. Jaeger. *Phys. Rev. E*, 61:6914, 2000.
- [81] Washburn, E. W. *Phys. Rev.*, 17:273, 1921.
- [82] Willet, C. D., M. J. Adams, S. A. Johnson und J. P. K. Seville. *Langmuir*, 16:9396, 2000.
- [83] Zitzler, L., S. Herminghaus und F. Mugele. *Phys. Rev. B*, 66:155436, 2002.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Abteilung Angewandte Physik und allen Personen außerhalb, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Prof. Dr. Stephan Herminghaus, für die Betreuung dieser Arbeit und zahlreiche nützliche Ratschläge.
- PD Dr. Michael Schulz, für die hilfreiche Unterstützung in vielen Theorie-Fragen.
- PD Dr. Frieder Mugele, für zahlreiche Anregungen bezüglich der Benetzungs-Dynamik.
- Dr. Mika M. Kohonen, für ertragreiche Diskussionen sowie die Mitarbeit im Labor.
- Mario Scheel, für die Mitarbeit im Labor bezüglich der Fluidisierungs- und Index-Matching-Experimente.
- Christoph Schier, für die Mitarbeit bezüglich der Scherzellen-Experimente.
- Thomas Becker, für hilfreiche Unterstützung bei den AFM-Aufnahmen.
- Jürgen Bührle, für zahlreiche Tips bezüglich Matlab.
- Udo Krafft, für die Unterstützung bei der Fertigstellung der Versuchsanordnungen für die Imbibition-, die Fluidisierungs- und Scherzellen-Experimente.
- Matthias Mahlich, Abteilung Werkstoffe der Elektrotechnik, für die Bereitstellung des optischen Profilometers.
- Urs Gasser, Universität Konstanz, für die Bereitstellung des konfokalen Fluoreszenzmikroskops.